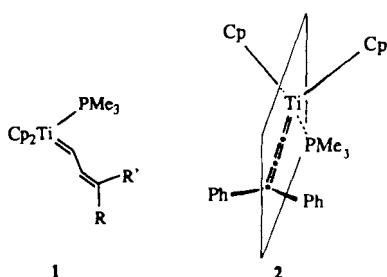


**(3,3-Diphenylallenyliden)trimethylphosphoran-titanocen: der erste Carbentitanocenkomplex mit drei cumulierten Doppelbindungen**

Von Paul Binger\*, Patrik Müller, Regine Wenz und Richard Mynott

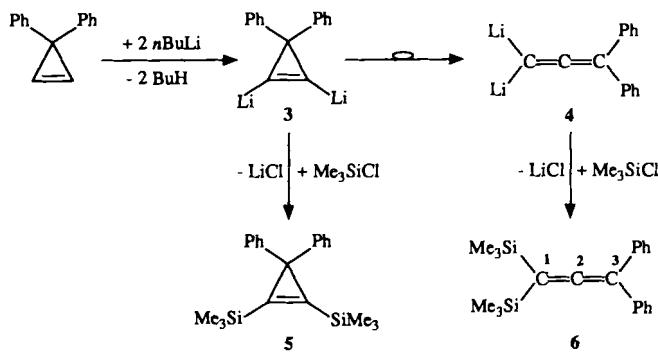
Carbentitanocenkomplexe sind in der organischen Synthese besonders für die Carbonylolefinierung interessant. Ihre Anwendung wird allerdings durch einen Mangel an geeigneten Synthesen für substituierte Carbentitanocenkomplexe beeinträchtigt<sup>[1]</sup>. Vor kurzem haben wir über eine neuartige Herstellungsmethode der (Vinylcarben)titanocenkomplexe **1 a–c** aus 3,3-disubstituierten Cyclopropenen und Bis(trimethylphosphoran)titanocen berichtet<sup>[2]</sup>.

Beim Versuch, die Synthese von **1 a** als Eintopfreaktion durchzuführen, indem  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  umgesetzt und anschließend die Lösung in Anwesenheit vom  $\text{PMe}_3$  und 3,3-Diphenylcyclopropen erwärmt wurde, haben wir gefunden, daß neben dem Vinylcarbenkomplex **1 a** auch (3,3-Diphenylallenyliden)trimethylphosphantitanocen **2** entsteht<sup>[3]</sup>. Eine Überprüfung



a:  $R = R' = \text{Ph}$ , b:  $R = \text{Ph}, R' = \text{Me}$ , c:  $R = R' = \text{CH}_3$

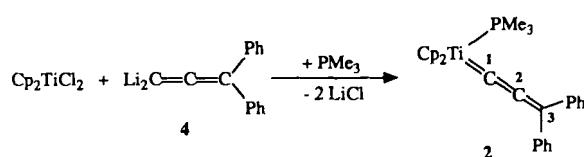
ergab, daß *n*-Butyllithium unter den gewählten Bedingungen 3,3-Diphenylcyclopropen lithiiert<sup>[4]</sup>. Im Molverhältnis 2:1 eingesetzt, erhält man bei  $0^\circ\text{C}$  nach 1 h ein Gemisch der beiden dilithiierten Verbindungen **3** und **4** im Verhältnis 14:86; bei  $25^\circ\text{C}$  bildet sich augenblicklich nur noch **4** (90proz. Reinheit; **4** zerfällt bei Raumtemperatur langsam undefiniert). Offenbar lagert sich das Dilithiocyclopropen-derivat **3** rasch in das Dilithioallenderivat **4** um. Die Lithiumderivate **3** und **4** wurden bisher nicht in Substanz isoliert, sondern mit Chlortrimethylsilan in die entsprechenden



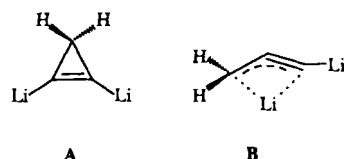
[\*] Prof. Dr. P. Binger, Dr. P. Müller, Dipl.-Chem. R. Wenz, Dr. R. Mynott  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Trimethylsilylderivate **5** bzw. **6** überführt und als solche charakterisiert.

