

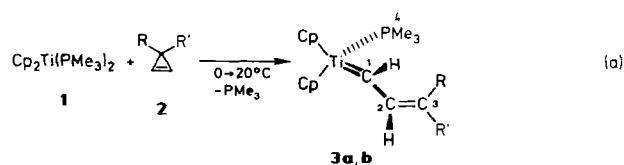
- [1] a) J. A. Lindgren, T. Hökfelt, S. E. Dahlen, C. Patrono, B. Samuelsson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 6212; b) A. Dembinska-Kiec, T. Simmet, B. A. Peskar, *Eur. J. Pharmacol.* 99 (1984) 57; c) M. A. Moskowitz, K. J. Kiwak, K. Hekimian, L. Levine, *Science (Washington D.C.)* 224 (1984) 886.
- [2] B. Samuelsson, S. E. Dahlen, J. A. Lindgren, C. A. Rouzer, C. N. Serhan, *Science (Washington D.C.)* 237 (1987) 1171.
- [3] a) J. Adams, J. Rokach, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 35; b) G. Just, Z. Yan Wang, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4796.
- [4] Y. Le Merrer, A. Duréault, C. Greck, D. Micas-Languin, C. Gravier, J. C. Depezay, *Heterocycles* 25 (1987) 541.
- [5] S. P. Schmidt, D. W. Brooks, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 767.
- [6] Je nach Versuchsführung erhielten wir bis zu 10% des *E*-Isomers. In solchen Fällen wurde (*S*)-7 durch HPLC gereinigt.
- [7] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *Tetrahedron* 40 (1984) 5005.
- [8] Synthetisiert in Analogie zu J. Rokach, Y. Girard, Y. Guindon, J. G. Atkinson, M. Larue, R. N. Young, P. Masson, G. Holme, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1485.
- [9] Chromatographisch reine Proben der neuen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen und/oder spektroskopische Daten.

Vinylcarbenkomplexe des Titanocens

Von Paul Binger*, Patrik Müller, Reinhard Benn und Richard Mynott

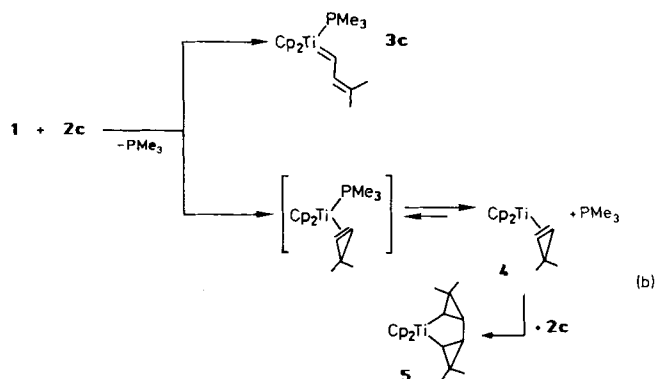
Titanocencarben-Komplexe, meist in situ aus Bis(cyclopentadienyl)titanacyclobutanen oder dem Tebbe-Reagens gewonnen, sind hochinteressante Reagentien für die organische Synthese^[1], z. B. zur Olefinierung von Carbonylverbindungen^[1], Enolatbildung^[2], Olefinmetathese^[3] und ringöffnenden Polymerisation^[4]. Bei dieser Anwendungsbreite ist überraschend, daß bisher nur wenige Titanocencarben-Komplexe isoliert und charakterisiert wurden. Bekanntgeworden sind nur in Lösung nachweisbare Alkylidenkomplexe^[5, 6], einige 1-Allenylidenkomplexe^[7] und ein 2,2-Dimethylbut-3-enylidenkomplex^[8], alle stabilisiert durch Trialkylphosphanliganden.

Uns ist es jetzt gelungen, bisher unbekannte Titanocen(vinylcarben)-Komplexe auf einem denkbar einfachen Weg herzustellen. Setzt man die gut zugänglichen Cyclopropene^[9] **2a** und **2b** mit Titanocen-bis(trimethylphosphan) **1**^[10] um, so erhält man die Titanocen(vinylcarben)-Komplexe **3a** bzw. **3b** in 81 bzw. 72% Ausbeute als mikrokristalline, rote Pulver [Gl. (a)].



