



**Darstellung und Verwendung
von Titan-Pentafulven-Distickstoff-Komplexen**

an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Annika Margarete Oslage

geboren am 27.09.1982 in Georgsmarienhütte

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Reine und Angewandte Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit vom Juli 2007 bis September 2010 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller

Tag der Disputation: 29.10.2010

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die Stellung des interessanten Themas, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

Prof. Dr. Thomas Müller danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für das gewährte Promotionsstipendium.

Wolfgang Saak und Detlev Haase danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Francesco Fabretti danke ich für die Aufnahme der MS-Spektren, Dieter Neemeyer für die Aufnahme der NMR-Spektren. Rainer Schmidt danke ich für die Durchführung der GC-MS-Analysen.

Jan Kraemer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tuzek an der Universität in Kiel danke ich für die Aufnahme der Raman-Spektren. Dr. Marco Hapke vom Leibniz Institut für Katalyse in Rostock danke ich für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften bei der Ethin-Polymerisation.

Meinen beiden Forschungspraktikantinnen Antje Westerholt und Martina Würdemann danke ich für die synthetische Unterstützung bei der Suche nach stabilen Komplexen.

Dem aktuellen Arbeitskreis Beckhaus: Thomas Jung, Okko Frey, Nico Lauterbach, Hanna Ebert, Carina Wolff und Frank Meiners, und allen ehemaligen Mitstreitern, besonders Dr. Kai Schröder, Dr. Markus Jordan, Dr. Oliver Theilmann und Dr. Thomas Janssen danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre der letzten dreieinhalb Jahre und die daraus entstandenen Freundschaften.

Meinen Eltern, Okko Frey, sowie Barbara und Norbert Frey danke ich für die stete Unterstützung.

Abkürzungen und Symbole

| | |
|-----------------------|---|
| Å | Ångström |
| Ad | Adamantyl |
| Ar | Aryl |
| BTMSA | Bis(trimethylsilyl)acetylen |
| CI | chemische Ionisation (MS) |
| Cp | Cyclopentadienyl |
| Cp* | Pentamethylcyclopentadienyl |
| Cp'' | Tetramethylcyclopentadienyl |
| Cp''SiMe ₃ | 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl |
| Cp ^t -Bu | (<i>tert.</i> -Butyl)cyclopentadienyl |
| Ct | Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (Centroid) |
| δ | chemische Verschiebung |
| EI | Elektronenstoß-Ionisation (MS) |
| eV | Elektronenvolt (MS) |
| Fv | Pentafulven |
| GC-MS | Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie |
| HIPT | Hexaisopropylterphenyl-Gruppe |
| <i>i</i> -Pr | <i>iso</i> -Propyl-Gruppe |
| IR | Infrarot-Spektroskopie |
| L | Ligand (allgemein) |
| Me | Methyl-Gruppe |
| MS | Massenspektrometrie |
| <i>m/z</i> | Masse/Ladungs-Verhältnis (MS) |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) |
| <i>p</i> | para |
| Ph | Phenyl-Gruppe |
| P _i | Orthophosphat |
| <i>p</i> -Tol | <i>para</i> -Tolylgruppe |
| R | organischer Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| <i>t</i> -Bu | <i>tert.</i> -Butyl-Gruppe |
| THF | Tetrahydrofuran |

Zers.

Zersetzung

Zusammenfassung

Im Zuge unserer Untersuchungen von niedervalenten Titankomplexen mit Pentafulvenliganden ($C_5H_4=CR_2$, R: *p*-Tol, CR_2 : Adamantyl) konnten distickstoffverbrückte Titankomplexe mit unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylliganden (Cp: C_5H_5 , $C_5H_4(t-Bu)$, C_5Me_4H , $C_5Me_4(SiMe_3)$) der allgemeinen Formel $[\{\eta^5-Cp\}(\eta^6-C_5H_4=CR_2)Ti]_2(\mu_2-\eta^1:\eta^1-N_2)$ in hoher Ausbeute synthetisiert werden. Die C_5Me_4H -Komplexe (R: *p*-Tol, Adamantyl) und der $C_5H_4(t-Bu)$ -Komplex (R: *p*-Tol) konnten kristallographisch charakterisiert werden.

Die dargestellten N_2 -Komplexe weisen einen moderat aktivierten, *end-on*-verbrückend koordinierten N_2 -Liganden mit N–N-Bindungslängen von 1.162(3) Å (Cp: $C_5H_4(t-Bu)$, R: *p*-Tol), 1.167(3) Å (Cp: C_5Me_4H , R: Ad) und 1.172(2) Å (Cp: C_5Me_4H , R: *p*-Tol) auf. Die Aktivierung des N_2 -Liganden wurde ebenfalls über die N–N-Streckschwingungsfrequenz im Raman-Spektrum bestimmt. Dabei zeigt sich eine Abnahme der N–N-Streckschwingungsfrequenz mit abnehmender sterischer Hinderung des Cyclopentadienylliganden von $\nu_{NN} = 1740\text{ cm}^{-1}$ (Cp: C_5Me_4H , R: Ad) bis $\nu_{NN} = 1514\text{ cm}^{-1}$ (Cp: C_5H_5 , R: *p*-Tol). Durch eine thermische Umlagerung des bereits bekannten Cp^*-N_2 -Komplexes $[\{\eta^5-C_5Me_5\}(\eta^6-C_5H_4=C(p-Tol)_2)Ti]_2(\mu_2-\eta^1:\eta^1-N_2)$ konnte unter C,H-Aktivierung des Pentafulvenliganden ein neuer N_2 -Komplex erhalten werden, der ebenfalls kristallographisch untersucht wurde.

Zusätzlich wurde die Reaktion der Cp^*-N_2 -Komplexe $[\{\eta^5-C_5Me_5\}(\eta^6-C_5H_4=CR_2)Ti]_2(\mu_2-\eta^1:\eta^1-N_2)$ mit elektrophilen Substanzen untersucht. Die Reaktionsprodukte konnten kristallographisch charakterisiert werden.

Die Umsetzung mit Phenylsilan führte zur Bildung eines N_2 -Komplexes mit einer Si–H/C–H-Dehydrokopplungsreaktion des Pentafulvenliganden (R: *p*-Tol), bzw. unter Verlust des koordinierten N_2 -Liganden zur Bildung eines Fulvalenliganden durch eine reduktive C,C-Kopplungsreaktion (CR_2 : Adamantyl). Bei Einsatz von Phenylacetylen konnte eine Alkin-Oligomerisierung beobachtet werden (R: *p*-Tol). Die Umsetzung des Cp^*-N_2 -Komplexes (R: Adamantyl) mit Trimethylgallium führte zur Bildung eines Adduktes mit verbrückenden CH_3 -Gruppen, während sich bei der Reaktion des Cp^*-N_2 -Komplexes (R: *p*-Tol) mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid ein trinuklearer Komplex bildete, in dem die Metallatome über Hydride miteinander verbrückt sind. Mit Trimethylsilylazid konnte möglicherweise eine N_2 -Funktionalisierung des Cp^*-N_2 -Komplexes (R: *p*-Tol) durch Übertragung einer Trimethylsilylgruppe auf jeweils ein Stickstoffatom beobachtet werden.

Summary

During our investigations on the reactivity of low-valent titanium complexes with pentafulvene ligands ($C_5H_4=CR_2$, R: *p*-Tol, CR_2 : adamantyl) dinitrogen-bridged titanium complexes with substituted cyclopentadienyl ligands (Cp: C_5H_5 , $C_5H_4(t-Bu)$, C_5Me_4H , $C_5Me_4(SiMe_3)$) of the general formula $[\{\eta^5-Cp\}(\eta^6-C_5H_4=CR_2)Ti]_2(\mu_2-\eta^1:\eta^1-N_2)$ could be synthesized in high yields. The C_5Me_4H complexes (R: *p*-Tol, adamantyl) and the $C_5H_4(t-Bu)$ complex (R: *p*-Tol) were characterized crystallographically.

The dinitrogen compounds reveal a moderately activated *end-on* bound N_2 ligand with N–N distances of 1.162(3) Å (Cp: $C_5H_4(t-Bu)$, R: *p*-Tol), 1.167(3) Å (Cp: C_5Me_4H , R: adamantyl) and 1.172(2) Å (Cp: C_5Me_4H , R: *p*-Tol). Additionally the activation of the N_2 ligand was determined by N–N stretching frequencies obtained from Raman spectroscopy. The N–N stretching frequencies decrease with decreasing sterical hinderance of the cyclopentadienyl ligands from $\nu_{NN} = 1740\text{ cm}^{-1}$ (Cp: C_5Me_4H , R: adamantyl) to $\nu_{NN} = 1514\text{ cm}^{-1}$ (Cp: C_5H_5 , R: *p*-Tol).

The thermic rearrangement of the known pentamethylcyclopentadienyl N_2 complex $[\{\eta^5-C_5Me_5\}(\eta^6-C_5H_4=C(p-Tol)_2)Ti]_2(\mu_2-\eta^1:\eta^1-N_2)$ leads to a C,H activation of the pentafulvene ligand and the synthesis of a new N_2 complex, which was characterized crystallographically.

Secondary to the synthesis of new N_2 complexes the reactions of the pentamethylcyclopentadienyl N_2 complexes $[\{\eta^5-C_5Me_5\}(\eta^6-C_5H_4=CR_2)Ti]_2(\mu_2-\eta^1:\eta^1-N_2)$ with electrophilic substrates were investigated. All reaction products were characterized crystallographically.

The reaction with phenylsilane results in a Si–H/C–H dehydrogenative coupling reaction of the pentafulvene ligand and the formation of a new N_2 complex (R: *p*-Tol), or in the formation of a fulvalene ligand through a reductive C,C-coupling with the loss of the N_2 ligand (CR_2 : adamantyl). Treatment with phenylacetylene results in an alkyne oligomerization (R: *p*-Tol).

Trimethylgallium leads to a titanium trimethylgallium adduct with bridging CH_3 groups (R: adamantyl), whereas di-*iso*-butylaluminiumhydride yields a trinuclear titanium dialuminium complex with bridging hydrides (R: *p*-Tol). The reaction of trimethylsilylazide with the pentamethylcyclopentadienyl N_2 complex (R: *p*-Tol) results possibly in the functionalization of the N_2 ligand. A trimethylsilyl function is transferred to each nitrogen atom.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 2. | Grundlagen | 4 |
| 2.1 | Metallocene | 4 |
| 2.2 | Aktivierung von Distickstoff | 6 |
| 2.3 | Distickstoff als Ligand..... | 10 |
| 2.4 | Reaktionen von Distickstoff-Komplexen | 14 |
| 2.5 | Titan-Pentafulven-Distickstoff-Komplexe | 18 |
| 3. | Ergebnisse und Diskussion..... | 22 |
| 3.1 | Darstellung von neuen Titan-Pentafulven-Distickstoff-Komplexen | 25 |
| 3.1.1 | Tetramethylcyclopentadienyl-Komplexe | 25 |
| 3.1.2 | (<i>tert</i> -Butyl)cyclopentadienyl-Komplexe | 32 |
| 3.1.3 | Cyclopentadienyl-Komplexe..... | 36 |
| 3.1.4 | (Trimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl-Komplexe..... | 38 |
| 3.1.5 | Umlagerung von $[\{(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=C}(p\text{-Tol})_2\text{Ti})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)]$ | 41 |
| 3.1.6 | Strukturdiskussion | 44 |
| 3.2 | Reaktionen von Titan-Pentafulven-Distickstoff-Komplexen..... | 47 |
| 3.2.1 | Umsetzung mit Silanen | 47 |
| 3.2.2 | Umsetzung mit Alkinen | 70 |
| 3.2.3 | Umsetzung mit Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid | 77 |
| 3.2.4 | Umsetzung mit Trimethylgallium | 82 |
| 3.2.5 | Umsetzung mit Trimethylsilylazid..... | 88 |
| 4. | Zusammenfassung | 94 |
| 5. | Experimentalteil | 98 |
| 5.1 | Besondere Arbeitstechniken | 98 |
| 5.2 | Lösungsmittel und Reagenzien..... | 98 |
| 5.3 | Verwendete Analysemethoden und Geräte | 98 |

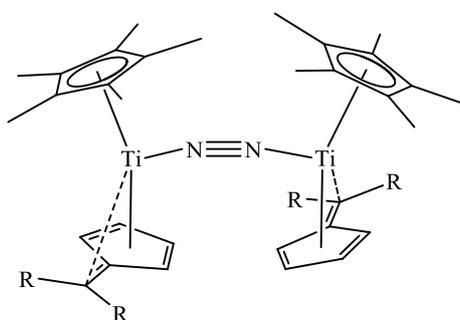
| | |
|--|-----|
| 5.4 Synthesen..... | 101 |
| 6. Kristallographischer Anhang..... | 131 |
| 7. Legende nummerierter Verbindungen | 143 |
| 8. Literaturverzeichnis..... | 152 |
| Eidesstattliche Erklärung..... | 158 |
| Veröffentlichungen..... | 159 |

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Seit der Entdeckung der ersten Stickstoff-Komplexe $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}(\text{N}_2)]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$) durch *A. D. ALLEN* und *C. V. SENOFF* im Jahr 1965^[1] ist die Aktivierung von molekularem Stickstoff durch Koordination an Metallatome ein wichtiger Forschungsbereich der anorganischen Chemie.^[2-4] Ziel der synthetischen N_2 -Aktivierung in Übergangsmetallkomplexen ist die Darstellung von aktivierten Distickstoff-Komplexen, die Reaktionsmuster am N_2 -Liganden zeigen, die zur Funktionalisierung oder vollständigen N–N-Bindungsspaltung führen können, und letztlich die Entwicklung von homogen katalysierten Prozessen zur Überführung von N_2 in höherwertige stickstoffhaltige Komponenten, z. B. NH_3 , *N*-Heterocyclen oder Amine, ermöglichen.^[5, 6]

Dies führte dazu, dass inzwischen von fast allen Übergangsmetallen Distickstoff-Komplexe synthetisiert und Einblicke in deren Bindungsverhältnisse und Reaktivitätsmuster gewonnen werden konnten.^[2, 7]

2000 konnte durch *SCHERER* in der Arbeitsgruppe *BECKHAUS* ein effizienter Zugang zu Distickstoff-Komplexen des Titans gefunden werden. Die dinuklearen Pentamethylcyclopentadienyl-Pentafulven-Komplexe **1** - **3** zeigen eine vielseitige Folgechemie und konnten umfassend charakterisiert werden.^[8]



- 1** R = *p*-Tolyl
- 2** CR₂ = Adamantyl
- 3** R = *p*-F-Phenyl

Abbildung 1-1: Distickstoff-Komplexe der Arbeitsgruppe *BECKHAUS*.

Die Arbeitsgruppe *CHIRIK* konnte 2007 mit dem Titanocen-Distickstoff-Komplex **6** die Abhängigkeit der Art der N_2 -Koordination vom Substitutionsmuster des Cyclopentadienylliganden zeigen. Während bei Einsatz des Penta- oder Tetramethylcyclopentadienylliganden in den Komplexen **4**^[9] und **5**^[10] der N_2 -Ligand in der *end-on*-Koordination vorliegt, kann dagegen mit dem 1,2,4-

Trimethylcyclopentadienylliganden durch die leichte Veränderung der sterischen Umgebung die Ausbildung der stärker aktivierten N_2 -*side-on*-Koordination beobachtet werden.^[11]

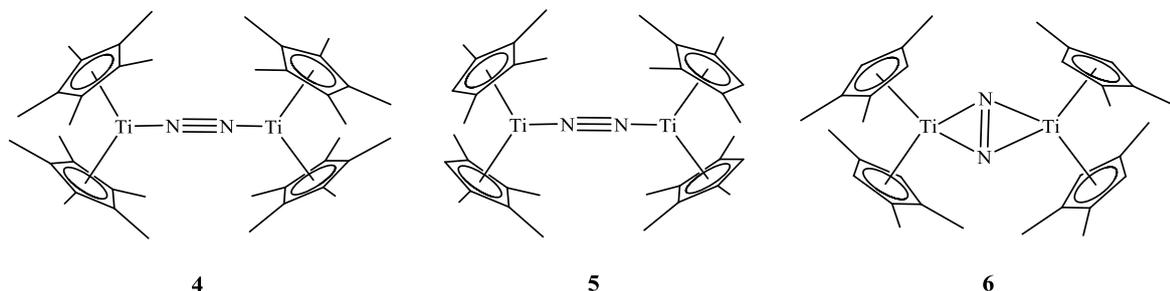


Abbildung 1-2: Titanocen-Distickstoff-Komplexe.

Angeregt von diesen Ergebnissen sollten auch bei den Pentafulven- N_2 -Komplexen **1** und **2** die Auswirkungen einer Variation des Substitutionsmusters am Cyclopentadienylliganden auf die N_2 -Koordination untersucht werden (**Abbildung 1-3: A**). Dabei sollte überprüft werden, ob analog zu den von *CHIRIK* erhaltenen Ergebnissen ein verminderter sterischer Anspruch der eingesetzten Cyclopentadienylliganden zu einer stärkeren Aktivierung des N_2 -Liganden führt. Neben den im Vergleich zum Pentamethylcyclopentadienyl- sterisch weniger anspruchsvollen Tetramethylcyclopentadienyl-, (*tert*-Butyl)cyclopentadienyl- und Cyclopentadienylliganden sollte ebenfalls der sterisch anspruchsvolle (Trimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienylligand zum Einsatz kommen.

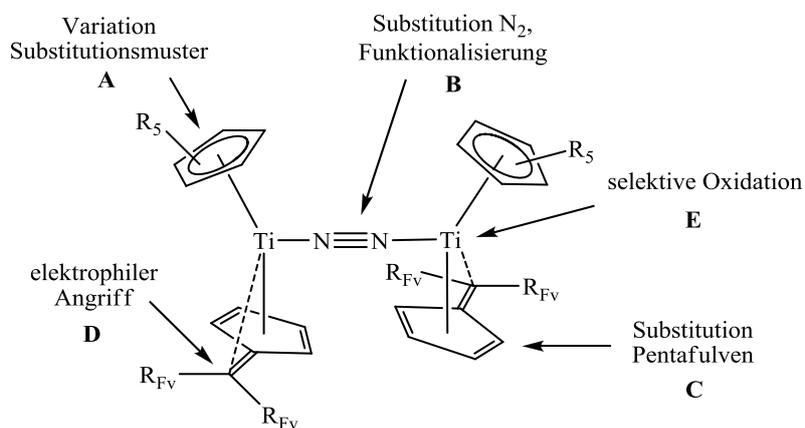


Abbildung 1-3: Übersicht der in dieser Arbeit geplanten Reaktionen.

Ein schematischer Überblick der in dieser Arbeit geplanten Reaktionen ist in **Abbildung 1-3** gezeigt. Zusätzlich zur Synthese neuer N_2 -Komplexe sollte die Reaktivität der Pentafulven- N_2 -Komplexe **1** und **3** bezüglich einer möglichen Funktionalisierung des koordinierten N_2 -Liganden untersucht werden (**Abbildung 1-3: B**). Dazu sollten **1** und **2** unter anderem mit potentiellen Wasserstoffüberträgern wie Silanen anstelle von Wasserstoff und terminalen

Alkinen umgesetzt werden. Außerdem sollte die Möglichkeit der Substitution des Pentafulvenliganden untersucht werden (**Abbildung 1-3: C**), um weitere interessante Modifikationen der N₂-Komplexe zu ermöglichen. Als eine weitere Variante zur Modifikation der N₂-Komplexe bietet sich ein elektrophiler Angriff auf das exocyclische C-Atom des Pentafulvenliganden an (**Abbildung 1-3: D**), das aufgrund seiner negativen Partialladung für solche Umsetzungen prädestiniert ist. In diesem Zusammenhang sollte besonders die Reaktion der N₂-Komplexe **1** und **2** mit Lewis-Säuren untersucht werden.

Der niedervalente Charakter der Pentafulven-N₂-Komplexe kann außerdem bei der selektiven Oxidation der Titanatome ausgenutzt werden (**Abbildung 1-3: E**).

2. Grundlagen

2.1 Metallocene

Metallocene im ursprünglichen Sinne sind Verbindungen, die sandwichartig aus zwei Cyclopentadienylringen mit einem zentralen Metallatom aufgebaut sind, analog zur Struktur des Ferrocens (7), dem Namensgeber dieser Verbindungsklasse. Im weiteren Sinne umfasst der Begriff Metallocenverbindung bzw. metallocenartig heutzutage auch Metallkomplexe mit substituierten Cyclopentadienylliganden und zusätzlichen Liganden am zentralen Metallatom, unabhängig von der Anordnung der Liganden im Komplex.

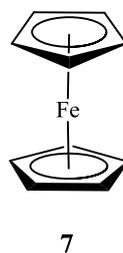


Abbildung 2-1: Ferrocen (7).

Seit der Entdeckung des Ferrocens 1951 durch *PAUSON* und *KEALY* bei der versuchten Synthese von Fulvalen^[12] (s. **Abbildung 2-2**) und der Aufklärung der Sandwichstruktur der Verbindung durch die Arbeiten von *FISCHER*,^[13] *WILKINSON* und *WOODWARD*^[14] 1952 haben Metallocene und Cyclopentadienylverbindungen von Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen ein breites Anwendungsspektrum gefunden und sind aus der metallorganischen Chemie nicht mehr wegzudenken.

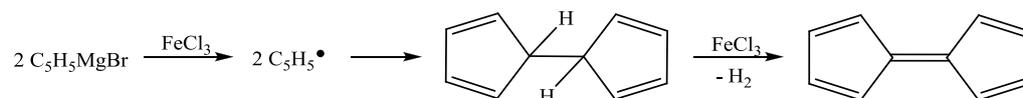


Abbildung 2-2: Geplante Fulvalen-Synthese von *PAUSON* und *KEALY*.^[12]

Im Gegensatz zu dem stabilen 18 Elektronen-Komplex Ferrocen und den späten Übergangsmetallen, die analog zum Ferrocen Sandwichkomplexe der Zusammensetzung Cp_2M bilden, sind die Metallocene der elektronenarmen frühen Übergangsmetalle instabil und teilweise als Monomer nicht existent. Durch den Einsatz von weiteren Liganden kann allerdings die Koordinationssphäre und die Elektronenbilanz des Metalls abgesättigt werden, die dabei entstehenden stabilen Verbindungen mit einer gewinkelten Struktur der Cyclopentadienylliganden (Cp_2ML_n $n = 1, 2, 3$) werden auch als *bent*-Metallocene bezeichnet. Zur Stabilisierung eignen sich Liganden, die neben der σ -Donorfähigkeit auch eine

ausgeprägte π -Akzeptoreigenschaft besitzen, wie Kohlenmonoxid, Phosphane, Olefine oder Alkine.

So ist das luft- und wasserstabile Titanocendichlorid Cp_2TiCl_2 (**8**) bereits seit 1953 bekannt,^[15] während das 14 Elektronen-Fragment Titanocen $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ selbst unter Inertbedingungen unter Kopplung zweier Cp-Liganden zum μ - $(\eta^5:\eta^5)$ Fulvalendiyl-bis- $(\mu$ -hydrido- η^5 -cyclopentadienyltitan) (**9**) dimerisiert (s. **Abbildung 2-3**).^[16, 17]

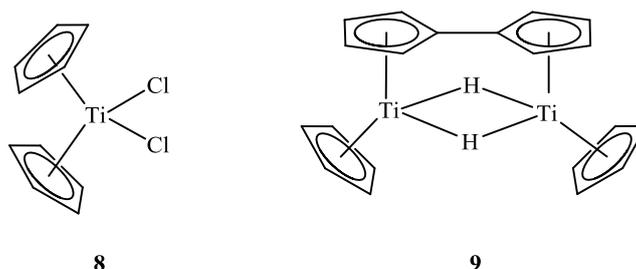


Abbildung 2-3: Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)dichlorid (**8**)^[15] und Titanocendimer **9**^[16, 17].

Freie Titanocene mit einer echten Sandwichstruktur konnten bisher nur durch die Verwendung hochsubstituierter Cp-Liganden hergestellt werden. Dieses gelang 1998 und 1999 erstmals in den Arbeitsgruppen von *LAWLESS*^[18] und *MACH*^[19] durch den Einsatz von Tetramethylcyclopentadienylliganden mit einer zusätzlichen *tert*-Butyldimethylsilyl- (**10**) oder Trimethylsilyl-Gruppe (**11**). 2004 gelang *HANNA* in der Arbeitsgruppe *CHIRIK* die Synthese freier Titanocene mit *iso*-Propyl- und *tert*-Butyl-tetramethylcyclopentadienylliganden (**12**).^[20]

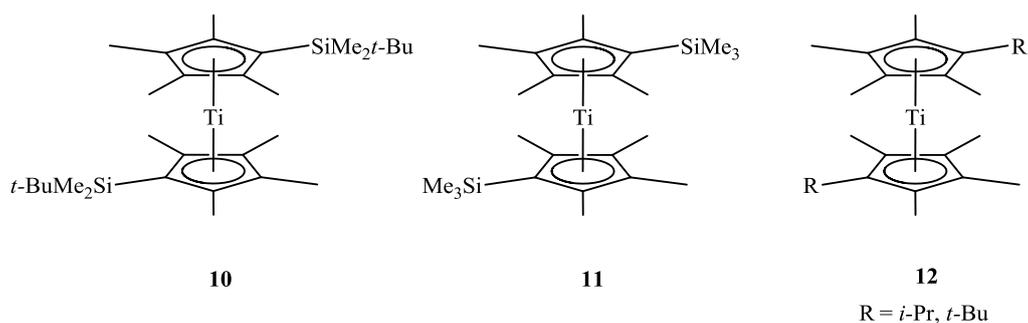


Abbildung 2-4: Stabile Titanocene mit Sandwich-Struktur.

Bei tiefen Temperaturen (< -30 °C) werden **11** und **12**^[20], wie auch vom Titanocen^[21] $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ und Dekamethyltitanocen^[22] $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ bekannt, durch die Anlagerung von N_2 aus der Schutzgas-Atmosphäre stabilisiert.

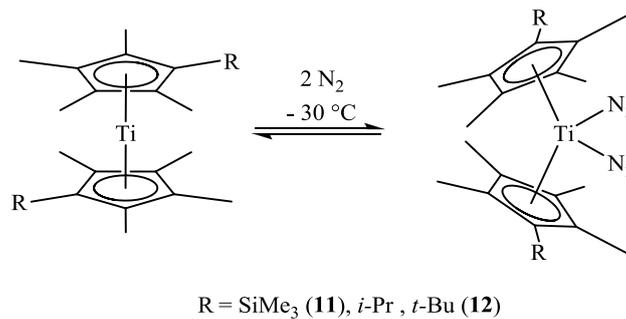


Abbildung 2-5: Stabilisierung der freien Titanocene **11** und **12** durch Bildung von Stickstoffkomplexen bei tiefen Temperaturen.

Die meisten Titanocenverbindungen liegen unabhängig von ihrer Oxidationsstufe gewinkelt und annähernd tetraedrisch von zwei Cp-Ringen und zwei weiteren Liganden umgeben vor.

2.2 Aktivierung von Distickstoff

Die Aktivierung von kleinen Molekülen, z. B. N₂, H₂, CO₂ durch Übergangsmetallkomplexe ist in der chemischen Forschung ein weit verbreitetes, faszinierendes Synthesziel.^[23] Dabei wird die Fähigkeit von Übergangsmetallen ausgenutzt, Elektronen der Moleküle in ihren unbesetzten d-Orbitalen aufzunehmen (σ -Hinbindung) und gleichzeitig durch eine π -Rückbindung Elektronen aus besetzten d-Orbitalen passender Symmetrie in freie Molekülorbitale zu übertragen. Dabei handelt es sich meist um antibindende Orbitale (π^* - oder σ^* -Orbitale), woraus eine Schwächung der jeweiligen Bindung erfolgt. Dies kann bis zum Bruch der Molekülbindungen führen. Die Stärke der Bindungsaktivierung ist abhängig von den eingesetzten Metallen, deren Oxidationsstufe und der Anwesenheit weiterer konkurrierender Liganden.

Die Aktivierung von N₂ durch Übergangsmetalle und die dadurch mögliche Funktionalisierung des aktivierten Stickstoffs ist besonders im Hinblick auf die Ammoniak-Synthese interessant.^[2, 3, 24] Molekularer Stickstoff, wie er in der Natur zu 78% in der Luft vorkommt, ist durch die starke N \equiv N-Dreifachbindung sehr reaktionsträge, dennoch ist Stickstoff in Form von Aminosäuren und anderen stickstoffhaltigen Molekülen ein essentieller Bestandteil allen Lebens auf der Erde.

In der Natur erfolgt die Umwandlung von molekularem Stickstoff in zugänglichere Formen durch Bakterien, die mit Hilfe von Enzymen, den Nitrogenasen, N₂ aus der Luft unter Verbrauch von Adenosintriphosphat (ATP), Protonen und Elektronen in Ammonium-Ionen umwandeln.^[25-27]



Am besten erforscht ist hierbei die Nitrogenase des *Azotobacter vinelandii*, eines in den Wurzeln von Leguminosen vorkommenden Bakteriums.^[27, 28] Obwohl bereits Röntgenstrukturanalysen^[29], abgefangene Reduktionszwischenstufen^[30, 31] und theoretische Berechnungen^[32] Einblicke in den Aufbau des aktiven Zentrums der Nitrogenase, den FeMo-Cofaktor (**Abbildung 2-6**), und den Ablauf der Reduktion geben konnten, ist der genaue Mechanismus der Reduktion sowie die Bindungsstelle des molekularen Stickstoffs im Cofaktor^[33] bis jetzt unbekannt.

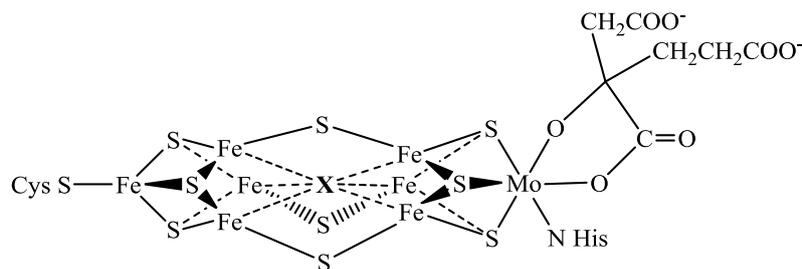


Abbildung 2-6: FeMo-Cofaktor der Nitrogenase des *Azotobacter vinelandii*; X = C oder O.^[34]

In der industriellen Technik werden stickstoffhaltige Moleküle nicht nur zur Erzeugung von Düngemitteln und Pharmazeutika benötigt, sondern auch zur Herstellung von Farb- und Sprengstoffen. Als aktivierter Stickstoffbaustein werden Ammoniak oder dessen Derivate eingesetzt. Der hierfür benötigte Ammoniak wird in einem Maßstab von 100 Millionen Tonnen pro Jahr durch das Haber-Bosch-Verfahren gewonnen.

Dieses Verfahren, für dessen Entwicklung Fritz *HABER* 1918 und Carl *BOSCH* 1931, und für die theoretische Erklärung Gerhardt *ERTL* 2007 den Nobelpreis für Chemie erhielten, gehört zu den wichtigsten katalytischen industriellen Großprozessen.^[24, 35] Stickstoff und Wasserstoff werden bei diesem Prozess direkt mit Hilfe eines Eisen- oder Rutheniumkatalysators^[36] zu Ammoniak umgesetzt. Die technisch sehr ausgereifte Synthese ist allerdings energieaufwändig, da die Reaktion trotz ständig optimierter Katalysatoren bei 450 °C und ca. 300 bar durchgeführt werden muss. Am energieaufwändigsten ist jedoch die Herstellung und Reinigung der benötigten Ausgangsstoffe, besonders des Wasserstoffs, der durch die partielle Oxidation von Erdgas (Steam-Reforming) gewonnen wird. Stickstoff wird durch Fraktionierung von flüssiger Luft erhalten.^[24, 37]

Der erste Stickstoff-Komplex $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}(\text{N}_2)]^{2+}$ eines Übergangsmetalls wurde 1965 von A. D. ALLEN und C. V. SENOFF durch Reaktion von Rutheniumtrichlorid mit Hydrazin synthetisiert.^[1] Bereits kurz darauf wurde versucht, einen katalytischen Prozess zur selektiven

Reduktion von N₂ zu Ammoniak bei Raumtemperatur und Normaldruck zu entwickeln. Zwar gelang es, N₂ in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen in Lösung mit Reduktionsmitteln und anschließender Hydrolyse zu Ammoniak oder auch Hydrazin zu reduzieren^[38-40], und *CHATT*^[41] und *HIDAI*^[6] entwickelten Mo(0)- und W(0)-N₂-Komplexe deren gebundener Stickstoff zu Ammoniak reduziert werden konnte, alle Reaktionen waren jedoch auf stöchiometrische Umsetzungen beschränkt.

CHATT postulierte darauffolgend einen Modellmechanismus zur Reduktion von N₂ an Mo(0)- und W(0)-Komplexen mit chelatisierenden Phosphinliganden, der über sechs aufeinanderfolgende Protonierungs- und Reduktionsschritte verläuft (s.

Abbildung 2-7).^[42]

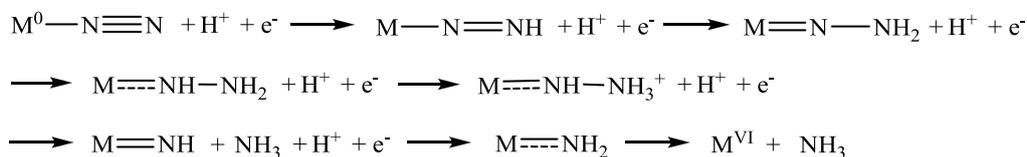


Abbildung 2-7: Modellmechanismus Chatt-Zyklus (M = Mo).

Bis jetzt wurden jedoch lediglich zwei Systeme entwickelt, die N₂ katalytisch unter milden Bedingungen reduzieren können.

Das erste, 1993 von *SHILOV* vorgestellte, System besteht aus einem Mo₈Mg₂-Komplex auf einer Na-Amalgam-Oberfläche, das mit MgTi₂O₄ als Reduktionsmittel N₂ in Methanol zu einer Mischung aus Ammoniak und Hydrazin umsetzt und dabei bei Standardbedingungen Turnover-Zahlen von bis zu 1000^l, bei erhöhtem Druck sogar bis zu 10000 erreicht.^[39]

2003 gelang dann *SCHROCK* die Synthese des Molybdän-Komplexes **13** (**Abbildung 2-8**), der die katalytische Synthese von Ammoniak durch schrittweise Reduktion und Protonierung des koordinierten Stickstoffs an einem einzelnen Molybdän-Zentrum ermöglicht.^[43] Der dabei verwendete Triamidoaminligand mit den sperrigen Hexa-*iso*-propylterphenyl-(HIPT)-Gruppen verhindert die Dimerisierung des Komplexes und die Zersetzung von instabilen Reduktionsintermediaten.

^l Berechnet pro Mo

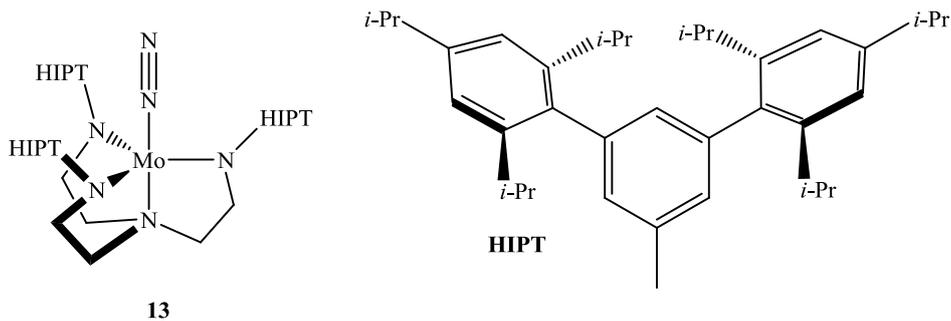


Abbildung 2-8: Mo-Komplex 13 von *SCHROCK* zur katalytischen Synthese von Ammoniak.

Inzwischen konnten auch viele der in **Abbildung 2-9** dargestellten Zwischenstufen des vorgeschlagenen, dem Chatt-Zyklus entsprechenden, Katalysezyklus dargestellt und charakterisiert werden. Die Turnover-Zahl der Reaktion liegt allerdings nur bei etwa 4 bis 8.^[44]

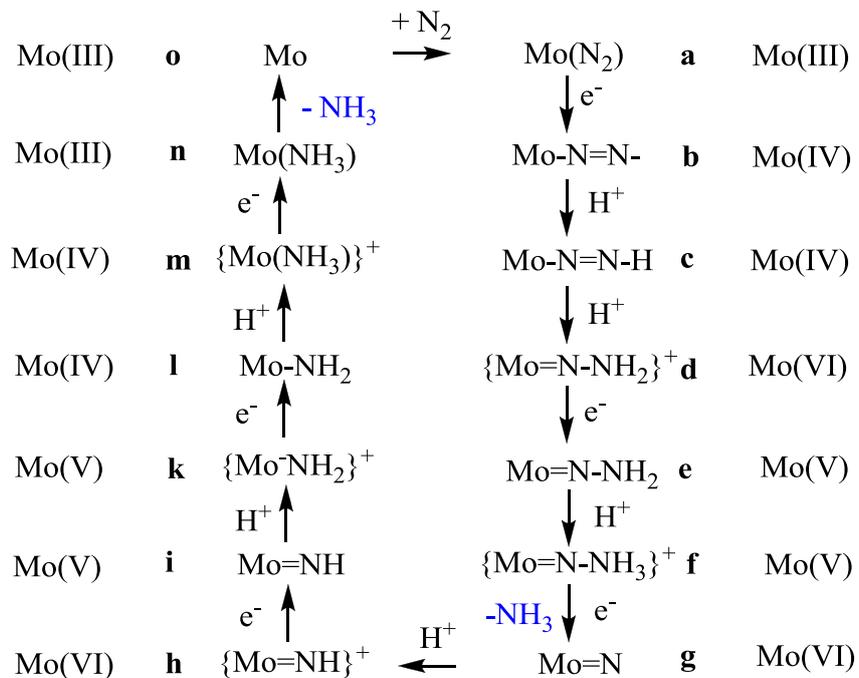


Abbildung 2-9: Katalysezyklus von **13** mit schrittweiser Reduktion und Protonierung.^[44]

Obwohl die Entwicklung einer katalytischen Ammoniak-Synthese immer noch ein großes Forschungsinteresse hervorruft, liegt der Schwerpunkt der Koordinationschemie des Stickstoffs inzwischen nicht mehr nur auf der Protonierung von N₂, sondern schließt auch die Nutzung von N₂- oder reduzierten (N₂)ⁿ⁻-Liganden zur Bildung von N-Heteroatom-,

z. B. N–C-, Bindungen mit ein.^[3-6, 45, 46]

Zunächst soll jedoch ein Überblick über den Aufbau und die Eigenschaften von N₂-Übergangsmetallkomplexen, mit Schwerpunkt auf bimetallicen Komplexen der 4. Nebengruppe, gegeben werden.

2.3 Distickstoff als Ligand

In N₂-Übergangsmetallkomplexen ist die Bindungsart des Stickstoffmoleküls abhängig von dem eingesetzten Metall, der Oxidationsstufe des Metalls und den zusätzlich im Komplex vorhandenen Liganden. Je nach Anzahl der Metallzentren an die N₂ koordiniert, können verschiedene Bindungsmuster auftreten. Im Folgenden wird die Betrachtung auf monometallische und bimetalliche Komplexe beschränkt. Ein Überblick über die verschiedenen Koordinationsformen des N₂-Liganden ist in **Abbildung 2-10** gezeigt.

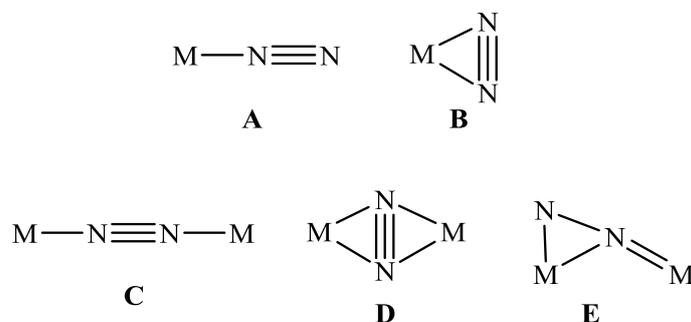


Abbildung 2-10: Koordinationsmöglichkeiten des N₂-Liganden in Übergangsmetallkomplexen.

In monometallischen Distickstoff-Komplexen kommt fast nur die so genannte *end-on*-Koordination **A** vor, bei der das N₂-Molekül nur über ein Stickstoffatom an das Metall gebunden ist. Es können auch mehrere N₂-Liganden *end-on* an ein Metallzentrum koordiniert sein. Die *side-on*-Koordination **B** ist in einkernigen Komplexen sehr viel seltener und konnte bis jetzt kristallographisch nur im Osmium-Komplex [Os(NH₃)₅(N₂)]²⁺ durch Bestrahlung des *end-on*-Komplexes mit einem He-Cd-Laser nachgewiesen werden.^[47]

In bimetallicen (auch heterobimetallicen) Distickstoff-Komplexen wird zwischen drei unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten unterschieden: *end-on*-verbrückend **C**, *side-on*-verbrückend **D** und sehr selten *side-on end-on*-verbrückend **E**.

Am häufigsten kommt in bimetallicen Komplexen ebenfalls die *end-on*-Koordination vor. Ein Beispiel für einen *end-on* koordinierten N₂-Komplex der 4. Nebengruppe ist der in **Abbildung 2-11** abgebildete, 1976 von BERCAW veröffentlichte Titanocenkomplex [(η⁵-

$C_5Me_5)_2Ti)_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2)$ (**4**) mit linearer Ti–N–N-Anordnung und einer N–N-Bindungslänge von 1.165 Å.^[9]

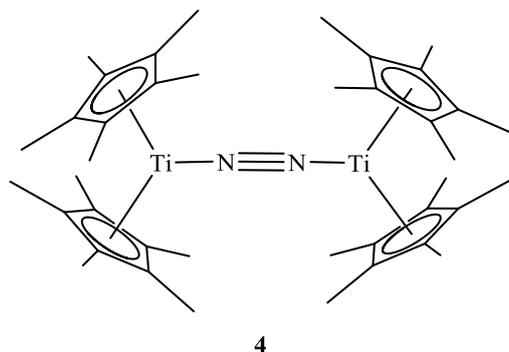


Abbildung 2-11: Ti–N₂-Komplex mit *end-on*-Koordination von BERCAW.

1988 konnte von EVANS erstmals ein bimetallischer N₂-*side-on*-Komplex kristallographisch nachgewiesen werden. $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Sm]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$ (**14**) zeichnet sich durch eine besonders kurze N–N-Bindungslänge von 1.088 Å aus und war der erste veröffentlichte N₂-Komplex der f-Elemente.^[48] Speziell von den Lanthaniden konnten seitdem viele weitere N₂-*side-on*-Komplexe erhalten werden.^[7, 49] Der erste N₂-*side-on*-Komplex der Übergangsmetalle, ein Zirkonium-Komplex mit einem Phosphin-Amid-Liganden, wurde 1990 vom FRYZUK entdeckt.^[50] $(((i-Pr)_2PCH_2SiMe_2)_2N)ZrCl)_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$ (**15**) zeichnet sich durch eine besonders lange N–N-Bindung von 1,548 Å aus. Die beiden Komplexe sind in **Abbildung 2-12** dargestellt.

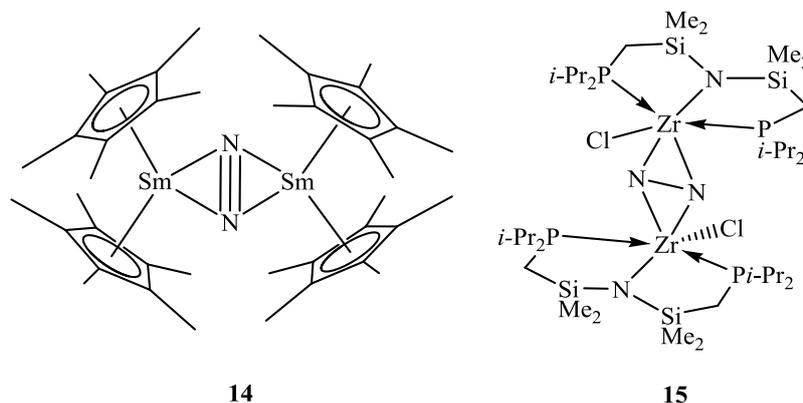


Abbildung 2-12: N₂-*side-on*-Komplexe **14** und **15** von EVANS, bzw. FRYZUK.

2004 konnte CHIRIK durch eine geringfügige Variation des Substitutionsmusters vom Pentamethyl- zum Tetramethylcyclopentadienylliganden den Zirkonocenkomplex **16** mit N₂-*side-on*-Koordination erhalten, bis dahin war für metallocenartige N₂-Komplexe der frühen Übergangsmetalle nur die *end-on*-Koordination bekannt.^[51] Der analoge Hafnium-Komplex **17** konnte ebenfalls synthetisiert werden^[52], der entsprechende Titan-Komplex mit

Tetramethylcyclopentadienylliganden **5** liegt allerdings in der *end-on*-Koordination vor.^[10] Erst bei weiterer Variation des Cyclopentadienylliganden durch Einsatz des 1,2,4-Trimethylcyclopentadienyls wird N₂ *side-on* koordiniert.^[11] Im Unterschied zu **16** und **17** zeigt der Titan-Stickstoff-Komplex **6** eine gleichsinnige Orientierung der *bent*-Metalloceneinheiten.

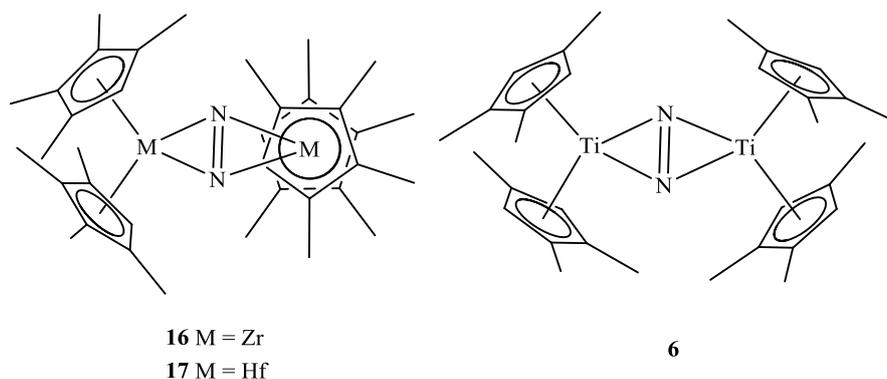
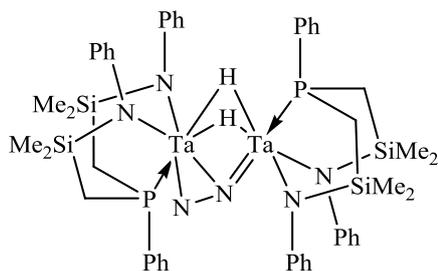


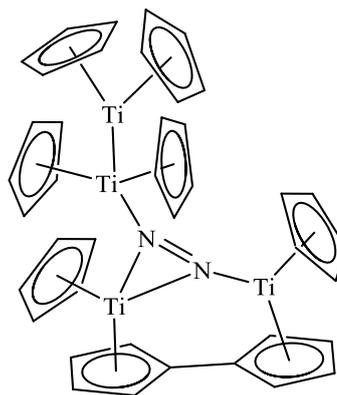
Abbildung 2-13: N₂-*side-on*-Komplexe des Titans, Zirkoniums und Hafniums von *CHIRIK*.

Die N₂-*side-on end-on*-Koordination in einem bimetallicen Komplex wurde 2001 erstmals von *FRYZUK* vorgestellt.^[53] In [(NPN)Ta]₂(μ-H)₂(μ-η¹-η²-N₂)² (**18**) ist N₂ gleichzeitig an ein Tantal-Atom *end-on* und an ein zweites *side-on* gebunden. Zuvor war die *side-on end-on*-Koordination nur in einem tetranuklearen Titan-Komplex **19** beobachtet worden.^[54] In diesem ist der N₂-Ligand *end-on* an zwei und gleichzeitig *side-on* an ein drittes Ti-Zentrum gebunden (s. **Abbildung 2-14**).

² NPN = PhP(CH₂SiMe₂NPh)₂



18



19

Abbildung 2-14: N_2 -side-on end-on-Koordination in den Komplexen **18** und **19** von *FRYZUK*, bzw. *CRISSEY*.

Die N–N-Bindungslänge ist in Distickstoff-Komplexen meistens länger als in freiem molekularem N_2 . Diese Aktivierung des N_2 -Liganden kann auf eine Verkleinerung der N–N-Bindungsordnung durch Aufnahme von Elektronen aus Metallorbitalen mit passender Symmetrie in die antibindenden Molekülorbitale des N_2 -Liganden zurückgeführt werden.

Der Aktivierungsgrad des Stickstoffs wird üblicherweise über die N–N-Bindungslänge, ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse, und/oder die N–N-Streckschwingungsfrequenz (ν_{NN}), aus IR- oder Raman-Messungen, bestimmt. Verglichen werden die in den Distickstoff-Komplexen erhaltenen Werte häufig mit den entsprechenden Werten des molekularen Stickstoffs, Azobenzols oder Hydrazins. Die jeweiligen Werte sind in **Tabelle 2-1** aufgeführt. Die Korrelation von N_2 -Aktivierung und N–N-Bindungslänge ist jedoch nicht immer problemlos möglich.

Tabelle 2-1: N–N-Bindungslängen und -Streckschwingungsfrequenzen (Raman) in freiem N_2 , Azobenzol und Hydrazin.

| | N–N-Bindungslänge [Å] | ν_{NN} [cm^{-1}] |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| freies $N_{2(g)}$ | 1.0975 ^[5] | 2331 ^[55] |
| Azobenzol (PhN=NPh) | 1.255 ^[56] | 1440 ^[57] |
| Hydrazin (H_2N-NH_2) | 1.460 ^[58] | 1114 ^[59] |

Die formalen Bezeichnungen der aktivierten N_2 -Liganden werden von den analogen organischen Stickstoffverbindungen abgeleitet: Diazenido für N_2^{2-} , Hydrazido für N_2^{4-} und Nitrido bei erfolgter Spaltung der N–N-Bindung.

Die Darstellungsmethoden von N₂-Komplexen können in zwei Ansätze unterteilt werden: Ligandenaustausch eines schwach gebundenen Liganden am Metall durch N₂ und Reduktion eines Metallkomplexes, meistens eines Metallhalogenids, mit anschließender Koordination von N₂ an freie Koordinationsstellen. Die ursprüngliche Variante, die Erzeugung von N₂ in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls, spielt keine Rolle mehr.

Als Reduktionsmittel werden vorwiegend Magnesium, Lithiumnaphthalid, Kaliumgraphit oder Natriumamalgam verwendet. Häufig wird das Reduktionsmittel im Überschuss eingesetzt. Die Reduktion (hier zur Vereinfachung mit Natrium) verläuft nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung:



Ein Spezialfall des Ligandenaustauschs ist die direkte Umsetzung von Metall-Hydriden bzw. Diwasserstoff-Komplexen mit N₂, hier in **Abbildung 2-15** gezeigt anhand eines frühen Beispiels eines Triphenylphosphonium-Ruthenium-Komplexes.^[60, 61]

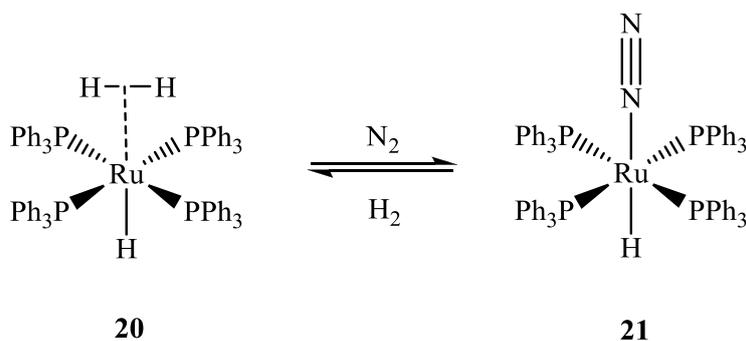


Abbildung 2-15: Reversible Umwandlung eines H₂-Komplexes **20** in einen *end-on* koordinierten N₂-Komplex **21**.

Die Route ermöglicht Zugang zu N₂-Komplexen von allen Übergangsmetallen, teilweise ist die Reaktion auch reversibel oder es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Komplexen ein.^[62]

2.4 Reaktionen von Distickstoff-Komplexen

Die Umsetzungen von N₂-Komplexen umfassen längst nicht mehr nur die Protonierung des aktivierten Distickstoffs zu Ammoniak oder Hydrazin, sondern zielen auf komplexere Funktionalisierungen, wie zum Beispiel die Knüpfung von neuen N–C-Bindungen, ab.^[4-6, 45, 46] Von der Vielzahl der publizierten Umsetzungen soll hier nur ein kleiner exemplarischer Teil, mit Schwerpunkt auf N₂-Komplexen der vierten Nebengruppe,^[63, 64] vorgestellt werden, um generelle Reaktionsmuster und Synthesestrategien zu verdeutlichen.

Die Reaktivität der N₂-Komplexe in Bezug auf eine mögliche Funktionalisierung ist abhängig von der Aktivierung des gebundenen Distickstoffliganden.

Komplexe mit schwach aktiviertem N₂-Liganden neigen in Reaktionen meist zur Freisetzung von molekularem Stickstoff statt eine Funktionalisierung zu ermöglichen.^[65]

Beim Vergleich der Reaktivität der verschiedenen N₂-Koordinationen zeigt sich, dass die N₂-*side-on*-Koordination bei den Übergangsmetallkomplexen oft eine größere Reaktivität hervorruft als die *end-on*-Koordination, da in N₂-*side-on*-Komplexen der N₂-Ligand meist stärker aktiviert, erkennbar an den meist längeren N–N-Bindungen, vorliegt. Dementsprechend sind die Reaktionsmuster von N₂-*side-on*-Komplexen in der Literatur stärker erforscht.^[7] Die entsprechenden Lanthanid-N₂-Komplexe zeigen aber bei Umsetzungen keine erfolgreiche Funktionalisierung des N₂-Liganden.^[7]

Die einfachste Umsetzung von N₂-Komplexen ist die Protolyse mit Mineralsäuren oder Ethanol. Je nach eingesetztem Substrat können Ammoniak oder Hydrazin, bzw. deren Derivate freigesetzt werden. Diese Art der Reaktion wurde bereits mit den ersten entdeckten N₂-Komplexen durchgeführt.^[38, 40] In **Abbildung 2-16** wird die Umsetzung des Zirkonium-N₂-Komplexes **22** von *BERCAW* mit Salzsäure zu Hydrazin gezeigt.^[66] Diese gezielte Protonierung von N₂-Komplexen mit Mineralsäuren ist jedoch nachteilig, da die Freisetzung der Ammoniak- oder Hydrazin-Derivate von der Deaktivierung der Metallocenfragmente durch Bildung von inaktiven Metallocenhalogeniden begleitet ist.

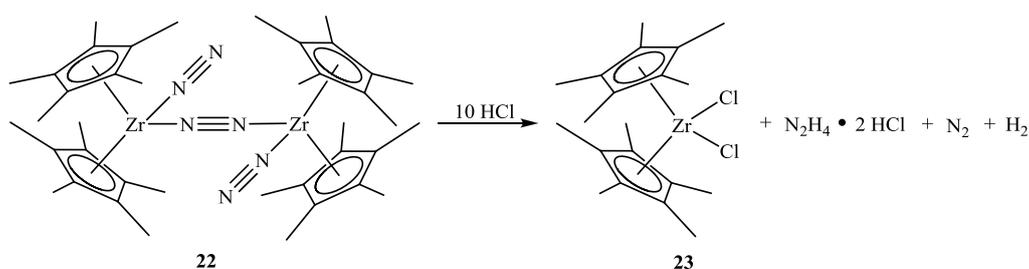


Abbildung 2-16: Freisetzung von Hydrazinhydrochlorid aus dem Zirkonium-N₂-Komplex **22** mit Salzsäure unter Entstehung des Zirkonocendichlorids **23**.

