

Preliminary communication

DIE BILDUNG VON TITANOCEN-METHYLEN-KOMPLEXEN AUS 1,3-DITITANACYCLOBUTANEN

B.J.J. VAN DE HEISTEEG, G. SCHAT, O.S. AKKERMAN und F. BICKELHAUPT *

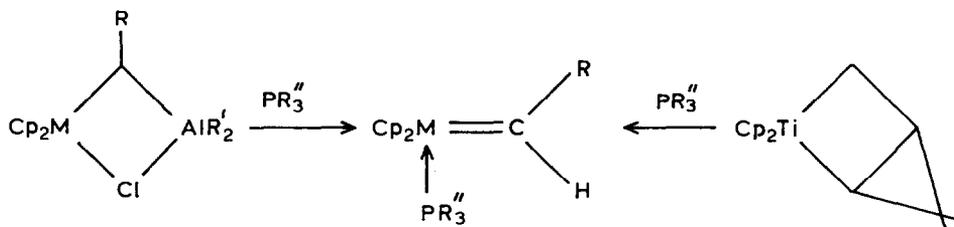
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)

(Eingegangen den 2. Juni 1986)

Summary

The dititanacyclobutane $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{Ti}(\text{Cp}_2)\text{CH}_2$ (**2**) reacts rapidly and quantitatively with PMe_3 to give the complex $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2 \cdot \text{PMe}_3$ (**1a**); its structure is discussed on the basis of its NMR spectra. The reaction is found to be rather sensitive to steric and electronic factors.

Metall-Carben-Komplexe (Metallaalkene) der Gruppe 4 sind wichtige Zwischenprodukte bei präparativen und katalytischen Reaktionen [1]. Im Vergleich zu entsprechenden Komplexen anderer Metalle wurden jedoch bisher nur wenige Vertreter isoliert oder in Lösung spektroskopisch charakterisiert. Die Darstellung solcher Verbindungen geschah durch Umsetzung eines tertiären Phosphans mit einer Vorstufe, die zur Spaltung in ein Metallaalken neigt, wobei man entweder von einem "Tebbe-artigen" Reagens [2,3] oder einem Titanacyclobutan [4] ausging (Schema 1).

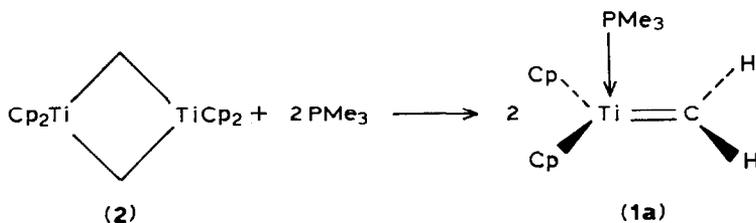


(M = Ti , Zr)

SCHEMA 1

Wir möchten nun einen dritten Zugang zu Titanaalkenen aufzeigen, wobei als Edukte die leicht zugänglichen 1,3-Dititanacyclobutane [5,6] dienen. Als Beispiel

beschreiben wir die Bereitung des Komplexes **1a** von Titanocenmethylen mit Trimethylphosphan (Schema 2).



SCHEMA 2

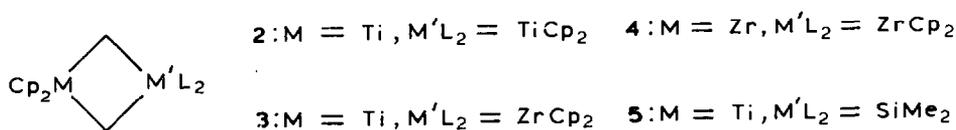
Zur Darstellung von **1a** wurde bei Raumtemperatur in einem Vakuumssystem ein kleiner Überschuss von Trimethylphosphan zur Lösung von **2** in THF-*d*₈ gefügt. Innerhalb von 2 Stunden verschwand die purpurrote Farbe von **2**, und es bildete sich eine gelblichbraune Lösung; auf Grund der NMR-Messungen hatte sich **1a** quantitativ gebildet. Unter diesen Bedingungen war **1a** mit einer Halbwertszeit von ca. einem Tag einigermaßen stabil. Dagegen ist C₆D₆ als Lösungsmittel weniger geeignet, da die Bildung langsamer (4 h) und die Zersetzung schneller (ca. 12 h) verlief. Mit PEt₃, PBu₃ und PPh₃ anstelle von PMe₃ wurden keine Carbenkomplexe beobachtet. Während **2** gegenüber PPh₃ stabil war, zersetzte es sich mit PEt₃ langsam (mehrere Tage) und mit PBu₃ sehr langsam (mehrere Monate). Da das Triethylphosphananaloge **1b** von **1a** bei -30°C aus dem Tebbe-Reagens darstellbar ist [3], muss man annehmen, dass unter unseren Bedingungen die Zersetzung schneller verläuft als die Bildung.

