

Preliminary communication

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe
XXI*. Optisch aktive Komplexe mit vier verschiedenen Liganden am Titanatom

HENRI BRUNNER und HANS-DIETER SCHINDLER

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Mai 1973)

SUMMARY

Chiral $C_5H_5(C_9H_7)Ti(Cl)SCH(CH_3)_2$ shows diastereotopic CH_3 resonances; the diastereoisomers of $C_5H_5(CH_3C_5H_4)Ti(Cl)OC_{10}H_{19}$ could be separated by fractional crystallisation.

In Fortführung unserer Arbeiten über vierfach verschieden substituierte Übergangsmetallverbindungen mit einem Chiralitätszentrum am Metallatom^{1,2} versuchten wir die Darstellung optisch aktiver Titan-Verbindungen mit 4 verschiedenen Liganden am Titanatom. Die Vielzahl bekannter Reaktionen der Titanhalogenide mit organischen Liganden bietet gute Aussichten zur Synthese von Komplexen der Struktur $TiL_1L_2L_3L_4$, die allerdings durch zwei Umstände eingeschränkt werden. Zum einen sind sehr viele Verbindungen des vierwertigen Titans, insbesondere Komplexe mit Titan-Kohlenstoff- σ -Bindungen³, ausserordentlich instabil, und zum anderen können beim schrittweisen Ersatz der Halogenliganden durch andere Reste nur solche Substitutionsreaktionen Verwendung finden, bei denen die Zweitsubstitution erschwert ist.

Die grosse Stabilität von Dicyclopentadienyltitandichlorid und die gute Zugänglichkeit des bei der Darstellung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ als Zwischenprodukt entstehenden Komplexes $C_5H_5TiCl_3$ ^{4,5} legen die Synthese von Titan-Verbindungen mit einem substituierten und einem unsubstituierten Cyclopentadienylring nahe. Diese Verbindungen der Struktur $L_1L_2TiCl_2$ bieten neben dem Vorteil grosser Beständigkeit die Möglichkeit, die grosse Zahl der am Titanocendichlorid bekannten Substitutionsreaktionen anzuwenden. Hierbei erscheint der Ersatz eines weiteren Halogens durch Liganden des Typs -OR, -SR und -OCOR am geeignetsten, da die entsprechenden Monosubstitutionsprodukte leicht darstellbar sein

* XX. Mitteil. siehe Ref. 1.

müssen⁶⁻⁸. Diese Komplexe sollten eine gewisse thermische und chemische Stabilität besitzen und sich bei Verwendung optisch aktiver Liganden in Diastereomere überführen und trennen lassen. Die Konfigurationsstabilität vierfach verschiedener substituierter Titan-Komplexe lässt sich am einfachsten durch Einführung einer diastereotopen Gruppe prüfen. Daher wurde zunächst ein Isopropyl-Komplex der Struktur (I) dargestellt.

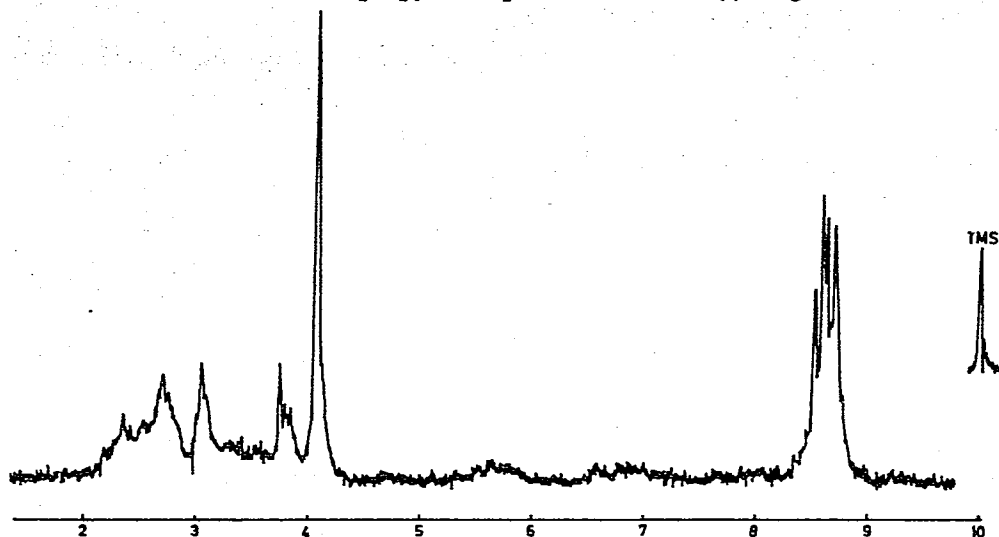
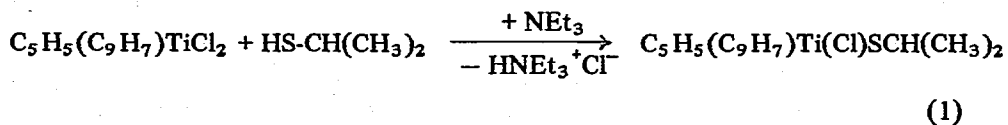


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum von (I) in CDCl₃.

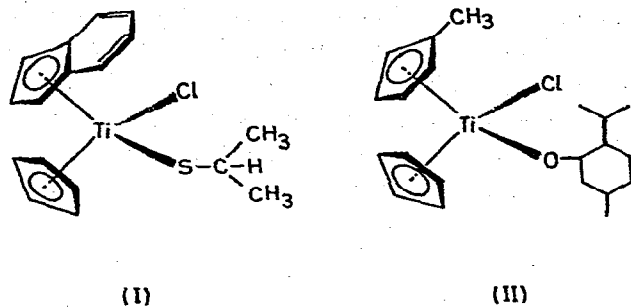
Die Koordination mit Schwefel wurde derjenigen mit Sauerstoff vorgezogen, da sich hierbei stabilere Verbindungen erwarten lassen⁹. Zur Synthese von (I) geht man von Cyclopentadienylindenyl-titandichlorid¹⁰ aus, das mit Propan-2-thiol in Gegenwart von Triäthylamin nach Gl. (1) umgesetzt wird.



