

Stereoselektive Insertion von Aldehyden und Ketonen in die Metall-Kohlenstoff-Bindung eines (η^6 -Fulven)titan-Komplexes

Stereoselective Insertion of Aldehydes and Ketones into the Metal-Carbon Bond of a (η^6 -Fulvene)titanium Complex

Gerhard Erker* und Uwe Korek

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Z. Naturforsch. **44b**, 1593–1598 (1989); eingegangen am 31. Juli 1989

Fulvene Complexes, Aryne Metallocene Complexes, Metallocycles

Thermolysis of Bis(η -methylcyclopentadienyl)diphenyltitanium (**6**) at 80 °C yields benzene and (η^6 -fulvene)(η -methylcyclopentadienyl)phenyltitanium (**8**). Complex **8** reacts with various aldehydes and ketones by insertion into the Ti–CH₂C₅H₄ σ -bond to stereoselectively form the metallacyclic chiral metallocene complexes (MeCp)(Ph)(η^5 : η^1 -C₅H₄–CH₂CR¹R²–O)Ti **10a–d**. Difference NOE ¹H NMR spectra of the acetaldehyde insertion product **10c** (R¹ = H, R² = CH₃) have revealed a *cis*-arrangement of the methyl substituent and the titanium bound σ -phenyl ligand at the central metallacyclic ring system.

Einleitung

Fulven [C₆H₆ (**1a**): $\overline{\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2}$] und substituierte Fulvene C₆H_nR_{6-n} können auf verschiedene Weise an Übergangsmetallkomplex-Fragmente gebunden sein. Es gibt Beispiele für η^2 -Fulvenmetallkomplexe, z. B. des Platins, Palladiums oder Rhodiums, bei denen die Anbindung des organischen Liganden an das Metall allein durch die exocyclische Doppelbindung erfolgt [1]. In einigen Verbindungen von Übergangsmetallen der rechten Seite des Periodensystems wird η^4 -Koordination des konjugierten Diensystems im Fünfring des Fulvens beobachtet (z. B. (CO)₃Fe– η^4 -(C₅H₄)=CMe₂) [2]. Von besonderem Interesse sind (η^6 -Fulven)metallkomplexe; diese sind Strukturisomere von (η^6 -Aren)metallkomplexen mit geringerer Molekülsymmetrie. Allerdings sind nur wenige η^6 -Metallkomplexe des unsubstituierten Fulvens (C₅H₄)=CH₂ (**1a**) bekannt. Diese werden im allgemeinen durch Ligand-Austauschreaktionen geeigneter Komplexverbindungen mit dem freien Kohlenwasserstoff erhalten (z. B. (CO)₃Cr– η^6 -(C₅H₄)=CH₂ (**2a**) [3]; Fe₂(CO)₆– μ - η^5 : η^1 -(C₅H₄)=CH₂ (**2b**) [4]) oder können alternativ aus geeignet funktionalisierten η^5 -(C₅H₄–CH₂X)-Komplexen erhalten werden (z. B. CpFe– η^6 -(C₅H₄)=CH₂⁺ (**2c**) [5]). Substituierte η^6 -Fulvenkomplexe der d-Elemente der linken Seite

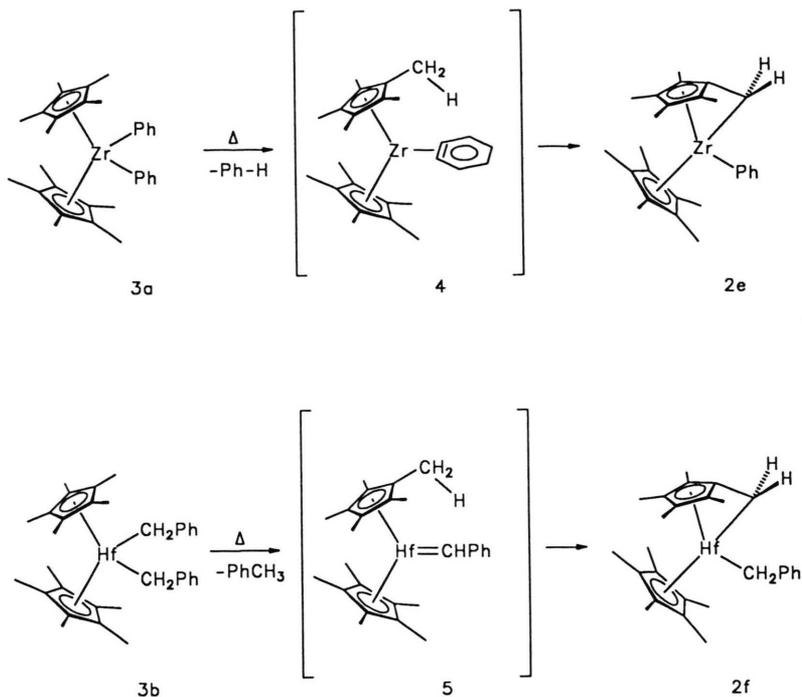
des Periodensystems können ebenfalls durch Ligandenaustausch erhalten werden (z. B. Ti[η^6 -(C₅Me₄)=CPh₂]₂ (**2d**) [6]). Im allgemeinen werden solche Verbindungen jedoch leicht ausgehend von (η^5 -Pentaalkylcyclopentadienyl)alkyl-, -aryl-, -hydrid- oder -alken-Komplexen der „frühen“ Übergangsmetalle durch C–H-Aktivierungsreaktionen erhalten. Typische Beispiele sind die η^6 -Fulvenkomplexe **2e** und **2f**, erhalten durch thermisch induzierte Abspaltung von Benzol aus Bis(η -pentamethylcyclopentadienyl)diphenylzirconium (**3a**) bzw. Dibenzylbis(η -pentamethylcyclopentadienyl)hafnium (**3b**). In beiden Fällen erfolgt die R–H-Abspaltung vermutlich nicht direkt, sondern über reaktive (η^2 -Aren)metallocen(**4**)- bzw. Alkylidenmetallocen(**5**)-Zwischenstufen [7–9].