Wegen der thermischen Instabilität von **1a** ist seine Isolierung bisher nicht gelungen, doch konnte es durch seine NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden [7]. Typisch sind vor allem die stark entschirmten Signale der Methylengruppe (**1a**: δ(¹H) 11.83, δ(¹³C) 285.2 ppm; vgl. **1b** [3]: δ(¹H) 12.04, δ(¹³C) 287 ppm). Auffällig ist die grosse Kopplung zwischen Methylenkohlenstoff und Phosphor (²J(PC): **1a**: 30.5 Hz; **1b** [3]: 38.1 Hz). Sie ist grösser als ¹J(PC) im komplexgebundenen PMe₃, was auf einem hohen *s*-Anteil in der Titan-Kohlenstoff-Bindung schliessen lässt (siehe unten); eine direkte Bindung des Phosphors an den Methylenkohlenstoff entweder allein (als Titanocen-Methylenphosphoran-Addukt) oder an Kohlenstoff und Titan (als Phosphatitanacyclopropan) ist mit den ¹H- und ¹³C-Daten nicht in Übereinstimmung.

Sehr aufschlussreich sind weiterhin die Multiplizität sowie die CH-Kopplung der Methylengruppe. Das Signal für die beiden Protonen ist ein Singulett (abgesehen von der ³J(PH)-Kopplung von 7.3 Hz); das Kohlenstoffsignal zeigt ein Triplett mit ¹J(CH) 125.1 Hz. Die Äquivalenz der beiden Protonen bestätigt eine Struktur für **1a**, wie sie auf Grund theoretischer Berechnungen [8–13] und stereochemischer Überlegungen zu erwarten ist: ein (mehr oder weniger) ebenes σ-Skelett des Titanaalkens (Cp₂Ti=CH₂), an dessen Titanatom der PMe₃-Ligand in der zweiten, auf der σ-Ebene senkrechten Symmetrieebene des Alkens gebunden ist. Noch bemerkenswerter ist die CH-Kopplung, da ihr Wert dem einer *sp*³-Bindung entspricht. Ähnlich niedrige CH-Kopplungen sind an sich bei Metall-Carben-Komplexen durchaus üblich [1–4,14–16]; sie wurden mit einer sterisch bedingten Ausweitung des M=C–C-Winkels erklärt [4,15]. Wir glauben jedoch, dass diese Erklärung

im Falle von **1a** aus zwei Gründen kaum zutreffen dürfte. Erstens kann die sterische Hinderung nicht gross sein, da das Methylenkohlenstoff keinen grossen Substituenten trägt; im Gegenteil, die α -substituierten Komplexe mit ihren kleinen M–C–H-Winkeln beweisen gerade die prinzipielle Möglichkeit einer solchen Anordnung, wenn sie aus elektronischen Gründen erforderlich ist. Zweitens bietet **1a** die Gelegenheit, aus der Hybridisierung zweier identischer CH-Bindungen den *s*-Anteil der Metall-Kohlenstoff-Bindung zu errechnen [17] (wenn man wie bei normalen Alkenen von der Annahme ausgeht, dass die π -Bindung vom $2p$ -Orbital des Kohlenstoffs versorgt wird). Hierbei ergibt sich erstaunliche Wert von $sp^{1.0}$ oder 50% *s*-Charakter, was dem *s*-Anteil einer Alkin- σ -Bindung gleichkommt. Die grosse $^2J(\text{PH})$ -Kopplung zur Methylengruppe (siehe oben) wird hierdurch verständlich. Die Ursache des hohen *s*-Anteils ist wohl in der Regel von Bent [18] zu suchen: das Kohlenstoffatom muss zur Übernahme von Elektronendichte aus der stark polarisierten Kohlenstoff–Metall-Bindung rehybridisieren. Eine tiefere theoretische Analyse wäre wünschenswert.