Als weitere Syntheserouten zur Funktionalisierung von N₂-Komplexen bieten sich die direkte Hydrierung des N₂-Liganden mit Wasserstoff zur Darstellung von Ammoniak oder Hydrazin und die Synthese von organischen Stickstoffverbindungen durch Addition von elektrophilen Substraten an aktivierte N₂-Liganden an.

CHIRIK gelang 2004 die Synthese von Ammoniak durch Hydrierung des Tetramethylcyclopentadienylzirkonium-N₂-Komplexes **16**.^[51] Der N₂-Ligand liegt in **16** mit

einer N–N-Bindungslänge von 1.377 Å stark aktiviert vor und ist leicht funktionalisierbar. Durch Hydrierung mit H₂ bei Raumtemperatur entsteht zunächst der Hydridodiazenido-Komplex **24**, der bei Erwärmung unter H₂-Atmosphäre in geringen Ausbeuten Ammoniak freisetzt.

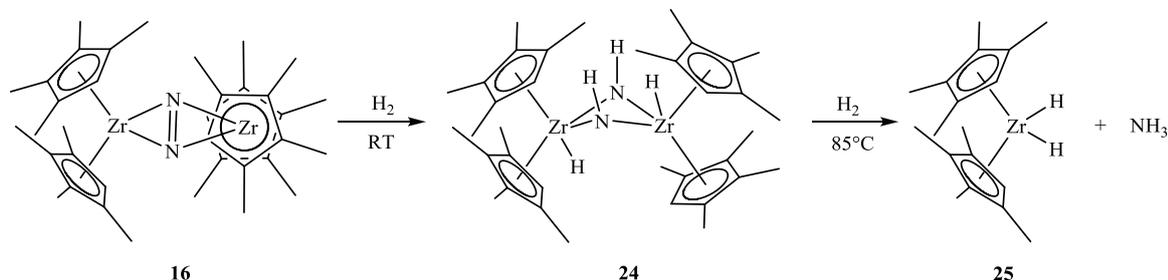


Abbildung 2-17: Reaktion des N₂-Zirkonium-Komplexes **16** mit H₂.

Der analoge Hafnium-Komplex **17**, in dem der N₂-Ligand mit einer N–N-Bindungslänge von 1.423 Å noch stärker aktiviert vorliegt, lässt sich unter H₂-Atmosphäre ebenfalls in einen Hydridodiazenido-Komplex umwandeln, bei Thermolyse in Gegenwart von H₂ wird allerdings kein Ammoniak freigesetzt, sondern es findet eine Cyclometallierung mit einer Methylgruppe des Cyclopentadienylliganden statt.^[52]

Die N₂-*side-on*-Komplexe **16** und **17** von *CHIRIK* zeigen aufgrund des stark aktiviert vorliegenden N₂-Liganden ebenfalls interessante Reaktionen mit elektrophilen Substraten, auf die im weiteren Verlauf dieses Kapitels und zum Teil auch im Diskussionsteil weiter eingegangen werden soll.

Bereits 1997 gelang *FRYZUK* die in **Abbildung 2-18** gezeigte Addition von H₂ an einen *side-on*-koordinierten N₂-Liganden in dem Zirkonium-Komplex **26**, eine Freisetzung von Ammoniak oder Hydrazin konnte aber nicht nachgewiesen werden.^[67] Die Reaktion verläuft über einen *side-on* gebundenen H₂-Liganden, der ein Wasserstoffatom auf den N₂-Liganden überträgt.

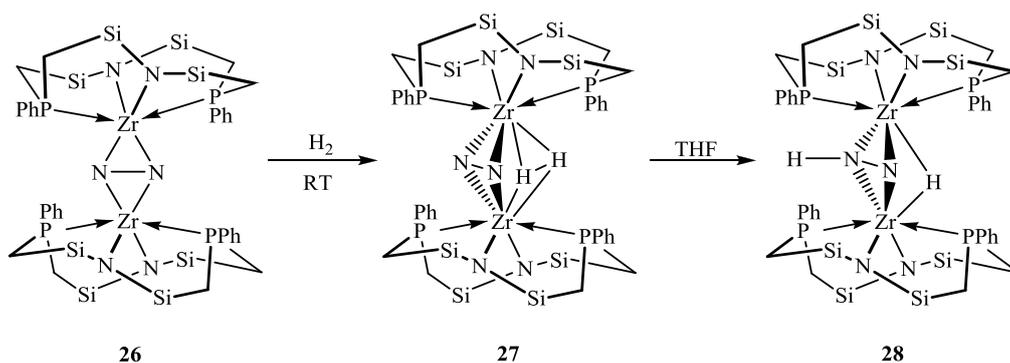


Abbildung 2-18: Reaktion von $[(P_2N_2)Zr]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$ (**26**) mit H_2 . $(P_2N_2) = PhP(CH_2SiMe_2NSiMe_2CH_2)_2PPh$, in der Abbildung wurden je zwei Methylgruppen am Si der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Allgemein ist bei der Umsetzung von N_2 -Komplexen mit elektrophilen Substraten das Spektrum an Reaktionsprodukten vielfältiger als bei der Hydrierung mit H_2 und weist, abhängig vom eingesetzten Substrat, deutlichere Unterschiede auf.

Mehreren Arbeitsgruppen ist es gelungen organische Stickstoffverbindungen aus N_2 -Komplexen zu synthetisieren und freizusetzen,^[68-73] *HIDAI* konnte 1995 sogar einen Syntheseyklus zur Darstellung von Pyrrol und Aminopyrrol mit Hilfe von Molybdän- oder Wolfram- N_2 -Komplexen entwickeln (s. **Abbildung 2-19**).^[74]

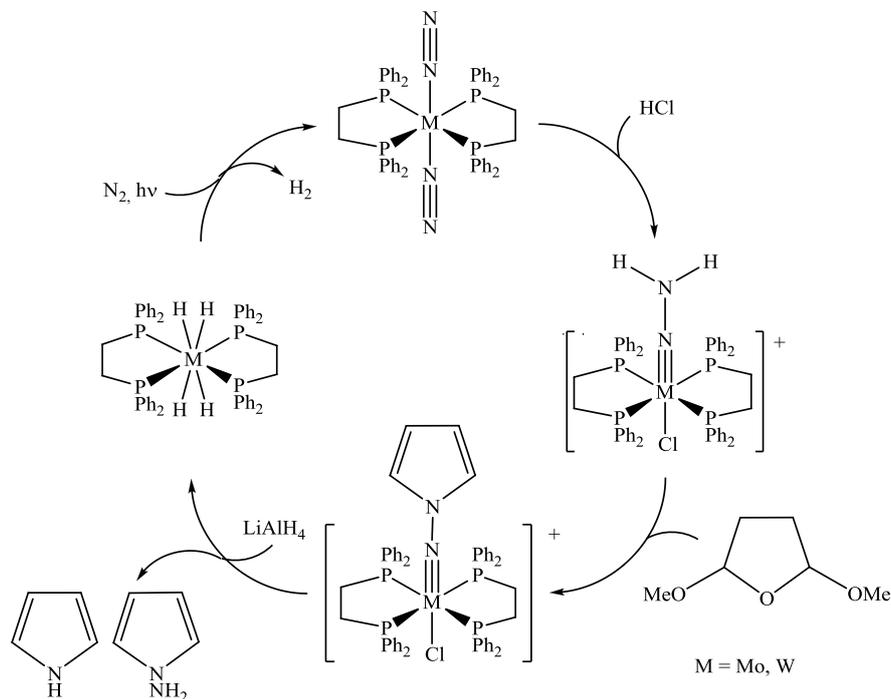


Abbildung 2-19: Syntheseyklus zur Darstellung von Pyrrol und Aminopyrrol von *HIDAI*.^[74]

Häufiger ist die Funktionalisierung von N_2 -Liganden ohne Freisetzung von stickstoffhaltigen Verbindungen zu finden. Die möglichen Funktionalisierungen reichen dabei von Umsetzung

mit Silanen,^[67, 75] Boranen,^[76] Alanen,^[77] Alkinen,^[72, 78] Acyl-^[79, 80] und Alkylchloriden,^[81] bis zu Arylierungen^[82] und Additionsreaktionen mit CO₂.^[71, 83]

Bei dem Hafnium-Komplex **17** mit *side-on* gebundenem N₂-Liganden führt die formale Insertion von zwei Äquivalenten CO₂ in die Hf–N-Bindungen zur Bildung von zwei neuen N–C-Bindungen (s. **Abbildung 2-20**).^[70] In diesem Fall gelang die Freisetzung der funktionalisierten N₂-Einheit in Form eines dicarboxylierten silylierten Hydrazins **31** durch Einsatz eines Überschusses des starken Elektrophils Me₃SiI.

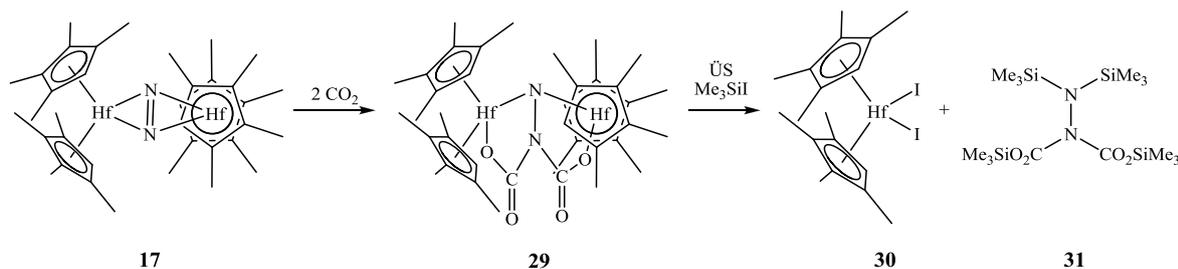


Abbildung 2-20: Reaktion des N₂-Komplexes **17** mit CO₂ und anschließender Freisetzung des funktionalisierten Hydrazins **31**.^[70]

2.5 Titan-Pentafulven-Distickstoff-Komplexe

Im Arbeitskreis *BECKHAUS* konnten im Zuge der Untersuchung von niedervalenten Titankomplexen mit Pentafulvenliganden verschiedene distickstoffverbrückte Titan-Komplexe synthetisiert werden.^[8, 84] In den Komplexen **1**, **2**, **3** und **32** (s. **Abbildung 2-21**) ist der N₂-Ligand *end-on* verbrückend zwischen zwei formalen Ti(I)-Zentren als neutraler Ligand eingebaut. Trotz der ungeraden Elektronenzahl am Metall sind die Komplexe diamagnetisch, da eine antiferromagnetische Kopplung der Elektronen über den N₂-Liganden stattfindet.

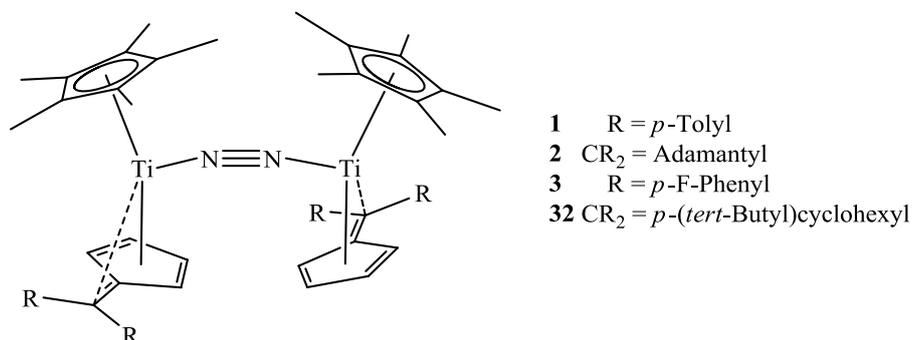


Abbildung 2-21: Ti-N₂-Komplexe mit Pentafulvenliganden **1**, **2**, **3** und **32** der Arbeitsgruppe *BECKHAUS*.

Durch Röntgenstrukturanalyse und Untersuchung der Raman-Spektren der Verbindungen ließ sich nachweisen, dass der N₂-Ligand in **1**, **2** und **32** mit N–N-Bindungslängen von

durchschnittlich 1.160 Å und N–N-Streckschwingungsfrequenzen von 1755 cm⁻¹(**2**) bis 1739 cm⁻¹(**32**) schwach aktiviert vorliegt. Dies stimmt mit der schwachen Aktivierung von N₂-Liganden in **4**^[9] und anderen metallocenartigen N₂-*end-on*-Komplexen des Titans überein.^[10, 20] Ein genauer Überblick über die N–N-Bindungslängen und N–N-Streckschwingungsfrequenzen wird in **Tabelle 2-2** gegeben.

Tabelle 2-2: N–N-Bindungslängen und –Streckschwingungsfrequenzen (Raman) von **1**, **2**, **32** und **4**.

| Verbindung | N–N [Å] | ν_{NN} [cm ⁻¹] ^c | Lit. |
|---|---------|--|----------|
| 1 | 1.160 | 1749 | [85, 86] |
| 2 | 1.160 | 1755 | [85, 86] |
| 32 ^a | - | 1739 | [84] |
| [(η^5 -C ₅ Me ₅) ₂ Ti] ₂ (μ - η^1 : η^1 -N ₂) ^b (4) | 1.165 | - | [9] |
| | 1.155 | - | |

(^a keine Röntgenstrukturanalyse möglich; ^b zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, keine Raman-Untersuchung durchgeführt; ^c Anregungswellenlänge 514.5 nm)

Um die Bindungsverhältnisse der Pentafulvenliganden in den N₂-Komplexen qualitativ beschreiben zu können, werden zwei, in

Abbildung 2-22 gezeigte, mesomere Grenzstrukturen formuliert. Das Pentafulven kann entweder als planarer π - η^6 -koordinierender Trienligand (**A**) oder durch Rückbindung des Metallzentrums mit dem exocyclischen C-Atom als π - η^5 : σ - η^1 -koordinierender, dianionischer Ligand (**B**) vorliegen. Liegt Grenzstruktur **B** vor, führt dies zur Abwinklung θ der C_{exo}-C_{ipso}-Bindung von der Ebene des Fünfringes in Richtung Titanzentrum.

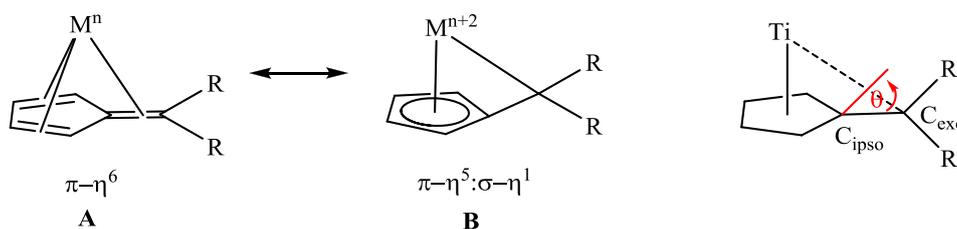


Abbildung 2-22: Mesomere Grenzstrukturen der Pentafulvenliganden.

Schwingungsspektroskopische Analysen (UV-Vis- und Raman-Spektren) und theoretische Untersuchungen der Pentafulven-N₂-Komplexe **1** und **2** durch *STUDT* und *TUCZEK* ergaben, dass hier die Rückbindung der d_z^2 -Orbitale der Titanatome in π^* -Orbitale der Pentafulvenliganden stark ausgeprägt ist, so dass den Pentafulvenliganden jeweils eine

Ladung von -2 zugeteilt werden muss (Grenzstruktur **B**).^[86] Die Oxidationsstufe des Titans muss nach diesen Betrachtungen als eher +3 statt formal +1 angesehen werden.

Dies erklärt auch die nur schwache Aktivierung des N₂-Liganden in den Komplexen, da durch das Vorliegen der starken Ti–C-Rückbindung zum Pentafulven nur ein Elektron pro Titanzentrum verbleibt, so dass nur ein π*-Orbital des N₂-Liganden doppelt besetzt werden kann und N₂ nur zu N₂²⁻ reduziert wird.

Die Reaktionen der N₂-Komplexe **1**, **2**, **3** und **32** wurden bereits in mehreren Arbeiten untersucht.^[8, 65, 84, 87] Der N₂-Ligand wird aufgrund seiner schwachen Aktivierung leicht freigesetzt und die dadurch frei werdende Koordinationsstelle am Titan kann zur Ausbildung von neuen mono- oder dinuklearen Strukturen genutzt werden. Das exocyclische C-Atom der Pentafulvenliganden ist aufgrund seiner negativen Partialladung besonders für elektrophile Angriffe leicht zugänglich. Die vielfältigen potentiellen Reaktionsstellen für mögliche und bereits untersuchte Reaktionstypen sind in **Abbildung 2-23** schematisch dargestellt. In den meisten Fällen ist eine Kombination mehrerer dieser Einzelreaktionen zu beobachten.

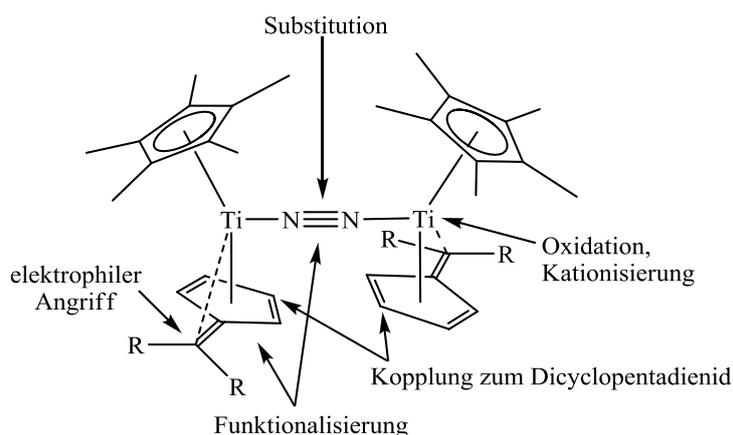


Abbildung 2-23: Reaktionsvielfalt der Titan-Pentafulven-N₂-Komplexe.

In **Abbildung 2-24** werden exemplarisch einige der untersuchten Reaktionen gezeigt, um einen Überblick über die Reaktionseigenschaften der Titan-Pentafulven-N₂-Komplexe zu geben.

Besonders häufig treten ein elektrophiler Angriff am exocyclischen C-Atom des Pentafulvenliganden und die Freisetzung des koordinierten N₂ auf. Derartige Reaktionen werden in Umsetzungen der N₂-Komplexe mit P₄ (**33**)^[87] und CO₂ (**34**),^[8] aber auch bei der Oxidation mit PbCl₂ in saurem Medium beobachtet (**35**).^[84] Bei der Reaktion der N₂-Komplexe mit H₂O entsteht unter Verdrängung des koordinierten Distickstoffs ein μ-Oxo-Komplex **36**, in dem die exocyclischen C-Atome der Pentafulvenliganden ebenfalls protoniert

3. Ergebnisse und Diskussion

2005 konnte *SCHERER* vom Arbeitskreis *BECKHAUS* in seiner Dissertation die Synthese der neuartigen Titan-Pentafulven-N₂-Komplexe **1-3** mit verschiedenen Pentafulven-Liganden entwickeln.^[81] Dazu wurde Cp*TiCl₃ in Gegenwart der in **Abbildung 3-1** gezeigten Pentafulvene **40-42** unter Stickstoff-Atmosphäre mit Natriumamalgam (20% Na) reduziert. Die N₂-Komplexe können auf diesem einfachen Weg in Ausbeuten bis zu 90% isoliert werden. Die Reaktionsgleichung zur Synthese der *end-on* koordinierten N₂-Komplexe ist in **Abbildung 3-1** gezeigt.

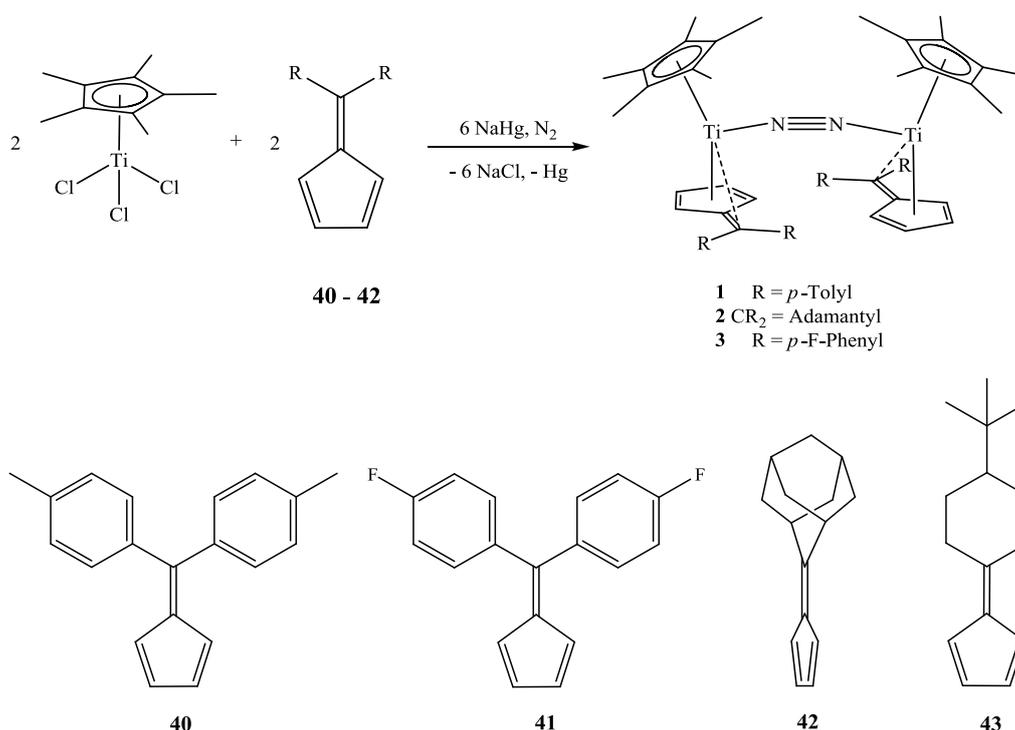


Abbildung 3-1: Synthese der N₂-*end-on*-Komplexe und eingesetzte Pentafulvenliganden.

Während meiner Diplomarbeit gelang mir auf dem gleichen Reaktionsweg die Synthese eines weiteren *end-on* koordinierten N₂-Komplexes **32** mit *p*-(*tert*-Butyl)cyclohexylfulven (**43**), der allerdings aufgrund seiner Instabilität in Lösung nicht kristallographisch untersucht werden konnte.

Die Arbeitsgruppe *CHIRIK* hat gezeigt, dass sich durch die subtile Modifikation der Substitutionsmuster der verwendeten Cyclopentadienylliganden dramatische Änderungen in der Fähigkeit früher Übergangsmetalle zur N₂-Aktivierung ergeben. So liegt im Pentamethylcyclopentadienyl-Zirkonium-Komplex **22**^[88] N₂ in der *end-on* Koordination vor, während im Tetramethylcyclopentadienyl-Komplex **16** N₂ die *side-on* Koordination einnimmt

(s. **Abbildung 3-2**).^[89] **16** wird durch einen stark aktivierten Distickstoffliganden charakterisiert, der nunmehr vielfältigen Folgereaktionen zugänglich wird.^[64, 89]

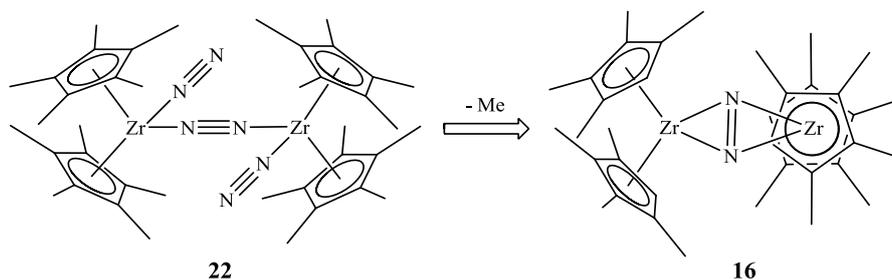


Abbildung 3-2: N₂-side-on-Koordination durch Variation des Substitutionsmusters des Cp-Liganden.

Eine vergleichbare Modifikation der Pentamethylcyclopentadienylliganden kann ebenfalls auf die Titan-Pentafulven-N₂-Komplexe der Arbeitsgruppe *BECKHAUS* angewendet werden.

Da sich die Reaktionsführung aus **Abbildung 3-1** zur Darstellung von N₂-Komplexen bewährt hatte, sollten neue N₂-Komplexe durch die Reduktion von verschiedenen Cyclopentadienyltitantrichloriden mit sterisch unterschiedlich anspruchsvollen Substitutionsmustern analog zur Synthese von *SCHERER* erhalten werden. Ausgehend vom Pentamethylcyclopentadienylliganden sollte zunächst das mit einer Methylgruppe weniger substituierte 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyl- (Cp⁴) sowie das sterisch anspruchsvollere 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-derivat (Cp⁴SiMe₃), bei dem eine Methylgruppe am Ring durch eine Trimethylsilylgruppe ersetzt wurde, zur Synthese von neuen N₂-Komplexen genutzt werden. Um den sterischen Anspruch der Cyclopentadienyl-derivate über das Cp⁴ hinaus zu verringern, wurde außerdem neben dem einfachen Cyclopentadienyl- (Cp) das gut zugängliche (*tert*-Butyl)cyclopentadienyl-titantrichlorid (tBuCp) mit nur einem Rest am Fünfring ausgewählt. Die verwendeten unterschiedlich substituierten Cyclopentadienyltitantrichloride sind in **Abbildung 3-3** gezeigt.

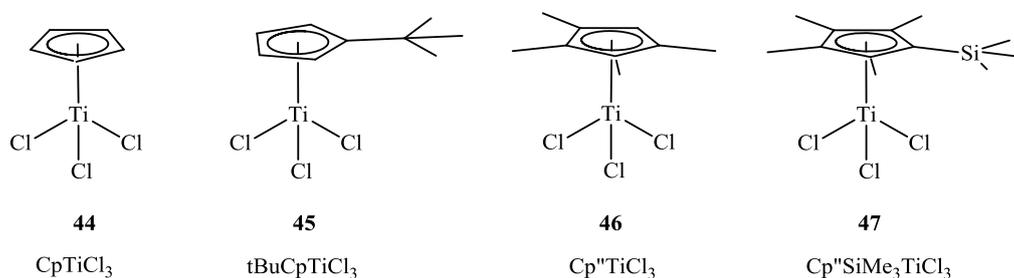


Abbildung 3-3: Eingesetzte substituierte Cyclopentadienyltitantrichloride **44-47**.

Die substituierten Cyclopentadienyltitantrichloride wurden ausgehend von den entsprechenden substituierten Cyclopentadienen entweder über die Cyclopentadienyltitandichloride (**44-46**) oder im Fall des Cp⁴SiMe₃TiCl₃ (**47**) durch

Umsetzung des 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-diens mit Titan-tetrachlorid erhalten.

Von den bereits vorgestellten Pentafulvenliganden wurden das Di-(*p*-tolyl)pentafulven **40** und das Adamantylpentafulven **42** (s. **Abbildung 3-1**) für die Synthesen ausgewählt, da sich ihre jeweiligen N₂-Komplexe mit Cp*-Liganden durch gute Kristallisationseigenschaften auszeichnen.

Die Reduktion der substituierten Cyclopentadienyltitantrichloride wurde analog zu **Abbildung 3-1** durchgeführt. Die Trichloride **44-47** wurden zusammen mit einem Äquivalent Di-(*p*-tolyl)pentafulven (**40**) oder Adamantylpentafulven (**42**) und 3 Äquivalenten 20%igem Natriumamalgam in THF bei einem N₂-Überdruck von 200 mbar bei Raumtemperatur gerührt, bis die Bildung einer Quecksilberkugel am Boden des Kolbens das Ende der Reduktion signalisierte. Die Reaktionszeiten variierten je nach eingesetztem Cyclopentadienylderivat zwischen vier und acht Stunden. Die resultierenden stark farbigen Reaktionslösungen wurden über eine P4-Fritte mit Celite filtriert um das entstandene Natriumchlorid und Quecksilber zu entfernen, im Hochvakuum bis zur Trockne eingeengt und anschließend in *n*-Hexan aufgenommen. Auf die weitere Vorgehensweise wird bei der Besprechung der jeweiligen Produkte eingegangen.

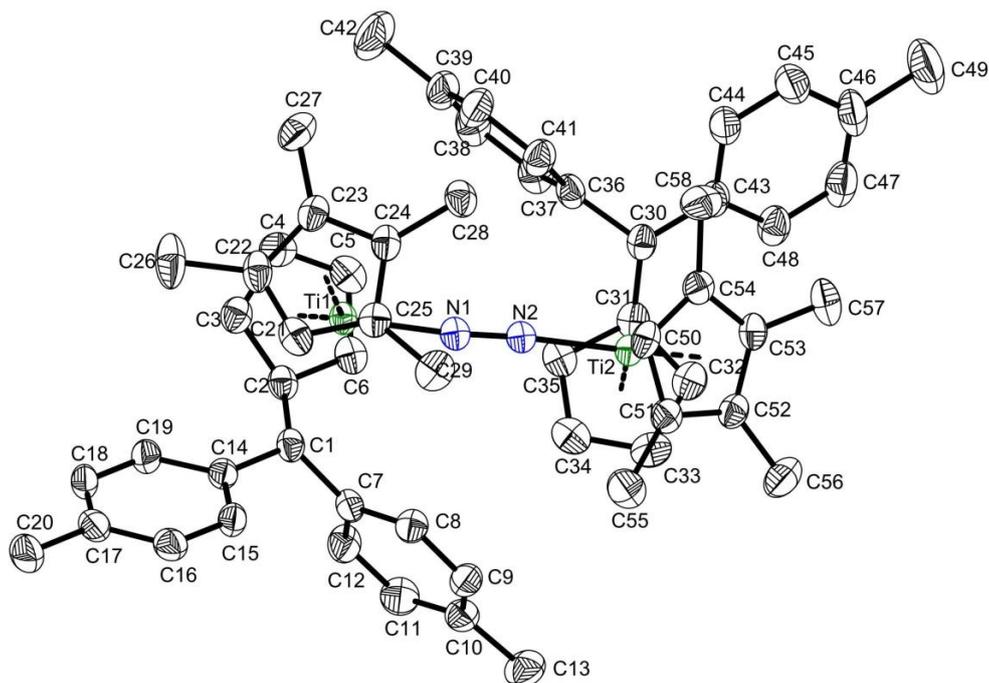


Abbildung 3-5: Molekülstruktur von **48** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, ohne Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.971(2), Ti2–N2 1.979(2), N1–N2 1.172(2), Ti1–Ct1 2.044, Ti1–Ct2 1.975, Ti1–C1 2.465(2), Ti1–C2 2.175(2), Ti1–C3 2.269(2), Ti1–C4 2.407(2), Ti1–C5 2.426(3), Ti1–C6 2.299(2), C1–C2 1.455(3), C2–C3 1.450(3), C3–C4 1.421(4), C4–C5 1.403(4), C5–C6 1.412(4), C2–C6 1.437(3), Ti2–Ct3 2.053, Ti2–Ct4 1.967, Ti2–C30 2.538(2), Ti2–C31 2.181(2), Ti2–C32 2.249(3), Ti2–C33 2.390(3), Ti2–C34 2.419(2), Ti2–C35 2.308(2), C30–C31 1.445(3), C31–C32 1.454(3), C32–C33 1.415(4), C33–C34 1.406(4), C34–C35 1.411(4), Ti1–N1–N2 172.8(2), N1–N2–Ti2 172.0(2), Ct1–Ti1–Ct2 141.7, Ct3–Ti2–Ct4 140.5, Ti1–N1–N2–Ti2 -73.4 (Ct1 = Schwerpunkt C21–C25, Ct2 = Schwerpunkt C2–C6, Ct3 = Schwerpunkt C50–C54, Ct4 = Schwerpunkt C31–C35).

Auch mit Adamantylpentafulven **42** entsteht der zum Cp*-Komplex **2** analoge *end-on-N₂*-Komplex. Aus der dunkelblauen *n*-Hexan-Lösung kann **49** in feinkristalliner Form mit 82% Ausbeute gewonnen werden. Die Kristalle von **49** weisen ebenfalls einen starken goldfarbenen Glanz auf. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung gewonnen werden. **49** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **49** ist in **Abbildung 3-6** gezeigt.

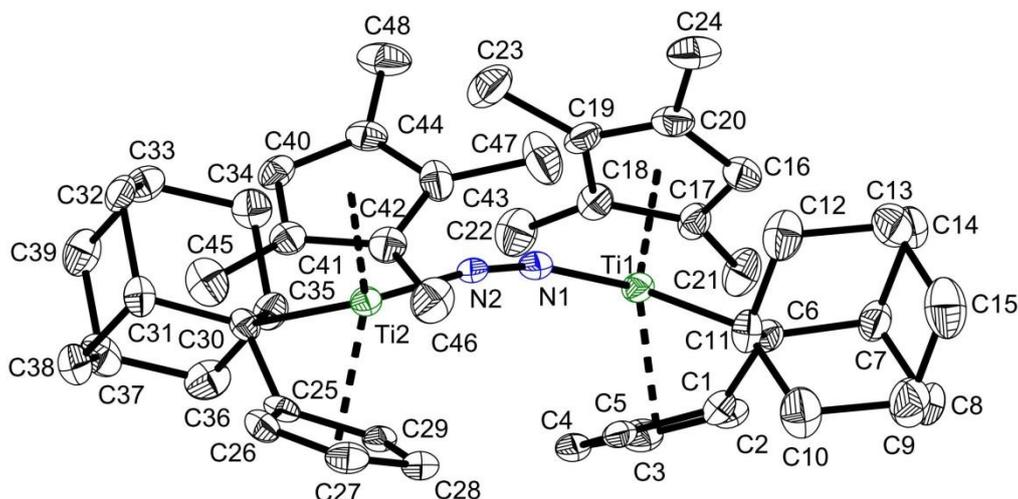


Abbildung 3-6: Molekülstruktur von **49** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.994(3), Ti2–N2 1.998(3), N1–N2 1.167(3), Ti1–Ct1 2.046, Ti1–Ct2 1.977, Ti1–C1 2.156(3), Ti1–C2 2.275(3), Ti1–C3 2.426(3), Ti1–C4 2.420(3), Ti1–C5 2.288(3), Ti1–C6 2.444(3), C1–C6 1.430(4), C1–C2 1.437(4), C2–C3 1.392(4), C3–C4 1.400(4), C4–C5 1.410(4), C1–C5 1.445(4), Ti2–Ct3 2.040, Ti2–Ct4 1.973, Ti2–C25 2.158(3), Ti2–C26 2.287(3), Ti2–C27 2.413(3), Ti2–C28 2.413(3), Ti2–C29 2.279(3), Ti2–C30 2.415(3), C25–C26 1.438(4), C26–C27 1.401(4), C27–C28 1.394(4), C28–C29 1.423(4), C25–C29 1.427(4), C25–C30 1.450(4), Ti1–N1–N2 167.4(2), N1–N2–Ti2 170.8(2), Ct1–Ti1–Ct2 137.7, Ct3–Ti2–Ct4 138.9, Ti1–N1–N2–Ti2 10.2 (Ct1 = Schwerpunkt C16-C20, Ct2 = Schwerpunkt C1-C5, Ct3 = Schwerpunkt C40-C44, Ct4 = Schwerpunkt C25-C29).

Die aus den Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Strukturparameter der beiden Cp*-Komplexe **48** und **49** gleichen sehr stark den bekannten Cp*-Komplexen **1** und **2**. Eine vergleichende Strukturdiskussion aller in dieser Arbeit kristallisierten N₂-Komplexe mit den Cp*-Komplexen **1** und **2**, sowie literaturbekannten metallocenartigen N₂-Komplexen folgt in Kapitel **3.1.6**.

Die dinuklearen Komplexe **48** und **49** bestehen aus zwei Tetramethylcyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-Einheiten, die über den $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-end-on}$ -koordinierten N₂-Liganden nahezu linear miteinander verknüpft sind. Durch die Koordination des Pentafulvenliganden an das niedervalente Titanfragment und den damit verbundenen Elektronentransfer auf den Liganden liegt das Pentafulven als $\pi\text{-}\eta^5:\sigma\text{-}\eta^1$ -koordinierender, dianionischer Ligand (s. **Abbildung 2-22**) vor.^[90, 91] Der Fünfring des Pentafulvens wird dadurch aromatisch und die C_{exo}–C_{ipso}-Bindung wird länger (1.36 Å im freien Liganden **40**^[90] zu 1.455(3)/1.445(3) Å (**48**) und von 1.34 (**42**)^[92] zu 1.430(4)/1.450(4) Å (**49**)). Das exocyclische C-Atom wird um den Winkel θ (s. **Abbildung 2-22**) aus der Ebene des Fünfrings abgewinkelt, dieser ist in **48** und **49** mit 33.9/31.1° (**48**) bzw. 35.1/33.0° (**49**) etwas größer als in den analogen Cp*-Komplexen

(durchschnittlich 28.3° (**1**) und 31.6° (**2**).^[8] Der Abstand zwischen dem Ti- und dem exocyclischen C-Atom ist durch die Abwinklung auf $2.465(2)/2.538(2)$ Å (**48**) bzw. $2.444(3)/2.415(3)$ Å (**49**) verkürzt und nur noch wenig länger als die Ti–C-Abstände zu den Ring-C-Atomen (durchschnittlich $2,31$ Å (**48** und **49**)).

Die Cyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-Einheiten liegen in **48** leicht und **49** etwas stärker gegeneinander verdreht vor, die Diederwinkel zwischen den Ebenen, aufgespannt durch jeweils den Schwerpunkt der zwei Fünfringe (Ct) und das dazugehörige Titanatom, liegen bei 7.2° (**48**) bzw. 18.5° (**49**). Der Torsionswinkel $Ct_{Cp}-Ti-Ti-Ct_{Cp}$ beträgt in **48** 20.9° , in **49** sogar $54,1^\circ$. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die jeweils durch die Ringkohlenstoffatome des Cp[‘]-Liganden aufgespannt werden ist mit 49.5° in **48** ebenfalls kleiner als in **49** (80.0°). Auch die beiden Pentafulvenliganden nehmen in **49** eine stärker abgewinkelte Position ein, dort fällt der Unterschied zwischen **48** und **49** allerdings geringer aus. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die jeweils durch die Ringkohlenstoffatome des Pentafulvenliganden aufgespannt werden, beträgt 25.7° in **48** und 33.1° in **49**.

Die Ti–N–N-Winkel liegen wie in den Cp*-Komplexen **1** und **2** bei 170° (**48**: $172,8(2)^\circ$ $172,0(2)^\circ$; **49**: $167,4(2)^\circ$, $170,8(2)^\circ$). Die N–N-Bindung ist gegenüber der in **1** ($1,160(3)$ Å) und **2** ($1,160(5)$ Å) mit $1,172(2)$ Å (**48**) und $1,167(3)$ Å (**49**) geringfügig verlängert. In Übereinstimmung mit den Cp*-Komplexen **1** und **2** und anderen titanocenbasierten N₂-Komplexen kann in diesen beiden Komplexen nur von einem mäßig aktivierten N₂-Liganden gesprochen werden, dessen N–N-Bindungslänge zwischen der in freiem N₂ (1.0975 Å)^[5] und der in freiem Azobenzol (1.255 Å)^[56] liegt.^[86] Eine stärkere Aktivierung des N₂-Liganden findet sich in Titankomplexen mit Amidliganden, dort liegt die durchschnittliche N–N-Bindungslänge zwischen 1.25 und 1.30 Å und damit über der N–N-Bindungslänge des Azobenzols.^[63, 93]

Die Raman-Spektroskopie der beiden N₂-Komplexe **48** und **49** erlaubt weitere Aussagen über die vorliegende Aktivierung des N₂-Liganden.^[94] Das FT Raman-Spektrum von **48** zeigt eine starke Bande bei 1604 cm^{-1} , die aufgrund ihrer Intensität und ihrer energetischen Position der N–N-Streckschwingung des Moleküls zugeordnet werden kann. Das FT Raman-Spektrum von **49** erlaubt aufgrund der starken Fluoreszenz des N₂-Komplexes im untersuchten Frequenzbereich keine Zuordnung einer Schwingungsbande. Die deshalb eingesetzte Resonanz-Raman-Spektroskopie zeigt bei verschiedenen Anregungswellenlängen zwischen 454.5 und 647.1 nm der N–N-Streckschwingung von **49** zuordenbare Schwingungsbanden

ν_{NN} zwischen 1740 und 1760 cm^{-1} . In **Tabelle 3-1** sind die gefundenen N–N-Streckschwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen Anregungswellenlängen angegeben.

Tabelle 3-1: Ergebnisse der Resonanz-Raman-Spektroskopie von **49**. ^a Keine einzelnen scharfen Banden.

| Anregungswellenlänge [nm] | ν_{NN} [cm^{-1}] | Anregungswellenlänge [nm] | ν_{NN} [cm^{-1}] |
|------------------------------|---|------------------------------|---|
| 454.5 | ^a | 647.1 | 1741 |
| 488 | 1750 | 530.9 | 1752 |
| 514.5 | 1757 | 520.8 | 1752 |
| 568.2 | 1749 | | |

Als Vergleichswert für die spätere Diskussion wird willkürlich die Anregungswellenlänge von 488 nm mit einer N–N-Streckschwingungsbande bei 1750 cm^{-1} gewählt.

Tabelle 3-2 zeigt die N–N-Bindungslängen und N–N-Streckschwingungsfrequenzen der beiden Komplexe im Vergleich zu den Cp*-Komplexen **1** und **2**. Zur Einordnung des Aktivierungsgrades des N₂-Liganden sind ebenfalls die Werte der N≡N-Dreifachbindung in freiem N₂ und der N=N-Doppelbindung in Azobenzol angegeben.

Tabelle 3-2: Vergleich der N₂-Aktivierung in den Cp*-Komplexen **1** und **2** und den Cp⁺-Komplexen **48** und **49**.

| | N–N [Å] | Ti–N [Å] | Ti–N–N [°] | ν_{NN} [cm^{-1}] |
|------------------------------|-----------------------|----------|------------|--|
| 1 ^[85, 86] | 1.160(3) | 1.997(3) | 171.0(2) | 1749 |
| | | 2.001(3) | 169.1(2) | |
| 2 ^[85, 86] | 1.160(5) | 2.012(4) | 170.0(4) | 1755 |
| | | 2.003(4) | 169.6(4) | |
| 48 | 1.172(2) | 1.971(2) | 172.8(2) | 1604 |
| | | 1.979(2) | 172.0(2) | |
| 49 | 1.167(3) | 1.994(3) | 167.4(2) | 1740 |
| | | 1.998(3) | 170.8(2) | |
| Freies N _{2(g)} | 1.0975 ^[5] | | | 2331 ^[55] |
| PhN=NPh | 1.255 ^[56] | | | 1440 ^[57] |

Es zeigt sich, dass bei der Raman-Spektroskopie der Cp⁺-Komplex mit Di(*p*-tolyl)pentafulvenligand **48** einen stärker aktivierten N₂-Liganden mit energetisch tiefer liegender N–N-Streckschwingungsfrequenz ($\nu_{\text{NN}} = 1604 \text{ cm}^{-1}$) aufweist als der entsprechende Cp*-Komplex **1** ($\nu_{\text{NN}} = 1749 \text{ cm}^{-1}$). Bei der N–N-Bindungslänge ist der Unterschied im Aktivierungsgrad zwischen den beiden Komplexen deutlich weniger ausgeprägt, **48** und **1**

unterscheiden sich nur um 0.01 Å voneinander. Auch bei der Ti–N-Bindungslänge weist **48** nur geringfügig kleinere Werte als **1** auf.

Der Cp[–]-Komplex mit Adamantylpentafulvenligand **49** zeigt dagegen keinen Unterschied im N₂-Aktivierungsgrad zu den Cp*-Komplexen **1** und **2**. Die unwesentlich verlängerte N–N-Bindung in **49** geht mit einer den Cp*-Komplexen entsprechenden N–N-Streckschwingungsfrequenz daher. Im Vergleich mit den N–N-Streckschwingungsfrequenzen von freiem N₂ und Azobenzol wird auch hier die nur moderate Aktivierung der N₂-Liganden in den Komplexen **1**, **2**, **48** und **49** in Übereinstimmung mit den gefundenen N–N-Bindungslängen deutlich. In einem Titan-N₂-Komplex mit stark aktiviertem N₂-Liganden liegt die N–N-Streckschwingungsfrequenz dagegen energetisch deutlich tiefer. So weist $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTICl}(\text{TMEDA})^3]_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-N}_2)]^{[93]}$ mit einer N–N-Bindungslänge von 1.29 Å eine N–N-Streckschwingungsfrequenz bei $\nu_{\text{NN}} = 1248 \text{ cm}^{-1}$ auf.^[86]

Die Zersetzungspunkte der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **48** und **49** liegen bei 105-110 °C und 110 °C. Bei beiden Komplexen ist der Schmelzprozess mit einer Farbänderung von dunkelblau zu braun verbunden, die mit einer Gasentwicklung einher geht. Dieses Verhalten kann auf den Verlust des gebundenen Distickstoffs zurückgeführt werden. Eine Umkehr dieses Prozesses ist nicht möglich, die Komplexe bleiben nach dem Abkühlen braun und nehmen im Gegensatz zu **1** keinen Distickstoff mehr auf.

Durch den Verlust des N₂-Liganden werden bei der Zersetzung vermutlich die monomeren $[\text{Cp}^-(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2)\text{Ti}]$ -Einheiten gebildet, die dann weiteren Zersetzungsprozessen unterliegen. Die Bildung der Monomere kann im Massenspektrum (EI, 70 eV) durch Signale bei $m/z = 427$ (**48**) und $m/z = 367$ (**49**) nachgewiesen werden. Durch die Durchführung der Messung im Hochvakuum ist die Detektion eines Signals für die intakten Verbindungen **48** und **49** allerdings nicht möglich, da der N₂-Ligand auch unter diesen Bedingungen abgespalten wird.

Wie bereits von den Cp*-Komplexen bekannt, weisen auch die Cp[–]-Komplexe **48** und **49** trotz der ungeraden Elektronenzahl am Metall bei NMR-Messungen ein diamagnetisches Verhalten auf, was auf eine antiferromagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen über den verbrückenden N₂-Liganden zurückgeführt werden kann. Eine komplette NMR-spektroskopische Untersuchung in Benzol-*d*₆ mit Zuordnung aller Signale durch zweidimensionale Messtechniken ist somit möglich.

³ TMEDA = Tetramethylethyldiamin

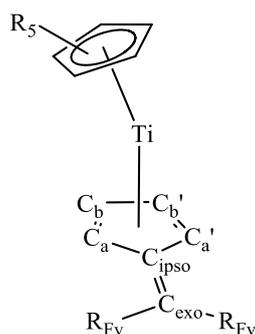


Abbildung 3-7: Benennung der Pentafulvenatome in den diskutierten Titankomplexen.

Die NMR-Verschiebungen der Cp^{''}-Komplexe **48** und **49** liegen im selben Bereich wie die der Cp^{*}-Komplexe **1** und **2**. In **Tabelle 3-3** sind die wichtigsten ¹H- und ¹³C-Signale der Verbindungen **48** und **49** aufgeführt und werden mit den entsprechenden Signalen der Cp^{*}-Komplexe **1** und **2**, sowie der freien Pentafulvene **40** und **42** verglichen.

Tabelle 3-3: Ausgewählte ¹H- (C₆D₆, 500 MHz, 298 K) und ¹³C-NMR-Daten (C₆D₆, 125 MHz, 298 K) [ppm] von **48** und **49**, verglichen mit den analogen Cp^{*}-Komplexen^[8] **1**, **2** und den freien Liganden **40**^[90], **42**^[92]. Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale gemäß **Abbildung 3-7**.

| | 48 | 1 ^[8] | 40 ^[90] | 49 | 2 ^[8] | 42 ^[92] |
|----------------------|-----------|-------------------------|---------------------------|-----------|-------------------------|---------------------------|
| ¹ H-NMR: | | | | | | |
| H _a | 4.94 | 4.38 | 6.57 | 3.82 | 3.64 | 6.66 |
| H _a ' | 3.91 | 3.98 | 6.57 | 5.12 | 4.20 | 6.66 |
| H _b | 4.32 | 4.79 | 6.65 | 5.13 | 5.10 | 6.61 |
| H _b ' | 4.46 | 4.07 | 6.65 | 5.86 | 5.69 | 6.61 |
| ¹³ C-NMR: | | | | | | |
| C _{exo} | 107.5 | 108.5 | 152.2 | 105.8 | 107.9 | 164.8 |
| C _{ipso} | 126.3 | 125.6 | 144.2 | 128.4 | 125.2 | 136.9 |
| C _a | 112.0 | 104.0 | 124.8 | 105.2 | 103.2 | 119.8 |
| C _a ' | 108.0 | 106.5 | 124.8 | 111.4 | 104.5 | 119.8 |
| C _b | 110.8 | 111.9 | 132.4 | 103.5 | 113.3 | 131.0 |
| C _b ' | 104.8 | 108.4 | 132.4 | 106.7 | 103.7 | 131.0 |

Alle ¹H- und ¹³C-Signale der Cp^{''}-Komplexe **48** und **49** zeigen die für niedervalente Titankomplexe erwartete, und auch bei den Cp^{*}-Komplexen **1** und **2** beobachtete, Hochfeldverschiebung. Die Protonen der Pentafulven-Fünfringe sind in den Cp^{''}-Komplexen

gegenüber den Signalen der freien Pentafulvene um durchschnittlich 2.2 ppm (**48**), bzw. 1.6 ppm (**49**) hochfeldverschoben und geben vier unterschiedliche Signale bei 3.91, 4.94, 4.32 und 4.46 ppm (**48**), bzw. 3.82, 5.12, 5.13 und 5.86 ppm (**49**), ein Zeichen für einen Verlust der C_2 -Symmetrie im Pentafulven durch die erfolgte Komplexbildung. Die ^{13}C -Signale des exocyclischen C-Atoms der Pentafulvenliganden in **48** und **49** zeigen wie bei den Cp^* -Komplexen **1** und **2** im Vergleich zu den freien Pentafulvenen eine starke Hochfeldverschiebung um bis zu 44 ppm, von 152.2 ppm (**40**)^[90] auf 107.5 ppm (**48**), bzw. von 164.8 ppm (**42**)^[92] auf 105.8 ppm (**49**).

Im Vergleich zu den Cp^* -Komplexen **1** und **2**, die nur ein Signal für die fünf Methylgruppen am Pentamethylcyclopentadienylligand aufweisen, gibt **48** vier und **49** zwei verschiedene Signale für die Methylgruppen des $\text{Cp}^{\text{''}}$ -Liganden bei 1.22, 1.75, 1.77 und 2.21 ppm (**48**), bzw. 1.50 und 1.97 ppm (**49**). Die Aufspaltung der Methylgruppen in einzelne Signale bei **48** weist auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit des $\text{Cp}^{\text{''}}$ -Liganden hin, obwohl der $\text{Cp}^{\text{''}}$ - im Vergleich zum Cp^* -Ligand sterisch etwas weniger anspruchsvoll ist. In **49** ist dagegen die freie Drehbarkeit der $\text{Cp}^{\text{''}}$ -Liganden nicht eingeschränkt und es treten wie in $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiCl}_3$ (**46**) nur zwei Signale für die Methylgruppen auf ($\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiCl}_3$: 1.83, 1.92 ppm).

Die Signale für das Proton des $\text{Cp}^{\text{''}}$ -Ringes in **48** und **49** zeigen im Vergleich zu $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiCl}_3$ (**46**) eine leichte Verschiebung in Richtung Hochfeld von 5.93 ppm nach 5.36 ppm (**48**), bzw. 4.70 ppm (**49**).

3.1.2 (*tert*-Butyl)cyclopentadienyl-Komplexe

Bei der Reduktion von (*tert*-Butyl)cyclopentadienyltitantrichlorid (**45**) konnte nur mit Di(*p*-tolyl)pentafulven (**40**) ein neuer stabiler N_2 -Komplex isoliert werden. Bei Einsatz des Adamantylpentafulvens (**42**) entsteht in THF eine dunkelblaue Lösung, die sich jedoch bereits bei der Aufarbeitung auch bei tiefen Temperaturen bräunlich verfärbt. Der Farbwechsel der Lösung deutet auf das Entstehen eines sehr instabilen N_2 -Komplexes hin, über dessen Struktur jedoch aufgrund der mangelnden Stabilität keine Aussagen getroffen werden können.

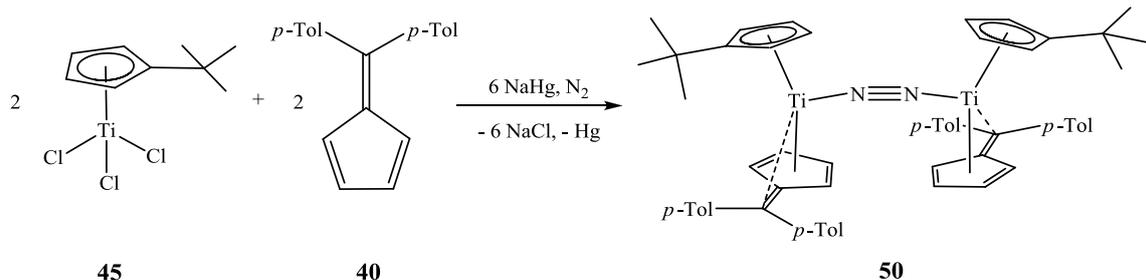


Abbildung 3-8: Darstellung des Titan-N₂-*end-on*-Komplexes **50** mit (*tert*-Butyl)cyclopentadienylliganden.

Bei der Reduktion von $\text{Cp}^t\text{-BuTiCl}_3$ in Gegenwart von Di(*p*-tolyl)pentafulven (**40**) entsteht zunächst eine dunkelgrüne Reaktionslösung, bei Aufnahme des Produktes in *n*-Hexan kann der entstandene N₂-Komplex bei -20 °C in feinkristalliner Form in 41% Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung gewonnen werden. Die erhaltene Molekülstruktur von **50** ist in **Abbildung 3-9** dargestellt.

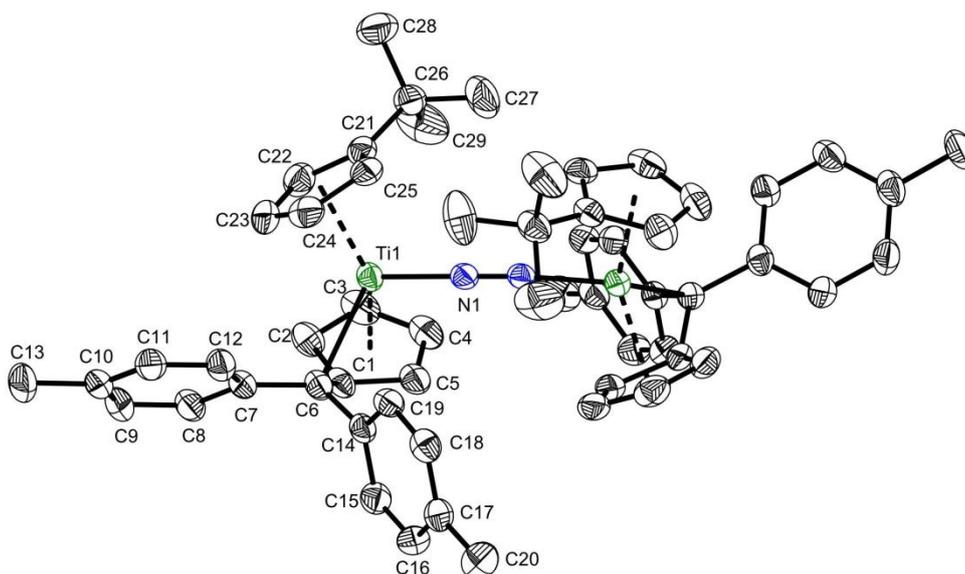


Abbildung 3-9: Molekülstruktur von **50** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.979(2), N1–N1# 1.162(4), Ti1–Ct1 2.046, Ti1–Ct2 1.975, Ti1–C1 2.175(2), Ti1–C2 2.272(2), Ti1–C3 2.398(3), Ti1–C4 2.420(2), Ti1–C5 2.296(2), Ti1–C6 2.442(2), C1–C2 1.429(4), C2–C3 1.413(4), C3–C4 1.402(4), C4–C5 1.403(4), C1–C5 1.441(3), C1–C6 1.450(3), Ti1–N1–N1# 175.5(2), Ct1–Ti1–Ct2 140.6, Ti1–N1–N1#–Ti1# -119.0 (Ct1 = Schwerpunkt C21–C25, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5).