Da sehr viele Beispiele für diese Bildungsweise von Alkyl-substituierten η^6 -Fulvenkomplexen bekannt sind, lag es nahe zu prüfen, ob auch Komplexe des unsubstituierten Fulvens (**1a**) mit einem Metall der vierten Nebengruppe auf diesem Weg *via* C–H-Aktivierung hergestellt werden können. Wir haben deshalb einen geeignet funktionalisierten (η -Methylcyclopentadienyl)titaniumkomplex hergestellt und thermolysiert.

Ergebnisse und Diskussion

Bis(η -methylcyclopentadienyl)diphenyltitan (**6**) haben wir auf herkömmlichem Weg durch die Umsetzung von Bis(η -methylcyclopentadienyl)titan-dichlorid mit zwei Moläquivalenten Phenyllithium

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. G. Erker.

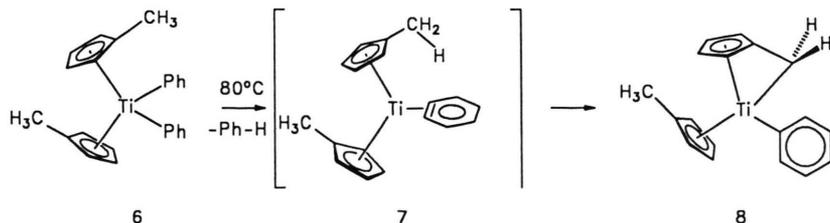


hergestellt [10] (87% isoliert). Bei der Thermolyse von **6** im abgeschmolzenen NMR-Rohr in Toluol- D_8 bei 80 °C wird die Bildung von Benzol (ein Moläquivalent) und einer neuen Organometallverbindung als Hauptreaktion beobachtet (Selektivität >95%). Nach 80 Minuten bei 80 °C haben sich ca. 85% des Ausgangsmaterials zu dieser neuen Verbindung umgesetzt. Es wird NMR-spektroskopisch ein bisher nicht identifiziertes Nebenprodukt (ca. 3%) festgestellt.

Durchführung der Thermolyse von $(\text{MeCp})_2\text{TiPh}_2$ (**6**) (Lösung in Toluol, 3 h bei 80 °C) lieferte nach üblicher Aufarbeitung die Verbindung **8** als ein viskoses, dunkelgrünes Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Elementaranalyse zeigt, daß ausgehend von dem orangefarbenen Ausgangsmaterial **6** ein Äquivalent Benzol abgespalten wurde. Wir nehmen

an, daß sich auch in diesem Fall ein reaktiver (η^2 -Didehydrobenzol)metallocen-Komplex (**7**) als reaktive Zwischenstufe gebildet hat [11], der anschließend eine Umlagerung unter C–H-Aktivierung eingeht [12] und den (η^6 -Fulven) $\text{Ti}(\text{CpMe})\text{Ph}$ -Komplex (**8**) bildet.

