

Preliminary communication

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$, eine Ausgangsverbindung für Titanocen-Vinylkomplexe

Helmut G. Alt ^{*}, Georg S. Herrmann

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

und Marvin D. Rausch

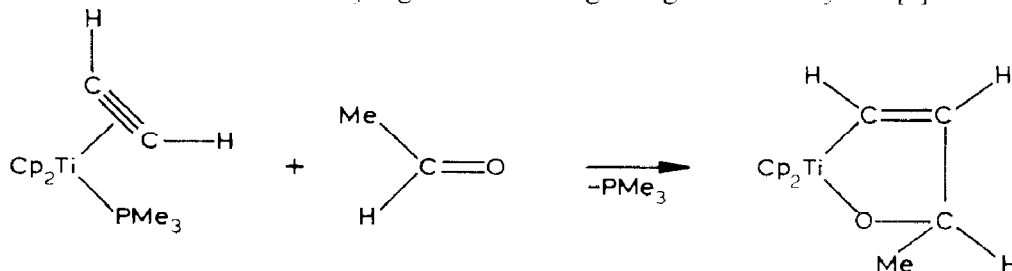
Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, 01003 (U.S.A.)

(Eingegangen den 5. September 1988)

Abstract

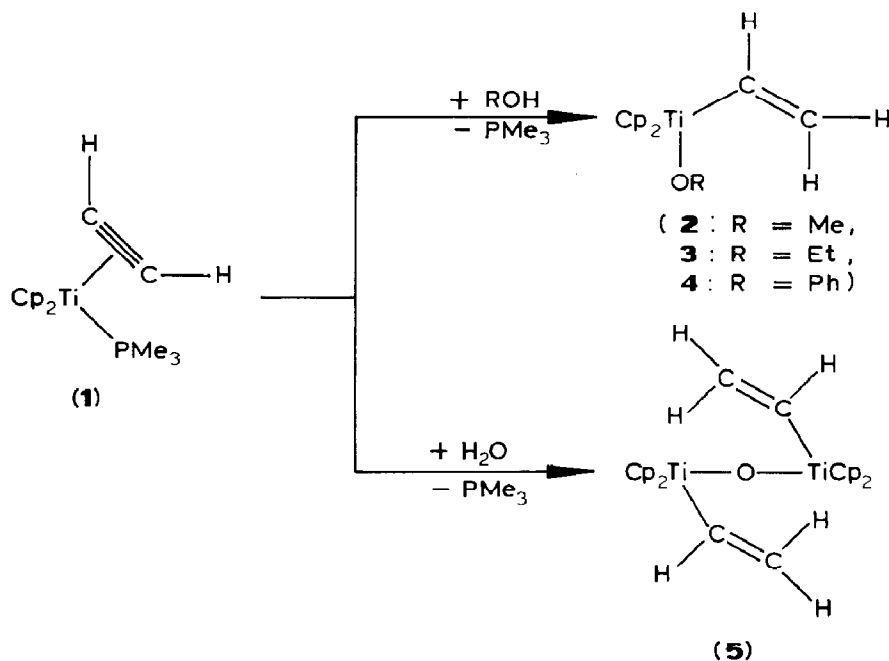
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ reacts with alcohols ROH (: R = Me, Et, Ph) and water to give new vinyltitanocene complexes.

Der Acetylenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ (**1**), der bei der 1/1-Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ mit C_2H_2 entsteht [1], zeichnet sich durch hohe Reaktivität aus. So führt die Umsetzung von **1** mit Ethylen, Acetaldehyd, Aceton und Kohlendioxid unter Substitution des PMe_3 -Liganden zu fünfgliedrigen Metallacyclen [2]. Z.B.:



Wir haben nun gefunden, daß **1** mit Methanol, Ethanol, Phenol und Wasser reagiert, wobei einkernige bzw. zweikernige Vinylkomplexe gebildet werden [3 *] s. Schema 1. Wir nehmen an, daß der erste Schritt dieser Reaktion in der Substitution des PMe_3 -Liganden von **1** durch ROH (R = H, Me, Et, Ph) besteht, der sich dann eine Wasserstoff-Umlagerung anschließt. Die Beständigkeit der formalen 16-Elektronenkomplexe **2–5** gegen eine β -Wasserstoff-Eliminierung beruht offenbar

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



S.

auf der zusätzlichen π -Bindung des Heteroatoms zum Titan, so wie wir dies bereits für den Zweikernkomplex $(\text{Cp}_2\text{TiEt})_2\mu\text{-O}$ folgerten [4]. Der zur Bildung des Vinyl­liganden nötige Wasserstoff stammt vom Reaktanden ROH.

Ein den Verbindungen 2–4 ähnlicher Vinylkomplex des Zirkoniums, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3)\text{Cl}$, wurde bereits früher bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$ mit C_2H_2 erhalten [5].