50 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I2/a* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül ist zentrosymmetrisch, das Symmetriezentrum befindet sich im Mittelpunkt der N–N-Bindung. Wie in den anderen Pentafulven-N₂-Komplexen liegt in **50**

ebenfalls ein $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-end-on}$ -koordinierter N_2 -Ligand vor, der die zwei Cyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-Einheiten nahezu linear miteinander verknüpft. Die Linearität der Ti–N–N-Einheit ist in **50** stärker ausgeprägt als in den Cp*- und Cp“-Komplexen, der Ti–N–N-Winkel liegt bei $175.5(2)^\circ$. Der verringerte sterische Anspruch am Cyclopentadienylligand hat keine sichtbaren Auswirkungen auf den Aktivierungsgrad des N_2 -Liganden, die N–N-Bindungslänge von $1.162(4) \text{ \AA}$ und die Ti–N-Bindungslänge von $1.979(2) \text{ \AA}$ unterscheiden sich nicht von denen der N_2 -Komplexe mit den sterisch anspruchsvolleren Cp*-Liganden (1: N–N $1.160(3) \text{ \AA}$, Ti–N $1.997(3)/2.001(3) \text{ \AA}$).^[8] Die N–N-Bindung in **50** ist sogar kürzer als im entsprechenden Cp“-Komplex **48** ($1.172(2) \text{ \AA}$). Für einen tiefergehenden Vergleich der N_2 -Aktivierung in den dargestellten Komplexen findet sich in Kapitel **3.1.6** eine vergleichende Strukturdiskussion aller in dieser Arbeit kristallisierten N_2 -Komplexe.

In der Cyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-Einheit nehmen die Substituenten der Fünfringe eine sterisch günstige Konformation ein, in der die *p*-Tolylringe am Pentafulven und die *tert*-Butylgruppe am Cyclopentadienylring in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Der Abstand des Titanatoms zum Centroiden des Fünfring des Pentafulvenliganden ist mit 1.975 \AA wie bei den anderen Pentafulven- N_2 -Komplexen kleiner als der Ti–Ct-Abstand zum Cyclopentadienylligand (2.046 \AA). Der Pentafulvenligand liegt wie erwartet als $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -koordinierender, dianionischer Ligand (s. **Abbildung 2-22**) vor. Die $\text{C}_{\text{exo}}\text{--C}_{\text{ipso}}$ -Bindung liegt mit $1.450(3) \text{ \AA}$ zwischen den Werten für eine C–C-Einfach- (1.54 \AA) und einer C=C-Doppelbindung (1.33 \AA).^[95] Der Abstand zwischen dem Ti- und dem exocyclischen C-Atom ist mit $2.442(2) \text{ \AA}$ nur wenig länger als die Ti–C-Abstände zu den Ring-C-Atomen (durchschnittlich 2.31 \AA). Die dadurch resultierende Abwinklung θ der $\text{C}_{\text{exo}}\text{--C}_{\text{ipso}}$ -Bindung von der Ebene des Fünfringes in Richtung Titanzentrum liegt bei 34.8° . Auch in **50** sind die Cyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-Einheiten gegeneinander verdreht. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen, die jeweils von den Schwerpunkten der zwei Fünfringe (Ct) und dem dazugehörigen Titanatom aufgespannt werden, liegt bei 15.7° , vergleichbar mit dem in **49** gefundenen Diederwinkel von 18.5° . Der Torsionswinkel $\text{Ct1--Ti1--Ti1'--Ct1'}$ beträgt dagegen in **50** nur 2.6° (**49**: 54.1°). Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die jeweils durch die Ringkohlenstoffatome des Cpt-Bu-Liganden aufgespannt werden ist mit 38.1° ebenfalls kleiner als in **48** (49.5°), die beiden Pentafulvenliganden nehmen dafür in **50** eine deutlich abgewinkeltere Position ein. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die jeweils durch die Ringkohlenstoffatome des Pentafulvenliganden aufgespannt werden beträgt in **50** 52.9° , während es in **48** nur 25.7° sind.

Der luft- und feuchtigkeitsempfindliche N₂-Komplex **50** zersetzt sich bei 105 °C mit einer Farbänderung von dunkelgrün zu braun, was auf den Verlust des gebundenen Distickstoffs zurückgeführt werden kann. Nach dem Abkühlen bleibt das Zersetzungsprodukt braun und nimmt im Unterschied zu **1** keinen Distickstoff mehr auf.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) kann die Bildung des Monomers [Cpt-Bu(η⁶-C₅H₄=CR₂)Ti]- als Basispeak bei m/z = 427 nachgewiesen werden. Wie bei den Cp⁺-Komplexen **48** und **49** kann kein Molekülsignal detektiert werden.

50 ist gut löslich in aromatischen und löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Wie die Cp^{*}- und Cp⁺-N₂-Komplexe zeigt auch **50** bei der NMR-Spektroskopie ein diamagnetisches Verhalten und kann daher komplett NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die ¹H- und ¹³C-Signale zeigen die für einen niedervalenten Titankomplex erwartete Hochfeldverschiebung.

Die Protonen der Pentafulven-Fünfringe sind wie in **48** und **49** hochfeldverschoben. Bei der Messung des ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur fallen zunächst zwei der vier Protonensignale aufeinander, so dass nur drei unterschiedliche Signale bei 4.02 (1H), 4.59 (2H) und 5.33 ppm (1H) zu beobachten sind. Erst bei Durchführung der Messung bei tieferen Temperaturen können vier einzelne Signale für die Protonen der Pentafulven-Fünfringe gefunden werden (bei 213 K: 4.01, 4.35, 4.51 und 5.16 ppm). Das ¹³C-Signal des exocyclischen C-Atoms des Pentafulvenliganden ist bei Raumtemperatur im Vergleich zum freien Pentafulven um 27.6 ppm von 152.2 ppm (**40**)^[90] auf 124.6 ppm in Richtung Hochfeld verschoben. Wie bei den Cp⁺-Komplexen **48** und **49** wird anhand der unterschiedlichen ¹H- und ¹³C-Signale der Atome des Pentafulvenliganden auf einen Verlust der C₂-Symmetrie des an sich hoch symmetrischen Pentafulvens durch die Komplexierung geschlossen.

Der Cpt-Bu-Ligand ist in **50** in seiner Drehbarkeit bereits bei Raumtemperatur eingeschränkt, erkennbar an dem Auftreten von einzelnen Signalen bei 3.76, 4.66, 6.15 und 6.40 ppm für die Protonen am Cyclopentadienylring, im Vergleich zu dem Auftreten von nur zwei Signalen bei 6.36 und 6.46 ppm in (Cpt-Bu)₂TiCl₂ mit frei um die Ti-Ct-Verbindungsachse drehbarem Liganden. Das Protonensignal der *tert*-Butylgruppe wird durch das Vorliegen eines niedervalenten Titankomplexes gegenüber (Cpt-Bu)₂TiCl₂ leicht von 1.25 ppm auf 1.13 ppm in Richtung Hochfeld verschoben. Da die drei Methylgruppen nur ein Signal geben, bleibt die freie Drehbarkeit der *tert*-Butylgruppe am Cyclopentadienylring wie zu erwarten war erhalten.

3.1.3 Cyclopentadienyl-Komplexe

Die Reduktion von Cyclopentadienyltitantrichlorid führt in Gegenwart von Di(*p*-tolyl)pentafulven **40** zur Bildung einer dunkelblauen Reaktionslösung. Das synthetisierte Produkt zeigt im Gegensatz zu den bisher gezeigten Komplexen eine sehr gute Löslichkeit in allen aliphatischen Lösungsmitteln, so dass der N₂-Komplex **51** nicht kristallin aus *n*-Hexan erhalten werden kann. Der aus der Lösung erhaltene dunkelblaue Feststoff zersetzt sich bei 102 °C unter Gasentwicklung und zeigt in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln bereits im Verlauf von einigen Stunden, bei Lagerung bei -40 °C innerhalb mehrerer Tage, seine Instabilität, erkennbar an der Braunfärbung der Lösung. Dabei entsteht ein rötlichbraunes Zersetzungsprodukt, das bei der NMR-Spektroskopie paramagnetisches Verhalten zeigt und bis jetzt nicht genauer identifiziert werden konnte. Als Feststoff ist **51** unter Schutzgasatmosphäre stabil.

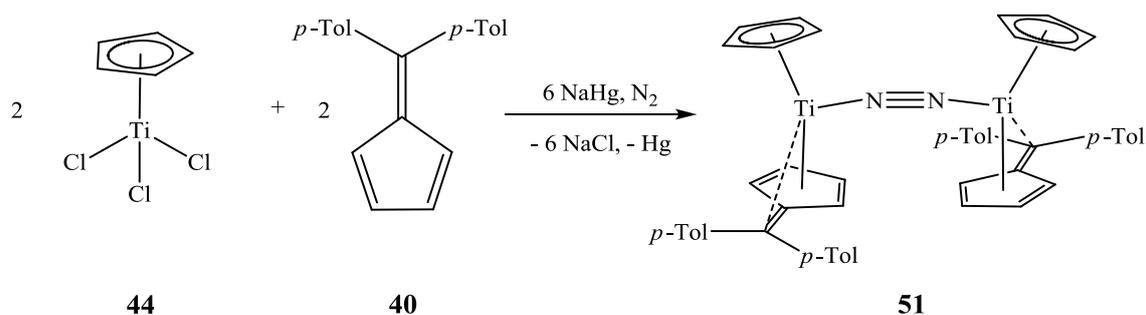


Abbildung 3-10: Darstellung des vermutlichen Titan-N₂-*end-on*-Komplexes **51** mit Cp-Liganden.

Im Massenspektrum (CI, *iso*-Butan) der Verbindung **51** kann, wie auch bei den anderen N₂-Komplexen, kein Molekül-Peak gefunden werden. Ein Massenpeak bei $m/z = 372$ mit einer Intensität von 65 % kann dem monomeren Fragment [Cp(*p*-TolFv)Ti+H]⁺ zugeordnet werden. Aufgrund der beschriebenen Instabilität des Komplexes konnten bislang keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

51 zeigt im Unterschied zu **1**, **2**, **48**, **49** und **50** bei Raumtemperatur paramagnetisches Verhalten. Auch die Senkung der Messtemperatur auf -60 °C führte nicht zu diamagnetischem Verhalten. Die bisher bekannten Titan-Pentafulven-N₂-Komplexe mit Cp*- und Cp⁻-Liganden **1**, **2**, **48** und **49** zeigen, trotz einer formalen Oxidationsstufe des Titans von +I, bei der NMR-Spektroskopie ein diamagnetisches Verhalten, das auf eine antiferromagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen über den verbrückenden N₂-Liganden zurückgeführt wird.^[8] Theoretische Berechnungen der beiden Cp*-Komplexe **1** und **2** ergaben, dass durch die geringe Verdrehung der zwei Cyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-

Einheiten gegeneinander (Diederwinkel zwischen den Ebenen, aufgespannt durch jeweils den Schwerpunkt der zwei Fünfringe (Ct) und das dazugehörige Titanatom: **1** 3.2°, **2** 19.1°/20.0°) die zwei einzelnen Elektronen in den Titan- d_{xz} -Orbitalen über das π^*_z -Orbital des N_2 -Liganden koppeln können.^[86] Bei einer stärkeren Verdrehung wird die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen eingeschränkt. Dies führt im Extremfall für einen Diederwinkel von 90° zu einer ferromagnetischen Kopplung. Tatsächlich ist von einigen Titan- N_2 -Komplexen, z.B. $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti]_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2)^{[96]}$ (**52**) und $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ti]_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2)^{[22]}$ (**4**), ein paramagnetisches Verhalten bekannt.

Auch die diamagnetischen Cp“-Komplexe **48** und **49** und der Cpt-Bu-Komplex **50** weisen eine geringe Verdrehung der zwei Cyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-Einheiten mit kleinen Diederwinkeln zwischen den Ebenen, aufgespannt durch jeweils den Schwerpunkt der zwei Fünfringe (Ct) und das dazugehörige Titanatom, auf (**48**: 7.2°, **49**: 18.5°, **50**: 15.7°). Deshalb ist anzunehmen, dass im paramagnetischen Cp-Komplex **51** die Cyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-Einheiten stärker gegeneinander verdreht sind und eine antiferromagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen über den N_2 -Liganden verhindert wird.

Das Vorliegen eines N_2 -Komplexes kann durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[94] Das FT Raman-Spektrum von **51** zeigt eine starke Bande bei 1514 cm^{-1} , die aufgrund ihrer Intensität und ihrer energetischen Position der N–N-Streckschwingung des Moleküls zugeordnet werden kann.

Über die Koordinationsart des N_2 -Liganden kann anhand des Raman-Spektrums keine sichere Aussage getroffen werden, in Analogie zu den bisher vorgestellten Komplexen wird für **51** die *end-on*-Koordinationsart des N_2 -Liganden angenommen. Die N–N-Streckschwingung liegt energetisch tiefer als die bisher in den Titan-Pentafulven- N_2 -Komplexen gefundenen, das heißt, der N_2 -Ligand ist in **51** stärker aktiviert. Die N–N-Streckschwingungsfrequenz liegt aber weiterhin im Bereich für moderat aktivierte N_2 -Liganden zwischen der N–N-Streckschwingungsfrequenz des freien N_2 ($\nu_{NN} = 2331\text{ cm}^{-1}$)^[55] und der des freien Azobenzols ($\nu_{NN} = 1440\text{ cm}^{-1}$).^[57] Der N_2 -*side-on*-Titan-Komplex **6** weist eine N–N-Bindungslänge von 1.216(3) Å auf.^[11] Die N–N-Streckschwingungsfrequenz von **6** wurde nicht bestimmt, in dem Y-Komplex **53** (s. **Abbildung 3-14**), in dem der N_2 -Ligand ebenfalls *side-on* gebunden vorliegt, korrespondiert eine N–N-Bindungslänge von 1.268(3) Å mit einer N–N-Streckschwingungsfrequenz von 1425 cm^{-1} .^[97] Bei einer *side-on*-Koordinationsart des N_2 -

Liganden sollte **51** also eine energetisch tiefer liegende N–N-Streckschwingungsfrequenz als die experimentell gefundene von $\nu_{\text{NN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen.

In Kapitel **3.1.6** werden die N–N-Streckschwingungsfrequenzen der N₂-Komplexe miteinander verglichen. Dabei zeigt sich bei den Di(*p*-tolyl)pentafulven-Komplexen eine Abnahme der N–N-Streckschwingungsfrequenz mit abnehmender sterischer Hinderung des Cyclopentadienylliganden von 1749 cm^{-1} im Cp*-Komplex **1**^[86] über 1604 cm^{-1} im Cp^{cc}-Komplex **48** zu jetzt 1514 cm^{-1} im Cp-Komplex **51**.

Bei der Reduktion von Cyclopentadienyltitantrichlorid in Gegenwart des Adamantylpentafulvens **42** entsteht in THF eine dunkle, lilafarbene Lösung, die sich nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur und auch bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bräunlich verfärbt. Trotz dieses für einen instabilen N₂-Komplex typischen Verhaltens konnte im Raman-Spektrum des isolierten lilafarbenen Feststoffes kein Hinweis auf das Vorhandensein einer N–N-Streckschwingung gefunden werden. Der Feststoff zeigt unter Schutzgas bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Wochen keine Zersetzungserscheinungen. Das Massenspektrum (CI, *iso*-Butan) der Verbindung zeigt bei $m/z = 312$ mit einer Intensität von 7% ein Signal, das dem monomeren Kation $[\text{Cp}(\text{AdFv})\text{Ti}+\text{H}]^+$ zugeordnet werden kann, sowie als Basispeak bei $m/z = 200$ das Signal des Pentafulvens $[\text{AdFv}+\text{H}]^+$. Das Vorliegen des Monomers zeigt, dass die Reduktion des Cyclopentadienyltitantrichlorids zunächst wie erwartet abgelaufen sein muss. Ob nun diese Synthese aus ungeklärten Gründen nicht zur Bildung eines N₂-Komplexes führt oder ob sich die präparierte Probe vor der Messung der Raman-Spektroskopie unter Verlust des koordinierten Stickstoffs zersetzt hat, konnte bis jetzt nicht geklärt werden. Eine weitergehende Identifizierung des entstandenen Produktes durch NMR-Spektroskopie war aufgrund der Instabilität der Substanz in Lösung nicht möglich.

3.1.4 (Trimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl-Komplexe

Die Reduktion von (Trimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid führt in Gegenwart von Di(*p*-tolyl)pentafulven (**40**) zur Bildung einer dunkelolivgrünen Reaktionslösung. Bei Raumtemperatur, aber auch bei Lagerung bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, wird die Lösung nach kurzer Zeit braun. Aus der olivgrünen Lösung kann ein dunkelgrüner Feststoff isoliert werden, der durch Raman-Spektroskopie als N₂-Komplex identifiziert werden konnte. Als Feststoff ist das Produkt **54** unter Schutzgas bei Raumtemperatur stabil und zersetzt sich bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Gasentwicklung. Das FT Raman-Spektrum^[94] von **54** erlaubt aufgrund der starken Fluoreszenz des Komplexes im untersuchten Frequenzbereich keine Zuordnung einer

Schwingungsbande für die N–N-Streckschwingung. Die Resonanz-Raman-Spektroskopie zeigt bei verschiedenen Anregungswellenlängen zwischen 454.5 und 647.1 nm der N–N-Streckschwingung von **54** zuordenbare Schwingungsbanden zwischen 1509 und 1537 cm^{-1} . In **Tabelle 3-4** sind die gefundenen N–N-Streckschwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen Anregungswellenlängen angegeben.

Tabelle 3-4: Ergebnisse der Resonanz-Raman-Spektroskopie von **54**. ^a Keine einzelnen scharfen Banden.

| Anregungswellenlänge [nm] | ν_{NN} [cm^{-1}] |
|------------------------------|---|
| 647.1 | ^a |
| 568.2 | 1509 |
| 514.5 | 1524 |
| 488.0 | 1523 |
| 454.5 | 1537 |

Als Vergleichswert wird wie bei dem Cp[–]-Komplex **49** die Anregungswellenlänge von 488 nm mit einer N–N-Streckschwingungsbande bei 1523 cm^{-1} gewählt.

Über die Koordinationsart des N₂-Liganden kann anhand des Raman-Spektrums keine sichere Aussage getroffen werden. Eine Klärung dieser Frage durch eine Untersuchung des Komplexes mit NMR-Spektroskopie erwies sich aufgrund der Instabilität des Komplexes in Lösung auch bei Tieftemperaturmessungen als problematisch. Das in Lösung entstehende braune Zersetzungsprodukt zeigt ein paramagnetisches Verhalten.

Da die N–N-Streckschwingungsfrequenz von **54** vergleichbar mit der von **51** ($\nu_{\text{NN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$) im Bereich für moderat aktivierte N₂-Liganden zwischen der N–N-Streckschwingungsfrequenz des freien N₂ ($\nu_{\text{NN}} = 2331 \text{ cm}^{-1}$)^[55] und der des freien Azobenzols ($\nu_{\text{NN}} = 1440 \text{ cm}^{-1}$)^[57] liegt, wird auch für den Cp[–]SiMe₃-Komplex **54** analog zur Argumentation bei **51** das Vorliegen einer *end-on*-Koordinationsart des N₂-Liganden angenommen.

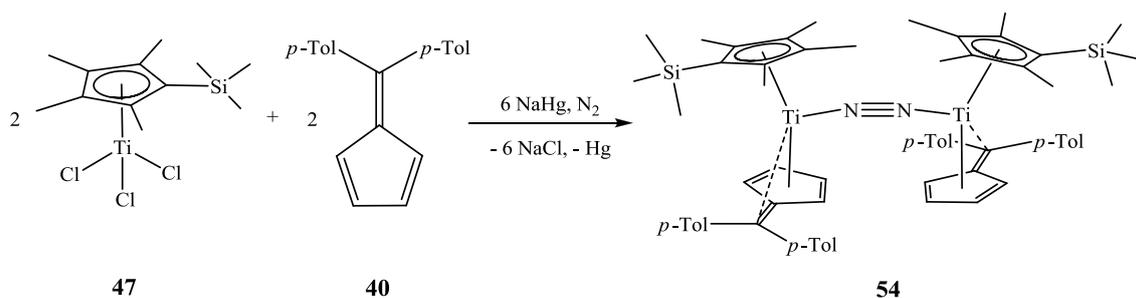


Abbildung 3-11: Darstellung des vermutlichen Titan-N₂-*end-on*-Komplexes **54** mit Cp*SiMe₃-Liganden.

Die N–N-Streckschwingungsfrequenz $\nu_{\text{NN}} = 1523 \text{ cm}^{-1}$ von **54** ist energetisch mit der des Cp-N₂-Komplexes **51** ($\nu_{\text{NN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$) vergleichbar. Dies ist erstaunlich, da nach der bisher beobachteten Tendenz bei den Di(*p*-tolyl)pentafulven-Komplexen für einen N₂-Komplex mit dem sterisch anspruchsvollen Cp*SiMe₃-Liganden eine höhere N–N-Streckschwingungsfrequenz, vergleichbar mit der des Cp*-Komplexes **1** ($\nu_{\text{NN}} = 1749 \text{ cm}^{-1}$)^[86], erwartet würde. Die verhältnismäßig starke Aktivierung des N₂-Liganden in **54** im Vergleich zu **1** und **48** zeigt, dass die Stärke der N₂-Aktivierung in den Titan-Pentafulven-N₂-Komplexen nicht nur vom sterischen Anspruch der eingesetzten Cyclopentadienylliganden abhängig ist, sondern weitere, bisher unbekannte Faktoren berücksichtigt werden müssen. Die Instabilität des N₂-Komplexes **54** verhindert eine genauere Analyse der N₂-Bindungsverhältnisse.

Massenspektrometrisch verhält sich **54** analog zu den bisher vorgestellten Komplexen. Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) kann wie bei den anderen N₂-Pentafulven-Komplexen kein Molekülsignal, sondern nur ein dem monomeren Fragment [Cp*SiMe₃(*p*-TolFv)Ti]⁺ zuordenbares Signal bei $m/z = 499$ mit einer Intensität von 78% beobachtet werden. Basispeak im MS-Spektrum ist ein dem Di(*p*-tolyl)pentafulven zuordenbares Signal bei $m/z = 258$.

In Einklang mit der Beobachtung, dass die in dieser Arbeit synthetisierten N₂-Adamantylpentafulven-Komplexe bis auf **49** eine geringere Stabilität in Lösung aufweisen als die entsprechenden Di(*p*-tolyl)pentafulven-Komplexe, kann auch bei der Reduktion von (Trimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid (**47**) in Gegenwart von Adamantylpentafulven (**42**) kein stabiler N₂-Komplex isoliert werden. Im Verlauf der Reaktion kann zunächst ein auf die Bildung eines N₂-Komplexes hinweisender Farbverlauf der Lösung von rot nach dunkelblau beobachtet werden, die Reaktionslösung verliert jedoch bereits kurz nach der Bildung des Quecksilberkügelchens auch bei tiefen Temperaturen ihre

dunkelblaue Farbe. Das aus der entstehenden braunen Lösung isolierbare Produkt zeigt keinen Hinweis auf das Vorliegen eines N₂-Komplexes.

3.1.5 Umlagerung von $\{(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=C}(p\text{-Tol})_2\text{Ti})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)\}$

Der Cp*-Komplex **1** mit Di(*p*-tolyl)pentafulven als Liganden zeigt beim Erhitzen um den Schmelzpunkt von 125 °C durch den Verlust des N₂-Liganden einen Farbwechsel von dunkelgrün zu braun. Bis jetzt wurde davon ausgegangen, dass dieser Verlust reversibel ist, da der Komplex beim Abkühlen unter N₂-Atmosphäre wieder eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Bei der Untersuchung der Reaktion von **1** mit Diphenylethylen konnte jetzt aber nachgewiesen werden, dass der Verlust und der Wiedereinbau des N₂-Liganden eine Umlagerung des [Cp*($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=C}(p\text{-Tol})_2\text{Ti}$)]-Monomers zur Folge hat.

Die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten Diphenylethylen in Toluol unter Schutzgas zeigte bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion, beim Erhitzen der Reaktionslösung auf 60 °C bildete sich dann eine braune Lösung. Nach dem langsamen Abkühlen der Lösung konnten bei -20 °C rotglänzende Kristalle aus der Reaktionslösung isoliert werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren und so als das Umlagerungsprodukt **55**, bei dem durch einen 1,3-*H*-Shift im Pentafulvenliganden eine neue Ti–C-Bindung gebildet wurde, identifiziert werden konnten. Das NMR-Spektrum der abdekantierten Reaktionslösung zeigt das Vorliegen von nicht umgesetztem Diphenylethylen. Die erhaltene Molekülstruktur von **55** ist in **Abbildung 3-13** gezeigt.

Gezielt kann das Umlagerungsprodukt **55** durch Lagerung einer Toluol-Lösung von **1** für einen Tag bei 60 °C im Trockenschrank dargestellt werden. Dabei wechselt die Farbe der dunkelgrünen Lösung durch Verlust des N₂-Liganden zu braun. Beim Abkühlen der braunen Lösung auf -20 °C fällt **55** in rotglänzenden Kristallen aus und kann in 72% kristalliner Ausbeute isoliert werden.

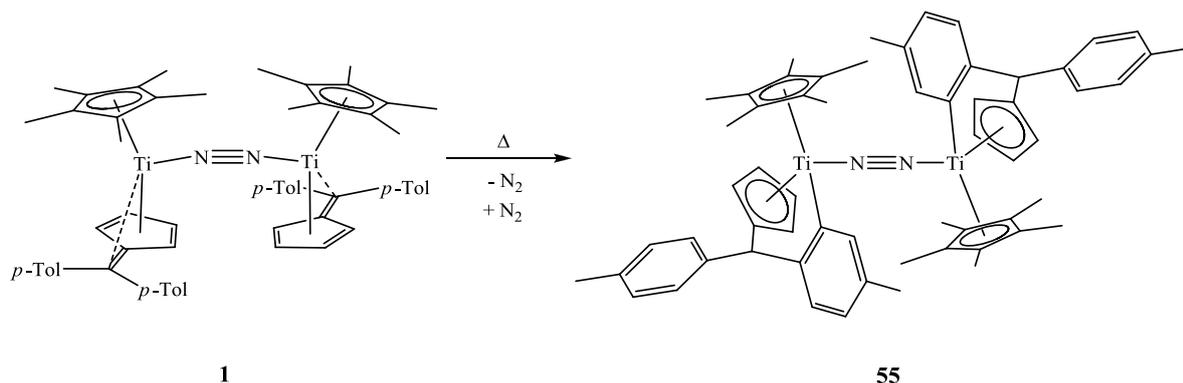


Abbildung 3-12: Darstellung von **55** durch thermische Umlagerung von **1**.

55 zeigt wie das Edukt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser und schmilzt bei 136 °C. Im Gegensatz zu dem löslichen Edukt **1** ist **55** schwer löslich in allen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, so dass eine Analyse des Umlagerungsproduktes durch NMR-Spektroskopie entfällt. Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) kann das durch Freisetzung des N₂-Liganden entstehende monomere Fragment [Cp*(p-Tol₂Cp)Ti]⁺ durch ein Signal bei m/z = 499 mit einer Intensität von 85% nachgewiesen werden. Basispeak im MS-Spektrum ist ein dem aus dem Monomer durch Abspaltung von zwei H entstehendem Fragment zuordenbares Signal bei m/z = 439.

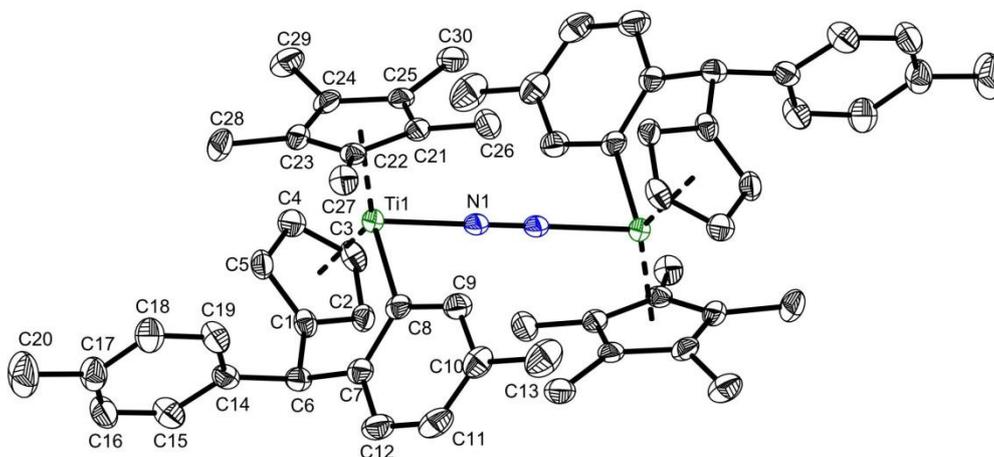


Abbildung 3-13: Molekülstruktur von **55** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.011(2), N1–N1# 1.157(4), Ti1–C8 2.237(3), Ti1–Ct1 2.086, Ti1–Ct2 2.062, Ti1–C1 2.393(3), Ti1–C2 2.372(3), Ti1–C3 2.385(3), Ti1–C4 2.389(3), Ti1–C5 2.386(3), C1–C2 1.423(4), C2–C3 1.411(4), C3–C4 1.392(4), C4–C5 1.419(4), C1–C5 1.398(4), C1–C6 1.501(4), Ti1–N1–N1# 176.5(3), Ct1–Ti1–Ct2 134.6, Ti1–N1–N1#–Ti1# 180.0 (Ct1 = Schwerpunkt C21–C25, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5).

55 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül pro Elementarzelle. Das Inversionszentrum liegt im Mittelpunkt der N–N-Bindung, dadurch liegen die Cp*-Liganden im Gegensatz zum Ausgangskomplex **1** auf entgegengesetzten Seiten des Moleküls.

Wie **1** besteht das dinukleare Molekül aus zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Pentafulven-Titan-Einheiten, die über einen $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-end-on}$ gebundenen N₂-Liganden miteinander verknüpft sind. Mit einer N–N-Bindungslänge von 1.157(4) Å tritt hier die bisher kürzeste beobachtete N–N-Bindung der in dieser Arbeit vorgestellten Titan-N₂-Komplexe auf. Die Ti–N-Bindungslänge von 2.011(2) Å liegt im oberen Bereich der beobachteten Bindungslängen. Im Vergleich mit dem Edukt **1** (171.0(2)/169.1(2)°)^[85] nähert sich in **55** der Ti–N–N-Winkel mit 176.5(3)° stärker der Linearität. Bei der Umlagerung findet eine C–H-Aktivierung an einem der *p*-Tolylringe des Pentafulvenliganden statt, so dass jedes Ti-Zentrum an ein C-Atom des Ringes bindet. Außerdem wird das exocyclische C-Atom des Pentafulvenliganden protoniert.

Zwischen C8 und dem Ti-Atom entsteht so eine neue $\sigma\text{-Ti-C}$ -Bindung, die mit 2.237(3) Å im Vergleich zu den $\sigma\text{-Ti-C}$ -Bindungen von Phenylliganden in den Ti(III)-Komplexen (2,6-Dimethylphenyl)dicyclopentadienyltitan^[98] (2.18 Å) und Tetrakis(pentafluorophenyl)titanat^[99] (2.207(5)/2.207(4) Å), sowie in dem Titan(IV)-Fulvalenkomplex [CpTiPh₂]₂(C₁₀H₈)^[100] (2.199(6)/2.198(6) Å) relativ lang ausfällt, aber im für diesen Bindungstyp normalen Bereich liegt.^[101] Der Fünfring des Pentafulvenliganden wird durch die Protonierung des exocyclischen C-Atoms aromatisch, die C_{exo}–C_{ipso}-Bindung verlängert sich von 1.448(3) Å in **1**^[85] auf 1.501(4) Å. Durch die Verknüpfung eines *p*-Tolylrings mit dem Titanatom wird der in den Pentafulven-Komplexen gefundene Abknickwinkel θ des C_{exo}-Atoms aus der Fünfringebene (**1**: 28°)^[8] (s. **Abbildung 2-22**) aufgehoben, so dass das exocyclische C-Atom nahezu in einer Ebene mit dem Fünfring liegt ($\theta = 3.5^\circ$). Zusätzlich wird die vormals parallele Fulvenstruktur gestört und der verknüpfte *p*-Tolyrling liegt, mit einem Winkel von 65.1° zwischen der Ebene des Fünfrings (C1–C5) und der Ebene die von C6, C7 und C14 gebildet wird, deutlich abgewinkelt in Bezug auf den Fünfring vor.

In der Struktur von **55** treten außerdem zwei auffällig kurze Kontakte zwischen den beiden Liganden am Titanatom auf. Der Abstand zwischen C29 im Cp*-Liganden und H4 des Pentafulvenfünfrings ist mit 2.517 Å um 0.38 Å kleiner als die Summe der beiden van-der-Waals-Radien. Auch zwischen C9 (im aktivierten *p*-Tolyrling) und H27 (Cp*) beträgt der Abstand der beiden Atome (2.594 Å) weniger als die Summe der van-der-Waals-Radien.

Die hier bei der thermischen Umlagerung auftretende H-Wanderung in **55** stellt eine wirkungsvolle Methode zur weiteren Funktionalisierung von Titan- Pentafulven-Distickstoff-Komplexen dar.

3.1.6 Strukturdiskussion

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten N₂-Komplexe weisen große strukturelle Ähnlichkeiten auf. Zum genaueren Vergleich sind in **Tabelle 3-5** die wichtigsten Strukturparameter der dargestellten Komplexe den Werten der Cp*-Komplexe von *SCHERER*^[85] und den drei N₂-Titanocenkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)^{[9]}$ (**4**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2)^{[10]}$ (**5**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3\text{H}_2)_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)^{[11]}$ (**6**) gegenübergestellt.

Tabelle 3-5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der synthetisierten N₂-Komplexe **48**, **49**, **50** und **55**, verglichen mit den Cp*-Komplexen **1** und **2** und ähnlichen Distickstoff-Komplexen des Titans. θ = Abknickwinkel von C_{exo} aus der Fünfringebene (s. Abbildung 2-22), ^[a] nur ein unabhängiges Molekül angegeben, ^[b] N₂ in *side-on*-Koordination.

| | Ti-Ct _{Cp} | Ti-Ct _{Fv} | Ct-Ti-Ct | N-N | Ti-N | Ti-C _{exo} | θ |
|------------------------------|---------------------|---------------------|----------|-----------|-----------|---------------------|----------|
| 48 | 2.044 | 1.975 | 141.8 | 1.172(2) | 1.971(2) | 2.465(2) | 33.9 |
| | 2.053 | 1.967 | 140.6 | | 1.979(2) | 2.538(2) | 31.1 |
| 49 | 2.040 | 1.973 | 138.9 | 1.167(3) | 1.994(3) | 2.415(3) | 35.1 |
| | 2.046 | 1.977 | 137.7 | | 1.998(3) | 2.443(3) | 33.0 |
| 50 | 2.046 | 1.975 | 140.7 | 1.162(3) | 1.979(2) | 2.442(3) | 34.8 |
| 55 | 2.086 | 2.062 | 134.6 | 1.157(4) | 2.011(2) | 3.349(4) | 3.5 |
| 1 ^[85] | 2.056 | 1.968 | 139.0 | 1.160(3) | 1.997(3) | 2.601(3) | 28.4 |
| | 2.056 | 1.963 | 138.7 | | 2.001(3) | 2.612(3) | 28.2 |
| 2 ^[85] | 2.061 | 1.986 | 138.8 | 1.160(5) | 2.012(4) | 2.511(5) | 30.4 |
| | 2.068 | 1.986 | 138.8 | | 2.003(4) | 2.471(5) | 32.8 |
| 4 ^{[9],[a]} | 2.061 | | | | | | |
| | 2.065 | | 145.8 | 1.165(14) | 2.005(10) | | |
| | 2.069 | - | 145.6 | | 2.016(10) | - | - |
| | 2.072 | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 5 ^[10] | 2.034 | | | 1.170(4) | 1.987(3) | | |
| | 2.035 | - | 141.0 | | | - | - |
| 6 ^{[11],[b]} | 2.044 | | | 1.216(3) | 2.142(2) | | |
| | 2.059 | - | 136.1 | | 2.157(2) | - | - |

Die N–N-Bindungslängen zwischen 1.157(4) Å (**55**) und 1.172(2) Å (**48**) weisen auf das Vorliegen eines schwach bis moderat aktivierten N₂-Liganden hin, übereinstimmend mit den in den N₂-Titanocen-Komplexen **4** und **5** und anderen metallocenartigen N₂-*end-on*-Komplexen des Titans^[102, 103] vorliegenden N–N-Bindungslängen. Das gleiche gilt für die Ti–N-Bindungslängen zwischen 1.971(2) Å (**48**) und 2.011(2) Å (**55**). Der Titanocen-Komplex **6** mit einem stärker aktivierten *side-on*-gebundenem N₂-Liganden weist dagegen eine längere N–N-Bindung von 1.216(3) Å und auch längere Ti–N-Bindungen über 2.1 Å auf.^[11] Die Ct_{Cp}–Ti–Ct_{Fv}-Winkel liegen mit Werten zwischen 134.6° (**55**) und 141.8° (**48**) in einem Bereich der typisch für *bent*-Titanocenderivate ist.^[104] Auch die Ct–Ti–Ct-Winkel der N₂-Titanocen-Komplexe **4**, **5** und **6** zeigen typische Werte.

Mit Ausnahme des Umlagerungsproduktes **55** liegen in den synthetisierten N₂-Komplexen die Pentafulvene als π-η⁵:σ-η¹-koordinierende, dianionische Liganden vor. Der Abstand zwischen dem Ti- und dem exocyclischen C-Atom ist in **48**, **49** und **50** mit durchschnittlich 2.46 Å nur wenig länger als die Ti–C-Abstände zu den Ring-C-Atomen. Die dadurch resultierende Abwinklung θ der C_{exo}–C_{ipso}-Bindung von der Ebene des Fünfringes in Richtung Titanzentrum liegt bei durchschnittlich 33.6°. Die gegenüber den Cp*-Komplexen **1** und **2** verkürzten Ti–C_{exo}-Bindungen bzw. vergrößerten Winkel θ weisen auf einen stärkeren Elektronentransfer auf den Liganden durch das niedervalente Titanfragment in **48**, **49** und **50** hin.

In **55** liegt durch die intramolekulare C-H-Aktivierung eines *p*-Tolyrings und die dadurch entstehende Ti–C-Bindung (2.237(3) Å) kein Pentafulvenligand mehr vor, dementsprechend ist die Bindung zwischen dem Ti-Atom und dem vormaligen exocyclischen C-Atom mit 3.349(4) Å deutlich länger als in **48**, **49** und **50** und die Abwinklung der C_{exo}–C_{ipso}-Bindung ist nahezu aufgehoben (θ = 3.5°).

In **Tabelle 3-6** sind in abnehmender Reihenfolge der N–N-Streckschwingungsfrequenz einige im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten N₂-Komplexe mit ihren N–N-Bindungslängen aufgeführt und zum besseren Überblick den Literaturwerten von freiem N₂ und Azobenzol, sowie von **1** und **2** gegenübergestellt.^[94] Ebenfalls in die Tabelle aufgenommen wurden die zwei, in Kapitel **3.2.1.1** vorgestellten, durch Reaktion mit Phenylsilan entstehenden, N₂-Komplexe **56** und **58** um eine Einordnung der dort gefundenen N₂-Aktivierung zu ermöglichen.

Tabelle 3-6: N₂-Aktivierung in den dargestellten Komplexen: Vergleich der N–N-Bindungslänge und der N–N-Streckschwingungsfrequenz. ^[a] FT-Raman, Anregungswellenlänge 1064 nm; ^[b] FT-Raman, Anregungswellenlänge 514.4 nm; ^[c] Resonanz Raman, Anregungswellenlänge 488 nm.

| | N–N [Å] | ν_{NN} [cm ⁻¹] |
|------------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Freies N _{2(g)} | 1.0975 ^[51] | 2331 ^[55] |
| 58 | 1.164(4) | 1775 ^[a] |
| 2 ^[85, 86] | 1.160(5) | 1755 ^[b] |
| 1 ^[85, 86] | 1.160(3) | 1749 ^[b] |
| 56 | 1.167(4) | 1744 ^[a] |
| 49 | 1.167(3) | 1740 ^[c] |
| 48 | 1.172(2) | 1604 ^[a] |
| 54 | - | 1523 ^[c] |
| 51 | - | 1514 ^[a] |
| PhN=NPh | 1.255 ^[56] | 1440 ^[57] |

Wie aus **Tabelle 3-6** ersichtlich, weisen alle in dieser Arbeit dargestellten N₂-Komplexe einen schwach bis moderat aktivierten N₂-Liganden auf, mit N–N-Bindungslängen und -Streckschwingungsfrequenzen, die erwartungsgemäß zwischen den Werten des freien gasförmigen Distickstoffs und des Azobenzols liegen. Mit Ausnahme des durch Reaktion von (*p*-TolFv)₂Ti (**57**) mit Phenylsilan entstandenen N₂-Komplexes **58**, der die energetisch höchste N–N-Streckschwingungsfrequenz von 1775 cm⁻¹ aufweist, geht bei den N₂-Komplexen die Zunahme der N–N-Bindungslänge mit einer Erniedrigung der N–N-Streckschwingungsfrequenz einher. Die in Lösung instabilen N₂-Komplexe **54** und **51**, von denen keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, weisen die niedrigsten N–N-Streckschwingungsfrequenzen von 1523 und 1514 cm⁻¹ auf. Einhergehend mit der beobachteten Tendenz der anderen N₂-Komplexe sollten für **54** und **51** N–N-Bindungslängen über 1.18 Å erreicht werden, da **48** bei einer N–N-Bindungslänge von 1.172(2) Å eine im Vergleich zu **54** und **51** deutlich höhere N–N-Streckschwingungsfrequenz von 1604 cm⁻¹ aufweist.

Die beobachteten Trends der N–N-Bindungslängen und -Streckschwingungsfrequenzen zeigen eine Übereinstimmung mit den wenigen literaturbekannten ramanspektroskopischen Daten für N₂-Komplexe. So weist der schwach aktivierte N₂-*end-on*-Ligand im Ni-Komplex **59** bei einer N–N-Bindungslänge von 1.143(8) Å eine N–N-Streckschwingungsfrequenz von 1825 cm⁻¹ auf,^[105] die entsprechend der kurzen N–N-Bindung höher als die der in dieser

Arbeit dargestellten N₂-Komplexe ausfällt. Der Ti-Komplex **60** mit einem stark aktivierten N₂-Liganden (N–N: 1.204 Å) weist dagegen eine deutlich niedrigere N–N-Streckschwingungsfrequenz von 1284 cm⁻¹ auf,^[86] die auch noch unter dem Wert des Azobenzols liegt. Im Y-Komplex **53**, in dem der N₂-Ligand *side-on* gebunden vorliegt, korrespondiert die im Vergleich zu **60** deutlich längere N–N-Bindung von 1.268(3) Å mit einer N–N-Streckschwingungsfrequenz von 1425 cm⁻¹.^[97] Durch eine weitere Reduktion zum (N₂)³⁻-Ligand kann im Y-System bei einer N–N-Bindungslänge von 1.405(3) Å die N–N-Streckschwingungsfrequenz sogar auf 989 cm⁻¹ gesenkt werden.^[97]

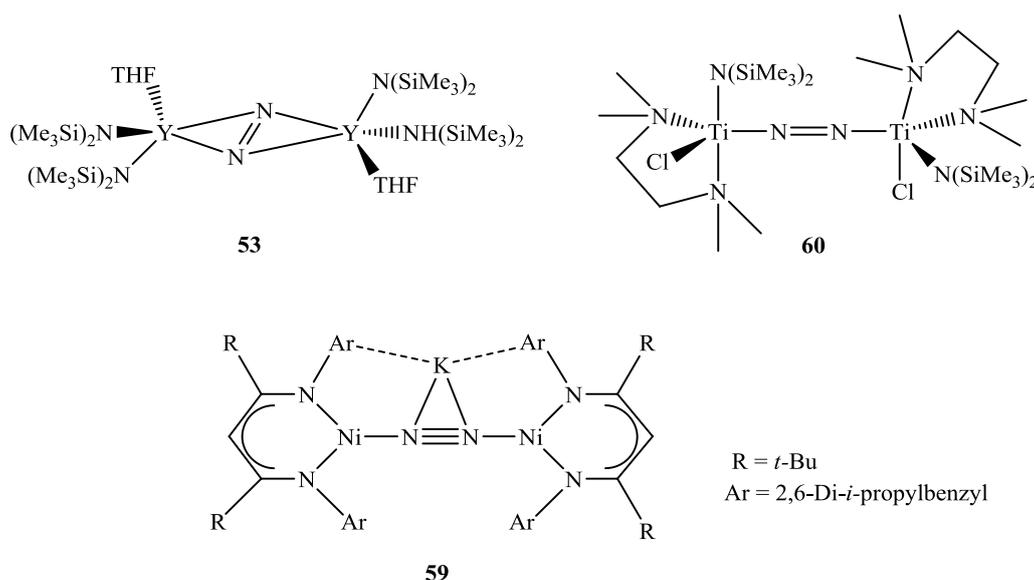


Abbildung 3-14: N₂-Komplexe **53**^[97], **59**^[105] und **60**^[93] mit bekannten N–N-Streckschwingungsfrequenzen.

3.2 Reaktionen von Titan-Pentafulven-Distickstoff-Komplexen

Die Reaktionsvielfalt der Titan-Pentafulven-N₂-Komplexe wurde bereits in **Kapitel 2.5** angesprochen. Ein noch nicht untersuchtes, aber chemisch interessantes Gebiet ist die Umsetzung der N₂-Komplexe mit elektrophilen Substanzen.

3.2.1 Umsetzung mit Silanen

Die Fähigkeit von Titanocenderivaten die Dehydrokopplung von Silanen zu katalysieren ist bereits seit den frühen Experimenten von *HARROD* und *SAMUELS* in den 1980igern bekannt.^[106] Inzwischen wurde das Einsatzgebiet von Titanocenderivaten auch auf die Katalyse der Hydrosilylierung von verschiedenen organischen Substraten ausgedehnt.^[107-112]

Insofern ist es nicht verwunderlich, dass auch die Titan-Pentafulven-N₂-Komplexe **1** und **2** sehr reaktiv gegenüber Silanen sind. Es sollten die Reaktionen mit sterisch unterschiedlich

anspruchsvollen Silanen getestet werden. Die Wahl fiel dabei auf die kommerziell erhältlichen, gut handhabbaren Phenylsilane.

3.2.1.1 Umsetzung mit Phenylsilan

Zunächst wurden die Titan-Pentafulven-N₂-Komplexe auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet. Dabei zeigte sich, dass der N₂-Komplex **1** mit Di(*p*-tolyl)pentafulvenliganden die Oligomerisierung von Phenylsilan katalysiert, während der verwandte Bis(*p*-tolylpentafulven)-Titan-Komplex **57** eine Polymerisierung des Phenylsilans hervorruft. Mit einer stöchiometrischen Menge Phenylsilan zeigen beide Komplexe und auch der zu **1** analoge Cp^{cc}-Komplex **48** eine intramolekulare Dehydrokopplungsreaktion des Phenylsilans mit den Pentafulvenliganden.

Bei der Umsetzung von Phenylsilan mit 0.2 mol% des N₂-Komplexes **1** als Katalysator kann sofort eine starke Gasentwicklung beobachtet werden, die über mehrere Stunden anhält. Die Farbe der Lösung wechselt im Verlauf der Reaktion von grün zu braun. Eine Verfolgung der Reaktion durch GC-MS und ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung von Oligophenylsilanen bis zu einer Kettenlänge von vier und kleiner Mengen von Diphenylsilan Ph₂SiH₂ (s. **Abbildung 3-15**). Eine Bildung von Triphenylsilan Ph₃SiH konnte nicht nachgewiesen werden. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden enthält die Reaktionslösung ca. 32% des Dimers PhH₂SiSiH₂Ph, 39% des Trimers PhH₂SiSiHPhSiH₂Ph und 20% des Tetramers PhH₂SiSiHPhSiHPhSiH₂Ph (bestimmt durch GC-MS). Außerdem konnte auch in geringen Mengen (5%) das Tetramer Ph₂HSiSiHPhSiHPhSiH₂Ph mit einer eingebauten Diphenylsilaneinheit gefunden werden.

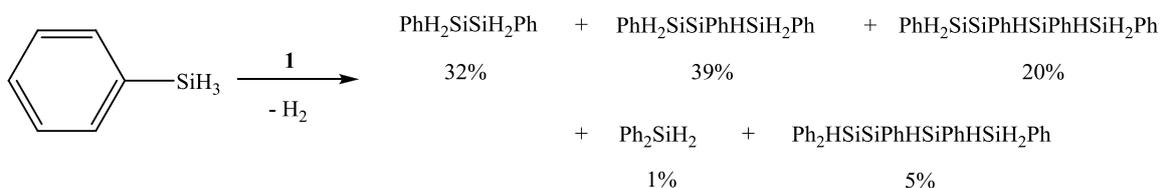


Abbildung 3-15: Oligomerisierung von Phenylsilan mit **1**.

Abbildung 3-16 zeigt die Bildung der einzelnen Oligomere im zeitlichen Verlauf der Reaktion. Bereits bei der ersten Messung nach zwei Stunden Reaktionszeit findet sich im GC-MS-Spektrum kein Hinweis mehr auf das Vorhandensein von Phenylsilan im Reaktionsgemisch, mit 78% relativem Gehalt überwiegt das zunächst gebildete Dimer. Auch das Trimer (19%) und in sehr geringeren Mengen das Tetramer (1.4%) sind bereits in diesem

frühen Stadium der Reaktion im Produktgemisch enthalten. Im weiteren Verlauf der Katalyse nimmt die Konzentration an Dimer stetig ab, während hauptsächlich die höheren Oligomere, das Trimer und das Tetramer neu gebildet werden. Bei Abbruch der Reaktion nach 48 Stunden besteht das Reaktionsgemisch zu 60% aus dem Trimer und dem Tetramer, der Gehalt an Dimer ist auf 32% gesunken.

In geringen Mengen wird auch die Bildung des Diphenylsilans durch **1** katalysiert. Der Gehalt an Diphenylsilan im Reaktionsgemisch bleibt jedoch trotz langsamer Zunahme im Reaktionszeitraum unter 1%. Vermutlich auch, weil das Diphenylsilan ebenfalls an der weiteren Katalyse teilnimmt und im späteren Verlauf der Reaktion in die höheren Oligomere eingebaut wird. So enthält das Produktgemisch bei Abbruch der katalytischen Reaktion nach 48 Stunden auch 5% eines Tetramers (Tetramer B) in dem eine Diphenylsilaneinheit eingebaut wurde. Ein entsprechendes Trimer bzw. Dimer ist aber nicht in messbarer Konzentration im Produktgemisch nachzuweisen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass bevorzugt Phenylsilaneinheiten an die vorhandenen Oligomere angebaut werden und deshalb erst im späteren Verlauf auch das gebildete Diphenylsilan an der Reaktion teilnimmt.

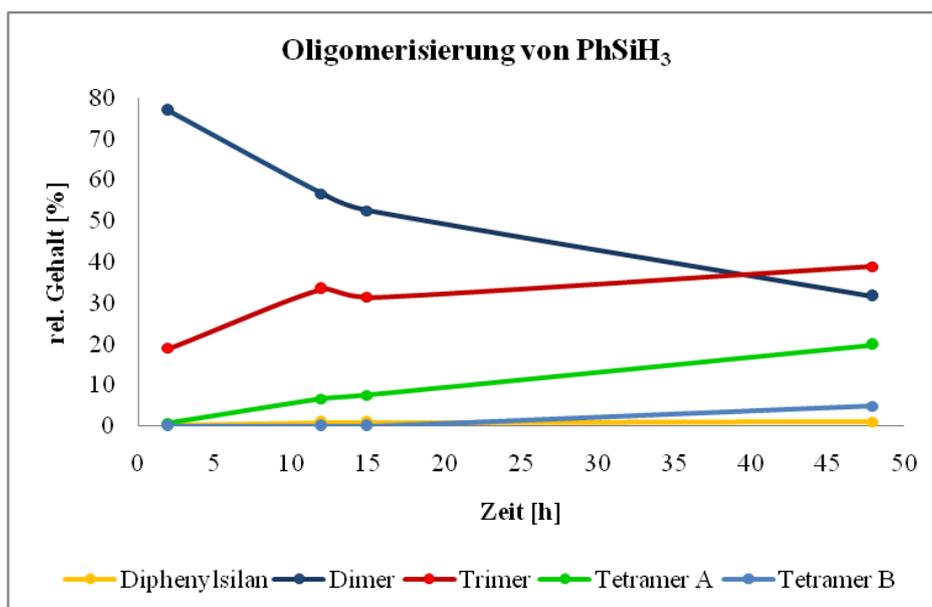


Abbildung 3-16: Produkte der Oligomerisierung von PhSiH₃ mit **1** im zeitlichen Verlauf der katalysierten Reaktion. Bestimmung des relativen Gehaltes [%] am jeweiligen Produkt durch GC-MS. Tetramer A: PhH₂SiSiHPhSiHPhSiH₂Ph, Tetramer B: Ph₂HSiSiHPhSiHPhSiH₂Ph.

Die Bildung von höheren Oligomeren mit mehr als vier Silaneinheiten wurde bei der Verfolgung der Reaktion durch GC-MS-Spektrometrie und ¹H-NMR-Spektroskopie nicht beobachtet.

Auch bei der Umsetzung von Phenylsilan mit 0.4 mol% des Bis(*p*-tolylpentafulven)-Titan-Komplexes **57** als Katalysator setzt sofort bei Zugabe des Katalysators eine starke Gasentwicklung ein, die über mehrere Stunden anhält. Die grünliche Reaktionslösung wird bereits nach zwei Stunden sehr zähflüssig. Nach 24 Stunden wurde die Katalyse abgebrochen und das entstandene zähflüssige Produkt mit Benzol gewaschen. Dabei konnte ein weißer, gummiartiger Feststoff isoliert werden, der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei komplexe Multipletts in dem für Si–H-Signale erwarteten Bereich bei $\delta = 4.3 - 4.8$ ppm und $4.9 - 5.1$ ppm aufweist, sowie in Spuren Signale die Diphenylsilan und nichtumgesetztem Phenylsilan zugeordnet werden können. Im IR-Spektrum ist die $\nu(\text{SiH})$ -Schwingung als starke Bande bei 2086 cm^{-1} sichtbar, im erwarteten Bereich für eine trisubstituierte Si–H-Einheit. Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) sind neben Fragmenten des Phenylsilanpolymers mit bis zu neun SiPh-Einheiten auch Signale zu finden, die auf das Entstehen von Diphenylsilan und entsprechenden oligomeren bzw. polymeren Strukturen hinweisen.

Die gewonnenen Daten ermöglichen keine Aussage über die genaue Struktur des entstandenen Polymers, vermutlich entsteht bei der Reaktion wie in **Abbildung 3-17** gezeigt ein lineares Polymer.

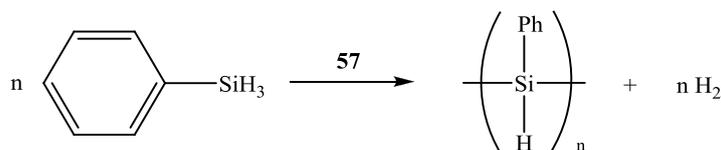


Abbildung 3-17: Polymerisierung von Phenylsilan mit **57** als Katalysator.

Beim Einsatz von stöchiometrischen Mengen an Phenylsilan entstehen mit den N_2 -Komplexen definierte Produkte, die nicht als Zwischenstufe der Oligo- bzw. Polymerisierung angesehen werden können.

Die Umsetzung vom Di(*p*-tolyl)pentafulven- N_2 -Komplex **1** mit zwei Äquivalenten Phenylsilan führt zur Bildung einer dunkelblauen Lösung, aus der sich nach einigen Stunden quantitativ dunkle, rotschimmernde Kristalle absetzen. Diese sind nahezu unlöslich in allen aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln und weisen gegenüber der Ausgangsverbindung eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser auf, die Kristalle sind kurzzeitig an Luft handhabbar. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung war die Durchführung von NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht möglich, das Produkt wurde deshalb über die Röntgenstrukturanalyse, Massenspektrometrie und Ramanspektroskopie charakterisiert.

