

### Preliminary communication

---

## BIS(INDENYL)TITANACYCLOPENTAN UND BIS(INDENYL)( $\eta^2$ -ETHYLEN)TITAN

HERBERT LEHMKUHL\* und RENATE SCHWICKARDI

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,  
 D-4330 Mülheim a. d. Ruhr (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Januar 1986)

### Summary

Attempts to prepare (di- $\eta^5$ -indenyl)( $\eta^2$ -ethylene)methyltitanium (A) from (ind)<sub>2</sub>TiCl, MeMgCl and ethylene led to the disproportionation products bis-( $\eta^5$ -indenyl)titanacyclopentane (5) and bis( $\eta^5$ -indenyl)dimethyltitanium (4) instead of to A. 5 dissociates reversibly upon heating from -80 to -20°C giving (di- $\eta^5$ -indenyl)( $\eta^2$ -ethylene)titanium (6) and ethylene.

---

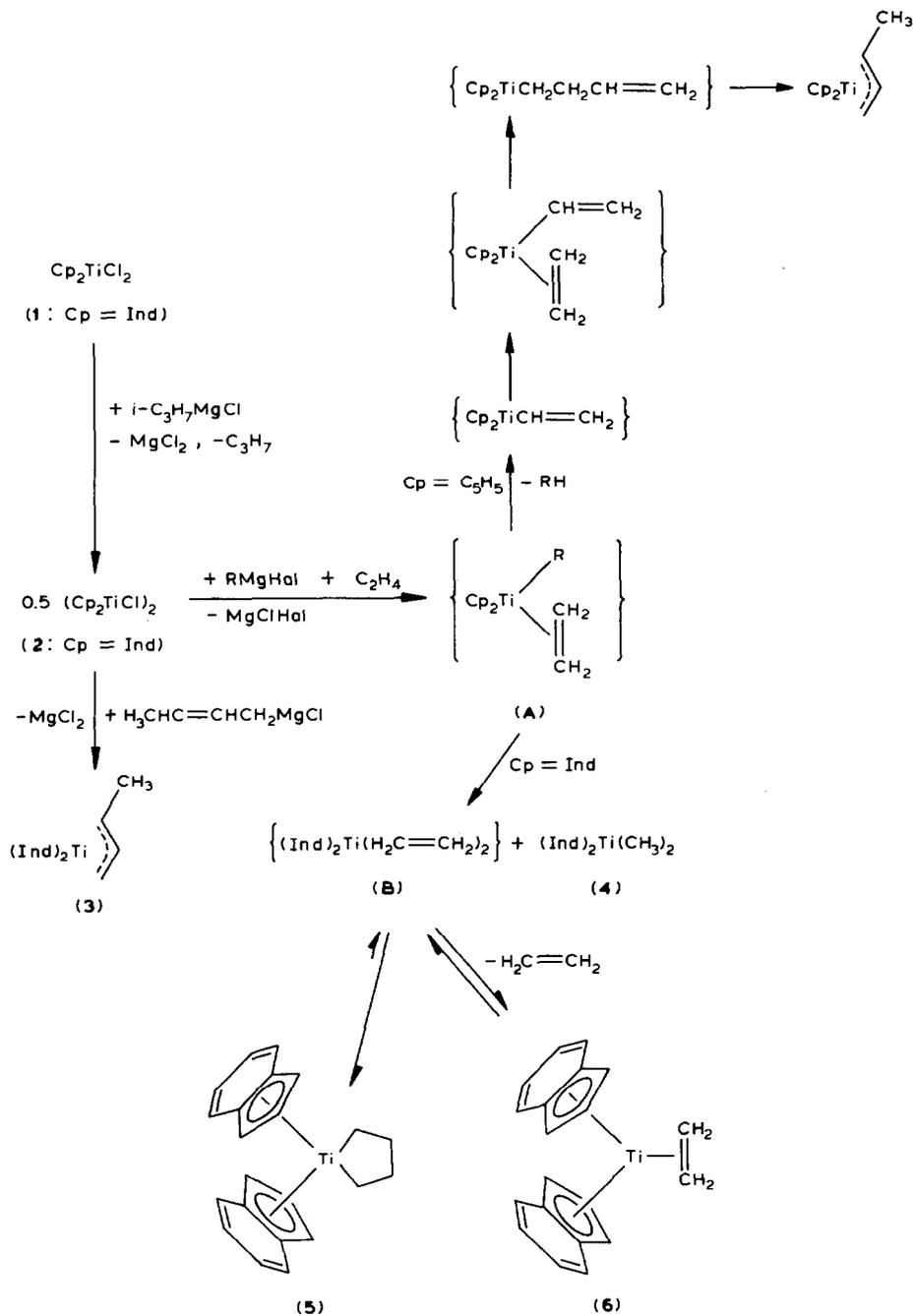
(Cp<sub>2</sub>TiCl)<sub>2</sub> [1] reagiert mit z.B. Organolithium dann zu thermisch stabilen und isolierbaren Cp<sub>2</sub>Ti-organyl-Verbindungen, wenn 1. der Organorest keine  $\beta$ -H-Atome besitzt und 2. ausserdem sterisch anspruchsvoll ist [2]. Nach Molmasse-Bestimmungen und magnetischen Untersuchungen [2] liegen diese Verbindungen monomer vor. Sie sollten daher eine freie Koordinationsstelle besitzen, die sich tatsächlich durch N<sub>2</sub>-Komplexierung [2a, b] oder durch spontane Umlagerung der  $\sigma$ -Allyltitan-Verbindung in die  $\pi$ -Allylform bei der Umsetzung von (Cp<sub>2</sub>TiCl)<sub>2</sub> mit  $\sigma$ -Allylmagnesiumhalogenid zu erkennen gibt [3].