Die Struktur der Komplexe 2–5 ergibt sich eindeutig aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Im ^1H -NMR-Spektrum kann der Vinyl­ligand anhand des charakteristischen ABX-Spinsystems identifiziert werden. Das ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum erlaubt eine Unterscheidung zwischen C_α und C_β des Vinyl­ligan-

Tabelle 1

 ^1H -NMR-Daten^a für die Komplexe 2–5

Komplex	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{Ti}-\text{CH}=\text{C})$ [J(HH) Hz]	$\delta(=\text{CH}_2)$ [J(HH) Hz]	$\delta(\text{OR})$ [J(HH) Hz]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OMe})$ (2)	5.94	7.17(dd)[18.5/12.4]	5.52(dd)[12.4/2.9] 4.87(dd)[18.5/2.9]	3.96
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OEt})$ (3)	5.90	7.20(dd)[18.5/12.4]	5.49(dd)[12.4/2.9] 4.88(dd)[18.5/2.9]	OCH_2 : 4.16(q)[6.8] CH_3 : 1.01(t)[6.8]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OPh})$ (4)	5.98	7.24(dd)[18.3/12.4]	5.60(dd)[12.4/2.4] 5.10(dd)[12.4/2.4]	7.10(m,2) 6.30(m,3)
$(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\mu\text{-O}$ (5)	5.88	7.46(dd)[18.3/12.2]	5.88(dd)[12.2/2.7] 5.18(dd)[18.3/2.7]	

^a In CDCl_3 , bei -20°C , $\delta(\text{ppm})$, rel. CHCl_3 (δ 7.24 ppm). dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten^a für die Komplexe 2–5

Komplex	$\delta(\text{Cp})$ [¹ J(CH) Hz]	$\delta(\text{Ti}-\text{CH}=\text{C})$ [¹ J(CH) Hz]	$\delta(\text{=CH}_2)$ [¹ J(CH) Hz]	$\delta(\text{OR})$ [¹ J(CH) Hz]
Cp ₂ Ti(CH=CH ₃)(OMe) (2)	112.3[174.0]	188.0[132.5]	117.7[152.2]	66.2[139.8]
Cp ₂ Ti(CH=CH ₂)(OEt) (3)	112.0	187.8	118.1	73.6/19.4
Cp ₂ Ti(CH=CH ₂)(OPh) (4)	113.4	188.5	118.9	168.9/129.1/ 116.9/116.1
(Cp ₂ TiCH=CH ₂) ₂ -μ-O (5)	112.6	187.3	121.4	-

^a In CDCl₃, bei -20 °C, $\delta(\text{ppm})$, rel. CDCl₃ (δ 7.24 ppm).

den; das metallständige Kohlenstoffatom ist wesentlich stärker entschirmt als C_β.

Ein- und zweikernige η^1 -Alkenylkomplexe des Titans waren bereits bekannt (vgl. [6–14]), doch handelte es sich in allen Fällen um substituierte Vinylkomplexe. Die als Vinylkomplex beschriebene Verbindung “Cp₂Ti(C₂H₃)Cl” [6], die auch durch die Umsetzung von **1** mit HCl erhalten werden kann [15], liegt aufgrund eigener Untersuchungen offenbar als der π -Olefinkomplex Cp₂Ti(C₂H₃Cl) vor.

Es gelingt dimethylsubstituierte η^1 -Alkenylkomplexe des Titans auch durch Umsetzung des Dimethylacetylenkomplexes Cp₂Ti(C₂Me₂) [15] mit ROH darzustellen, so wie dies vom analogen Diphenylacetylenkomplex Cp₂Ti(C₂Ph₂) bekannt ist [13,14].

Der Olefinkomplex Cp₂Ti(C₂H₄) [4] reagiert mit ROH zu den Ethylkomplexen Cp₂Ti(C₂H₅)(OR) [15].

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

Literatur

- 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.
- H.G. Alt, G.S. Herrmann, M.D. Rausch und D.T. Mallin, J. Organomet. Chem., 356 (1988) C53.
- Allgemeine Vorschrift: 0.33 g (1 mmol) Cp₂Ti(PMe₃)₂ werden in ca. 100 ml Cyclohexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 23 ml (1 mmol) Acetylen umgesetzt. Es bildet sich sofort eine dunkelblauviolette Lösung, die **1** enthält. Zu dieser Lösung wird die äquivalente Menge Alkohol bzw. Wasser gegeben und eine Stunde gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan bzw. im Falle von **5** mit einem Pentan/Toluol-Gemisch extrahiert, die erhaltene Lösung filtriert und die nun klare, gelbe bis orange Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht.
- H.G. Alt, K.-H. Schwind, M.D. Rausch und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 349 (1988) C7.
- G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, Organometallics, 2 (1983) 1555.
- J.A. Waters und G.A. Mortimer, J. Organomet. Chem., 22 (1970) 417.
- H. Lehmkuhl, E. Janssen und R. Schwickardi, J. Organomet. Chem., 258 (1983) 171.
- T. Yoshida und E. Negishi, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 1276.
- C.J. Cardin, D.J. Cardin, J.M. Kelly, R.J. Norton und A. Roy, J. Organomet. Chem., 132 (1977) C23.
- E. Klei und J.H. Teuben, J. Organomet. Chem., 222 (1981) 79.
- B. Demerseman und P.H. Dixneuf, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981), 665.
- M.D. Rausch, D.J. Sikora, D.C. Hrcncir, W.E. Hunter und J.L. Atwood, Inorg. Chem., 19 (1980) 3817.
- V.B. Shur, S.Z. Bernadyuk, V.V. Burlakov, V.G. Andrianov, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, J. Organomet. Chem., 243 (1983) 157.
- V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Vol'pin, J. Organomet. Chem., 347 (1988) 77.
- H.G. Alt und G.S. Herrmann, unveröffentlicht.