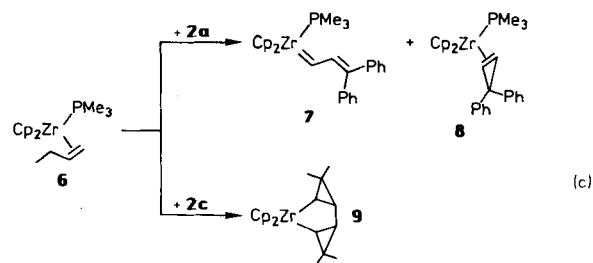
a, R=R'=Ph; b, R=Me, R'=Ph; c, R=R'=Me

Das multifunktionelle Verhalten von Cyclopropenen gegenüber Übergangsmetallverbindungen, schon länger bekannt bei Ni⁰- und Pd⁰-katalysierten Cycloadditionen^[11], kommt bei der Umsetzung von 3,3-Dimethylcyclopropen **2c** mit **1** [Gl. (b)] oder bei der Reaktion von **2a** mit (1-Buten)(trimethylphosphan)zirconocen **6**^[12] [Gl. (c)] zum Tragen. **1** reagiert mit **2c** in Abhängigkeit vom Molverhältnis und von den Reaktionsbedingungen unterschiedlich. Mit **2c** im Überschuß (**1:2c** = 1:4; langsames Zutropfen einer Lösung von **1** in Ether zu **2c** bei 0°C) erhält man den Komplex **5**.



Äquimolare Mengen **1** und **2c** liefern dagegen bei 0°C ein Gemisch der Titankomplexe **3c** und **4** im Verhältnis von ca. 2:1. Eine NMR-Studie zeigte, daß sich bei -30°C die Komplexe **3c** und **4** im Verhältnis von ca. 2:1 bilden; ab 0°C setzt sich **4** mit weiterem **2c** zu **5** um.

Aus dem Cyclopropen **2a** und **6**^[12] entstehen bei 20°C zu gleichen Teilen der (Diphenylvinyl)carben-Komplex **7** und der η²-3,3-Diphenylcyclopropen-Komplex **8**. Das Cyclopropen **2c** dagegen reagiert mit **6** ausschließlich unter oxidativer Kupplung zu **9**. Die Komplexe **7** und **8** stehen nicht



miteinander im Gleichgewicht. Sie lassen sich auch nicht durch Erwärmen ineinander überführen. Dieser Befund legt nahe, daß die Vinylcarbenkomplexe **3a–3c** und **7** durch direkte Dreiringöffnung und nicht über einen η²-Cyclopropen-Komplex als Zwischenstufe gebildet werden.

Die Strukturen der Vinylcarbenkomplexe **3a–3c** und **7** lassen sich NMR-spektroskopisch zweifelsfrei festlegen. Für das Carbenproton 1-H [zur Numerierung siehe Gl. (a)] findet man die charakteristische Tieffeldverschiebung^[5, 8] auf δ = 12.54–12.93^[13]. Auch das Olefinproton 2-H ist mit δ = 7.44–8.32 noch deutlich tieffeldverschoben. Das Vorhandensein von zwei Cp-Signalen in den Spektren von **3**^[13] zeigt an, daß Trimethylphosphan senkrecht zur Ebene der Ti-C-Doppelbindung gebunden ist. Insgesamt ergibt sich für die Komplexe **3a–3c** eine tetraedrische Struktur. Die ¹³C-NMR-Spektren sind in Einklang mit diesen Strukturen, insbesondere die chemische Verschiebung des Carben-C-Atoms mit δ = 284–286 ist indikativ^[6].

