

Notiz / Note

Zur Reaktion von Bis(trimethylphosphan)titanocen mit Ketonen

Rolf Gleiter* und Wolfgang Wittwer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 28. Januar 1994

Key Words: Titanocenes / Fulvenes / Solvent effect / Ketyls**On the Reaction of Bis(trimethylphosphane)titanocene with Ketones**

Fulvenes are the products of the reaction of aliphatic and aromatic ketones with bis(trimethylphosphane)titanocene in

nonpolar solvents, but no formation of pinacols is observed. The mechanism is discussed.

Elementares Titan und seine niedervalenten Verbindungen sind als sehr gute Reduktionsmittel zur Pinakolisierung von Carbonylverbindungen bekannt^[1]. Um so überraschender ist es, daß gerade von „Titanocen“ eine solche Kupplung nur für aromatische und α,β -ungesättigte Aldehyde^[2] und Ketone^[3] oder nur in Gegenwart von Magnesium oder Zink bekannt^[4] ist. In den letztgenannten Fällen erhebt sich natürlich die Frage, ob hier nicht das Titanocendichlorid eine sekundäre Rolle spielt, da Magnesium und Zink selbst zur Pinakolisierung fähig sind. Vor einiger Zeit wurde von Rausch et al. über die Darstellung^[5] des Bis(trimethylphosphan)titanocen-Komplexes berichtet, der in THF zwar Alkine zu Butadiensystemen kuppelt oder polymerisiert^[5,6], aber mit Carbonylverbindungen keine isolierbaren organischen oder metallorganischen Verbindungen liefert. Es stellt sich also die Frage, warum eine Verbindung mit einem so oxophilen Metallzentrum wie Titan in einer niedrigen Oxidationsstufe keine Pinakole liefert. Reicht also das Reduktionspotential des Titanfragmentes nicht aus, um ein Keton zu reduzieren, oder ist das Fragment nicht in der Lage, das intermediär entstehende Ketyl-Radikal soweit zu stabilisieren, daß es mit einer weiteren Carbonylkomponente reagieren kann, und werden daher andere Reaktionswege eingeschlagen?

Ein Wechsel des Lösungsmittels zu einem sauerstofffreien Lösungsmittel mit schlechten Donoreigenschaften sollte die Affinität des reaktiven Titanzentrums zu den einsamen Elektronenpaaren des Carbonylsauerstoffs erhöhen. Bei dem Experiment, über das wir berichten, wurde die Reaktion in Pentan, Cyclohexan und Toluol durchgeführt. Bei der Reaktion von Bis(trimethylphosphan)titanocen mit Cyclohexanon oder Benzophenon entstanden jedoch nicht die erwarteten Pinakole, sondern in guten Ausbeuten die entsprechenden Fulvene, Pentamethylenfulven bzw. Diphenylfulven (Schema 1).

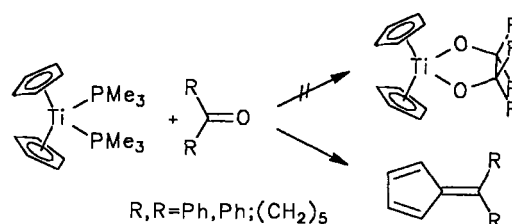
Für die Entstehung dieser Fulvene können zwei verschiedene Reaktionswege formuliert werden:

a) Ein ionischer Mechanismus, bei dem das Cyclopentadienid-Anion nucleophil an der Carbonylverbindung angreift, wie dies für salzartige Cyclopentadienide der Fall ist (Schema 2). Hier sollte man einen Angriff von der Außenseite erwarten.

b) Ein alternativer Mechanismus gemäß Schema 3, bei dem zunächst vermutlich ein Trimethylphosphan-Molekül in der Ligandensphäre durch ein Keton ersetzt wird, auf das das Titanocen dann ein Elektron überträgt. Mehr oder weniger gleichzeitig mit

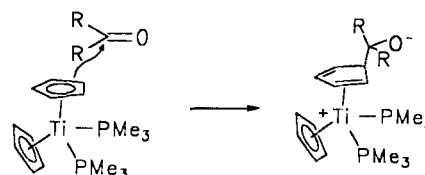
der Übertragung des Elektrons kann schließlich ein Kohlenstoffatom des Cyclopentadienyls an den Carbonylkohlenstoff koordinieren, wodurch ein 16-VE-Komplex entsteht, in dem die Fulven-Einheit vorgebildet ist.

