

Journal of Organometallic Chemistry, 390 (1990) 159–169
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20741

Acetylenkomplexe des Titanocens als Ausgangsverbindungen für fünfgliedrige Titanacyclen

Helmut G. Alt * und Georg S. Herrmann

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 15. Januar 1990)

Abstract

The acetylene complexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ and $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ react with carbon dioxide, acetone, acetaldehyde and ethylene to give five-membered metallacycles. The titanacyclopentene complex $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2]$ reacts with water to form the μ -oxo-complex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2\text{O}$.

Zusammenfassung

Die Acetylenkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ reagieren mit Kohlendioxid, Aceton, Acetaldehyd und Ethylen zu fünfgliedrigen Metallacyclen. Der Titanacyclopenten-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2]$ reagiert mit Wasser zum μ -oxo-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2\text{O}$.

Einleitung

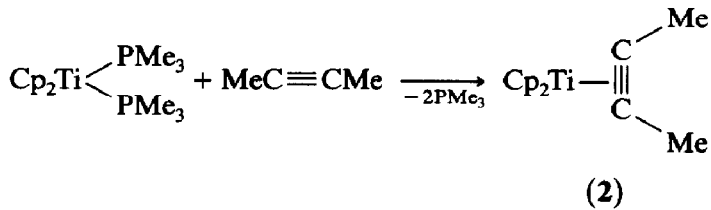
Wir haben kürzlich über Umsetzungen des Acetylenkomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ (**1**) [1] mit verschiedenen Substraten berichtet [2,3]: Die Reaktionen von **1** mit Alkoholen und Wasser führen zu ein- bzw. zweikernigen Vinylkomplexen [2], während die Umsetzungen mit Kohlendioxid, Aceton, Acetaldehyd und Ethylen unter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung fünfgliedrige Titanacyclen liefern [3]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung des neuen 2-Butin-komplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ (**2**) und zeigen, dass die Alkinkomplexe **1** und **2** eine ähnliche Reaktivität besitzen.

Ergebnisse und Diskussion

*Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ (**2**)*

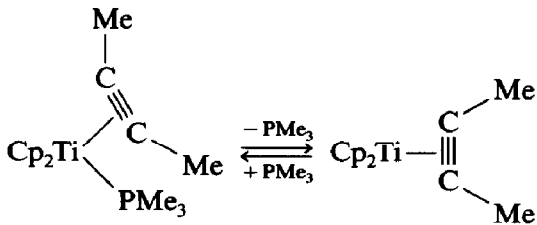
Die Umsetzung des Bisphosphankomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ [4] mit einer äquimolaren Menge von 2-Butin liefert unter Abspaltung beider PMe_3 -Liganden

den Alkinkomplex **2** in nahezu quantitativer Ausbeute. Im Gegensatz zum phosphan-stabilisierten Acetylenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ (**1**) ist es möglich, **2** als gelbgrünen Feststoff zu isolieren. Der Komplex **2** ist thermisch unbeständig und zersetzt sich allmählich unter Abgabe von Dimethylacetylen.



Mit überschüssigem 2-Butin bildet $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ die Titanacyclopentadien-Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_4\text{Me}_4)$ [1].

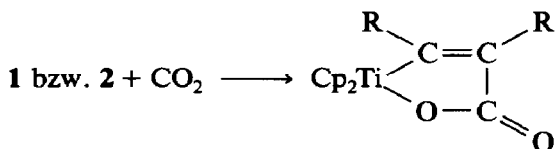
In der Reaktionslösung ist der 2-Butin-Komplex stabil, was auf die Anwesenheit von gelöstem PMe_3 zurückzuführen sein dürfte. Möglicherweise liegt dabei ein Gleichgewicht eines mit PMe_3 -stabilisierten und PMe_3 -freien Acetylenkomplexes vor, das beim Abziehen des Lösungsmittels vollständig auf die rechte Seite verschoben wird.



Ähnliche Gleichgewichtsverhältnisse sind auch vom Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ [5,6] bekannt. Der Komplex **2** ist somit mit dem Ethylenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$ vergleichbar, der ebenfalls ohne stabilisierenden Phosphan-Liganden auskommt [7]. Bis vor wenigen Jahren gab es nur Titanocen-Acetylenkomplexe, die als stabilisierende Liganden CO oder PMe_3 enthielten [1,5,6,8–10]. Substituierte Alkine in den Komplexen $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{R}_2)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) [11] und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ [12] benötigen offenbar diese Fremdliganden nicht. Im Komplex **2** fungiert das 2-Butin formal als Vierelektronenligand [13].