Das bei  $0^\circ\text{C}$  hergestellte 1,1-Dilithio-3,3-diphenylallen **4** reagiert bei dieser Temperatur mit Titanocendichlorid und Trimethylphosphoran in 71 % Ausbeute zum (3,3-Diphenylallenyliden)titanocenkomplex **2**. Damit ist die Bildungsweise von Komplex **2** geklärt und zugleich ein Weg zur Synthese der bisher unbekannten Allenylidentitanocenkomplexe erschlossen worden.



Neu ist auch die selektive Umlagerung eines 1,2-Dilithiocyclopropens zum entsprechenden 1,1-Dilithiopropadien. Bisher war nur bekannt, daß sich die beiden aciden olefinischen Wasserstoffatome leicht lithiiieren lassen, wobei vor allem die monometallierten Cyclopropene präparativ genutzt wurden<sup>[4, 5]</sup>. Dilithiertes 3,3-Dimethylcyclopropen, hergestellt aus 3,3-Dimethylcyclopropen und Lithiumdiisopropylamid/Tetramethylethyldiamin (LDA/TMEDA) bei  $-60^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$ , läßt sich mit Chlortrimethylsilan als 3,3-Dimethyl-1,2-bis(trimethylsilyl)cyclopropen absangen<sup>[6]</sup>. Berechnungen für die Stammverbindung zeigen allerdings, daß die Struktur **B** um  $51.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler ist als 1,2-Dilithiocyclopropen **A**<sup>[7, 8]</sup>. Umlagerungen von tetrasubstituierten Cyclopropenen zu Allenen gelingen unter Beleuchtung<sup>[9]</sup> oder durch Erhitzen auf ca.  $150^\circ\text{C}$ <sup>[5]</sup>.



Die Strukturen der Allenylidenderivate **2** und **6** wurden spektroskopisch zweifelsfrei bestimmt. Die IR-Spektren zeigen starke Banden, die für organische<sup>[10]</sup> sowie für metallorganische Allensysteme charakteristisch sind (**2**:  $\tilde{\nu} = 1870, 6$ :  $\tilde{\nu} = 1895 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ) findet man drei Signale für die drei C-Atome des Cumulensystems bei  $\delta = 264.9$  (C1,  $J_{\text{PC}} = 31.4 \text{ Hz}$ ), 168.3 (C2,  $J_{\text{PC}} = 7.8 \text{ Hz}$ ) und 94.0 (C3,  $J_{\text{PC}} = 13.2 \text{ Hz}$ ). C3 wurde durch die Beobachtung von  $^3J(\text{C}3, \text{H}_{\text{ortho}})$  im protonengekoppelten Spektrum identifiziert, während sich C1 und C2 unter Berücksichtigung von Signallage und  $J_{\text{PC}}$  zuordnen lassen. Beim Abkühlen der Probe bis  $-105^\circ\text{C}$  ändert sich das Spektrum nicht signifikant; es gibt also keinerlei Hinweise auf eine Strukturdynamik. Das Auftreten nur eines Cyclopentadienylsignals ( $40^\circ\text{C}$ :  $\delta_c = 103.3, J_{\text{CH}} = 173 \text{ Hz}$ ;  $\delta_{\text{H}} = 5.66$ ) und nur eines Satzes Phenylsignale ist mit einer tetraedrischen Anordnung der Liganden um das Metallatom vereinbar, wobei das Molekül  $C_5$ -Symmetrie hat und P, Ti sowie die drei C-Atome des Cumulensystems in der Spiegelebene liegen müssen. Die Allen-C-Signale von **6** bei  $\delta = 93.7$  (C1,  $J_{\text{SiC}} = 48.6 \text{ Hz}$ ), 210.6 (C2) und 98.0 (C3,  $J_{\text{SiC}} = 5.7 \text{ Hz}$ ) liegen im Erwartungsbereich. Allenyliden-

