

**Preliminary communication**

**$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ , eine Ausgangsverbindung für  
 Kohlenstoff–Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktionen des Alkins  
 mit Kohlendioxid, Aceton, Acetaldehyd und Ethylen**

**Helmut G. Alt <sup>\*</sup>, Georg S. Herrmann**

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30,  
 D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

**Marvin D. Rausch und Daniel T. Mallin**

*Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst, 01003 (U.S.A.)*

(Eingegangen den 5. September 1988)

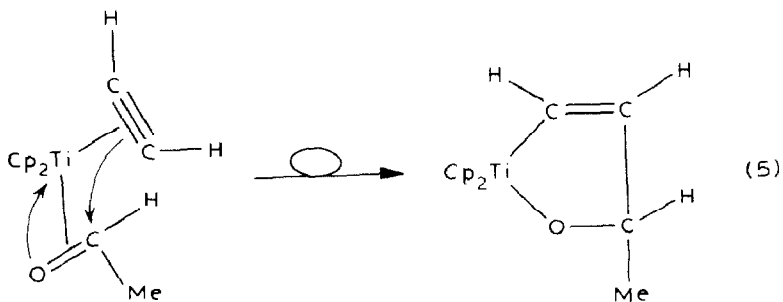
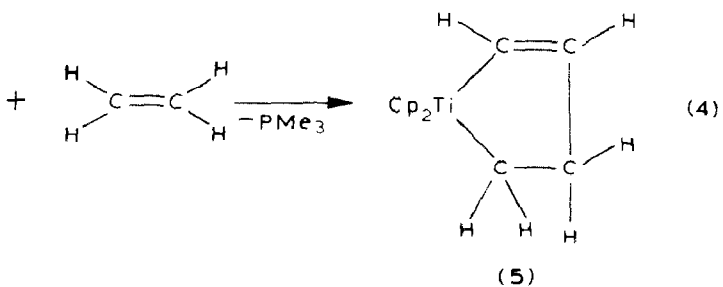
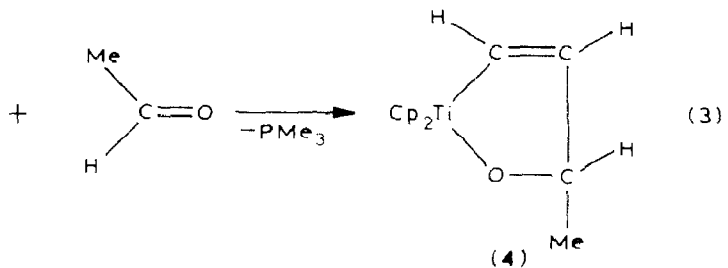
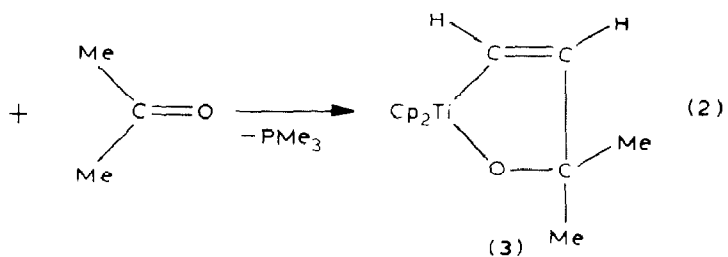
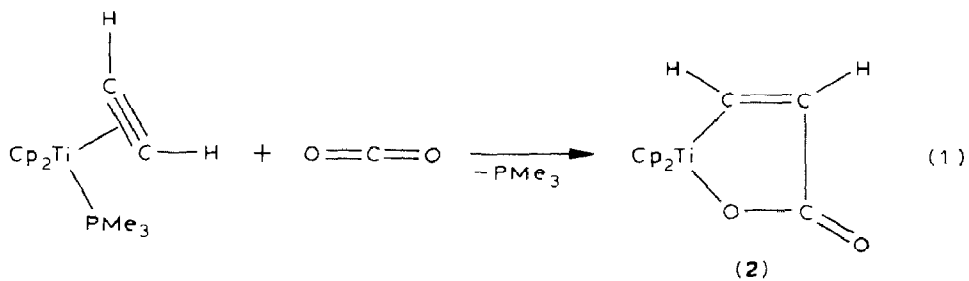
**Abstract**

The alkyne ligand of  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$  readily undergoes carbon–carbon addition reactions with carbon dioxide, acetone, acetaldehyde and ethylene to give five-membered metallacycles.