Die Bildung des Fulvenkomplexes **8** mit Chiralitätszentrum am Metall folgt eindeutig aus den NMR-Spektren und einigen typischen Folgereaktionen (siehe unten). In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man die Signale eines σ -gebundenen Phenylliganden ($\delta = 6,18$ (2H, *ortho*), vgl. [7], 6,93–7,07 (3H); $\delta = 123,7, 126,8, 129,7, 190,5$ (C-*o*, *m*, *p*, *ipso*)). Die Aufspaltung der RCp-Signale ist typisch für das Vorliegen eines chiralen Metallkomplexes. Die α - und β -Ring-CH-Gruppierungen sind an beiden RCp-Systemen jeweils diastereotop. Aus



2D-NMR-Experimenten ordnen wir die ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 3,65, 4,95, 5,94$ und $6,13$ (^{13}C : $\delta = 113,7, 121,8$ (C_α), $115,8, 124,7$ (C_β), $132,6$ (C -*ipso*)) dem Fünfringsystem des η^6 -Fulvenliganden zu. Die Resonanzen der η^5 -CpMe-Gruppierung erscheinen bei $\delta = 1,71$ (s, 3H, CH_3), $5,61$ (m, 3H), $5,79$ (m, 1H) (^{13}C : $\delta = 15,8$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $108,9, 109,3, 112,2, 113,3$ ($4\times\underline{\text{C}}\text{H}$), $124,3$ ($\underline{\text{C}}$ -*ipso*)).

Die CH_2 -Gruppe des η^6 -Fulvenliganden zeigt ein AB-System diastereotoper Wasserstoffe bei $\delta = 1,80$ und $2,18$ ($^2J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des $=\text{CH}_2$ -Kohlenstoffs bei $\delta = 80,9$ ($^1J_{\text{CH}} = 153$ Hz). Ähnliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden auch bei anderen Fulvenkomplexen des Typs $\text{L}_n\text{M}-\eta^6-(\text{C}_5\text{R}_4)=\text{CH}_2$ für die metallkoordinierte Fulven- CH_2 -Gruppe gefunden (z. B.

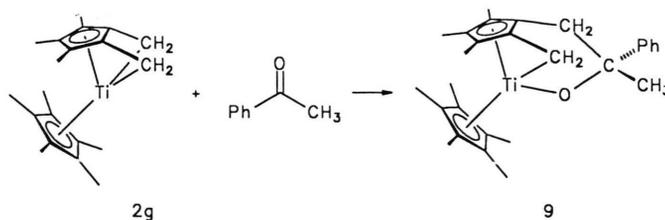
$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4)=\underline{\text{C}}\text{H}_2^+$ (**2c**) ^{13}C : $\delta = 86,8$ ($^1J_{\text{CH}} = 165$ Hz) [5]; $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4)=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (**2a**) ^1H : $\delta = 3,97$, ^{13}C : $\delta = 73,7$ [3]; $\text{Cp}^*(\text{Ph})\text{Zr}(\text{C}_5\text{Me}_4)=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (**2e**) ^1H : $\delta = 2,07, 2,24$ ($^2J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz), ^{13}C : $\delta = 63,5$ ($^1J_{\text{CH}} = 145$ Hz) [7]; $\text{Cp}^*(\text{PhCH}_2)\text{Hf}(\text{C}_5\text{Me}_4)=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (**2f**) ^1H : $\delta = 1,54, 1,96$ ($^2J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz), ^{13}C : $\delta = 71,2$ ($^1J_{\text{CH}} = 142$ Hz) [8]; $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_3)(=\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$ (**2g**) ^1H : $\delta = 0,86, 0,92$ ($^2J_{\text{HH}} = 4,4$ Hz), ^{13}C : $\delta = 67,6$ ($^1J_{\text{CH}} = 160$ Hz) [13]; $\text{Cp}^*(\text{H})\text{W}(\text{C}_5\text{Me}_4)=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (**2h**) ^1H : $\delta = 2,84, 3,11$ ($^2J_{\text{HH}} = 1,56$ Hz), ^{13}C : $\delta = 35,3$ ($^1J_{\text{CH}} = 151$ Hz); $\text{Cp}^*\text{W}(\text{C}_5\text{Me}_3)(=\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$ (**2i**) ^1H : $\delta = 1,65, 2,88$ ($^2J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz), ^{13}C : $\delta = 45,9$ ($^1J_{\text{CH}} = 152$ Hz) [14]; $\text{Cp}^*(\text{CH}_3)\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_4)=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (**2j**) ^1H : $\delta = 1,14, 1,92$ ($^2J_{\text{HH}} = 4$ Hz), ^{13}C : $\delta = 73,9$ ($^1J_{\text{CH}} = 150$ Hz) [9]; [$\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-O})_2$]- μ - η^5 : η^1 -(C_5Me_4)= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (**2k**) ^{13}C : $\delta = 50,4$ [15]). Die spektroskopischen Daten sowie die Strukturparameter dieser Vergleichsverbindungen sind unterschiedlich bezüglich ihres Wertes zur Einschätzung des Metallalkylcharakters der $\text{M}-\text{CH}_2$ -Bindung in (η^2 -Fulven)metall-Komplexen interpretiert worden ([3, 6, 13] und dort zitierte Literatur). Unserer Meinung nach kann der Fulvenkomplex $\text{MeCp}(\text{Ph})\text{Ti}-\eta^6-(\text{C}_5\text{H}_4)=\text{CH}_2$ **8** als eine

