

JOM 23857

Zum Reaktionsverhalten von Titanocenvinyliden gegenüber enolisierbaren Ketonen: $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_{11})$ – ein Enolat mit ungewöhnlich gestrecktem Ti–O–C-Winkel

Rüdiger Beckhaus, Isabelle Strauß und Trixie Wagner

Institut für Anorganische Chemie, Professor-Pirlet-Straße 1, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, D-52056 Aachen (Deutschland)
(Eingegangen den 4. Mai 1993)

Abstract

A variety of enolizable ketones reacts with the titanocenevinylidene intermediate $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ **2**, which is formed *in situ* by thermolysis of $\text{Cp}^*_2\text{TiC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ **1**, to yield under regio- and stereoselective control vinyltitanium enolates **7** in excellent yields. Therefore the formation of Δ^1 - and of *E*-configured enolates is preferred. A single-crystal diffraction study of $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_{11})$ **7d** shows a typical O-bonded monomeric enolate with a short Ti–O distance of 1.859(2) Å and a Ti–O–C angle of 165.9(2)°. The complexes **7** do not exhibit typical enolate reactivity, especially **7d** does not react with neither methyl iodide nor benzaldehyde.

Zusammenfassung

Eine Vielzahl enolisierbarer Ketone reagiert mit dem Titanocenvinylidenintermediat $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ **2**, welches *in situ* durch Thermolyse von $\text{Cp}^*_2\text{TiC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ **1** erzeugt wird, zu Vinyltitanenolaten **7** in hervorragenden Ausbeuten unter hoher Regio- und Stereoselektivität. Dabei ist die Bildung von Δ^1 - sowie *E*-konfigurierten Produkten bevorzugt. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_{11})$ **7d** zeigt ein typisches, O-gebundenes, monomeres Enolat mit kurzem Ti–O Abstand von 1.859(2) Å und einem Ti–O–C Winkel von 165.9(2)°. Die Komplexe **7** zeigen keine typische Enolatreaktivität; speziell **7d** geht weder Reaktionen mit Methyljodid noch mit Benzaldehyd ein.

Key words: Titanium; Metallocenes; Alkoxide; Ketone

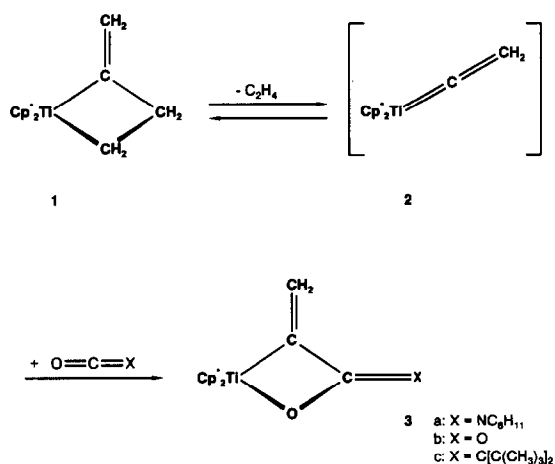
1. Einleitung

Vinylidenverbindungen der Übergangsmetalle können in Abhängigkeit vom elektronischen Charakter des α -C-Atoms Reaktionen mit Nucleophilen oder Elektrophilen eingehen [1]. Für das aus dem Methylidentitanacyclobutan **1** leicht zugängliche Titanocenvinyliden-Intermediat $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ **2** ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$) [2a,b] ergibt sich aufgrund von Extended-Hückel-Rechnungen ein typischer SCHROCK-Carben-Charakter mit nucleophilen Eigenschaften am α -Kohlenstoffatom [2c]. Die vorliegende C_s -symmetrische Grundzustandsgeometrie von **2** ist im Hinblick auf die Grenzorbitale hervorragend für symmetrieerlaubte Cy-

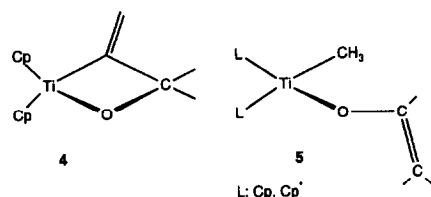
cloadditionen mit Mehrfachbindungssystemen geeignet. So haben wir kürzlich über die Bildung von Titanaoxetanen **3a–3c**, verbunden mit der erstmaligen strukturellen Charakterisierung von **3a**, synthetisiert via **2** und Heterocumulenen, berichten können [3]. In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für das Reaktionsverhalten von **2** gegenüber Ketonen.

Entsprechend der mechanistischen Vorstellungen zum Verlauf [4] der titanvermittelten Carbonylolefinierung [5] wäre einerseits die Bildung von Metallaoxetanen zu erwarten. So wird bei der Bildung substituierter Allene, die durch Umsetzung des nichtmethylierten Titanocenvinylidens $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ mit Ketonen entstehen, **4** als Intermediat angenommen, obwohl bislang keine spektroskopischen Hinweise vorliegen [6]. Andererseits ist für $[\text{L}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ -Fragmente bekannt, daß diese mit enolisierbaren Ketonen im Sinne einer 1,5-

Correspondence to: Dr. R. Beckhaus.



sigmatropen intramolekularen H-Verschiebung zu Titanenolaten 5 reagieren können [7]. In Hinblick auf stereoselektive C-C-Verknüpfungen unter Beteiligung von Derivaten vom Typ 5 kommt diesen große Aufmerksamkeit zu. In bisherigen Untersuchungen wurden die Substrate 5 größtenteils NMR-spektroskopisch charakterisiert [8,9].

