

- für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2**·C₇H₈. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -0.25$ (s, 6 H), 4.31 (s, 4 H), 7.02 (m, 4 H), 7.35 (s, 4 H), 8.37 (s, 2 H).
- [9] **2**: orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, $a = 22.795(2)$, $b = 14.734(1)$, $c = 6.849(1)$ Å, $V = 2300.3(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{theo}} = 1.26$ g cm⁻³, $F(000) = 920$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.88$ cm⁻¹. Kristalldimensionen: $0.19 \times 0.31 \times 0.72$ mm³. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und für alle Atome außer Wasserstoff mit Ausnahme der Toluol-Kohlenstoffatome anisotrop verfeinert. Für die Methyl-Kohlenstoffatome des Toluols wurde eine statistische Verteilung über zwei Positionen gefunden und isotrop verfeinert mit einem Besetzungsfaktor von 0.5. Alle Wasserstoffatome außer denen an den fehlgeordneten Methylgruppen wurden in geometrisch berechnete Positionen plaziert und in die letzte Verfeinerung als stark eingeführt ($U_{\text{iso}} = 0.08$ Å²). 882 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], gesammelt bei Raumtemperatur ($6^\circ < \theta < 46^\circ$), wurden verwandt; $R = 0.038$ [13].
- [10] Arbeitsvorschrift für **3**: Eine Lösung von 14.07 mmol Phenylmagnesiumbromid in 11.7 mL THF wird zu einer Suspension von 2.71 g (7.04 mmol) **1** in 70 mL THF gegeben; dabei entsteht eine grünblaue Lösung. Nach Zusatz von 2.5 mL (30.0 mmol) Dioxan kristallisieren in 5 h bei Raumtemperatur die Magnesiumsalze; sie werden durch Filtration abgetrennt. In 2 d kristallisieren dann 2.28 g (70%) grünblaues **3**·1.5THF. $\mu_{\text{eff}} = 1.77$ BM bei 294 K. Die Röntgenstrukturanalyse ergab eine pseudo-octaedrische Koordination um das Titanatom mit der Phenylgruppe in *trans*-Stellung zum THF-Molekül; der Salen-Ligand bildet die äquatoriale Ebene.
- [11] Arbeitsvorschrift für **4**: Eine Lösung von 21 mmol Mesitylmagnesiumbromid in 18.6 mL THF wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 4.05 g (10.5 mmol) **1** in 100 mL Dioxan gegeben. Es bilden sich eine grüne Lösung und ein weißer Feststoff. Dieser wird abfiltriert; aus der Lösung scheidet sich in 24 h bei Raumtemperatur **4**·C₄H₈O₂ als orangegelber, kristalliner Feststoff ab (4.14 g, 65%). In Toluol entsteht analog solvensfreies **4** (70%) ohne jegliche Reduktion zu Titan(III) (grüne Lösung). ¹H-NMR von **4** (aus Toluol) (C₆D₆): $\delta = 1.60$ (s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 2.12 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 2.49 (s, 6 H), 2.70 (m, 1 H), 3.17 (m, 1 H), 3.39 (m, 1 H), 4.29 (m, 1 H), 6.30–7.25 (eine Reihe von Multipletts, 12 H), 7.28 (s, 1 H).
- [12] **4**: monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 12.804(1)$, $b = 26.566(3)$, $c = 10.014(1)$ Å, $\beta = 95.27(1)^\circ$, $V = 3391.9(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.255$ g cm⁻³, $F(000) = 1360$, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 24.56$ cm⁻¹. Kristalldimensionen $0.21 \times 0.21 \times 0.65$ mm³. Lösung der Struktur analog wie bei **1** (siehe [9]). Die Wasserstoffatome, teilweise durch Differenzmethoden lokalisiert, teilweise auf berechnete Positionen plaziert, werden als stark in die letzte Verfeinerung eingeführt ($U_{\text{iso}} = 0.12$ Å²). 3625 unabhängige beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], gesammelt bei Raumtemperatur ($6^\circ < \theta < 130^\circ$), wurden verwandt, $R = 0.057$. Die Intensitäten wurden hinsichtlich der Absorption korrigiert [13].
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

