

α -H-Übertragungsreaktionen an Vinylmetallverbindungen — Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)- (2-methyliden)titanacyclobutan [☆]

Rüdiger Beckhaus ^{*}, Jürgen Oster, Ralf Loo

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Anorganische Chemie, Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen, Deutschland

Eingegangen den 2 Mai 1995

Abstract

The reaction of $\text{Cp}^*\text{CpTiCl}_2$ (Cp^* : $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$; Cp : C_5H_5) with two equivalents of vinylolithium enables the first isolation of a titanium(IV)-divinyl complex $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**11**). In a molar ratio of 1:1 $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}$ (**15**) can be obtained and converted into $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_3$ (**16**) through further alkylation. In solution at a temperature above 0°C a quantitative isomerisation of **11** to the methylenemetallacyclobutane $\text{Cp}^*\text{CpTiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**12**) occurs as a consequence of characteristic α -H-transfer. The influence on the stability of **11** and **16** through Cp^*/Cp exchange will be discussed in comparison to Cp_2^*Ti derivatives on the basis of NMR data.

Zusammenfassung

Umsetzungen von $\text{Cp}^*\text{CpTiCl}_2$ (Cp^* : $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$; Cp : C_5H_5) mit zwei Äquivalenten Vinylolithium ermöglichen die erstmalige Isolierung eines Titan(IV)-divinylkomplexes $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**11**). Im Molverhältnis 1:1 kann $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}$ (**15**) gewonnen und durch weitere Alkylierung in $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_3$ (**16**) überführt werden. In Lösung erfolgt oberhalb einer Temperatur von 0°C die quantitative Umlagerung von **11** zum Methylen-titanacyclobutan $\text{Cp}^*\text{CpTiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**12**) infolge charakteristischer α -H-Übertragung. Die Beeinflussung der Stabilität von **11** und **16** durch einen Cp^*/Cp Austausch wird im Vergleich zu Cp_2^*Ti -Derivaten auf der Grundlage von NMR-Daten diskutiert.

Keywords: Titanium; Metallocene complexes; Vinylidene complexes; Vinyl complexes; Metallacyclobutane complexes; Metallacycle

1. Einleitung

Untersuchungen zum Verhalten reaktiver Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen (**1**) bestimmen weite Bereiche der metallorganischen Chemie. Neue Impulse ergeben sich durch die Verwendung freier Carbenliganden (**3**) [1], wobei selbst Carbenaddukte der Lanthanoide zugänglich werden [2].

Obwohl α -H-Eliminierungen als typische Zerfalls-

wege von Alkylverbindungen elektropositiver Übergangsmetalle seit dem Auffinden der SCHROCK-Carben Komplexe wohletabliert sind [3], wird dieser Reaktionstyp für Verbindungen der Titangruppe [4] präparativ erst seit wenigen Jahren genutzt. Auf diese Weise können intermediäre $\text{Ti}=\text{C}$ [5] oder isolierbare $\text{Zr}=\text{C}$ - [6] Doppelbindungen erzeugt werden. Eigene Arbeiten zum Reaktionsverhalten der Titana-Allen Zwischenstufe $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ **5** [7–9], einem vielseitig einsetzbaren Synthesebaustein [10], legen die Frage nahe, inwieweit die zur Erzeugung von **5** notwendigen α -H-Eliminierungen aus **6–8** bzw. Ringöffnungen von **9** an das sterisch kompakte Bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)-titanfragment gebunden sind.

^{*} Herrn Prof. Dr. Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

^{*} Correspondence to: Priv.-Doz. Dr. R. Beckhaus.

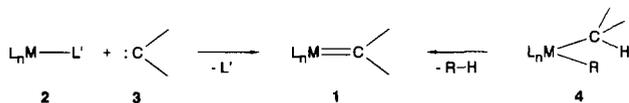


Fig. 1.