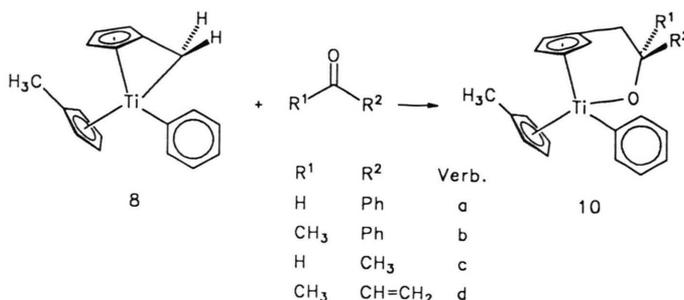
σ,π -Metallalkylverbindung mit einer CH_2 -Gruppe in einem gespannten metallacyclischen Ringsystem aufgefaßt werden. Reaktionen, die die Verbindung **8** eingehen, stützen diese Interpretation.

Teuben *et al.* haben beobachtet, daß der Fulvenkomplex **2g** mit zwei metallgebundenen CH_2 -Gruppen mit Acetophenon eine Insertionsreaktion unter Ringerweiterung eingehen. Das Keton reagiert mit einer der beiden $\text{Ti}-\text{CH}_2$ - σ -Bindungen unter $\text{Ti}-\text{O}$ - und $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung. Dabei werden zwei neue stereogene Zentren gebildet (Metall und Kohlenstoff). Effiziente Stereokontrolle durch den benachbarten CH_2 -haltigen Metallacyclus führt in diesem Fall zur selektiven Bildung eines Diastereomers (**9**) [13].

Wir haben den Fulvenkomplex **8** mit Benzaldehyd, Acetophenon, Acetaldehyd und Methylvinylketon umgesetzt. In allen Fällen findet in einer schnellen Reaktion 1,2-Insertion der organischen Carbonyleinheit in die $\text{Ti}-\text{CH}_2$ - σ -Bindung von **8** statt. Es werden in guten Ausbeuten die metallacyclischen Insertionsprodukte **10a-d** als rote Öle erhalten. Diese Carbonylinsertionsreaktionen sind stereoselektiv. Es wird in jedem Falle eines der beiden möglichen Diastereomeren zu einem Anteil $\geq 95\%$ erhalten.

Die stereochemische Zuordnung ergibt sich aus den NMR-Spektren und einem NOE-NMR-Experiment. Mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten können die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Verbindung **10c** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; Hauptprodukt (*ca.* 95%) der Addition von Acetaldehyd an **8**) wie folgt zugeordnet werden. Der chirale Metallkomplex zeigt die typischen Signale eines η^5 -CpMe-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 1,92$ (s, 3H, CH_3), $5,27, 5,36, 5,65$ und $5,84$ (m, je 1H, CH) (^{13}C : $\delta = 15,0$ (CH_3), $106,6, 109,5, 113,8, 118,3$ (CH), $126,9$ (C -*ipso*)). Die Signale des Cp-Restes im metallacyclischen Ringsystem erscheinen bei $\delta = 4,87, 5,20, 5,41$ und $6,40$ (^{13}C : $\delta = 104,6, 105,1, 112,7,$

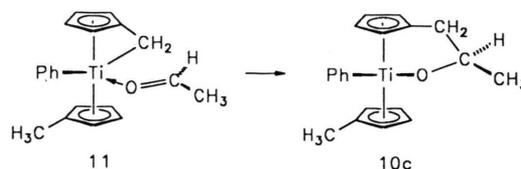




122,8 (CH), 138,6 (*C-ipso*)). Die überbrückende $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$ -Einheit zeigt ein ABX-Spinsystem bei $\delta = 2,26, 2,55$ und $5,00$ ($^3J_{\text{HH}} = 10,0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 13,1$ Hz) sowie ein Signal (CH_3) bei $\delta = 1,18$ ($^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt diese Gruppierung Resonanzsignale bei $\delta = 25,1$ (CH_3 , $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 5,1$ Hz), $38,9$ (CH_2 , $^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 4,7$ Hz) und $96,4$ (CH, $^1J_{\text{CH}} = 142$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 4,7$ Hz).