Umsetzungen der Alkinkomplexe **1** und **2** mit CO_2 , Me_2CO , MeCHO und C_2H_4

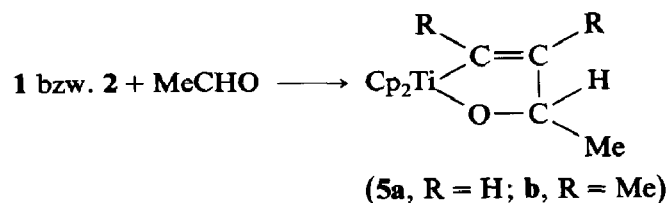
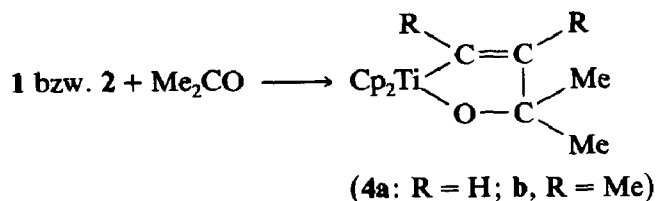
Mit überschüssigem Kohlendioxid setzen sich $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$ (**1**) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ (**2**) bei Raumtemperatur zu metallacyclischen Verbindungen um:



(**3a**, $\text{R} = \text{H}$; **3b**, $\text{R} = \text{Me}$)

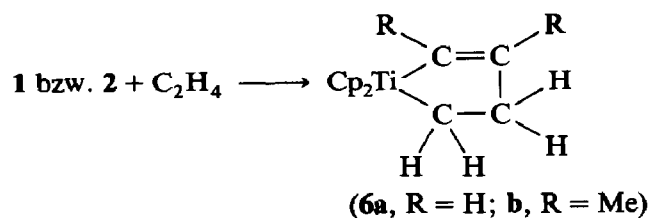
Aceton und Acetaldehyd führen in einer 1:1-Umsetzung zu Titanadihydrofuran-

Derivaten:



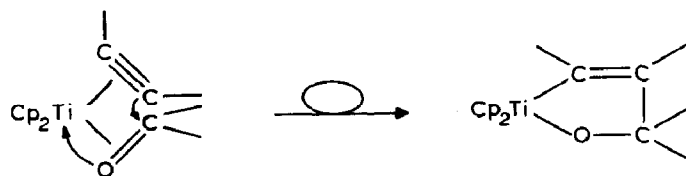
Aufgrund der hohen Oxophilie des Titans laufen die Umsetzung mit Kohlendioxid, Aceton und Acetaldehyd bei Raumtemperatur spontan ab.

Die Titanacyclopenten-Komplexe **6a,b** hingegen werden bei der Umsetzung der Acetylenverbindungen **1** und **2** mit gasförmigem Ethylen (im Überschuss) erst nach einer längeren Reaktionszeit erhalten:

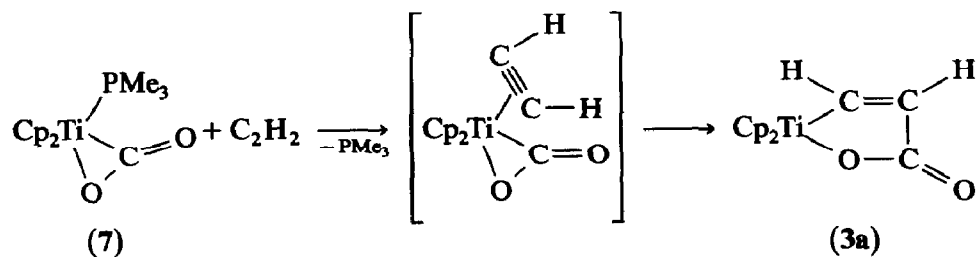


Die Darstellung von **3–6** kann in verschiedenen Lösungsmitteln wie Pentan, Toluol oder THF erfolgen; die Ausbeuten ändern sich dadurch nur unwesentlich.

Aufgrund der leichten Substituierbarkeit des PMe_3 -Liganden von **1** bzw. der freien Koordinationsstelle von **2** wird offenbar zunächst das Substrat über die C=O- bzw. C=C-Doppelbindung an das Metall koordiniert; erst im zweiten Schritt erfolgt die Cyclisierung:



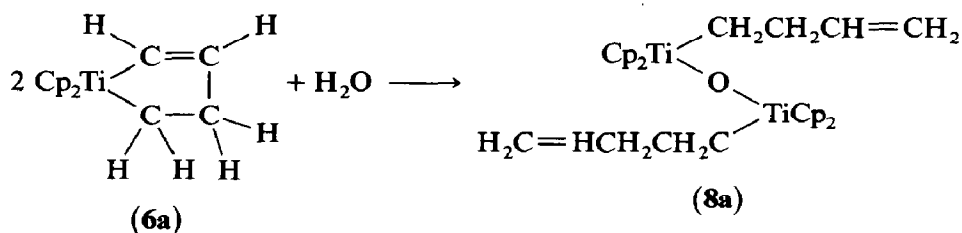
Die Reaktion des Kohlendioxidkomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO}_2)(\text{PMe}_3)$ (**7**) [14] mit Acetylen, C_2H_2 , die unter Bildung des Metallacyclus **3a** verläuft, bestätigt diese Annahme.