Systematische Arbeiten zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle [11] zeigen bereits grundlegende Änderungen im Reaktionsverhalten von $L_nM(CH=CH_2)_2$ -Primärprodukten aufgrund elektronischer und sterischer Änderungen im L_2M -Gefüge. So erfolgt für $L_nM = Cp_2Zr$ die ausschließliche Bildung von Dienkomplexen infolge reduktiver Eliminierung der Vinylgruppen [12], für $L_nM = Cp_2^*Zr$ von Metallacyclopenten durch β -H- und für $L_nM = Cp_2^*Ti$ via **6** die Bildung von **9** durch α -H-Übertragung. Für das weniger basische Fragment $L_nM = Cp_2Ti$ wird hingegen nur die Freisetzung von Butadien neben vielfältigen Cp_2Ti -Folgeprodukten gefunden [12a]. Es lag daher nahe, das Reaktionsverhalten des gemischten Metalloenderivates $Cp^*CpTiCl_2$ zu untersuchen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wird $Cp^*CpTiCl_2$ (**10**), gelöst in THF, bei einer Temperatur von $-70^\circ C$ mit Vinylolithium im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, so beobachtet man bereits bei dieser Temperatur einen deutlichen Farbwechsel von dunkelrot nach gelb. Bei Temperatursteigerung tritt eine erneute Änderung oberhalb $0^\circ C$ nach rot ein. Dieser stufenweise Farbverlauf geht konform mit dem primären Auftreten der Divinylverbindung **11**, die in Lösung bei höheren Temperaturen quantitativ zum Methylentitanacyclobutan **12** isomerisiert. Wird ein entsprechender Reaktionsansatz unterhalb einer Temperatur von $-20^\circ C$ aufgearbeitet, so kann die zunächst gebildete Divinylverbindung **11**, als erster Vertreter dieses Substanztyps, als gelber mikrokristalliner Feststoff isoliert werden.

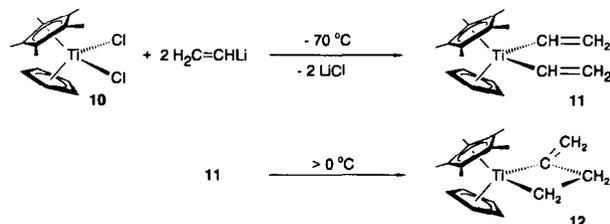


Fig. 3.

Das Massenspektrum von **12** zeigt neben dem erwarteten Molpeak im ersten Fragmentierungsschritt die Abspaltung von Ethylen, gleichbedeutend mit der Erzeugung eines Metalla-allen Teilchens [$CpCp^*Ti=C=CH_2$] (**14**).

Dieses Verhalten von **12** unter Bildung von **14** via **13** in der Gasphase dokumentiert gleichzeitig die Existenz des Vinyliden-Ethylen-Adduktes **13** als wesentliches Intermediat der Isomerisierung $11 \rightarrow 12$.

Die verminderte Elektrophilie von **10** im Unterschied zu Cp_2TiCl_2 gestattet auch die stufenweise Erzeugung von **15** und **16** durch Umsetzungen mit Vinyl- und Methylolithium.

Die Ausbeuten der jeweiligen Vinyltitanverbindungen, ausgehend von **10**, lassen NMR-spektroskopisch quantitative Umsetzungen erkennen. Insgesamt zeigen die Cp^*CpTi -Komplexe **11**, **12**, **15** und **16** eine wesentlich höhere Oxidationsempfindlichkeit als entsprechende Cp_2^*Ti -Verbindungen. Aufgrund der beschriebenen Isomerisierung $11 \rightarrow 12$ muß die Lagerung von **11** bei Temperaturen unterhalb $-20^\circ C$ erfolgen. Dieses trifft auch für das Vinylmethylderivat **16** zu, welches bei Raumtemperatur instabil ist. Auch hier zeigt sich wie für das Cp_2^*Ti -System, daß die Einführung einer Vinyl- im Vergleich zu einer Methylgruppe zu einer stark erniedrigten α -H-Eliminierungstemperatur führt (Methaneliminierungstemperaturen: $Cp^*CpTi(CH_3)_2$: keine CH_4 -Abspaltung bis $110^\circ C$ [13]; $Cp_2^*Ti(CH_3)_2$: $110^\circ C$ [4]; $Cp_2^*Ti(CH_3)(CH=CH_2)$: $10^\circ C$ [14]). In Temperaturbereichen, die für **9** zur Eth-