Erstaunlicherweise liegt das Produkt auch nach der Reaktion als N₂-Komplex **56** vor, der Distickstoffligand ist wie im Edukt *end-on* zwischen zwei Titanzentren koordiniert. Das FT-Raman-Spektrum^[94] (1064 nm) zeigt die N–N-Streckschwingung von **56** bei $\nu = 1744 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht einem moderat aktivierten N₂-Liganden (s. **Tabelle 2-1**). Da sich der erhaltene Wert kaum von der N–N-Streckschwingungsfrequenz des Eduktes **1** ($\nu_{\text{NN}} = 1749 \text{ cm}^{-1}$)^[86] unterscheidet, ist davon auszugehen, dass die elektronische Situation am Titanzentrum, und damit die Aktivierung des koordinierten Distickstoffs, durch die Reaktion mit Phenylsilan nur geringfügig geändert wird.

Das eingesetzte Phenylsilan reagiert statt wie erwartet mit dem koordinierten Distickstoff mit den Di(*p*-tolyl)pentafulvenliganden. Durch eine Si–H/C–H-Dehydrokopplung werden zwei neue Si–C-Bindungen gebildet, dabei reagiert das Phenylsilan mit den C–H-Gruppen in *ortho*-Position der Phenylringe der Pentafulvenliganden. Der bei der Dehydrokopplung freigesetzte Wasserstoff wird teilweise zur Hydrierung der exocyclischen C-Atome der Pentafulvenliganden genutzt. Der entstehende sterisch sehr anspruchsvolle bidentale Ligand schirmt die zentrale Titan-Distickstoff-Einheit stark ab und macht das Produkt dadurch unempfindlicher gegenüber Wasser und Sauerstoff.

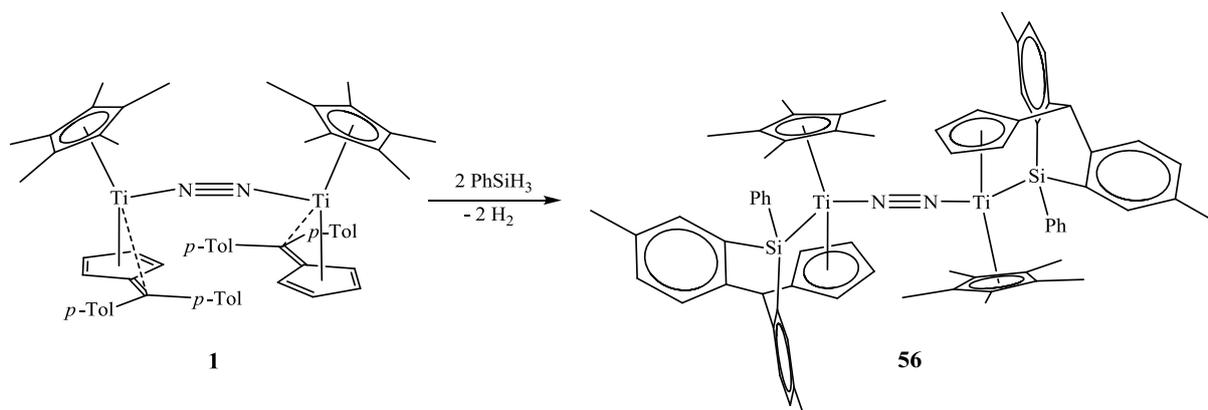


Abbildung 3-18: Darstellung von **56** durch Dehydrokopplung von **1** mit PhSiH₃.

Die größere Stabilität des Produktes **56** zeigt sich auch bei der Analytik, da die neue Verbindung im Gegensatz zu den bisher vorgestellten N₂-Komplexen im Massenspektrum (EI, 70 eV) ein Molekülsignal liefert. Neben dem [M]⁺-Signal bei $m/z = 1118$ mit geringer Intensität können Signale bei $m/z = 545$ und 410 dem Titanocenfragment [Cp*(*p*-Tol₂CHCp)SiPhTi]⁺ bzw. dem daraus durch Abspaltung des Cp*-Liganden entstehenden Fragment [(*p*-Tol₂CHCp)SiPhTi]⁺ zugeordnet werden. Die Verbindung zersetzt sich ab 200 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der

Reaktionslösung gewonnen werden. Die erhaltene Molekülstruktur von **56** ist in **Abbildung 3-19** gezeigt.

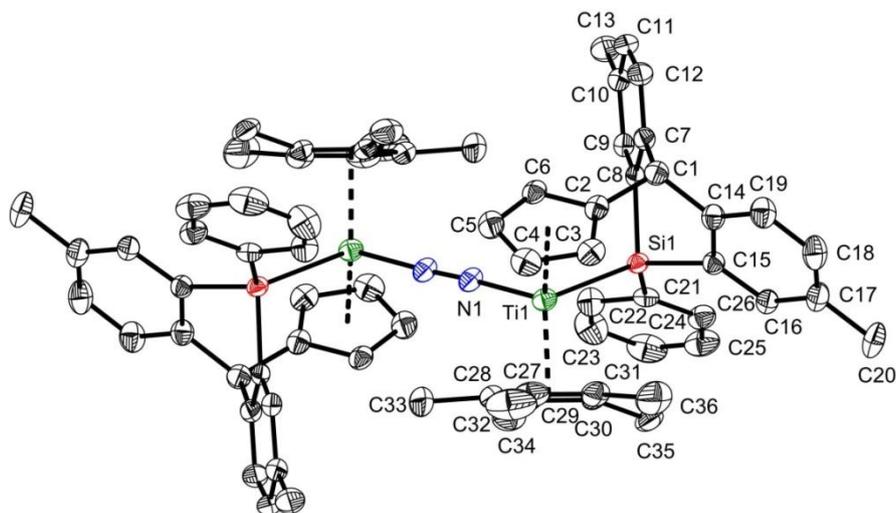


Abbildung 3-19: Molekülstruktur von **56** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.053(2), N1–N1# 1.167(4), Ti1–Ct1 2.087, Ti1–Ct2 2.064, Ti1–Si1 2.6950(9), Ti1–C2 2.430(1), Ti1–C3 2.402(1), Ti1–C4 2.374(1), Ti1–C5 2.362(1), Ti1–C6 2.367(1), C1–C2 1.525(4), C2–C3 1.407(4), C3–C4 1.411(4), C4–C5 1.403(5), C5–C6 1.409(4), C2–C6 1.421(4), Si1–C8 1.892(3), Si1–C15 1.904(3), Si1–C21 1.895(3), Ti1–N1–N1# 172.9(3), Ct1–Ti1–Ct2 141.9, Ct1–Ti1–Si1 104.6, Ct2–Ti1–Si1 99.5, N1–Ti1–Si1 96.9(1), Ti1–N1–N1#–Ti1# 180.0 (Ct1 = Schwerpunkt C27–C31, Ct2 = Schwerpunkt C2–C6).

56 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, das Symmetriezentrum liegt im Mittelpunkt der N–N-Bindung. Der Komplex hat wie der Ausgangskomplex **1** eine dinukleare Struktur mit einer fast linearen Ti–N≡N–Ti-Anordnung. Der Ti–N–N-Winkel beträgt $172.9(2)^\circ$, vergleichbar mit $171.0(2)^\circ$ bzw. $169.1(2)^\circ$ in **1**.^[85] Die N–N-Bindungslänge von $1.167(4)$ Å weist auf das Vorliegen eines schwach aktivierten N_2 -Liganden hin, in Übereinstimmung mit der gefundenen N–N-Streckschwingungsfrequenz von $\nu = 1744$ cm^{-1} und der N–N-Bindungslänge im Ausgangskomplex (**1**: $1.160(3)$ Å).^[86] Die Ti–N-Bindungslänge liegt mit $2.053(2)$ Å im oberen Bereich für metallocenartige Titan- N_2 -Komplexe (Durchschnitt: 2.017 Å).^[101] Eine Gegenüberstellung von N–N-Streckschwingungsfrequenzen und N–N-Bindungslängen der in dieser Arbeit synthetisierten N_2 -Komplexe findet sich in **Kapitel 3.1.6**.

Der Ct1–Ti1–Ct2-Winkel wird durch den Einbau der Phenylsilan-Einheit in den Pentafulvenliganden nur geringfügig vergrößert (141.9° zu 138.6 bzw. 138.4° in **1**^[85]). Der Ct1–Ti1–N1-Winkel ist mit 99.6° in **56** kleiner als im Ausgangskomplex ($110.0/110.2^\circ$), durch den sterisch anspruchsvolleren Liganden in **56** ist der Unterschied zwischen den

Winkeln Ct1–Ti–N1 und Ct2–Ti1–N1 (99.6 zu 106.2°) größer als im Edukt (**1**: 110.0/110.2 zu 105.9/105.7°)^[8]. Im Gegensatz zum Ausgangskomplex **1** liegen in **56** die Cp*-Liganden auf verschiedenen Seiten des Moleküls.

Durch die Protonierung der exocyclischen C-Atome der ehemaligen Pentafulvenliganden wird der Fünfring des Liganden aromatisch, einhergehend mit einer Verlängerung der C_{exo}–C_{ipso}-Bindung zu einer C–C-Einfachbindung mit 1.525(4) Å und des Ti1–Ct2-Abstandes auf 2.064 Å, entsprechend dem Abstand zum Centroiden des Cp*-Liganden (2.087 Å). Aufgrund der neugenerierten Aromatizität werden die C–C-Bindungslängen im Fünfring gleichmäßiger und liegen zwischen 1.40 und 1.43 Å. Die Abwinklung der C_{exo}–C_{ipso}-Bindung von der Ebene des Fünfringes in Richtung Titanzentrum im Pentafulvenliganden wird aufgehoben. In **56** ist die Bindung zwar immer noch um 10.4° von der Ebene des Fünfrings abgewinkelt, weist jedoch jetzt wie bei substituierten Cyclopentadienylringen üblich vom Titanzentrum weg.

Die Si–H/C–H-Dehydrokopplungsreaktion des Phenylsilans mit zwei C-Atomen in *ortho*-Position der Phenylringe des Pentafulvenliganden führt zur Bildung zweier neuer Si–C- und einer neuen Ti–Si-Bindung. Bei den neugebildeten Si–C-Bindungen handelt es sich um Einfachbindungen (1.892(3) und 1.895(3) Å), die in ihrer Länge mit der bereits bestehenden Si–C-Bindung zum Phenylrest (1.904(3) Å) vergleichbar sind (Literaturwert Si–C-Einfachbindung: 1.88 Å).^[95] Das Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch von seinen Bindungspartnern umgeben, die größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel tritt durch die Koordination ans Titanzentrum beim Winkel Ti1–Si1–C21 auf, der 121.13(2)° beträgt. Die neugebildete Ti–Si-Bindung ist mit 2.6950(9) Å verglichen mit metallocenartigen Titan-Silyl-Komplexen, deren Werte typischerweise zwischen 2.60 und 2.63 Å liegen,^[113] relativ lang. Eine Übersicht der Ti–Si-Bindungslängen aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexe und einer Auswahl literaturbekannter Titan-Silyl-Komplexe wird in **Tabelle 3-7** gegeben.

Tabelle 3-7: Vergleich von Ti–Si-Bindungslängen.

| Verbindung | Ti–Si [Å] |
|---|----------------------|
| 56 | 2.6950(9) |
| 61 | 2.6480(11) |
| 58 | 2.639(1) |
| 62 | 2.8167(9)/2.7147(10) |
| Cp ₂ Ti(SiMe ₃)Cl ^[114] | 2.67(1) |
| Cp ₂ Ti(SiH ₃)(PMe ₃) ^[115] | 2.594(2) |
| Cp ₂ Ti(SiH ₂ Ph)(PMe ₃) ^[116] | 2.650(1) |
| Cp ₂ Ti(SiMePhCl)(PMe ₃) ^[117] | 2.545(2) |

Am auffälligsten an der Struktur von **56** ist der unerwartete Einbau des Phenylsilans in die Ligandstruktur unter Beibehaltung der N₂-Koordination. Auf Basis der bisher erhaltenen Daten kann keine Aussage getroffen werden, ob der N₂-Ligand während der Reaktion im Molekül verbleibt, oder ob der im Edukt koordinierte Stickstoff freigesetzt wird und nach der erfolgten Dehydrokopplungsreaktion eine erneute N₂-Koordination stattfindet. Der Verlust des koordinierten N₂-Liganden in chemischen Reaktionen ist für **1** bereits bekannt,^[8] auch unter Vakuum oder bei leicht erhöhten Temperaturen kann bei **1** in Lösung gelegentlich eine Freisetzung des koordinierten N₂ beobachtet werden.

Eine Klärung dieser Frage durch Verwendung eines ¹⁵N-isotopenmarkierten Eduktes und Einsatz von ¹⁵N-NMR-Spektroskopie wird durch die Schwerlöslichkeit des Verbindung **56** verhindert.

Die Umsetzung mit Phenylsilan wurde auch mit dem im Arbeitskreis *BECKHAUS* oft genutzten^[118, 119] Bis(*p*-tolylpentafulven)-Titan-Komplex **57** durchgeführt. Die Oxidationsstufe des Titans in **57** kann je nach Betrachtungsweise des Pentafulvenliganden (s. **Abbildung 2-22**) als 0 oder +4 betrachtet werden. Ein oder sogar beide Liganden sollten für eine Si–H/C–H-Dehydrokopplungsreaktion mit Phenylsilan zugänglich sein. Außerdem stellt sich die Frage, ob ein aus der Dehydrokopplung resultierendes Titanocenderivat wie **57** über die Fähigkeit zur N₂-Koordination verfügt.

57 wurde deshalb in einer zu **56** analogen Reaktionsführung bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Phenylsilan versetzt. Dabei entstand bereits nach kurzer Zeit eine dunkelblaue Lösung, aus der über Nacht quantitativ ein dunkler Feststoff in Form rotglitzernder Kristalle

ausfiel, die optisch stark an **56** erinnerten. Wie **56** erwies sich auch dieses Produkt als nahezu unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und wies gegenüber dem Edukt eine verringerte Empfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser auf. Aus der Reaktionslösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden, die eine Identifizierung des Produktes als die zu **56** analoge Verbindung **58** ermöglichten. Die erhaltene Molekülstruktur von **58** ist in **Abbildung 3-21** gezeigt.

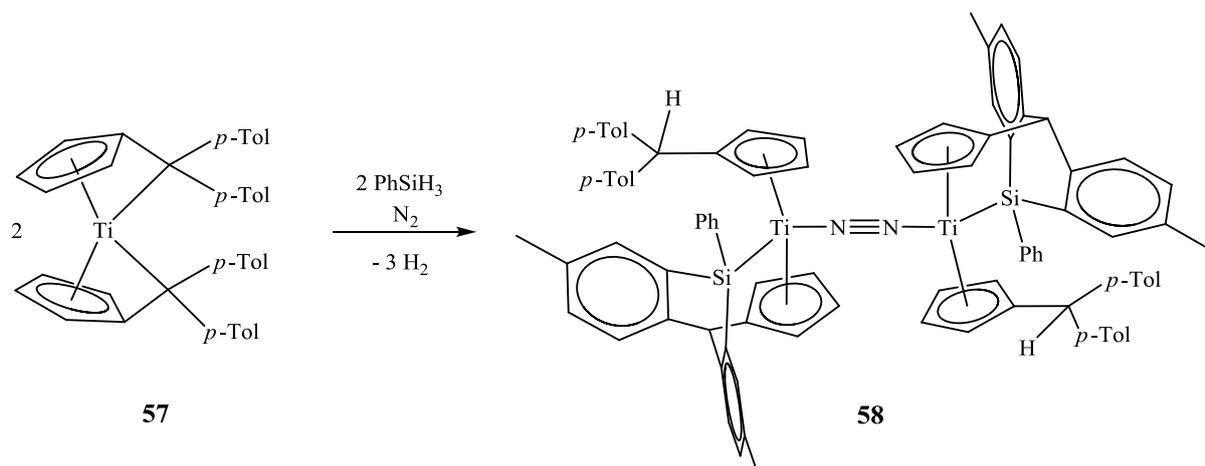


Abbildung 3-20: Darstellung von **58** durch Dehydrokopplung von **57** mit PhSiH_3 .

58 zeigt eine geringere thermische Stabilität als **56** und zersetzt sich bereits bei $135\text{ }^\circ\text{C}$ unter Gasentwicklung. Im Massenspektrum (CI, *Iso*-Butan) ist aber mit geringer Intensität der erwartete Molekülpeak $[\text{M}+\text{H}]^+$ bei $m/z = 1368$ zu finden. Basispeak im MS-Spektrum ist das $[(p\text{-Tol}_2\text{CHCp})_2\text{SiPhTi}+\text{H}]^+$ -Fragment bei $m/z = 685$.

Das FT-Raman-Spektrum^[94] (1064 nm) der Verbindung zeigt bei $\nu = 1775\text{ cm}^{-1}$ eine Bande, die aufgrund ihrer energetischen Position und Intensität der N–N-Streckschwingungsfrequenz zugeordnet werden kann. Das Vorliegen eines schwach bis moderat aktivierten, *end-on* koordinierten N_2 -Liganden konnte ebenfalls in der Molekülstruktur von **58** nachgewiesen werden. Die Reaktion führt also zur Bildung eines neuen N_2 -Komplexes, es handelt sich damit, soweit uns bekannt ist, um den ersten N_2 -Komplex der sich von einem Bis(pentafulven)-Komplex herleitet.

Nur einer der beiden Pentafulvenliganden geht eine Si–H/C–H-Dehydrokopplungsreaktion mit Phenylsilan ein, auch bei Einsatz von zwei Äquivalenten Phenylsilan pro Bis(pentafulven)-Komplex wird interessanterweise nur ein Pentafulvenligand silyliert. Der zweite Ligand wird durch das bei der Dehydrokopplung entstehende H_2 am exocyclischen C-Atom protoniert und liegt danach als substituierter Cp-Ligand vor.

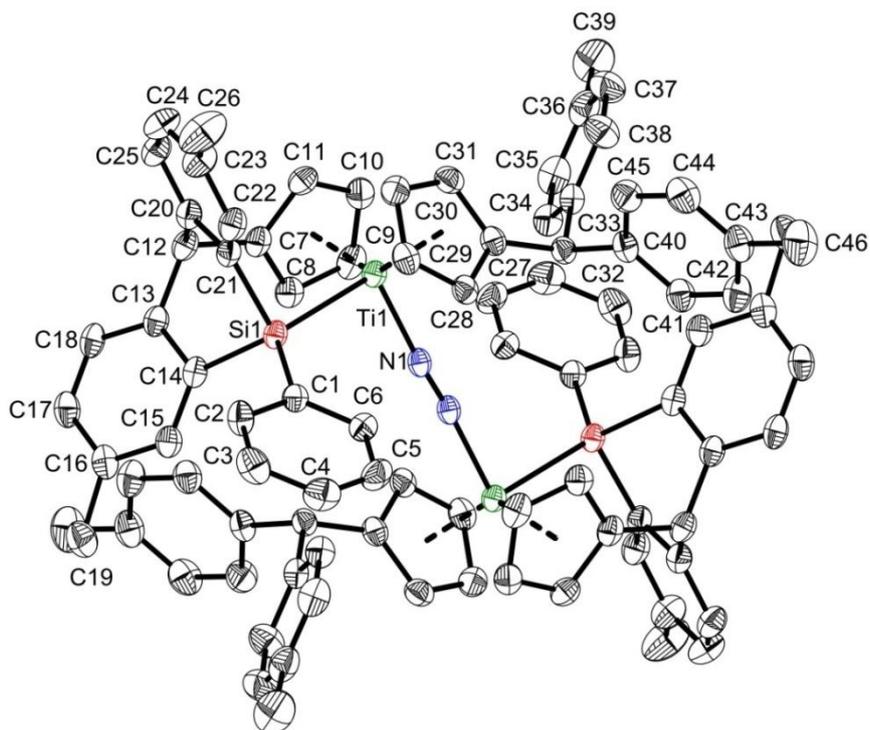


Abbildung 3-21: Molekülstruktur von **58** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.990(2), N1–N1# 1.164(4), Ti1–Ct1 2.052, Ti1–Ct2 2.048, Ti1–Si1 2.6389(9), Ti1–C7 2.403(3), Ti1–C8 2.382(3), Ti1–C9 2.368(2), Ti1–C10 2.350(2), Ti1–C11 2.366(3), Ti1–C27 2.400(3), Ti1–C28 2.378(2), Ti1–C29 2.379(2), Ti1–C30 2.354(3), Ti1–C31 2.366(3), C7–C8 1.427(4), C8–C9 1.404(4), C9–C10 1.397(4), C10–C11 1.408(4), C7–C11 1.415(4), C7–C12 1.518(4), C27–C28 1.415(4), C28–C29 1.402(4), C29–C30 1.403(4), C30–C31 1.407(4), C27–C31 1.407(4), C27–C32 1.505(4), Si1–C1 1.895(2), Si1–C14 1.887(3), Si1–C21 1.890(3), Ti1–N1–N1#, Ct1–Ti1–Ct2 135.7, Ct1–Ti1–Si1 101.2, Ct2–Ti1–Si1 101.1, N1–Ti1–Si1 98.26(7), Ti1–N1–N1#–Ti1# 180.0 (Ct1 = Schwerpunkt C27–C31, Ct2 = Schwerpunkt C7–C11).

58 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei fehlgeordneten Molekülen *n*-Hexan pro Elementarzelle. Das Symmetriezentrum befindet sich im Mittelpunkt der N–N-Bindung. Die Strukturparameter ähneln stark denen des Cp*-Komplexes **56**. Wie **56** weist auch **58** eine fast lineare Ti–N≡N–Ti-Einheit auf, der Ti–N–N-Winkel beträgt 173.3(3)°. Der neue N₂-Ligand liegt wie in **56** und den bisher vorgestellten Pentafulven-N₂-Komplexen mäßig aktiviert mit einer N–N-Bindungslänge von 1.164(4) Å vor. Während die N–N-Bindungslängen in **1**, **56** und **58** sich nur geringfügig voneinander unterscheiden, weicht die im FT-Raman-Spektrum gefundene N–N-Streckschwingungssequenz von **58** von $\nu_{\text{NN}} = 1775 \text{ cm}^{-1}$ stärker von denen der anderen Komplexe ab und weist auf eine im Vergleich zu **1** ($\nu_{\text{NN}} = 1749 \text{ cm}^{-1}$) und **56** ($\nu_{\text{NN}} = 1744 \text{ cm}^{-1}$) etwas schwächere Aktivierung des N₂-Liganden hin. (Vergleich N–N-Bindungslänge/ N–N-Streckschwingungsfrequenz s. **Kapitel 3.1.6**)

Die Ti–Si-Bindung ist mit 2.6389(9) Å etwas kleiner als die entsprechende Bindung in **56**, aber immer noch lang im Vergleich zu Ti–Si-Bindungen in metallocenartigen Titan-Silyl-Komplexen (vergl. **Tabelle 3-7**). Die Bindungslängen und -winkel im durch die Dehydrokopplung neugebildeten Liganden entsprechen weitestgehend den bereits bei **56** besprochenen Werten.

Im protonierten Pentafulvenliganden wird die Abwinklung der C_{exo}–C_{ipso}-Bindung von der Ebene des Fünfringes in Richtung Titanzentrum aufgehoben, die C_{exo}–C_{ipso}- Abwinklung weggerichtet vom Titanzentrum fällt in **58** mit 8.3° allerdings kleiner aus als im neugebildeten Cyclopentadienylsilylliganden mit 10.4°. Die Ti–Ct-Abstände in **58** unterscheiden sich durch das Vorliegen zweier substituierter Cyclopentadienylliganden am Titan nur geringfügig (Ti1–Ct1: 2.052 Å, Ti1–Ct2: 2.048 Å).

Die Schwerlöslichkeit des Komplexes erlaubte auch hier keine Verfolgung der Reaktion durch NMR-Spektroskopie. Der Einbau eines N₂-Liganden in das Reaktionsprodukt zeigt aber, dass das durch die Dehydrokopplung mit Phenylsilan entstehende substituierte Titanocenfragment im Gegensatz zum Edukt in der Lage ist Distickstoff zu aktivieren und einen dinuklearen Komplex zu bilden. Für die Bildung des N₂-Komplexes **56** ergibt sich hieraus, dass der im Komplex vorhandene N₂-Ligand vermutlich ebenfalls erst nach erfolgter Dehydrokopplungsreaktion unter Bildung der dinuklearen Struktur gebunden wurde und der ursprünglich im Ausgangskomplex erhaltene leicht freisetzbare N₂-Ligand vor oder während der Reaktion mit Phenylsilan abgespalten wurde.

Neben dem Cp*-N₂-Komplex **1** wurden auch die übrigen Pentafulven-N₂-Komplexe mit Di(*p*-Tolyl)pentafulven als Liganden mit Phenylsilan umgesetzt. Dabei lieferte jedoch nur der Tetramethylcyclopentadienylkomplex **48** ein isolierbares Produkt. Der *tert*-Butylcyclopentadienyl- und der Cyclopentadienylkomplex **50** und **51** reagieren zwar mit Phenylsilan, erkennbar am Verschwinden der Signale der Edukte im ¹H-NMR-Spektrum, die dabei entstehenden Produkte sind jedoch paramagnetisch und zeichnen sich durch eine sehr gute Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln aus. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht erhalten werden.

Der Cp*-Komplex **48** reagiert mit zwei Äquivalenten Phenylsilan analog dem Cp*-Komplex **1** in einer Si–H/C–H-Dehydrokopplungsreaktion zu dem neuen N₂-Komplex **61**.

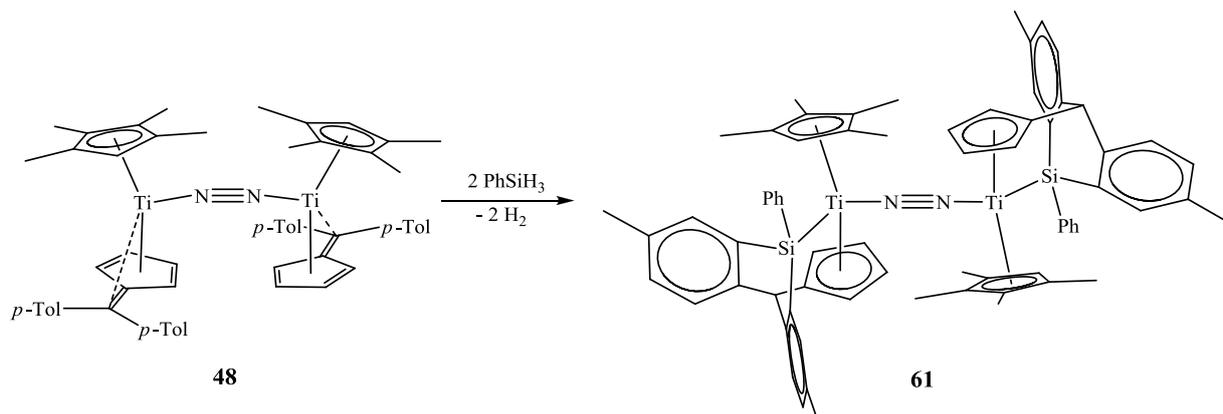


Abbildung 3-22: Darstellung von **61** durch Dehydrokopplung von **48** mit PhSiH_3 .

61 fällt in dunklen, goldschimmernden Kristallen aus der Reaktionslösung aus und zeigt wie **56** eine verminderte Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser. Die Kristalle zersetzen sich bei 185 °C unter Gasentwicklung. Das Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung zeigt mit geringer Intensität bei $m/z = 1091$ das Molekülsignal. Wie **56** ist auch das Cp⁻-Derivat **61** nahezu unlöslich in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, so dass keine NMR-spektroskopische Untersuchung möglich war. Von **61** konnten aber aus der Reaktionslösung zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden, die die Charakterisierung des Produktes ermöglichten. Die erhaltene Molekülstruktur von **61** ist in **Abbildung 3-23** gezeigt.

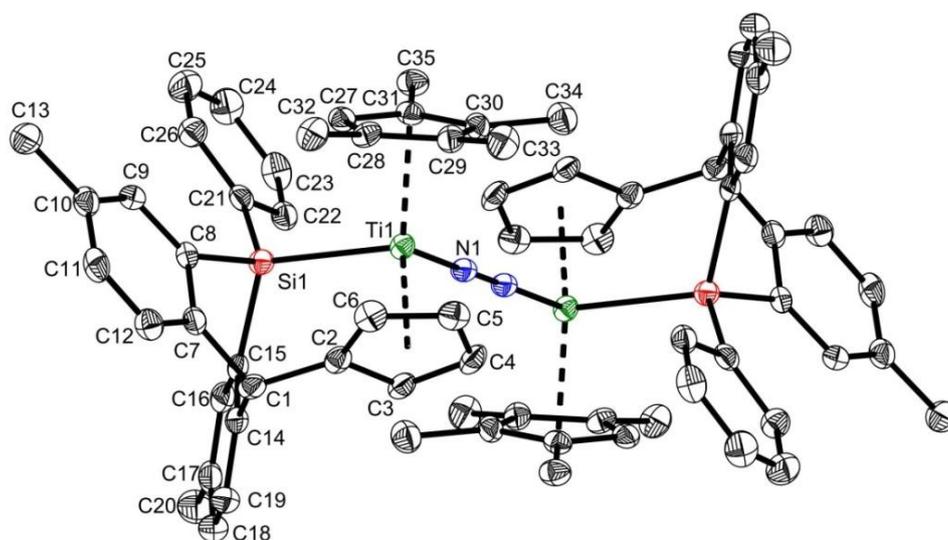


Abbildung 3-23: Molekülstruktur von **61** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.018(2), N1–N1# 1.167(5), Ti1–Ct1 2.076, Ti1–Ct2 2.050, Ti1–Si1 2.6480(11), Ti1–C2 2.396(3), Ti1–C3 2.369(3), Ti1–C4 2.369(3), Ti1–C5 2.358(3), Ti1–C6 2.380(3), C1–C2 1.523(4), C2–C3 1.415(4), C3–C4 1.412(5), C4–C5 1.394(5), C5–C6 1.408(4), C2–C6 1.411(5), Si1–C8 1.903(3), Si1–C15 1.898(3), Si1–C21 1.886(3), Ti1–N1–N1# 174.8(3), Ct1–Ti1–Ct2 135.5, Ct1–Ti1–Si1 103.3, C2–Ti1–Si1 100.9, N1–Ti1–Si1 94.84(8), Ti1–N1–N1#–Ti1# 180.0 (Ct1 = Schwerpunkt C27–C31, Ct2 = Schwerpunkt C2–C6).

61 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, das Symmetriezentrum liegt im Mittelpunkt der N–N-Bindung. Die Strukturparameter von **61** ähneln sehr denen der bereits vorgestellten Cp*-Verbindung **56**, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel werden in **Tabelle 3-8** einander gegenübergestellt. Durch die Si–H/C–H-Dehydrokopplung werden zwei neue Si–C- und eine neue Ti–Si-Bindungen gebildet, das Phenylsilan reagiert wie bereits bei der Reaktion mit **1** beobachtet, mit den C–H-Gruppen in *ortho*-Position der Phenylringe der Pentafulvenliganden. Die exocyclischen C-Atome der ehemaligen Pentafulvenliganden werden protoniert, dadurch liegen die Pentafulvenliganden als substituierte Cyclopentadienylliganden vor.

Tabelle 3-8: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **61** und **56**.

| | 61 | 56 |
|-------------|------------|-----------|
| N–N | 1.167(5) | 1.167(4) |
| Ti1–N1 | 2.018(2) | 2.053(2) |
| Ti1–Ct1 | 2.076 | 2.087 |
| Ti1–Ct2 | 2.050 | 2.064 |
| Ti1–Si1 | 2.6480(11) | 2.6950(9) |
| C1–C2 | 1.523(4) | 1.525(4) |
| Ct1–Ti1–Ct2 | 135.5 | 141.9 |
| Ct1–Ti1–N1 | 108.8 | 99.6 |
| Ct2–Ti1–N1 | 105.6 | 106.2 |
| Ti1–N1–N1# | 174.8(3) | 172.9(3) |

Die fehlende Methylgruppe am Cyclopentadienylring hat in **61** kaum Auswirkungen auf die Komplexstruktur; **56** und **61** unterscheiden sich, wie in **Tabelle 3-8** zu sehen, nur geringfügig voneinander. Der Cp[–]-Ring ist in der Molekülstruktur von **61** vermutlich aus sterischen Gründen so angeordnet, dass sich die freie Stelle des Ringes über dem Siliciumatom befindet. Die beiden Liganden können dadurch enger zusammenrücken, erkennbar am kleineren Ct1–Ti–Ct2-Winkel und einem verringerten Ti–Ct-Abstand zu den beiden Cyclopentadienylringen in **61**. Die Ti–N-Bindung ist in **61** im Vergleich zu **56** um 0.035 Å verkürzt, die N–N-Bindung bleibt mit 1.167(5) Å von dieser Änderung jedoch unbeeinflusst. Im Gegensatz zu **56** weisen die Ct–Ti–N-Winkel in **61** nur einen geringen Unterschied auf.

Die Reaktion des adamantylsubstituierten N₂-Komplexes **2** mit Phenylsilan unterscheidet sich von den bisher gezeigten Umsetzungen.

Bei Zugabe von 2 Äquivalenten Phenylsilan zu einer Lösung von **2** in *n*-Pentan entstand innerhalb von zwölf Stunden eine grünliche, dunkle Lösung. Aus der konzentrierten Reaktionslösung konnte bei -20 °C das Reaktionsprodukt in dunklen Kristallen erhalten werden.

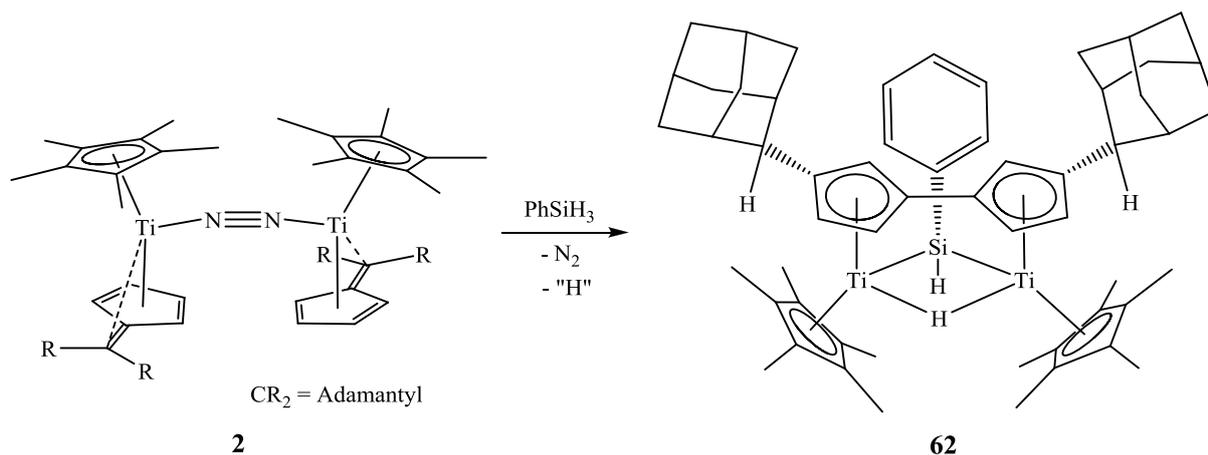


Abbildung 3-24: Darstellung von **62** durch Reaktion von **2** mit PhSiH_3 .

Die isolierte luftempfindliche Verbindung **62** ist löslich in allen aromatischen und schlecht löslich in aliphatischen Lösungsmitteln und beginnt sich bei 120 °C zu zersetzen. Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) tritt kein Molekülsignal auf. Ein Signal bei $m/z = 520$ ist dem durch Abspaltung der Cp^* -Liganden und des Phenylrings entstandenen $[\text{Ti}_2\text{Si}(\text{AdHCp})_2]^+$ -Fragment zuzuordnen, bei $m/z = 398$ tritt das Signal des Adamantylfulvalenliganden auf. Außerdem tauchen Signale auf, die Fragmenten des Fulvalenliganden zuzuordnen sind. In den NMR-Spektren zeigt **62** ein paramagnetisches Verhalten mit nur einem sehr breiten Peak im Bereich der Adamantylprotonen zwischen 1.5 und 2.5 ppm. Die aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet, die erhaltene Molekülstruktur von **62** ist in **Abbildung 3-25** gezeigt.

Der N_2 -Komplex **2** reagiert trotz des Einsatzes von zwei Äquivalenten PhSiH_3 nur mit einem Äquivalent. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Reaktionen entsteht kein neuer N_2 -Komplex, sondern der koordinierte Distickstoff wird freigesetzt. Im neuentstandenen dinuklearen Komplex ist eine Phenylsilaneinheit verbrückend zwischen den beiden Titanatomen eingebaut worden, zusätzlich werden die Metallzentren über einen Hydridliganden verbrückt. Wie in den vorherigen Umsetzungen mit Phenylsilan wurde auch hier der Pentafulvenligand durch die Reaktion modifiziert. Das Adamantylpentafulven geht jedoch keine direkte Reaktion mit dem eingesetzten Phenylsilan ein, sondern es entsteht durch reduktive Kopplung der beiden Pentafulvenfünfringe ein Fulvalenligand, die exocyclischen C-Atome der Adamantylpentafulvenliganden wurden dabei protoniert. Um die Wasserstoffbilanz der Reaktion auszugleichen, muss zusätzlich ein Wasserstoffatom pro entstehendes Molekül Produkt freigesetzt werden. Wie diese Freisetzung abläuft, konnte aber bisher noch nicht aufgeklärt werden.

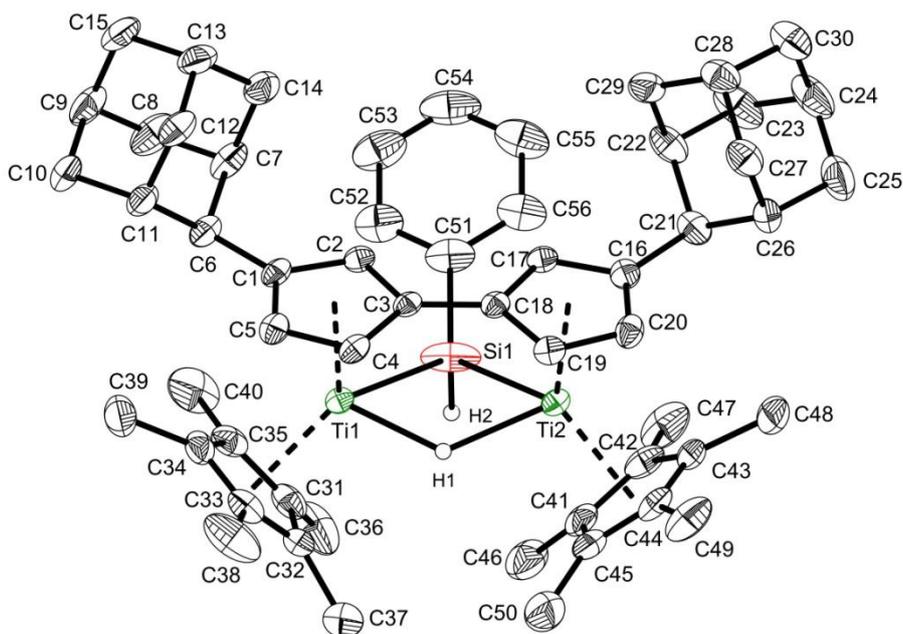


Abbildung 3-25: Molekülstruktur von **62** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, nur frei verfeinerte H-Atome sind gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.113, Ti1–Ct2 2.056, Ti2–Ct3 2.090, Ti2–Ct4 2.066, Ti1–Si1 2.8167(9), Ti2–Si1 2.7147(10), Ti1–H1 1.92(3), Ti2–H1 2.05 (2), Si1–H2 1.37(3), Ti1–C1 2.464(2), Ti1–C2 2.401(2), Ti1–C3 2.344(2), Ti1–C4 2.317(2), Ti1–C5 2.381(2), Ti2–C16 2.503(2), Ti2–C17 2.418(2), Ti2–C18 2.326(2), Ti2–C19 2.301(2), Ti2–C20 2.398(2), C1–C2 1.413(3), C2–C3 1.411(3), C3–C4 1.420(3), C4–C5 1.411(3), C1–C5 1.418(3), C3–C18 1.448(3), C16–C17 1.401(3), C17–C18 1.418(3), C18–C19 1.415(3), C19–C20 1.422(3), C16–C20 1.416(3), Si1–C51 1.917(3), Ct1–Ti1–Ct2 132.7, Ct3–Ti2–Ct4 133.9, Ti1–Si1–Ti2 80.12(2), Ti1–H1–Ti2 126.9 (11), C51–Si1–Ti1 124.21(9), C51–Si1–Ti2 126.09(10), E1–E2 2.1(1) (Ct1 = Schwerpunkt C31–C35, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5, Ct3 = Schwerpunkt C41–C45, Ct4 = Schwerpunkt C16–C20, E1 = Ebene durch C1–C5, E2 = Ebene durch C16–C21).

62 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die beiden Titanatome sind stark verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der neugebildete Fulvalenligand koordiniert wie ein Cyclopentadienylligand an die Titanatome. Dadurch verlängert sich der Titan-Centroid-Abstand zu den Fünfringen des ehemaligen Pentafulvenliganden, so dass sich die Ti–Ct-Abstände im Molekül nur noch geringfügig voneinander unterscheiden. Das Siliciumatom ist verzerrt tetragonal koordiniert. Die größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel tritt bedingt durch die Bindung an die zwei Titanatome beim Ti1–Si1–Ti2-Winkel auf, der nur 80.12(2)° beträgt. Die Adamantylreste und der Phenylring am Siliciumatom zeigen vom Molekül weg.

Durch reduktive Kopplung wurden die beiden Fünfringe der Pentafulvenliganden verknüpft und liegen jetzt als substituierter Fulvalenligand vor. Die Ringe des neugebildeten Liganden sind planar, der Winkel der beiden Ebenen, die jeweils von den Ringkohlenstoffatomen C1-

C5 und C16-C20 gebildet werden, beträgt $2.1(1)^\circ$. Die exocyclischen C-Atome weichen um $0.096(3)$ bzw. $0.189(2)$ Å von den Ebenen der Ringkohlenstoffatome ab, liegen also mit dem Fulvalenligand nahezu in einer Ebene.

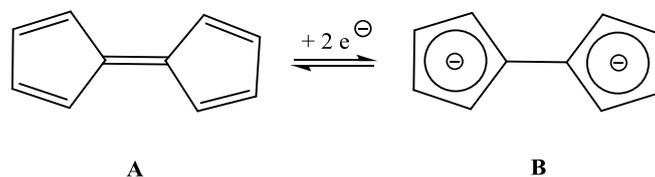


Abbildung 3-26: Elektronische Struktur des Fulvalens.

Formal betrachtet kann das Dianion des Fulvalens als zwei monoanionische Cyclopentadienylringe, verknüpft über eine lange C–C-Einfachbindung, betrachtet werden. In Metall-Komplexen wirkt der Fulvalenligand allerdings als Elektronendonator mit einer nur schwach ausgeprägten Metall-Ligand-Rückbindung, so dass die elektronische Situation im Fulvalenliganden zwischen den beiden in **Abbildung 3-26** gezeigten elektronischen Strukturen **A** und **B** liegt.^[120] Dies korrespondiert mit der in **62** gefundenen C–C-Bindungslänge von $1.448(3)$ Å für die verknüpfende C–C-Bindung, die zwischen den Werten für eine C–C-Einfach- (1.54 Å) und einer C=C-Doppelbindung (1.33 Å) liegt.^[95]

Allgemein ist das Fulvalendianion sehr flexibel bezüglich der Rotation um die verknüpfende C–C-Bindung, koordinierte Metallatome können entweder beide auf einer Seite (*cis*-Konformation) oder auf verschiedenen Seiten des Fulvalens (*trans*-Konformation) liegen (s. **Abbildung 3-27**).

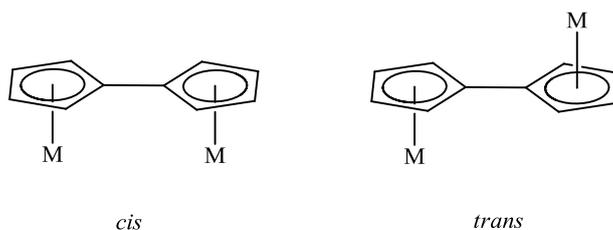


Abbildung 3-27: *cis*- und *trans*-Konformation in Fulvalen-Metall-Komplexen.

In **62** liegt die *cis*-Konformation vor, die auch im Titanocendimer **9** (s. **Abbildung 2-3**) auftritt. Während der Fulvalenligand in **62** jedoch planar ist, sind die beiden Cyclopentadienylringe in **9** leicht gegeneinander verdreht, der dihedrale Winkel der Ebenen durch die Ringkohlenstoffatome beträgt dort 17.7° . Die verknüpfende C–C-Bindung ist in **9** mit $1.430(6)$ Å vergleichbar lang.^[17] Analoge Fulvalen-Titan-Komplexe mit verbrückenden Halogeniden statt Wasserstoff können durch Reduktion mit LiAlH_4 aus den entsprechenden Dicyclopentadienyltitanhalogeniden synthetisiert werden.^[121, 122] *Cis*-konformierte Fulvalen-

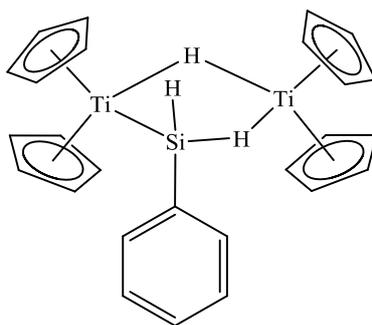
Titan-Komplexe mit substituierten Cyclopentadienylingen können durch thermische Zersetzung von Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexen $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_{5-n}\text{Me}_n)_2(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)]$ ($n = 0\text{-}3$) dargestellt werden.^[123]

Allen diesen Komplexen ist gemein, dass sich die verbrückenden Atome, Wasserstoff oder Halogenide, unterhalb der Ebene der Titanatome befinden. Auch in **62** tritt diese Butterfly-Struktur bei dem verbrückenden Hydrid und der Silaneinheit auf. Der Ti1–H1–Ti2-Winkel beträgt $126.9(11)^\circ$, vergleichbar mit dem entsprechenden Winkel von 120° in **9**,^[17] der Ti1–Si1–Ti2-Winkel ist mit $80.12(2)^\circ$ deutlich kleiner. Der dihedrale Winkel zwischen den Ebenen aus Ti1–H1–Ti2 bzw. Ti1–Si1–Ti2 ist mit $130.9(13)^\circ$ trotz der Anwesenheit der größeren Silaneinheit nur wenig kleiner als der entsprechende Winkel im Titanocendimer **9** (137°).^[17]

Das verbrückende Siliciumatom ist flexibel zwischen den beiden Titanatomen gebunden, erkennbar am breiten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsellipsoid in der Molekülstruktur.

Dies könnte als Hinweis auf das Vorliegen eines gemischtvalenten Systems bestehend aus einem Ti(III)- und einem Ti(IV)-Atom sein, was auch den experimentell gefundenen Paramagnetismus erklären würde. Die in **Abbildung 3-28** gezeigte strukturell ähnliche dinukleare Ti(III)-Verbindung **63** ist dagegen diamagnetisch.

62 weist zwei unterschiedliche Ti–Si-Bindungen auf. Die Ti1–Si1-Bindung ist mit $2.8167(9)$ Å gegenüber der Ti2–Si1-Bindung mit $2.7147(10)$ Å um 0.1 Å verlängert. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit synthetisierten N₂-Komplexen **56** ($2.6950(9)$ Å), **61** ($2.6480(11)$ Å) und **58** ($2.639(1)$ Å) fallen die Ti–Si-Bindungen in **62** sehr lang aus. Auch in der zu **62** strukturell sehr ähnlichen Verbindung **63**, die als Zwischenstufe bei der Polymerisation von Phenylsilan mit Dimethyltitanocen auftritt, ist die Ti–Si-Bindung mit $2.61(2)$ Å deutlich kürzer.^[124]



63

Abbildung 3-28: Isolierte Zwischenstufe der Polymerisation von Phenylsilan unter Verwendung von Dimethyltitanocen als Katalysator.^[124]

In **63** bindet das Siliciumatom nicht an beide Titanzentren, sondern es liegt ein verbrückendes Wasserstoffatom zwischen dem Siliciumatom und einem Titanatom vor. Trotz dieser Hydridverbrückung ist der Ti...Si-Abstand dieser Einheit nur um 0.2 Å gegenüber der direkten Ti–Si-Bindung verlängert und ist mit 2.78 Å immer noch kürzer als die in **62** gefundene lange Ti–Si-Bindung.^[124] Das Vorliegen solcher Hydridbrücken ist für **62** jedoch nicht anzunehmen, da die in **Abbildung 3-25** gezeigten verbrückenden Wasserstoffatome frei verfeinert werden konnten und die Elektronendichteverteilung keinen Hinweis auf die Existenz weiterer Wasserstoffatome liefert. Als Ursache der langen Ti–Si-Bindungen in **62** ist stattdessen die zweite Verbrückung der Titanzentren über den Fulvalenliganden anzunehmen, die neben der Butterfly-Struktur der verbrückenden Liganden auch zu einem im Vergleich zu **63** (3.461 Å)^[124] großen Ti...Ti-Abstand von 3.561 Å und damit zur Verlängerung der Ti–Si-Bindungen führt.

Auch die beiden Ti–H-Bindungen in **62** weisen unterschiedliche Bindungslängen auf. Diametral zu den Ti–Si-Bindungen ist die Ti1–H1-Bindung (1.93(3) Å) gegenüber der Ti2–H1-Bindung (2.05(2) Å) verkürzt. Die Ti–H-Bindungen sind durch die Anwesenheit der zusätzlich verbrückenden Silaneinheit deutlich länger als die im Titanocendimer **9** gefundenen, dort beträgt die Ti–H-Bindungslänge zu den verbrückenden Wasserstoffatomen nur 1.71 Å.^[17] Das Phänomen kann auch in dem zu **9** analogen Fulvalen-Komplex ($\eta^5:\eta^5$ -C₁₀H₈)(C₅H₅)₂Ti₂(μ -H)(μ -Cl) mit einem verbrückendem Hydrid- und einem verbrückenden Chloridatom beobachtet werden. Dort beträgt die Ti–H-Bindung sogar 2.17 Å.^[125] In der in **Abbildung 3-28** gezeigten Verbindung **63**, bei der die zweite Verbrückung ebenfalls über eine Silaneinheit erfolgt, sind die Ti–H-Bindungen zum verbrückenden Wasserstoffatom mit 1.97(4) bzw. 1.97(3) Å vergleichbar lang.^[124]

Auch der N₂-Komplex **2** zeigt katalytische Eigenschaften in Bezug auf die Polymerisierung von Phenylsilan. Bei Einsatz eines großen Überschusses an PhSiH₃ entsteht in einer Lösung von **2** in Toluol ein zäher weißer Feststoff, bei dem es sich vermutlich um ein Polyphenylsilan handelt. Das MS-Spektrum des Produktes zeigt neben dem Auftreten von hohen Massen auch Signale die dem Tri- bzw. Diphenylsilanfragment zuzuordnen sind.

3.2.1.2 Umsetzung mit Diphenylsilan

Zusätzlich zu den Versuchen mit Phenylsilan wurden auch Umsetzungen mit Diphenylsilan durchgeführt, um zu überprüfen, ob eine analoge Reaktion der N₂-Komplexe auch bei einem sterisch anspruchsvolleren Silan möglich ist.

Bei der Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten Diphenylsilan konnte wie bei der analogen Reaktion mit Phenylsilan die Bildung einer dunkelblauen Lösung beobachtet werden. Im Gegensatz zu **56** zeigte das Reaktionsprodukt jedoch eine sehr gute Löslichkeit in allen aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln und konnte nicht kristallin isoliert werden. Der durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene dunkelblaue Feststoff zeigt bei der NMR-Spektroskopie paramagnetisches Verhalten, so dass keine Aussage über die chemische Struktur des Reaktionsproduktes getroffen werden kann. Während der Untersuchung der Reaktion konnten in einer Röntgenstrukturanalyse eines aus dem Reaktionsgemisch gewonnenen Kristalls Hinweise auf eine analog zu **56** verlaufende Si-C/C-H-Dehydrokopplung des Diphenylsilans mit dem Di(*p*-tolyl)pentafulvenliganden gefunden werden, die Qualität der erhaltenen Struktur erlaubte aber keine weitergehenden Aussagen.

Auch bei Einsatz des Bispentafulven-Komplexes **57** konnte ein dunkelblaues, paramagnetisches Produkt erhalten werden, das eine sehr gute Löslichkeit in allen gängigen aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln aufwies.

Die Umsetzung von **2** mit ein oder zwei Äquivalenten Diphenylsilan zeigte einen zur Reaktion von **1** mit Phenylsilan deutlich unterschiedlichen Verlauf. In *n*-Hexan entstand zunächst innerhalb von zwei Stunden eine rote, durchsichtige Lösung, die nach fünf bis sechs Stunden einen Farbwechsel zu dunkelblau vollzog. Bei Raumtemperatur konnte nach weiteren zwölf Stunden ein erneuter Farbwechsel zu braun beobachtet werden. Bei tiefen Temperaturen (-40 °C) blieb die dunkelblaue Stufe über mehrere Tage stabil. Eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte, dass bei allen beobachteten Farbveränderungen ein paramagnetisches Verhalten vorlag, so dass keine Aussagen über die auftretenden Reaktionsprodukte getroffen werden können.

Während ihres Forschungspraktikums konnte Martina Würdemann aus der Umsetzung von **2** mit Diphenylsilan aus einer rotbraunen Reaktionslösung grünliche Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die daraus berechnete Molekülstruktur von **64** ist in **Abbildung 3-30** dargestellt. **64** kann allerdings kein direktes Produkt der Reaktion von **2** und Diphenylsilan sein, da die Molekülstruktur verbrückende Sauerstoff-atome zwischen Titan und Silicium aufweist. Für die Herkunft der Sauerstoffatome kommt entweder die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung oder eine Verunreinigung des eingesetzten Diphenylsilans durch Diphenylsilandiol in Frage. Da die Reaktion der Cp*-N₂-Komplexe **1** und **2** mit Wasser zur Bildung eines sehr stabilen μ-Oxo-Komplexes führt (s. **Abbildung 2-24**) und eine massenspektrometrische Untersuchung (EI, 70 eV) der Reaktionslösung keinen Hinweis auf die Anwesenheit eines solchen liefert, ist davon auszugehen, dass ein Wassereintrag in die Reaktionslösung erst nach der bereits vollständig abgelaufenen Reaktion mit Diphenylsilan stattgefunden hat und **64** das Ergebnis der Hydrolyse des eigentlichen Reaktionsproduktes ist (s. **Abbildung 3-29**).

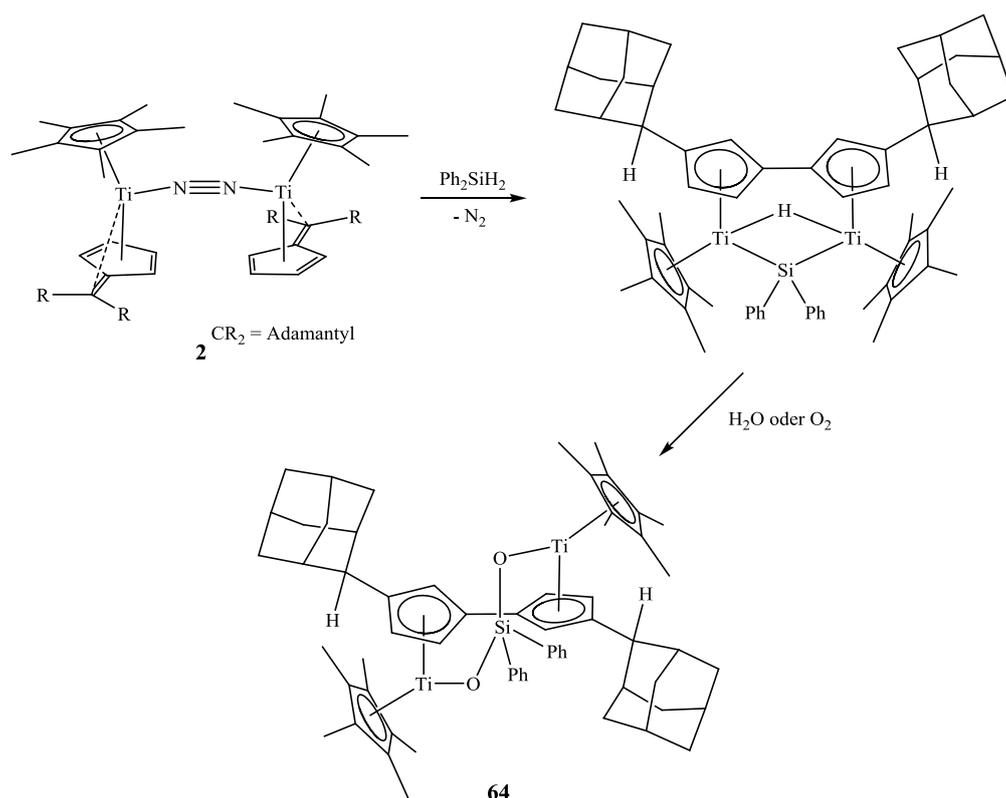


Abbildung 3-29: Angenommener Reaktionsweg zur Bildung des erhaltenen Komplexes **64**.

