

Journal of Organometallic Chemistry, 424 (1992) 301–306
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22274

Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)dichloro-s-alkoxititan(IV)-Komplexen. Eine Bestandsaufnahme der Reaktion von Titanocendichlorid mit Alkoholen

Udo Höhle und Rainer Schobert *

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

(Eingegangen den 30. Juli 1991)

Abstract

The synthesis of (η^5 -cyclopentadienyl)dichloro-s-alkoxititan(IV) from the corresponding alcohols and titanocene dichloride proceeds under mild conditions by substitution of one Cp ligand in the presence of triethylamine. This procedure is also applicable to chiral 1,4-t,t-diols, thus avoiding the use of the rather expensive η^5 -cyclopentadienyltrichlorotitan(IV) as a starting material. The title compounds furnish the corresponding olefins by elimination of hydrogen chloride under mild conditions. The reactions of other classes of alcohols and phenols with titanocene dichloride are also investigated.

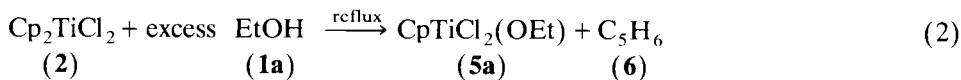
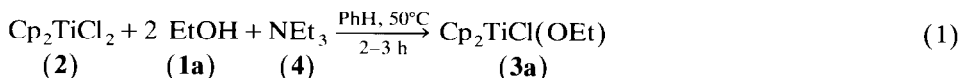
Zusammenfassung

Die Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)dichloro-s-alkoxititan(IV)-Komplexen aus den entsprechenden Alkoholen und Titanocendichlorid gelingt unter milden Bedingungen durch Substitution eines Cp-Liganden in Gegenwart von Triethylamin. Dieses effiziente Verfahren, das den direkten Einsatz des sehr teuren Cyclopentadienyltrichlorotitan(IV) umgeht, ist ebenso anwendbar auf, auch chirale, 1,4-t,t-Diole. Die Titelkomplexe liefern durch milde Eliminierung von Chlorwasserstoff die entsprechenden Olefine. Das Verhalten anderer Alkohol- und Phenolklassen gegenüber Titanocendichlorid wird ebenfalls untersucht.

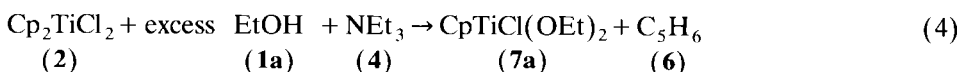
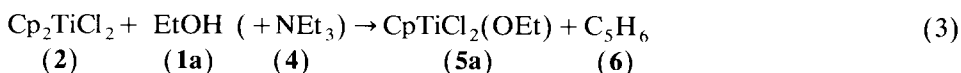
Einleitung

Die wenigen bisher veröffentlichten Befunde zur Reaktion von Alkoholen **1** mit Titanocendichlorid (**2**) sind widersprüchlich, meist auf die einfachsten primären Alkohole beschränkt und jedenfalls weit von einer synthetischen Anwendung entfernt. Nesmejanov [1] beschreibt die Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chloroethoxititan(IV) (**3a**) aus **2** und Ethanol (**1a**) in Gegenwart von Triethylamin (**4**) in benzolischer Lösung (Gl. 1). Wenig später berichtet derselbe Autor [2,3]

über eine Verdrängung von C_5H_6 (**6**) durch überschüssiges **1a** in Abwesenheit von **4** (Gl. 2):



Dagegen findet Bharara [4] ausschließlich die Produkte **5** und **7** einer Substitution des Cp-Liganden, auch bei Abwesenheit des Amins **4**. Das Verhältnis Alkohol/Titanocendichlorid bestimmt das sich bildende Produkt (Gl. 3 und 4):



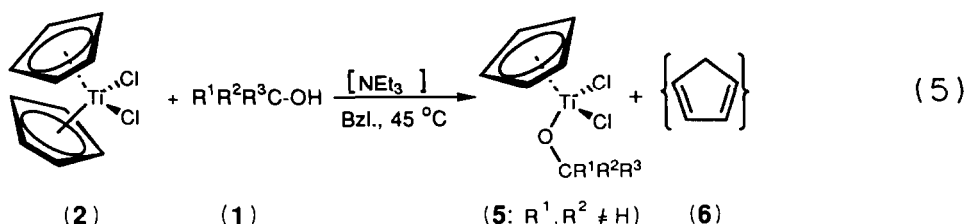
Solche thermischen Verdrängungen eines Cp-Liganden in **2** sind sehr selten. Die Spaltung durch Amine, die eine Erniedrigung der Haptizität auf 3 bewirken [5] und die Reaktion von **2** mit $TiCl_4$ unter Bildung von Cyclopentadienyltrichlorotitan(IV) [6] sind die wichtigsten Beispiele. Brubaker [7] konnte einen Cp-Liganden in **2** unter photochemischen Bedingungen durch Methylat aus Methanol (**1b**) substituieren und führt nach seinen eingehenden Studien alle Alkoholysen von **2** ohne Aminzusatz auf solche photochemischen Reaktionswege zurück.