Fünfgliedrige Metallacyclen sind hinreichend bekannt (vgl. [15]): Sie lassen sich beispielsweise durch die Umsetzung von Dehydrobenzolkomplexen, die bei der thermischen Zersetzung von Titanocenarylverbindungen intermediär [16] auftreten oder in situ erzeugt werden [17,18], mit Kohlendioxid [19], Stickstoff [20], Phenylisocyanat [21], Benzophenon [21] oder Alkinen [18,22–25] erhalten. Titanacyclopentadien-Komplexe sind auch bei der Reaktion von zwei identischen Alkinen mit einer Titanocenquelle zugänglich [1,10,18,25–32]. Daneben existieren – analog zu 3–5 – nur wenige, aus Alkinkomplexen entstandene Fünfringe mit nur einer Ti–C- σ -Bindung, wie z.B. $(C_5H_5)(C_5Me_5)Ti[PhC=CPhC(O)O]$ [5] oder $Cp_2Ti[PhC=CPhC(R^1R^2)O]$ (a: $R^1 = R^2 = Me$; b: $R^1 = Ph, R^2 = H$) [12,33]. Der Metallacyclus $Cp_2Ti[PhC=CHC(O)O]$ [34] ist auf einem anderen Weg zugänglich. Weitere Beispiele sauerstoffhaltiger Fünfringe liefert die reduktive Verknüpfung des π -Olefinkomplexes $(C_5Me_5)_2Ti(C_2H_4)$ mit Acetaldehyd und Kohlendioxid [11] sowie Metallcarbonylen [35].

Dagegen sind Metallacyclo-2-penten-Komplexe wie **6a,b** sehr selten und konnten am Titan bislang nur bei der Umsetzung des Ethylenkomplexes $(C_5Me_5)_2Ti(C_2H_4)$ mit Propin und 2-Butin [11] erhalten werden. $Cp_2Ti[PhC=CPhCH_2CH_2]$ wird als Zwischenverbindung bei der Umsetzung von reduziertem Titanocen "Cp₂Ti" mit Ethylen und Diphenylacetylen und der anschliessenden Hydrolyse formuliert [36]. Auch von Zirkonium und Hafnium existieren nur wenige analoge Verbindungen [37–42]. Interessant sind die Metallacyclopentene als Zwischenverbindung bei der Übergangsmetall-katalysierten cyclischen oder linearen 2 : 1 Cooligomerisation von Acetylenen mit Olefinen [43].

Die Komplexe 3–6 sind sehr hydrolyseempfindlich. Während sich die sauerstoffhaltigen Metallacyclen 3–5 in Gegenwart von Wasser zu einer Vielzahl noch undefinierter Verbindungen zersetzen, reagiert der Titanacyclopentenkomplex **6a** zum sauerstoffverbrückten Zweikernkomplex $[Cp_2Ti(CH_2CH_2CH=CH_2)]_2\mu-O$ (**8a**).



Bei dieser partiellen Hydrolyse von **6a** wird ausschliesslich die Ti–C-Bindung gespalten, die zur Doppelbindung im Ring benachbart ist.

Aufgrund der Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten bieten die Acetylenkomplexe **1** und **2** ein ähnliches Synthesepotential wie das Tebbe-Reagens "Cp₂TiCH₂", das mit substituierten Acetylenen Titanacyclobutenkomplexe ergibt [44].

Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektren

Die $\nu(C=O)$ -Absorptionen der Komplexe **3a,b** liegen bei 1666 bzw. 1658 cm^{-1} (in Toluol) und sind im Einklang mit den Banden der Verbindungen $Cp_2Ti(C_6H_4C(O)O)$ ($\nu(C=O)$: 1660 cm^{-1}) [19], $Cp_2Ti[PhC=CHC(O)O]$ ($\nu(C=O)$: 1680 cm^{-1}) [34] und $(C_5H_5)(C_5Me_5)Ti[PhC=CPhC(O)O]$ ($\nu(C=O)$: 1640 cm^{-1} , in

Nujol) [5]. Im Vergleich zum Nickel-Komplex $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\overline{\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{O}})$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$: 1620 cm^{-1} , KBr) [45] sind die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden in **3a,b** deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Werte weisen auf eine nicht koordinierte C=O-Funktion hin.

¹H-NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ (**2**) zeigt für die beiden Methylgruppen ein einziges Signal, das auf die Äquivalenz der beiden Substituenten zurückzuführen ist.