Eine Verunreinigung des eingesetzten Diphenylsilans durch Diphenylsilandiol ist auszuschließen, da eine Oxidation von Diphenylsilan mit Wasser die Anwesenheit eines Katalysators erfordert.^[126]

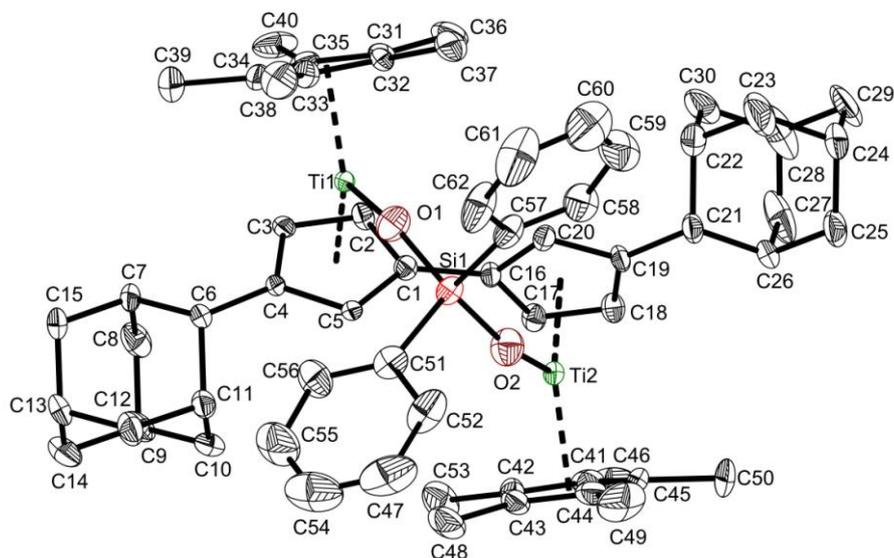


Abbildung 3-30: Molekülstruktur von **64** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 1.991(6), Ti2–O2 1.977(7), Si1–O1 1.722(7), Si1–O2 1.719(7), Ti1–Ct1 2.059, Ti1–Ct2 2.042, Ti2–Ct3 2.064, Ti2–Ct4 2.042, Ti1–C1 2.356(7), Ti1–C2 2.354(7), Ti1–C3 2.384(7), Ti1–C4 2.401(7), Ti1–C5 2.364(7), Ti2–C16 2.354(7), Ti2–C17 2.335(7), Ti2–C18 2.367(7), Ti2–C19 2.410(7), Ti2–C20 2.388(7), C1–C2 1.405(10), C2–C3 1.409(9), C3–C4 1.418(10), C4–C5 1.431(9), C1–C5 1.425(9), C16–C17 1.406(10), C17–C18 1.415(10), C18–C19 1.425(11), C19–C20 1.418(9), C16–C20 1.428(10), C1–C16 1.483(9), Ct1–Ti1–Ct2 137.4, Ct3–Ti2–Ct4 137.0, O1–Si1–O2 117.3(3), Ti1–O1–Si1 151.0(4), Ti2–O2–Si1 151.3(4), E1–E2 84.6 (Ct1 = Schwerpunkt C31–C35, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5, Ct3 = Schwerpunkt C41–C45, Ct4 = Schwerpunkt C16–C20, E1 = Ebene durch C1–C5, E2 = Ebene durch C16–C21).

64 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. In Übereinstimmung mit der Reaktion des N₂-Komplexes **2** mit Phenylsilan (s. Kapitel 3.2.1.1) ist das generelle Strukturmotiv die Verknüpfung der beiden Fünfringe der Pentafulvenliganden zu einem Fulvalen, sowie die Insertion des Silans (hier des Silandiols) in die Titan-Titan-Einheit unter Verlust des N₂-Liganden.

Die beiden Titanatome sind trigonal planar koordiniert, die Winkelsummen am Titan liegen mit 359.8° bzw. 359.5° nahe am Idealwert von 360°. Die Ct–Ti–Ct-Winkel sind etwas größer als in dem aus **1** erhaltenen μ -Oxo-Komplex **36** (135.1/ 134.9°)^[8] (s. **Abbildung 2-24**). Die Si–O-Bindungslängen entsprechen mit 1.722(7) und 1.719(7) Å den erwarteten Werten. Das Siliciumatom ist in einer leicht verzerrten tetragonalen Anordnung von zwei Phenylgruppen und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel

tritt dabei im O1–Si1–O2-Winkel mit 117.3(3)° auf. Die Si–C-Bindungen zu den Phenylringen (1.884(9)/ 1.893(9) Å) stimmen mit den in den bereits vorgestellten Komplexen **56**, **58** und **60** überein. Die Ti–O-Bindungen in **64** sind mit 1.991(6) und 1.977(7) Å deutlich länger als im μ -Oxo-Komplex **36** (1.865(2)/ 1.863(2) Å)^[8] und anderen Dicyclopentadienyl-Titan- μ -Oxo-Komplexen, bei denen vom Vorliegen eines Doppelbindungscharakters der Ti–O-Bindung ausgegangen wird.^[127]

Deutlich zu erkennen ist, dass die beiden Fünfringe der neugeknüpften Fulvalenstruktur und damit auch die Titanocen-Einheiten gegeneinander verdreht sind. Im Gegensatz zu **62**, wo die beiden Fulvalen-Fünfringe in einer Ebene liegen, stehen sie hier fast senkrecht (84.6(3)°) aufeinander, so dass weder eine *cis*- noch eine *trans*-Konformation eingenommen wird. Der Ct1–Ti1–Ti2–Ct3-Torsionswinkel beträgt 179.1° (**62**: 3.0°) und der Ct2–Ti1–Ti2–Ct4-Torsionswinkel 83.6° (**62**: 0.3°). Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die jeweils von den Schwerpunkten der zwei Cp-Liganden zusammen mit dem Titanatom aufgespannt werden, beträgt 29.0° und ist damit deutlich kleiner als der entsprechende Winkel in **62** (36.9°). Beide Fünfringe des neuen Fulvalenliganden liegen aromatisch vor, erkennbar am verlängerten Titan-Centroid-Abstand (2.042 Å zu 1.986 Å **2**^[8]), sowie der Protonierung des exocyclischen C-Atoms und der daraus resultierenden Bindungsverlängerung C_{exo}–C_{ipso} auf 1.511(9) bzw. 1.507(10) Å (**2**: 1.441(6)/1.427(8) Å)^[8]. Die neugeknüpfte C–C-Bindung im Fulvalenligand ist mit 1.483(9) Å länger als die entsprechende Bindung in **62** (1.448(3) Å), aber immer noch zu kurz für eine regulären C–C-Einfachbindung. Die Verdrehung der Fünfringe des Fulvalenliganden wird durch das Vorliegen der großen Siloxobrücke -OSiPh₂O- hervorgerufen, die im Gegensatz zur verbrückenden Silaneinheit -SiPhH- in **62** sterisch zu groß für den Ti··Ti-Abstand eines *cis*-konformierten Fulvalenkomplexes ist.

3.2.1.3 Umsetzung mit Triphenylsilan

Die N₂-Komplexe **1** und **2**, sowie der Bispentafulvenkomplex **57** zeigten keine Reaktion mit Triphenylsilan. Auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen konnten in den NMR-Spektren der Reaktionslösungen nur die Signale der eingesetzten Edukte gefunden werden.

3.2.2 Umsetzung mit Alkinen

3.2.2.1 Umsetzung mit Phenylacetylen

Bei der Reaktion von **1** mit Phenylacetylen in *n*-Hexan unter Schutzgasatmosphäre kann ein sofortiger Farbwechsel der Lösung von grün nach braun beobachtet werden. Im Verlauf einer Woche kristallisierten bei Lagerung bei Raumtemperatur ohne Rühren aus der Reaktionslösung langsam gelbbraune Kristalle am Kolbenrand. Die in geringer Ausbeute isolierten Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

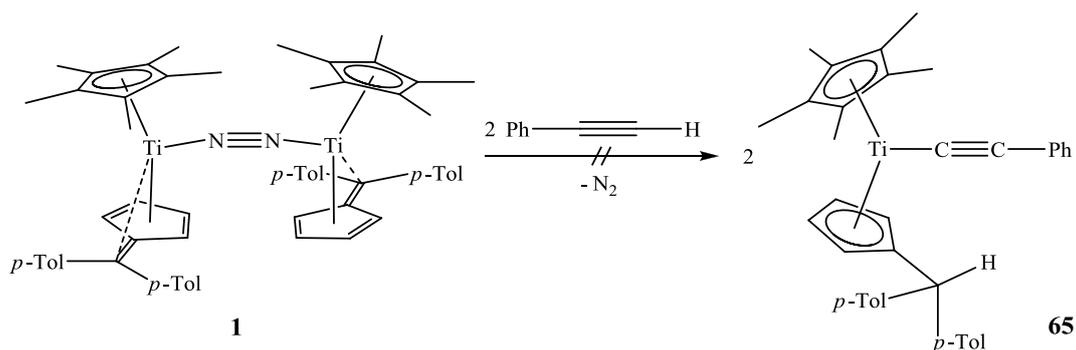


Abbildung 3-31: Erwartetes Produkt der Reaktion von **1** mit Phenylacetylen.

Als Produkt der Reaktion von **1** mit Phenylacetylen konnte allerdings nicht das in **Abbildung 3-31** gezeigte erwartete einfache Additionsprodukt **65** gefunden werden. Stattdessen findet, wie in **Abbildung 3-32** gezeigt, mit insgesamt sechs Äquivalenten Phenylacetylen eine Alkin-Oligomerisierung statt, die zur Bildung eines neuen Kohlenstoff-Fünfringes führt.

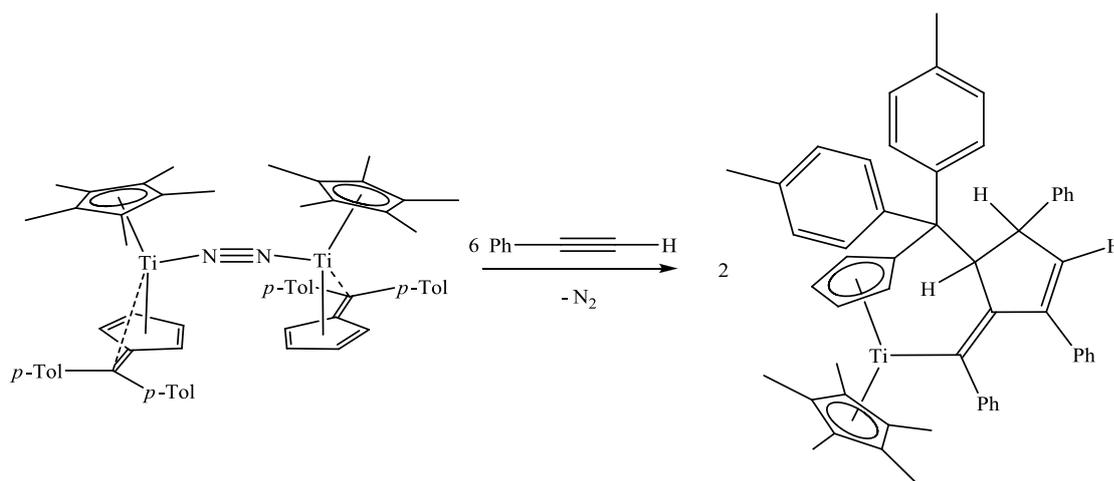


Abbildung 3-32: Darstellung von **66** durch Reaktion von **1** mit Phenylacetylen.

Durch Anpassen der eingesetzten Eduktmengen an das röntgenographisch ermittelte Hauptprodukt konnte eine tatsächliche Ausbeute der Reaktion von 72% gefunden werden. Die erhaltene luftempfindliche Verbindung **66** ist gut löslich in allen aromatischen und

aliphatischen Lösungsmitteln und schmilzt bei 203 °C. Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) ist kein dem Molekülpeak zuzuordnendes Signal zu finden. Bei $m/z = 627$ ist mit einer schwachen Intensität von 5% ein Signal zu sehen, das dem durch Abspaltung des Cp*-Liganden entstehendem Molekülfragment $[M-Cp^*]^+$ zugeordnet werden kann. Des Weiteren kann das durch Abspaltung des neugebildeten Ligandgerüsts entstehende Fragment $[Cp^*(p-Tol_2CCp)Ti]^+$ bei $m/z = 471$ m, das Pentafulvenfragment $[p-Tol_2CCp]^+$ bei $m/z = 260$, sowie ein Fragment des neugebildeten Ligandgerüsts $[PhCHCHCHPh]^+$ bei $m/z = 192$ nachgewiesen werden. Den Basispeak bildet bei $m/z = 135$ das Signal des Cp*-Liganden.

In den NMR-Spektren zeigt **66** ein paramagnetisches Verhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **66** konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

66 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die erhaltene Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-33** gezeigt.

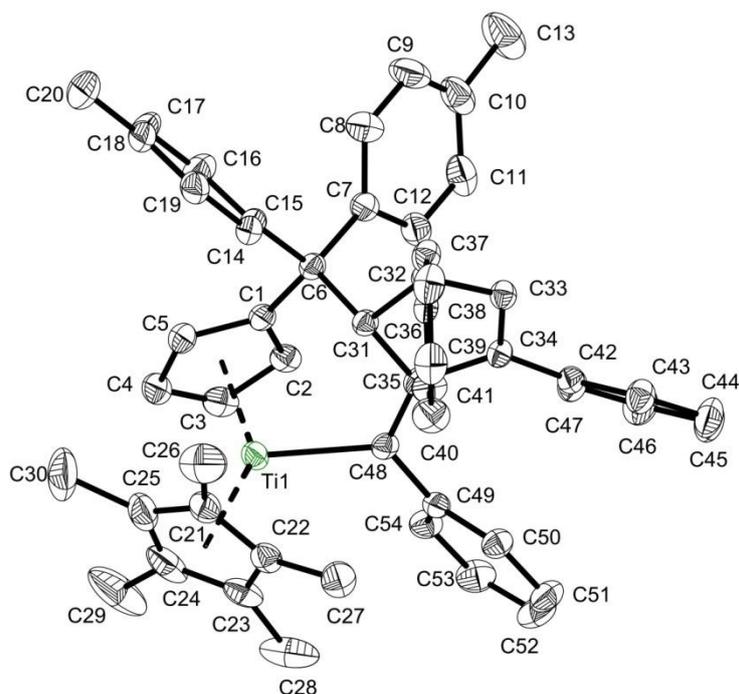


Abbildung 3-33: Molekülstruktur von **66** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.039, Ti1–Ct2 2.029, Ti1–C48 2.209(2), C1–C6 1.545(2), C6–C31 1.588(2), C35–C48 1.349(2), C31–C32 1.563(2), C32–C33 1.508(2), C33–C34 1.342(2), C34–C35 1.492(2), C31–C35 1.532(2), Ct1–Ti1–Ct2 139.2 (Ct1 = Schwerpunkt C21–C25, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5).

1 reagiert bei diesem Versuch unter Verlust des N_2 -Liganden mit jeweils drei Molekülen Phenylacetylen pro Titanatom, dabei bildet sich aus dem eingesetzten Phenylacetylen durch Additionsreaktionen ein neuer Cyclopenten-Ring, der über eine exocyclische Doppelbindung

als Vinylgruppe σ -gebunden an das Titanatom koordiniert. Außerdem findet eine C,C-Kopplung des neu gebildeten Fünfrings mit dem Pentafulvenliganden statt. Die Doppelbindung $C_{\text{exo}}-C_{\text{ipso}}$ des Pentafulvenliganden (**1**: 1.436(4) Å, 1.438(4) Å) wird dadurch zu einer sp^2-sp^3 -Einfachbindung (C1–C6 1.545(2) Å) und der Fünfring des Pentafulvenliganden wird aromatisch.

Die Struktur des Dicyclopentadienyltitanfragmentes ändert sich durch den Einbau des neuen Liganden nur geringfügig. Die Bindung des Titanatoms zum Fünfring des ehemaligen Pentafulvenliganden wird durch die hergestellte Aromatizität des Ringes verlängert (Ti1–Ct2 2.0294 Å zu 1.978 / 1,976 Å in **1**), der Ct1–Ti1–Ct2-Winkel wird mit 139.2° nur sehr leicht aufgeweitet (**1** 139.0°), was sicherlich auch auf die erfolgte Verknüpfung des Titanatoms mit dem ehemaligen Pentafulvenliganden über die neugebildete Acetylen-Ligandstruktur zurückzuführen ist.

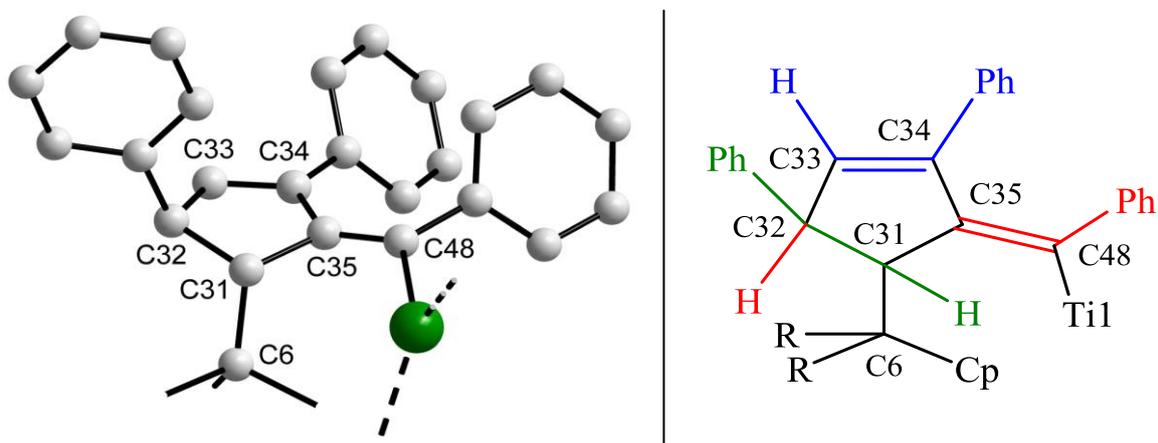


Abbildung 3-34: Aufbau der Cyclopenten-Einheit. Links: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **66**. Rechts: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der C–C-Bindungslängen

Ungewöhnlich an der Bildung von **66** ist neben der Entstehung des neuen Kohlenstoff-Fünfringes auch die auftretende H-Wanderung eines terminalen Phenylacetylen-Wasserstoffs auf eine weitere Phenylacetylen-Einheit im neugebildeten Ring. Die in **Abbildung 3-34** gezeigte Darstellung der neugebildeten Cyclopenten-Einheit zeigt, dass in der neuen Ligandstruktur mit C–C-Bindungslängen von 1.342(2) und 1.349(2) Å zwei Doppelbindungen zwischen C33 und C34, bzw. C35 und C48 lokalisiert sind. Bei den restlichen C–C-Bindungen im Fünfring und der neugeknüpften C–C-Bindung C6–C31 zum ehemaligen Pentafulvenliganden handelt es sich um C–C-Einfachbindungen (Bindungslängen s. **Tabelle 3-9**). Die zwischen den beiden Doppelbindungen befindliche Einfachbindung C34–C35, sowie die an eine Doppelbindung angrenzende Bindung C32–C33, sind gegenüber den restlichen C–C-Einfachbindungen leicht verkürzt, dies könnte ein Hinweis auf das Vorliegen

einer Konjugation der Doppelbindungen sein. Durch die Übertragung des Wasserstoffatoms (in **Abbildung 3-34** rot markiert) auf die grün markierte Phenylacetylen-Einheit liegt C32 sp^3 -hybridisiert vor.

Tabelle 3-9: C–C-Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in der neugebildeten Cyclopenten-Einheit von **66**. (Nummerierung der Atome laut **Abbildung 3-34**).

| C–C-Bindungslänge | | Bindungswinkel | |
|-------------------|----------|----------------|------------|
| C33–C34 | 1.342(2) | C31–C32–C33 | 102.34(12) |
| C35–C48 | 1.349(2) | C32–C33–C34 | 113.43(15) |
| C31–C32 | 1.563(2) | C33–C34–C35 | 109.78(15) |
| C32–C33 | 1.508(2) | C34–C35–C31 | 106.15(13) |
| C34–C35 | 1.492(2) | C32–C31–C35 | 104.55(13) |
| C35–C31 | 1.532(2) | C31–C35–C48 | 121.68(15) |
| C6–C31 | 1.588(2) | C34–C35–C48 | 132.06(15) |
| | | C35–C31–C6 | 115.83(13) |

Der neuentstandene Fünfring ist nicht planar aufgebaut, die Winkel im Ring unterscheiden sich in ihrer Größe deutlich untereinander und weichen stark von den im Pentagon optimalen 108° ab. C31 ist um 0.3 \AA aus der Ebene der restlichen Ringkohlenstoffatome C32 – C35 herausgeknickt. Der Winkel zwischen der Ebene aus C32 –C35 und der Linie C6–C31 beträgt 23.8° . Die Doppelbindungen im neuen Ligandensystem C33–C34 und C35–C48 weisen einen Torsionswinkel von $166.53(18)^\circ$ auf. Dadurch und aus der Abwinklung von C31 resultiert auch der große Unterschied zwischen den beiden Winkeln C31–C35–C48 und C34–C35–C48 an der exocyclischen Doppelbindung C35–C48 von 10.7° .

Die neugeknüpfte Ti–C-Bindung entspricht mit $2.209(2) \text{ \AA}$ wie erwartet dem für σ -gebundene Vinyl- oder Alkenylgruppen am Titan (Ti- σ -CRCR₂) gefundenen Bindungslängenmittel von 2.215 \AA .^[101]

Die Cyclotrimerisierung von Alkinen ist eine wichtige Synthesemethode der organischen Chemie, da substituierte aromatische Ringe Hauptbestandteil wichtiger biologischer und pharmazeutischer Moleküle sind.^[128] Die meisten Cyclisierungsreaktionen laufen dabei Übergangsmetallkatalysiert ab. Die Koordination der ungesättigten Moleküle an Übergangsmetalle ermöglicht C,C-Knüpfungsreaktionen, die sonst unter normalen thermischen Bedingungen nicht durchführbar wären. Bei der Cyclotrimerisierung von Alkinen haben besonders Co-Komplexe, traditionell Cyclopentadienylcobalt- und

Cobaltcarbonylkomplexe, ein breites Anwendungsspektrum gezeigt.^[128-130] Die Cyclotrimerisierung führt in den meisten Fällen zur Bildung von aromatischen Kohlenstoffsechsringen. Die Katalyse kann dabei ein Produktgemisch aus verschiedenen Regioisomeren des substituierten Benzolrings ergeben oder, wie in **Abbildung 3-35** anhand eines Beispiels von *HILT* gezeigt,^[130] regioselektiv verlaufen.

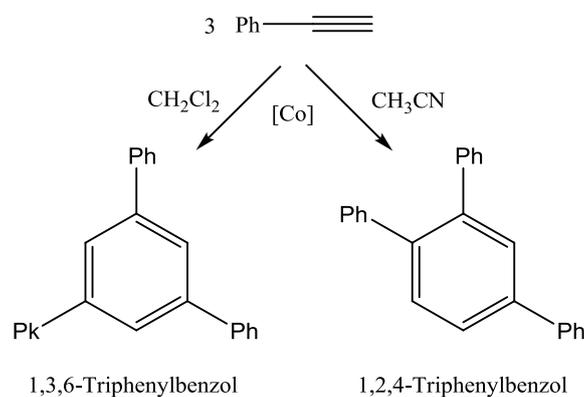


Abbildung 3-35: Lösungsmittel abhängige regioselektive Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen. ([Co]: [1,2-Bis(4-methoxyphenylthio)ethan]dibromocobalt(I) mit Zn, ZnI₂ bei 25 °C, t < 30 min.)^[130]

Die katalytische Trimerisierung kann jedoch auch zu linearen Molekülen führen. **Abbildung 3-36** zeigt die lineare regio- und stereoselektive Trimerisierung von Phenylacetylen mit einem Co₃-Cluster.^[131]

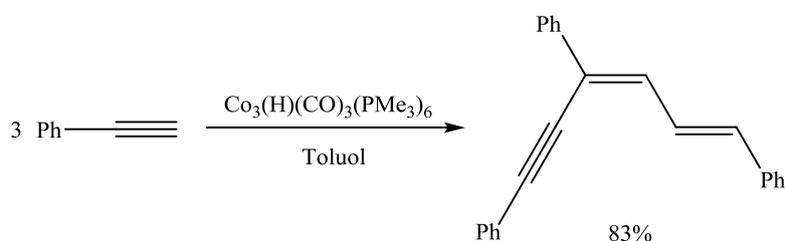


Abbildung 3-36: lineare Trimerisierung von Phenylacetylen.^[131]

Die Bildung von Kohlenstofffünfringen wie in **66** als Ergebnis der Trimerisierung ist dagegen ungewöhnlich und erst in wenigen literaturbekannten Beispielen gezeigt worden. So konnten *CHUKHADZHYAN et al.* durch Palladium-katalysierte Cyclotrimerisierung von Acetylen und Phenylacetylen die entsprechenden Pentafulvene erhalten. Die Trimerisierung von Phenylacetylen kann dabei je nach Wahl des Katalysators regioselektiv verlaufen oder zu einer Mischung der verschiedenen Triphenylpentafulvene führen (s. **Abbildung 3-37**).^[132]

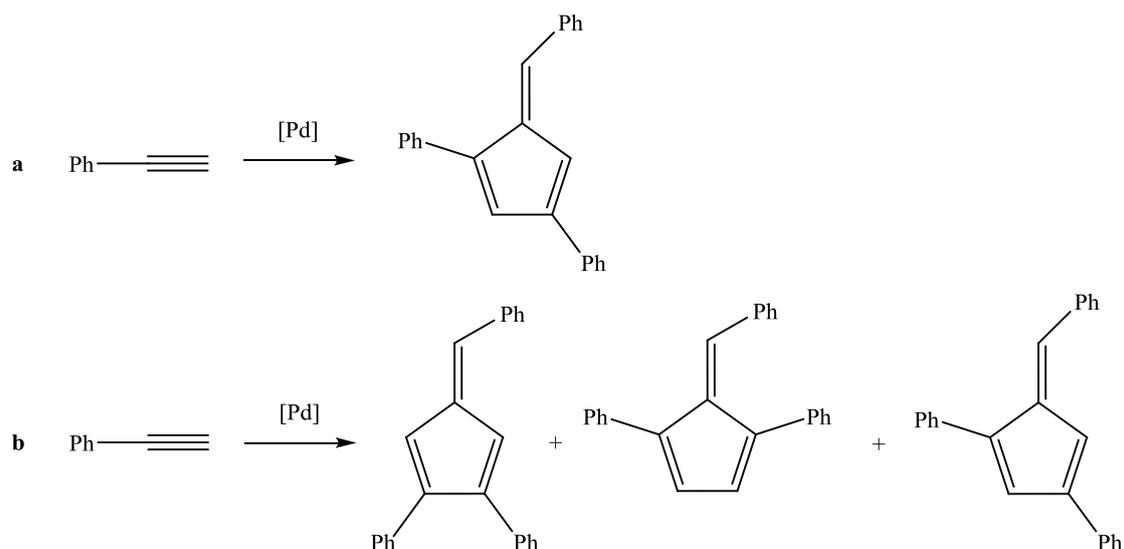


Abbildung 3-37: Trimerisierung von Phenylacetylen zu Pentafulvenen.^[132]

Auch bei der in **Abbildung 3-38** gezeigten stöchiometrischen Reaktion führt die Oligomerisierung, hier von sechs Molekülen Phenylacetylen, zur Bildung von Fünfringen. In diesem Fall bleibt das neugebildete Oligomer als Cyclopentadienylderivat in der Ligandensphäre des eingesetzten Rhenium-Komplexes und wird nicht freigesetzt.^[133] Der Bildungsmechanismus der Reaktion konnte bisher nicht aufgeklärt werden.

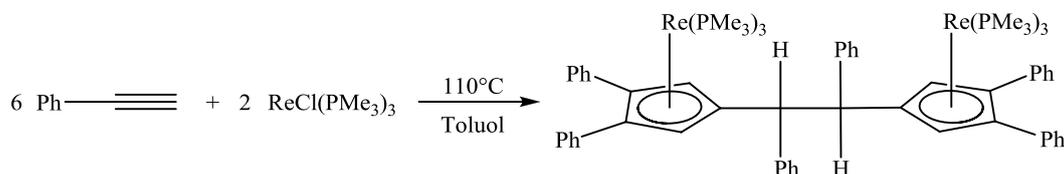


Abbildung 3-38: Oligomerisierung von Phenylacetylen zu einem Dicyclopentadienylligandensystem durch einen Rhenium-Komplex.^[133]

Auch mit heterogenen^[134, 135] und homogenen^[136, 137] Titankatalysatoren ist die Cyclotrimerisierung von Alkinen bekannt, über die Bildung von Kohlenstofffünfringen wurde bisher aber nicht berichtet. Durch Dimerisierung von Alkinen können allerdings mit Aryloxid-Titan-Komplexen Titanacyclopentadienringe synthetisiert werden (s. **Abbildung 3-39**), diese katalysieren ebenfalls die Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Arenen.^[138]

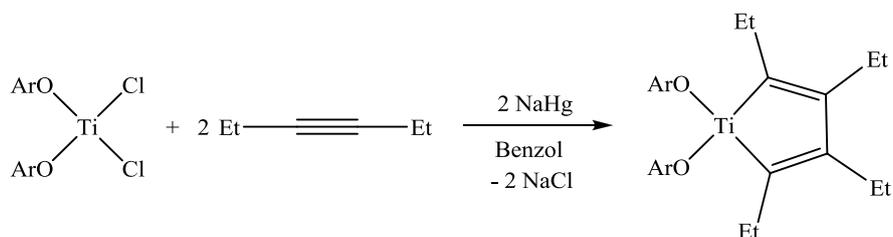


Abbildung 3-39: Dimerisierung von Alkinen mit einem Titan-Komplex zu Titanacyclopentadienringen. (Ar = 2,6-Diphenylphenoxid).^[138]

3.2.2.2 Umsetzung mit symmetrischen Alkinen

Während **1** mit dem terminalen Alkin Phenylacetylen unter Trimerisierung reagiert, können in Umsetzungen mit symmetrischen Alkinen keine entsprechenden Reaktionen beobachtet werden.

Bei der Umsetzung von **1** mit dem im Vergleich zum Phenylacetylen sterisch anspruchsvollen Diphenylacetylen zeigte sich auch bei erhöhter Reaktionstemperatur keine Reaktion der beiden Edukte.

Auch bei der Umsetzung von **1** mit 2 Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)acetylen in *n*-Hexan schien zunächst keine Reaktion stattzufinden. Nach 24 Stunden Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur war keine Farbänderung der dunkelgrünen Lösung zu beobachten. Im parallel durchgeführten Reaktions-NMR-Experiment war jedoch nach einer Stunde das Verschwinden der Signale des eingesetzten N₂-Komplexes und des Bis(trimethylsilyl)acetylen zu beobachten. Da auch nach mehreren Stunden Reaktionszeit keine neuen NMR-Signale beobachtet werden konnten, kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bei dieser Reaktion ein dunkelgrünes, paramagnetisches Produkt entsteht. Versuche, genauere Aufschlüsse über die chemische Struktur dieses Produktes über die Untersuchung durch Massenspektrometrie oder Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, scheiterten.

Im Unterschied zum N₂-Komplex **1** zeigt der Bis(pentafulven)komplex **57** keine Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)acetylen.

3.2.3 Umsetzung mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid

Das nucleophile exocyclische C-Atom des Pentafulvenliganden der N₂-Komplexe bietet sich als Angriffspunkt für verschiedene elektrophile Reagenzien an.^[8] Deshalb sollte in dieser Arbeit auch die Reaktion der Pentafulven-Titan-Distickstoff-Komplexe mit der elektrophilen Lewis-Säure Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBALH) untersucht werden.

Bei der Umsetzung von **1** mit einem Überschuss DIBALH (10 Äquivalente) in *n*-Hexan entsteht eine durchsichtige olivfarbene Lösung. Aus der konzentrierten Lösung fiel bei -20 °C ein zäher Feststoff mit einzelnen Kristallen aus. Die daraus isolierten luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle eigneten sich für eine Kristallstrukturanalyse. Die Molekülstruktur des erhaltenen Produktes **67** ist in **Abbildung 3-41** gezeigt. Der ebenfalls entstandene zähe Feststoff begann bei Kontakt mit Luft oder Feuchtigkeit zu rauchen, im ¹H-NMR konnte die Anwesenheit von nicht umgesetztem DIBALH nachgewiesen werden.

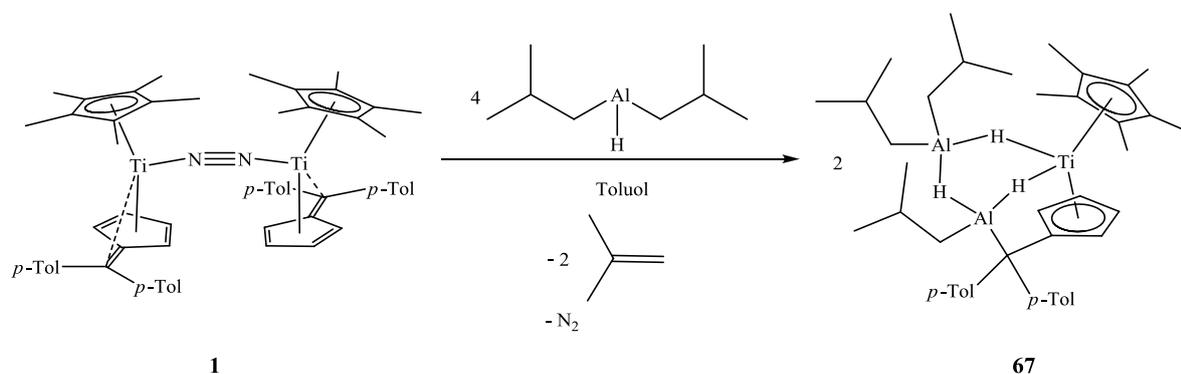


Abbildung 3-40: Darstellung von **67** durch Reaktion von **1** mit DIBALH.

Bei der Reaktion reagiert der N₂-Komplex **1** unter Verlust des koordinierten Distickstoffs formal mit zwei Molekülen DIBALH pro Titanatom. Es entsteht ein trinuklearer Komplex mit einem Titan- und zwei Aluminium-Zentren, die jeweils über ein H-Atom zu einem sechsgliedrigen Ring verbrückt sind. Durch den Angriff eines Moleküls DIBALH an das exocyclische C-Atom des Pentafulvenliganden ist eine neue Al–C-Bindung gebildet worden, dadurch liegt der Fünfring des Pentafulvens jetzt aromatisch vor. Das angreifende DIBALH verliert dabei einen *iso*-butylrest, die Wasserstoffbilanz des Produktes zeigt, dass dieser als *iso*-buten abgespalten wurde.

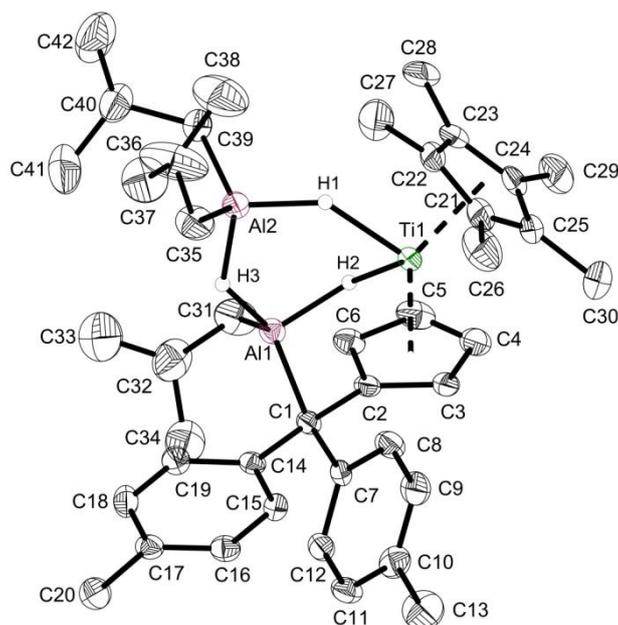


Abbildung 3-41: Molekülstruktur von **67** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, nur frei verfeinerte H-Atome gezeigt, nur ein unabhängiges Molekül gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–Ct1 2.025, Ti–Ct2 2.034, Ti1–Al1 3.1522(10), Ti1–Al2 3.3148(10), Ti1–H1 1.916(3), Ti1–H2 1.827(3), Al1–H2 1.637(3), Al1–H3 1.700(3), Al2–H1 1.609(3), Al2–H3 1.665(2), Al1–C1 2.016(3), Al1–C31 1.957(3), Al2–C35 1.975(4), Al2–C39 1.971(3), C1–C2 1.524(4), Ct1–Ti1–Ct2 139.1, H1–Ti1–H2 83.2(1), H2–Al1–H3 98.7(1), H1–Al2–H3 100.5(1) (Ct1 = Schwerpunkt C21–C25, Ct2 = Schwerpunkt C2–C6).

67 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwölf Molekülen, davon drei unabhängige, pro Elementarzelle, die *iso*-butylgruppen in den Molekülen sind teilweise fehlgeordnet. Da sich die Strukturparameter der unabhängigen Moleküle sehr ähneln, wird exemplarisch nur ein unabhängiges Molekül besprochen.

Das zentrale Strukturmotiv ist ein stark verzerrter Sechsring aus einem Titan-, zwei Aluminium- und drei Wasserstoffatomen. Die beiden Aluminium-Atome sind leicht, das Titan-Atom stark verzerrt tetragonal koordiniert. Die Länge der Metall–H-Bindungen zu den verbrückenden Wasserstoffatomen variiert. Die Ti–H-Bindungen weisen einen deutlichen Unterschied auf (Ti1–H2: 1.827(3) Å, Ti1–H1: 1.916(3) Å), die Al–H-Bindungen sind erwartungsgemäß kürzer und liegen zwischen 1.609(3) Å (Al2–H1) und 1.700(3) Å (Al1–H3). Da der entstandene Sechsring sehr verzerrt ist, variieren auch die Winkel im Ring sehr stark, dabei fällt auf, dass die H–M–H-Winkel deutlich kleiner sind als die M–H–M-Winkel. Am kleinsten ist der H1–Ti1–H2-Winkel mit 83.2(1)°, am größten der Ti1–H1–Al2-Winkel mit 140.1(3)°. Die genauen Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 3-10** aufgeführt.

Tabelle 3-10: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des zentralen Sechsrings in **67**.

| Bindungslänge [Å] | | Winkel [°] | |
|-------------------|----------|------------|----------|
| Ti1–H1 | 1.916(3) | H1–Ti1–H2 | 83.2(1) |
| Ti1–H2 | 1.827(3) | H2–Al1–H3 | 98.7(1) |
| Al1–H2 | 1.637(3) | H3–Al2–H1 | 100.5(1) |
| Al1–H3 | 1.700(3) | Al1–H3–Al2 | 133.9(2) |
| Al2–H1 | 1.609(3) | Al1–H2–Ti1 | 130.8(2) |
| Al2–H3 | 1.665(2) | Ti1–H1–Al2 | 140.1(3) |

Durch den Angriff eines Aluminiumatoms an das exocyclische C-Atom des Pentafulvenliganden entsteht eine neue Al–C-Einfachbindung, die mit 2.016(3) Å nur geringfügig länger ist, als die bestehenden Al–C-Bindungen zu den *Iso*-butylgruppen (1.957(3) (Al1–C31), 1.975(3) (Al2–C35) und 1.971(3) (Al2–C39) Å). Das exocyclische C-Atom geht durch die Verknüpfung von einer sp²- in eine sp³-Hybridisierung über, aus der C_{exo}–C_{ipso}-Doppelbindung (C1–C2) des Pentafulvenliganden wird eine reguläre C–C-Einfachbindung mit 1.524(4) Å und der Fünfring des Pentafulvens wird aromatisch. Die Bindung zum Centroid des Pentafulvenfünfringes verlängert sich dadurch von 1.965 (1) auf 2.034 Å, dies entspricht einer regulären Ti–Ct-Koordinationslänge in Cyclopentadienyltitankomplexen.^[101] Die verbleibenden *Iso*-butyl-Gruppen am Aluminium werden von der Reaktion nicht beeinflusst. Das am Pentafulven angreifende DIBALH-Molekül verliert während der Reaktion eine *Iso*-butyl-Gruppe, wie dieser Verlust abläuft konnte bis jetzt nicht geklärt werden. Ebenfalls bleibt zu klären, ob die *Iso*-butyl-Gruppe als *Iso*-buten oder *Iso*-butan abgespalten wird. Für die Abspaltung als *Iso*-buten spricht, dass das freiwerdende H-Atom verbrückend in den zentralen Sechsring eingebaut werden könnte, so dass die Wasserstoffbilanz der Reaktion ausgeglichen wäre. Da DIBALH bei dieser Reaktion in einem Überschuss eingesetzt wurde, ist es aber auch möglich, dass das dritte verbrückende Wasserstoffatom aus dem überschüssigen DIBALH stammt und auch die *Iso*-butyl-Gruppe mit DIBALH zu *Iso*-butan hydriert wurde.

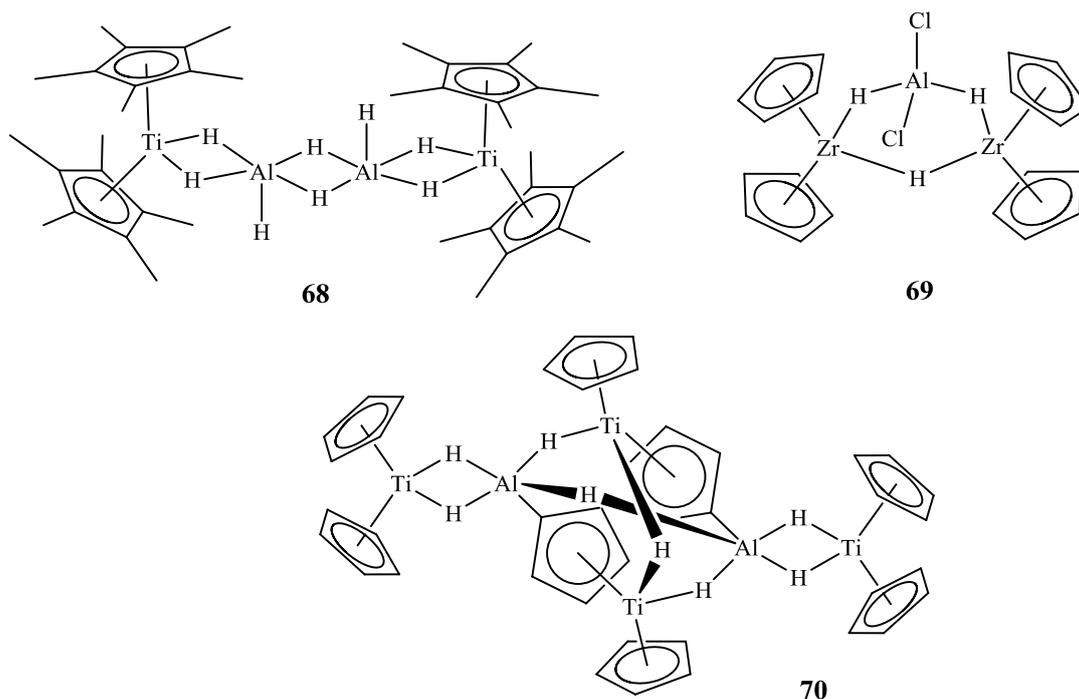


Abbildung 3-42: Strukturbeispiele für Alumohydride: $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{AlH}_2(\mu\text{-H})_2]^{[139]}$ (**68**), $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-H})\text{AlCl}_2]^{[140]}$ (**69**) und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(\mu\text{-H})(\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\text{Cp})(\mu\text{-H})_2]^{[141]}$ (**70**).

Cyclopentadienyltitan- und -zirkoniumalumohydride spielen eine große Rolle in vielen katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.^[142] ^[143] $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2]_2\text{AlX}$ ($\text{X} = \text{H}$, Halogenid, Alkyl, BH_4) zeigt zum Beispiel eine hohe Aktivität in der Olefinhydrierung.^[140] Reines $\text{Cp}_2\text{TiAlH}_4$ ist allerdings instabil, von seinen Solvaten und den polynuklearen Zersetzungsprodukten sind aber vielfältige Strukturen bekannt (Beispiele s. **Abbildung 3-42**, Verbindungen **68** und **70**).^[144] Das am häufigsten auftretende Strukturmotiv in Titanalumohydriden ist ein Vierring, in dem ein Titan- und ein Aluminiumzentrum über zwei Wasserstoffatome miteinander verbrückt sind. In Verbindung **68** von *BEL'SKII et al.* sind zwei solcher Ringe über zwei weitere Al–H–Brücken miteinander verknüpft. Die Aluminiumatome liegen dadurch in einer stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Geometrie vor.^[139] Die Bindungslängen der Ti–H–Al-Einheiten sind trotz der unterschiedlichen Strukturgeometrie mit den in **67** gefundenen vergleichbar, die Ti–H-Bindungen sind mit 1.92(1) bzw. 1.86(1) Å (**67**: 1.827(3) und 1.916(3) Å) etwas länger, die Al–H-Bindungen liegen mit 1.63(1) und 1.70(1) Å (**67**: 1.609(3) bis 1.700(3) Å) im gleichen Bereich.^[139] Die H–Ti–H- ($72.6(1)^\circ$), H–Al–H- ($84.5(1)^\circ$) und Al–H–Ti-Winkel ($101.1(1)/101.3(1)^\circ$) sind im Vierring in **68**^[139] erwartungsgemäß deutlich kleiner als in der Sechsring-Struktur in **67**.

Ein TiAl_2H_3 -Ring wie in **67** ist beim Titan bisher unbekannt, in **70** ist aber eine komplexe Ringstruktur mit zwei Aluminium- und zwei Titanzentren zu finden, die über verbrückende Wasserstoffatome einen Achtring ausbilden. Zusätzlich sind jeweils ein Titan- und ein Aluminiumatom über einen $\eta^1:\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienylring verbunden, wodurch die Al-Atome fünffach koordiniert vorliegen.^[141] Die Ti–H-Bindungen betragen in **70** durchschnittlich 1.80(8) Å, entsprechen also den in **67** gefundenen Ti–H-Bindungslängen (1.827(3) und 1.916(3) Å), die Al–H-Bindungen sind in **70** mit gemittelt 1.70(7) Å länger als in **67** (Mittel: 1,66 Å).^[141] Die H–Ti–H- und H–Al–H-Winkel im beschriebenen Achtring weisen mit **67** vergleichbare Winkelgrößen auf (88(3)/ 84(3)° bzw. 91(4)/ 95(3)° (c) zu 83.2(1)° bzw. 98.7(1)/ 100.5(1)°).^[141]

Von *SIZOV* konnte 2001 die trinukleare Verbindung **69** mit einem Aluminium- und zwei Zirkoniumzentren synthetisiert werden, bei der wie in **67** die drei Metallatome über Wasserstoffatome zu einem Sechsring verbrückt sind.^[140] Im Gegensatz zu den Titanverbindungen **68** und **70** ist in **69** das Aluminiumatom wie in **67** nur von vier Liganden umgeben. Die Verbindung weist zwei sehr unterschiedliche Al–H-Bindungen von 1.67(1) und 1.90(1) Å auf.^[140] Der H–Al–H-Winkel ist mit 146.4°^[140] deutlich größer als die zwei in **67** gefundenen (98.7(1)/ 100.5(1)°) und auch größer, als der größte im Sechsring von **67** auftretende Winkel (Ti1–H1–Al2: 140.1(3)°).

Bei der Reaktion von **1** mit DIBALH wird der koordinierte N_2 -Ligand freigesetzt und nimmt nicht an der Reaktion teil. Eine erfolgreiche Funktionalisierung des N_2 -Liganden durch DIBALH konnte *FRYZUK* im N_2 -*side-on end-on*-Tantalokomplex **18** erhalten (s. **Abbildung 3-43**).^[77]

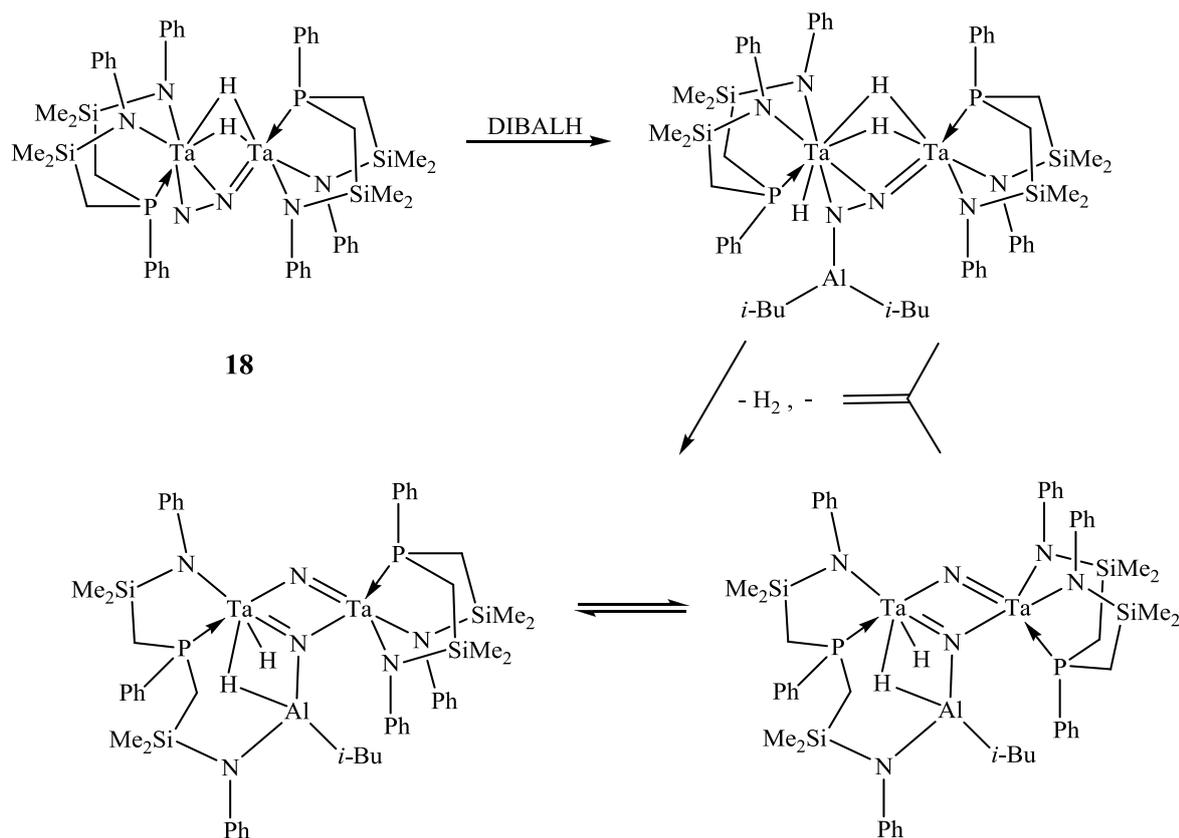


Abbildung 3-43: Reaktion von **18** mit DIBALH unter Funktionalisierung des koordinierten N₂-Liganden.^[77]

Die Reaktion von **18** mit DIBALH führt dort zunächst zur Al-H-Addition an die TaN₂-Einheit, die entstehende Verbindung ist allerdings instabil und lagert sich unter Migration eines [NPN]-Liganden unter Abspaltung von H₂ und eines *iso*-Buten-Moleküls zu zwei Diastereomeren um. Dabei wird zusätzlich die N-N-Bindung gebrochen.

3.2.4 Umsetzung mit Trimethylgallium

In der Dissertation von *DIEKMANN* aus dem Arbeitskreis *BECKHAUS* wurde bereits die Reaktion des Bis(pentafulven)komplexes **57** und der Cp*-N₂-Komplexe **1** und **2** mit Trimethylaluminium untersucht.^[145] Die N₂-Komplexe reagierten dabei mit der Lewis-Säure unter Bildung eines zwitterionischen Produktes mit verbrückenden Methylgruppen (s. **Abbildung 3-44**).

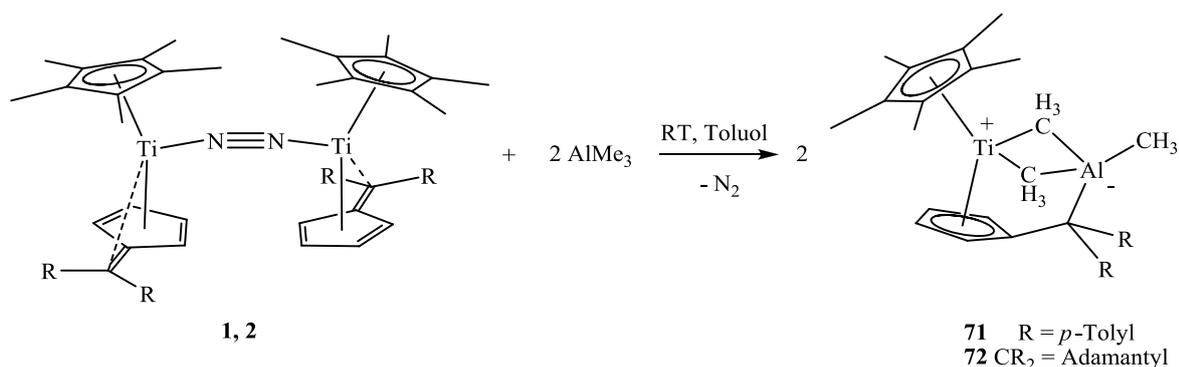


Abbildung 3-44: Umsetzung der N_2 -Titan Komplexe **1** und **2** mit AlMe_3 von *DIEKMANN*.^[145]

In Analogie dieser Reaktion sollte nun die Umsetzung der N_2 -Komplexe **1** und **2** mit dem schwereren Homologen Trimethylgallium untersucht werden.

Die Umsetzung des adamantylsubstituierten N_2 -Komplexes **2** mit zwei Äquivalenten Trimethylgallium in Toluol unter Schutzgasatmosphäre führt bei Raumtemperatur zur Bildung einer braunen Lösung, aus der nach einigen Tagen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ grünbraune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in 40% Ausbeute isoliert werden können. Der N_2 -Komplex reagiert dabei unter Verlust des koordinierten N_2 -Liganden unter Ausbildung des zwitterionischen, heterodinuklearen Komplexes **73**.