Ergebnisse und Diskussion

Unsere Untersuchungen mit primären Alkoholen bestätigen nun im wesentlichen Brubakers Annahme. So ist **2** resistent gegen mehrstündiges Erhitzen in Methanol und Ethanol im Dunkeln; auch länger-kettige Alkohole **1** im Überschuß reagieren beim Erhitzen in Benzol unter Lichtausschluß nicht mit **2**. Bei Anwesenheit von Triethylamin **4** tritt in inerten Solventien wie Benzol eine rasche Reaktion mit **1a** oder **1b** ein, wobei stets Mischungen von Biscyclopentadienyl- und Monocyclopentadienylkomplexen in insgesamt schlechten Ausbeuten anfallen. Ein Überschuß an **1** hat dabei keinen Einfluß auf deren relatives Verhältnis, begünstigt aber die Bildung von **7** gegenüber **5**. Mit steigender Kettenlänge sinkt die Reaktivität primärer Alkohole merklich; bei verlängerter Reaktionszeit bilden sich dann durch baseninduzierte β -Eliminierung Olefine und andere Zersetzungsprodukte. Somit ist eine präparative Bedeutung der Reaktion primärer Alkohole mit **2** nicht zu erkennen.

Ein wesentlich klareres Bild bietet die Reaktion von **2** mit sekundären Alkoholen (Bisalkyl-, Alkylaryl- und Bisarylcarbinolen). Durch mehrstündiges Erhitzen benzolischer Lösungen von **2**, **4** und sekundärem Alkohol **1** auf 45–50°C entstehen unter vollständiger Verdrängung eines Cp-Liganden ausschließlich und in guten Ausbeuten die entsprechenden (η^5 -Cyclopentadienyl)dichloro-s-alkoxititan(IV)-Komplexe **5**. Bei Anwesenheit von Triethylamin (**4**) in nur katalytischer Menge unterbleibt die Reaktion vollständig; liegt **4** in stöchiometrischer Menge vor, werden die besten Ausbeuten an **5** erzielt, obwohl **4** nur in dem geringen Ausmaße

zum Hydrochlorid abreagiert, in dem es durch β -Eliminierung aus **5** das entsprechende Olefin bildet (unter den üblichen Reaktionsbedingungen $< 5\%$). Überstöchiometrische Mengen an **4** begünstigen die Zersetzung von **5** und senken dadurch die Ausbeute merklich. Offensichtlich reagieren selbst die durch NEt_3 -induzierte Haptizitätserniedrigung aktivierten Komplexe so langsam mit dem Alkohol **1**, daß ihre Konzentration, und damit die von **4**, für eine rasche Reaktion nach Gl. 5 hoch sein muß. Sekundäre Alkohole **1** sind dabei zwar nucleophiler, aber auch sterisch anspruchsvoller als primäre, was sich insgesamt in langsamerer Abreaktion und selektiver Verdrängung des voluminöseren Cp-Liganden vom Metall äußert. Tabelle 1 zeigt physikalische und spektroskopische Daten einiger sich gemäß Gl. 5 bildender Komplexe **5**. Die sich von Terpenalkoholen ableitenden Komplexe **5c**, **d**, **g** und **h** sind als potentielle chirale Induktorkomplexe für die enantioselektive Alkylierung von Carbonylverbindungen von besonderem Interesse. Bisher wurden lediglich Kohlehydratderivative in Monocyclopentadienyldichloroalkoxititan-Komplexen **5**—allerdings mit enttäuschenden Induktionsraten—zu diesem Zwecke eingeführt und näher untersucht [8].



Die Reaktion nach Gl. 5 verläuft ohne Racemisierung chiraler Liganden und ohne Angriff auf Carboxylfunktionen, wie die Synthese von **5g** und die Rückgewinnung von (*R*)-Pantolacton aus diesem durch Hydrolyse zeigt.