Übergangsmetallkomplexe sind bisher nur mit Metallen der 6. ( $M=Cr$ ,  $W$ )<sup>[11]</sup>, 7. ( $M=Mn$ )<sup>[12a]</sup> und 8. ( $M=Ru$ )<sup>[12b]</sup> Nebengruppe beschrieben worden. All diese Metallkomplexe sind jedoch auf anderen Wegen synthetisiert worden. Die Existenz eines 1,1-Dilithioallenderivates ist bislang nicht sicher nachgewiesen; so ergibt z. B. die Dilithierung von Allen ein Dilithiumderivat und nach Derivatisierung mit Chlortrimethylsilan 1,3-Bis(trimethylsilyl)propin<sup>[13]</sup>. Dilithiertes 3-Methylbutin liefert mit Chlortrimethylsilan 3-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)butin<sup>[14]</sup>. Wir testen zur Zeit die synthetischen Möglichkeiten, die sich mit den neuen Verbindungen **2** und **4** ergeben.

### Arbeitsvorschriften

- 2:** Zu einer Lösung von 0.17 g (0.9 mmol) 3,3-Diphenylcyclopropan in 10 mL THF werden bei  $-45^{\circ}C$  11 mL (1.8 mmol) einer 0.16 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan getropft. Die orangefarbene Lösung lässt man auf  $0^{\circ}C$  kommen, röhrt bei dieser Temperatur 1 h und gibt dann nacheinander 0.2 mL (0.27 g, 3.5 mmol) Trimethylphosphoran und eine Lösung von 0.22 g (0.9 mmol) Titanocenechlorid in 10 mL THF zu. Die violette Reaktionslösung wird 6 h bei  $13^{\circ}C$  gerührt, das Lösungsmittelgemisch bei  $10^{-3}$  Torr abgezogen, der Rückstand in 25 mL Toluol aufgenommen, von LiCl abfiltriert und das Filtrat erneut bei  $10^{-3}$  Torr zur Trockne eingeengt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen bei  $10^{-3}$  Torr erhält man 0.28 g (71%) **2** als dunkelviolettes Pulver (Zers. ab ca.  $70^{\circ}C$ ).
- 6:** Analog zur vorangehenden Vorschrift erhält man aus 96 mg (0.5 mmol) 3,3-Diphenylcyclopropan in 10 mL THF und 7 mL (1.1 mol) einer 0.16 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan bei  $0^{\circ}C$  in 1 h eine orange-gelbe Lösung, zu der 120 mg (1.1 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 mL THF gegeben werden. Man röhrt 1 h bei Raumtemperatur und entfernt dann die Lösungsmittel bei  $10^{-3}$  Torr. Zurück bleiben 269 mg (80%) gelbes Öl der Zusammensetzung (GC): 13% **5** und 80% **6**, Rest (7%) sechs unbekannte Verbindungen.

Eingegangen am 28. Mai 1990 [Z 3984]

### CAS-Registry-Nummern:

- 2**, 128685-26-7; **5**, 128685-25-6; **6**, 116507-70-1; 3,3-Diphenylcyclopropan, 22825-21-4.