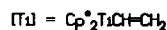
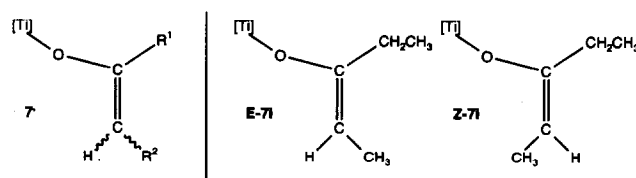
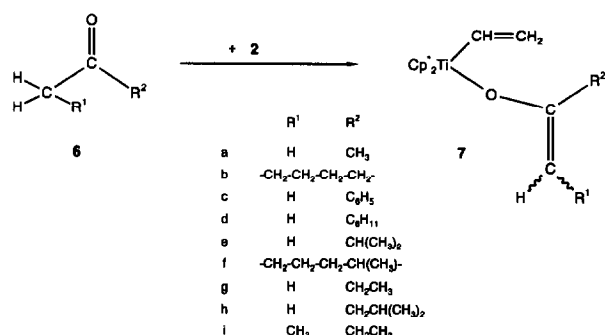


2. Ergebnisse und Diskussion

Setzt man 2 mit enolisierbaren Ketonen 6 in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel um, so erhält man als Reaktionsprodukte ausschließlich die Vinyltitanocenenolate 7. Deren Bildung erweist sich dabei als weitgehend unabhängig von der Reaktionstemperatur, welche durch die Art und Weise der Erzeugung von 2 bestimmt wird. Ausgehend von 1 werden 80°C zur Abspaltung von Ethylen benötigt, während mittels Methaneliminierung aus Cp^{*}₂Ti(CH=CH₂)CH₃ 2 bereits bei Raumtemperatur zugänglich ist [10] und mit Aceton ebenfalls ausschließlich 7a liefert. Die NMR-spektroskopisch bestimmten Umsätze sind quantitativ, wobei die Ausbeuten der durch Kristallisation isolierten Produkte (7a, 7d) aufgrund der allgemein hohen Löslichkeiten permethylierter Titanocenderivate etwas niedriger ausfallen. Die Vinyltitanocenenolate stellen durchweg orangefarbene Feststoffe dar, die im Kristall bei Temperaturen von 130–140°C unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Das charakteristische ABX-Auf-

spaltungsmuster in den ¹H-NMR-Spektren belegt das Vorliegen von metallgebundenen σ-Vinylgruppierungen. Die Abweichungen der chemischen Verschiebungen und Kopplungen der CH-CH₂-Gruppen in 7a–7i sind minimal. Der geringe Einfluß der unterschiedlichen Substitution am Enolatreist wird auch in den entsprechenden ¹³C-NMR-Spektren deutlich.

Die Massenspektren lassen neben den Molpeaks der Verbindungen primär den Verlust einer Vinylgruppierung im ersten Fragmentierungsschritt erkennen. Während für 7a–7c nur jeweils ein Enolatisomeres möglich ist, zeigt die Verwendung unsymmetrisch substituierter Ketone (Methylcyclohexyl- (6d), Methylisopropyl- (6e) und 2-Methylcyclohexanon (6f) eine ausgesprochen hohe Regioselektivität. Dabei erfolgt die Enolisierung ausschließlich über die Methyl- (6d, 6e) bzw. die α-Methylengruppe des Cyclohexylringes (6f), wobei die Δ¹-Produkte 7d–7f gebildet werden. Bei geringeren Unterschieden im Raumbedarf der Substituenten an den α-Kohlenstoffatomen bilden sich, wie die Umsetzungen von Methylethyl- (6g) bzw. Methylisobutylketon (6h) zeigen, Gemische von Δ¹- und Δ²-Verbindungen im Verhältnis 50/50 (7g/7g') respektive 36/64 (7h/7h'). Gleichzeitig zeigt sich, daß die Δ²-Produkte 7g' und 7h' isomerenrein hinsichtlich möglicher E/Z-Geometrien vorliegen. Eine genaue E/Z-Isomerenzuordnung gelang im Fall der Verwendung von Diethylketon 6i. Es kann nachgewiesen werden, daß von den möglichen E/Z-Isomeren zunächst