Wir haben kürzlich über Versuche berichtet, die bei Cp<sub>2</sub>Ti-alkyl-Verbindungen zu erwartende freie Koordinationsstelle durch Ethylen zu besetzen [4]. An Stelle der Ethylenkomplexe erhielten wir jedoch als einziges isolierbares titanorganisches Reaktionsprodukt Cp<sub>2</sub>Ti- $\eta^3$ -crotyl und zwar weitgehend unabhängig vom eingesetzten Organorest.

Wir erklären dies so [4], dass zunächst entsprechend Schema 1 aus dem primär entstehenden Cp<sub>2</sub>( $\eta^2$ -ethylen)organyltitan A ein H-Atom von Ethylen auf den Organylrest übertragen wird, wodurch Alkan und Cp<sub>2</sub>Ti-vinyl entstehen. Die Vinylmetall-Verbindung reagiert, analog wie die in situ erzeugten, koordinativ ungesättigten Cp(Ph<sub>3</sub>P)RuCH=CH<sub>2</sub> [5] und CpNiCH=CH<sub>2</sub> [6], leicht mit Ethylen unter Insertion zur 3-Butenylmetall-Verbindung, die sich im Fall der Nickelverbindung nachweisen lässt [6], sich beim Ti wie beim Ru rasch in die

thermodynamisch stabilere  $\text{Cp}_2\text{Ti-}\eta^3\text{-crotyl-Verbindung umlagert.}$

Da bekannt ist, dass die kinetische Stabilität von  $\text{Cp}_2\text{Ti(alkyl)}_n$ -Verbindungen ( $n = 1, 2$ ) bei Ersatz des Cp-Restes durch z.B. eine Indenylgruppe ansteigt [7, 8], haben wir jetzt versucht, analoge  $(\text{Ind})_2(\eta^2\text{-ethylen})$ organyltitan-Komplexe A zu



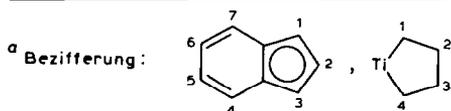
SCHEMA 1. Ind =  $\eta^5$ -Indenyl.

erhalten. Nach der Umsetzung von  $(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$  (1) [9] zunächst mit Isopropylmagnesiumchlorid zu 2 und anschliessend mit  $\text{MeMgBr}$  und Ethylen in THF bei  $-30^\circ\text{C}$  isolierten wir nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Ethylen-gesättigtem Pentan statt A ein Gemisch aus 5, 6 und 4 (Molverhältnis 53/6/40 ( $^1\text{H-NMR}$ )) in 45% Ausb. als roten Feststoff.

Nach einmaliger Kristallisation aus Ethylen-gesättigtem Pentan bei  $-80^\circ\text{C}$  ist 5 im Kristallinat angereichert (5/4 80/20). Durch mehrmalige Kristallisation wurde 5 rein erhalten.  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an 5 bei  $-80$  und  $-20^\circ\text{C}$  zeigen, dass 5 bei steigender Temperatur oberhalb  $-80^\circ\text{C}$  in 6 und Ethylen dissoziiert ( $-20^\circ\text{C}$ : 5/6 54/46).