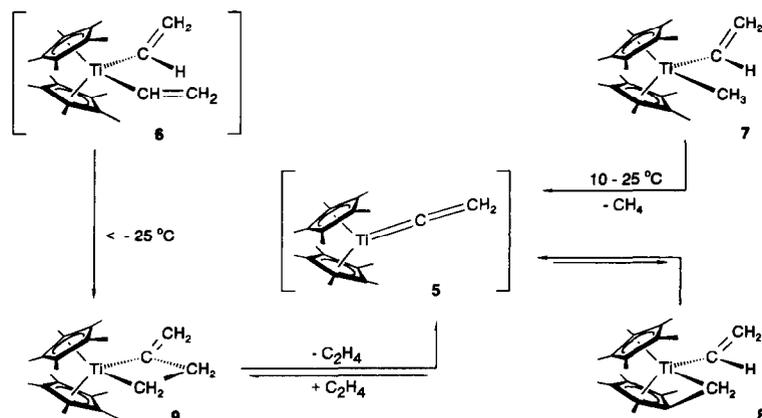


Fig. 2.

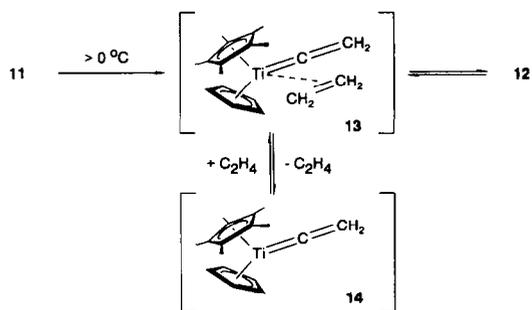


Fig. 4.

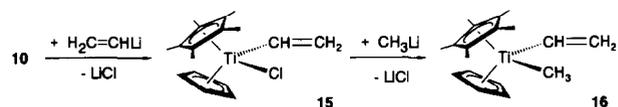


Fig. 5.

Ylenabspaltung führen (70–110°C [9,10]), erweist sich **12** als thermisch stabil. Die definierte Bildung eines Fulvenkomplexes, vergleichbar **7** → **8** und **9** → **8**, wird ausgehend von **12** und **16** nicht beobachtet.

Die ¹H-NMR-Daten zeigen für die Vinylgruppierungen in **11**, **15** und **16** ein charakteristisches ABX Aufspaltungsmuster 1. Ordnung, wobei die chemische Verschiebung der Protonen H¹ und H³ (Zuordnung s. Tabelle 1) mit zunehmender Gesamtzahl an Methylgruppen einem Hochfeldshift unterliegt ($\Delta\delta = 0.9$ ppm). Die Änderungen der chemischen Verschiebungen sind für das zum Titan *trans*-ständige Proton H² deutlich geringer. Die geminalen ²J_{HH}-Werte werden mit zunehmender Elektronegativität des Titanzentrums bei abnehmender Donorfähigkeit der Liganden geringer.

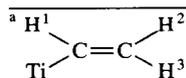
Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen (Tabelle 2) entsprechen den Erwartungen für 1-Alkenyltitanocenverbindungen [10d]. Der Austausch eines Cp⁺- gegen einen Cp-Liganden führt zu einer Hochfeldverschiebung des α -Vinylkohlenstoffatoms. Die ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten lassen sich in Abhängigkeit vom s-Charakter der beteiligten C–H-Bindungen als Funktion der Elektronegativität des Haftatoms auffassen [15]. Für unterschiedlich substituierte Cyclopentadienylmetallmethyl-

halogenide (CpR)₂M(Cl)CH₃ (M: Ti, Zr) fanden Grubbs und Finch [16] fallende ¹J_{CH} Werte der C–H-Methylbindungen mit steigender Elektronendichte am Metallzentrum [16]. Während dieser Effekt auch für die Ti–CH₃-Gruppierung in **16** und **7** vorliegt, ergibt sich für die α -CH-Bindung der Vinylgruppe ein wesentlich deutlicherer, aber inverser Trend, wie der Vergleich **15/17** ($\Delta^1J_{CH} = 4$ Hz) bzw. **16/7** ($\Delta^1J_{CH} = 7$ Hz) zeigt. Der mit der Kopplungskonstante zunehmende s-Charakter der C–H Bindung [15] bedingt eine höhere Acidität und kommt somit als Meßgröße für die Geschwindigkeit von α -H-Übertragungen in Betracht. Gleichzeitig begünstigen kleinere X–Ti–X Winkel in L₂TiX₂-Derivaten α -H-Übertragungen. So führt allgemein der Ersatz eines Cp- gegen einen Cp⁺-Liganden zu einer Winkelverkleinerung [17].