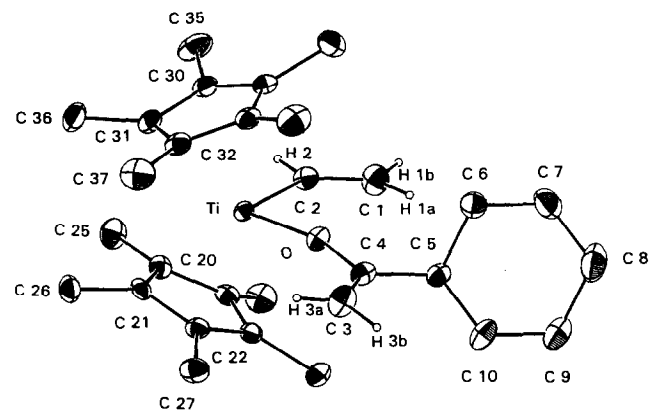
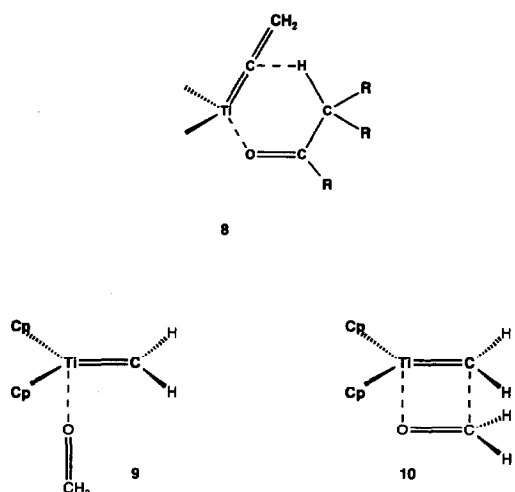


Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OC}(\text{=CH}_2)\text{C}_6\text{H}_{11})$ **7d** (ORTEP, 30% Wahrscheinlichkeit).

vollständig das *E*-Isomere (*E*-**7i**) gebildet wird, welches sich langsam bei Raumtemperatur in benzolischer Lösung in ein *E/Z*-Gemisch umwandelt (1 d, 90/10). Eine Gleichgewichtseinstellung ist nach 10 Tagen mit einem Verhältnis von 67/33 (*E*-**7i**/*Z*-**7i**) erreicht. Die Zuordnung resultiert aus NOE-Differenzspektren des *E/Z*-Isomerengemisches. Im Vergleich mit anderen Titanenolaten bestätigt sich die allgemeine Beobachtung, daß die vinylischen Enolat-H-Signale der *E*-Isomeren (*E*-**7i** 4.05) tieffeldverschoben zu den Signalen der *Z*-Isomeren (*Z*-**7i** 3.94) liegen [7c,11]. Die hohe Regio- und Stereoselektivität resultiert aus den am $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ -Fragment vorliegenden geometrischen Verhältnissen, die offensichtlich nur ausgewählte Deprotonierungen zulassen (**8**). Theoretische Arbeiten belegen, daß die "end on" Koordination **9** gegenüber einer "side on" Koordination **10** für $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ -Fragmente um 0.96 eV energetisch günstiger ist [4a], was offensichtlich zu einer Bevorzugung der Enolat gegenüber der Oxetanbildung im vorliegenden Fall führt. Die Verwendung von $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ergibt **7** mit einer in α -Position selektiv deuterierten Vinylgruppierung, so daß die Beteiligung von H-Übertragungsreaktionen aus einem der Cp^* -Liganden unter Ausbildung von Vinylfulvenderivaten ausgeschlossen werden kann [3].

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **7d** zeigt für den Enolatrest ausschließlich eine Koordination über das Sauerstoffatom (Abb. 1). Dieses steht im Gegensatz zu einer der möglichen η^3 -Oxaallyl [12] oder 2-Oxoalkyl-Geometrien [12,13] später Übergangsmetalle, deren Auftreten die oben beschriebene *E/Z*-Isomerisierung erklären könnte. Auffällig ist der für Titanocen-Sauerstoff-Bindungen kurze Abstand von 1.859(2) Å, besonders in Kombination mit dem stark aufgeweiteten Ti–O–C(4) Winkel von 165.9(2)° (s.

Tabelle 1). Demzufolge liegt das Sauerstoffatom nahezu in einer *sp*-Hybridisierung vor, die sich durch eine starke *dπ-pπ*-Wechselwirkung unter Ausbildung eines partiellen Doppelbindungscharakters entlang der Ti–O-Bindung erklären läßt [14]. Für $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2]$ **11** wurden größere Ti–O Abstände von 1.903(2) Å sowie ein kleinerer Ti–O–C-Winkel von 145.5(2)° gefunden [15]. Quasi gestreckte Ti–O–C-Struktureinheiten sind für Titanenolate oder Titanocenalkoxide bislang unbekannt und wurden bislang nur für einige spezielle Alkoxidderivate ohne gewinkelte Metalloceneinheit gefunden [16].

Die C=C-Doppelbindungsabstände der Vinyl- und der Enolatgruppierung unterscheiden sich nur um 0.01 Å, wobei für C(4)–C(3) ein größerer Wert (1.331(4)) als in **11** (1.306(5)) [15] vorliegt. Ansonsten zeigt die Molekülstruktur von **7d** den klassischen pseudotetraedrischen Bau von Metallocenderivaten elektronenarmer Übergangsmetalle (Cp(1)–Ti–Cp(2) 137.47(18)°; C(2)–Ti–O 96.63(9)°) mit auf Lücke angeordneten Cp^* -Resten, die in einem für Titan(IV)-Verbindungen typischen Abstand von 2.149 und 2.138 Å zum Metall angeordnet sind. Der Ti–C(2)-Abstand entspricht mit 2.141(2) Å den Erwartungen. Die Vinyl- und die Enolatgruppierung liegen abgesehen von einer Abweichung für C(4) mit 0.250(3) Å in der den Cp^*_2 -Ti-Winkel halbernden Hauptebene des Metallocens.