Der Alkenylbaustein der Metallacyclen **3a–6a** (vgl. Tab. 1) weist ein typisches AB-Spinsystem auf. Die Kopplung der beiden olefinischen Wasserstoffatome beträgt 8–11 Hz und ist für *cis*-ständige Protonen typisch. Bei den Metallacyclen **5a** und **6a** komplizieren sich die Aufspaltungsmuster, da eine zusätzliche Wechselwirkung der Alkenylprotonen mit dem ehemaligen Aldehydwasserstoff bzw. den Ethylenprotonen auftritt. Dem stärker entschirmten Signal wird jeweils das Proton zugeordnet, das an C_α gebunden ist.

Analoge Verhältnisse sind bei den Titanocen-Vinylkomplexen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OR})$ (R = Me, Et, Ph) [2] zu beobachten, die aufgrund der $J(\text{H,H})$ -Kopplungen eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Protonen zulassen.

Die Zuordnung der Methylgruppen an C_α und C_β des substituierten Alkenylliganden erfolgt durch Vergleich mit den Alkenylliganden der Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CMe}=\text{CHMe})(\text{OR})$ (R = Me, Et, Ph) [2b] und $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})(\text{CMe}=\text{CHMe})$ (M = Zr, Hf) [38], in denen das hochfeldverschobene Signal zum Dublett aufgespalten ist. Ähnliche Werte werden auch für die beiden Methylgruppen beim C_5Me_5 -Derivat von **6b** (C_5Me_5)₂Ti[$\overline{\text{MeC}=\text{CMeCH}_2\text{CH}_2}$] [11] beobachtet.

Im Komplex **6a**, der unseres Wissens die bisher einzige unsubstituierte Metallacyclo-2-penten-Verbindung darstellt, kann ein kompliziertes Aufspaltungsmuster beobachtet werden (vgl. Fig. 1): Das AB-Spinsystem der Alkenylprotonen wird durch die Kopplungen mit den äquivalenten Wasserstoffatomen der jeweiligen Methylengruppe ein- oder zweifach zu Triplets aufgespalten. Für die Signale der Methylengruppen, die als Triplets erscheinen, werden ihrerseits je nach Anzahl der $J(\text{H,H})$ -Kopplungen Aufspaltungen mit den olefinischen Wasserstoffatomen beobachtet. Die Zuordnung der Signale im Fünfring kann durch die $J(\text{H,H})$ -Kopplungen eindeutig erfolgen; eine Kopplung der Wasserstoffatome über das Metall hinweg ist nicht beobachtbar. Das hochfeldverschobene Triplet einer Methylengruppe von **6a** und **6b** stammt somit jeweils von der CH_2 -Gruppe, die direkt an das Metall gebunden ist. Die Verbindung **6b** entspricht dem von Bercaw et al. dargestellten (C_5Me_5)₂Ti[$\overline{\text{MeC}=\text{CMeCH}_2\text{CH}_2}$] [11].

Der 3-Buten-Komplex **8a** weist für die metall-ständige CH_2 -Gruppe das Halbspektrum (AA'-Teil) eines typischen AA'BB'-Spinmusters auf, während die folgende Methylengruppe durch die zusätzlichen Kopplungen mit den drei Protonen des Vinylfragments in ein nicht mehr zu analysierendes Multiplett aufgespalten ist. Durch die chemische Verschiebung der Vinyl-Protonen von **8a** kann gezeigt werden, dass die C=C-Bindung nicht am Titan komplexiert vorliegt. Im Gegensatz dazu müssten – wie bei $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ [47] oder bei verschiedenen Eisenvinylverbindungen [48] – deutliche Unterschiede in der Lage der Vinyl-Protonen erkennbar sein. Auch Titan-4-Alkenyl-Komplexe zeigen keine Komplexierung am Metall [49].