In den ^1H -NMR-NOE-Differenzspektren von **10c** findet man bei Einstrahlen bei der Resonanzfrequenz des Methylsubstituenten am metallacyclischen Ring bei $\delta = 1,18$ einen positiven NOE-Effekt im Bereich der Phenylgruppensignale bei $\delta = 7,03-7,20$ sowie für das Signal eines Methylenprotons bei $\delta = 2,26$. Sättigung dieses Signals gibt wiederum einen merklichen NOE-Effekt auf das Signal der Methylgruppe ($\delta = 1,18$) sowie bei der Resonanz des σ -Phenylliganden. Kontrollexperimente (Ausbleiben dieses NOE-Effekts bei Sättigung der Signale bei $\delta = 2,55$ oder $5,00$) bestätigen, daß der Alkyl-Substituent am zentralen heterocyclischen Ringsystem ($-\text{CH}_3$) und die σ -gebundene Phenylgruppe am zentralen Metallatom *cis*-ständig zueinander angeordnet sind.

Aus den NMR-Spektren leiten wir für alle Verbindungen **10a-d** analoge stereochemische Zuordnungen ab. Bei diesen Metallacyclen scheint jeweils eine *cis*-Anordnung der Phenylgruppe am Metall und des sterisch anspruchsvolleren Substituenten am stereogenen Kohlenstoffzentrum im Ring bevorzugt zu sein. Wir nehmen an, daß die Bildung der Insertionsprodukte **10a-d** jeweils nach Präkoordination der organischen Carbonylverbindung an den koordinativ ungesättigten ($16e^-$)(η^6 -Fulven)titan-Komplex erfolgt. Vermutlich ist dabei die Anordnung sterisch anspruchsvoller Substituenten nach außen (**11**) günstig und führt zur bevorzugten Produktbildung.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Organometallverbindungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Argon destilliert. Folgende Geräte wurden zur Charakterisierung der Organometallverbindungen verwendet: Bruker WP 200 SY- und WM 400 FT-NMR-Spektrometer, Nicolet 5-DXC FT-IR-Spektrometer, MAT CH7-Massenspektrometer (EI, 70 eV, angegebene *m/z*-Werte bezogen auf die häufigsten natürlich vorkommenden Isotope). Die Elementaranalyse wurde im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. Die Verbindungen **10a-d** konnten nach den NMR-Spektren nicht völlig solvensfrei erhalten werden. Dies führte zu wechselnden Abweichungen von den berechneten Werten bei den Elementaranalysen dieser Komplexe. Bis(η^6 -methylcyclopentadienyl)diphenyltitan (**6**) wurde in Anlehnung an eine allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Diarylmetallocen-Verbindungen hergestellt [10a]. Die Verbindung **6** wurde bereits in der Literatur beschrieben [10b].

(η^6 -Fulven)(η^5 -methylcyclopentadienyl)phenyltitan (**8**)

Eine Lösung von 1,70 g (4,72 mmol) $(\text{MeCp})_2\text{TiPh}_2$ (**6**) in 50 ml Toluol wird 3 h bei 80°C gerührt. Bereits nach 15 min färbt sich die Reaktionslösung grün. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein viskoses, tiefgrün gefärbtes

Öl. Das Öl wird mit Pentan gewaschen und anschließend 1 d im Vakuum (Diffusionspumpe) getrocknet, Ausbeute 1,33 g (99%).

Analyse: C₁₈H₁₈Ti

Ber. C 76,61 H 6,43,

Gef. C 76,39 H 6,37.

¹H-NMR (C₆D₆, 1D-Spektrum und COSY bei 200,1 MHz): δ = 1,71 (s, 3H, CH₃Cp), 1,80 und 2,18 (AB-System, ²J_{HH} = 3,4 Hz, ⁴J_{HH} = 0,5 und 0,7 Hz, 2H, CH₂–C₅H₄), H₄C₅–CH₂: 3,65 (m, 1H, H_β), 4,95, 5,94 (m, je 1H, H_α), 6,13 (m, 1H, H_β); H₄C₅Me: 5,61 (m, 3H), 5,79 (m, 1H); Ph: 6,18 (dd, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H_{ortho}), 6,93–7,07 (m, 3H). ¹³C-NMR (C₆D₆, Breitband- und GATED-entkoppelt bei 100,6 MHz; C,H-Korrelation bei 50,3 MHz): δ = 15,8 (¹J_{CH} = 127 Hz, H₄C₅Me), 89,9 (¹J_{CH} = 153 Hz, H₄C₅–CH₂), C₅H₄–CH₂: 113,7 (¹J_{CH} = 171 Hz, C_α), 115,8 (¹J_{CH} = 172 Hz, C_β), 121,8 (¹J_{CH} = 173 Hz, C_α), 124,7 (¹J_{CH} = 177 Hz, C_β), 132,6 (s); C₅H₄Me: 108,9 (¹J_{CH} = 174 Hz), 109,3 (¹J_{CH} = 174 Hz), 112,2 (¹J_{CH} = 174 Hz), 113,3 (¹J_{CH} = 171 Hz), 124,3 (s); Ph: 123,7 (¹J_{CH} = 158 Hz, C_{para}), 126,8 (¹J_{CH} = 153 Hz, C_{meta}), 129,7 (¹J_{CH} = 153 Hz, C_{ortho}), 190,5 (C_{ipso}).