Mit der hier geschilderten Synthese der Titanverbindungen **3a–3c** ist ein neuer Zugang zu Carbenkomplexen des Titans eröffnet worden. Zugleich wurde gezeigt, daß Übergangsmetallverbindungen unter bestimmten Voraussetzungen in der Lage sind, Cyclopropene in Vinylcarbene umzuwandeln. Dies konnte bislang nur aufgrund von Reaktionsprodukten bei katalytischen Umsetzungen mit Cyclopropenen postuliert werden^[11, 14]. Versuche, (Vinylcarben)übergangsmetall-Komplexe zu synthetisieren, endeten bis auf eine Ausnahme^[15] bei (Vinylketen)metall-Komplexen^[11] oder bei Metallacyclohexadienen und (η⁴-Cyclopentadien)-metall-Komplexen^[16].

[*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. P. Müller, Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Arbeitsvorschrift

3a: Zu einer Lösung von 3.18 g (9.63 mmol) **1** in 200 mL Pentan tropft man bei 0 °C 1.85 g (9.63 mmol) **2a**. Das Kühlbad wird entfernt und die Lösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann filtriert man das ausgefallene, rote, mikrokristalline Pulver ab. 3.5 g (81 %) **3a** nach zweimaligem Waschen mit 10 mL Pentan und Trocknen bei 10^{-3} Torr; Zers. bei ca. 50 °C.

Analog erhält man aus 0.48 g (1.45 mmol) **1** und 0.2 g (1.5 mmol) **2b** 0.4 g (72 %) **3b** (Zers. bei ca. 50 °C).

Eingegangen am 9. November 1988 [Z 3043]

CAS-Registry-Nummern:

1: 95936-00-8 / **2a:** 22825-21-4 / **2b:** 65051-83-4 / **2c:** 3907-06-0 / **3a:** 119747-43-2 / **3b:** 119747-44-3 / **3c:** 119747-46-5 / **4:** 119747-47-6 / **5:** 119747-45-4 / **6:** 107453-01-0 / **7:** 119747-48-7 / **8:** 119747-49-8 / **9:** 119747-50-1.

- [1] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. F. Cannizzo, L. E. Clawson, S. Ho, J. D. Meinhart, D. Strauss, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1733.
[2] J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1664.
[3] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Overall, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5074; b) D. A. Strauss, R. H. Grubbs, *J. Mol. Catal.* **28** (1975) 9.
[4] a) L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 733; b) T. M. Swager, R. H. Grubbs, *ibid.* **109** (1987) 894.
[5] F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 640.
[6] B. J. J. van Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) C 25.
[7] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5490.

- [8] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *Organometallics* **5** (1986) 721.
[9] P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190.
[10] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **97** (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 394.
[11] Übersicht: P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **135** (1987) 79.
[12] a) S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2544; b) P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Ruffinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.*, im Druck.
[13] Spektroskopische Daten [Bezifferung wie in Gl. (a)]: **3a:** ^{31}P -NMR (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, H_3PO_4 ext.): $\delta = 11.50$ (s). ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 12.54$ (dd, $J_{1,2} = 14.5$, $J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, 1-H), 8.32 (dd, $J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz, 2-H), 5.58 (d, $J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, Cp-H), 5.40 (d, $J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, Cp-H), 1.16 (d, $J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, 4-H), 7.19 (m), 6.91 (d)(R, R'). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 285.6$ ($J_{\text{CH}} = 121$, $J_{\text{CP}} = 28.8$ Hz, C-1), 142.3 ($J_{\text{CH}} = 145$, $J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, C-2), 113.0 ($J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C-3), 19.1 ($J_{\text{CH}} = 129$, $J_{\text{CP}} = 18.2$ Hz, C-4), 103.3 ($J_{\text{CH}} = 171$ Hz, Cp-C), 102.7 ($J_{\text{CP}} = 171$ Hz, Cp-C). **3b:** ^{31}P -NMR (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, H_3PO_4 ext.): $\delta = 12.46$ (s). ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 12.93$ (dd, $J_{1,2} = 14.2$, $J_{\text{PH}} = 7.4$ Hz, 1-H), 8.26 (dd, $J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, 2-H), 1.79 (d, $J_{\text{PH}} = 4.1$ Hz, R), 1.17 (d, $J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, 4-H), 5.55 (d, $J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, Cp-H) 5.53 (d, $J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, Cp-H), 7.38 (m), 7.15 (m), 6.90 (d)(R, R'). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 284.1$ ($J_{\text{CH}} = 120$, $J_{\text{CP}} = 29.7$ Hz, C-1), 142.6 ($J_{\text{CH}} = 143$, $J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, C-2), 104.8 ($J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, C-3), 15.3 ($J_{\text{CH}} = 126$, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, R), 19.4 ($J_{\text{CH}} = 129$, $J_{\text{CP}} = 18.3$ Hz, C-4), 103.0 ($J_{\text{CH}} = 171$ Hz, Cp-C), 102.4 ($J_{\text{CH}} = 172$ Hz, Cp-C).
[14] a) P. Binger, J. McMeeking, H. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1551; b) P. Binger, B. Biedenbach, *ibid.* **120** (1987) 601.
[15] a) J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem.* **94** (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 205; b) T. Valéri, F. Meier, E. Weiss, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1093.
[16] N. A. Grabowski, R. P. Hughes, B. S. Jaynes, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1694.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity. A Chemist's Guide to Experiment, Selection, Performance, and Interpretation. Von G. E. Martin und A. S. Zektzer. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. XVIII, 508 S., geb. DM 126.00.—ISBN 3-527-26858-8/0-89573-703-5