TABELLE 1. Ausgewählte intramolekulare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **7d**^a

Ti–Cp(1)	2.149	Cp–Ti–Cp	137.47(18)
Ti–Cp(2)	2.138	C(2)–Ti–O	96.63(9)
Ti–O	1.859(2)	Ti–O–C(4)	165.9(2)
Ti–C(2)	2.141(2)	O–C(4)–C(3)	122.3(2)
C(2)–C(1)	1.321(4)	Ti–C(2)–C(1)	128.3(2)
O–C(4)	1.352(3)		
C(4)–C(3)	1.331(4)		

^a Cp(1) und Cp(2) bezeichnen die Zentren der Cp^* -Liganden.

Die gefundenen Strukturdaten für **7d** belegen, daß die durch Enreaktion leicht zugänglichen Enolate **7** einen ausgesprochenen Alkoxidcharakter aufweisen. Dieser reduziert offensichtlich die nucleophilen Eigenschaften der Methylengruppe und des Sauerstoffatoms im Enolatrest, so daß typische Reaktionen mit Elektrophilen [9a,b], wie z.B. Methyljodid oder Benzaldehyd, nicht ablaufen [7b]. Gegenwärtig prüfen wir, ob sich durch einen Austausch der Vinylgruppe am Titan gegen starke π -Donatoren (Chlorid, Alkoxid) die $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung entlang der Ti-O-Bindung zurückdrängen läßt, was zur Ausbildung einer typischen Enolaktivität führen sollte.

Die Auswahlkriterien, nach denen $L_2Ti=C=CH_2$ -Derivate unter Cycloaddition, oder Enreaktion mit Ketonen reagieren, werden durch die Übergangsgeometrien **9** und **10** bestimmt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nicht-enolisierbare Ketone wie z.B. Benzophenon oder Cyclobutanon nicht mit **2** reagieren, während lineare Kumulene wie Kohlendioxid, Ketene oder Isocyanate glatt unter Cycloaddition [3] umgesetzt werden können, wird deutlich, daß sterische Einflüsse von entscheidender Bedeutung für die Wahl des jeweiligen Reaktionsweges sind. Damit setzt sich der Trend fort, daß ungesättigte Substrate in der Koordinationssphäre von Cp_2M -Derivaten der vierten Nebengruppe mit Ketonen bevorzugt cycloaddieren [17], während mit raumfüllenderen Cp^*_2M -Derivaten Enreaktionen realisiert werden [18,7b,7c].

3. Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Die benötigten Ausgangsstoffe wurden nach Literaturangaben synthetisiert (**1** [2a,b]) bzw. als käufliche Reagenzien (Merck) nach Trocknung (Molekularsieb) eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Absolutieren über Natrium/Benzophenon unmittelbar vor Gebrauch destilliert. Die Massenspektren wurden mit einem Gerät des Typs Varian MAT CH5 DF aufgenommen (EI: Parameter: Elektronenenergie 70 eV, Quellentemperatur 170–200°C). Die Aufnahme der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (500 bzw. 125 MHz) erfolgte mit einem Varian Unity 500 Spektrometer in C_6D_6 als Lösungsmittel bei Raumtemperatur.

3.1. 7-Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 200 mg (0.5 mmol) **1** in 30 ml n-Heptan werden unter Rühren 0.5 (**b**, **c**, **d**, **f**, **g**) bzw. 8.0 (**a**, **e**, **h**, **i**) mmol **6** gegeben. Es wird 3 h lang auf 80°C erhitzt und anschließend zur Trockne eingengt. **7a** und **7d** wurden bei sechsfacher Ansatzgröße durch

Kristallisation bei 5°C aus n-Heptan isoliert. Sämtliche Verbindungen **7** wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Für **7a** und **7d** wurden Elementaranalysen und Massenspektren angefertigt.

7a: Ausbeute 45% dunkelorange, quaderförmige Kristalle; Smp. 135°C (Zers). 1H -NMR: δ = 6.73 (dd, 18, 13, 1H, $TiCH=CH_2$), 5.93 (dd, 13, 3, 1H, $TiCH=CHH$), 5.07 (dd, 18, 3, 1H, $TiCH=CHH$), 3.85–3.83 (m, 1H, $OC=CHH$), 3.75–3.73 (m, 1H, $OC=CHH$), 1.79 (s, 30H, $C_5(CH_3)_5$), 1.77–1.78 (m, 3H, $OC-CH_3$); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 207.4 ($TiCH=CH_2$), 165.8 ($TiO-C$), 121.0 ($C_5(CH_3)_5$), 115.1 ($TiCH=CH_2$), 85.6 ($TiOC=CH_2$), 24.4 ($OC-CH_3$), 12.1 ($C_5(CH_3)_5$). MS: m/z = 240 (100%), 317 (12%), 338 (4%), 377 (7%), 402 (11%). Gef.: C, 74.38; H, 9.72. $C_{25}H_{38}OTi$ (402.46) ber.: C, 74.61; H, 9.52%.