Tertiäre Alkohole reagieren wesentlich träger und in schlechterer Ausbeute als primäre und sekundäre, jedoch, wie die sekundären, ohne Bildung von Bis(cyclopentadienyl)titaniumkomplexen **3**; die unbefriedigenden Ausbeuten erklären sich durch merkliche Eliminierung der entsprechenden Olefine bei der notwendig verlängerten Einwirkung von Triethylamin. Tabelle 1 enthält zwei Beispiele, **5i** und **5k**. Von präparativem Wert ist die Reaktion jedoch in einigen wenigen Fällen, wo aufgrund des Chelateffekts bidentater Dirole annehmbare Ausbeuten erreicht werden. So läßt sich das von Duthaler [8,9] zur enantioselektiven Allylierung von Aldehyden erfolgreich verwendete [(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-bis(diphenylmethoxy)]cyclopentadienylchloro-titan (**8**) nunmehr aus dem Diol **9**, **4** und dem wohlfeilen **2** durch längeres Rühren in benzolischer oder besser Acetonitril-Lösung darstellen, wobei die unumgesetzten Edukte leicht sauber zurückgewonnen werden können (Gl. 6):

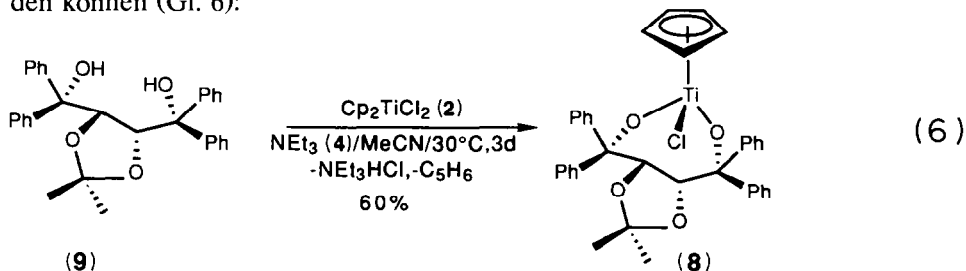


Tabelle 1

(η^5 -Cyclopentadienyl)dichloro(*s*-/*t*-alkoxy)titan(IV)-Komplexe (**5**) durch Alkohololyse von Titanocen-dichlorid (**2**) in Gegenwart von Triethylamin (**4**)

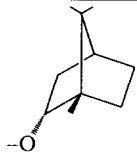
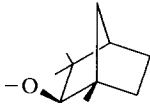
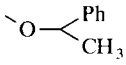
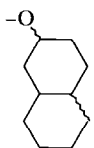

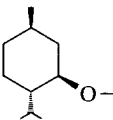
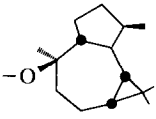

5	-OR	Ausbeute (%) ^a	Fp (°C) [α] _D ²⁵ (°)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)	¹³ C NMR (100.4 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
c		87	103 (Pentan) gelbe Kr. - 32 (<i>c</i> = 1.02 in THF)	0.85 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 1.25–1.37 (m, 3H), 1.68–1.75 (m, 2H), 2.12–2.17 (m, 1H), 2.36–2.44 (m, 1H), 5.10 (dd, 1H, <i>J</i> 6.7, 2.1 Hz), 6.70 (s, 5H)	13.8, 18.8, 19.9, 26.4, 28.0, 39.0, 45.0, 48.1, 53.0, 102.4, 118.9
d		88	123 (Hexan) gelbe Kr. - 25 (<i>c</i> = 1.04 in THF)	0.96 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.05–1.22 (m, 2H), 1.19 (s, 3H), 1.39–1.48 (m, 2H), 1.70–1.77 (m, 2H), 1.89–1.97 (m, 1H), 4.50 (d, 1H, <i>J</i> 0.8 Hz), 6.68 (s, 5H)	19.9, 21.5, 25.6, 26.0, 30.8, 40.7, 43.4, 48.1, 52.5, 110.5, 118.9
e		75	51 (Hexan) gelbe Kr.	1.65 (d, 3H, <i>J</i> 6.4 Hz), 5.78 (qua, 1H, <i>J</i> 6.4 Hz), 6.54 (s, 5H), 7.33–7.44 (m, 5H)	25.0, 91.8, 119.2, 125.6, 128.7, 143.3
f		71	75 (Hexan) hellgelbe Kr.	1.05–2.10 (m, 16H), 4.90–4.95 (m, 1H), 6.70 (s, 5H)	25.8, 26.3, 27.6, 30.3, 31.6, 33.6, 35.0, 41.0, 42.3, 94.0, 118.8
g		89	74 (Pentan) gelbe Kr. + 53 (<i>c</i> = 1.01 in THF)	1.21 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 3.94 d, 1H, <i>J</i> 8.9 Hz), 4.06 (d, 1H, <i>J</i> 8.9 Hz), 4.94 (s, 1H), 6.91 (s, 5H)	19.3, 23.0, 43.7, 76.1, 93.2, 121.1, 173.10
h		80	86 (Hexan) gelbe Kr. - 70 (<i>c</i> = 0.40 in THF)	0.83 (d, 3H, <i>J</i> 7.0 Hz), 0.92 (d, 3H, <i>J</i> 7.0 Hz), 0.95 (d, 3H, <i>J</i> 6.4 Hz), 0.90–1.05 (m, 1H), 1.26 (m, 1H), 1.41–1.50 (m, 2H), 1.61–1.66 (m, 2H), 2.14 (m, 1H), 2.27 (m, 1H) 4.50 (dt, 1H, <i>J</i> _d = 4.2, <i>J</i> _t = 10.6 Hz) 6.71 (s, 5H)	15.6, 20.8, 22.0, 22.6, 25.7, 31.8, 33.9, 44.4, 50.5, 95.7, 118.8
i		52	126 (Hexan) gelbe Kr. - 69 (<i>c</i> = 1.03 in THF)	0.53–0.66 (m, 2H), 0.95–1.00 (m, 1H), 0.91 (d, 3H, <i>J</i> 7.0 Hz), 0.96 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.11–1.19 (m, 1H), 1.25–1.30 (m, 1H), 1.35 (s, 3H), 1.49–1.57 (m, 1H), 1.63–1.71 (m, 1H), 1.82–2.04 (m, 5H), 2.21–2.28 (m, 1H), 6.71 (s, 5H)	15.7, 15.9, 19.6, 20.01, 20.08, 26.5, 26.7, 28.0, 28.6, 34.6, 36.3, 40.1, 44.0, 56.5, 101.2, 118.5

