

TITANKOMPLEXE OFFENKETTIGER UND CYCLISCHER ARSANLIGANDEN: SYNTHESE
 UND KATALYTISCHE WIRKUNG (1)

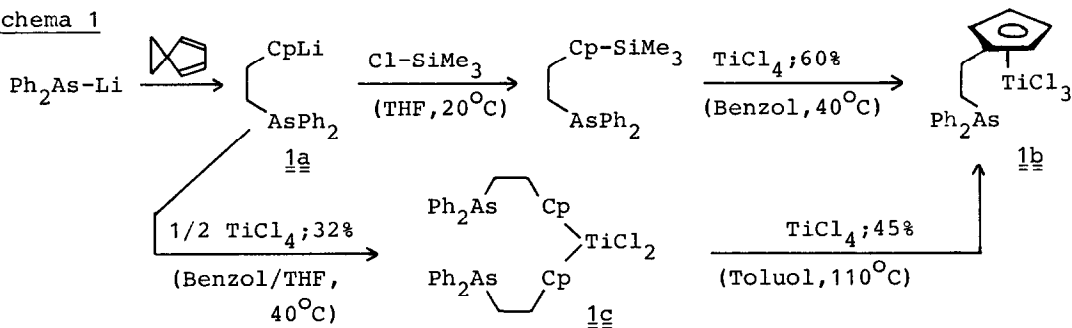
Thomas Kauffmann*, Johann Ennen und Karlheinz Berghus
 Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Summary: The Ti(IV) complexes 1b, 2b, and 6 have been synthesized from new multi-electron ligands. 2b, after reduction with Et₂AlCl, dimerizes isoprene mainly to 8c and trimerizes butadiene mainly to ttt-CDT. Ti(IV) compounds of the macrocyclic ligands 7a-c exhibit the same catalytic properties after reduction with Et₂AlCl.

A) Synthese der Liganden und Komplexe

Arsanliganden für Übergangsmetalle haben gegenüber entsprechenden Phosphanliganden den Vorteil, nicht sauerstoffempfindlich zu sein. Wir haben daher die bei der Synthese von Diphosphanliganden (2) bewährte Methode der doppelten Ringöffnung (1) auf das gut zugängliche 1,3-Diarsolan 3 (3) übertragen und die potentiellen Liganden 2a und 4 erhalten (Schema 2) (4). Bereits früher war von uns durch einfache Ringöffnung der Ligand 1a synthetisiert worden (Schema 1) (5).

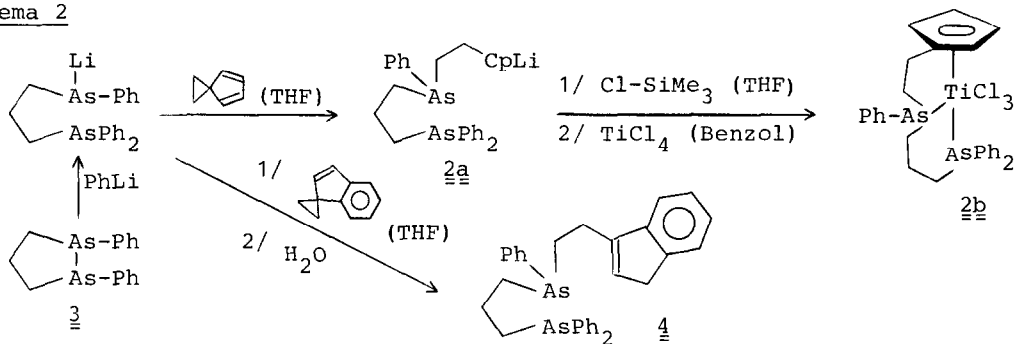
Schema 1



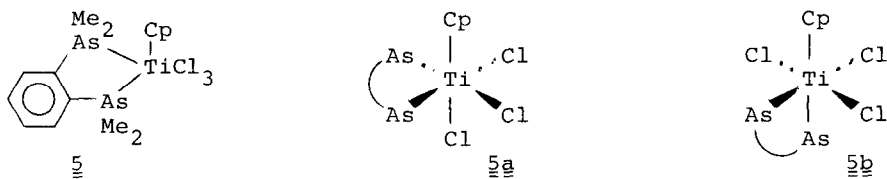
Da sich Ti-Komplexe makrocyclischer Arsanliganden (6) gegenüber Dienen als katalytisch aktiv erwiesen (siehe unten), versuchten wir ausgehend von 1a und 2a definierte Ti(IV)-Komplexe zu gewinnen. Bei der Komplexierung von 1a war es vorteilhaft, den Cyclopentadienyl-Rest (= Cp) zunächst durch Silylierung zu desaktivieren, um so die Bildung des Titanocen-Derivates 1c zu verhindern.