Typisch für Metallacyclen vom Typ **12** ist das Auftreten von zwei Signalen für *exo*-Methylenprotonen in den ¹H-NMR-Spektren (s. Tabelle 3). Darüber hinaus ist das Auftreten diastereotoper Ringmethylenprotonen des Cyclobutanringes aufgrund der unterschiedlichen Cyclopentadienylringe in der Umgebung des Titanatoms charakteristisch. Die beiden diastereotopen Protonen der α -CH₂-Gruppe zeigen je ein Multiplett mit Verschiebungen von $\delta = 2.50$ und 1.58 , während die β -CH₂-Protonen bei höherem Feld absorbieren (δ : 0.69 und 0.19). Die Zuordnung resultiert aus einer {¹H, ¹³C} COSY 2D-NMR Messung. Von hohem diagnostischen Wert zur Beschreibung der metallacyclischen Strukturen mittels der ¹³C-NMR-Spektren erweist sich besonders das Signal der β -CH₂-Gruppierung [18]. Die apikale

Tabelle 1
¹H-NMR-spektroskopische Daten (δ -Werte) ausgewählter Titanocenvinylverbindungen

Verbindung Cp ⁺ LTi(CH=CH ₂)X		Meßbedingungen		T [°C]	δ Cp ⁺	δ L	δ H ¹ (J _{HH} [Hz]) ^a	δ H ² (J _{HH} [Hz]) ^a	δ H ³ (J _{HH} [Hz]) ^a	sonstige	Quelle	
L	X	[MHz]	Solvens									
15	Cp	Cl	300	C ₆ D ₆	24	1.68	5.83	6.32 (18.1, 13.1)	5.66 (13.1, 2.0)	5.08 (18.1, 2.0)		^b
11	Cp	HC=CH ₂	500	C ₆ D ₅ CD ₃	–30	1.56	5.69	6.27 (18.2, 13.7)	5.75 (13.7, 3.1)	4.70 (18.3, 3.1)		^b
16	Cp	CH ₃	500	C ₆ D ₅ CD ₃	24	1.60	5.69	5.86 (18.7, 14.1)	5.47 (14.1, 3.2)	4.33 (18.7, 3.2)	–0.17 (Ti–CH ₃)	^b
17	Cp ⁺	Cl	500	C ₆ D ₆	24	1.77	1.77	5.79 (17.6, 13.3)	5.63 (13.3, 3.7)	4.98 (17.6, 3.7)		[10d]
7	Cp ⁺	CH ₃	500	C ₆ D ₆	24	1.68	1.68	5.42 (18.0, 14.1)	5.51 (14.1, 4.5)	4.18 (18.0, 4.5)	–0.54 (Ti–CH ₃)	[10d]



^b Diese Arbeit.