Angesichts der Flut von Büchern über zweidimensionale NMR-Spektroskopie der letzten Monate und Jahre stellt sich bei jedem neuen Buch die Frage nach dem speziellen Profil, der gewählten Thematik und der angesprochenen Leserschaft. Das von der VCH Verlagsgesellschaft herausgebrachte Buch "Two Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity" von G. E. Martin und A. S. Zektzer zeigt dieses besondere Profil in der Tat. Es speziali-

siert sich auf einen klar umrissenen Themenbereich und gibt eine sehr detaillierte Beschreibung zweidimensionaler gepulster NMR-Methoden zur Darstellung von Konnektivitäten der zwei Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff mit dem Schwerpunkt der Anwendung auf organischen Naturstoffen mit relativen Molekülmassen kleiner als 1000. NMR-spektroskopische Konnektivitätsinformation ist in der Sprache des Chemikers Information über die Konstitution von Verbindungen. Dementsprechend werden Fragen nach der Stereochemie oder der Konformation von Verbindungen völlig ausgeklammert. Folgerichtig kommen Methoden zur Messung strukturelevanter NMR-Parameter wie Kopplungskonstanten oder Kreuzrelaxationsraten nicht vor.

Das Buch ist klar gegliedert in sieben Kapitel. In der Einleitung werden die Prinzipien der 2D-NMR-Spektroskopie kurz dargestellt, und praktische Hinweise zur Verarbeitung der Daten, zur Präsentation der Spektren und zur Planung von Experimenten (Pulsbestimmung) werden gegeben. Das 2. Kapitel ist H-H-Konnektivitäten gewidmet und umfaßt eine ausführliche Schilderung des COSY-Experiments und sechs seiner Varianten. Multiquanten-NMR-Spektroskopie bildet den Abschluß des Kapitels. In Kapitel 3 werden Methoden zur Bestimmung von H-C-Konnektivitäten vorgestellt. Eine vollständige Aufzählung von den ersten selektiven SPT-Experimenten bis hin zu den heute empfindlichsten ^1H -detektierten Pulssequenzen wird gegeben. Kapitel 4 ist Relayed-Experimenten gewidmet und umfaßt homo- und heteronucleare Einfach- und Mehrfach-Relayed-Experimente sowie das verwandte TOCSY-Experiment. Im Kapitel 5 werden schließlich ^{13}C - ^{13}C -Konnektivitäten mit großem Gewicht auf dem INADEQUATE-Experiment abgehandelt. Auch die neuesten ^1H -detektierten Varianten kommen vor. Kapitel 6 schließlich präsentiert spektroskopische Probleme