Reaktion von (η⁶-Fulven)(η⁵-methylcyclopentadienyl)-phenyltitan (8) mit Benzaldehyd

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 0,26 g (0,94 mmol) **8** in 10 ml Toluol gibt man 0,10 ml (0,98 mmol) Benzaldehyd auf einmal zu. Man erwärmt die Reaktionsmischung auf –30 °C und rührt bei dieser Temperatur 1 h lang. Anschließend wird die rote Reaktionslösung auf R.T. gebracht und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt (bis 60 °C). Man erhält **10a** als rotes, viskoses Öl, Ausbeute 0,36 g (98%).

¹H-NMR (C₆D₆, COSY, 200,1 MHz): δ = 1,91 (s, 3H, CH₃Cp), 2,59 und 2,93 (ddd, AB(X)-System, ²J_{AB} = 13,1 Hz, 2H, CH₂–Cp), H₄C₅–CH₂: 4,93, 5,29, 5,44, 6,44 (m, je 1H); H₄C₅Me: 5,28, 5,39, 5,71, 5,88 (m, je 1H); 5,8 (X-Teil, verdeckt, 1H), Ph: 7,02–7,39 (m, 10H). ¹³C-NMR (C₆D₆, GATED, DEPT, C,H-Korrelation, 50,3 MHz): δ = 15,1 (¹J_{CH} = 127 Hz, H₄C₅Me), 39,6 (¹J_{CH} = 130 Hz, H₄C₅–CH₂), 99,9 (¹J_{CH} = 145 Hz, CH), C₅H₄–CH₂: 104,7 (¹J_{CH} = 170 Hz), 106,6 (¹J_{CH} = 171 Hz), 113,2 (¹J_{CH} = 168 Hz), 123,2 (¹J_{CH} = 168 Hz), 138,2 (C_{ipso}); C₅H₄Me: 106,0 (¹J_{CH} = 169 Hz), 109,9 (¹J_{CH} = 167 Hz), 114,4 (¹J_{CH} = 172 Hz), 118,6 (¹J_{CH} = 173 Hz), 125,5; Ph–Ti: 123,1 (¹J_{CH} = 155 Hz, C_{para}), 127,5 (¹J_{CH} = 158 Hz, C_{meta}), 137,9 (¹J_{CH} = 155 Hz, C_{ortho}), 187,5 (C_{ipso}); Ph: 125,5 (¹J_{CH} = 156 Hz, C_{para}), 127,0 (¹J_{CH} = 156 Hz, C_{meta}), 128,5 (¹J_{CH} = 156 Hz,

C_{ortho}), 146,5 (C_{ipso}). – MS: m/z = 388 (M⁺), 370, 282, 205.

Reaktion von (η⁶-Fulven)(η⁵-methylcyclopentadienyl)-phenyltitan (8) mit Acetophenon

