

Journal of Organometallic Chemistry, 405 (1991) 201–205
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21339

Einfache Synthese und Reaktionen von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)methyl(alkoxi)- und -(acyloxi)titan(IV)-Komplexen

Rainer Schobert *

*Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42,
 W-8520 Erlangen (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. August 1990)

Abstract

The synthesis of Bis(η^5 -cyclopentadienyl)methyl(alkoxi)- and -(acyloxi)titan(IV) from the corresponding alcohols and carboxylic acids respectively, by mild partial alcoholysis of dimethyltitanocene is described. In a similar way Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(alkoxi)(acyloxi)titan(IV) and Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-derivatives are accessible as well. The product complexes gain a certain importance for masking alcohols against strong bases and as valuable intermediates for the dehydration of the underlying alcohols to the corresponding olefins. The latter reaction shows regio- and *E*-stereoselectivity to a certain extent.

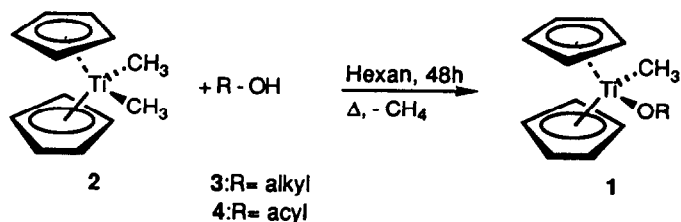
Zusammenfassung

Die Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)methyl(alkoxi)- und -(acyloxi)titan(IV)-Komplexen aus den entsprechenden Alkoholen bzw. Carbonsäuren gelingt unter milden Bedingungen durch partielle Alkoholyse von Dimethyltitanocen. Auch gemischte Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(alkoxi)(acyloxi)titan(IV)-Komplexe und Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-Derivate sind nach dieser Methode zugänglich. Die Produktkomplexe besitzen präparative Bedeutung als basenstabile Maskierungsform für Alkohole sowie als wertvolle Zwischenverbindung für die Dehydratisierung der zugrunde liegenden Alkohole zu den entsprechenden Olefinen, wobei sowohl bedingte Regio- wie *E*-Stereoselektivität beobachtet werden.

Einleitung

Die bisher bekannten Bis(η^5 -cyclopentadienyl)methyl(alkoxi)titan(IV)-Komplexe **1** (R = Alkyl) wurden entweder durch Substitution aus Chloromethyltitanocen und dem entsprechenden Alkoholat [1] oder aus Chloroalkoxittitanocen und der betreffenden Alkyllithiumverbindung [2,3] dargestellt. Sie sind vor allem auf ihre Eignung als nucleophile Methylierungsagentien hin, meist in chiraler Form, untersucht

* Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, Imperial College London SW7 2AZ, UK.



Schema 1

worden, jedoch mit nur geringem Erfolg. Weitere Untersuchungen ihrer Chemie wurden daraufhin nicht betrieben. Im folgenden soll sowohl über eine einfache Darstellungsmethode für die Komplexe 1 als auch ihre Thermolyse zu Alkenen berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Eine einfache und unter milden Bedingungen verlaufende Synthese von 1 wurde im gelinden Erhitzen äquimolarer Mengen Dimethyltitanocens 2 [4] und des entsprechenden Alkohols 3 bzw. der Säure 4 in Hexan, wie in Schema 1 und in Tabelle 1 an verschiedenen Beispielen gezeigt, gefunden. Die unter Methanentwicklung verlaufende Reaktion [5] führt in hohen Ausbeuten zu sehr sauberen Produkten, Bis(alkoxy)- bzw. Bis(acyloxy)titanocene wurden in keinem Fall gefunden.

