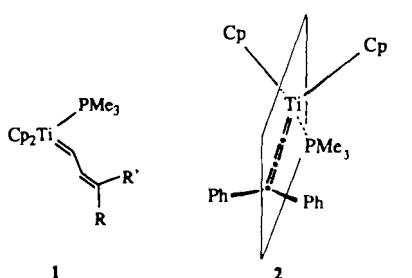


# (3,3-Diphenylallenyliden)trimethylphosphatitanocen: der erste Carben-titanocenkomplex mit drei cumulierten Doppelbindungen

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

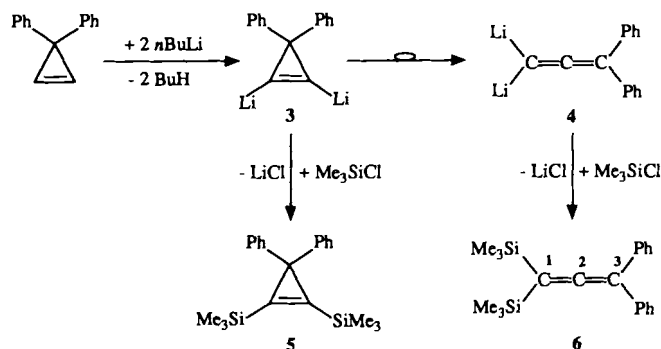
Carben-titanocenkomplexe sind in der organischen Synthese besonders für die Carbonylolefinierung interessant. Ihre Anwendung wird allerdings durch einen Mangel an geeigneten Synthesen für substituierte Carben-titanocenkomplexe beeinträchtigt<sup>[1]</sup>. Vor kurzem haben wir über eine neuartige Herstellungsmethode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

Beim Versuch, die Synthese von **1a** 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 **1a** auch (3,3-Diphenylallenyliden)trimethylphosphatitanocen **2** entsteht<sup>[3]</sup>. Eine Überprüfung



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

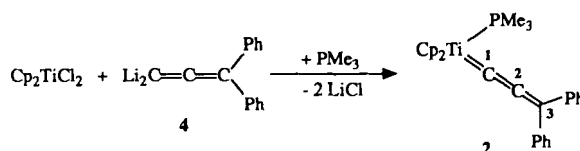
ergab, daß *n*-Butyllithium unter den gewählten Bedingungen 3,3-Diphenylcyclopropen lithiiert<sup>[4]</sup>. Im Molverhältnis 2:1 eingesetzt, erhält man bei  $0^\circ\text{C}$  nach 1 h ein Gemisch der beiden dilithiierten Verbindungen **3** und **4** im Verhältnis 14:86; bei  $25^\circ\text{C}$  bildet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



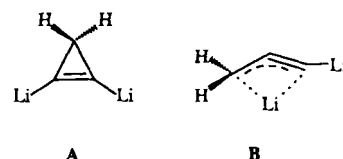
[\*] Prof. Dr. P. Binger, Dr. P. Müller, Dipl.-Chem. R. Wenz, Dr. R. Mynott  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

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 Trimethylphosphan 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 lithiierten lassen, wobei vor allem die monometallierten Cyclopropene präparativ genutzt wurden<sup>[4, 5]</sup>. Dilithiiertes 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 abfangen<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 tetra-substituierten Cyclopropenen zu Allenen gelingen unter Belichtung<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** ( $75.5 \text{ MHz}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ) 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  $^3J(\text{C3}, \text{H}_{\text{ortho}})$  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 ( $40^\circ\text{C}$ :  $\delta_{\text{C}} = 103.3$ ,  $J_{\text{CH}} = 173 \text{ Hz}$ ;  $\delta_{\text{H}} = 5.66$ ) und nur eines Satzes Phenylsignale ist mit einer tetraedrischen Anordnung der Liganden um das Metallatom vereinbar, wobei das Molekül  $\text{C}_s$ -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**,  $^1J_{\text{SiC}} = 48.6 \text{ Hz}$ ),  $210.6$  (**C2**) und  $98.0$  (**C3**,  $^3J_{\text{SiC}} = 5.7 \text{ Hz}$ ) 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 Dilithiierung von Allen ein Dilithiumderivat und nach Derivatisierung mit Chlortrimethylsilan 1,3-Bis(trimethylsilyl)propin<sup>[13]</sup>. Dilithiiertes 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-Diphenylcyclopropen in 10 mL THF werden bei  $-45^{\circ}\text{C}$  11 mL (1.8 mmol) einer 0.16 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan getropft. Die orangefarbene Lösung läßt man auf  $0^{\circ}\text{C}$  kommen, rührt bei dieser Temperatur 1 h und gibt dann nacheinander 0.2 mL (0.27 g, 3.5 mmol) Trimethylphosphan und eine Lösung von 0.22 g (0.9 mmol) Titanocendichlorid in 10 mL THF zu. Die violette Reaktionslösung wird 6 h bei  $13^{\circ}\text{C}$  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 eingengt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen bei  $10^{-3}$  Torr erhält man 0.28 g (71 %) 2 als dunkelviolettes Pulver (Zers. ab ca.  $70^{\circ}\text{C}$ ).