Tabelle 2

¹³C-NMR-spektroskopische Daten (δ-Werte) ausgewählter Titanocenvinylverbindungen

Verbindung Cp*LTi(CH=CH ₂)X	Meßbedingungen		T [°C]	δ Cp* (J _{CH} [Hz])	δ L (J _{CH} [Hz])	Ti-CH=CH ₂ (J _{CH} [Hz])	Ti-CH=CH ₂ (J _{CH} [Hz])	sonstige (J _{CH} [Hz])	Quelle		
	L	X								[MHz]	Solvens
15	Cp	Cl	62	C ₆ D ₆	24	12.8 (q, 126.6) 124.6 (s)	116.4 (d, 174.6)	203.5 (dd, 131.3; 9.3)	119.5 (t, 153.6)	a	
11	Cp	HC=CH ₂	125	C ₆ D ₅ CD ₃	-30	11.7 (q, 126.7) 120.1 (m)	113.7 (dd, 167.2; 6.6)	204.3 (dd, 123.7; 8.5)	118.3 (dtr, 152.2; 4.4)	a	
16	Cp	CH ₃	125	C ₆ D ₅ CD ₃	-30	12.1 (q, 126.3) 120.1 (s)	113.9 (d, 172.4)	203.0 (d, 117.5)	116.7 (t, 152.8)	51.9 (q, 122.6) Ti-CH ₃	a
17	Cp*	Cl	125	C ₆ D ₆	24	12.7 (q, 127) 123.4 (s)	–	212.9 (d, 135)	118.5 (t, 154)	–	[10d]
7	Cp*	CH ₃	68	C ₆ D ₆	-30	12.1 (q, 126) 119.5 (s)	–	211.5 (dd, 124; 11)	115.4 (t, 153.7)	55.7 (q, 122.0) Ti-CH ₃	[10d]

a Diese Arbeit.

Anordnung zum Titanatom führt zu einer starken Hochfeldverschiebung, ein Effekt der sich in **12** (δ: 0.70) stärker als in **9** (δ: 4.4) auswirkt.

Die Isolierbarkeit der Divinylverbindung **11** im Unterschied zum Cp₂*Ti-Komplex **6** verdeutlicht den Einfluß sterischer und elektronischer Faktoren auf das Verhalten von L_nM(CH=CH₂)₂-Derivaten. Während für L_nM = Cp₂Ti Redoxreaktionen dominieren, bedingt die schwerere Reduzierbarkeit des Übergangsmetallzentrums bereits durch Einführung eines Cp*-Liganden die Stabilisierung höherer Oxidationsstufen. Die zur Bildung von **12** notwendige α-H-Eliminierung erfolgt im Vergleich zu **9** erst bei höheren Temperaturen. Inwieweit sich die veränderten Ligandeneinflüsse auf das Reaktionsverhalten von **11** und **12** bzw. **16** in Hinblick auf die Erzeugung von **14** auswirken wird momentan untersucht.

3. Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff oder Argon. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach intensiver Vortrocknung frisch unter Stickstoff destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieben (3 Å, 4 Å) getrocknet und vor der Verwendung entgast. Die benötigten Ausgangsstoffe wurden als käufliche Reagenzien (Vin₄Sn (Aldrich); BuLi (Merck)) ohne weitere Reinigung eingesetzt bzw. nach Literaturangaben (H₂C=CHLi [19]), CpTiCl₂ [20]) synthetisiert. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker WP-80 PFT (¹H, 80 MHz), Bruker WM-250 (¹H, 250 MHz; ¹³C, 62 MHz) sowie Varian Unity 500 (¹H, 500 MHz, ¹³C, 125 MHz) aufgenommen. Die chemische Verschiebung wurde relativ zum verwendeten

Tabelle 3

¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten (δ-Werte) von Methylidontanacyclobutanen

Verbindung Cp*LTiC(=CH ₂)CH ₂ CH ₂ L	δ Cp* (J[Hz])	δ L (J[Hz])	Ti-C=CH ₂ (J[Hz])	Ti-C=CH ₂ (J[Hz])	Ti-CH ₂ -CH ₂ (J[Hz])	Ti-CH ₂ -CH ₂ (J[Hz])	Quelle		
¹ H-NMR-Daten 12 ^b	Cp	1.57 (s)	5.28	–	6.10 (m)	5.26 (m)	2.50 (m) 1.58 (m) je 1 H	0.69 (m), 0.19 (m) je 1 H	a
9 ^b	Cp*	1.64	–	–	5.96 (trd, 3; 1)	5.03 (trd, 3; 1)	1.58–1.61 (m)	0.16–0.22 (m)	[7]
¹³ C-NMR-Daten 12 ^c	Cp	12.0 115.5	109.2	230.8	111.2	63.9	63.9	0.70	a
9 ^c	Cp*	11.8 115.1	–	232.3	107.9	64.6	4.4	[7]	

a Diese Arbeit.

b C₆D₆, 500 MHz, 24°C.c C₆D₆, 125 MHz, 24°C.

ten Lösungsmittel oder zu TMS gemessen (Angaben in [ppm]). Für massenspektrometrische Untersuchungen dienten Geräte der Firmen Finnigan (MAT 95) und Varian (MAT CH 5-DF).