Eine Lösung von 0,52 g (1,80 mmol) **8** in 25 ml Toluol wird bei –78 °C mit 0,15 ml (1,9 mmol) Acetophenon versetzt. Die Lösung wird auf –30 °C erwärmt und langsam auf R.T. gebracht. Danach wird die rote Reaktionsmischung vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene rote viskose Öl wird 2 h bei 60 °C evakuiert. Unter heftigem Rühren wird der Rückstand mit 30 ml Pentan versetzt, so daß ein hellbrauner Feststoff ausfällt. Die Mischung wird noch für 18 h bei –25 °C gerührt. Nach Abhebern der überstehenden Lösung und Trocknen i. Vak. werden 0,47 g (63%) **10b** isoliert, Fp. 126 °C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆, COSY, 200,1 MHz): δ = 1,36 (s, 3H, CH₃C), 2,03 (s, 3H, CH₃Cp), 2,97 (dd, AB-System, ²J_{AB} = 13,1 Hz, 2H, CH₂–Cp), H₄C₅–CH₂: 5,01, 5,33, 5,58, 6,22 (m, je 1H); H₄C₅Me: 5,39, 5,44, 6,03 (m, 1H, 2H, 1H); Ph: 6,98–7,13 und 7,27–7,38 (m, 10H). ¹³C-NMR (C₆D₆, GATED, DEPT, C,H-Korrelation, 50,3 MHz): δ = 15,6 (¹J_{CH} = 127 Hz, H₄C₅Me), 37,0 (¹J_{CH} = 128 Hz, MeC), 43,2 (¹J_{CH} = 129 Hz, H₄C₅–CH₂), 105,7 (C_{quart}), C₅H₄–CH₂: 103,2 (¹J_{CH} = 170 Hz), 108,2 (¹J_{CH} = 176 Hz), 111,9 (¹J_{CH} = 172 Hz), 122,7 (¹J_{CH} = 174 Hz), 138,2 (C_{ipso}); C₅H₄Me: 108,2 (¹J_{CH} = 176 Hz), 109,9 (¹J_{CH} = 173 Hz), 111,0 (¹J_{CH} = 170 Hz), 120,5 (¹J_{CH} = 173 Hz), 125,9 (C_{ipso}); Ph–Ti: 123,0 (¹J_{CH} = 156 Hz, C_{para}), 127,4 (¹J_{CH} = 151 Hz, C_{meta}), 138,0 (¹J_{CH} = 156 Hz, C_{ortho}), 187,2 (C_{ipso}); Ph: 124,6 (¹J_{CH} = 157 Hz, C_{para}), 126,4 (¹J_{CH} = 159 Hz, C_{meta}), 128,2 (¹J_{CH} = 158 Hz, C_{ortho}), 152,4 (C_{ipso}). – MS: m/z = 403 (M⁺), 385, 282, 205.

Reaktion von (η⁶-Fulven)(η⁵-methylcyclopentadienyl)-phenyltitan (8) mit Acetaldehyd

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 0,98 g (3,5 mmol) **8** in 25 ml Toluol gibt man 0,20 ml (3,6 mmol) Acetaldehyd (bei R.T. in ein mit N₂ gekühltes Schlenkgefäß kondensiert) auf einmal zu. Man erwärmt die Reaktionsmischung auf –30 °C und rührt bei dieser Temperatur 1 h lang. Anschließend wird die rote Reaktionslösung auf R.T. gebracht und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt (bis 60 °C). Zurück bleibt **10c** als ein rotes, viskoses Öl, Ausbeute 1,13 g (99%).

¹H-NMR (C₆D₆, COSY, NOE-Experiment, 200,1 MHz): δ = 1,18 (d, 3H, ³J_{HH} = 6,2 Hz, CH₃C), 1,92 (s, 3H, CH₃Cp), 2,26 und 2,55 (AB(X)-System, ²J_{HH} = 13,1 Hz, 2H, CH₂–Cp), H₄C₅–CH₂: 4,87, 5,20, 5,41, 6,40 (m, je 1H); H₄C₅Me: 5,27,

5,36, 5,65, 5,84 (m, je 1H); 5,00 (m, $^3J_{\text{HH}} = 10,0$ Hz, 5,2 Hz, 6,2 Hz, 1H, HC), Ph: 7,03–7,20 (m, 5H). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , GATED, DEPT, C,H-Korrelation, 50,3 MHz): $\delta = 15,0$ ($^1J_{\text{CH}} = 127$ Hz, $\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}$), 25,1 ($^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 5,1$ Hz, MeC), 38,9 ($^1J_{\text{CH}} = 128$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 4,7$ Hz, $\text{H}_4\text{C}_5\text{-CH}_2$), 96,4 ($^1J_{\text{CH}} = 142$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 4,7$ Hz, CH), $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2$: 104,6 ($^1J_{\text{CH}} = 170$ Hz), 105,1 ($^1J_{\text{CH}} = 173$ Hz), 112,7 ($^1J_{\text{CH}} = 174$ Hz), 122,8 ($^1J_{\text{CH}} = 174$ Hz), 138,6 (C_{ipso}); $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$: 106,6 ($^1J_{\text{CH}} = 173$ Hz), 109,5 ($^1J_{\text{CH}} = 173$ Hz), 113,8 ($^1J_{\text{CH}} = 175$ Hz), 118,3 ($^1J_{\text{CH}} = 176$ Hz), 126,9 (C_{ipso}); Ph-Ti: 123,1 ($^1J_{\text{CH}} = 155$ Hz, C_{para}), 127,3 ($^1J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C_{meta}), 138,5 ($^1J_{\text{CH}} = 156$ Hz, C_{ortho}), 187,5 (C_{ipso}). – MS: $m/z = 388$ (M^+), 370, 282, 205.