Das von Doyle [6] beschriebene Quadratsäureaddukt 5 läßt sich nach derselben Methode nunmehr direkt aus Quadratsäure und 2 darstellen (0.5 h, r.t., THF), das neue Decamethyltitanocenderivat 6 gar quantitativ ($Cp^*_2TiMe_2$ 2a [7], 10 min, r.t., THF). Auch gemischte Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(alkoxy)(acyloxy)titan(IV)-Komplexe, wie etwa 7 lassen sich durch stufenweisen Ersatz beider Methylgruppen—erst durch Alkoxy-, dann durch Acyloxy- funktionen—aus 2 bequem darstellen.

Erhitzt man Lösungen von 1 (R = Alkyl) mehrere Stunden in Toluol oder Xylol so tritt Thermolyse unter Methanentwicklung und Bildung polymerer Titanocene-oxide sowie der entsprechenden Alkene 8 ein, sofern alkyliche β -Wasserstoffatome

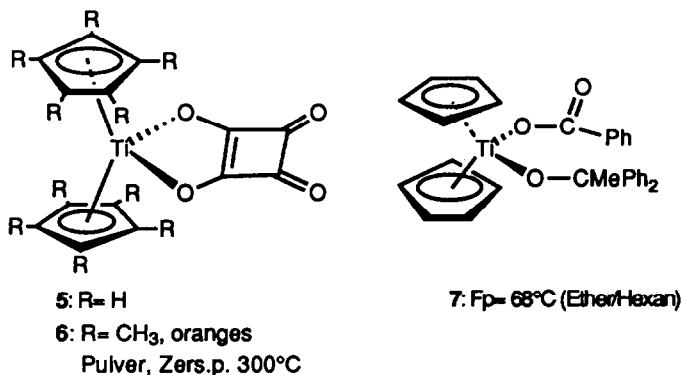
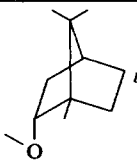
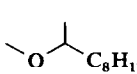
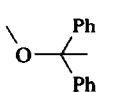
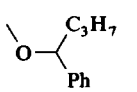
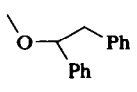
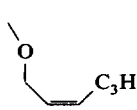
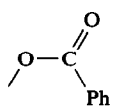
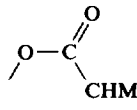


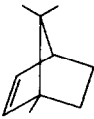
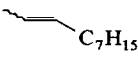

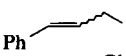
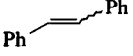
Tabelle 1. Bis(cyclopentadienyl)alkoxi- und -acyloximethyltitan(IV) **1** durch Alkohololyse von **2**

I	-OR	Ausbeute in % ^a	Fp in °C Kp in °C/ Torr (Kugelrohr)	¹ H NMR (400 MHz, C ₆ D ₆) ^c	¹³ C NMR (100.4 MHz, C ₆ D ₆) ^c		
					δ(Ti-CH ₃)	δ(OC)	δ(C ₅ H ₅)
a		92	83 (Pentan) gelbe Kr.	0.72 (s, 3H), 0.78 (s, 3H), 0.80 (s, 3H), 0.84 (s, 3H), 0.75–0.86 (m, 1H), 1.12–1.17 (m, 2H), 1.53 (t, 1H, J = 4.4 Hz), 1.67–1.71 (m, 1H), 1.86–1.92 (m, 1H), 2.10–2.17 (m, 1H), 4.44 (dd, 1H, J = 3.0, 9.0 Hz), 5.63 (s, 5H), 5.64 (s, 5H).	31.9	93.7	111.6 111.7
b		86	85/0.005 gelbes Öl	0.85 (s, 3H), 0.95–1.25 (m, 6H), 1.30–1.68 (m, 14H), 4.15–4.40 (m, 1H), 5.72 (s, 10H).	31.5	92.0	111.8
c		88	127 (Hexan) gelbe Kr.	0.96 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 5.56 (s, 10H), 7.04–7.26 (m, 10H).	31.3	88.6	112.2
d		85	125/0.004 gelbes Öl	0.70 (s, 3H), 0.86 (t, 3H, J = 7.3 Hz), 1.13–1.30 (m, 2H), 1.43–1.69 (m, 2H), 5.04 (t, 1H, J = 5.9 Hz), 5.59 (s, 5H), 5.65 (s, 5H), 7.05–7.24 (m, 5H).	33.4	89.7	111.8 112.1
e		89	81 (Pentan) gelbe Kr.	0.58 (s, 3H), 2.75 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 5.24 (t, 1H, J = 6.5 Hz), 5.56 (s, 5H), 5.57 (s, 5H), 6.97–7.20 (m, 10H).	34.3	91.3	112.1
f		80	95/0.05 gelbes Öl	0.80 (s, 3H), 0.88 (t, 3H, J = 7.5 Hz), 1.20–1.45 (m, 2H), 1.95–2.15 (m, 2H), 4.70 (dd, 2H, J = 5.0, 1.5 Hz), 5.60–5.85 (m, 2H), 5.76 (s, 10H).	32.0	88.4	112.0
g		86	69 (Tol/Hex) gelbe Kr.	0.80 (s, 3H), 5.71 (s, 10H), 6.85–7.10 (m, 3H), 7.60–7.95 (m, 2H).	18.1	167.2	114.4
h		84	87 (Tol/Hex) gelbe Kr.	0.81 (s, 3H), 1.46 (d, 3H, J = 7.0 Hz), 3.44 (qua, 1H, J = 7.0 Hz), 5.58 (s, 5H), 5.68 (s, 5H), 7.06–7.29 (m, 5H).	18.6	177.1	114.2