3.1. Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titanidichlorid **10**

Eine Suspension von 7.75 g (54.6 mmol) $\text{Cp}^* \text{Li}$ in 200 ml DME wird bei -60°C mit 10.2 g (54.6 mmol) CpTiCl_2 versetzt und man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die gebildete Suspension wird nach 12 h Reaktionszeit mit 65 ml konzentrierter Salzsäure unter Rühren versetzt, wobei sich die Farbe von grün nach dunkelrot ändert. Man extrahiert dreimal mit je 100 ml Chloroform, vereinigt die organischen Phasen, trocknet über Natriumsulfat und engt nach Filtrieren auf 50 ml ein. Dabei kann **10** als violetter Feststoff erhalten werden. [7.28 g (22.8 mmol), 42% d. Theorie]. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz): $\delta = 1.72$ (s, 15H, CH_3), 5.95 (s, 5H, C_5H_5).

3.2. Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titandivinyl **11**

Zu einer Suspension von 1.67 g (5.2 mmol) $\text{Cp}^* \text{CpTiCl}_2$ **10** in 60 ml Et_2O und 5 ml THF werden 10.4 mmol einer 0.3 molaren etherischen Vinylolithiumlösung getropft. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung langsam von violett nach orange-gelb, wobei das Ausgangshalogenid in Lösung geht. Nach beendeter Zugabe läßt man auf -25°C erwärmen, rührt zur Vervollständigung der Reaktion eine Stunde lang bei dieser Temperatur und engt ohne weiteres Erwärmen zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 120 ml kaltem *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Man wäscht zweimal mit je 20 ml kaltem *n*-Hexan nach, vereinigt die organischen Phasen und engt bei -25°C im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation von **11** ein. Bei -78°C kann **11** als hellgelber Feststoff isoliert werden [1.1 g (3.64 mmol), 70% d. Theorie]. Die Lagerung muß unterhalb einer Temperatur von -20°C erfolgen. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500 MHz, -30°C , TMS): $\delta = 6.27$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 18.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, 2 H, Ti-CH), 5.75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 2 H, *cis*=CHH), 5.69 (s, 5H, C_5H_5), 4.70 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 18.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 2H, *trans*=CHH), 1.56 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 125 MHz, -30°C , TMS): $\delta = 204.3$ (dd, $^1J_{\text{CH}} = 123.7$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 8.5$ Hz, Ti-CH), 120.1 (m, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 118.3 (dtr, $^1J_{\text{CH}} = 152.2$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 4.4$ Hz, = CH_2), 113.7 (qtd, $^1J_{\text{CH}} = 167.2$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 6.6$ Hz, C_5H_5) 11.7 (q, $^1J_{\text{CH}} = 126.7$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

3.3. Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titanvinylchlorid **15**

Eine Suspension von 2.0 g (6.3 mmol) $\text{Cp}^* \text{CpTiCl}_2$ **10** in 110 ml THF wird bei einer Temperatur von -78°C mit 6.3 mmol einer 0.3 molaren etherischen Vinylolithiumlösung tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von violett nach rot. Man engt im Vakuum zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 100 ml *n*-Hexan auf, filtriert und engt das rote Filtrat auf ca. 15 ml ein. Bei einer Temperatur von -23°C kristallisiert **15** als orangefarbener mikrokristalliner Feststoff [1.3 g (4.19 mmol), 67% d. Theorie] Fp: $72-74^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 24°C): $\delta = 6.32$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 18.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, 1 H, Ti-CH), 5.83 (s, 5H, C_5H_5), 5.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, *cis*=CHH), 5.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 18.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, *trans*=CHH), 1.68 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 62 MHz, 24°C , TMS): $\delta = 203.5$ (d, $^1J_{\text{CH}} = 131.3$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 9.3$ Hz, Ti-CH), 124.6 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 119.5 (t, $^1J_{\text{CH}} = 153.6$ Hz, = CH_2), 116.4 (d, $^1J_{\text{CH}} = 174.6$ Hz, C_5H_5) 12.8 (q, $^1J_{\text{CH}} = 126.6$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). MS (70 eV), *m/z* (%): 310 (4) [M^+], 283 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3$], 247 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$].