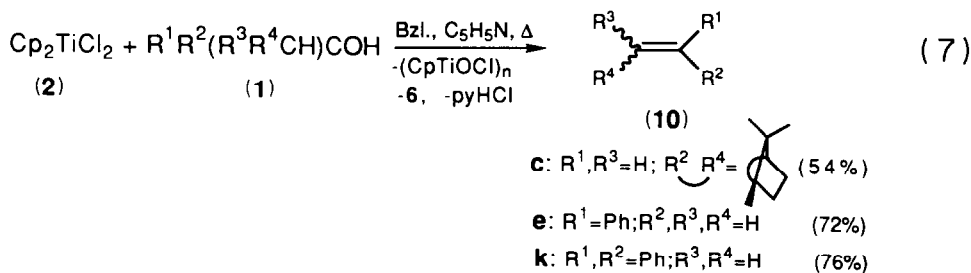
Tabelle 1 (Fortsetzung)

5	OR	Ausbeute (%) ^a	Fp (°C) [α] _D ²⁵ (°)	¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)	¹³ C NMR (100.4 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
k		44	81 (Hexan) gelbe Kr.	2.13 (s, 3H), 6.36 (s, 5H), 7.23–7.44 (m, 10H)	31.0, 97.0, 119.3, 126.1, 127.7, 128.1, 128.2, 128.3, 146.3

^a Für 5c–k liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Dormond, Tirouflet und Le Moigne [10] beschrieben 1975 die Umsetzung substituierter Titanocendichloride CpCp'TiCl₂ (2') mit Natriumhydrid und Phenol unter Bildung der entsprechenden Bis(cyclopentadienyl)chloro(phenoxi)titan-Komplexe in 50–90% Ausbeute. Unsere Untersuchungen mit verschiedenen substituierten Phenolen, 2 und 4, ergaben ebenfalls stets diese, durch bevorzugte Substitution eines Chloridliganden gebildeten Verbindungen, allerdings fast durchwegs in sehr mäßiger Ausbeute und in Form schwer zu reinigender Rohprodukte; Substitution eines Cp-Liganden konnten wir nicht beobachten. Auf diese Weise öffnet sich also weder ein präparativer Weg zu Monocyclopentadienyldichloro(phenoxi)titan(IV)-komplexen, noch, aufgrund der schlechten Ausbeuten, ein generelles Syntheschema für Biscyclopentadienylchloro(phenoxi)titan(IV)-komplexe.