Analog gelang problemlos die entsprechende Komplexierung des Liganden 2a. Den erhaltenen Komplexen schreiben wir die Strukturen 1b bzw. 2b zu. Aus den spektroskopischen Befunden (die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der an As gebundenen Phenyle sind nur schwach tieffeldverschoben) kann aber nicht der eindeutige Schluß gezogen werden, daß in 2b die As-Atome am Ti koordiniert sind.

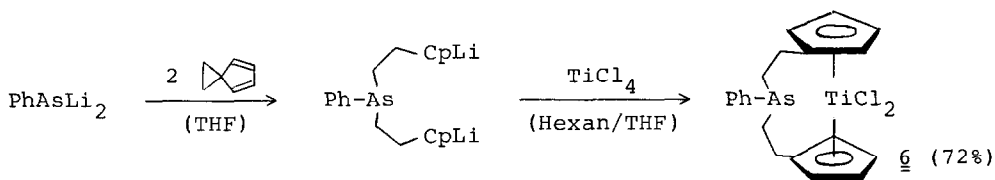
Schema 2



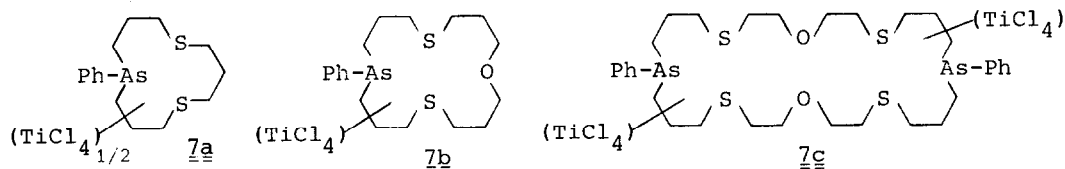
Die Struktur 2b wird allerdings dadurch gestützt, daß CpTiCl_3 den stabilen Komplex 5 (Gemisch von 5a und 5b) bildet (7).



Ein weiterer Ti(IV)-Komplex, der durch eine Ligandsynthese mit doppelter Ringöffnung leicht zugänglich ist, ist das Titanocen 6, in dem nach den spektroskopischen Befunden eine As-Ti-Bindung nicht vorliegt (8).



Das Protonolyseprodukt von 2a ($n_D^{20} = 1.6492$) und der Ligand 4 ($n_D^{20} = 1.6184$) sind farblose, die Komplexe 1b (gelb) und 2b (orangerot) luftempfindliche Öle. Das Metallocen 6 (rot, Fp. 84°C (Zers.)) ist kristallin und mäßig luftbeständig. Das gleiche gilt für die unter B) erwähnten lachsroten Komplexe 7a (Fp. 134°C), 7b (Fp. 141°C) und 7c (Fp. 113°C), die durch Versetzen der makrocyclischen Liganden (6) in Benzol mit TiCl_4 , 1/2 h Erhitzen der entstandenen Suspensionen auf 50°C und Waschen der abfiltrierten Kristalle mit Benzin/Ether [10:1] erhalten wurden.

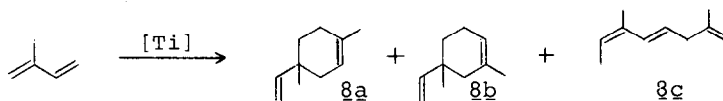


B) Katalysen

Nach Morikawa und Kitazume (9) wird bei der Übergangsmetallkatalysierten Oligomerisierung von Isopren die Bildung höherer Oligomere zurückgedrängt, wenn das Metallzentrum so abgeschirmt ist, daß nur noch zwei Isopren-Einheiten koordinieren können. Der dreizählige Ligand im Reduktionsprodukt von 2b scheint diesen sterischen Voraussetzungen sehr gut zu genügen, denn bei der Einwirkung von Et_2AlCl (20 Moläquivalente) und Isopren in Benzol auf 2b entstanden neben einem Dimeren-Gemisch nur zu 10-15% höhere Oligomere. Gebildet wurde neben den "titantypischen" cyclischen Dimeren 8a und 8b hauptsächlich das offenkettige Dimere 8c, das bisher nur bei der Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$ erhalten wurde (10). Interessanterweise entstand das gleiche (1:1:2)-Dimeren-Gemisch (Tabelle 1) auch bei der aufeinanderfolgenden Einwirkung von Et_2AlCl und Isopren auf die Komplexe 7a und 7b, die ganz andere Liganden enthalten.