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten^a der Komplexe 2-8

Komplex	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{Ti}-\text{C}_\alpha\text{R}^=)$ ($J(\text{H},\text{H})$ in Hz)	$\delta(=\text{C}_\beta\text{R}^=)$ ($J(\text{H},\text{H})$ in Hz)	$\delta(\text{C}_\gamma\text{R}^1\text{R}^2)$ ($J(\text{H},\text{H})$ in Hz)
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)^b$ (2)	5.72	R = Me 1.71	-	-
$\text{Cp}_2\text{Ti}[\overline{\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}}]^c$ (3a)	6.37	R = H 8.02(d) (9.2)	R = H 5.60(d)[9.2]	-
$\text{Cp}_2\text{Ti}[\overline{\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{O}}]^d$ (3b)	6.34	R = Me 1.69	R = Me 1.57	-
$\text{Cp}_2\text{Ti}[\overline{\text{HC}=\text{CHC}(\text{Me}_2)\text{O}}]$ (4a)	6.18	R = H 6.46(d)(8.3)	R = H 5.50(d)[8.3]	R ¹ = R ² = Me 1.22
$\text{Cp}_2\text{Ti}[\overline{\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{Me}_2)\text{O}}]$ (4b)	6.18	R = Me 1.53	R = Me 1.27	R ¹ = R ² = Me 1.19
$\text{Cp}_2\text{Ti}[\overline{\text{HC}=\text{CHCHMeO}}]$ (5a)	6.19	R = H 6.56(dd)(8.5/2.2)	R = H 5.49(dd)[8.5/1.5]	R ¹ = H 4.82(q,d)(6.6/2.2/1.5); R ² = Me 1.05(d)(6.6)
$\text{Cp}_2\text{Ti}[\overline{\text{MeC}=\text{CMeCHMeO}}]$ (5b)	6.18	R = Me 1.55	R = Me 1.22	R ¹ = H 4.53(q)(6.3); R ² = Me 1.04(d)(6.3)
$\text{Cp}_2\text{Ti}[\overline{\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2}]$ (6a)	6.26	R = H 5.49(d,t)(10.7/1.2)	R = H: 5.26(d,t,t) (10.7/3.0/0.9)	R ¹ = R ² = H 2.27(t,d,d)(6.6/3.0/1.2) Ti-CH ₂ 1.30(t,d)(6.6/0.9)
$\text{Cp}_2\text{Ti}[\overline{\text{MeC}=\text{CMeCH}_2\text{CH}_2}]$ (6b)	6.20	R = Me 1.10	R = Me 1.00	R ¹ = R ² = H 2.07(t,br)(7.0) Ti-CH ₂ 1.39(t)(7.0)
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2\mu\text{-O}$ (8a)	6.25	Ti-CH ₂ 1.60(m) ^e	-CH ₂ - 2.16(m) /	-CH= 5.62(d,d,t)(17.1/10.0/6.6) =CH ₂ 4.82(d,d,t)(17.1/2.1/1.5); 4.74(d,d,t)(10.0/2.1/1.1)

^a In CDCl₃, bei -20 °C, δ (ppm), rel. CHCl₃, (δ 7.24 ppm), d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett, br = breit. ^b In Toluol-d₈, bei -20 °C, δ (ppm), rel. δ 2.09 ppm. ^c IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1666 cm⁻¹ (in Toluol). ^d IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1658 cm⁻¹ (in Toluol). ^e Halbspektrum (AA'-Teil) eines AA'BB'-Spinsystems mit den berechneten Kopplungen 14.0, 11.9 und 4.4 Hz (vgl. [46]). / Komplexer BB'-Teil mit den Kopplungen 11.9, 9.7, 6.6, 4.4, 1.5 und 1.1 Hz.

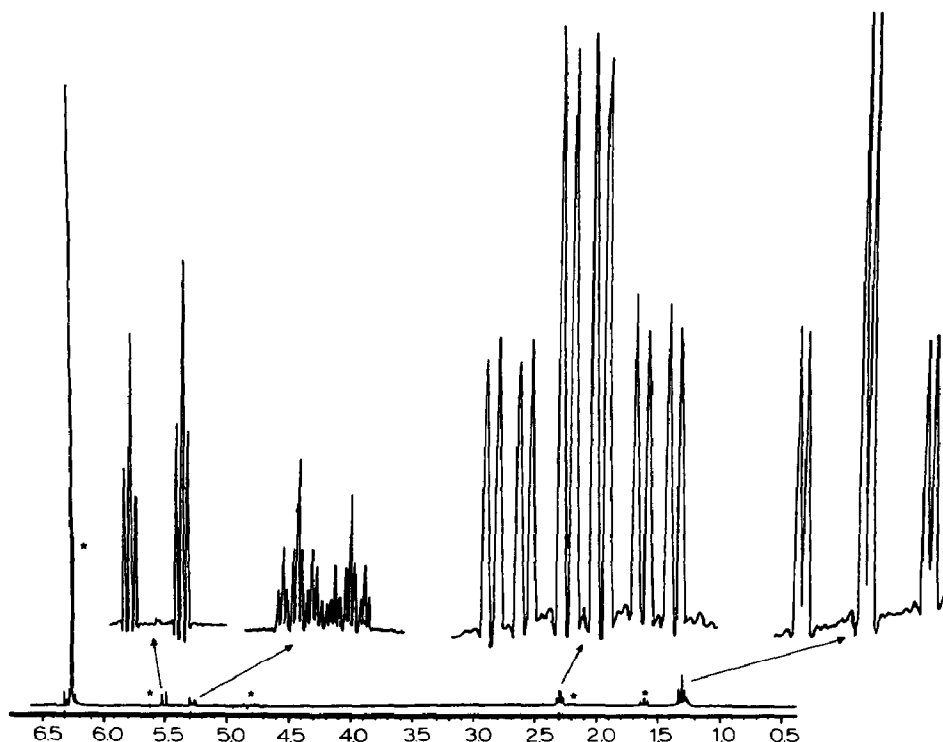


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)$ (**6a**); \star : Signale für $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2\mu\text{-O}$ (**8a**).