^a Für **4a–h** liegen korrekte Elementaranalysen vor. ^b $[\alpha]_D^{25} = -72^\circ$ (Hexan, c = 1.00). ^c δ in ppm.

Tabelle 2

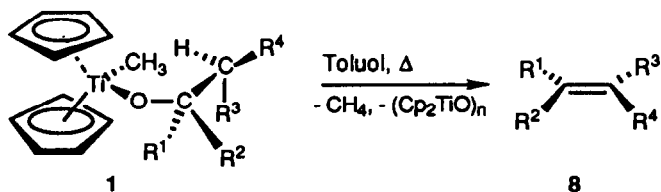
Olefine **8** durch Thermolyse von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)alkoximethyltitan(IV) **1**

Eduktkomplex 1	Olefin 8	Ausbeute in %	<i>E/Z</i> ^a
a		76	
b		71	85/15
c		80	
d		76	88/12
e		82	96/4

^a Gaschromatographisch bestimmt.

im Alkoxirest vorhanden sind. Vinylische H-Atome in Allyloxiresten lassen sich dagegen nicht abstrahieren, wie die thermische Stabilität von **1f** zeigt. Die Reaktion, für die ein sechsgliedriger cyclischer Übergangszustand, sowie homolytische Bindungsspaltungen angenommen werden können [8,9], besitzt bedingte Regiospezifität, da tertiäre β -Wasserstoffatome vor sekundären, und diese vor primären abstrahiert werden. Ist geometrische Isomerie möglich, so überwiegt die Bildung des thermodynamisch günstigeren *E*-Olefins deutlich, wie Tabelle 2 zeigt. Für eine präparative Darstellung der Alkene **8** ist die Isolierung von **1** nicht nötig, vielmehr können äquimolare Mengen von **2** und Alkohol **3** direkt in Toluol (oder Xylol) erhitzt werden.

Die Thermolyse der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(acyloxi)methyltitan(IV)-Komplexe **1g** und **1h** führt dagegen nicht zum erwarteten Keten, sondern zu Dimeren der entsprechenden Alkylradikale (50% 2,3-Diphenylbutan sowie 5% Styrol im Falle von **1h**; 60% Biphenyl im Falle von **1g**). Inwiefern diese Reaktion generelle präparative Bedeutung besitzt, ist derzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen. Der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(alkoxi)(acyloxi)titan(IV)-Komplex **7** zersetzt sich beim Erhitzen in Xylol langsam unter Bildung undefinierbarer Produktgemische; der erwartete Benzoesäure-(1,1-diphenyl)ethylester konnte darin nur in Spuren nachgewiesen werden. Nicht unerwähnt bleiben soll die Eignung des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-methyltitan(IV)-Restes als Schutzgruppe für Alkohole, da die Alkoxikomplexe **1**