7b: 1H -NMR: δ = 6.79 (dd, 18, 13, 1H, $TiCH=CH_2$), 5.96 (dd, 13, 3, 1H, $TiCH=CHH$), 5.11 (dd, 18, 3, 1H, $TiCH=CHH$), 4.44–4.40 (m, 1H, $-CO=CH-$), 2.19–2.14 (m, 2H, $=CHCH_2-$), 2.05–1.97 (m, 2H, $=CO-CH_2-$), 1.80 (s, 30H, $C_5(CH_3)_5$), 1.68–1.60 (m, 2H, $=CO-CH_2-CH_2-$), 1.55–1.50 (m, 2H, $=CHCH_2-CH_2-$); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 207.0 ($TiCH=CH_2$), 161.0 ($TiO-C$), 120.5 ($C_5(CH_3)_5$), 115.4 ($TiCH=CH_2$), 97.3 ($TiOC=CH$), 32.0 ($CH_2-C(O)=CH$), 24.9, 24.2, 23.4 ($=CH-(CH_2)_3-$), 12.2 ($C_5(CH_3)_5$).

7c: 1H -NMR: δ = 7.57–7.55 (m, 2H, H_{ortho}), 7.21–7.18 (m, 2H, H_{meta}), 7.12–7.10 (m, 1H, H_{para}), 6.82 (dd, 18, 13, 1H, $TiCH=CH_2$), 5.91 (dd, 13, 2, 1H, $TiCH=CHH$), 5.04 (dd, 18, 2, 1H, $TiCH=CHH$), 4.32 (s, 1H, $OC=CHH$), 4.01 (s, 1H, $OC=CHH$), 1.80 (s, 30H, $C_5(CH_3)_5$); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 206.8 ($TiCH=CH_2$), 167.3 ($TiO-C$), 142.2 ($OC(=CH_2)-C$), 127.7, 127.5, 127.1 ($C_{arom.}$), 121.6 ($C_5(CH_3)_5$), 115.6 ($TiCH=CH_2$), 87.3 ($TiOC=CH_2$), 12.4 ($C_5(CH_3)_5$).

7d: Ausbeute 90%, davon 56% orangefarbene, quaderförmige Kristalle; Fp = 134–140°C (Zers. ab 90°C). 1H -NMR: δ = 6.82 (dd, 18, 13, 1H, $TiCH=CH_2$), 5.98 (dd, 13, 3 1H, $TiCH=CHH$), 5.01 (dd, 18, 3, 1H, $TiCH=CHH$), 3.85 (s, 1H, $OC=CHH$), 3.63 (s, 1H, $OC=CHH$), 2.14–2.08 (m, 2H, H_{Cy}), 1.82–1.74 (m, 3H, H_{Cy}), 1.82 (s, 30H, $C_5(CH_3)_5$), 1.67–1.60 (m, 1H, H_{Cy}), 1.36–1.22 (m, 4H, H_{Cy}), 1.22–1.12 (m, 1H, H_{Cy}); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 207.6 ($TiCH=CH_2$), 174.9 ($TiO-C$), 121.1 ($C_5(CH_3)_5$), 115.3 ($TiCH=CH_2$), 82.3 ($TiOC=CH_2$), 46.1, 33.6, 27.3, 27.0 (C_{Cy}), 12.4 ($C_5(CH_3)_5$). MS (70 eV): m/z = 470 (M^+ , 28%), 444 (52%), 336 (44%), 317 (82%), 307 (100%), 262 (81%), 199 (100%). Gef.: C, 76.06; H, 10.00. $C_{30}H_{46}OTi$ (470.58) ber.: C, 76.57; H, 9.85%.

7e: 1H -NMR: δ = 6.79 (dd, 18, 13, 1H, $TiCH=CH_2$), 5.92 (dd, 13, 3, 1H, $TiCH=CHH$), 4.99 (dd, 18, 3, 1H, $TiCH=CHH$), 3.83 (s, 1H, $OC=CHH$), 3.57 (s, 1H, $OC=CHH$), 1.81 (s, 30H, $C_5(CH_3)_5$), 1.15 (d, 7, 6H,

CH(CH₃)₂); (CH(CH₃)₂)-Proton nicht zugeordnet); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 207.5 (TiCH=CH₂), 175.6 (TiO-C), 121.0 (C₅(CH₃)₅), 115.4 (TiCH=CH₂), 81.7 (TiOC=CH₂), 35.5 (C(CH₃)₂), 22.7 (C(CH₃)₂), 12.3 (C₅(CH₃)₅).

7f: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 6.87 (dd, 18, 13, 1H, TiCH=CH₂), 5.98 (dd, 13, 3, 1H, TiCH=CHH), 5.05 (dd, 18, 3, 1H, TiCH=CHH), 4.18 (t, 3, OC=CH), 2.05–1.86 (m, 3H), 1.82 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.80 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.82–1.151 (m, 2H, teilw. verdeckt), 1.48–1.38 (m, 2H), 1.21 (d, 7, 3H, CH(CH₃)); ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 207.3 (TiCH=CH₂), 164.9 (OC), 120.82 (C₅(CH₃)₅), 120.78 (C₅(CH₃)₅), 115.7 (TiCH=CH₂), 97.3 (OC=C), 34.4 (OC-CH(CH₃)), 31.2 (OC=CH-CH₂), 25.2 (CH₂), 20.6 (CH-CH₃), 18.6 (CH₂), 12.5 (C₅(CH₃)₅).