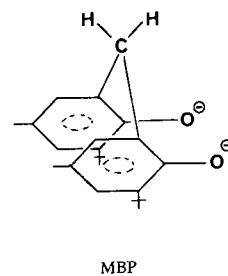
Eine empfindliche Sonde für Veränderungen in der Koordinationssphäre von Titan: Achtgliedrige Dioxatitanacyclen und ihre metallorganischen Derivate**

Von Carlo Floriani*, Fabio Corazza, William Lesueur, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Gibt es eine effiziente Möglichkeit, Veränderungen in der Koordinationssphäre von Metall-Ionen spektroskopisch nachzuweisen? Eine wäre, das Metall-Ion in einen Heterocycus einzubauen und Strukturänderungen in Abhängigkeit von den Koordinationsverhältnissen zu unter-

suchen. In der Organotitanchemie erwies sich das 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolat)-Dianion MBP als eine solche Sonde. Darüber hinaus kann MBP 1. als Oxo-matrix zur Verankerung metallorganischer Fragmente dienen, 2. als zweizähniger O⁺–O⁻-Ligand fungieren, der seine Wechselwirkung mit dem koordinierten Metallatom an die Veränderungen in dessen Koordinationssphäre anpassen und einen sehr stabilen Metallacyclus bilden kann, und 3. enthält MBP Methylenwasserstoffatome, die vom koordinierten Metallatom beeinflusst werden können.

Wir berichten hier über die Synthese funktionalisierbarer achtgliedriger Dioxatitanacyclen und einiger metallorganischer Derivate unter Hervorhebung der Bedeutung von MBP als Hilfsligand. Organotitan-Verbindungen mit Oxo-Liganden spielen eine bedeutsame Rolle bei organischen Synthesen^[1,2], in der Metallorganischen Chemie^[1–3,4b] sowie bei katalytischen Prozessen^[4c].



$[(\text{mbp})\text{TiCl}_2]$	$[\text{CpTiCl}(\text{mbp})]$	$[(\text{mbp})\text{TiCl}_2\text{L}]$	$[(\text{mbp})\text{TiR}_2]$
1		2	3 , L = <i>t</i> BuNC 5 , R = Me 4 , L = thf 6 , R = Ph

TiCl₄ reagiert mit MBPH₂ in *n*-Hexan unter spontaner HCl-Entwicklung und Bildung roter Kristalle von $[(\text{mbp})\text{TiCl}_2]$ **1**^[5], die sich gut in organischen Solventien lösen. Abbildung 1 zeigt die im festen Zustand vorliegende Boot-Konformation des Metallacyclus **1**^[6]. Folgende strukturelle Besonderheiten fallen auf: Die Ti-O-Abstände sind in Übereinstimmung mit einer sehr hohen Ti-O-Bindungsordnung (wahrscheinlich > 2) außerordentlich kurz^[3b]; die Oxo-Liganden dürfen folglich mehr als zwei Elektronen zur Bindung beisteuern. Die Donoreigenschaften der Oxo-Liganden sollten sich wie die Ti-O-Bindungsordnung mit der Koordinationszahl am Metallatom ändern^[3].

Eine Erhöhung der Koordinationszahl des Metallatoms erreichten wir durch den Austausch eines Chlor- durch einen Cp-Liganden [Cp = η^5 -C₅H₅] und durch Addition eines einzähnigen Liganden an **1**. Bei der Reaktion von MBPNa₂ mit [CpTiCl₃] entsteht [CpTiCl(mbP)] **2**^[7], wäh-