Die Struktur von (I) wird durch ¹H-NMR- und Massenspektren bewiesen.

Die Aufspaltung der Signale der diastereotopen Methylprotonen in Fig. 1 zeigt, dass (I) konfigurationsstabil ist. (I) ist jedoch thermisch so instabil und gegenüber Sauerstoff und Licht so empfindlich, dass die Darstellung analoger Verbindungen mit Liganden des Typs -OR nicht möglich war.

Setzt man dagegen C₅H₅(CH₃C₅H₄)TiCl₂ in Gegenwart von Triäthylamin mit (-)-Menthol um, so erhält man das Diastereomerenpaar (II), dessen Komponenten identische ¹H-NMR-Spektren ergeben (τ(C₅H₅) in CDCl₃ 3.73). Die Struktur von (II) folgt aus den IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren sowie aus der Elementaranalyse.



Trennt man das in orangefarbenen Kristallen vom Schmelzpunkt 89°C anfallende Diastereomergemisch (II) durch fraktionierte Kristallisation in Pentan, so erhält man eine schwerer lösliche Hauptfraktion (III) und eine geringe Menge eines leichter löslichen Produktes (IV), deren spezifische Drehwerte in der Tabelle 1 angegeben sind. Zum Vergleich sind die entsprechenden optischen Drehungen der nicht ringsubstituierten Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OC}_{10}\text{H}_{19}$ (V) aufgeführt.

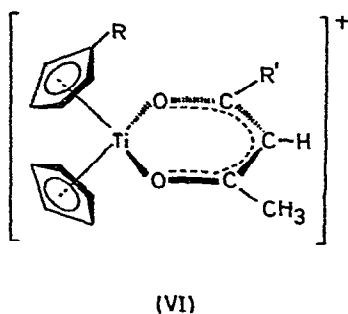
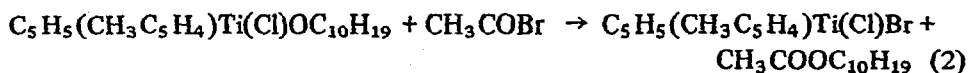


TABELLE 1

SPEZIFISCHE DREHWERTE VON $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\text{Cl})\text{OC}_{10}\text{H}_{19}$ (II), (III) UND (IV) SOWIE $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OC}_{10}\text{H}_{19}$ (V) IN ETWA 10^{-1} M BENZOLLÖSUNG

	(II)	(III)	(IV)	(V)
$[\alpha]_{578}^{25}$	- 8°	+ 22°	- 23°	- 105°
$[\alpha]_{546}^{25}$	+ 27°	+ 72°	- 37°	- 120°
$[\alpha]_{436}^{25}$	- 300°	- 760°	- 182°	- 110°

Versuche, durch Abspaltung des Menthylrestes mit Acetyl bromid⁶ nach Gl. (2) in stereospezifischer Reaktion zu Enantiomeren zu kommen und dadurch die Diastereo-



merentrennung eindeutig zu beweisen, scheiterten an dem schon öfter beobachteten leichten Austausch der Halogen-Liganden am Titanatom^{11,12}. Dementsprechend findet man im Massenspektrum ein Gemisch von $C_5H_5(CH_3C_5H_4)TiCl_2$, $C_5H_5(CH_3C_5H_4)Ti(Cl)Br$ und $C_5H_5(CH_3C_5H_4)TiBr_2$. Dagegen lassen sich die Lösungen der nach mehrmaliger Kristallisation aus Pentan erhaltenen Fraktionen des Diastereomeren (II) bei 0°C tagelang aufbewahren, ohne dass eine merkliche Abnahme der Drehwerte eintritt. In festem Zustand bleiben sie sogar über Monate hinweg unverändert.

Das über $C_5H_5[(C_6H_5)_2CHC_5H_4]TiCl_2$ ¹¹ darstellbare Diastereomerenpaar $C_5H_5[(C_6H_5)_2CHC_5H_4]Ti(Cl)OC_{10}H_{19}$ war nicht in kristalliner Form zu erhalten und konnte nicht getrennt werden. Um diese auch an anderer Stelle¹² beobachtete Epimerisierung infolge Ligandenaustauschs zu vermeiden, planen wir die Darstellung und Trennung diastereomerer Chelat-Komplexe des allgemeinen Typs (VI)¹³

LITERATUR

- 1 H. Brunner und W. Rambold, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 249.
- 3 G.A. Razuvaev und V.N. Latyaeva, *Organometal. Chem. Rev.*, 2 (1967) 349.
- 4 G.L. Shvindlerman, T.G. Golenko und L.I. Red'kina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 158.
- 5 R.D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4211.
- 6 A.N. Nesmeyanov, O.V. Nogina, A.M. Berlin, A.S. Girshovich und G.V. Shatalov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1961) 2146.
- 7 H. Köpf und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 340 (1965) 199.
- 8 A.F. Reid und P.C. Wailles, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 309.
- 9 S.A. Giddings, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 849.
- 10 E. Samuel, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 87.
- 11 M.F. Sullivan und W.F. Little, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 277.
- 12 J. Tirouflet, A. Dormond, J.-C. Leblanc und F. Le Moigne, *Tetrahedron Letters* (1973) 257.
- 13 G. Doyle und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1111.