7g: (Δ¹-Produkt) ¹H-NMR: δ = 6.77 (dd, 18, 13, 1H, TiCH=CH₂), 5.94 (dd, 13, 3, 1H, TiCH=CHH), 5.07 (dd, 18, 3, 1H, TiCH=CHH), 3.88 (s, 1H, OC=CHH), 3.74 (s, 1H, OC=CHH), 2.03 (q, 8, 2H, CH₂CH₃), 1.80 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 1.09 (t, 8, 3H, CH₂CH₃); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 207.4 (TiCH=CH₂), 171.3 (TiO-C), 121.0 (C₅(CH₃)₅), 115.2 (TiCH=CH₂), 83.0 (TiOC=CH₂), 30.7 (CH₂CH₃), 12.2 (C₅(CH₃)₅), 11.8 (CH₂CH₃).

7'g: (Δ²-Produkt) ¹H-NMR: δ = 6.80 (dd, 18, 13, 1H, TiCH=CH₂), 5.97 (dd, 13, 3, 1H, TiCH=CHH), 5.13 (dd, 18, 3, 1H, TiCH=CHH), 4.25 (q, 7, 1H,

TABELLE 3. Atomkoordination und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von 7d

Atom	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Ti	0.36741(2)	0.55716(7)	0.22165(3)	1.98(1)
O	0.35834(7)	0.6763(3)	0.2847(1)	2.84(6)
C1	0.4622(1)	0.7357(5)	0.3046(2)	4.0(1)
C2	0.4368(1)	0.6351(4)	0.2545(2)	2.73(9)
C3	0.3088(1)	0.7102(5)	0.3337(2)	4.0(1)
C4	0.3494(1)	0.7345(4)	0.3367(2)	2.71(9)
C5	0.3886(1)	0.8324(4)	0.3950(2)	2.80(9)
C6	0.3843(1)	0.9652(4)	0.3528(2)	4.1(1)
C7	0.4266(2)	1.0606(5)	0.4093(3)	5.0(1)
C8	0.4286(2)	1.0866(5)	0.4872(3)	5.9(2)
C9	0.4323(2)	0.9544(5)	0.5288(2)	4.7(1)
C10	0.3903(1)	0.8595(5)	0.4722(2)	4.1(1)
C20	0.3983(1)	0.3236(4)	0.2347(2)	2.52(9)
C21	0.3530(1)	0.3115(4)	0.2262(2)	2.31(9)
C22	0.3571(1)	0.3761(4)	0.2932(2)	2.49(8)
C23	0.4056(1)	0.4228(4)	0.3450(2)	2.35(8)
C24	0.4309(1)	0.3890(4)	0.3090(2)	2.40(8)
C30	0.3529(1)	0.6146(4)	0.0888(2)	2.75(9)
C31	0.3174(1)	0.5171(4)	0.0738(2)	2.92(9)
C32	0.2876(1)	0.5767(4)	0.0970(2)	2.9(1)
C33	0.3034(1)	0.7116(4)	0.1207(2)	2.75(9)
C34	0.3440(1)	0.7339(4)	0.1171(2)	2.92(9)
C25	0.4137(1)	0.2535(4)	0.1849(2)	4.0(1)
C26	0.3112(1)	0.2188(4)	0.1692(2)	3.4(1)
C27	0.3193(1)	0.3684(5)	0.3129(2)	3.6(1)
C28	0.4281(1)	0.4864(5)	0.4264(2)	3.3(1)
C29	0.4855(1)	0.3954(5)	0.3511(2)	3.8(1)
C35	0.3882(1)	0.5980(5)	0.0638(2)	4.7(1)
C36	0.3059(1)	0.3922(5)	0.0227(2)	4.3(1)
C37	0.2409(1)	0.5197(5)	0.0831(2)	4.8(1)
C38	0.2781(1)	0.8177(5)	0.1391(2)	4.8(1)
C39	0.3697(2)	0.8673(5)	0.1313(2)	4.7(1)

$$B_{eq} = 4/3 \cdot [a^2 \cdot \beta_{1,1} + b^2 \cdot \beta_{2,2} + c^2 \cdot \beta_{3,3} + ab(\cos \gamma) \cdot \beta_{1,2} + ac(\cos \beta) \cdot \beta_{1,3} + bc(\cos \alpha) \cdot \beta_{2,3}]$$

TABELLE 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 7d^a

7d: Summenformel C₃₀H₄₆O₂Ti, Molmasse 470.60 g mol⁻¹, Größe 0.2 × 0.4 × 0.4 mm³, Meßtemperatur -25°C, Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Raumgruppe: C2/c (Nr. 15 der Int. Tables), Z = 8, Zelldimensionen: a = 33.01(5), b = 9.85(1), c = 19.90(1) Å, β = 123.94(8)°, V = 5364(23) Å³, D_{ber.} = 1.166 g cm⁻³, μ = 3.3 cm⁻¹, 3085 Reflexe (3° < θ < 25°). Für die Verfeinerung (308 Parameter) wurden 2505 symmetrieunabhängige Reflexe mit I > 2σ(I) verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mittels Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Methoden [19]. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop, die H-Atome an den strukturell interessierenden Fragmenten Vinyl- bzw. Methylengruppe wurden isotrop verfeinert. Da H(2) bei der Verfeinerung einen leicht negativen Temperaturfaktor erhielt, wurde dieser auf einen physikalisch sinnvollen Wert von B_{iso} = 1.0 Å² festgesetzt. Die übrigen H-Atome wurden unter Annahme eines C-H-Bindungsabstandes von 0.98 Å in idealer Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung mitgeführt (B_{iso}(H) = 1.3 · B_{iso}(C)). Gewichtungsfaktor 1/σ²(F_o), R = 0.045, R_w = 0.057. Keine Absorptionskorrektur. Die Restelektronendichte betrug 0.335 e⁻ Å⁻³ 1.32 Å vom Ti entfernt. Die so erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57253, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