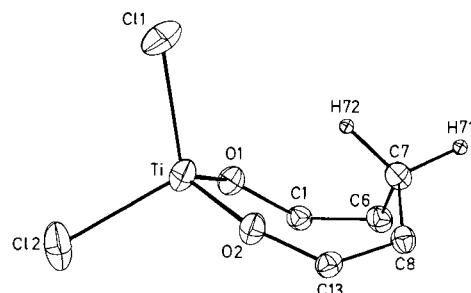


Abb. 1. Struktur von $[(\text{mbp})\text{TiCl}_2]$ **1** im Kristall (ORTEP, 50%-Ellipsoide). Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–Cl1 2.215(2), Ti–Cl2 2.206(2), Ti–O1 1.760(4), Ti–O2 1.742(4); O1–Ti–O2 106.5(2), Cl2–Ti–O2 108.1(2), Cl2–Ti–O1 110.6(2), Cl1–Ti–O2 111.0(2), Cl1–Ti–O1 111.1(2), Cl1–Ti–Cl2 109.5(1), Ti–O1–Cl1 143.6(4), Ti–O2–Cl3 155.8(4).

rend die Addition der einzähnigen Liganden *t*BuNC und THF an **1** zu den Addukten $[(mbp)TiCl_2L]$ **3**, $L = tBuNC^{[8]}$, bzw. **4**, $L = \text{thf}$, führt.

Vorläufige Röntgenstrukturuntersuchungen ergaben, daß **2** eine ähnliche Bootstruktur hat wie **1** und daß sich der Cp-Ligand in pseudo-axialer Position befindet; die Ti-O-Bindung in **2** ist mit 1.82(2) Å deutlich länger als in **1**^[9].

Die Resonanzen der CH₂-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum erwiesen sich als ausgezeichneter Indikator für die Bildung des Metallacyclus sowie für Veränderungen in der Koordinationssphäre des Metallatoms im Metallacyclus^[10]. Die CH₂-Gruppe des freien Bisphenols ergibt ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum, die der Metallacylen hingegen ein Paar gut separierter Doublets. Der Abstand der beiden Signale reicht von 0.34 ppm in **1** über 0.72 ppm in **2**, 1.03 ppm in **3** bis zu 1.13 ppm in **4**, steigt also mit der Koordinationszahl des Metallatoms. Es ist noch nicht klar, ob diese Änderungen auf einer Konformationsumwandlung des Metallacyclus in Lösung beruhen; im festen Zustand nimmt **2** eine Boot-Konformation an, während [Cp₂Zr(mbP)], dessen ¹H-NMR-Spektrum zwei um 1.07 ppm getrennte Doublets aufweist, im festen Zustand in einer Sessel-Konformation vorliegt^[9]. Auf jeden Fall hat man mit der Trennung der beiden Doublets im ¹H-NMR-Spektrum einen Indikator für Änderungen in der Koordinationssphäre des Titanatoms. So kann man bei metallunterstützten Umsetzungen die Wechselwirkung der Substrate mit dem Metallatom beobachten. Umsetzung von **1** mit MeLi und PhLi führt zu den thermisch recht stabilen Organometall-Verbindungen $[(mbp)TiMe_2]$ **5**^[11] bzw. $[(mbp)TiPh_2]$ **6**^[12]. Auch **5** hat laut einer Röntgenstrukturanalyse^[13] im Kristall eine Boot-Konformation (Abb. 2).

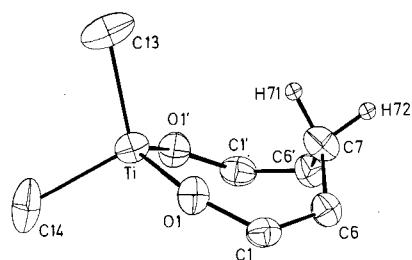


Abb. 2. Struktur von $[(mbp)TiMe_2]$ **5** im Kristall (ORTEP, 50%-Ellipsoide). Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ti-O1 1.799(3), Ti-C13 2.090(9), Ti-C14 2.030(10); O1-Ti-O1' 112.7(2), C13-Ti-C14 105.8(5), C14-Ti-O1 109.0(1), C13-Ti-O1 110.0(1), Ti-O1-C1 145.7(3). Die mit (*) bezeichneten Atome wurden durch die Transformation $x, 1/2 - y, z$ erzeugt.