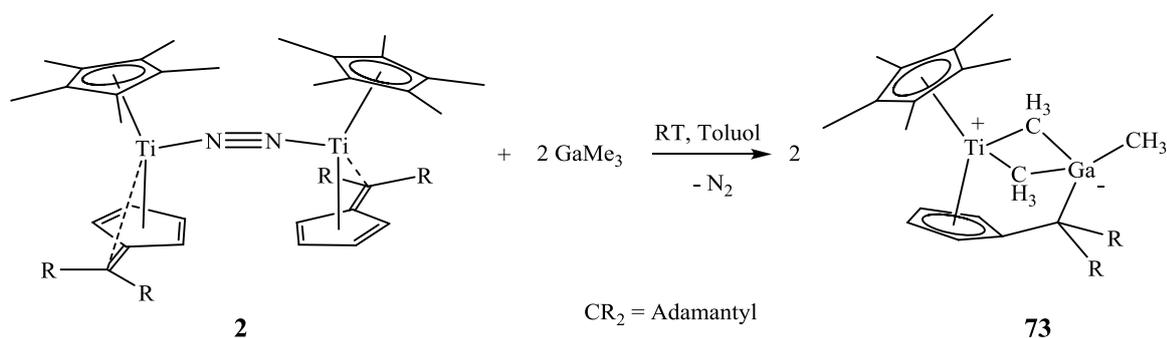


Abbildung 3-45: Darstellung von **73** durch Reaktion von **2** mit GaMe_3 .

Das Titanatom liegt in diesem in der Oxidationsstufe +3 vor, die negative Ladung ist am Galliumatom lokalisiert. Das Titan- und das Galliumatom sind durch zwei Methylbrücken miteinander verknüpft. Die Verbrückung kann als $2e,3z$ -Bindung beschrieben werden, **73** liegt also als 17 Elektronen-Komplex vor. Das lewis-saure Galliumatom greift außerdem das nucleophile exocyclische Kohlenstoffatom des Pentafulven-Liganden an. Die Molekülstruktur von **73** ist in **Abbildung 3-46** gezeigt. Die Verbindung ist isotyp zu der von *DIEKMANN* im Arbeitskreis *BECKHAUS* synthetisierten Aluminium-Verbindung **72**, die durch die Umsetzung des N_2 -Komplexes **2** mit Trimethylaluminium erhalten werden konnte (s. **Abbildung 3-44**).^[145] Bei der Umsetzung des substituierten N_2 -Komplexes **1** mit Di(*p*-

tolyl)pentafulvenliganden mit GaMe₃ konnte im Gegensatz zur bekannten Reaktion mit AlMe₃ kein entsprechendes heterobimetallisches Produkt isoliert werden, obwohl eine Farbänderung der Reaktionslösung beobachtet werden konnte.

Die luftempfindliche Verbindung **73** ist gut löslich in allen aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln und zersetzt sich bei 170 °C. Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) ist bei m/z = 497 mit sehr geringer Intensität von 4% das [M]⁺-Signal detektierbar, den Basispeak bildet bei m/z = 396 das [M-GaMe₂]⁺-Fragment. In den NMR-Spektren zeigt **73** ein paramagnetisches Verhalten.

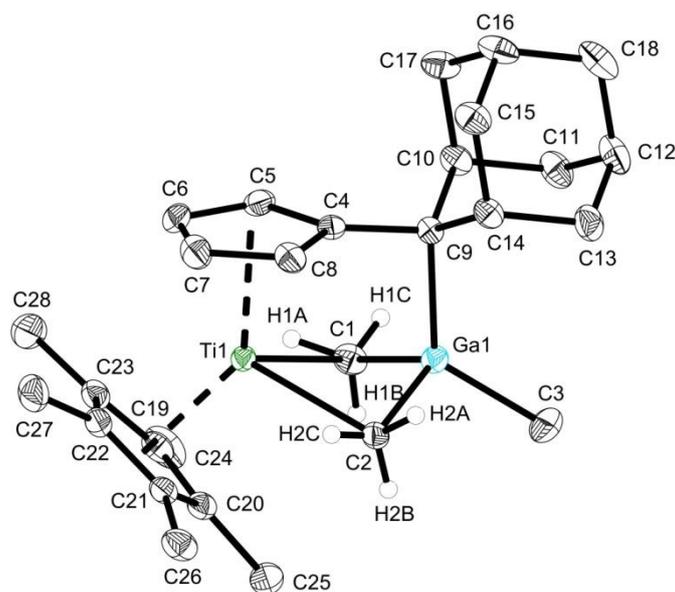


Abbildung 3-46: Molekülstruktur von **73** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, nur frei verfeinerte H-Atome sind gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.087, Ti1–Ct2 2.057, Ti1…Ga1 2.8851(3), Ti1–C1 2.603(2), Ti1–C2 2.533(2), Ga1–C1 2.056(2), Ga1–C2 2.098(1), Ga1–C3 1.987(2), Ga1–C9 2.043(2), C4–C9 1.507(2), C1–H1A 0.930(2), C1–H1B 0.919(2), C1–H1C 0.951(2), C2–H2A 0.951(2), C2–H2B 0.855(2), C2–H2C 0.705(2), Ct1–Ti1–Ct2 137.2, C1–Ti1–C2 82.03(5), C1–Ga1–C2 108.48(6), Ti1–C1–Ga1 75.50(5), Ti1–C2–Ga1 76.44(5) (Ct1 = Schwerpunkt C19–C23, Ct2 = Schwerpunkt C4–C8).

73 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Die H-Atome der verbrückenden Methyl-Gruppen konnten lokalisiert und frei verfeinert werden. Die Struktur liegt isotyp zur Al-Verbindung **72** vor, in **Tabelle 3-11** sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **72** und **73** einander gegenübergestellt. Die strukturellen Parameter unterscheiden sich nur geringfügig durch die Größe des eingesetzten Heteroatoms und die daraus resultierenden Bindungslängenvergrößerungen.

Tabelle 3-11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **73** und **72** (Die Bezeichnung der Atome in **72** entspricht der in **73**.^[a] M = Ga (**73**) oder Al (**72**).)

| | 73 | 72 ^[145] |
|--------------------------|-----------|----------------------------|
| Ti1...M1 ^[a] | 2.885 | 2.841 |
| Ti1–C1 | 2.603(2) | 2.545(2) |
| Ti1–C2 | 2.533(2) | 2.507(2) |
| M1–C1 ^[a] | 2.056(2) | 2.029(2) |
| M1–C2 ^[a] | 2.098(2) | 2.048(2) |
| M1–C3 ^[a] | 1.987(2) | 1.971(2) |
| M1–C4 ^[a] | 2.043(2) | 2.030(2) |
| C4–C9 | 1.507(2) | 1.506(3) |
| C1–Ti1–C2 | 82.03(5) | 82.2(3) |
| C1–M1–C2 ^[a] | 108.48(7) | 108.7(3) |
| Ti1–C1–M1 ^[a] | 75.50(5) | 75.86(7) |
| Ti1–C2–M1 ^[a] | 76.44(5) | 76.43(7) |
| Ti1–Ct1 | 2.087 | 2.082 |
| Ti1–Ct2 | 2.057 | 2.059 |
| Ct1–Ti1–Ct2 | 137.2 | 137.5 |

Das Titanatom ist in **73** stark verzerrt tetraedrisch von den beiden Cyclopentadienylringen und den verbrückenden Methylgruppen umgeben. Auch das Galliumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Abweichung von der idealen Tetraederstruktur resultiert vermutlich vom Einbau in den Metallacyclus. Die stärkste Verzerrung findet sich beim Winkel zwischen C_{exo}-, Ga-Atom und der terminalen Methylgruppe (C9–Ga1–C3) mit 125.07(7)° (**72** 124.42(9)°).^[145] Die ehemalige Doppelbindung C_{exo}–C_{ipso} (**2** 1.441(6) / 1.427(8) Å)^[8] des Pentafulvenliganden wird durch den Angriff des Gallium-Atoms zu einer sp²-sp³-Einfachbindung mit einer C–C-Bindungslänge von 1.507(2) Å (**72** 1.506(3) Å).^[145] Der Fünfring des Pentafulvens liegt nun als aromatisches System vor. Der Adamantylrest weist nach oben von dem Molekül weg.

Die Ga(CH₃)₃-Einheit koordiniert μ₂-verbrückend in einem η²-Modus an das Titanzentrum. Die dadurch entstehende [Ti(μ₂-CH₃)₂Ga]-Einheit weicht mit einem Diederwinkel Ti1–C1–Ga1–C2 von 35.4° (**72** 35.6°)^[145] deutlich von der Planarität ab, hervorgerufen durch die vorliegende sp³-Hybridisierung der verbrückenden Kohlenstoffatome. Die Bindungen zwischen den verbrückenden CH₃-Gruppen und dem Gallium-Atom sind mit 2.056(2) Å

(Ga1–C1) und 2.098(2) Å (Ga1–C2) signifikant länger als die C–Ga-Bindung zur terminalen CH₃-Gruppe mit 1.987(2) Å (Ga1–C3) und wie erwartet auch länger als die entsprechenden C–Al-Bindungen in **72** (2.048(2) / 2.029(2) Å zu 1.971(2) Å).^[145] Auch die neugebildete Ga–C-Bindung zum ehemaligen Pentafulvenliganden (Ga1–C9) ist mit einer Bindungslänge von 2.043(2) Å verlängert. Literaturwerte für die Ga–C-Bindung von kristallinem unkoordiniertem Trimethylgallium liegen zwischen 1,956(3) Å und 1,968(3) Å.^[146] Im Vergleich zum AlMe₃, das im Festkörper dimer mit einer vergleichbaren, aber planaren [Ti(μ₂-CH₃)₂Al]-Einheit vorliegt,^[147] ist von GaMe₃ im Festkörper nur das Monomer bzw. ein Pseudo-Polymer bekannt.^[146]

Die [Ti(μ₂-CH₃)₂Ga]-Einheit ist nicht symmetrisch aufgebaut, die beiden Ga–C- und Ti–C-Bindungen unterscheiden sich untereinander deutlich, dabei korrespondiert die längere Ga–C-Bindung (Ga1–C2 2.098(2) Å) mit der kürzeren Ti–C-Bindung (Ti1–C2 2.533(2) Å) und umgekehrt (Ga1–C1 2.056(2) / Ti1–C1 2.603(2) Å). Die Ti–μ₂-CH₃–Ga-Winkel sind mit 75.50(5)° (Ti1–C1–Ga1) und 76.44(5)° (Ti1–C2–Ga1) wie in der Al-Verbindung **72** (75.86(7) / 76.43(7)°)^[145] relativ spitz.

Die selten auftretenden Ti–μ₂-CH₃-Bindungen sind mit 2.603(2) Å und 2.533(2) Å sehr lang und deutlich länger als die Bindungen der analogen Aluminiumverbindung (**72** 2.5454(2) / 2.507(2) Å).^[145] Im Gegensatz zum Tebbe-Reagenz^[148] **74** bei dem intermediär durch C–H-Aktivierung von AlMe₃ eine verbrückende Methylengruppe gebildet wird (s. **Abbildung 3-47**), bleiben bei der Reaktion der N₂-Komplexe **1** und **2** mit AlMe₃ bzw. GaMe₃ die Methylgruppen erhalten.

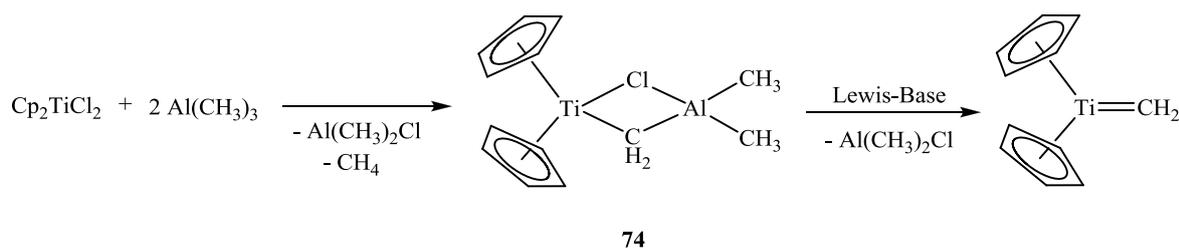


Abbildung 3-47: Tebbe-Reagenz: Bildung des intermediären verbrückten Titan-Aluminium-Komplex **74** und der reaktiven Titan-Alkyliden-Spezies.^[149]

Einige Beispiele für literaturbekannte Verbindungen mit η²,μ₂-CH₃-Gruppen sind in **Abbildung 3-48** abgebildet. Auch in dem mit **73** und **72** vergleichbaren AlMe₃-Addukt eines Imido-Titan(IV)kations **75** und dem Titan-Rhodiumkomplex **76** sind die Ti–μ₂-CH₃-Abstände mit 2.344(2), bzw. 2.335(2) Å (**75**)^[150] und 2.294(6) Å (**76**)^[151] deutlich kürzer.

Gegenüber terminalen Ti–CH₃-Bindungen, wie sie zum Beispiel in Cp₂TiMe₂ (**79**) (2.170(2)/2.181(2) Å)^[152] oder dem Dimethylderivat des Bis(adamantylpentafulven)-Komplexes **80** (2.1580(19) / 2.1625(19) Å)^[145] (s. **Abbildung 3-49**) auftreten, sind die Ti–C-Bindungen in **73** um beachtliche 0.4 Å verlängert.

In der Literatur ist bis jetzt noch kein Beispiel mit μ₂-CH₃-verknüpftem Gallium in Titan-Komplexen bekannt. Die η²,μ₂-CH₃-Gruppe kann jedoch in GaMe₃-Addukten der Seltenerdmetalle Ln(GaMe₄)₃ (Ln = Lu^[153], Ln = La, Y^[154]) (**77**) und bei der 2009 von *DIETRICH et al.* vorgestellten Tetramethylgallat-Koordination **78** in Halbsandwich- und Metallocenkomplexen von Seltenerdmetallen gefunden werden^[154] (s. **Abbildung 2-1**). Die in **77** und **78** gefundenen Ga–C-Bindungslängen der μ₂-CH₃-Gruppen sind mit 2.109(2) – 2.124(2) Å (**77**)^[153] und 2.083(5), 2.082(5) Å (**78**)^[154] etwas länger als die in **73** gefundenen Werte von 2.056(2) und 2.098(2) Å. Auch in **77** (Mittel: 1.98 Å)^[153] und **78** (1.997(5), 1.998(5) Å)^[154] weisen die terminalen Methylgruppen deutlich kürzere Ga–C-Bindungen auf (**73**: 1.987(2) Å).

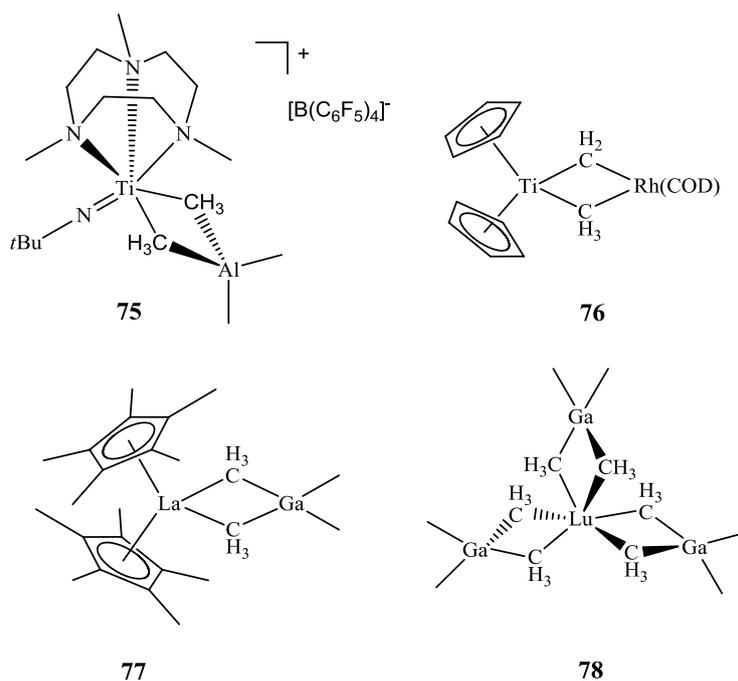


Abbildung 3-48: Literaturbekannte Metall-Komplexe mit μ₂-CH₃-Gruppen (**75**^[150], **76**^[151], **77**^[154], **78**^[153]).

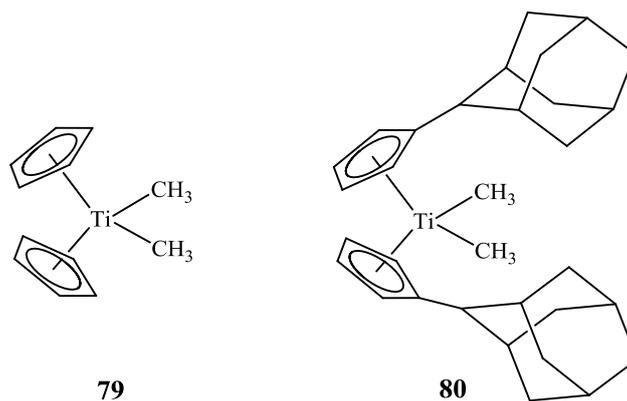


Abbildung 3-49: Titan-Komplexe **79**^[152] und **80**^[145] mit terminalen CH₃-Gruppen.

Das Vorliegen von agostischen Wechselwirkungen des Titanatoms mit den H-Atomen der verbrückenden Methylgruppen, wie sie für **75** (Ti–H: 2.17(3) / 2.17(3) Å) und **76** (Ti–H: 2.02(5) Å) beschrieben werden, kann in **73** nicht ausgeschlossen werden, da in der Molekülstruktur jeweils ein H-Atom der verbrückenden Methylgruppe in Richtung Metallzentrum ausgerichtet ist. Die kürzesten Ti–H-Abstände in **73** betragen allerdings 2.21(2) (Ti1–H2C) und 2.28(2) Å (Ti1–H1A) und sind damit deutlich länger als die in **75** und **76** beobachteten Werte. Innerhalb der C–H-Abstände der Methylgruppen sind außerdem keine signifikanten Längenunterschiede zu beobachten.

3.2.5 Umsetzung mit Trimethylsilylazid

Ein wichtiges Ziel der N₂-Funktionalisierung in Übergangsmetallkomplexen ist die Spaltung der N–N-Doppelbindung unter Bildung eines Nitrid- oder Imido-Komplexes.^[155, 156] Imido-Komplexe der 4. Nebengruppe finden unter anderem Anwendung bei der katalytischen Hydroaminierung von Alkinen^[157, 158] und der Synthese von verschiedenen N-Heterocyclen.^[159, 160]

Deshalb sollte in dieser Arbeit versucht werden, aus dem N₂-Komplex **1** mit Hilfe von Trimethylsilylazid unter Abspaltung von N₂ eine Imidospezies [L₂Ti=NSiMe₃] zu generieren. Die Umsetzung des Cp*-Komplexes **1** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylazid führt unter Gasentwicklung zur Bildung einer rotbraunen Lösung, aus der bei -20 °C feine nadelförmige, rote Kristalle in 41% kristalliner Ausbeute isoliert werden können. Durch Umkristallisation aus Benzol konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden, die eine Identifizierung des Reaktionsproduktes **81** als das Ergebnis einer scheinbaren Spaltung und Funktionalisierung des N₂-Liganden ermöglichten. Die erhaltene Molekülstruktur ist in

Abbildung 3-51 zeigt. Der Pentafulvenligand wird bei der Reaktion abgespalten und konnte unverändert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

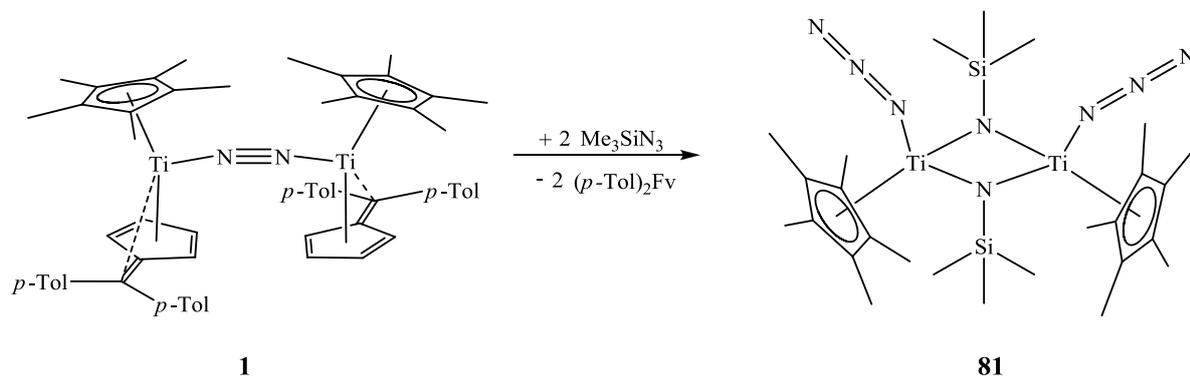


Abbildung 3-50: Darstellung von **81** durch Reaktion von **1** mit Trimethylsilylazid.

81 ist empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser und schmilzt bereits bei $70\text{ }^\circ\text{C}$. Im EI-Massenspektrum (70 eV) konnte das Auftreten des Molekül-Peaks $[\text{M}]^+$ bei $m/z = 624$ nachgewiesen werden. Basispeak ist das durch Abspaltung eines Cp^* -Liganden entstehende Fragment $[\text{M-Cp}^*]^+$ bei $m/z = 489$. Die Abspaltung des zweiten Cp^* -Liganden zum Fragment $[\text{M-2Cp}^*]^+$ bei $m/z = 356$ kann ebenfalls beobachtet werden. **81** ist gut löslich in allen aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, eine NMR-spektroskopische Untersuchung ist nicht möglich, da **81** paramagnetisches Verhalten zeigt.

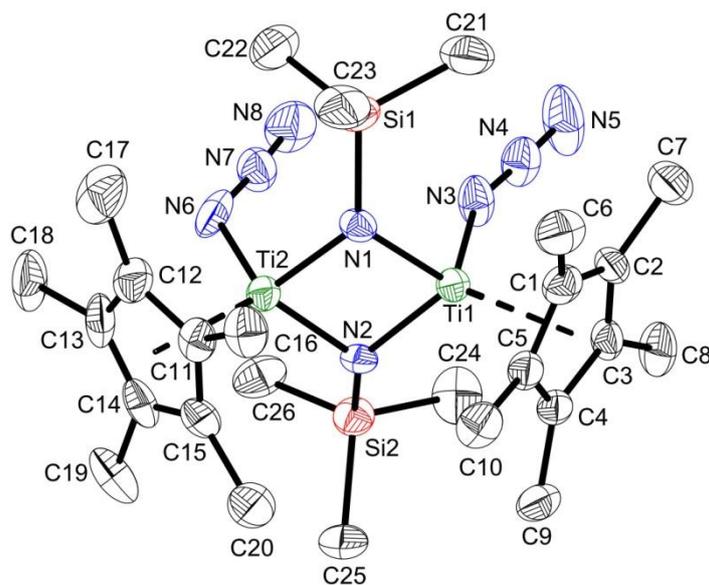


Abbildung 3-51: Molekülstruktur von **81** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, ohne Lösungsmittelmoleküle, nur ein unabhängiges Molekül gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.087, Ti2–Ct2 2.102, Ti1–N1 1.925(9), Ti1–N2 1.921(9), Ti1–N3 1.963(10), Ti2–N1 1.921(9), Ti2–N2 1.928(9), Ti2–N6 1.977(11), Si1–N1 1.767(9), Si2–N2 1.770(9), Ti1...Ti2 2.811(3), N3–N4 1.164(14), N4–N5 1.164(15), N6–N7 1.234(15), N7–N8 1.135(15), Ti1–N1–Ti2 93.9(4), Ti1–N2–Ti2 93.8(4), Ti1–N1–Si1 127.1(5), Ti1–N2–Si2 130.2(5), Ti2–N1–Si1 130.4(5), Ti2–N2–Si2 127.6(5), Ti1–N3–N4 155.5(9), Ti2–N6–N7 127.5(8), N3–N4–N5 177.8(14), N6–N7–N8 175.0(12) (Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C11–C15).

81 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Formeleinheiten und einem Molekül Benzol pro Elementarzelle. Obwohl bei **81** zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen, ist in nur ein Molekül abgebildet. Die Strukturdaten gleichen sich soweit, dass in der Diskussion lediglich die Werte für ein Molekül (Ti1, Ti2) verwendet werden.

Die beiden Titanzentren der dinuklearen Struktur von **81** sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, die größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel tritt durch die Bildung des zentralen Ti_2N_2 -Quadrates bei den N1–Ti1–N2- ($86.1(4)^\circ$) bzw. N1–Ti2–N2-Winkeln ($86.0(4)^\circ$) auf. Die Ti–N-Bindungslängen im zentralen Ti_2N_2 -Quadrat weichen nur geringfügig voneinander ab, mit durchschnittlich 1.924 Å sind die Ti–N-Bindungen etwas kürzer als die Ti–N-Bindungen zu den Azid-Gruppen (1.962(10) und 1.977(11) Å). Die letzteren entsprechen den in den Titan-Pentafulven- N_2 -Komplexen **48** und **50** gefundenen Ti–N-Bindungslängen von 2 Å und sind etwas kürzer als die Ti–N-Bindungen im Diazido-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-Titan-Komplex von *MAXFIELD* (2.025 Å).^[161] Die N–Ti–N-Winkel

im Quadrat (86.1(4) und 86.0(4)°) sind etwas kleiner als die Ti–N–Ti-Winkel (93.9(4) und 93.8(4)°).

An die beiden N-Atome im Ti₂N₂-Quadrat ist jeweils eine Trimethylsilylgruppe gebunden. Die N–Si-Bindung entspricht mit 1.767(9) und 1.770(9) Å einer N–Si-Einfachbindung (Literaturwert: 1.80 Å).^[95] Die Azid-Einheiten an den Titanatomen liegen praktisch linear vor (N–N–N: 177.8(14) und 175.0(12)°), die N–N–Ti-Winkel weisen mit 155.5(9)° (Ti1) und 127.5(8)° (Ti2) einen deutlichen Unterschied auf.

Die Umsetzung von **1** führt nicht wie erwartet zur Bildung einer Imidospezies [L₂Ti=NSiMe₃]. Die erhaltene Struktur von **81** wirft die Frage auf, ob der Komplex durch Spaltung und Funktionalisierung des N₂-Liganden durch Übertragung der Trimethylsilylgruppe des Trimethylsilylazids auf jeweils ein Stickstoffatom entstanden ist (Weg A) oder ob die in **81** gefundenen verbrückenden Me₃SiN-Einheiten aus dem eingesetzten Azid stammen und der im Edukt gebundene N₂-Ligand freigesetzt wurde (Weg B).

Die bei der Reaktion eingesetzte Stöchiometrie spricht nicht gegen eine Funktionalisierung des N₂-Liganden (Weg A). Die eingesetzten zwei Äquivalente Trimethylsilylazid übertragen jeweils ihre Trimethylsilylgruppe auf den N₂-Liganden, die zwei zurückbleibenden N₃-Gruppen koordinieren an jeweils ein Titanatom.

Bei Freisetzung des N₂-Liganden von **1** und Einbau von Me₃SiN-Einheiten des Azids (Weg B) ist der Verbrauch von vier Äquivalenten Trimethylsilylazid nötig. Von zwei Äquivalenten wird die Me₃SiN-Einheit in den neuentstehenden Komplex eingebaut, die anderen zwei Äquivalente Trimethylsilylazid spalten die Trimethylsilylgruppe ab und koordinieren als N₃-Gruppe an jeweils ein Titanatom. Insgesamt werden bei dieser Betrachtung drei Äquivalente N₂ freigesetzt. Bei der eingesetzten Reaktionsstöchiometrie sollte bei Verfolgung dieses Reaktionsweges nur die Hälfte des eingesetzten N₂-Komplexes **1** reagieren.

Die isolierte Ausbeute von **81** ist mit 41% relativ gering, es handelt sich dabei aber um die kristalline Ausbeute, die generell unterhalb der realen liegt. Gegen Weg B spricht, dass bei der Durchführung der Reaktion keine Gasentwicklung beobachtet werden konnte und im ¹H-NMR der Reaktionslösung keine Signale des N₂-Komplexes **1** gefunden wurden.

Generell ist die Übertragung einer Silangruppe auf einen stark aktivierten, koordinierten N₂-Liganden nicht unbekannt, so konnte *FRYZUK* bei der Reaktion eines Zirkonium-^[67] und eines Tantal-N₂-Komplexes^[75, 162] mit primären, bzw. primären und sekundären Silanen eine Funktionalisierung des N₂-Liganden beobachten. Der N₂-*side-on*-Zirkoniumkomplex **26**

reagiert mit BuSiH_3 unter Addition des Silans an ein Stickstoffatom des koordinierten N_2 -Liganden (s. **Abbildung 3-52**).

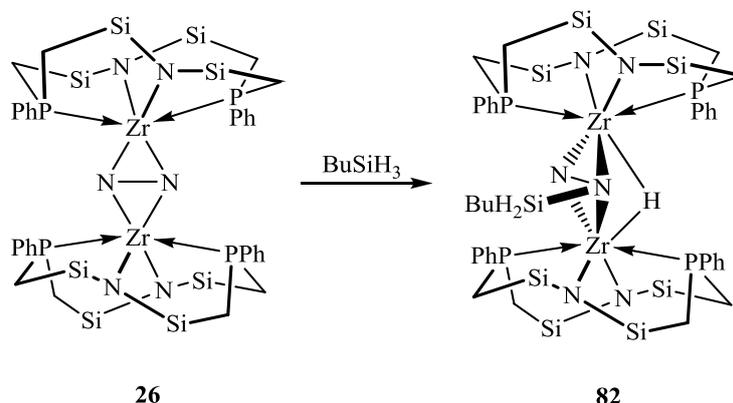


Abbildung 3-52: Reaktion von $[(\text{P}_2\text{N}_2)\text{Zr}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ (**26**) mit BuSiH_3 . $(\text{P}_2\text{N}_2) = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$, in der Abbildung wurden je zwei Methylgruppen am Si der Übersichtlichkeit halber weggelassen.^[67]

Durch Hydrosilylierung des Ta-Komplexes **18** mit *side-on end-on* koordiniertem N_2 -Liganden konnte unter anderem mit BuSiH_3 sogar die Funktionalisierung beider Stickstoffatome des N_2 -Liganden und der Bruch der N-N -Bindung erreicht werden (s. **Abbildung 3-53**).

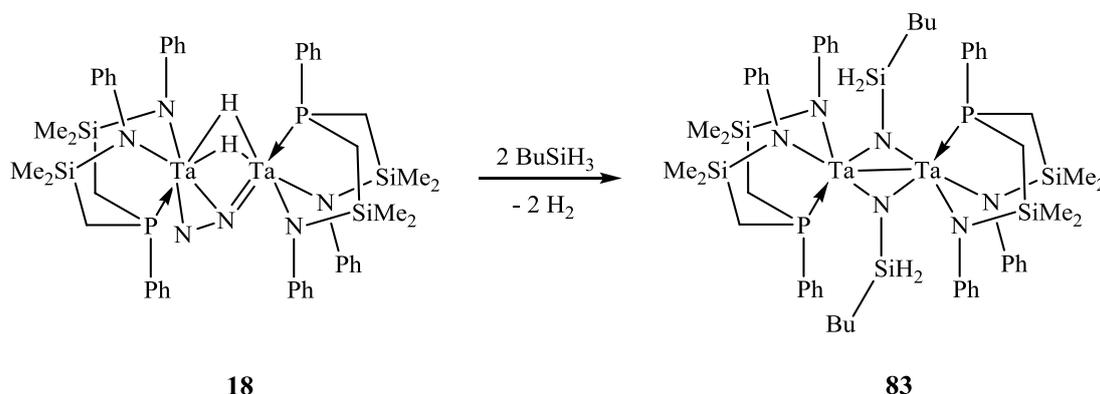


Abbildung 3-53: Funktionalisierung des N_2 -Liganden mit BuSiH_3 im Ta-Komplex **18**.^[162]

Ebenfalls konnte kürzlich die Reduktion von Trimethylsilylazid zu einem Amid-Liganden mit Übertragung einer zweiten Trimethylsilylgruppe auf die Me_3SiN -Einheit in einem N_2 -Yttriumkomplex **84** beobachtet werden (s. **Abbildung 3-54**). Der im Edukt vorliegende N_2 -Ligand nimmt hier aber nicht an der Reaktion teil, sondern wird freigesetzt.^[163]

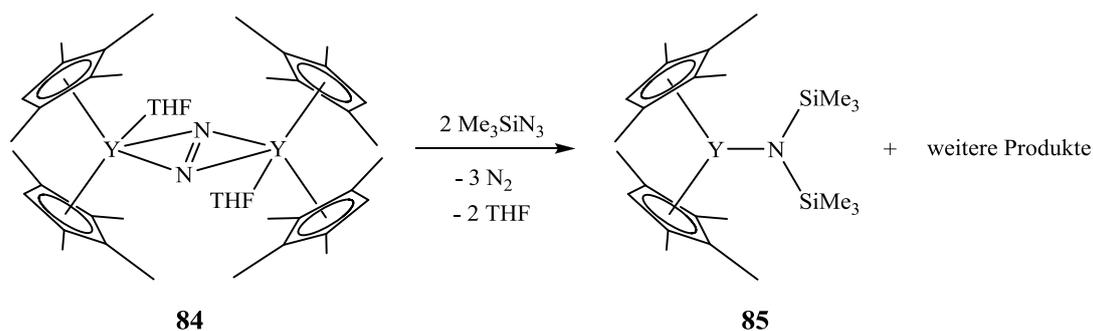


Abbildung 3-54: Reduktion von Me_3SiN_3 zu $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]^-$.^[163]

Ähnliche Transformationen mit Übertragung einer zweiten SiMe_3 -Gruppe auf das N-Atom sind auch bei der Reaktion von $\text{U}(\text{NN}^{\prime 4})$ ^[164] und $[\{(\text{Et}_8\text{-calix}[4]\text{tetrapyrrol})\text{Th}\}\{\text{K}(\text{DME})\}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)][\text{Li}(\text{DME})_3]$ ^[165] mit Me_3SiN_3 bekannt. Die Reaktion läuft vermutlich über eine 2-Elektronen-Reduktion des Azids zu einer $(=\text{NSiMe}_3)^{2-}$ -Zwischenstufe, die dann nach Übertragung einer SiMe_3 -Gruppe durch ein zweites Äquivalent Me_3SiN_3 den $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ -Liganden bildet.

Bei Titan-Komplexen konnte ein entsprechendes Reaktionsverhalten bis jetzt noch nicht beobachtet werden.

Letztlich ist es anhand der bisher erhaltenen Daten nicht möglich den genauen Reaktionsverlauf der Bildung von **81** zu bestimmen. Da **81** im NMR paramagnetisches Verhalten zeigt, konnte leider keine Überprüfung des Reaktionsweges durch Einsatz von isotoopenmarkierten Verbindungen (z. B. des $^{15}\text{N}_2$ -Komplexes) durchgeführt werden. Die bisher genannten Argumente sprechen für eine erfolgreiche Funktionalisierung des N_2 -Liganden, es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass **81** das Produkt einer Additionsreaktion mit Trimethylsilylazid unter Freisetzung des koordinierten N_2 -Liganden ist.

⁴ $\text{NN}^{\prime 4} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_2\text{-}t\text{-Bu})_3$

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die in **Abbildung 4-1** schematisch gezeigten Untersuchungen zur Synthese und Funktionalisierung von N_2 -Komplexen des Titans ausgeführt werden.

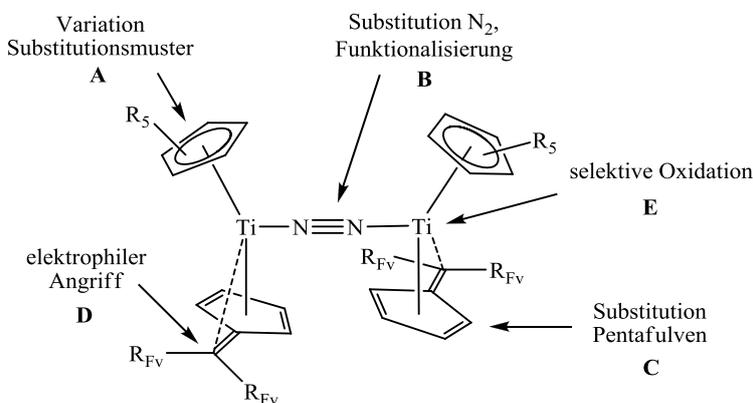


Abbildung 4-1: Übersicht der in dieser Arbeit geplanten Reaktionen.

In diesem Zusammenhang konnten durch Variation des Substitutionsmusters am Cyclopentadienylliganden (**Abbildung 4-1: A**) die drei neuen N_2 -Komplexe **48**, **49** und **50** erhalten und vollständig charakterisiert werden. Zwei weitere instabile N_2 -Komplexe konnten als die analogen N_2 -Komplexe **51** und **54** identifiziert werden.

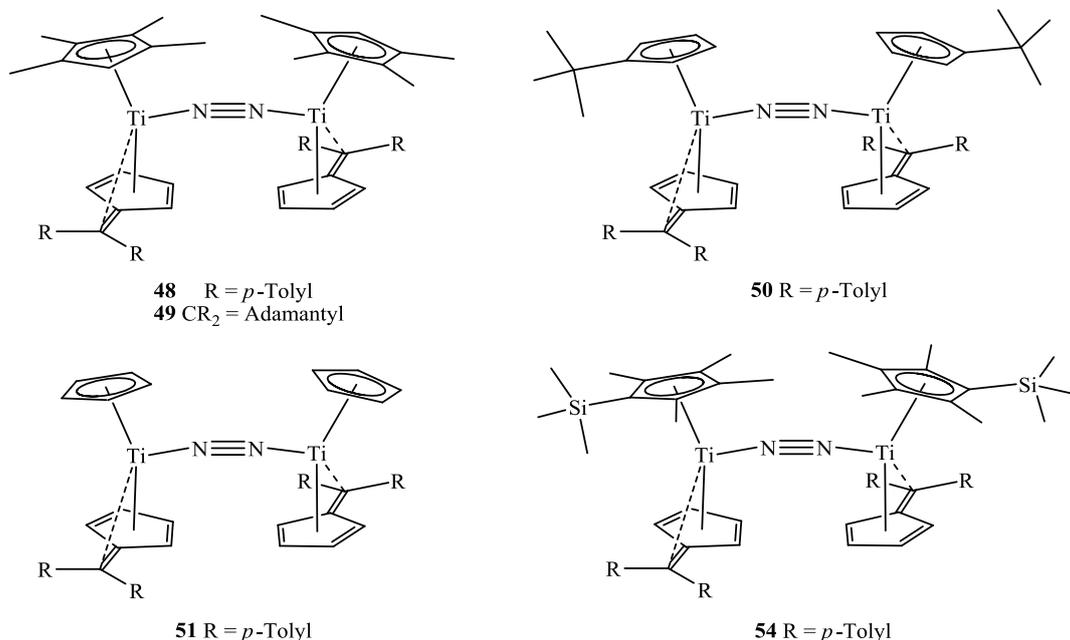


Abbildung 4-2: In dieser Arbeit synthetisierte N_2 -Komplexe **48**, **49**, **50**, **51** und **54**.

In **48**, **49** und **50** liegt der N_2 -Ligand moderat aktiviert mit N–N-Bindungslängen von 1.162(3) Å (**50**), 1.167(3) Å (**49**) und 1.172(2) Å (**48**) in der *end-on*-Koordination vor. Eine Analyse

der N–N-Streckschwingungsfrequenz durch Raman-Spektroskopie bestätigt die schwache bis mäßige Aktivierung des N₂-Liganden in den Komplexen **48**, **49** und **50**, sowie den instabileren Komplexen **51** und **54**.

Durch Umlagerung des bereits von *SCHERER* synthetisierten Cp*-Komplexes **1** konnte außerdem der neue N₂-Komplex **55** erhalten werden, in dem durch eine C,H-Aktivierung das Titanzentrum mit einem *p*-Tolyling des Pentafulvenliganden verknüpft wurde. Auch in diesem Komplex liegt der N₂-Ligand schwach aktiviert mit einer gegenüber dem Ausgangskomplex **1** (1.160(3) Å)^[8] verkürzten N–N-Bindung von 1.157(4) Å vor.

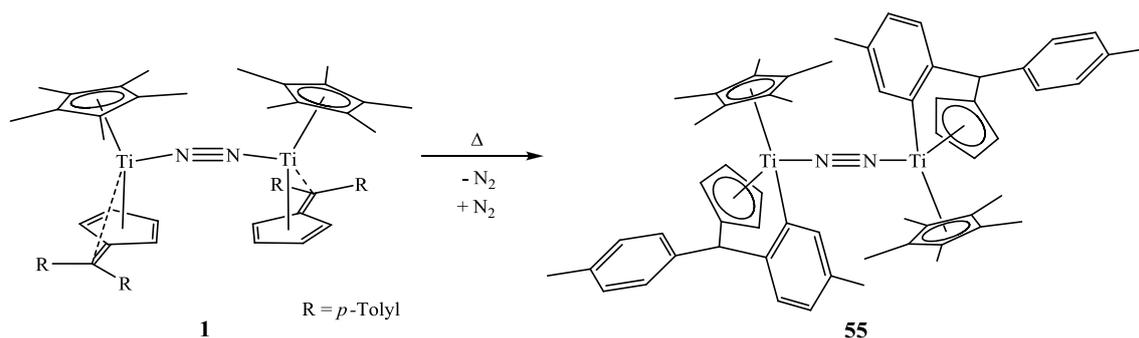


Abbildung 4-3: Umlagerung von **1** zu **55** durch 1,3-H-Verschiebung

Das Reaktionsspektrum der Titan-Pentafulven-Distickstoff-Komplexe wurde durch die Untersuchung der Reaktion von **1** und **2** mit elektrophilen Substanzen ausgedehnt. Der Einsatz von Silanen als potentiellen Wasserstoffüberträgern führte nicht zu einer Funktionalisierung des N₂-Liganden durch Protonierung (**Abbildung 4-1: B**), sondern zu einer Modifikation der Pentafulvenliganden. Bei Einsatz von Phenylsilan konnte bei Ausgangsverbindungen mit Di(*p*-tolyl)pentafulven als Ligand eine Si–H/C–H-Dehydrokopplungsreaktion der Liganden mit dem eingesetzten Phenylsilan unter Bildung zweier neuer N₂-Komplexe **56** und **58** beobachtet werden (**I** und **III**). Durch die Protonierung der Pentafulvenliganden zu Cyclopentadienylliganden liegen die Titanatome hier in der Oxidationsstufe +III vor (**Abbildung 4-1: E**).

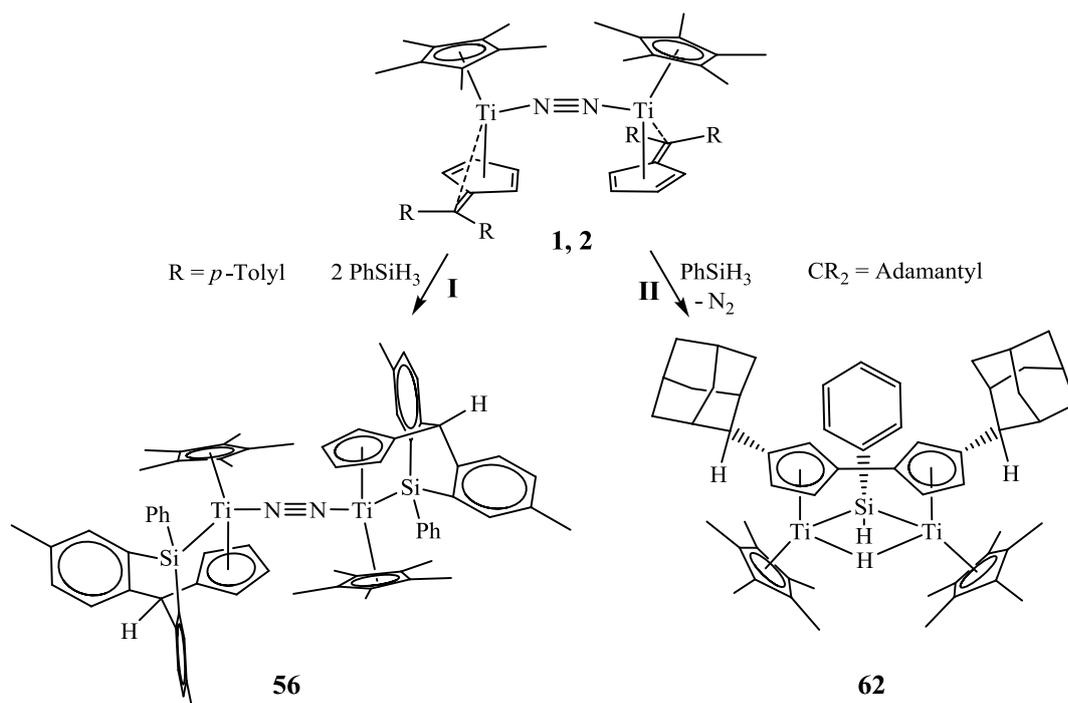


Abbildung 4-4: Reaktion von **1** und **2** mit Phenylsilan zu **56** und **62**.

Bei dem Produkt **58** handelt es sich um den ersten N_2 -Komplex der sich von einem Bis(pentafulven)komplex herleitet (**III**).

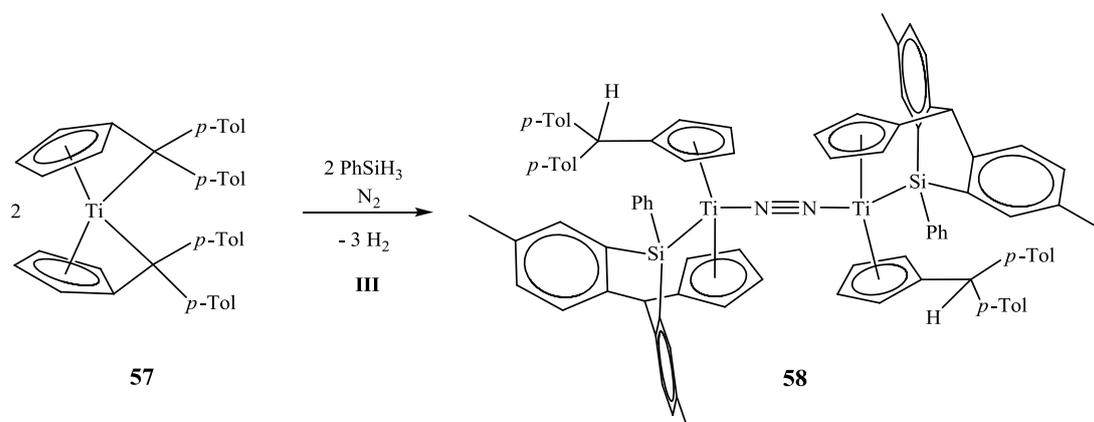


Abbildung 4-5: Reaktion des Bis(di(*p*-tolyl)pentafulven)-Titan-Komplex **57** mit Phenylsilan zu **58**.

Bei der Reaktion des N_2 -Komplexes **2** mit Adamantylpentafulven als Ligand mit Phenylsilan entsteht dagegen unter Verlust des koordinierten N_2 -Liganden durch eine reduktive C,C-Kopplungsreaktion der Pentafulvenliganden ein Fulvalenligand (**II**).

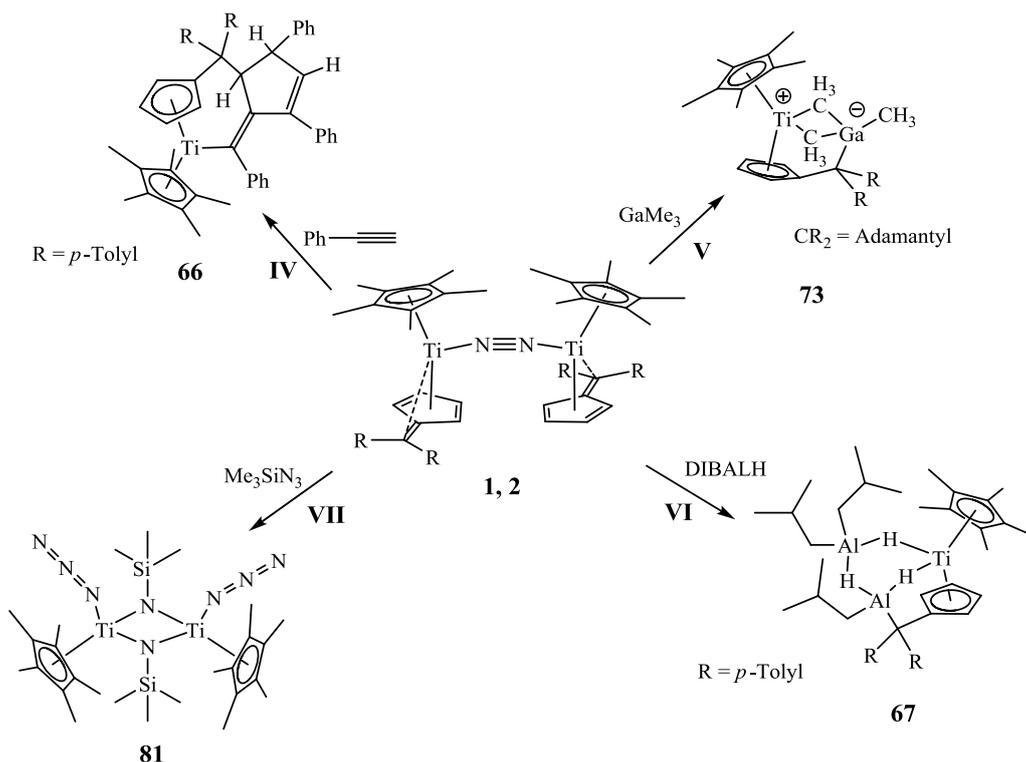


Abbildung 4-6: Untersuchte Reaktionen der N_2 -Komplexe **1** und **2**.

Die geplante N_2 -Funktionalisierung mit einem terminalen Alkin führt zur Substitution des N_2 -Liganden (**Abbildung 4-1: B**). Bei der Reaktion von **1** mit Phenylacetylen kann eine Alkin-Oligomerisierung beobachtet werden (**IV**). Die katalytischen Eigenschaften von **1** bei der Polymerisation von Ethin werden zurzeit von Dr. Marco *HAPKE* am Leibniz Institut für Katalyse in Rostock untersucht.

Die Umsetzung der N_2 -Komplexe mit den Lewis-Säuren Trimethylgallium und Di-*iso*-butylaluminiumhydrid verlief erfolgreich mit einem elektrophilen Angriff auf das exocyclische C-Atom der Pentafulvenliganden (**Abbildung 4-1: D**). Mit Trimethylgallium konnte analog zu der bereits von *DIEKMANN* untersuchten Reaktion mit Trimethylaluminium^[145] die Bildung eines zwitterionischen Adduktes **73** beobachtet werden (**V**), während sich bei Einsatz von Di-*iso*-butylaluminiumhydrid ein Ti-Al₂-Sechsring bildet, in dem die Metallatome über Hydride miteinander verbrückt sind (**VI**).

Die Funktionalisierung des N_2 -Liganden (**Abbildung 4-1: B**) gelang durch den Einsatz von Trimethylsilylazid. Bei der Reaktion von **1** mit Trimethylsilylazid wird eine Trimethylsilylgruppe auf jeweils ein N-Atom des koordinierten N_2 -Liganden übertragen und die N–N-Bindung gespalten (**VII**). Der Pentafulvenligand wird während der Reaktion abgespalten (**Abbildung 4-1: C**), stattdessen koordiniert die Azid-Gruppe des Trimethylsilylazids an das Titanatom.

5. Experimentalteil

5.1 Besondere Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der gängigen Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas wurde Stickstoff 5.0 mit einem Überdruck von 200 mbar verwendet. Die eingesetzten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit Schutzgas gespült. Spezielle Arbeiten, wie das Einwiegen und Abfüllen fester Substanzen, sowie einige Kristallisationsversuche wurden in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Flüssige Substanzen wurden mittels Einwegspritzen oder Teflonkanülen durch ein Septum zugegeben.

5.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen unter Schutzgas getrocknet und destilliert. Halogenfreie Lösungsmittel wurden mit Natrium, bzw. einer Natrium-Kalium-Legierung und Benzophenon getrocknet. Halogenhaltige Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid getrocknet.

Ausgangskemikalien, deren Synthese nicht explizit aufgeführt wird, wurden über den Chemikalienhandel bezogen oder nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.

5.3 Verwendete Analysemethoden und Geräte

NMR-Spektroskopie:

Zur Vermessung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden NMR-Röhrchen mit Glasschliff und -stopfen verwendet.

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker 500 AVANCE Spektrometer (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 500.1 MHz, ^{13}C -NMR: 125.8 MHz), auf einem Bruker 500 AVANCE III Spektrometer (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 500.1 MHz, ^{13}C -NMR: 125.8 MHz) oder auf einem Bruker 300 AVANCE Spektrometer aufgenommen (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 300.1 MHz, ^{13}C -NMR: 75.5 MHz). Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösungsmittels (^1H -NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C -NMR) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale erfolgte mittels der ^1H - und $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Daten, die der ^{13}C -NMR-Signale mittels der ^{13}C -, $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -COSY-Daten und im Einzelfall durch J -modulierte Spinecho-Experimente.

Die Signalmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett.

Massenspektrometrie:

Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 212 gemessen. Die Proben wurden als Feststoff zugeführt, wobei luft- und feuchtigkeits-empfindliche Substanzen in einer Handschuhbox in Messtiegel gefüllt und bis zur Vermessung unter Luftausschluss aufbewahrt wurden.

Es wurden Elektronenstoß- (EI) oder chemische Ionisation (CI) mit *Iso*-butan als Reaktandgas verwendet, im Folgenden wird auf die jeweils verwendete Methode hingewiesen. Nur charakteristische Signale werden mit ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis in dimensionslosen Zahlen angegeben.

IR-Spektroskopie:

Die IR-Spektren wurden mittels ATR-Technik auf einem Bruker Tensor 27 mit MKII Golden Gate Signal Reflection Diamant ATR-System direkt als Feststoff vermessen. Zur Vermessung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen wurde die ATR-Einheit in einer Handschuhbox mit der Substanz präpariert.

Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen ν in cm^{-1} angegeben

Die verwendeten Abkürzungen bei der Auswertung bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach.

Raman-Spektroskopie:

Sämtliche Raman-Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Felix *TUCZEK* an der Universität Kiel von Dipl. Chem. Jan Kraemer durchgeführt.

Die FT Raman-Spektren wurden mit einem NIR-FTRaman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker Rheinstetten aufgenommen, das als Strahlungsquelle für die Anregung einen 350 mW-NdYAG-Laser der Firma Adlas Lübeck mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Der Messbereich lag zwischen 20 und 3300 cm^{-1} . Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} .

Die Resonanz-Raman-Spektren wurden mit Hilfe eines XY-Vielkanal-Raman-Spektrometers mit Dreifachmonochromator und CCD-Detektor der Firma DILOR, Lille, Frankreich

aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein Ar⁺/Kr⁺-Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt mit Anregungswellenlängen im Bereich von 454.5 – 647.1 nm verwendet. Die Auflösung lag zwischen 2.5 und 0.8 cm⁻¹ abhängig von der Anregungswellenlänge.

Bei Resonanz-Raman-Spektren wird die verwendete Anregungswellenlänge in der Versuchsbeschreibung angegeben, fehlt diese Angabe handelt es sich um FT Raman-Spektren. Es wird nur die Wellenzahl der N–N-Streckschwingung des jeweiligen Moleküls angegeben.

GC-MS-Analytik

Die GC-MS-Spektren wurden mit einer Kombination aus Gaschromatographen und Massenspektrometer der Firma Thermo mit einem Focus GC mit einer 30 m DB5-Säule und einem DSQ-MS aufgenommen. Die Retentionszeiten werden bei den jeweiligen Produkten angegeben.

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden an dem Gerät „Mel-Temp“ der Firma Laboratory Devices, Cambridge, durchgeführt. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert.

Differentialthermoanalyse:

Die Thermogravimetrie wurde mit einem TGA/SDTA 851^E der Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz durchgeführt. Auf die verwendeten Temperaturprogramme wird bei der Diskussion der einzelnen Messungen eingegangen.

Röntgenstrukturanalyse:

Die Einkristalle wurden mit Hilfe eines Inertöls an einer Kapillarnadel befestigt und mit Stickstoff auf 153 K gekühlt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem STOE-IPDS Diffraktometer oder auf einem Bruker ApexII Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) als Röntgenquelle .

Die Messungen wurden bei 153(2) K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97), die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F². Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang in Kapitel 6.