Bezüglich der Bildung von **1a** kann die Frage gestellt werden, ob diese Reaktion durch Trimethylphosphan induziert wird, oder ob **2** zunächst zu freiem $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ dissoziiert, das dann durch Trimethylphosphan abgefangen wird. Die letztere Reaktionsweise trifft offenbar auf die Reaktionen von Schema 1 zu. Es gibt aber verschiedene Hinweise auf einen induzierten Reaktionsverlauf bei **2**. Erstens spricht die langsamere Reaktion von Triethylphosphan mit **2** (siehe oben) gegen eine geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation. Zweitens haben wir $\text{Cp}'_2\text{TiCH}_2\text{Ti}(\text{Cp}'_2)\text{CH}_2$ ($2'$; $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$), das tetramethylsubstituierte Derivat von **2**, dargestellt und mit Trimethylphosphan umgesetzt. Hierbei bildet sich ein dem **1a** spektroskopisch sehr ähnlicher Komplex **1a'** [19], dessen Bildungsgeschwindigkeit mit ca. 30 Stunden aber wesentlich geringer ist. Bei Prädissoziation hätte man für **2'** eine ähnliche, vielleicht sogar höhere Bildungsgeschwindigkeit erwartet.



Im Gegensatz zu **2** sind **3**, **4** und **5** gegenüber Trimethylphosphan völlig stabil; eine Spaltung zu **1a** trat nicht auf. Für substituierte Derivate von **4** war bereits gezeigt worden, dass ihre Bildung aus Zirkonocen-Carben-Komplexen nicht reversibel ist [3]; ganz allgemein scheint die Neigung zur Bildung von Carben-Komplexen beim Zirkon viel geringer zu sein als beim Titan. Doch hat uns die Stabilität von **3** überrascht, da beide Spaltprodukte existenzfähig sind und **1a** leicht gebildet wird. Das Ausbleiben einer Reaktion bei **5** ist verständlicher, da hier als Spaltprodukt neben **1a** ein instabiles Silaethen [20] entstehen würde.

Dank. Wir danken Herrn Dr. F.J.J. de Kanter für seine Hilfe bei der Messung der NMR-Spektren.

Literatur

- Übersicht: K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreisel, U. Schubert und K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.

- 2 J. Schwartz und K.I. Gell, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) C1.
- 3 F.W. Hartner, Jr., J. Schwartz und S.M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 640.
- 4 L.R. Gilliom und R.H. Grubbs, *Organometallics*, 5 (1986) 721.
- 5 K.C. Ott und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5922.
- 6 B.J.J. van de Heisteeg, G. Schat, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 1.
- 7 **1a**: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz; THF- d_8 , O-CHD (H 3.71 ppm von TMS) als interner Standard) δ 11.83 (d, $^3J(\text{PH})$ 7.3 Hz, CH_2), 5.51 (d, $^3J(\text{PH})$ 2.4 Hz, Cp), 1.34 (d, $^2J(\text{PH})$ 6.5 Hz, Me); (C_6D_6 ; C_6HD_5 (6.17 ppm von TMS) als interner Standard) δ 12.17 (d, $^3J(\text{PH})$ 7.3 Hz, CH_2), 5.37 (d, $^3J(\text{PH})$ 2.6 Hz, Cp), 0.75 (d, $^2J(\text{PH})$ 6.5 Hz, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz; THF- d_8 , OCD_2 (67.27 ppm von TMS) als interner Standard) δ 285.2 (td, $^1J(\text{CH})$ 125.1 Hz, $^2J(\text{PC})$ 30.5 Hz, CH_2), 101.1 (s, $^1J(\text{CH})$ 171 Hz, Cp), 21.1 (d, $^1J(\text{PC})$ 17.8 Hz, Me). $^{31}\text{P-NMR}$ (101.26 MHz; THF- d_8 , 85% H_3PO_4 als externer Standard) δ 13.0.
- 8 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 9 O. Eisenstein, R. Hoffmann und A. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5582.
- 10 A.K. Rappé und W.A. Goddard, III, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 297.
- 11 M.M. Francl, W.J. Pietro, R.F. Hout und W.J. Hehre, *Organometallics*, 2 (1983) 281.
- 12 T.E. Taylor und M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1576 und zitierte Literatur.
- 13 D.S. Marynick und C.M. Kirkpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1993 und zitierte Literatur.
- 14 T.H. Upton und A.K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1206 und zitierte Literatur.
- 15 J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5964.
- 16 R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 98.
- 17 W.A. Bingel und W. Lüttge, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 944.
- 18 H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275.
- 19 **1a'**: $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 ; siehe Ref. 7) δ 11.79 (d, $^3J(\text{PH})$ 8.2 Hz, CH_2), 5.73–5.64 und 5.21–4.84 (2 b m, Cp').
- 20 G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 419.