Durch die TiMe₂- und CH₂-Gruppen des Moleküls verläuft eine Spiegelebene. Die Strukturparameter von **5** ähneln sehr denen des Komplexes **1**. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **5** folgt, daß sowohl beide Methylgruppen als auch beide Methylenprotonen bei Raumtemperatur magnetisch nicht äquivalent sind. Typisch für den Titanacyclus mit vierfach koordiniertem Titanatom sind ein kurzer Ti-O-Abstand (1.799(3) Å) sowie zwei Doublets für die Methylenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum ($\Delta\delta = 0.17$ ppm)^[11].

Eingegangen am 8. August,
ergänzte Fassung am 29. September 1988 [Z 2911]

[1] a) M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986; b) B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 31; D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 3, Wiley, New York 1983.

[2] S. F. Pedersen, J. C. Dewan, R. R. Eckman, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1279, zit. Lit.

[3] a) L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fau, P. E. Fanwick, L. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, W. E. Streib, R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 390, 6068, zit. Lit.; L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *ibid.* 109 (1987) 4720; b) T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, *ibid.* 109 (1987) 424, zit. Lit.

[4] a) M. Bottrill, P. D. Gavens, J. M. Kelland, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982; b) [4a], Kap. 22.5; c) Kap. 22.3 und 22.4.

[5] *Arbeitsvorschrift* für **1**: 6.5 mL (61.8 mmol) TiCl₄ wurden zu einer Lösung von 21.0 g (61.8 mmol) MBPH₂ in 300 mL Hexan getropft. Aus der roten Lösung, die 12 h auf Raumtemperatur gehalten wurde, ließen sich rote Kristalle von **1** gewinnen (Ausbeute: 24.9 g, 88%). ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.22$ (d, 2 H, Ph), 7.03 (d, 2 H, Ph), 4.08 (d, 1 H, J_{HH} = 14.4 Hz, CH₂), 3.74 (d, 1 H, J_{HH} = 14.4 Hz, CH₂), 2.34 (s, 6 H, Me), 1.47 (s, 18 H, *t*Bu). Einige Titanacylen mit weiteren Heteroatomen sind in [4b] beschrieben.

[6] Struktur von **1**: Triklin, Raumgruppe *P1*, $a = 9.704(1)$, $b = 12.938(2)$, $c = 9.514(1)$ Å, $\alpha = 92.45(1)$, $\beta = 94.01(1)$, $\gamma = 85.97(1)$, $V = 1187.8(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.279$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.97$ cm⁻¹; Kristallgröße: $0.08 \times 0.45 \times 0.78$ mm³. Phillips-PW-1100-Diffraktometer, Raumtemperatur, 1427 unabhängige Reflexe [$6^\circ < 2\theta < 46^\circ$; $I > 2\sigma(I)$], keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode (Patterson- und Fourier-Synthese) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) bis $R = 0.038$ (Einheitswichtung) verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden mit einer Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und als feste Beiträge im letzten Verfeinerungsstadium eingeführt [14].

[7] *Arbeitsvorschrift* für **2**: 10.71 g (48.83 mmol) festes CpTiCl₃ wurden zu einer Suspension von 48.83 mmol MBPNa₂ in 300 mL Benzol gegeben. Die Mischung wurde zunächst leicht erhitzt, dann 12 h auf Raumtemperatur gehalten und schließlich zur Entfernung von NaCl heiß filtriert. Beim Konzentrieren der Lösung kristallisiert **2** aus (Ausbeute: 15.0 g, 63%). ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.04$ (d, 2 H, Ph), 6.91 (d, 2 H, Ph), 6.83 (s, 5 H, Cp), 4.16 (d, 1 H, J_{HH} = 13.6 Hz, CH₂), 3.44 (d, 1 H, J_{HH} = 13.6 Hz, CH₂), 2.24 (s, 6 H, Me), 1.31 (s, 18 H, *t*Bu).