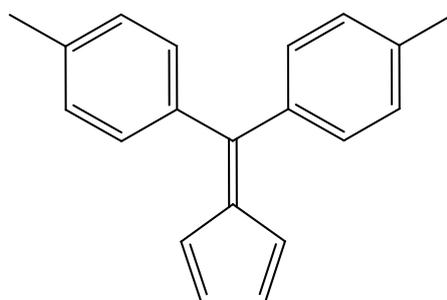
5.4 Synthesen

Ausgangsverbindungen

Darstellung von 6,6-Di-*para*-tolylpentafulven (40)

Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.⁸

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Schutzgas 1.0 g (43.5 mmol) Natrium in 20 ml trockenem Ethanol gelöst und anschließend unter Rühren 4.0 ml frisch gecracktes Cyclopentadien und 9.15 g (43.5 mmol) 4,4'-Dimethylbenzophenon zugegeben. Das



Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen, bei dem bereits teilweise Produkt auskristallisierte, wurden weitere 5 ml trockenes Ethanol hinzugeben und die rote Lösung zum Kristallisieren im Kühlschrank gelagert. Die ausgefallenen roten Kristalle des Produktes wurden an der Luft abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde aus trockenem Ethanol umkristallisiert. Dabei konnten 7.31 g (28.3 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylpentafulven in roten Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 65%

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ [ppm]: 2.43 (s, 6 H, Me), 6.35 (m, 2 H, C₅H₄), 6.62 (m, 2 H, C₅H₄), 7.24 (m, 8 H, C₆H₄).

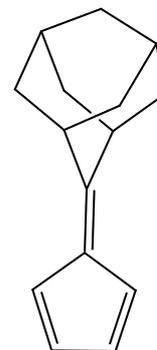
Darstellung von Adamantylpentafulven (42)

Die Reaktion wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.⁸

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden unter Schutzgas 15.0 g (99.8 mmol) 2-Adamantanon in 80 ml trockenem Methanol gelöst und unter Rühren zuerst 20.0 ml frisch ge cracktes Cyclopentadien zugetropft und anschließend mit einer Spritze 6.5 ml Pyrrolidin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden gerührt, dabei fiel das Produkt in gelb-orangen Kristallen aus. Die Kristalle wurden an der Luft abgesaugt, mit trockenem Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es konnten 16.82 g (84.8 mmol) Adamantylfulven in Form von gelben Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 85%

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 2.00 (m, 12 H, Ad), 3.29 (m, 2H, Ad), 6.53 (m, 2H, C₅H₄), 6.60 (m, 2 H, C₅H₄).

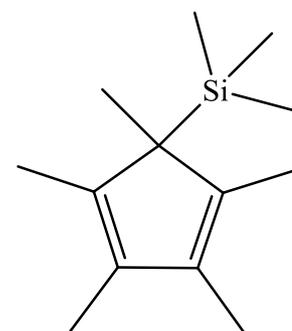


Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften in drei Stufen.^[166]

Darstellung von 1-Trimethylsilyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien

In einem 1l-Schlenkkolben mit Rückflusskühler wurden unter Schutzgas 500 ml trockenes THF, 5.92 g (0.15 mol) Kalium und 24.8 ml (0.15 mol) 95.4 %iges (GC) Cp*H vorgelegt. Bei 100 °C Ölbadtemperatur wurde so lange erhitzt, bis das Kalium verbraucht war, mindestens aber über Nacht. Nach dem Abkühlen wurde das überstehende THF mit einer Kanüle abdekantiert, der Rückstand zweimal mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend 500 ml frisches, trockenes *n*-Hexan zugegeben.

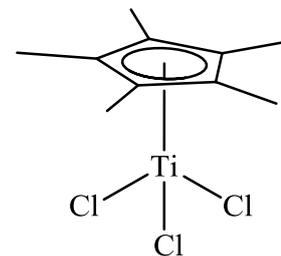


Zu der *n*-Hexansuspension wurde bei 0 °C die 1.5fach molare Menge (29.0 ml, 0.271 mol) Me₃SiCl gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene KCl wurde abfiltriert und noch einmal mit *n*-Hexan (ca. 100 ml) extrahiert. Die in einem ausgewogenen Schlenkgefäß vereinigten *n*-Hexanlösungen wurden im Vakuum bei 10 mbar bis zur Gewichtskonstanz eingeengt und 26.0 g 1-Trimethylsilyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 82%

Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid

In einem 1l-Dreihalskolben mit 2 Tropftrichtern wurden unter Schutzgas 200 ml Toluol vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Über einen der Tropftrichter wurden 23.71 g (0.125 mol, 13.71 ml) TiCl_4 zugegeben. In den zweiten Tropftrichter wurde das mit Toluol auf die doppelte Menge verdünnte (0.125 mol, 26.0 g) 1-Trimethylsilyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien überführt und in die TiCl_4 -Lösung eingetropf. Dabei fiel bereits Produkt in roten Nadeln aus. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde der Kristallbrei an der Luft abfiltriert, der rote Feststoff in Toluol gerade gelöst und bei -80 °C ausgefroren. Anschließend wurden die Kristalle an der Luft abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen, bis die Lösung fast farblos war und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 35.0 g (0.121 mol) Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid als kristalline rote Nadeln erhalten.



Ausbeute: 98%

Schmelzpunkt: 224 - 226 °C

Lit^[167]: 224 -226 °C

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 2.32 (s, 15 H, Me).

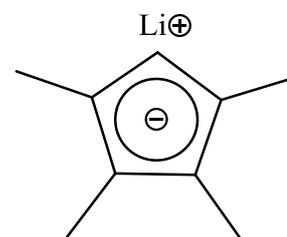
¹³C-NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 14.4 (*C*₅Me), 137.8 (*C*Me).

MS (CI, *iso*-Butan): *m/z* (%): 288 (100) [M]⁺, 252 (53) [M-Cl]⁺, 135 (21) [M-3Cl]⁺.

Darstellung von Bis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid

Darstellung von Tetramethylcyclopentadienyllithium

In einem 250 ml-Zweihalskolben wurden unter Schutzgas bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4.5 g (36.8 mmol) Tetramethyl-cyclopentadien in 80 ml trockenem THF gelöst und unter Rühren 25.0 ml (40.0 mmol, 1,1 Äquiv., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium-Lösung zugetropft, dabei fiel sofort ein weißer Feststoff aus. Nach der Zugabe wurde das



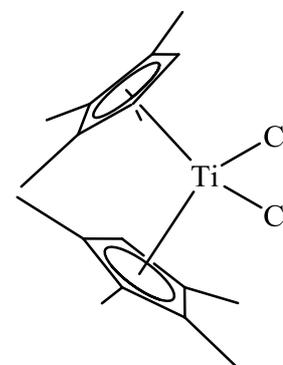
Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen lassen und noch eine Stunde weitergerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der bräunliche Rückstand auf einer Isolierfritte einmal mit frischem THF und zweimal mit trockenem Diethylether gewaschen.

Nach Trocknen des Produktes im Hochvakuum konnten 4.026 g (31.4 mmol) des Tetramethylcyclopentadienyllithiums als weißer, luftempfindlicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 85%

Darstellung von Bis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid

In einem 500 ml-Dreihalskolben wurden unter Schutzgas 5.05 g (13.6 mmol) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{ THF}$ in 50 ml trockenem THF suspendiert und aus einem Schlenkgefäß wurden 4.61 g (36.0 mmol, 2.6 Äquiv.) Tetramethylcyclopentadienyllithium, suspendiert in 150 ml trockenem Diethylether, dazugeschüttet.



Über eine Destillationsbrücke wurde bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ölbadtemperatur der Diethylether abdestilliert und die restliche Reaktionsmischung unter Rückfluss für 24 Stunden gekocht; es entstand zunächst eine braune Lösung, bis sich zum Ende der Kochzeit eine rote Lösung bildete, aus der sich ein roter Feststoff absetzte.

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen zum Quenchen in 70 ml 2N HCl geschüttet, dabei fiel $\text{Cp}^{\ominus}_2\text{TiCl}_2$ als roter Feststoff aus und wurde an der Luft abfiltriert. Es konnten 1.9 g (5.3 mmol) $\text{Cp}^{\ominus}_2\text{TiCl}_2$ erhalten werden.

Die Mutterlauge wurde zur Maximierung der Ausbeute mit trockenem Chloroform extrahiert, die organische Phase mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus trockenem

Toluol konnten weitere 1.2 g (3.3 mmol) Cp²TiCl₂ in Form von roten Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 65%

Schmelzpunkt: 285 °C

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 1.47 (s, 12 H, C₅Me), 1.87 (s, 12 H, C₅Me), 5.19 (s, 2 H, C₅H).

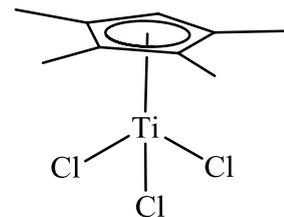
¹³C-NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 13.2, 14.72 (C₅Me), 112.7 (CH), 124.2, 135.4 (CMe).

Lit^[168]: (CDCl₃) δ [ppm]: 1.98 (s, 12 H), 2.05 (s, 12 H), 6.00 (s, 2 H).

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 360 (5) [M]⁺, 325 (100) [M-Cl]⁺, 290 (5) [M-2Cl]⁺, 258 (15) [M-2Cl-2CH₄]⁺.

Darstellung von Tetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid (46)

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Teflonmanschetten wurden unter Schutzgas 2.74 g (7.6 mmol) Cp²TiCl₂ in 100 ml trockenem Xylol (Isomerengemisch) gelöst und über eine Spritze 1.1 ml (1.87 g, 9.9 mmol, 1.3 Äquiv.) TiCl₄ unter Rühren zugegeben.



Das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage unter Rückfluss gekocht, dabei war keine Farbänderung der Lösung zu beobachten.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das rote Rohprodukt auf einer Umlauffritte mit 60 ml trockenem *n*-Hexan extrahiert, bis die Lösung auf der Fritte fast farblos war. Beim Abkühlen der Lösung fiel bereits Produkt in orange-roten feinen Nadeln aus, dieses wurde nach Abdekantieren des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet. Eine weitere Fraktion des Produktes konnte durch Einengen der Mutterlauge erhalten werden. Insgesamt wurden 3.35 g (12.2 mmol) Cp²TiCl₃ gewonnen.

Ausbeute: 80%

Schmelzpunkt: 129 - 130 °C

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 1.83 (s, 6 H, C₅Me), 1.92 (s, 6 H, C₅Me), 5.93 (s, 1 H, C₅H).

¹³C-NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 14.1, 16.5 (C₅Me),

124.7 (CH), 137.9, 139.0 (CMe).

Lit^[168] (CDCl₃): δ [ppm]: 2.4 (s, 6 H), 2.45 (s, 6 H), 6.7 (s, 1 H).

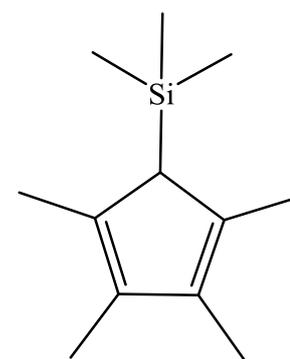
MS (EI, 70 eV): m/z (%): 274 (20) [M]⁺, 238 (89) [M-Cl]⁺, 203 (15) [M-2Cl]⁺, 121 (100) [Cp⁺]⁺, 105 (28) [Cp⁺-Me]⁺, 91 (18) [Cp⁺-2Me]⁺.

Darstellung von 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid (47)

Darstellung von 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Literatursynthese durchgeführt.^[169]

4.02 g (31.4 mmol) Tetramethylcyclopentadienyllithium (Darstellung s. Cp⁺₂TiCl₂) wurden unter Schutzgas bei 0 °C in einem 100 ml-Zweihalskolben vorgelegt und in 40 ml trockenem THF suspendiert. Mit einer Spritze wurden 4.06 ml (3.476 g, 32.9 mmol, 1.02 Äquiv.) Trimethylchlorsilan dazugegeben und die Suspension unter Rühren auf Raumtemperatur kommen lassen.



Da nach 12 Stunden des Rührens bei Raumtemperatur der Feststoff nicht komplett gelöst vorlag, wurden zur Vervollständigung der

Reaktion weitere 0.2 ml (1.71 g, 1.6 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und das Reaktions-gemisch eine Stunde gerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel im verminderten Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml trockenem *n*-Pentan aufgenommen und über eine P4-Fritte das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Nach Entfernung des Pentans im verminderten Vakuum wurde das flüssige Rohprodukt durch Destillation bei vermindertem Druck (1.4 mbar; 38 - 41 °C) gereinigt und 5.26 g (27.1 mmol) 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien konnten als farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

Ausbeute: 86%

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 0.00 (s, 9 H, SiMe₃), 1.81 (s, 6 H, C₅Me), 1.91 (s, 6 H, C₅Me), 2.71 (s, 1 H, C₅H).

¹³C-NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: -1.1 (SiMe₃), 11.2 (C₅Me(α)), 14.7 (C₅Me(β)), 55.5 (C_{ipso}), 133.0, 135.5 (CMe).

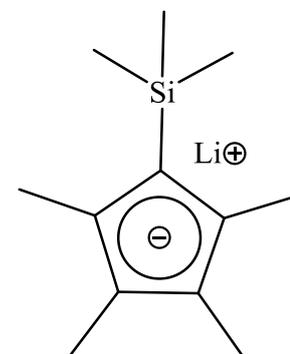
Lit^[169]: ¹H-NMR (Benzol-*d*₆) δ [ppm]: -0.04 (s, 9 H, SiMe₃), 1.80 (s, 6 H, C₅Me), 1.90 (s, 6 H, C₅Me), 2.67 (s, 1 H, C₅H).

¹³C-NMR (Benzol-*d*₆) δ [ppm]: -1.56 (SiMe₃), 11.31, 14.66 (C₅Me), 55.38 (C_{ipso}), 132.92, 135.45 (CMe).

Darstellung von 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-lithium

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Literatursynthese durchgeführt.^[169]

In einem 250 ml-Zweihalskolben wurden unter Schutzgas bei -78 °C 5.26 g (27.1 mmol) 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien in 70 ml trockenem THF gelöst und unter Rühren 18.6 ml (29.7 mmol, 1.1 Äquiv., 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium-Lösung zugetropft, dabei färbte sich die Lösung gelb, es fiel aber kein Feststoff aus.



Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das THF im Hochvakuum entfernt und der resultierende gelbweiße Feststoff auf einer Isolierfritte zweimal mit 40 ml trockenem Diethylether gewaschen.

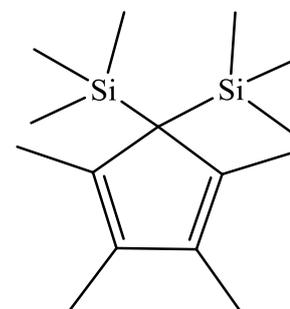
Nach Trocknen im Hochvakuum konnten 4.57 g (22.8 mmol) 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyllithium als weißer, luftempfindlicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 85%

Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Literatursynthese durchgeführt.^[170]

4.57 g (22.8 mmol) 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyllithium wurden unter Schutzgas bei 0 °C in einem 100 ml-Zweihalskolben vorgelegt und in 40 ml trockenem THF gelöst. Mit einer Spritze wurden 3.04 ml (2.60 g, 24.0 mmol, 1.05 Äquiv.) Trimethylchlorsilan dazugegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.



Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml trockenem *n*-Pentan aufgenommen, über eine P4-Fritte das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert und danach das *n*-Pentan wieder im Hochvakuum entfernt.

Da die NMR-spektroskopische Untersuchung der resultierenden gelben Flüssigkeit keine nennenswerten Verunreinigungen zeigte, wurde auf eine weitere Reinigung des Produktes durch Destillation verzichtet. Es konnten 5.1 ml (4.79 g, 18.0 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien gewonnen werden.

Ausbeute: 79%

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 0.00 (s, 18 H, SiMe₃), 1.82 (s, 6 H, Me), 1.96 (s, 6 H, Me).

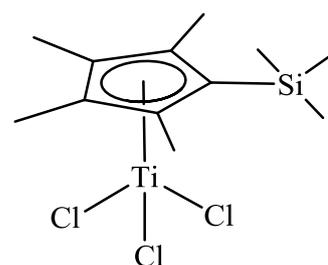
^{13}C -NMR (125 MHz, Benzol- d_6 , 298 K) δ [ppm]: -0.5 (SiMe_3), 11.0, 15.1 (C_5Me), 55.6 (CSiMe_3), 133.8, 136.7 (CMe).

Lit^[170]: ^1H -NMR (500 MHz, Benzol- d_6 , 298 K) δ [ppm]: 0.01 (s, 18 H, SiMe_3), 1.83 (s, 12 H, Me), 1.97 (s, 12 H, Me).

^{13}C -NMR (125 MHz, Benzol- d_6 , 298 K) δ [ppm]: -0.3 (SiMe_3), 11.1, 15.2 (C_5Me), 55.6 (CSiMe_3), 133.9, 136.8 (CMe).

Darstellung von 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid (47)

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 50 ml trockenes Toluol auf 0 °C abgekühlt und mit einer Spritze 1.0 ml (1.74 g, 9.2 mmol) TiCl_4 zugegeben.



Anschließend wurden 2.6 ml (2.44 g, 9.2 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien mit

trockenem Toluol auf 6 ml verdünnt und über den Tropftrichter langsam zum TiCl_4 getropft, dabei färbte sich die Lösung sofort bei Zugabe braungelb.

Nach vollständiger Zugabe wurde die klare Reaktionslösung noch 15 Minuten bei 0 °C gerührt und danach, da keine weiteren Farbänderungen mehr zu beobachten waren, über Nacht im Kühlschrank bei -80 °C gelagert um das Produkt zu kristallisieren.

Am nächsten Tag wurde der ausgefallene dunkle Niederschlag über eine Isolierfritte filtriert, dabei konnten nach dem Auftauen der Lösung rote Kristalle und eine rote Lösung erhalten werden.

Um überschüssiges TiCl_4 zu entfernen wurden die Kristalle an der Luft mehrmals mit frischem Toluol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt danach in trockenem Chloroform aufgenommen und die unlöslichen, dunklen Bestandteile abfiltriert. Nach Entfernen des Chloroforms konnten 2.84 g (8.2 mmol) 1-Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyltitantrichlorid als roter, kristalliner Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 89%

Schmelzpunkt: 183 - 185 °C

NMR: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ [ppm]: 0.42 (s, 9 H, SiMe_3), 2.35 (s, 6 H, C_5Me_4), 2.55 (s, 6 H, C_5Me_4).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ [ppm]: 1.2 (SiMe_3), 14.1, 17.5

(C_5Me_4), 140.7 ($CSiMe_3$), 142.0, 144.5 (CMe).

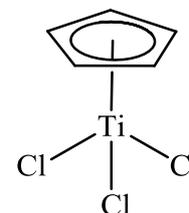
Lit^[171]: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ [ppm]: 0.41 (s, 9 H, $SiMe_3$), 2.32 (s, 6 H, C_5Me_4), 2.52 (s, 6 H, C_5Me_4).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ [ppm]: 1.3 ($SiMe_3$), 14.2, 17.6 (C_5Me_4), 140.7 (C_{ipso}), 142.0, 144.5 (CMe).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 346 (5) $[M]^+$, 333 (100) $[M-Me]^+$, 313 (8) $[M-Cl]^+$, 295 (12) $[M-Me-Cl]^+$, 274 (11) $[M-2Cl]^+$, 242 (10) $[M-3Cl]^+$, 193 (18) $[Cp''SiMe_3]^+$, 178 (13) $[Cp''SiMe_3-Me]^+$, 163 (24) $[Cp''SiMe_3-2Me]^+$, 148 (10) $[Cp''SiMe_3-3Me]^+$, 133 (16) $[Cp''SiMe_3-4Me]^+$, 121 (58) $[Cp'']^+$, 105 (22) $[Cp''-Me]^+$, 91 (15) $[Cp''-2Me]^+$.

Darstellung von Cyclopentadienyltitantrichlorid (44)

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Teflonmanschetten wurden unter Schutzgas 5.0 g (20.1 mmol) Cp_2TiCl_2 in 250 ml trockenem Xylol (Isomerengemisch) gelöst und über eine Spritze 2.9 ml (4.96 g, 26.1 mmol, 1.3 Äquiv.) $TiCl_4$ unter Rühren zugegeben.



Das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage unter Rückfluss gekocht, dabei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach orangegelb.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das rote Rohprodukt auf einer Umlauffritte mit 150 ml trockenem *n*-Hexan extrahiert, bis die Lösung auf der Fritte fast farblos war. Beim Abkühlen der Lösung fiel das Produkt in gelben Kristallen aus und konnte nach Abdekantieren des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet werden. Es wurden 5.55 g (25.3 mmol) $CpTiCl_3$ gewonnen.

Ausbeute: 63 %

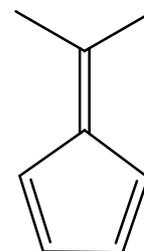
NMR: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ [ppm]: 6.50 (s, 5 H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 217 (15) $[M]^+$, 182 (92) $[M-Cl]^+$, 147 (23) $[M-2Cl]^+$, 65 (100) $[Cp]^+$.

Darstellung von Bis-(*tert*-butylcyclopentadienyl)titandichlorid

Darstellung von 6,6-Dimethylpentafulven^[172]

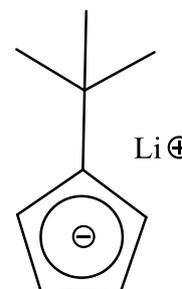
In einem 1l-Dreihalskolben wurden zu 16.5 g (20.0 ml, 250 mmol) frisch gecracktem Cyclopentadien und 5.37 g (6.88 ml, 92.6 mmol) in 50 ml Methanol bei 0 °C 15.3 ml (13.1 g, 185 mmol) Pyrrolidin langsam zugetropft und die Reaktionslösung zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Danach wurde die Lösung unter Eiskühlung mit Eisessig neutralisiert und es wurden 50 ml destilliertes Wasser und 50 ml *n*-Pentan zugegeben. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase mit insgesamt 50 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und danach am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde durch Destillation bei 60 °C im Vakuum (1 mbar) gereinigt. Es konnten 20.8 g (196 mmol) 6,6-Dimethylpentafulven als gelbe Flüssigkeit gewonnen werden.



Ausbeute: 79%

Darstellung von *tert*-Butylcyclopentadienyllithium

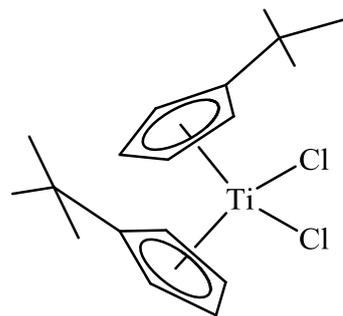
In einem 1l-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Schutzgas 21.2 g (200 mmol) 6,6-Dimethylpentafulven in 400 ml trockenem Diethylether vorlegt und auf 0 °C gekühlt. Im Verlauf von einer Stunde wurden langsam 145.0 ml (200 mmol, 1.38 M in Hexan) Methyllithium-Lösung über den Tropftrichter zugegeben. Dabei entfärbte sich die gelbe Lösung des Fulvens und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension über eine Schutzgasfritte (P4) filtriert, der zurückbleibende weiße Feststoff zweimal mit trockenem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 25.12 g (196 mmol) *tert*-Butylcyclopentadienyllithium erhalten werden.



Ausbeute: 98%

Darstellung von Bis-(*tert*-butylcyclopentadienyl)titandichlorid

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden unter Schutzgas 9.43 g (75.0 mmol) *tert*-Butylcyclopentadienyllithium in einem 1:1 Gemisch aus trockenem THF und *n*-Hexan (je 120 ml) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Über den Tropftrichter wurden innerhalb einer Stunde 4.0 ml (30.0 mmol) TiCl₄ in 20 ml trockenem Toluol langsam zugetropft. Anschließend wurde der Tropftrichter



zweimal mit je 5 ml Toluol nachgespült. Die resultierende schwarzrote Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach zwei Stunden unter Rückfluss gekocht.

Das Lösungsmittel wurde dann mit einer Kälte­destillation entfernt und der zurückbleibende Feststoff in einem Gemisch aus trockenem *n*-Hexan und trockenem Chloroform (1:1) in der Hitze gelöst und heiß filtriert. Die Mutterlauge wurde im Kühlschrank abgekühlt, dabei fielen bereits nach kurzer Zeit rote Kristalle aus, die an der Luft abgesaugt und getrocknet wurden. Durch Einengen der Mutterlauge konnten weitere Fraktionen gewonnen werden.

Ausbeute: 56%

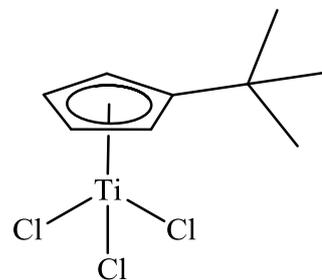
Schmelzpunkt: 227 - 228 °C

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 1.25 (s, 18 H, Me), 6.36 (m, 4 H, Cp), 6.46 (m, 4 H, Cp).

¹³C-NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 31.0 (Me), 34.4 (CMe), 117.1 (Cp), 119.7 (Cp), 149.3 (Cp).

Darstellung von *tert*-Butylcyclopentadienyltitantrichlorid (45)

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Teflonmanschetten wurden unter Schutzgas 1.65 g (4.57 mmol) (Cp*t*-Bu)₂TiCl₂ in 80 ml trockenem Xylol (Isomerengemisch) gelöst und über eine Spritze 0.65 ml (1.13 g, 5.94 mmol, 1.3 Äquiv.) TiCl₄ unter Rühren zugegeben.



Das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage unter Rückfluss gekocht, dabei war keine Farbänderung der Lösung zu beobachten.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das rote Rohprodukt auf einer Umlauffritte mit 60 ml trockenem *n*-Hexan

extrahiert, bis die Lösung auf der Fritte fast farblos war. Beim Abkühlen der Lösung fiel das Produkt in roten Kristallen aus und konnte nach Abdekantieren des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet werden. Eine weitere Fraktion konnte durch Einengen der Mutterlauge erhalten werden. Insgesamt wurden 0.78 g (2.83 mmol) *Cpt*-BuTiCl₃ gewonnen.

Ausbeute: 38%

Schmelzpunkt: 81 °C

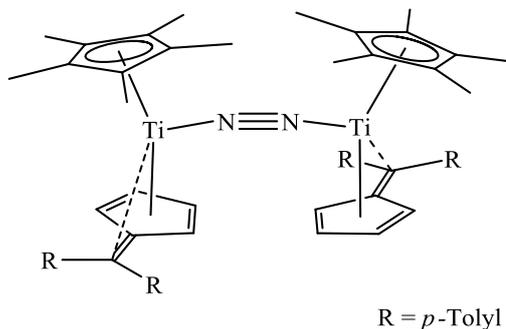
NMR: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ [ppm]: 1.40 (s, 9 H, Me), 6.86 (m, 2 H, Cp), 7.04 (m, 2 H, Cp).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 274 (15) [M]⁺, 259 (22) [M-Me]⁺, 239 (4) [M-Cl]⁺, 223 (100) [M-Me-Cl]⁺, 204 (5) [M-2Cl]⁺, 188 (17) [M-Me-2Cl]⁺, 121 (23) [Cpt-Bu]⁺, 105 (25) [Cpt-Bu-Me]⁺, 91 (24) [Cpt-Bu-2Me]⁺, 77 (17) [Cpt-Bu-Me]⁺, 65 (8) [Cp]⁺.

Darstellung von 1

Die Darstellung erfolgte nach einer literaturbekannten Synthese.^[85]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 1.0 g (3.45 mmol) Cp*TiCl₃, 893 mg (3.45 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylpentafulven (**40**) und 1.190 g (10.35 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 200 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde unter Schutzgas gerührt, bis sich ein Quecksilberkugeln am Boden des Kolbens



gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelgrün.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Kanüle über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Beim Umkristallisieren aus trockenem *n*-Hexan fiel das Produkt in feinkristalliner Form aus, nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnten 1.45 g (1.59 mmol) **1** gewonnen werden.

Ausbeute: 92%

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 1.69 (s, 30 H, C₅Me₅), 2.14 (s, 6 H, Me(*p*Tol)), 2.16 (s; 6 H; Me(*p*Tol)), 3.98 (m, 2 H, C₅H₄), 4.07 (m, 2 H, C₅H₄), 4.38 (m, 2 H, C₅H₄), 4.79 (m, 2 H, C₅H₄), 6.83 (m, 4 H, C₆H₄), 6.92 (m, 4 H, C₆H₄), 6.98 (m, 4 H, C₆H₄),

7.28 (m, 4 H, C₆H₄).

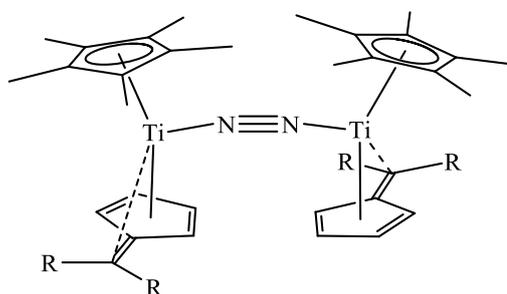
¹³C-NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 12.5 (C₅Me₅), 20.9 (Me(*p*Tol)), 21.0 (Me(*p*Tol)), 104.0, 106.5, 108.4 (C₅H₄), 108.5 (C_{exo}), 111.9 (C₅H₄), 113.5 (C₅Me₅), 125.6 (C₅H₄), 126.3, 128.5, 128.8, 132.0, 132.2, 133.9, 141.7, 144.1 (C₆H₄).

¹⁵N-NMR (50 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 219.2 (gegen Nitromethan).

Darstellung von **2**

Die Darstellung erfolgte nach einer literaturbekannten Synthese.^[85]

In einem Schlenk Kolben wurden unter Schutzgas 1.0 g (3.45 mmol) Cp*TiCl₃, 684 mg (3.45 mmol) Adamantylpentafulven (**40**) und 1.190 g (10.35 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 200 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde unter Schutzgas gerührt, bis sich ein Quecksilberkügelchen am Boden des Kolbens



gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelblau.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Kanüle über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Beim Umkristallisieren aus trockenem *n*-Hexan fiel das Produkt in feinkristalliner Form aus, nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnten 1.23 g (1.55 mmol) **2** gewonnen werden.

Ausbeute: 90%

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 1.75 (s, 28 H, C₅Me₅), 1.48 – 2.53 (m, 28 H, H_{Adamantyl}), 3.64 (m, 2 H, C₅H₄), 4.20 (m, 2 H, C₅H₄), 5.10 (m, 2 H, C₅H₄), 5.69 (m, 2 H, C₅H₄).

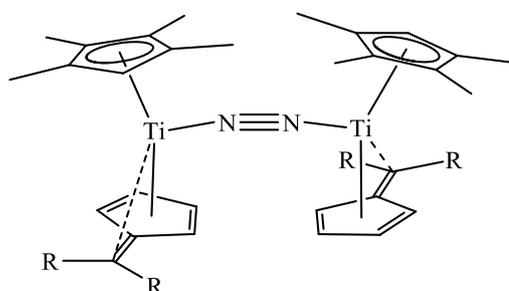
¹³C-NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 12.3 (C₅Me₅), 29.2, 30.2, 34.2, 34.9, 38.3, 38.9, 39.0, 43.3, 45.4 (C_{Adamantyl}), 103.2, 103.7, 104.5 (C₅H₄), 107.9 (C_{exo}), 112.8 (C₅Me₅), 113.3, 125.2 (C₅H₄).

Neue Synthesen

Darstellung von **48**

Die Reaktion wurde analog zur literaturbekannten Synthese des Cp*-Komplexes **1** durchgeführt.^[85]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 500 mg (1.82 mmol) Cp^{*}TiCl₃ (**46**), 470 mg (1.82 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylpentafulven (**40**) und 625 mg (5.45 mmol Na) 20%iges Natriumamalgame vorgelegt und mit 100 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde unter Schutzgas gerührt, bis sich ein Quecksilberkugeln am Boden des Kolbens



gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelgrün.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Kanüle über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Beim Umkristallisieren aus trockenem *n*-Hexan fiel das Produkt in feinkristalliner Form aus, nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnten 720 mg (0.82 mmol) **48** gewonnen werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan gewonnen werden.

Ausbeute: 90%

Schmelzpunkt: 105 - 110 °C (Zersetzung)

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 1.22 (s, 6 H, C₅Me₄H), 1.75 (s, 6 H, C₅Me₄H), 1.77 (s, 6 H, C₅Me₄H), 2.15 (s, 6 H, Me(*p*Tol)), 2.18 (s, 6 H, Me(*p*Tol)), 2.21 (s, 6 H, C₅Me₄H), 3.91 (m, 2 H, H_a' von C₅H₄), 4.32 (m, 2 H, H_b von C₅H₄), 4.46 (m, 2 H, H_b' von C₅H₄), 4.94 (m, 2 H, H_a von C₅H₄), 5.36 (s, 2H, C₅Me₄H), 6.82 (m, 4 H, H_d von C₆H₄), 6.95 (m, 4 H, H_d' von C₆H₄), 7.11 (m, 4 H, H_c von C₆H₄), 7.46 (m, 4 H, H_c' von C₆H₄).

¹³C-NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 11.5 (C₅Me₄H), 12.5 (C₅Me₄H), 14.5 (C₅Me₄H), 15.0 (C₅Me₄H), 21.3 (Me(*p*Tol)), 21.4 (Me(*p*Tol)), 104.8 (C_b' von C₅H₄), 107.5 (C_{exo}), 108.0 (C_a' von C₅H₄),

110.8 (C_b von C_5H_4), 110.9 (C_5Me_4-H), 112.0 (C_a von C_5H_4), 112.3 (C_5Me_3H-Me), 112.9 3 (C_5Me_3H-Me), 114.5 3 (C_5Me_3H-Me), 116.7 3 (C_5Me_3H-Me), 126.3 (C_{ipso} in C_5H_4), 126.7 (C_6H_4), 129.0 (C_6H_4), 132.0 (C_6H_4), 132.9 (C_6H_4), 133.4 ($i-C_6H_4-C_{exo}$), 134.4 ($i-C_6H_4-C_{exo}$), 143.4 ($i-C_6H_4-Me$), 144.7 ($i-C_6H_4-Me$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 427 (100) [$Cp^*pTolFvTi$] $^+$, 258 (72) [$pTolFv$] $^+$, 169 (35) [Cp^*Ti] $^+$, 121 (5) [Cp^*] $^+$.

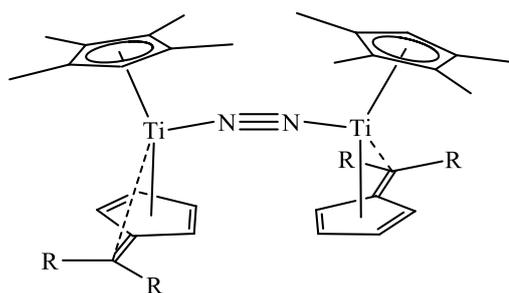
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2962 (m); 2911 (m); 2857 (m); 1506 (m); 1450 (m); 1378 (m); 1324 (w); 1294 (w); 1260 (m); 1212 (w); 1104 (m); 1020 (s); 849 (m); 804 (s); 761 (s); 710 (s); 601 (m); 566 (s).

Raman: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1604.

Darstellung von 49

Die Reaktion wurde analog zur literaturbekannten Synthese des Cp^* -Komplexes **2** durchgeführt.^[85]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 500 mg (1.82 mmol) Cp^*TiCl_3 (**46**), 436 mg (1.82 mmol) Adamantylpentafulven (**42**) und 625 mg (5.45 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 100 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde unter Schutzgas gerührt, bis sich ein Quecksilberkugeln am Boden des Kolbens gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelblau.



$CR_2 = \text{Adamantyl}$

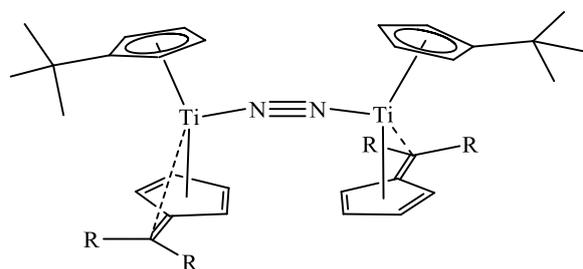
Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Kanüle über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Beim Umkristallisieren aus trockenem *n*-Hexan fiel das Produkt in feinkristalliner Form aus, nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnten 570 mg (0.75 mol) **49** gewonnen werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan gewonnen werden.

| | |
|-----------------------------|---|
| Ausbeute: | 82% |
| Schmelzpunkt: | 110 °C (Zersetzung) |
| NMR: | ¹ H-NMR (500 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 298 K) δ [ppm]: 1.35 – 2.53 (m, 28 H, H _{Adamantyl}), 1.50 (s, 6 H, C ₅ Me ₄ H), 1.97 (s, 6 H, C ₅ Me ₄ H), 3.82 (m, 2 H, H _a von C ₅ H ₄), 4.70 (s, 2H, C ₅ Me ₄ H), 5.12 (m, 2 H, H _{a'} von C ₅ H ₄), 5.14 (m, 2 H, H _b von C ₅ H ₄), 5.86 (m, 2 H, H _{b'} von C ₅ H ₄). ¹³ C-NMR (125 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 298 K) δ [ppm]: 11.4 (C ₅ Me ₄ H), 40.0 (C ₅ Me ₄ H), 29.1, 29.3, 35.5, 36.7, 37.5, 37.1, 38.4, 44.6, 44.7 (C _{Adamantyl}), 103.5 (C _b von C ₅ H ₄), 105.2 (C _a von C ₅ H ₄), 105.8 (C _{exo}), 106.7 (C _{b'} von C ₅ H ₄), 111.4 (C _{a'} von C ₅ H ₄), 113.8 (C ₅ Me ₄ H), 128.4 (C _{ipso} in C ₅ H ₄). |
| MS (CI, <i>Iso</i> -Butan): | m/z (%): 367 (5) [Cp ⁺ AdFvTi] ⁺ ; 199 (20) [AdFv+H] ⁺ ; 122 (20) [Cp ⁺ +H] ⁺ . |
| IR (ATR): | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]: 2897 (s); 2845 (s); 1446 (m), 1378 (m), 1353 (w); 1325 (w); 1259 (w), 1229 (w); 1151 (w); 1096 (m); 1059 (m); 1025 (m); 974 (w); 947 (m); 792 (s); 773 (s); 714 (s); 603 (m); 578 (m). |
| Resonanz-Raman: | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]: 1750. (488 nm) |

Darstellung von 50

Die Reaktion wurde analog zur literaturbekannten Synthese des Cp*-Komplexes **1** durchgeführt.^[85]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 200 mg (0.73 mmol) Cpt-BuTiCl₃ (**45**), 188 mg (0.73 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylpentafulven (**40**) und 250 mg (2.18 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 30 ml trockenem THF versetzt. Der



R = *p*-Tolyl

Ansatz wurde unter Schutzgas gerührt, bis sich ein Quecksilberkugelchen am Boden des Kolbens gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelgrün.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Kanüle über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Beim Umkristallisieren aus 5 ml *n*-Hexan fiel das Produkt in feinkristalliner Form aus, nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnten 132 mg (0.15 mmol) **50** gewonnen werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan gewonnen werden.

Ausbeute: 41%

Schmelzpunkt: 105 °C (Zersetzung)

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 1.13 (s, 18 H, *t*Bu), 2.12 (s, 6 H, *Me*(*p*Tol)), 2.22 (s, 6 H, *Me*(*p*Tol)), 3.76 (s, 2 H, C₅H₄*t*Bu), 4.02 (s, 2 H, C₅H₄), 4.59 (s, 4 H, C₅H₄), 4.66 (s, 2 H, C₅H₄*t*Bu), 5.33 (s, 2 H, C₅H₄), 6.15 (s, 2 H, C₅H₄*t*Bu), 6.40 (s, 2 H, C₅H₄*t*Bu), 6.87 (d, *J* = 6.7 Hz, 4 H, C₆H₄), 6.95 (d, *J* = 7.1 Hz, 4 H, C₆H₄), 7.24 (d, *J* = 6.5 Hz, 4 H, C₆H₄), 7.48 (d, *J* = 7.2 Hz, 4 H, C₆H₄).

¹³C-NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]: 20.9 (*Me*(*p*Tol)), 21.0 (*Me*(*p*Tol)), 32.4 (*Me*(*t*Bu)), 100.8 (C₅H₄), 101.2, 102.9, 103.8, 105.9 (C₅H₄*t*Bu), 107.9 (C₅H₄), 108.9 (C₅H₄), 111.7 (C₅H₄), 124.6 (C_{exo}), 126.3 (C₆H₄), 128.8 (2x C₆H₄), 130.8 (C₆H₄), 132.7 (C_{ipso} in C₅H₄), 133.4 (*i*-C₆H₄-C_{exo}), 134.1 (*i*-C₆H₄-C_{exo}), 143.5 (*i*-C₆H₄-Me), 144.4 (*i*-C₆H₄-Me).

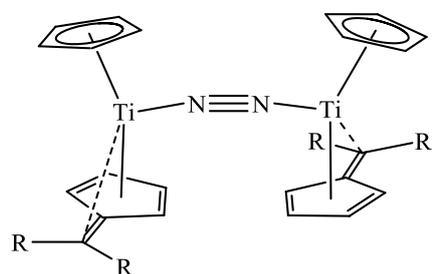
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 427 (100) [C*pt*-Bu(*p*TolFv)Ti]⁺, 258 (80) [*p*TolFv]⁺, 169 (26) [C*pt*-BuTi]⁺, 121 (9) [C*pt*-Bu]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2921 (w), 2901 (w), 2864 (w), 1505 (m), 1452 (m), 1360 (m), 1276 (w), 1156 (w), 1111 (w), 1038 (m), 1021 (m), 849 (m), 805 (s), 788 (s), 762 (s), 740 (s), 675 (s), 568 (s).

Darstellung von 51

Die Reaktion wurde analog zur literaturbekannten Synthese des Cp*-Komplexes **1** durchgeführt.^[85]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 500 mg (2.28 mmol) CpTiCl₃ (**44**), 590 mg (2.28 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylpentafulven (**40**) und 785 mg (6.84 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 100 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde unter



R = *p*-Tolyl

Schutzgas gerührt, bis sich ein Quecksilberkügelchen am Boden des Kolbens gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelblau.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Kanüle über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Die Umkristallisation aus *n*-Hexan entfiel aufgrund der guten Löslichkeit des Produktes. Es konnten 711 mg (0.92 mmol) **51** gewonnen werden.

Ausbeute: 80%

Schmelzpunkt: 102 °C (Zersetzung) Gasentwicklung, Farbverlust, schmilzt ab 129 °C

NMR: ¹H-NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]

¹³C-NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 298 K) δ [ppm]:

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 372 (65) [Cp(*p*TolFv)Ti+H]⁺, 306 (22) [(*p*TolFv)Ti+H]⁺, 258 (17) [*p*TolFv+H]⁺, 105 (100) [*p*Tol]⁺, 65 (53) [Cp]⁺.

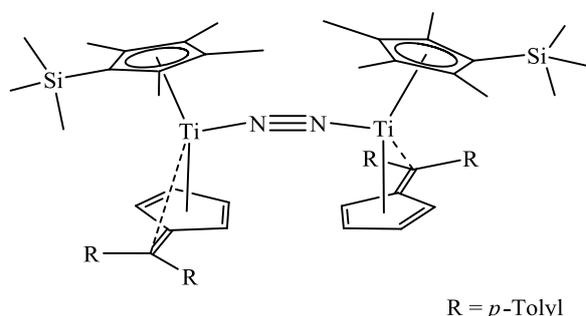
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3017 (w), 2952 (w), 2918 (w), 2866 (w), 1509 (m), 1444 (w), 1360 (w), 1260 (w), 1184 (w), 1108 (w), 1018 (m), 801 (s), 761 (s), 723 (m), 669 (m), 573 (m).

Raman: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1514.

Darstellung von **54**

Die Reaktion wurde analog zur literaturbekannten Synthese des Cp*-Komplexes durchgeführt.^[85]

In einem Schlenk Kolben wurden unter Schutzgas 100 mg (0.29 mmol) Cp⁺SiMe₃TiCl₃ (**47**), 74 mg (0.29 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylpentafulven (**40**) und 99 mg (0.86 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 20 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde unter Schutzgas



gerührt, bis sich ein Quecksilberkugeln am Boden des Kolbens gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelolivgrün.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Kanüle über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Aufgrund der Instabilität des Produktes in Lösung entfiel eine weitere Reinigung. Es konnten 140 mg (0.14 mmol) **54** gewonnen werden.

Ausbeute: 96%

Schmelzpunkt: 105 °C (Zersetzung)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 499 (78) [Cp⁺SiMe₃(*p*TolFv)Ti]⁺, 258 (100) [*p*TolFv]⁺, 226 (45) [Cp⁺*t*-BuTi]⁺, 193 (12) [Cp⁺SiMe₃]⁺.

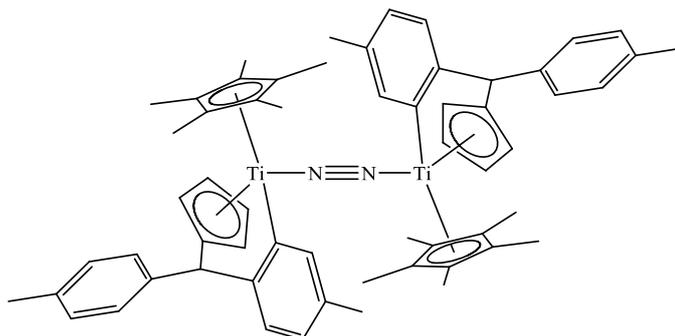
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2944 (w), 2904 (w), 2879 (w), 2834 (w), 1556 (m), 1434 (m), 1327 (m), 1244 (w), 1150 (w), 1145 (w), 1045 (m), 1078 (m), 836(m), 812 (s), 789(s), 756 (s), 743 (s), 655 (s), 523 (s).

Resonanz-Raman: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1523.

(488 nm)

Darstellung von 55

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 100 mg (0.011 mmol) **1** in 15 ml trockenem Toluol gelöst. Die resultierende dunkelgrüne Lösung wurde für einen Tag bei 60 °C im Trockenschrank gelagert, dabei



wechselte die Farbe der Lösung zu braun. Beim Abkühlen konnte ein erneuter Farbwechsel der Lösung zurück zu dunkelgrün beobachtet werden. Bei -20 °C fiel das Produkt in rotglänzenden Kristallen aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen der Kristalle mit trockenem *n*-Hexan konnten 72 mg (0.08 mmol) des Umlagerungsprodukts isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignet Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

Ausbeute: 72%

Schmelzpunkt: 136 °C

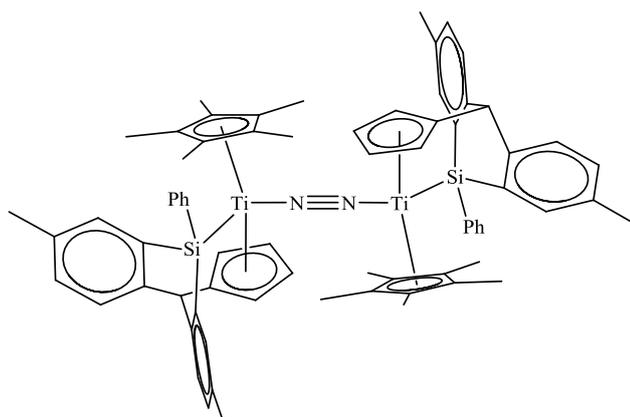
NMR: unlöslich in Benzol-*d*₆

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 441 (85) [Cp*(*p*Tol₂Cp)Ti]⁺, 439 (100) [Cp*(*p*Tol₂Cp)Ti-2H]⁺, 307 (17) [(*p*Tol₂Cp)Ti]⁺,

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2973 (w), 2949 (m), 2909 (w), 2856 (w), 1511 (m), 1479 (m), 1448 (m), 1409 (m), 1376 (m), 1366 (m), 1185 (w), 1108 (w), 1023 (m), 832 (m), 811 (s), 789 (s), 762 (s), 728 (s), 694 (m), 579 (m).

Darstellung von 56

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 200 mg (0.22 mmol) **1** vorgelegt und in 30 ml trockenem *n*-Hexan gelöst. Mit einer Spritze wurden 0.05 ml (47 mg, 0.44 mmol) Phenylsilan hinzugegeben. Die resultierende dunkelblaue Reaktionslösung wurde ohne Rühren bei



Raumtemperatur gelagert, nach einem Tag kristallisierte **56** in Form von dunklen, rot glitzernden Blöcken aus. Nach Filtration und Wäsche mit *n*-Hexan wurden 155 mg (0.14 mmol) **56** erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

Ausbeute: 63%

Schmelzpunkt: 200 °C (Zersetzung)

NMR: unlöslich in Benzol-*d*₆

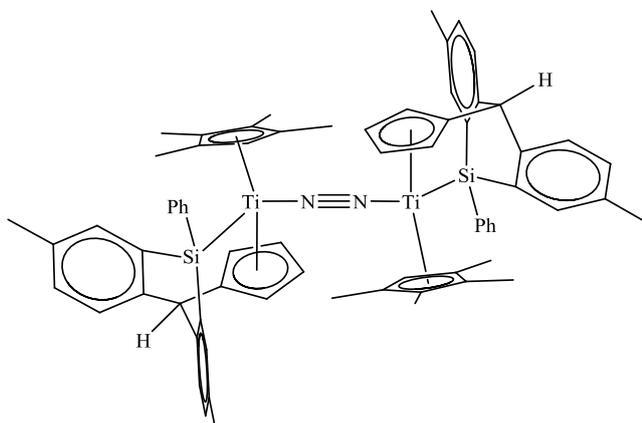
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1118 (7) [M]⁺; 545 (100) [Cp*(*p*Tol₂CHCp)SiPhTi]⁺, 410 (16) [(*p*Tol₂CHCp)SiPhTi]⁺, 135 (23) [Cp*]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3052 (w); 2923 (w); 2866 (w); 1621 (w); 1592 (m); 1567 (m); 1508 (m); 1451 (m); 1422 (s); 1393 (m); 1372 (m); 1312 (m); 1289 (m); 1252 (w); 1225 (w); 1212 (w); 1157 (w); 1141 (w); 1102 (w); 1040 (w); 997 (w); 936 (w); 842 (m); 747 (s); 723 (vs); 641 (m).

Raman: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1744.

Darstellung von 61

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 100 mg (0.11 mmol) **48** vorgelegt und in 20 ml trockenem *n*-Hexan gelöst. Mit einer Spritze wurden 0.03ml (25 mg, 0.23 mmol) Phenylsilan hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde ohne Rühren bei Raumtemperatur gelagert, dabei änderte sich die Farbe der



Lösung von dunkelgrün nach dunkelblau. Im Lauf von einigen Tagen kristallisierte **61** in Form von dunklen, goldglitzernden Blöcken aus. Nach Filtration und Wäsche mit *n*-Hexan wurden 70 mg (0.06 mmol) **61** erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

Ausbeute: 57%

Schmelzpunkt: 185 °C (Zersetzung) Schmelzen verbunden mit Gasentwicklung

NMR: unlöslich in Benzol-*d*₆

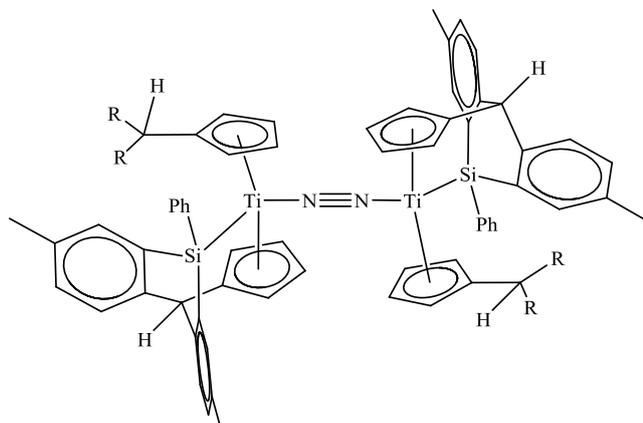
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1091 (5) [M]⁺; 547 (100) [Cp⁺(*p*Tol₂CHCp)SiPhTiN]⁺, 426 (25) [(*p*Tol₂CHCp)SiPhTi]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3035 (w); 2890 (w); 2861 (w); 1455 (m); 1425 (m); 1379 (m); 1294 (w); 1216 (w); 1180 (w); 1114 (w); 1095 (w); 1061 (w); 1026 (w); 940 (w); 857 (m); 839 (m); 816 (m); 797 (s); 782 (m); 732 (s); 715 (s); 699 (vs); 605 (w); 559 (w).

Raman: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

Darstellung von **58**

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 100 mg (0.18 mmol) **57** vorgelegt und in 20 ml trockenem *n*-Hexan gelöst. Mit einer Spritze wurden 0.02 ml (19 mg, 0.18 mmol) Phenylsilan hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde ohne Rühren bei Raumtemperatur gelagert, dabei änderte sich die Farbe der Lösung von dunkelgrün nach dunkelblau.



Im Lauf von einigen Tagen kristallisierte **58** in Form von dunklen, rot glitzernden Blöcken aus. Nach Filtration und Wäsche mit *n*-Hexan wurden 100 mg (0.07 mmol) **58** erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

Ausbeute: 83%

Schmelzpunkt: 135 °C (Zersetzung) Schmelzen verbunden mit Gasentwicklung.

NMR: unlöslich in Benzol-*d*₆

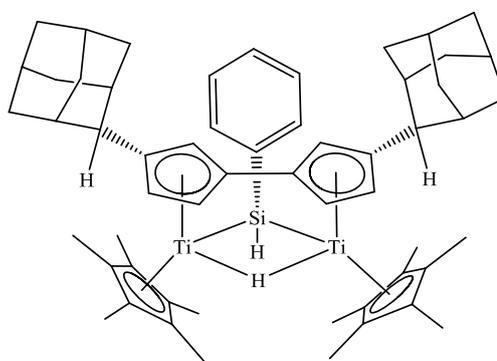
MS (CI, *Iso*-Butan): m/z (%): 1368 (5) $[M+H]^+$, 685 (100) $[(p\text{Tol}_2\text{CHCp})\text{SiPhTi}+H]^+$, 260 (41) $[p\text{Tol}_2\text{CHCp}+H]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3021 (w); 2918 (m); 2862 (w); 1509 (m); 1483 (w); 1457 (m); 1426 (m); 1408 (w); 1389 (w); 1267 (w); 1212 (w); 1180 (w); 1136 (w); 1110 (w); 1097 (w); 1063 (m); 1045 (w); 1034 (w); 1022 (m), 999 (w); 966 (w); 948 (vw); 901 (vw); 880 (vw); 858 (w); 821 (vs); 801 (vs); 781 (m); 771 (m); 757 (s); 736 (s); 717 (m); 700 (vs); 650 (w); 630(w); 575 (m).

Raman: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1775.

Darstellung von 62

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 100 mg (0.13 mmol) **2** vorlegt und in 20 ml trockenem *n*-Pentan gelöst. Mit einer Spritze wurden 0.03 ml (27 mg, 0.25 mmol) Phenylsilan zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt, dabei wurde die Lösung dunkel mit einem leichten Grünstich. Anschließend wurde die Lösung auf ca. die Hälfte



des Volumens im Vakuum eingengt und bei -20 °C gelagert. Nach einigen Tagen kristallisierte das Produkt an der Kolbenwand aus und konnte abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen werden. Es konnten 72 mg (0.08 mmol) **62** gewonnen werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden.

Ausbeute: 66%

Schmelzpunkt: 182 °C (Zersetzung), Zersetzung beginnt bereits ab 120 °C

NMR: Paramagnetisch

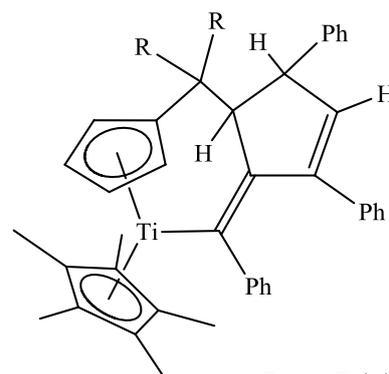
MS (EI, 70 eV): m/z (%): 520 (3) $[M-2\text{Cp}^*-\text{Ph}-2\text{H}]^+$, 398 (100) $[\text{AdCpCpAd}]^+$, 263 (23) $[\text{AdCpCp}]^+$, 198 (45) $[\text{AdCp}]^+$, 135 (17) $[\text{Cp}^*]^+$, 77 (22) $[\text{Ph}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2962 (w); 2900 (m); 2847 (w); 2104 (w); 1448 (w); 1427 (w); 1375 (w); 1354 (vw); 1260 (s); 1096 (s); 1016 (s); 956 (m); 862 (m); 795 (vs); 733 (s); 697 (s).