*Reaktion von (η^6 -Fulven)(η^5 -methylcyclopentadienyl)-phenyltitan (**8**) mit Methylvinylketon*

Eine Lösung von 0,66 g (2,3 mmol) **8** in 25 ml Toluol wird bei -78 °C mit 0,16 ml (2,3 mmol) Methylvinylketon versetzt. Die Lösung wird auf -30 °C erwärmt und dann langsam auf R.T. gebracht. Danach wird die rote Reaktionsmischung i. Vak. vom Lö-

sungsmittel befreit. Das so erhaltene rote viskose Öl wird 2 h bei 60 °C evakuiert. Ausbeute an **10d** 0,80 g (98%).

^1H -NMR (C_6D_6 , 200,1 MHz): $\delta = 1,37$ (s, 3H, CH_3C), 1,95 (s, 3H, CH_3Cp), 2,53 und 2,71 (AB-System, $^2J_{\text{HH}} = 13,4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cp}$), $\text{H}_4\text{C}_5\text{-CH}_2$: 4,97, 5,52, 5,88, 6,42 (m, je 1H); $\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}$: 5,34, 5,48 (m, je 2H); 4,85 und 4,96 (AB(X)-System, $^3J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 2H, $=\text{CH}_2$), 5,84 (X-Teil, $^3J_{\text{HH}} = 17,3$ Hz, 10,6 Hz, 1H, HC=); Ph: 7,00–7,25 (m, 5H). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , DEPT, 50,3 MHz): $\delta = 15,3$ ($\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}$), 31,4 (MeC), 41,9 ($\text{H}_4\text{C}_5\text{-CH}_2$), 104,7 (CpR), 105,3 (C_{quart}), 107,0 (CpR), 108,6 (CpR), 109,2 (CpR), 109,3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 111,7 (CpR), 112,1 (CpR), 120,0 (CpR), 121,6 (CpR), 125,6 (C_{ipso} , $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 137,9 (C_{ipso} , $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2$), 149,1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); Ph: 123,1 (C_{para}), 127,4 (C_{meta}), 138,3 (C_{ortho}), 187,2 (C_{ipso}). (Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit den Verbindungen **10a–c**.)

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung gefördert.

- [1] H. Werner, G. T. Crisp, P. W. Jolly, H. J. Kraus und C. Krüger, *Organometallics* **2**, 1369 (1983); A. Christofides, J. A. K. Howard, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **232**, 279 (1982); J. Altman und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5654.
- [2] U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **96**, 399 (1975); F. Edelmann, B. Lubke und U. Behrens, *Chem. Ber.* **115**, 1325 (1982).
- [3] O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.* **115**, 1313 (1982); B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.* **116**, 11 (1983).
- [4] J. Meunier-Piret, P. Piret und M. van Meerssche, *Acta Crystallogr.* **19**, 85 (1965).
- [5] G. H. Williams, D. D. Traficante und D. Seyferth, *J. Organomet. Chem.* **60**, C53 (1973); S. Braun, T. S. Abram und W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **97**, 429 (1975).
- [6] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo und J. C. Martin-Pdo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2037.
- [7] L. E. Schock, C. P. Brock und T. J. Marks, *Organometallics* **6**, 232 (1987); siehe auch: F. D. Miller und R. D. Sanner, *Organometallics* **7**, 818 (1988).
- [8] A. R. Bulls, W. P. Schaefer, M. Serfas und J. E. Bercaw, *Organometallics* **6**, 1219 (1987).
- [9] C. McDade, J. C. Green und J. E. Bercaw, *Organometallics* **1**, 1629 (1982).
- [10] a) Vgl.: L. Summers, R. Uloth und A. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3605 (1955); b) O. Khan, A. Dormond und J. P. Letourneux, *J. Organomet. Chem.* **132**, 149 (1977); S. Chen, Y. Liu und J. Wang, *Sci. Sin. (Engl. Ed.)* **25**, 341 (1982); *C. A.* **98**, 16795x (1982).
- [11] Vgl.: H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, J. M. Wallis und C. Krüger, *Angew. Chem.* **98**, 641 (1986); G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.* **97**, 572 (1985).
- [12] Siehe auch: G. Erker und T. Mühlenbernd, *J. Organomet. Chem.* **319**, 201 (1987).
- [13] J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma und J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7758 (1985).
- [14] F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green und C. P. Morley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 945.
- [15] F. Bottomley, G. O. Egharevba, I. J. B. Lin und P. S. White, *Organometallics* **4**, 550 (1985).