Schema 1



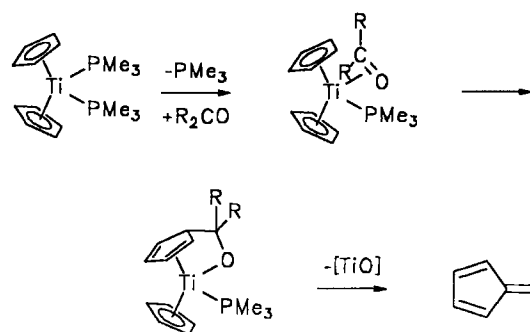
Daß der erste Mechanismus unwahrscheinlich ist, wird durch die Beobachtung nahegelegt, daß das Produkt in unpolaren Medien und nur dort beobachtet werden kann. Insbesondere die zu erwartende zwitterionische Zwischenstufe sollte unter diesen Bedingungen sehr schlecht stabilisiert werden, während im zweiten Modell kein solches Zwischenprodukt formuliert werden muß. Ein weiterer Hinweis für die Brauchbarkeit dieses zweiten Modells ist, daß (η^3 -Allyl)titanocen mit Acetophenon in Toluol zu 2-Phenyl-4-penten-2-ol reagiert (Schema 4). Auch hier verändert der Wechsel zu THF als Reaktionsmedium den Verlauf der Reaktion stark, so daß dort Pinakole als Produkte gefunden werden können^[3].

Schema 2

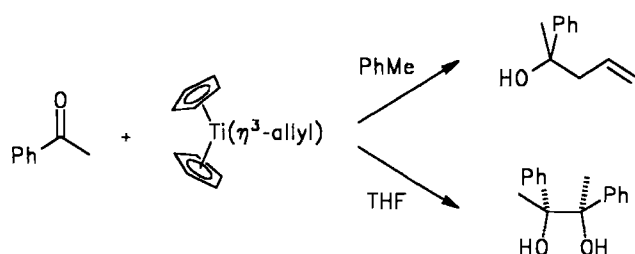


Daß die Versuche mit Toluol keine wesentlichen Ausbeute-Einbußen erbrachten, spricht dafür, daß zumindest keine längerlebige radikalische Spezies auftritt, da sonst eine Wasserstoffabstraktion

Schema 3



Schema 4



vom Lösungsmittel zu erwarten wäre, die ihrerseits eine weitere Bildung des Fulvens verhindern würde.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, daß auch in der von Thiele et al.^[4] beschriebenen Pinakolisierung nicht das reduzierte „Titanocen“ als reaktives Teilchen fungiert, sondern daß die eigentlich reaktiven Spezies beim Magnesium und in den später von Stephan^[7] isolierten und charakterisierten Titan/Magnesium-Komplexen zu suchen sind, die mit Trimethylphosphan zu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ reagieren und mit weiterem Magnesium in Gegenwart von Trimethylphosphan zu Bis(trimethylphosphan)titanocen umgesetzt werden können. Die Titanocenglykolate sollten sich dann erst sekundär bilden.

Schlußbemerkungen

Eine Umsetzung mit zwei Äquivalenten Keton führt zu einer erheblichen relativen Verringerung der Ausbeute an Fulven bezogen auf eingesetztes Keton. Neben unumgesetztem Edukt werden auch

geringe Mengen der durch Hydrierung erhaltenen Alkohole nachgewiesen. Ein Pinakol kann jedoch auch hier nicht gefunden werden. Die Reaktion mit Bis(trimethylphosphan)zirconocen mit Ketonen liefert weder Pinakole noch Fulvene. Hier werden nur Edukte und Alkohole in der Reaktionslösung gefunden.

Zur Beantwortung der Fragen über side-on- oder end-on-Koordination des Ketons am Metallzentrum sowie über den Verbleib des Wasserstoffatoms am Cyclopentadienylliganden müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, wobei direkte NMR-spektroskopische Untersuchungen wegen des Paramagnetismus der Reaktionsmischung erschwert werden.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit Schlenktechnik unter Ar ausgeführt; THF wurde mit KOH vorgetrocknet und anschließend wie Cyclohexan über Kalium destilliert, Pentan wurde über NaK_8 , Toluol über Natrium destilliert.

Umsetzung von Bis(trimethylphosphan)titanocen mit Keton: Eine Lösung von 780 mg (2.37 mmol) Bis(trimethylphosphan)titanocen in 100 ml Pentan oder Cyclohexan wird mit 2.37 mmol Keton (233 mg Cyclohexanon oder 433 mg Benzophenon), gelöst in 10 ml Lösungsmittel, versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und anschließend das Produkt säulenchromatographisch an $\text{SiO}_2/\text{CCl}_4$ gereinigt. Ausbeute: 246 mg 6,6-Pentamethylenfulven (71%); 371 mg 6,6-Diphenylfulven (68%), Schmp. 80–81°C (Lit.^[8] 80–81°C).

- [1] Gute Übersicht: Y. Dang, H. J. Geise, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, 1–39.
 [2] [2a] Y. Handa, J. Inaga, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5717. – [2b] Y. M. Zhang, T. C. Liu, *Synth. Commun.* **1988**, 18, 2173.
 [3] J. J. Eisch, M. P. Boleslawski, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, C1.
 [4] [4a] J. Scholz, M. Dlikan, K. Thiele, *J. Prakt. Chem.* **1988**, 330, 808–810. – [4b] R. Schobert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 869–871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 855. – [4c] R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 9, 136.
 [5] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewald, B. Wolf, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 425–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 394.
 [6] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 61–67.
 [7] D. W. Stephan, *Organometallics* **1992**, 11, 996–999.
 [8] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 666–673.

[37/94]