Computer-Analysen mit Hilfe des LAOCOON-Verfahrens bestätigen die komplexen Signalmuster von **6a** und **8a**.

^{13}C -NMR-Spektren

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** findet man für den 2-Butin-Liganden erwartungsgemäß je ein Signal für die beiden Acetylenkohlenstoffatome und Methylgruppen (vgl. Tab. 2): Die Alkinkohlenstoffatome bei 185.7 ppm liegen in einem Bereich, der für alkinische 4-Elektronenliganden typisch ist [13]. Ähnliche Alkin-C-Signale werden auch bei $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ [11] sowie den beiden Diphenylacetylen-Komplexen $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ [11] und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ [12] beobachtet.

Die beiden Kohlenstoffatome C_α und C_β des Alkenylfragments der Metallacyclen **3–6** unterscheiden sich deutlich in ihrer chemischen Verschiebung. Im Gegensatz zum metallständigen C-Atom ist dasjenige in der β -Position deutlich hochfeldverschoben.

In den Komplexen **3a** und **3b** ist die Tieffeldverschiebung des C_α -Atoms relativ stark ausgeprägt, was auf eine mögliche Resonanzstruktur **B** hinweist.

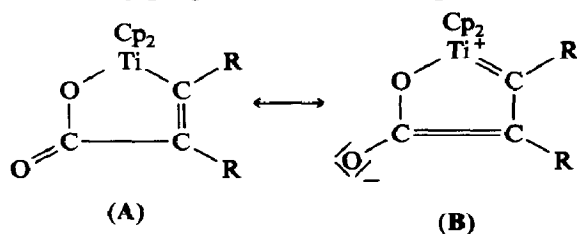


Tabelle 2
 ^{13}C -NMR-Daten ^a der Komplex 2-8

Komplex	$\delta(\text{Cp})$ ($J(\text{C},\text{H})$ in Hz)	$\delta(\text{Ti}-\text{C}_\alpha\text{R}=\)$ ($J(\text{C},\text{H})$ in Hz)	$\delta(=\text{C}_\beta\text{R}-)$ ($J(\text{C},\text{H})$ in Hz)	$\delta(\text{C}_\gamma)$ ($J(\text{C},\text{H})$ in Hz)	$\delta(\text{Me})$ ($J(\text{C},\text{H})$ in Hz)
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)^b$	112.9	185.9	-	-	-
(2)		Me: 27.3			
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{O})$	117.4	218.0	133.5	166.1	-
(3a)					
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{O})\text{O})$	117.2	221.1	135.8	166.2	-
(3b)		Me: 15.0	Me: 23.1		
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}=\text{CHC}(\text{Me}_2)\text{O})$	114.8	183.8	148.5	87.2	27.7
(4a)					
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{Me}_2)\text{O})$	114.6 (173.3/6.1)	185.6	148.1	87.8	26.6(124.5/3.7)
(4b)		Me: 15.6(124.5)	Me: 21.9(124.5)		
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}=\text{CHC}(\text{HMe})\text{O})$	114.8/114.2	186.4	144.7	81.7	22.4
(5a)					
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeC}=\text{CMeC}(\text{HMe})\text{O})$	114.9/114.1 (172.1)/(173.3)	187.2	144.9	82.7(137.9)	21.4(124.5/4.0)
(5b)		Me: 15.2(124.5)	Me: 22.1(124.5)		
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)$	114.3	190.4	130.7	36.1	Ti-CH ₂ : 57.7
(6a)					
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeC}=\text{CMeCH}_2\text{CH}_2)$	112.6 (173.3/6.1)	187.3	130.1	38.0	Ti-CH ₂ : 56.8 (126.9/5.0)
(6b)		Me: 17.9(123.3)	Me: 20.1(123.3)	(120.8/4.0)	
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2\mu\text{-O}$	115.8	Ti-CH ₂ : 69.8	-CH ₂ -: 41.3	-CH=: 142.4	=CH ₂ : 111.7
(8a)					

^a In CDCl_3 , bei -20°C , $\delta(\text{ppm})$, rel. δ 77.0 ppm. ^b In Toluol-*d*₆, bei -20°C , $\delta(\text{ppm})$, rel. δ 20.4 ppm.

Kürzlich dargestellte Vinylcarben-Komplexe des Titanocens [50] zeigen zwar eine deutlich grössere Tieffeldverschiebung des C_α -Atoms ($\delta \approx 285$ ppm), doch liegen in diesen Komplexen andere Bindungsverhältnisse vor.