Tab. 1. Dimerisierung von Isopren (UZ = Umsatzzahl pro Ti-Atom).

Komplex	Komplex: Iso- pren	Dimerengesamt= ausbeute (%)	Dimerenverhältnis <u>8a</u> + <u>8b</u> : <u>8c</u>	UZ
<u>2b</u>	1:1000	90	0.94:1	450
<u>2b</u>	1:2000	84	0.83:1	840
<u>7a</u>	1: 400	77	0.91:1	154
<u>7a</u>	1:3000	74	0.97:1	1110
<u>7b</u>	1:3000	85	1.07:1	1275



Zur Umsetzung mit Butadien wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Komplexe in Benzol mit Et_2AlCl (10 Moläquivalente) reduziert. Beim Einleiten von Butadien in die erhaltene Lösung entstand hauptsächlich das ttt-CDT (all-trans-Cyclododecatrien) (Tabelle 2), das bei Anwendung von Ti-Katalysatoren in der Regel nicht oder neben ttc-CDT nur in ganz untergeordnetem Maß entsteht. Die starke Abschirmung durch die Arsanliganden führt also - unter gleichzeitiger starker Herabsetzung der Reaktivität - zu einem geänderten Katalysemechanismus. Eine nennenswerte Bildung von höheren Oligomeren wurde nicht festgestellt. Einen analogen Effekt - allerdings unter Bildung von 45% höheren Oligomeren - haben Wilke et al. (11) mit dem Katalysatorsystem 1 TiCl_4 , 1 AlCl_3 , 3 Et_2AlH , 2 Ph_2P erzielt (53% CDT, davon 85% ttt-CDT).

Tab. 2. Cyclotrimerisierung von Butadien (UZ = Umsatzzahl pro Ti-Atom).

Komplex	Farbe der Lösung ^{a)}	Verhältnis ttt/ctt	UZ
<u>6</u>	olivgrün	-	0
<u>1b</u>	grün	0.5:1	80
<u>7a</u>	rotbraun	0.6:1	79
<u>2b</u>	blau → grün	3.9:1	8
<u>7b</u>	blau → grün	~ 5 : 1	1
<u>7c</u>	grün	~ 6 : 1	30

a) Nach Reduktion mit Et_2AlCl .

Die Zusammensetzung und Struktur (abgesehen von den gemachten Einschränkungen) der erstmals erhaltenen Verbindungen 1b, 2a, 2b, 4, 6, 7a-7c sind durch Elementaranalysen und Spektren gesichert.

DANK

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen ("Vielelektronenübergangsmetall-Komplexe als Katalysatoren") sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- (1) Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 15. Mitteilung. - 14. Mitteilung: Th. Kauffmann, E. Antfang, J. Olbrich, Tetrahedron Lett., vorstehend.
- (2) Th. Kauffmann, J. Olbrich, Tetrahedron Lett., vorstehend.
- (3) A. Tzschach, G. Pacholke, Z. Anorg. Allg. Chem. 336, 270 (1965).
- (4) J. Ennen, Dissertation, Univ. Münster 1982.
- (5) Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, Angew. Chem. 92, 321 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 328 (1980).
- (6) a: J. Ennen, Th. Kauffmann, Angew. Chem. 93, 117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 118 (1981); b: Th. Kauffmann, J. Ennen, Tetrahedron Lett. 1981, 5035.
- (7) Vgl. R.J.H. Clark, J.A. Stockwell, J.D. Wilkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 120.
- (8) K. Berghus, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- (9) H. Morikawa, S. Kitazume, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 254 (1979).
- (10) Universal Oil Prod., Co. (Erf. E.L. De Young), US-Pat. 3522321 (28. 7. 1970) [Chem. Abstr. 73, 120139 (1970)].
- (11) H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, Makromol. Chem. 69, 18 (1963).

(Received in Germany 24 November 1983)