Schema 2

selbst bei Raumtemperatur stabil gegen starke Basen wie $n\text{-BuLi}$ sind, ihre Synthese, wie gezeigt einfach und in hoher Ausbeute erfolgt, wobei viele andere funktionelle Gruppen toleriert werden, und die Rückgewinnung der Alkohole durch verdünnte Säuren oder Chromatographie an feuchtem Kieselgel erfolgen kann.

Experimenteller Teil

Dimethyltitanocen **2** [4] sowie Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dimethyltitan **2a** [7] wurden nach den angegebenen Originalvorschriften dargestellt, umkristallisiert und als gesättigte Lösungen in Hexan unter Argonatmosphäre und Lichtausschluß bei -20°C aufbewahrt. Die verwendeten Alkohole, Carbonsäuren sowie Quadratsäure waren handelsübliche Präparate, die vor Gebrauch nicht weiter gereinigt wurden.

1: 2.0 g (10 mmol) Dimethyltitanocen **2** und 10 mmol Alkohol **3** bzw. Säure **4** werden unter Argonatmosphäre in ca. 100 mL trockenem Hexan gelöst und 48 h am gelinden Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird sodann im Vakuum abgedampft und der Rückstand umkristallisiert oder einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Die Komplexe **1a–f** lassen sich auch durch Säulenchromatographie reinigen (Aluminiumoxid III, neutral; Hexan–Ether 5 : 1).

6: Eine Lösung von 3.4 g (10 mmol) Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dimethyltitan **2a** in ca. 100 mL trockenem THF wird unter Argonatmosphäre mit 1.1 g (10 mmol) Quadratsäure versetzt und 10 min heftig gerührt, wobei sich **6** als orangefarbenes Pulver abscheidet, welches abfiltriert, gründlich mit THF gewaschen und sodann im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 4.2 g (99%); Zersp. 300°C .

8: 10 mmol Bis(cyclopentadienyl)(alkoxi)methyltitan(IV) **1** werden in ca. 150 mL wasserfreiem Toluol gelöst und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß etwa 6 h am Rückfluß erhitzt (DC-Kontrolle). Sodann wird das Solvens abdestilliert, der Rückstand mit Ether ausgezogen, der Extrakt über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und das Eluat schließlich destillativ oder durch Chromatographie (Kieselgel 60, Ether–Hexan 1 : 1) gereinigt.

Literatur

- 1 J. Leblanc und C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 35.
- 2 (a) Y. Liu und S. Chen, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 3 (1982) 495–501. (b) J. Westermann, Dissertation Univ. Marburg 1982.
- 3 Für weitere Synthesen ähnlicher Systeme vgl.: (a) S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 654; (b) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1921; (c) C.P. Gibson, G. Dabbagh und S.H. Bertz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 603.
- 4 K. Clauss und H. Bestian, *Liebigs Ann. Chem.*, 654 (1962) 8.
- 5 Zur Alkoholyse homoleptischer Tetraalkyltitankomplexe vgl.: E.M. Meyer und A. Jacot-Guillardmod, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 898.
- 6 G. Doyle und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2484.
- 7 J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell und H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1219.
- 8 Zur homolytischen Bindungsspaltung vgl.: (a) D.J. Cardin, J.M. Kelly, G.A. Lawless und R.J. Trautmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 228; (b) E. Samuel, P. Maillard und C. Gianolt, *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) 289.
- 9 Zur intramolekularen Methanabspaltung vgl.: (a) M.D. Rausch, W.H. Boon und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 299; (b) G.J. Erskine, D.A. Wilson und J.D. Mc Cowan, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 119.