In den Komplexen **6** und **8a** sind die metallständigen Methylengruppen stärker abgeschirmt als ihr direkter Nachbar [51]. Allgemein zeigt sich in den Metallacyclo-2-penten-Komplexen, dass die beiden an das Metall gebundenen C-Atome (z. B. **6a**: δ 190.4 und 57.7 ppm) gegenüber ihren direkten Nachbarn (**6a**: δ 130.7 und 36.1 ppm) deutlich tieffeldverschoben sind (vgl. [38]).

Die Zuordnung der Methylgruppen in den dimethyl-substituierten Metallacyclen erfolgt durch Vergleich mit den ^{13}C -NOE-Spektren der Alkenylkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CMe}=\text{CHMe})(\text{OR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) [**2b**], in denen die an C_β gebundenen Methylgruppen eine zusätzliche $^2J(\text{C,H})$ -Kopplung aufweisen.

Die Verbindungen **5** weisen ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom (C_γ) auf. Während im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Cp-Signal zu erkennen ist, beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei verschiedene Cp-Signale. Auch der analoge Komplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{HMe})\text{O}]$ [**11**] zeigt zwei C_5Me_5 -Signale.

Experimenteller Teil

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden routinemässig unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und frisch destilliert. Zur Aufnahme der IR-Spektren stand das Spektrometer Perkin Elmer 983 G zur Verfügung. Die NMR-Spektren wurden an den Geräten Jeol FX 90Q bzw. Bruker AC 300 aufgenommen, die Massenspektren mit dem Instrument Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle IXB). $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ [**1**] und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO}_2)(\text{PMe}_3)$ [**14**] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$ (**2**)

0.33 g (1 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ werden in ca 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit 78.3 μl (1 mmol) 2-Butin umgesetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich eine gelbgrünliche Lösung, die **2** nahezu quantitativ enthält. Diese Lösung wird für die Reaktion mit anderen Substraten sofort weiterverwendet. Zur Isolierung von **2** wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels wird **2** als Feststoff erhalten, der sich allerdings bei Raumtemperatur langsam zersetzt. In Lösung liegt **2** nahezu quantitativ vor; vom isolierten Komplex beträgt die Ausbeute ca 85%.

Darstellung der Metallacyclen **3–6**

Allgemeine Vorschrift. 0.33 g (1 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ werden in ca 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge des Alkins (22.4 ml C_2H_2 bzw. 78.3 μl C_2Me_2) umgesetzt. Es bildet sich im Falle von **1** eine dunkelblau-violette, im Falle von **2** eine gelbgrüne Lösung. Zu diesen Lösungen wird die äquimolare Menge Aceton oder Acetaldehyd gegeben, während die Gase Kohlendioxid und Ethylen im Überschuss zugegeben werden. Die jeweilige Reaktionslösung wird ca 15 bis 30 lang min gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand wird mit Pentan (**4–6**) oder einem Pentan/Toluol-Gemisch (**3**) extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, wobei die

Verbindungen 3–6 in nahezu reiner Form zurückbleiben. Zur Feinreinigung können die etwas eingengten Extraktionslösungen auf eine Chromatographiersäule, die mit ca. 1–2 cm nicht ausgeheiztem Kieselgel beschichtet ist, gegeben werden. Mit Toluol werden 6, mit Tetrahydrofuran 3–5 in reiner Form, allerdings mit grossen Ausbeuteverlusten, von der Säule gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Die Ausbeuten von 3–6 betragen 60–80%. Von 5a und 6a wurden Elementaranalysen durchgeführt.

3a: $C_{13}H_{12}O_2Ti$ (248.12); MS: $m/e = 248 (M^+)$.

5a: Gef.: C, 67.50; H, 6.58. $C_{14}H_{16}OTi$ (248.16) ber.: C, 67.76; H, 6.50%.

6a: Gef.: C, 72.21; H, 6.90. $C_{14}H_{16}Ti$ (232.16) ber.: C, 72.43; H, 6.95%.

6b: $C_{16}H_{20}Ti$ (260.21); MS: $m/e = 260 (M^+)$.

Reaktion von $Cp_2Ti(CO_2)(PMe_3)$ (7) mit Acetylen

0.3 g (1 mmol) $Cp_2Ti(CO_2)(PMe_3)$ werden in ca 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 22.4 ml (1 mmol) C_2H_2 umgesetzt. Die Reaktionslösung wird ca 1 h lang gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit einem Pentan/Toluol-Gemisch extrahiert. Die Lösung wird im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Ausbeute von 7: 70%.