3.4. Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titanvinylmethyl **16**

Eine Suspension von 0.46 g (1.48 mmol) **15** in 30 ml Et_2O wird bei einer Temperatur von -40°C tropfenweise mit 1.48 mmol einer 1.6 molaren etherischen Methyllithiumlösung versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von rot nach gelb. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird bei einer Temperatur von -30°C zur Trockne eingengt, der Rückstand in 60 ml kaltem *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Man engt bei -30°C auf ein Volumen von ca. 5 ml ein und erhält nach Kühlen auf -78°C **16** in Form eines mikrokristallinen, gelben Feststoffes. [0.32 g (1.10 mmol), 75% d. Theorie]. Die Lagerung muß unterhalb einer Temperatur von -20°C erfolgen. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 500 MHz, 24°C): $\delta = 5.86$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 18.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, 1 H, Ti-CH), 5.69 (s, 5H, C_5H_5), 5.47 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 1 H, *cis*=CHH), 4.33 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 18.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 1H, *trans*=CHH), 1.60 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), -0.17 (s, 3H, Ti- CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 62 MHz, -30°C , TMS): $\delta = 203.0$ (d, $^1J_{\text{CH}} = 117.5$ Hz, Ti-CH), 120.1 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 116.7 (t, $^1J_{\text{CH}} = 152.8$ Hz, = CH_2), 113.9 (d, $^1J_{\text{CH}} = 172.4$ Hz, C_5H_5), 51.9 (q, $^1J_{\text{CH}} = 122.6$ Hz, Ti- CH_3), 12.1 (q, $^1J_{\text{CH}} = 126.3$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

3.5. Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-penta-methylcyclopentadienyl})\text{-}(2\text{-methyliden})\text{titanacyclobutan 12}$

Zu einer Suspension von 1.0 g (3.1 mmol) $\text{Cp}^*\text{CpTiCl}_2$ **10** in 80 ml THF werden bei -70°C 6.3 mmol einer 0.3 molaren etherischen Vinylolithiumlösung getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, rührt zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht. Man engt die rote Lösung im Vakuum zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 50 ml *n*-Hexan auf, filtriert und engt das rote Filtrat auf ca. 5 ml ein. Bei einer Temperatur von -78°C kristallisiert **12** als roter mikrokristalliner Feststoff. [0.77 g (2.54 mmol), 82 % d. Theorie] Fp: $94\text{--}98^\circ\text{C}$ unter Zersetzung. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, 24°C): $\delta = 6.10$ (m, 1H, =CHH), 5.28 (s, 5H, C_5H_5), 5.26 (m, 1H, =CHH), 2.50 (m, 1H, Ti-CHH), 1.58 (m, 1H, Ti-CHH), 1.57 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 0.69 (m, 1H, CHH), 0.19 (m, 1H, CHH). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz, 24°C , TMS): $\delta = 230.8$ ($\text{C}=\text{CH}_2$), 115.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 111.2 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 109.2 (C_5H_5), 63.9 (Ti- CH_2), 12.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 0.7 (CH_2). MS (70 eV), m/z (%): 302 (< 1) [M^+], 274 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 248 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$].