Es ist bekannt, daß bei der thermischen "Zersetzung" der Titanocen-Diarylkomplexe  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$  (R = Aryl) intermediär hochreaktive Dehydrobenzolkomplexe auftreten, die mit Kohlendioxid [1], Stickstoff [2], Phenylisocyanat [3] oder Alkinen [4] abgefangen werden können, wobei fünfgliedrige Metallacyklen gebildet werden (vgl. [5]). Auch Titanocen-Alkinokomplexe, wie z. B.  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$  [6,7] gehen mit Kohlendioxid oder Ketonen derartige Reaktionen ein. Wir haben nun gefunden, daß der Acetylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$  (**1**) [8] eine vorzügliche Ausgangsverbindung darstellt, um den Acetylenliganden mit Substraten wie Kohlendioxid, Aceton, Acetaldehyd und Ethylen über Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen zu verknüpfen [9\*] (Gl. 1–4).

Infolge der leichten Substituierbarkeit des  $\text{PMe}_3$ -Liganden von **1** wird offenbar zunächst das Substrat über die Doppelbindung an das Metall koordiniert; dann erst erfolgt Cyclisierung (siehe z.B. Gl. 5). Somit bietet **1** ein ähnliches Synthesepotential wie das "Tebbe Reagens"  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2 \cdot \text{AlMe}_2\text{Cl}$ , das mit substituierten Acetylenen Titanacyclobutenkomplexe bildet [10].

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Die Identifizierung der Metallacyclen 2–5 gelingt eindeutig anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1 und 2).

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-Daten <sup>a</sup> der Komplexe 2–5

Komplex	δ(C <sub>p</sub> )	δ(Ti–C <sub>α</sub> H=) [J(H,H) in Hz]	δ(=C <sub>β</sub> H) [J(H,H) in Hz]	δ(C <sub>γ</sub> R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> ) [J(H,H) in Hz]
Cp <sub>2</sub> Ti[HC=CHC(O)O] <sup>b</sup> (2)	6.37	8.02(d)[9.2]	5.60(d)[9.2]	–
Cp <sub>2</sub> Ti[HC=CHC(Me) <sub>2</sub> O] (3)	6.18	6.46(d)[8.3]	5.50(d)[8.3]	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Me: 1.22
Cp <sub>2</sub> Ti[HC=CHC(HMe)O] (4)	6.19	6.56(dd) [8.5/2.2]	5.49(dd) [8.5/1.5]	R <sup>1</sup> = H: 4.82(tq) [6.6/2.2/1.5] R <sup>2</sup> = Me: 1.05(d)[6.6]
Cp <sub>2</sub> Ti[HC=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] (5)	6.26	5.49(dd) [10.7/1.2]	5.26(td) [10.7/3.0/0.9]	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H: 2.27(tt) [6.6/3.0/1.2] Ti–CH <sub>2</sub> : 1.30(dt)[6.6/0.9]

<sup>a</sup> In CDCl<sub>3</sub>, bei –20 °C, δ(ppm), rel. CHCl<sub>3</sub> (δ 7.24 ppm). <sup>b</sup> IR: ν(C=O): 1666 cm<sup>–1</sup> (in Toluol). d = Dublett, dd = Doppeldublett, td = dreifach aufgespaltenes Dublett, dt = doppelt aufgespaltenes Triplet, tt = dreifach aufgespaltenes Triplet, tq = dreifach aufgespaltenes Quartett.