6: Analog zur vorangehenden Vorschrift erhält man aus 96 mg (0.5 mmol) 3,3-Diphenylcyclopropen in 10 mL THF und 7 mL (1.1 mol) einer 0.16 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 1 h eine orange-gelbe Lösung, zu der 120 mg (1.1 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 mL THF gegeben werden. Man rührt 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-Diphenylcyclopropen, 22825-21-4.

- [1] Übersichtsartikel: a) W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal-Ligands Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988; b) A. Agüero, A. Osborn, *New J. Chem.* 12 (1988) 111; c) D. Lenoir, *Synthesis* 1989, 883; d) G. Erker, *Angew. Chem.* 101 (1989) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 397.
- [2] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* 101 (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 610.
- [3] Unter diesen Bedingungen entsteht in Abwesenheit von 3,3-Diphenylcyclopropen aus  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ , PMe<sub>3</sub> und 2 mol *n*-Butyllithium Bis(trimethylphosphan)titanocen: P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Ruffinaka, 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. Moiseenkov, 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. Krumpke, 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. Härter, 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 Irgartinger\*

Professor Tetsuo Nozoe zum 88. Geburtstag gewidmet

Die vor wenigen Jahren synthetisierten vicinalen Pentaketone<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-<sup>[2]</sup>, Tri-<sup>[3,4]</sup> und Tetraketonen<sup>[3,4]</sup> verfügbar. Empirische Rechnungen (MM2<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.

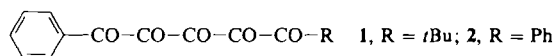


Abbildung 1 zeigt die Konformation und die wichtigsten Bindungslängen von *tert*-Butylphenylpentaketon 1<sup>[10]</sup>. Die Röntgenstrukturuntersuchung an Einkristallen von Diphe-

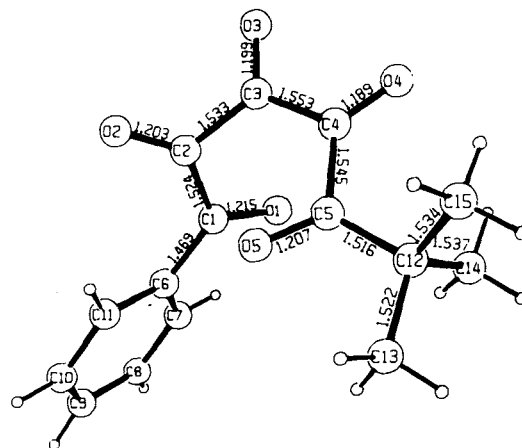


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall mit Bindungslängen (Standardabweichungen 0.002–0.003 Å).

nylpentaketon 2<sup>[10]</sup> ergibt ähnliche Diederwinkel und Bindungslängen (Tabelle 1) wie die von 1. In beiden Fällen sind die drei zentralen CO-Gruppen cisoid und die beiden äußeren

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Prof. Dr. H. Irgartinger, Dr. E. Litterst, Dipl.-Chem. T. Oeser  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der German-Israeli Foundation for Scientific Research and Development und der BASF AG gefördert. Wir sind Frau U. Huber-Patz, Frau U. Wiesinger, Herrn S. Gries und Herrn U. Reifenstahl für ihre experimentelle Hilfe zu Dank verpflichtet.