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. G.E. Herberich gilt unser Dank für die Gewährung von Institutsmitteln.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) N. Kuhn, T. Kratz, R. Boese und D. Bläser, *J. Organomet. Chem.*, **470** (1994) C8; (b) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese und A.H. Maulitz, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 2041; (c) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, J.C. Calabrese und F. Davidson, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 1541; (d) K. Öfele, W.A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer und J. Mink, *J. Organomet. Chem.*, **459** (1993) 177; (e) N. Kuhn, T. Kratz und G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1778; (f) N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 2047; (g) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, R.L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 5530; (h) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, J.C. Calabrese und F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 9724; (i) A.J. Arduengo III, R.L. Harlow und M. Klinc, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 361.
- [2] (a) H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn und T. Kratz, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 1829; (b) A.J. Arduengo III, M. Tamm, S.J. McLain, J.C. Calabrese, F. Davidson und W.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 7927.
- [3] (a) R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6577; (b) L.J. Guggenberger und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6578; (c) R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **12** (1979) 98; (d) M.R. Churchill, H.J. Wasserman, H.W. Turner und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1710.
- [4] C. McDade, J.C. Green und J.E. Bercaw, *Organometallics*, **1** (1982) 1629.
- [5] (a) J.A. Van Doorn, H. v. der Heijden und A.G. Orpen, *Organometallics*, **13** (1994) 4271; (b) K.M. Doxsee, J.J.J. Juliette, J.K.M. Mouser und K. Zientara, *Organometallics*, **12** (1993) 4682; (c) N.A. Petasis und D.-K. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 7208; (d) N.A. Petasis und D.-K. Fu, *Organometallics*, **12** (1993) 3776; (e) N.A. Petasis und I. Akritopoulou, *Synlett* (1992) 665; (f) N.A. Petasis und E.I. Bzowej, *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 1327; (g) N.A. Petasis und E.I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 6392; (h) S.H. Bertz, G. Dabbagh und C.P. Gibson, *Organometallics*, **7** (1988) 563.
- [6] M.D. Fryzuk, S.S.H. Mao, M.J. Zaworotko und L.R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 5336.
- [7] R. Beckhaus, Alkenyl-, allyl- und dienyl- complexes of main group elements and transition metals, in W.A. Herrmann (Hrsg.), *Brauer-Herrmann, Synthetic Methods of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1995, im Druck.
- [8] R. Beckhaus, S. Flatau, S.I. Troyanov und P. Hofmann, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 291.
- [9] R. Beckhaus, in D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim (Hrsg.), *Organic Synthesis via Organometallics (OSM4)*, Vieweg Verlag Braunschweig, 1993, S. 131.
- [10] (a) R. Beckhaus, I. Strau, T. Wagner und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 264; (b) R. Beckhaus, I. Strau und T. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **464** (1994) 155; (c) R. Beckhaus, J. Oster und T. Wagner, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 1003; (d) R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster und T. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **484** (1994) 179; (e) R. Beckhaus, I. Strauß und T. Wagner, *Angew. Chem.*, **107** (1995) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 688; (f) R. Beckhaus und J. Oster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 359.
- [11] R. Beckhaus, *Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer bergangsmetalle*, *Habilitation Thesis*, Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Hochschule Leuna-Merseburg; Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der RWTH Aachen, 1989/1993.
- [12] (a) R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, **317** (1986) 23; (b) R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, **268** (1984) C7.
- [13] B. Demersemann, R. Mahe und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 1394.
- [14] G.A. Luinstra und J.H. Teuben, *Organometallics*, **11** (1992) 1793.
- [15] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
- [16] W.C. Finch, E.V. Anslyn und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 2406.
- [17] $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ C-Ti-C: $97.7(1)^\circ$; $\text{Cp}^*\text{CpTi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ C-Ti-C: $91.79(9)^\circ$ (a); Cp_2TiCl_2 Cl-Ti-Cl: 92.9° (b), $\text{Cp}^*\text{CpTiCl}_2$ Cl-Ti-Cl 94.4° (c); (a) T. Cuenca, J.C. Flores und P. Royo, *Organometallics*, **11** (1992) 777; (b) T.C. McKenzie, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **102** (1975) 457; (c) R.D. Rogers, M.M. Benning, L.K. Kurihara, K.J. Moriarty und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **293** (1985) 51.
- [18] J.W.F.L. Seetz, B.J.J. v. de Heisteeg, G. Schat, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catal.*, **28** (1985) 71.
- [19] C.S. Johnson, Jr., M.A. Weiner, J.S. Waugh und D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1306.
- [20] (a) R.S.P. Coutts, R.L. Martin und P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, **24** (1971) 2533; (b) R.S.P. Coutts, R.L. Martin und P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, **24** (1971) 1079.