Darstellung von $[Cp_2Ti(CH_2CH_2CH=CH_2)]_2\mu-O$ (8a)

Eine Lösung von 0.23 g (1 mmol) $Cp_2Ti[HC=CHCH_2CH_2]$ (6a) in ca 30 ml Chloroform wird mit einem Tropfen destilliertem Wasser versetzt und bei Raumtemperatur ca 1 h lang gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt 8a in reiner Form. Ausbeute: quantitativ. Von 8a wurde eine Elementaranalyse durchgeführt:

8a: Gef.: C, 69.61; H, 6.99. $C_{28}H_{34}OTi_2$ (482.34) ber.: C, 69.72; H, 7.11%.

Dank

Wir danken Herrn Prof. B. Wrackmeyer und Herrn S. Frank für hilfreiche Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 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.
- 2 (a) H.G. Alt, G.S. Herrmann und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C50; (b) G.S. Herrmann, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- 3 H.G. Alt, G.S. Herrmann, M.D. Rausch und D.T. Mallin, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C53.
- 4 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 394.
- 5 B. Demerseman und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1394.
- 6 B. Demerseman, P. Le Coupanec und P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) C35.
- 7 H.G. Alt, K.-H. Schwind, M.D. Rausch und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C7.
- 8 G. Fachinetti und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 66; G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und M. Mellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1398.
- 9 B.H. Edwards, R.D. Rogers, D.J. Sikora, J.L. Atwood und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 416.
- 10 B. Demerseman und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 665.

- 11 S.A. Cohen und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 4 (1985) 1006.
- 12 V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 77.
- 13 J.L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, 29 (1989) 1.
- 14 H.G. Alt, K.-H. Schwind und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) C9.
- 15 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, p. 413.
- 16 J. Dvorak, R.J. O'Brien und W. Santo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 411.
- 17 M.E. Vol'pin, V.B. Shur, R.V. Kudryavtsev und L.A. Prodayko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1038.
- 18 V.B. Shur, E.G. Berkovich, M.E. Vol'pin, B. Lorenz und M. Vahren, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C36.
- 19 I.S. Kolomnikov, T.S. Lobeeva, V.V. Gorbachevskaya, G.G. Aleksandrov, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 972.
- 20 V.B. Shur, E.G. Berkovitch, L.B. Vasiljeva, R.V. Kudryavtsev und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 78 (1974) 127.
- 21 M.E. Vol'pin, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 607.
- 22 H. Masai, K. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41 (1968) 750.
- 23 J. Mattia, M.B. Humphrey, R.D. Rogers, J.L. Atwood und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3257.
- 24 M.D. Rausch und E.A. Mintz, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 65.
- 25 J. Mattia, D.J. Sikora, D.W. Macomber, M.D. Rausch, J.P. Hickey, G.D. Friesen und L.J. Todd, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 441.
- 26 M.E. Vol'pin, V.A. Dubovitskii und O.V. Nogina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 151 (1963) 1100.
- 27 M. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39 (1966) 1178.
- 28 G.W. Watt und F.O. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 826.
- 29 H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5936.
- 30 J.L. Atwood, W.E. Hunter, H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2454.
- 31 M.D. Rausch, W.H. Boon und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 299.
- 32 M.D. Rausch, W.H. Boon und E.A. Mintz, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 81.
- 33 V.B. Shur, V.V. Burlakov, A.I. Yanovsky, P.V. Petrovsky, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 51.
- 34 E. Samuel, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 325.
- 35 K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi und H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1145.
- 36 S.A. Rao und M. Periasamy, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 125.
- 37 G. Erker und K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3659; *Organometallics*, 1 (1982) 1246.
- 38 C. McDade und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 281.
- 39 E. Negishi, S.J. Holmes, J.M. Tour und J.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2568; E. Negishi, F.E. Cederbaum und T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 2829; T. Takahashi, D.R. Swanson und E. Negishi, *Chem. Lett.*, (1987) 623.
- 40 S.L. Buchwald, R.T. Lum und J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7441; S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2544.
- 41 G. Erker, U. Dorf und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 7 (1988) 138.
- 42 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1988) C15.
- 43 Y. Wakatsuki, K. Aoki und H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5284; *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1123 und darin enthaltene Zitate.
- 44 F.N. Tebbe, G.W. Parshall und G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3611; F.N. Tebbe, G.W. Parshall und D.W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5074; F.N. Tebbe und R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6151.
- 45 G. Burkhardt und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147.
- 46 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1983 (2. Auflage).
- 47 H. Lehmkuhl und T. Keil, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) C38.
- 48 C.P. Casey, S.R. Marder, R.E. Colborn und P.A. Goodson, *Organometallics*, 5 (1986) 199 und darin enthaltene Zitate.
- 49 H. Lehmkuhl, Y.-L. Tsien, E. Janssen und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2426.
- 50 P. Binger, P. Müller, R. Benn und R. Mynott, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 610.
- 51 S.J. McLain, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4558.