TABELLE 1  
NMR-DATEN VON 4-6

| Proton <sup>a</sup>                 | <sup>1</sup> H-NMR-Chemische Verschiebungen $\delta$ (ppm) |                |                     |
|-------------------------------------|--|----------------|---------------------|
|                                     | 5 <sup>b,c</sup>   | 6 <sup>d</sup> | 4 <sup>e</sup> [12] |
| Ind.:                               |  |                |                     |
| 1-H, 3-H                            | 5.91(d)  | 5.92(d)        | 5.72(d)             |
| 2-H                                 | 5.47(t)  | 5.02(t)        | 5.32(t)             |
| 4-H, 7-H                            | 6.91(m)  | 6.94(m)        | f                   |
| 5-H, 6-H                            | 7.13(m)  | 7.25(m)        | f                   |
| Ti-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> |  |                |                     |
| 1-H, 4-H                            | 0.50(t)  | —              |                     |
| 2-H, 3-H                            | 1.91(m)  | —              |                     |
| $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$       | —  | 0.94(m)        |                     |
| Ti-CH <sub>3</sub>                  |  |                |                     |
| 1-H                                 | —  | —              | -0.54(s)            |



<sup>b</sup> 400 MHz; Toluol-*d*<sub>8</sub> ( $\delta \equiv 2.09$  ppm); 193 K. <sup>c</sup> Gef.: C, 79.16; H, 6.87; Ti, 14.24.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Ti}$  (334.3), ber.: C, 79.04; H, 6.63; Ti, 14.33%. <sup>d</sup> 253 K. <sup>e</sup> 200 MHz; Toluol-*d*<sub>8</sub>; 253 K. <sup>f</sup> Durch Lösungsmittelrestsignale und 5, 6 verdeckt.

Die Bildung etwa äquimolarer Mengen von 4 und 5 bzw. 6 interpretieren wir so, dass aus 2,  $\text{MeMgBr}$  und Ethylen zwar primär der angestrebte ( $\eta^2$ -Ethylen)-methyltitan-Komplex A entsteht, dieser dann aber durch Disproportionierung in B und 4 zerfällt. Aus B entstehen 5 bzw. nach Ethylenverlust 6. Von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titan sind 5 und 6 entsprechende Verbindungen bekannt [10].

In Tabelle 1 sind die NMR-Daten der Verbindungen 4, 5 und 6 wiedergegeben.

Aus 2 und 2-Butenylmagnesiumchlorid entsteht in übersichtlicher Reaktion 3, das als schwarze, bei  $20^\circ\text{C}$  stabile Kristalle in 36% Ausb. isoliert wurde [11].

## Literatur

- 1 R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly und G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 1645.
- 2 (a) J.H. Teuben und H.J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, **46** (1972) 313; J.H. Teuben, *ibid.*, **57** (1973) 159; (c) T. Chivers und E.D. Ibrahim, *ibid.*, **77** (1974) 241; (d) F.W. van der Weij, H. Scholtens und J.H. Teuben, *ibid.*, **127** (1977) 299.

- 3 (a) H.A. Martin und F. Jellinek, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 274; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 3 (1964) 311; *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 293; 8 (1967) 115; 12 (1968) 149; (b) R.B. Helmholtz, F. Jellinek, H.A. Martin und A. Vos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 1263.
- 4 H. Lehmkuhl, E. Janssen und R. Schwickardi, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 171.
- 5 H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 176.
- 6 H. Lehmkuhl und C. Naydowski, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) C18.
- 7 M. Bottill, P.D. Gavens, J.W. Kelland und J. McMeeking in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, S. 396–401, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 8 E. Samuel und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6263.
- 9 E. Samuel und R. Setton, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 156.
- 10 S.A. Cohen, P.R. Auburn und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1136. Die Verbindungen wurden aus  $Cp^*_2TiCl_2$ , Na-Amalgam und Ethylen dargestellt.
- 11 Gef.: C, 79.18; H, 6.35; Ti, 14.31.  $C_{22}H_{21}Ti$  (333.3) ber.: C, 79.28; H, 6.35; Ti, 14.37%. MS (70 eV; Verdampfungstemp. 130°C):  $m/e = 333$  ( $M^+$ , 8%), 278 ((Ind) $_2Ti^+$  100), 163 ((Ind) $Ti^+$ , 20).
- 12 s. Lit. [8];  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 5.68 (t, 2-H (Ind)), 6.08 (d, 1-H, 3-H (Ind)), -0.83 (s,  $Ti-CH_3$ ) ppm.