[8] *Arbeitsvorschrift* für **3**: 0.33 mL (2.95 mmol) *t*BuNC wurden zu einer Lösung von 1.35 g (2.95 mmol) **1** gegeben, wobei sich die rote Farbe der Lösung vertieft. Die Lösung wurde 48 h auf 4°C gekühlt, dann wurde mikrokristallines rotes **3** abfiltriert (Ausbeute: 1.5 g, 94%). IR: $\tilde{\nu}(\text{CN})(\text{Nujol}) = 2223$ cm⁻¹; $\tilde{\nu}(\text{CN})(\text{C}_6\text{H}_6) = 2211$ cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.09$ (d, 2 H, Ph), 6.95 (d, 2 H, Ph), 4.52 (d, 1 H, J_{HH} = 13.9 Hz, CH₂), 3.49 (d, 1 H, J_{HH} = 13.9 Hz, CH₂), 2.26 (s, 6 H, Me), 1.55 (s, 9 H, *t*BuNC), 1.41 (s, 18 H, *t*Bu).

[9] C. Floriani et al., unveröffentlicht.

[10] Detaillierte Konformationsanalysen liegen für eine Reihe von Heterocyclen mit Phosphor, Silicium und Bor im ansonsten gleichen Gerüst vor. Siehe hierzu: S. D. Pastor, J. D. Spivack, R. K. Rodebaugh, D. Bini, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1297; S. D. Pastor, J. D. Spivack, *J. Heterocycl. Chem.* 20 (1983) 1311; P. A. Odorisio, S. D. Pastor, J. D. Spivack, L. Steinhuebel, R. K. Rodebaugh, *Phosphorus Sulfur* 15 (1983) 9; *ibid.* 19 (1984) 285; H. S. Rzepa, R. N. Sheppard, *J. Chem. Res. Synop.* 1988, 102, zit. Lit.

[11] *Arbeitsvorschrift* für **5**: Eine auf -30°C gekühlte Suspension von 1.55 g (3.36 mmol) **1** in 50 mL Pentan wurde mit einer Lösung von 6.72 mmol MeLi in Et₂O umgesetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt, und LiCl wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel innerhalb von 12 h bei -30°C ein gelber Feststoff aus (Ausbeute: 0.61 g, 43.6%). ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.99$ (d, 4 H, Ph), 3.38 (d, 1 H, J_{HH} = 14.2 Hz, CH₂), 3.21 (d, 1 H, J_{HH} = 14.2 Hz, CH₂), 2.11 (s, 6 H, *p*-Me), 1.60 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 1.38 (s, 3 H, Me), 1.36 (s, 3 H, Me).

[12] *Arbeitsvorschrift* für **6**: 3.70 g (8.70 mmol) **1** wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 17.5 mmol PhLi in 100 mL Et₂O gegeben. Nach 12 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 50 mL Pentan aufgenommen, unlösliches LiCl abfiltriert und die verbleibende Lösung auf -30°C abgekühlt. Dabei fielen grüne Kristalle von **6** aus (Ausbeute: 1.79 g, 38.0%). ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.02$ (m, 4 H, Ti-Ph), 7.25 (m, 6 H, Ti-Ph), 7.19 (d, 2 H, Ph), 7.04 (d, 2 H, Ph), 3.68 (d, 1 H, J_{HH} = 14.5 Hz, CH₂), 3.56 (d, 1 H, J_{HH} = 14.5 Hz, CH₂), 2.31 (s, 6 H, *p*-Me), 1.59 (d, 18 H, *t*Bu).

[13] Struktur von **5**: Orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, $a = 11.982(2)$, $b = 23.753(5)$, $c = 8.375(1)$ Å, $V = 2383.6(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.161$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.69$ cm⁻¹; Kristallgröße: $0.21 \times 0.27 \times 0.40$ mm³. CAD4-Diffraktometer, Raumtemperatur, 1631 unabhängige Reflexe [$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$; $I > 3\sigma(I)$]. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode (Patterson- und Fourier-Synthese) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) bis $R = 0.080$ (Einheitswichtung) verfeinert. Die meisten Wasserstoffatome wurden mit einer Differenzen-Fourier-Analyse lokalisiert und als feste Beiträge im letzten Verfeinerungsstadium eingeführt. Alle Rechnungen wurden mit dem SHELLX76-Programmpaket durchgeführt [14].

[14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.