Neue synthetische Anwendungen der Komplexe 5 umfassen neben der schon erwähnten Einsatzmöglichkeit als Edukte für chirale Alkylierungskomplexe die sich bei der Synthese von 5 abzeichnende Bildung der entsprechenden Olefine durch Eliminierung von HCl unter der Einwirkung überschüssiger Base 4 oder schonender von Pyridin. Eine Isolierung der Komplexe 5 ist nicht erforderlich; längeres Erhitzen von Mischungen aus s oder t Alkohol (1), Titanocendichlorid (2) und Pyridin in Benzol oder Toluol liefert glatt die korrespondierenden Alkene 10 (Gl. 7). Diese Methode ist eine Alternative zu der früher von uns beschriebenen [11] unter neutralen Bedingungen mit Hilfe von Dimethyltitanocen.



Experimenteller Teil

Titanocendichlorid (2) sowie die verwendeten Alkohole 1 waren handelsübliche Präparate, die vor Gebrauch nicht weiter gereinigt wurden; der Diol 9 wurde nach Lit. 8 dargestellt. Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Solventien unter Argonatmosphäre und, wo nötig, Lichtausschluß durchgeführt.

5: 2.5 g (10 mmol) Titanocendichlorid (2), 10 mmol Alkohol 1, und 1.2 g (1.4 mL, 10 mmol) Triethylamin 4 werden unter Argonatmosphäre in ca. 100 mL

trockenem Benzol gelöst und 16 h auf 45–50°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden sodann im Vakuum abgedampft, der Rückstand in trockenem Hexan aufgenommen und die entstandene Mischung zur Abtrennung des in geringem Umfang gebildeten Triethylammoniumhydrochlorids über eine G3-Fritte unter Argonatmosphäre filtriert. Die resultierende klare, gelb bis orange gefärbte Lösung wird im Vakuum eingengt und zur Abscheidung kristallinen Produkts **5** bei –20°C aufbewahrt. Zur weiteren Reinigung kann nochmals aus wenig Hexan umkristallisiert werden. Die Komplexe **5** sind in Lösung sauerstoff- und hydrolyseempfindlich, in Substanz aber leidlich luftstabil.

8: Eine Lösung von 0.60 g (2.40 mmol) Titanocendichlorid (**2**), 1.11 g (2.38 mmol) (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-4,5-[bis(diphenylhydroximethyl)]-1,3-dioxolan (**9**), und 340 µL (2.40 mmol) Triethylamin (**4**) in ca. 100 mL trockenem Acetonitril wird unter Argonatmosphäre bis zur Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle; ca. 3 d) bei 30–35°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden sodann im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand in viel trockenem Hexan aufgenommen und die resultierende Mischung zur Abtrennung von Triethylammoniumchlorid und Edukten über eine mit wenig Magnesiumsulfat beladene G3-Fritte filtriert. Das so erhaltene klare Filtrat wird auf die Hälfte eingengt und bis zur vollständigen Kristallisation von **8** im Kühlschrank aufbewahrt. Ausbeute: 870 mg (60%).

10: 10 mmol (η^5 -cyclopentadienyl)dichloro(*s*-/*t*-alkoxy)titan(IV) (**5**), bzw. eine Mischung aus 250 mg (10 mmol) **2** und 10 mmol Alkohol **1**, werden in ca. 150 mL wasserfreiem Toluol oder Benzol gelöst, mit 1.6 g (20 mmol) reinen Pyridins versetzt und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gelinde 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 im Eluat befindliche Olefin **10** schließlich destillativ oder durch Chromatographie (Kieselgel 60, Ether/Hexan, 1/3) gereinigt.

Dank

Wir möchten an dieser Stelle der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Literatur

- 1 A.N. Nesmejanov, O.V. Nogina, A. Berlin, A. Gershovich und G.V. Shatalov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1961) 2008.
- 2 A.N. Nesmejanov, O.V. Nogina, A. Berlin, A. Gershovich und G.V. Shatalov, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1961) 2146.
- 3 A.N. Nesmejanov, O.V. Nogina und V.A. Dubovitzkii, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, (1962) 1481.
- 4 P.C. Bharara, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 199.
- 5 L.J. Baye, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.*, 2 (1972) 47.
- 6 R.D. Gorisch, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5744.
- 7 E. Vitz, P.J. Wagner und C.H. Brubaker, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 301.
- 8 R.O. Duthaler, A. Hafner und M. Riediker, Asymmetric C–C-bond formation with Ti-, Zr-, and Hf-carbohydrate complexes, in K.H. Dötz und R.W. Hoffmann (Hrsg.), *Organic synthesis via organometallics*, Vieweg, Braunschweig, 1991, pp. 285–309.
- 9 R.O. Duthaler, A. Hafner und M. Riediker, *Pure Appl. Chem.*, 62 (1990) 63.
- 10 A. Dormond, J. Tirouflet und F. Le Moigne, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 71.
- 11 R. Schobert, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 201.