OC=CHCH₃), 1.79 (s, 30H, C₅(CH₃)₅); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 207.0 (TiCH=CH₂), 158.9 (TiO-C), 120.5 (C₅(CH₃)₅), 115.3 (TiCH=CH₂), 94.4 (C=CHCH₃), 12.2 (C₅(CH₃)₅). (beide Methylgruppen des Enolrestes nicht zugeordnet)

7h: (Δ¹-Produkt) ¹H-NMR: δ = 6.77 (dd, 18, 13, 1H, TiCH=CH₂), 5.94 (dd, 13, 3, 1H, TiCH=CHH), 5.02 (dd, 18, 3, 1H, TiCH=CHH), 3.84 (s, 1H, OC=CHH), 3.74 (s, 1H, OC=CHH), 1.66 (d, 1, 2H, CH₂CH(CH₃)₂), 1.81 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 0.77 (d, 6, 6H, CH₂CH(CH₃)₂); (CH₂CH(CH₃)₂-Proton nicht zugeordnet); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 207.6 (TiCH=CH₂), 168.4 (TiO-C), 121.0 (C₅(CH₃)₅), 115.2 (TiCH=CH₂), 85.4 (TiOC=CH₂), 47.7 (CH₂CH(CH₃)₂), 23.2 (CH₂CH(CH₃)₂), 18.9 (CH₂CH(CH₃)₂), 12.3 (C₅(CH₃)₅).

7'h: (Δ²-Produkt) ¹H-NMR: δ = 6.80 (dd, 18, 13, 1H, TiCH=CH₂), 5.96 (dd, 13, 3 Hz, 1H, TiCH=CHH), 5.11 (dd, 18, 3 Hz, 1H, TiCH=CHH), 3.77 (dd, 9, 0.6, 1H, OC=CHCH(CH₃)₂), 2.36 (d/sept., 9, 6, 1H, OC=CHCH(CH₃)₂), 1.80 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 1.70 (s,

3H, =CH-CH₃), 1.08 (d, 6, 6H, OC=CHCH(CH₃)₂); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 207.1 (TiCH=CH₂), 156.7 (TiO-C), 120.6 (C₅(CH₃)₅), 115.2 (TiCH=CH₂), 109.6 (OC=CHCH(CH₃)₂), 27.9 (=CO-CH₃), 26.2 (OC=CH-CH(CH₃)₂), 24.7 (OC=CHCH(CH₃)₂), 12.2 (C₅(CH₃)₅).

E-7i: ¹H-NMR: δ = 6.83 (dd, 18, 13, 1H, TiCH=CH₂), 5.95 (dd, 13, 3, 1H, TiCH=CHH), 5.00 (dd, 18, 3, 1H, TiCH=CHH), 4.05 (q, 7, 1H, OC=CHCH₃), 2.09–2.03 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.80 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 1.63 (d, 7, 3H, OC=CHCH₃), 1.13 (t, 8, 3H, CH₂CH₃); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 207.2 (TiCH=CH₂), 164.6 (TiO-C), 120.6 (C₅(CH₃)₅), 115.2 (TiCH=CH₂), 93.7 (TiOC=CHCH₃), 26.2 (CH₂CH₃), 13.4 (CH₂CH₃), 12.3 (C₅(CH₃)₅), 11.1 (CHCH₃).

Z-7i: ¹H-NMR: δ = 6.83 (dd, 18, 13, 1H, TiCH=CH₂), 5.99 (dd, 13, 3, 1H, TiCH=CHH), 5.08 (dd, 18, 3, 1H, TiCH=CHH), 3.94 (q, 7, 1H, OC=CH-CH₃), 2.09–2.03 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.78 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 1.55 (d, 6.7, 3H, OC=CHCH₃), 1.10 (t, 7.5, 3H, CH₂CH₃); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 206.1 (TiCH=CH₂), 163.7 (TiO-C), 120.8 (C₅(CH₃)₅), 115.3 (TiCH=CH₂), 88.9 (TiOC=CHCH₃), 31.3 (CH₂CH₃), 19.7 (CH₂CH₃), 13.7 (CHCH₃), 12.1 (C₅(CH₃)₅) ppm. MS: *m/z* = 147 (100%), 162 (93%), 181 (85%), 200 (100%), 269 (100%), 319 (88%), 403 (35%), 430 ([M⁺], 33%).