- [1] Übersichtsartikel: a) W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal-Ligands Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988; b) A. Aguero, A. Osborn, *New J. Chem.* **12** (1988) 111; c) D. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 883; d) G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 397.
- [2] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Myntott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **101** (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 610.
- [3] Unter diesen Bedingungen entsteht in Abwesenheit von 3,3-Diphenylcyclopropan aus  $[Cp_2TiCl_2]$ ,  $PM_3$ , und 2 mol *n*-Butyllithium Bis(trimethylphosphoran)titanothen: P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1035.
- [4] N. I. Yakushkina, G. R. Zhurina, L. S. Surmina, Y. K. Grishin, D. V. Bazhenov, V. V. Plemenkov, I. G. Bolenov, *Zh. Obshch. Khim.* **52** (1982) 1604; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **52** (1982) 1417.
- [5] a) B. Ceskis, A. M. Moiseenkova, T. Y. Rudashevskaya, O. N. Nesmeyanova, A. V. Semenovskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 1084; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1982**, 965; b) M. A. Kirms, H. Primke, M. Stuhlmeier, A. de Meijere, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **105** (1986) 462.
- [6] R. Walsh, S. Untiedt, M. Stuhlmeier, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **122** (1989) 637.
- [7] a) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2848; b) P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, G. W. Spitznagel, R. Janoschek, G. Winkelhofer, *Organometallics* **5** (1986) 79.
- [8] Ab-initio-Berechnungen der Umlagerung **3** zu **4** haben eine Aktivierungsbarriere von ca. 7 kcal mol<sup>-1</sup> ergeben: N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, P. Binger, unveröffentlicht.
- [9] A. Padwa, K. E. Krumpe, L. W. Terry, M. W. Wannamaker, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1635.
- [10] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morill: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3. Aufl., Wiley, New York 1974, S. 88.
- [11] a) E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **88** (1976) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 623; b) H. Berke, P. Härtter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115** (1982) 695.
- [12] a) H. Berke, *Angew. Chem.* **88** (1976) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 624; b) J. P. Selegue, *Organometallics* **1** (1982) 217.
- [13] F. Jaffe, *J. Organomet. Chem.* **23** (1970) 53.
- [14] W. Priester, R. West, T. Ling Chwang, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8413.

### Zur Struktur vicinaler Pentaketone – Röntgenstrukturuntersuchungen und Berechnungen \*\*

Von Rolf Gleiter\*, Edwin Litterst, Thomas Oeser und Hermann Irngartinger\*

Professor Tetsuo Nozoe zum 88. Geburtstag gewidmet

Die vor wenigen Jahren synthetisierten vicinalen Pentaketonen<sup>[1]</sup> eignen sich ideal, um die elektronischen Eigenschaften und die sterischen Ansprüche einer Ketogruppe zu untersuchen. Jede CO-Einheit hat ein starkes lokales Dipolmoment und steuert zwei freie Elektronenpaare sowie ein  $\pi$ - und ein  $\pi^*$ -Orbital bei. Bislang sind nur sehr wenige Daten zu offenkettigen vicinalen Di-, Tri-<sup>[3, 4]</sup> und Tetraketonen<sup>[3, 4]</sup> verfügbar. Empirische Rechnungen (MM<sup>2</sup>)<sup>[5]</sup> können zwar die Diederwinkel von vicinalen Di-,<sup>[6]</sup> und Triketonen sehr gut wiedergeben, sie versagen jedoch bei der Vorhersage derer von Tetra- und Pentaketonen. Zudem liefern ältere semiempirische Methoden<sup>[7]</sup> und aktuellere Verfahren<sup>[8]</sup> sowie ab-initio-Rechnungen mit minimalem Basisatz (STO-3G)<sup>[9]</sup> unbefriedigend mit dem Experiment übereinstimmende Diederwinkel der vicinalen CO-Gruppen in Polyketonen<sup>[8]</sup>. In dieser Zuschrift berichten wir über die Strukturparameter der vicinalen Pentaketone und stellen ein einfaches Modell vor, mit dem die experimentellen Torsionswinkel zufriedenstellend wiedergegeben werden.

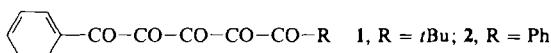


Abbildung 1 zeigt die Konformation und die wichtigsten Bindungslängen von *tert*-Butylphenylpentaketon **1**<sup>[10]</sup>. Die Röntgenstrukturuntersuchung an Einkristallen von Diphe-