Tabelle 2

<sup>13</sup>C-NMR-Daten <sup>a</sup> der Komplexe 2–5

Komplex	δ(C <sub>p</sub> )	δ(Ti–C <sub>α</sub> H=)	δ(=C <sub>β</sub> H)	δ(C <sub>γ</sub> )	δ(Me)
Cp <sub>2</sub> Ti[HC=CHC(O)O] (2)	117.4	218.0	133.5	166.1	–
Cp <sub>2</sub> Ti[HC=CHC(Me) <sub>2</sub> O] (3)	114.8	183.8	148.5	87.2	27.7
Cp <sub>2</sub> Ti[HC=CHC(HMe)O] (4)	114.8/114.2	186.4	144.7	81.7	22.4
Cp <sub>2</sub> Ti[HC=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] (5)	114.3	190.4	130.7	57.7	Ti–CH <sub>2</sub> 36.1

<sup>a</sup> In CDCl<sub>3</sub>, bei –20 °C, δ(ppm), rel. CDCl<sub>3</sub> (δ 77 ppm).

Der Alkenylbaustein der Metallacyclen 2–5 gibt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch ein typisches AB-Spinsystem zu erkennen. Die Kopplung der beiden olefinischen Protonen beträgt 8–9 Hz und weist auf *cis*-ständige Protonen hin. Bei den Metallacyclen 4 und 5 komplizieren sich die Aufspaltungsmuster, weil der ehemalige Aldehydwasserstoff, bzw. die Ethylenprotonen mit beiden Alkenylprotonen in Wechselwirkung treten. Der Komplex 4 zeigt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum infolge des Asymmetriezentrums an C<sub>γ</sub> zwei unterschiedliche Cp-Signale.

Die <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erlauben anhand der Signalmultiplizitäten und der chemischen Verschiebungen eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Massenspektren bestätigen die Molekülzusammensetzung.

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

## Literatur

- 1 I.S. Kolomnikov, T.S. Lobeeva, V.V. Gorbachevskaya, G.G. Aleksandrov, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1971) 972.
- 2 V.B. Shur, E.G. Berkovitch, L.B. Vasiljeva, R.V. Hudryatsev und M.E. Vol'pin, J. Organomet. Chem., 78 (1974) 127.
- 3 M.E. Vol'pin, Pure Appl. Chem., 30 (1972) 607.
- 4 H. Masai, K. Sonogashira und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jap., 41 (1968) 750.
- 5 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, Comprehensive Organometallic Chemistry, 3 (1982) 413.

- 6 V.B. Shur, V.V. Burlakov, A.I. Yanovsky, P.V. Petrovsky, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin J. Organomet. Chem., 297 (1985) 51.
- 7 V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Vol'pin, J. Organomet. Chem., 347 (1988) 77.
- 8 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 3717; J. Organomet. Chem., 329 (1987) 61.
- 9 Allgemeine Vorschrift: 0.33 g (1 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  werden in ca. 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit 22.4 ml (1 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_2$  umgesetzt. Es bildet sich sofort eine dunkelblau-violette Lösung, die **1** enthält. Zu dieser Lösung wird die äquivalente Menge Aceton oder Acetaldehyd gegeben, während die Gase Kohlendioxid und Ethylen im Überschuß zugegeben werden können. Die jeweilige Reaktionslösung wird ca. 15 bis 30 min gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan (**3, 4**) oder Toluol (**2, 5**) extrahiert, die Lösung etwas eingengt und zur weiteren Reinigung auf eine Chromatographiersäule, die mit ca. 1–2 cm Kieselgel beschichtet ist, gegeben. Mit Toluol wird **5**, mit THF werden **2–4** in reiner Form von der Säule gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen.
- 10 F.N. Tebbe, G.N. Parshall und G.S. Reddy, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 3611.