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

Literatur

- (a) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 40 (1992) 435; (b) M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 197; (c) N.M. Kostic und R.F. Fenske, *Organometallics*, 1 (1982) 974.
- (a) R. Beckhaus, *Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle* (Habilitation Thesis), Technische Hochschule Leuna-Merseburg, 1989; (b) R. Beckhaus, K.-H. Thiele und D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 43; (c) R. Beckhaus, S. Flatau, S. Trojanov und P. Hofmann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 291.
- R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 281; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 264.
- (a) B. Schiott und K.A. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 337; (b) K.A. Jorgensen und B. Schiott, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 1483; (c) K.A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 431; (d) S.C. Ho, S. Hentges und R.H. Grubbs, *Organometallics*, 7 (1988) 780.
- (a) N.A. Petasis und E.I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 6392; (b) W.C. Finch, E.V. Anslyn und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2406; (c) K.A. Brown-Wensley, S.L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J.R. Stille, D. Straus und R.H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1733.
- S.L. Buchwald und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5490.
- (a) L = Cp: L. Clawson, S.L. Buchwald und R.H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 5733; (b) L = Cp*: C.P. Gibson und D.S. Bem, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 23; (c) S.H. Bertz, G. Dabbagh und C.P. Gibson, *Organometallics*, 7 (1988) 563.
- Zusammenfassung: (a) K.H. Dötz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 38 (1990) 1244; (b) M. Braun, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 24; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 24; (c) M.T. Reetz, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 1781; (d) M.T. Reetz, K. Kessler und A. Jung, *Tetrahedron Lett.*, 40 (1984) 4327; (e) M.T. Reetz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 542; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 556; (f) M.T. Reetz, *Organotitanium reagents in Organic Synthesis: A Simple Means to Adjust Reactivity and Selectivity of Carbanions* Vol. 106, Topics in Current Chemistry-Fortschritte der Chemischen Forschung, Springer Verlag, Berlin, 1982, pp. 1–54; (g) D.A. Evans, J.V. Nelson und T.R. Taber, *Topics in Stereochemistry*, 13 (1982) 1; (h) M.T. Reetz, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 97; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 96.
- (a) D.A. Evans, F. Urpi, T.C. Somers, J.S. Clark und M.T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8215; (b) P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, 9 (1990) 1995; (c) M. Nerz-Stormes und E.R. Thornton, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 897; (d) M.T. Reetz, K. Kessler und A. Jung, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 729; (e) T. Mukaiyama, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1749; (f) M.T. Reetz und R. Peter, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 4691.
- G.A. Luinstra und J.H. Teuben, *Organometallics*, 11 (1992) 1793.
- T.H. Keller, E.G. Neeland und L. Weiter, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 1870.
- E.R. Burkhardt, J.J. Doney, R.G. Bergman und C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2022.
- E.R. Burkhardt, R.G. Bergman und C.H. Heathcock, *Organometallics*, 9 (1990) 30.
- (a) J.C. Huffman, K.G. Moloy, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3009; (b) D.M. Hoffman, N.D. Chester und R.C. Fay, *Organometallics*, 2 (1983) 48; (c) M. Mazzanti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 1793; (d) M.D. Rausch, D.J. Sikora, D.C. Hrnecir, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3817.
- M.D. Curtis, S. Thanedar und W.M. Butler, *Organometallics*, 3 (1984) 1855.
- Ti–O–C [°]; 180: (a) R.J. Morris und G.S. Girolami, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4167; 165.6(4): (b) L.D. Durfee, J.E. Hill, J.L. Kerschner, P.E. Fanwick und I.P. Rothwell, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3095; 167.7: (c) G. Schmid, V. Bätzel und B. Stutte, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 67; 176.0(13) (d) H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 373; 166.1(3), 164.5(3): (e) L.D. Durfee, S.L. Latesky, I.P. Rothwell, J.C. Huffman und K. Folting, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 4569, 171(1): (f) C.J. Boreham, G. Buisson, E. Duee, J. Jordanov, J.-M. Latour und J.-C. Marchon, *Inorg. Chim. Acta*, 70 (1983) 77; 164.1(10): (g) U. Schubert, D. Neugebauer und W. Scharf, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 159; 174.2(9): [14c].
- (a) R.A. Fisher und S.L. Buchwald, *Organometallics*, 9 (1990) 871; (b) S.L. Buchwald, E.A. Lucas und W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 397; (c) H.G. Alt, G.S. Herrmann und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C50; (d) H.G. Alt, G.S. Herrmann, M.D. Rausch und D.T. Mallin, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C53; (e) V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Volpin, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 77; (f) S.L. Buchwald, E.A. Lucas und J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4396;

- (g) S.L. Buchwald und B.T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2544; (h) S.L. Buchwald, R.T. Lum und J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7441; (i) V.B. Shur, V.V. Burlakov, A.I. Yanovsky, P.V. Petrovsky, Y.T. Struchkov und M.E. Volpin, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 51.
- 18 (a) G.A. Vaughan, G.L. Hillhouse und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7994; (b) C.P. Gibson, G. Dabbagh und S.H. Bertz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 603; (c) G. Erker, P. Czisch und R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 91.
- 19 B.A. Frenz, The ENRAF-NONIUS CAD4-SDP: *A Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. In *Computing in Crystallography*; (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Kongingsveld, G.C. Bassi), Delft University, SDP-PLUS Version 1.1 (1984) and VAXSDP, Version 2.2 (1985).