Darstellung von 66

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 50 mg (0.05 mmol) **1** in 10 ml trockenem *n*-Hexan unter Rühren gelöst und anschließend 0.04 ml (0.30 mmol) Phenylacetylen hinzugegeben, dabei änderte sich die Farbe der Lösung von dunkelgrün nach rotbraun. Die Reaktionslösung wurde daraufhin 1 Woche bei Raumtemperatur gelagert, dabei kristallisierte das Produkt (**66**) langsam an der Kolbenwand.

Die gelbbraunen Kristalle wurden abfiltriert und mit wenig *n*-Hexan gewaschen, es konnten 58 mg (0.08 mmol) **66** erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden.



R = *p*-Tolyl

Ausbeute: 72%

Schmelzpunkt: 203 °C

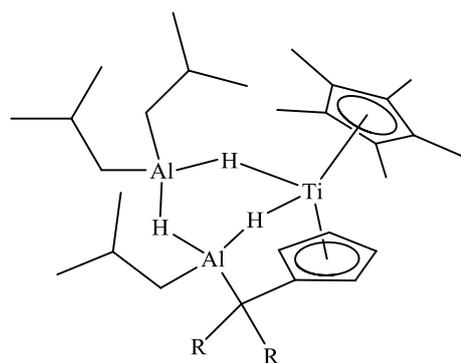
NMR: Paramagnetisch

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 627 (5) [M-Cp*]⁺, 471 (64) [Cp*(*p*Tol₂CHCp)Ti]⁺, 260 (78) [*p*Tol₂CHCp]⁺, 192 (89) [PhCHCHCPh]⁺, 135 (100) [Cp*]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2962 (m), 2905 (w), 2856 (w), 1593 (w), 1443 (w), 1412 (w), 1375 (w), 1259 (s), 1083 (s), 1014 (s), 863 (m), 791 (s), 760 (m), 694 (s), 612 (m), 574 (m).

Darstellung von 67

In einem Schlenkkolben wurden 250 mg (0.27 mmol) **1** unter Schutzgas vorgelegt und in 50 ml trockenem *n*-Hexan gelöst. Mit einer Spritze wurden 2.7 ml DIBALH-Lösung (2,70 mmol, 10 Äquiv., 1.0 molar in Hexan) zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt, dabei wurde die Lösung durchsichtiger und bekam einen Olivstich. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und bei -20 °C fiel ein schleimiger Feststoff mit einzelnen Kristallen aus. Das Lösungsmittel wurde mit einer Kanüle entfernt und der Niederschlag mit wenig *n*-Hexan gewaschen, wobei sich der schleimige Rückstand löste und 108 mg (0.15 mmol) **67** als dunkle Kristalle isoliert werden



R = *p*-Tolyl

Das Lösungsmittel wurde mit einer Kanüle entfernt und der Niederschlag mit wenig *n*-Hexan gewaschen, wobei sich der schleimige Rückstand löste und 108 mg (0.15 mmol) **67** als dunkle Kristalle isoliert werden

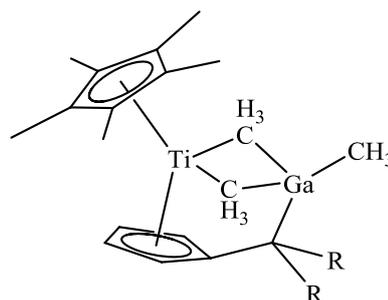
konnten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels in der Handschuhbox aus *n*-Hexan gewonnen werden.

| | |
|-----------------|--|
| Ausbeute: | 30% |
| NMR: | Paramagnetisch |
| MS (EI, 70 eV): | m/z (%): 581 (15) [Cp*(<i>p</i> Tol ₂ CHCp)Ti(<i>i</i> Bu ₂ Al)] ⁺ , 525 (90) [Cp*(<i>p</i> Tol ₂ CHCp)Ti(<i>i</i> BuAl)] ⁺ , 442 (100) [Cp*(<i>p</i> Tol ₂ CHCp)Ti] ⁺ , 141 (14) [<i>i</i> Bu ₂ Al] ⁺ , 135 (7) [Cp*] ⁺ , 85 (16) [<i>i</i> BuAl] ⁺ . |
| IR (ATR): | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]: 2947 (m), 2919 (m), 2860 (m), 1677 (m, breit), 1507 (m), 1458 (m), 1376 (w), 1360 (w), 1318 (w), 1247 (w), 1176 (w), 1155 (w), 1110 (w), 1061 (m), 1020 (m), 950 (w), 892 (w), 868 (m), 836 (m), 807 (s), 787 (m), 735 (s), 718 (s), 660 (s), 573 (m). |

Darstellung von 73

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine bekannte Synthese durchgeführt.^[145]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 100 mg (0.13 mmol) **2** in 10 ml trockenem Toluol unter Rühren gelöst. Zu dieser dunkelblauen Lösung wurden 0.15 ml (0.25 mmol) GaMe₃-Lösung (1.7 M in Toluol) hinzugegeben und zur Vermischung kurz gerührt. Die braune Reaktionslösung wurde dann bei -40 °C gelagert. Nach ca. 10 Tagen konnten 52 mg (0.10 mmol) des braungrünen Produktes (**X**) in kristalliner Form erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

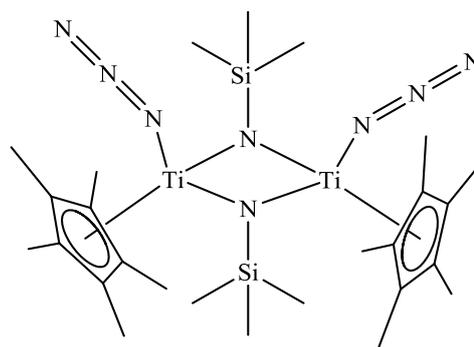


CR₂ = Adamantyl

| | |
|-----------------|---|
| Ausbeute: | 45% |
| Schmelzpunkt: | 170 °C |
| NMR: | Paramagnetisch |
| MS (EI, 70 eV): | m/z (%): 497 (3) [M] ⁺ , 396 (100) [M-GaMe ₂] ⁺ , 382 (57) [M-GaMe ₃] ⁺ , 199 (34) [AdFv] ⁺ , 135 (17) [Cp*] ⁺ . |

Darstellung von **81**

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 100 mg (0.11 mmol) **1** in 20 ml trockenem *n*-Hexan unter Rühren gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben wurden 0.03 ml (25 mg, 0.22 mmol) Trimethylsilylazid in 5 ml trockenem *n*-Hexan gelöst und die beiden Lösungen unter Rühren miteinander vereinigt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht



gerührt, dabei wechselte die Farbe der Lösung von dunkelgrün über oliv zu rotbraun. Die Lösung wurde anschließend auf ca. die Hälfte ihres Volumens im Vakuum eingeeengt. Bei -20 °C kristallisierte innerhalb von wenigen Tagen ein dunkler, roter Feststoff aus, der von der Lösung getrennt und mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen wurde. Es konnten 28 mg (0.04 mmol) **81** isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation in Benzol gewonnen werden.

| | |
|-----------------|---|
| Ausbeute: | 41 % |
| Schmelzpunkt: | 82 °C |
| NMR: | Paramagnetisch |
| MS (EI, 70 eV): | m/z (%): 624 (20) [M] ⁺ , 489 (100) [M-Cp*] ⁺ , 356 (12) [M-2Cp*] ⁺ , 135 (8) [Cp*] ⁺ . |
| IR (ATR): | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]: 2961 (m), 2906 (w), 2860 (w), 2086 (m), 2066 (m), 1445 (w), 1376 (w), 1259 (s), 1087 (s), 1018 (s), 869 (m), 795 (s), 724 (s), 705 (m), 675 (m), 624 (m), 601 (m). |

Polymerisierung von Phenylsilan (AO208)

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 18 mg (0.03 mmol, entspricht 0.4 mol% Katalysator) (*p*-TolFv)₂Ti (**57**) direkt mit 1 ml (0.878 g, 8.11 mol) Phenylsilan versetzt und über einen Zeitraum von 24 Stunden stark gerührt. Bei Zugabe des Phenylsilans setzt sofort eine starke Gasentwicklung ein, die über mehrere Stunden anhält. Die grüne Reaktionslösung wird bereits nach zwei Stunden sehr zähflüssig. Nach 24 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und der Katalysatorrückstand und eventuell vorhandenes nicht umgesetztes Phenylsilan durch mehrmaliges Waschen des Produktes mit trockenem Benzol entfernt. Nach der Trocknung Rückstandes konnten 200 mg eines weißen, gummiartigen Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 23 %

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Benzol- d_6 , 298 K) δ [ppm]: 4.3 - 4.8 (m, Si-H), 4.9 - 5.1 (m, Si-H), 6.9 - 7.3 (m, Ph), 7.3 - 7.8 (m, Ph).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 952 (2) $[(\text{SiHPh})_9]^+$, 842 (3) $[(\text{SiHPh})_8]^+$, 740 (3) $[(\text{SiHPh})_7]^+$, 636 (36) $[(\text{SiHPh})_6]^+$, 606 (3) $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiHPh})_4]^+$, 528 (10) $[(\text{SiHPh})_5]^+$, 497 (7) $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiHPh})_3]^+$, 452 (42) $[(\text{SiHPh})_4\text{Si}]^+$, 421 (48) $[(\text{SiHPh})_4]^+$, 391 (5) $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{SiHPh})_3]^+$, 344 (78) $[(\text{SiHPh})_3\text{Si}]^+$, 287 (17) $[\text{Ph}_2\text{SiHSiPh}]^+$, 211 (23) $[(\text{SiPh})_2]^+$, 183 (100) $[\text{Ph}_2\text{SiH}]^+$, 105 (57) $[\text{PhSi}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

Oligomerisierung von Phenylsilan (AO207)

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 15 mg (0.016 mmol, entspricht 0.2 mol% Katalysator) **1** direkt mit 1 ml (0.878 g, 8.11 mol) Phenylsilan versetzt und über einen Zeitraum von zwei Tagen stark gerührt. Nach zwei, fünf, zwanzig und achtundvierzig Stunden wurde mithilfe einer Spritze eine Probe des Gemisches zur Verfolgung der Reaktion mittels GC-MS-Spektrometrie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie entnommen.

Der N_2 -Komplex löst sich zunächst grün im Phenylsilan, es setzt sofort eine starke Gasentwicklung ein, in deren Verlauf die Lösung braun wird. Im Gegensatz zur Polymerisierung mit $(p\text{-TolFv})_2\text{Ti}$ (**57**) bleibt die Reaktionslösung während des Reaktionszeitraumes flüssig. Im Folgenden sind die Enddaten nach 48 Stunden Reaktionszeit angegeben.

Ausbeute: GC-MS (RT [min]): 1.1% Ph_2SiH_2 (12.40), 32% $\text{PhH}_2\text{SiSiH}_2\text{Ph}$ (14.12), 39% $\text{PhH}_2\text{SiSiHPhSiH}_2\text{Ph}$ (21.48), 4.9% $\text{Ph}_2\text{HSiSiHPhSiHPhSiH}_2\text{Ph}$ (23.38, 23.45), 20% $\text{PhH}_2\text{SiSiHPhSiHPhSiH}_2\text{Ph}$ (27.90, 27.98).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Benzol- d_6 , 298 K) δ [ppm]:) 4.22 (s, PhSiH_3), 4.49 (s, $\text{PhH}_2\text{SiSiH}_2\text{Ph}$), 4.61 (s, SiH, nicht zugeordnet), 4.62 (s, SiH, nicht zugeordnet), 5.1 (s, Ph_2SiH_2), 7.02 - 7.12 (m, Ph), 7.36 - 7.49 (m, Ph).

Umsetzung von 1 mit Diphenylsilan (AO144)

In einem Schlenkkolben wurden 50 mg (0.06 mmol) **1** vorgelegt und in 20 ml trockenem *n*-Hexan gelöst. Mit einer Spritze wurden 0.22 ml einer 0.54 molaren Diphenylsilan-Lösung in *n*-Hexan (0.12 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionslösung kurz gerührt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung dunkelblau, daraufhin wurde sie auf ca. 10 ml eingeeengt und bei -30 °C für einige Wochen gelagert wurde. Es trat keine weitere Farbveränderung auf. Die NMR-Untersuchung der trockengezogenen Reaktionslösung weist auf das Entstehen eines paramagnetischen Produktes hin, das aber nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Umsetzung von 2 mit Diphenylsilan (AO143)

In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.13 mmol) **2** vorgelegt, in 15 ml trockenem *n*-Hexan suspendiert und 0.05 ml (47 mg, 0.25 mmol, 2 Äquiv.) Diphenylsilan hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, dabei löste sich der restliche Feststoff und es entstand eine rote Lösung, die nach fünf bis sechs Stunden wieder tiefblau wurde. Die NMR-Untersuchung der trockengezogenen Reaktionslösungen beider Stufen weist auf das Entstehen eines paramagnetischen Produktes hin, das aber nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Umsetzung von 57 mit Diphenylsilan (AO166)

In einem Schlenkkolben wurden 50 mg (0.09 mmol) **57** in 12 ml trockenem *n*-Hexan gelöst und 0.02 ml (16 mg, 0.09 mmol, 1 Äquiv.) Diphenylsilan hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, dabei färbte sie sich tiefblau. Die Lösung wurde trockengezogen, die NMR-Untersuchung des dunkelblauen Feststoffes weist auf die Entstehung eines paramagnetischen Produktes hin, das aber nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Umsetzung von 1 mit Triphenylsilan (AO152)

In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.11 mmol) **1** und 57 mg (0.22 mmol, 2 Äquiv.) Triphenylsilan in 10 ml trockenem *n*-Hexan gelöst und für 24 Stunden unter Schutzgas gerührt. Die anschließende NMR-Untersuchung zeigte keinen Hinweis auf eine erfolgte Reaktion.

Umsetzung von 2 mit Triphenylsilan (AO153)

In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.13 mmol) **2** und 66 mg (0.25 mmol, 2 Äquiv.) Triphenylsilan in 10 ml trockenem *n*-Hexan gelöst und für 24 Stunden unter Schutzgas

gerührt. Die anschließende NMR-Untersuchung zeigte keinen Hinweis auf eine erfolgte Reaktion.

Umsetzung von 1 mit BTMSA (AO215)

In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.11 mmol) **1** in 20 ml trockenem *n*-Hexan gelöst und 0.05 ml (38 mg, 0.22 mmol, 2 Äquiv.) Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) hinzugegeben. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Da keine Farbänderung auftrat, wurden zusätzlich 0.05 ml BTMSA hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für eine Stunde unter Rückfluss gekocht, dabei wurde die Lösung leicht bräunlich, nahm aber nach dem Abkühlen wieder eine dunkelgrüne Farbe an. Ein parallel durchgeführtes NMR-Experiment weist auf die Entstehung eines paramagnetischen Produktes hin, das aber nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Umsetzung von 1 mit Diphenylacetylen (AO216)

In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.11 mmol) **1** und 39 mg (0.22 mmol, 2 Äquiv.) Diphenylacetylen in 20 ml trockenem Toluol gelöst und über Nacht unter Schutzgas gerührt. Es trat keine Farbänderung der Lösung auf. Die anschließende NMR-Untersuchung zeigte keinen Hinweis auf eine erfolgte Reaktion.

Umsetzung von 1 mit Trimethylgallium (AO177)

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine bekannte Synthese durchgeführt.^[145]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 100 mg (0.11 mmol) **1** in 10 ml trockenem Toluol unter Rühren gelöst. Zu dieser dunkelgrünen Lösung wurden 0.13 ml (0.22 mmol) GaMe₃-Lösung (1.7 M in Toluol) hinzugegeben und zur Vermischung kurz gerührt. Innerhalb von drei Tagen änderte sich die Farbe der Lösung zu rotbraun und es setzte sich ein grauer Feststoff an der Kolbenwand ab. Die NMR-Untersuchung der Reaktionslösung weist auf die Entstehung eines paramagnetischen Produktes hin, das aber nicht genauer charakterisiert werden konnte. Auch der graue Feststoff konnte nicht weiter identifiziert werden.

Versuchte Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=Ad})\text{Ti}]_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-N}_2)$

Die Reaktion wurde analog zur literaturbekannten Synthese des Cp*-Komplexes **2** durchgeführt.^[85]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 110 mg (0.51 mmol) CpTiCl₃ (**44**), 100 mg (0.51 mmol) Adamantylpentafulven (**42**) und 174 mg (1.51 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 20 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde unter Schutzgas gerührt, bis sich ein Quecksilberkügelchen am Boden des Kolbens gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkellila.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Hilfe einer Kanüle über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingeeengt. Bei Aufnahme des Feststoffes in aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln änderte sich die Farbe der Lösung nach kurzer Zeit von lila nach braun. Es konnten 160 mg Produkt als lilafarbener Feststoff gewonnen werden.

Schmelzpunkt: 102 - 107 °C (Zersetzung)

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 312 (5) [Cp(AdFv)Ti+H]⁺, 200 (100) [AdFv+H]⁺, 66 (20) [Cp+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2896 (m), 2845 (m), 1448 (w), 1353 (w), 1098 (w), 1058 (w), 1014 (w), 777 (s), 724 (s), 664 (s), 579 (m).

6. Kristallographischer Anhang

Tabelle 6-1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **48** (AO189).

| | | |
|---|---|---------------|
| Bezeichnung | Ti ₂ N ₂ (C ₂₀ H ₁₈) ₂ (C ₉ H ₁₃) ₂ · ½(C ₆ H ₁₄) | |
| Summenformel | C ₆₁ H ₆₉ N ₂ Ti ₂ | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 925.98 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.30 x 0.25 x 0.20 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 10.7750(5) | α = 93.044(7) |
| | b = 13.0644(7) | β = 74.846(7) |
| | c = 19.5270(13) | γ = 97.742(6) |
| Z | 2 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 2708.2(3) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.136 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.333 | |
| F(000) | 986 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.56 bis 28.28 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 41470 | |
| Unabhängige Reflexe | 12268 [R(int) = 0.0648] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2sigma(I)) | 6588 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 12268 / 18 / 609 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.805 | |
| Endgültige R-Werte (I>2sigma(I)) | R1 = 0.0432, wR2 = 0.1021 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.0876, wR2 = 0.1111 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 0.682 und -0.413 | |

Tabelle 6-2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **49** (AO188).

| | | |
|---|---|--------|
| Bezeichnung | Ti ₂ N ₂ (C ₁₅ H ₁₈) ₂ (C ₉ H ₁₃) ₂ | |
| Summenformel | C ₄₈ H ₆₂ N ₂ Ti ₂ | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 762.80 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.12 x 0.10 x 0.09 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 9.6911(4) | α = 90 |
| | b = 18.5268(7) | β = 90 |
| | c = 22.0544(8) | γ = 90 |
| Z | 4 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 3959.8(3) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.280 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.439 | |
| F(000) | 1632 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.55 bis 28.07° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 39929 | |
| Unabhängige Reflexe | 9481 [R(int) = 0.0782] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2sigma(I)) | 6262 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 9481 / 0 / 477 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.992 | |
| Endgültige R-Werte (I>2sigma(I)) | R1 = 0.0520, wR2 = 0.0848 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.1036, wR2 = 0.0992 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 0.626 und -0.347 | |

Tabelle 6-3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **50** (TBUPTN2).

| | | |
|---|---|---------------|
| Bezeichnung | Ti ₂ N ₂ (C ₂₀ H ₁₈) ₂ (C ₉ H ₁₃) ₂ · (C ₅ H ₁₂) | |
| Summenformel | C ₆₃ H ₇₄ N ₂ Ti ₂ | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 955.04 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.24 x 0.12 x 0.10 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, <i>I2/a</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 18.3727(8) | α = 90 |
| | b = 13.8218(4) | β = 98.307(4) |
| | c = 21.0407(7) | γ = 90 |
| Z | 4 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 5287.1(3) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.200 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.343 | |
| F(000) | 2040 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.57 bis 29.15 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 45361 | |
| Unabhängige Reflexe | 7100 [R(int) = 0.0973] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2sigma(I)) | 4000 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 7100 / 4 / 316 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.009 | |
| Endgültige R-Werte (I>2sigma(I)) | R1 = 0.0530, wR2 = 0.1245 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.1192, wR2 = 0.1524 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 0.610 und -0.361 | |

Tabelle 6-4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **55** (MW-05)

| | | |
|---|--|---------------|
| Bezeichnung | Ti ₂ N ₂ (C ₂₀ H ₁₈) ₂ (C ₁₀ H ₁₅) ₂ | |
| Summenformel | C ₆₀ H ₆₆ N ₂ Ti ₂ | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 910.95 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.11 x 0.06 x 0.04 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 8.8043(3) | α = 66.583(2) |
| | b = 11.9749(5) | β = 89.775(3) |
| | c = 12.4192(5) | γ = 81.884(3) |
| Z | 1 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 1187.52(8) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.274 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.378 | |
| F(000) | 484 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.86 bis 25.85 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 21253 | |
| Unabhängige Reflexe | 4570 [R(int) = 0.1050] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 2757 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 4570 / 0 / 296 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.995 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0527, wR2 = 0.0980 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.1154, wR2 = 0.1184 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 0.331 und -0.290 | |

Tabelle 6-5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **56** (AO142B).

| | | |
|--|---|---------------------|
| Bezeichnung | $\text{Ti}_2\text{N}_2(\text{SiC}_{26}\text{H}_{22})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2$ | |
| Summenformel | $\text{C}_{72}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$ | |
| Molmasse [g mol^{-1}] | 1119.31 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm^3] | 0.19 x 0.17 x 0.12 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, $P2_1/n$ | |
| Gitterkonstanten [Å , °] | $a = 11.2156(4)$ | $\alpha = 90$ |
| | $b = 15.2584(6)$ | $\beta = 97.083(2)$ |
| | $c = 17.4138(6)$ | $\gamma = 90$ |
| Z | 2 | |
| Zellvolumen [Å^3] | 2957.32(19) | |
| Berechnete Dichte [mg cm^3] | 1.257 | |
| Absorptionskoeffizient [mm^{-1}] | 0.355 | |
| F(000) | 1184 | |
| Gemessener Θ -Bereich [°] | 2.45 bis 27.97 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 26322 | |
| Unabhängige Reflexe | 7090 [R(int) = 0.0363] | |
| Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) | 5171 | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Verwendete Daten / restraints / | 7090/ 0 / 359 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F^2 | 1.037 | |
| Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$) | R1 = 0.0616, wR2 = 0.1552 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.0895, wR2 = 0.1716 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å^{-3}] | 2.643 und -1.065 | |

Tabelle 6-6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **61** (AO190).

| | | |
|---|--|---------------------|
| Bezeichnung | $\text{Ti}_2\text{N}_2(\text{SiC}_{26}\text{H}_{22})_2(\text{C}_9\text{H}_{13})_2$ | |
| Summenformel | $\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$ | |
| Molmasse [g mol^{-1}] | 1091.26 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm^3] | 0.17 x 0.08 x 0.04 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, $P2_1/c$ | |
| Gitterkonstanten [Å , °] | $a = 10.2161(4)$ | $\alpha = 90$ |
| | $b = 12.3363(4)$ | $\beta = 95.881(3)$ |
| | $c = 22.0862(8)$ | $\gamma = 90$ |
| Z | 2 | |
| Zellvolumen [Å^3] | 2768.85(17) | |
| Berechnete Dichte [mg cm^3] | 1.309 | |
| Absorptionskoeffizient [mm^{-1}] | 0.378 | |
| F(000) | 1152 | |
| Gemessener Θ -Bereich [°] | 2.48 bis 27.56 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 31322 | |
| Unabhängige Reflexe | 6356 [R(int) = 0.1262] | |
| Beobachtete Reflexe | 3463 | |
| ($I > 2\sigma(I)$) | | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 6356/ 0 / 349 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F^2 | 0.997 | |
| Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$) | R1 = 0.0546, wR2 = 0.1000 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.1387, wR2 = 0.1267 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) | 0.381 und -0.423 | |
| [e.Å^{-3}] | | |

Tabelle 6-7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **58** (AO165).

| | | |
|--|---|-----------------------|
| Bezeichnung | $\text{Ti}_2\text{N}_2(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{20}\text{H}_{18})_2(\text{C}_{20}\text{H}_{19})_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{14}))$ | |
| Summenformel | $\text{C}_{104}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$ | |
| Molmasse [g mol^{-1}] | 1539.92 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm^3] | 0.55 x 0.48 x 0.40 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å , °] | $a = 11.3799(6)$ | $\alpha = 112.214(6)$ |
| | $b = 14.0391(8)$ | $\beta = 104.795(6)$ |
| | $c = 15.2323(8)$ | $\gamma = 101.057(7)$ |
| Z | 1 | |
| Zellvolumen [Å^3] | 2062.14(19) | |
| Berechnete Dichte [mg cm^3] | 1.240 | |
| Absorptionskoeffizient [mm^{-1}] | 0.274 | |
| F(000) | 820 | |
| Gemessener Θ -Bereich [°] | 2.56 bis 26.19 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 25765 | |
| Unabhängige Reflexe | 7653 [R(int) = 0.0545] | |
| Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) | 4888 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 7653/ 19 / 484 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F^2 | 0.880 | |
| Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$) | R1 = 0.0472, wR2 = 0.1231 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.0740, wR2 = 0.1307 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å^{-3}] | 0.906 und -0.588 | |

Tabelle 6-8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **62** (AO140).

| | | |
|---|--|----------------|
| Bezeichnung | Ti ₂ H(SiH(C ₆ H ₅)(C ₃₀ H ₃₆)(C ₁₀ H ₁₅) ₂) | |
| Summenformel | C ₅₆ H ₇₃ SiTi ₂ | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 870.03 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.45 x 0.34 x 0.30 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, <i>P2₁/n</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 12.3057(6) | α = 90 |
| | b = 30.3678(13) | β = 108.338(7) |
| | c = 13.2144(9) | γ = 90 |
| Z | 4 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 4687.4(5) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.233 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.403 | |
| F(000) | 1868 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.08 bis 26.17 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 45418 | |
| Unabhängige Reflexe | 8850 [R(int) = 0.0638] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2sigma(I)) | 5577 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 8850/ 0 / 548 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.841 | |
| Endgültige R-Werte (I>2sigma(I)) | R1 = 0.0400, wR2 = 0.0901 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.0684, wR2 = 0.0962 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 0.623 und -0.664 | |

Tabelle 6-9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **73** (AO180).

| | | |
|---|--|---------------|
| Bezeichnung | Ti(Ga(CH ₃) ₃)(C ₁₅ H ₁₈)(C ₁₀ H ₁₅) | |
| Summenformel | C ₂₈ H ₄₂ GaTi | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 496.24 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.50 x 0.30 x 0.29 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 12.1445(8) | α = 90 |
| | b = 19.9196(7) | β = 91.400(7) |
| | c = 10.0350(4) | γ = 90 |
| Z | 4 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 2426.9(2) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.358 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.452 | |
| F(000) | 1052 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.65 bis 28.32 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 28340 | |
| Unabhängige Reflexe | 5892 [R(int) = 0.0424] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2sigma(I)) | 4827 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 5892/ 0 / 295 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.933 | |
| Endgültige R-Werte (I>2sigma(I)) | R1 = 0.0261, wR2 = 0.0627 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.0339, wR2 = 0.0643 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 0.564 und -0.305 | |

Tabelle 6-10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **66** (AO181).

| | | |
|---|--|-----------------|
| Bezeichnung | Ti(C ₂₀ H ₁₈)(C ₁₀ H ₁₅)(C ₂₄ H ₁₈) | |
| Summenformel | C ₅₄ H ₅₁ Ti | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 747.85 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.45 x 0.28 x 0.16 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 20.2019(4) | α = 90 |
| | b = 11.7528(3) | β = 100.626(10) |
| | c = 17.4667(4) | γ = 90 |
| Z | 4 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 4075.98(16) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.219 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.247 | |
| F(000) | 1588 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.78 bis 29.04 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 45354 | |
| Unabhängige Reflexe | 10824 [R(int) = 0.0352] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2sigma(I)) | 6944 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 10824/ 0 / 503 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.005 | |
| Endgültige R-Werte (I>2sigma(I)) | R1 = 0.0442, wR2 = 0.1007 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.0914, wR2 = 0.1221 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 0.309 und -0.374 | |

Tabelle 6-11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **67** (AO201).

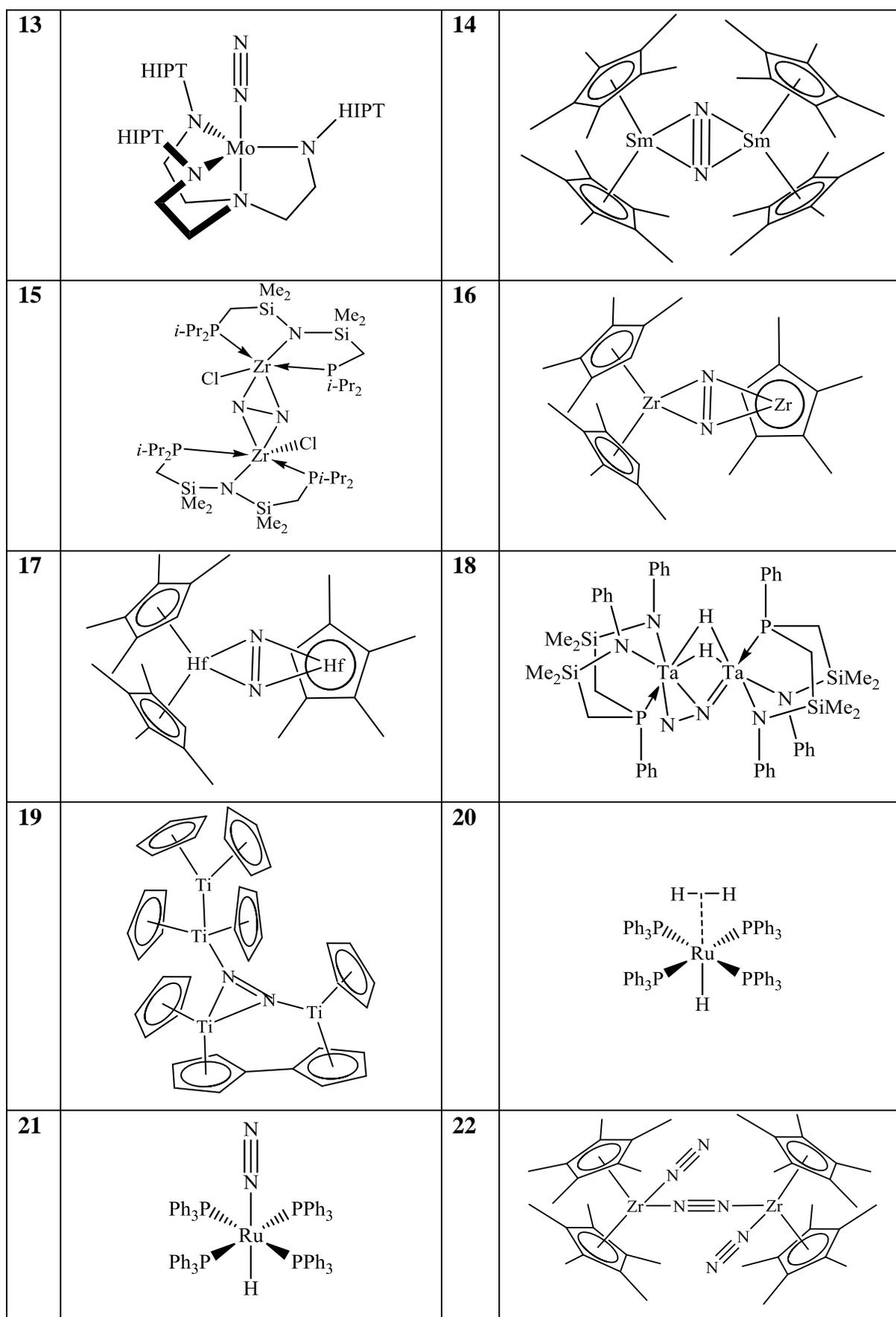
| | | |
|---|---|---------------|
| Bezeichnung | TiAl ₂ H ₃ (C ₄ H ₉) ₃ (C ₂₀ H ₁₈)(C ₁₀ H ₁₅) | |
| Summenformel | C ₄₂ H ₆₃ Al ₂ Ti | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 669.78 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.34 x 0.31 x 0.12 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 25.879(2) | α = 90 |
| | b = 11.8721(10) | β = 95.627(5) |
| | c = 39.909(3) | γ = 90 |
| Z | 12 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 12202.6(18) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.094 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.279 | |
| F(000) | 4356 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.79 bis 28.12 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 134313 | |
| Unabhängige Reflexe | 29585[R(int) = 0.1241] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2sigma(I)) | 13429 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 29585/ 6 / 1306 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.862 | |
| Endgültige R-Werte (I>2sigma(I)) | R1 = 0.0564, wR2 = 0.1253 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.1431, wR2 = 0.1495 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 0.897 und -0.494 | |

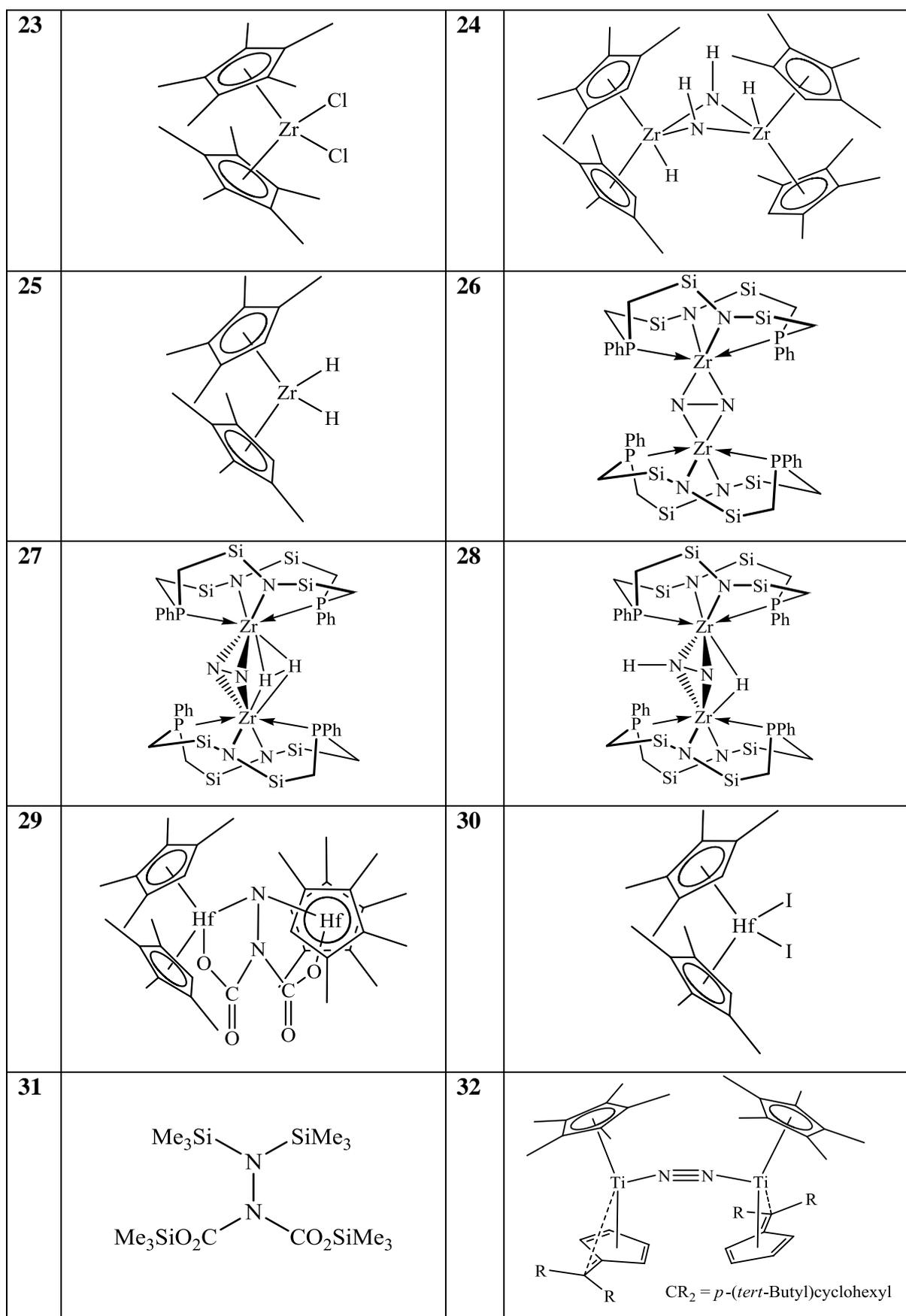
Tabelle 6-12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **81** (AO214C).

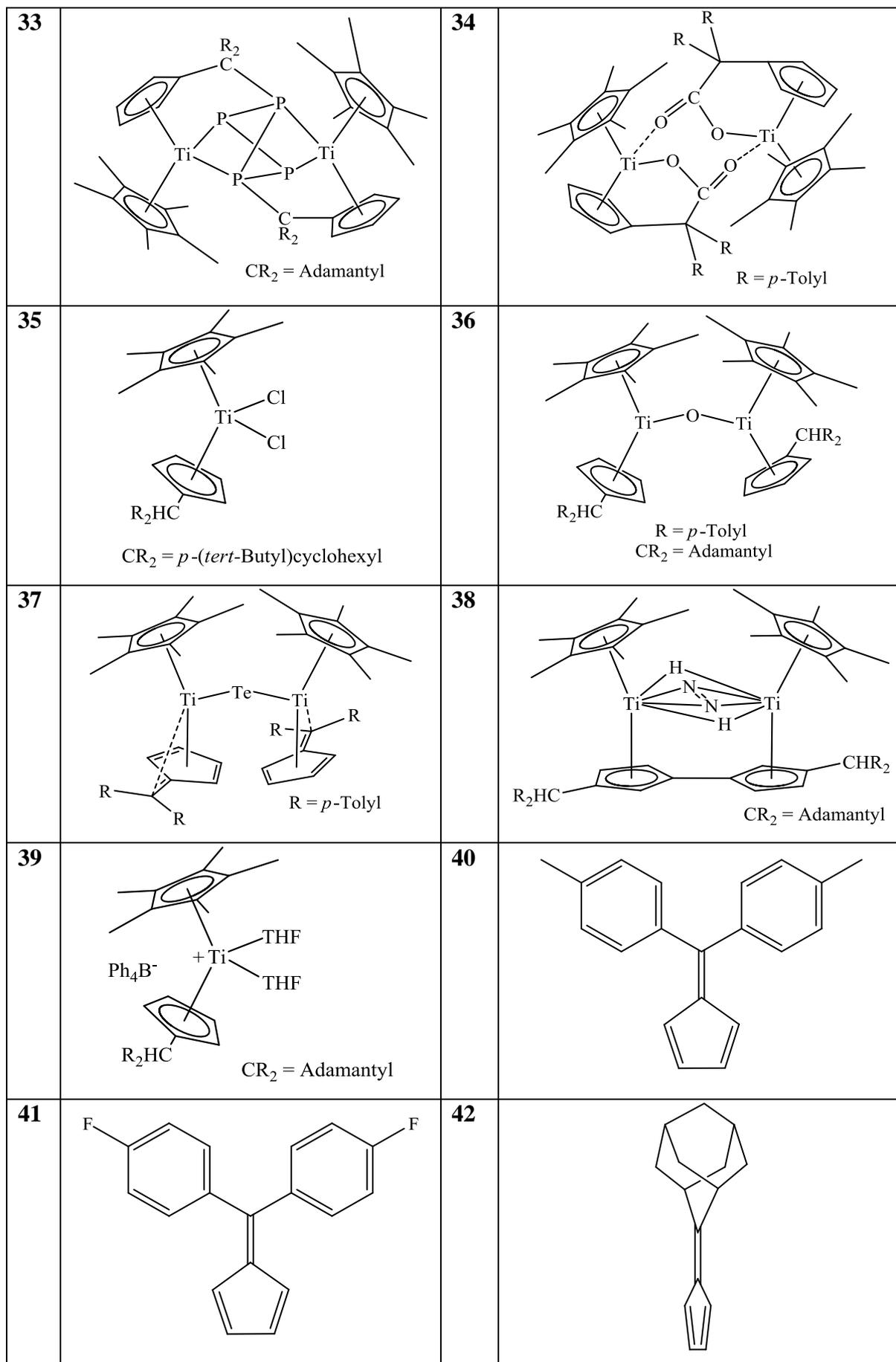
| | | |
|---|---|---------------|
| Bezeichnung | Ti ₂ N ₂ (Si(CH ₃) ₃ N ₃) ₂ (C ₁₀ H ₁₅) ₂ ·(C ₆ H ₆) | |
| Summenformel | C ₃₂ H ₅₄ N ₈ Si ₂ Ti ₂ | |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 702.81 | |
| Temperatur [K] | 153 | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.29 x 0.27 x 0.06 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 9.5703(7) | α = 91.095(5) |
| | b = 18.3155(13) | β = 91.715(5) |
| | c = 21.2433(16) | γ = 96.073(5) |
| Z | 4 | |
| Zellvolumen [Å ³] | 3700.1(5) | |
| Berechnete Dichte [mg cm ³] | 1.262 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.530 | |
| F(000) | 1496 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.14 bis 27.25 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 58286 | |
| Unabhängige Reflexe | 16236 [R(int) = 0.1274] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 9325 | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| Verwendete Daten / restraints / | 16326/ 0 / 820 | |
| Parameterzahl | | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.068 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.1518, wR2 = 0.4032 | |
| R-Werte für alle Daten | R1 = 0.2107, wR2 = 0.4368 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³] | 1.987 und -0.759 | |

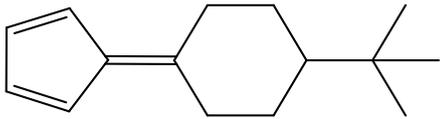
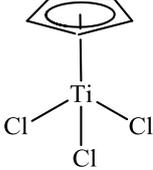
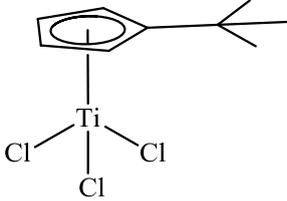
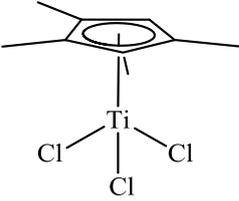
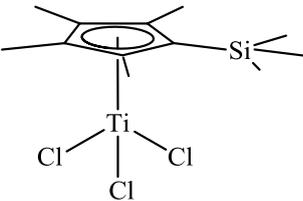
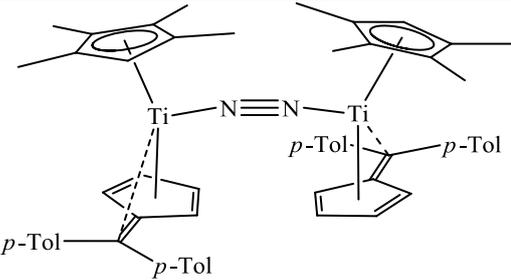
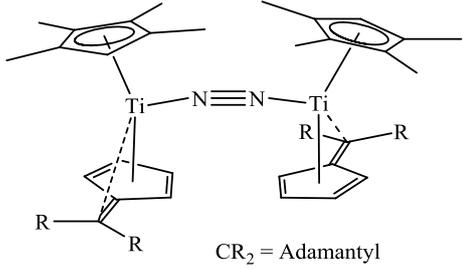
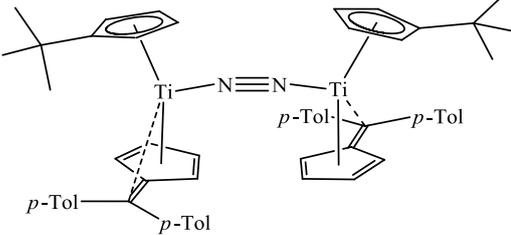
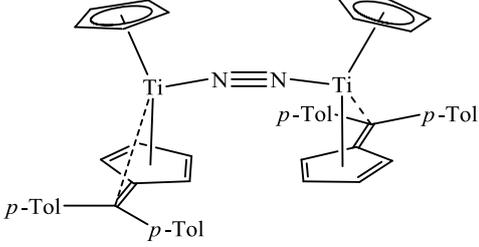
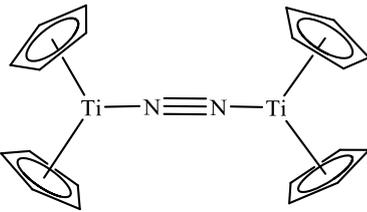
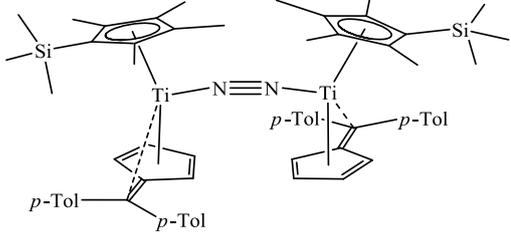
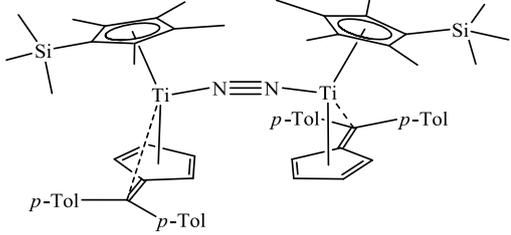
7. Legende nummerierter Verbindungen

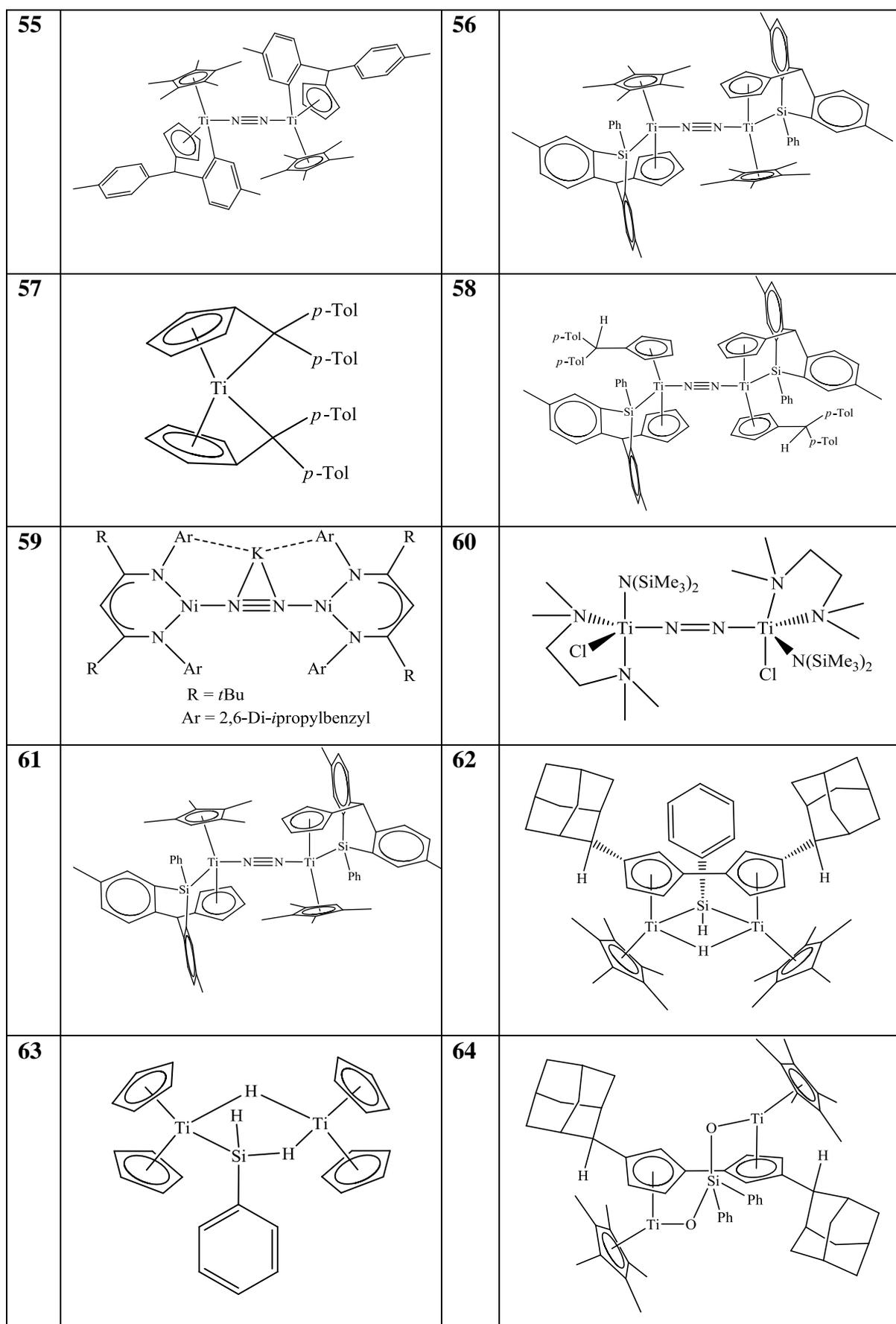
| | | | |
|----|--|----|--|
| 1 | | 2 | |
| 3 | | 4 | |
| 5 | | 6 | |
| 7 | | 8 | |
| 9 | | 10 | |
| 11 | | 12 | |

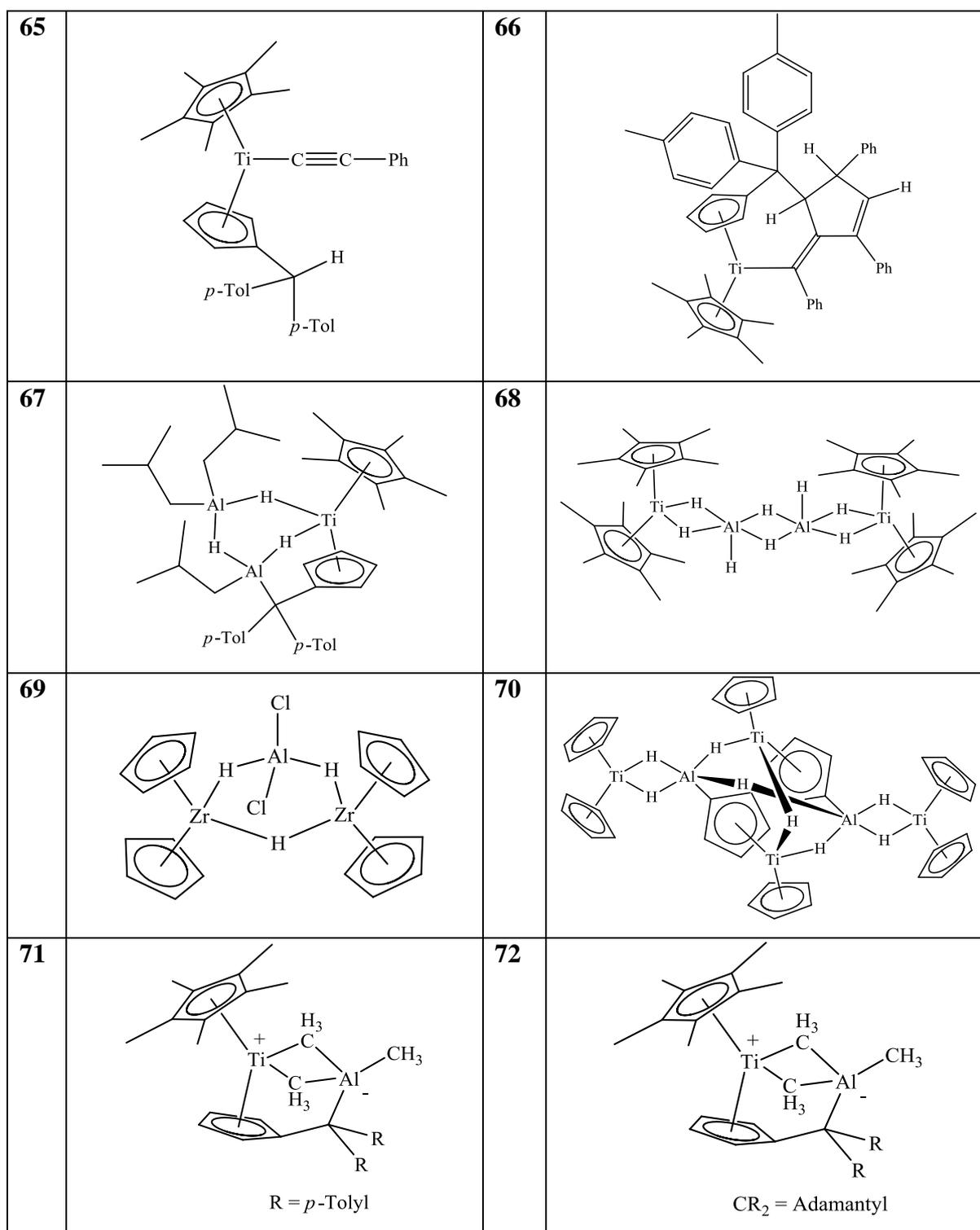


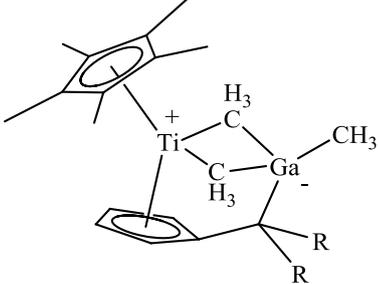
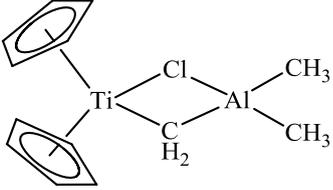
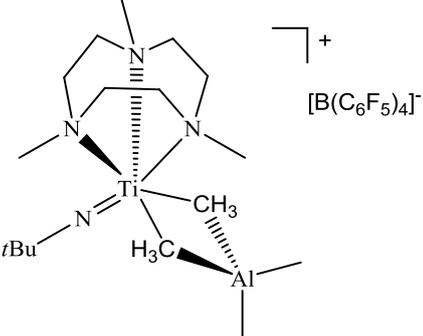
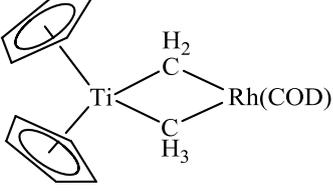
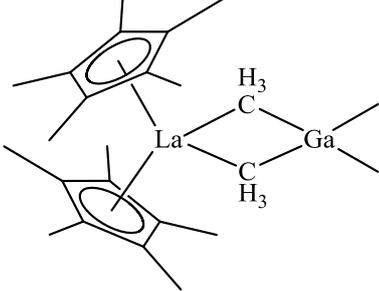
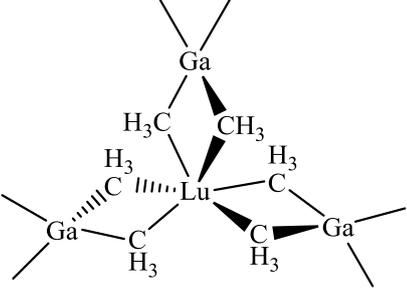
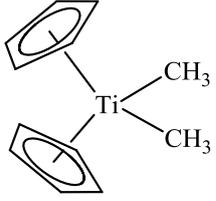
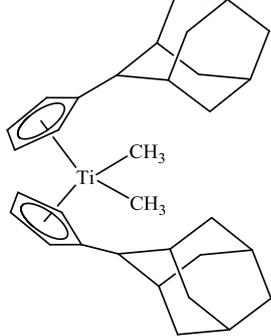
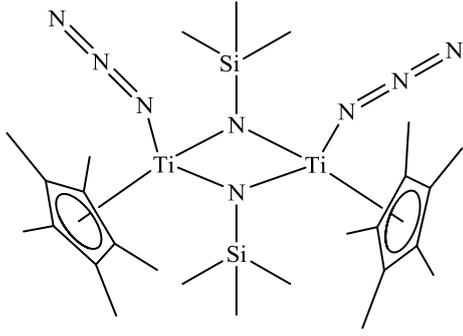
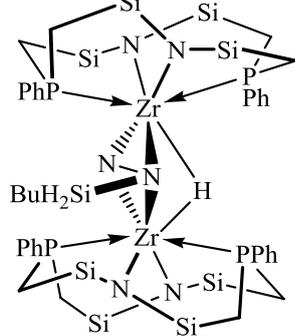


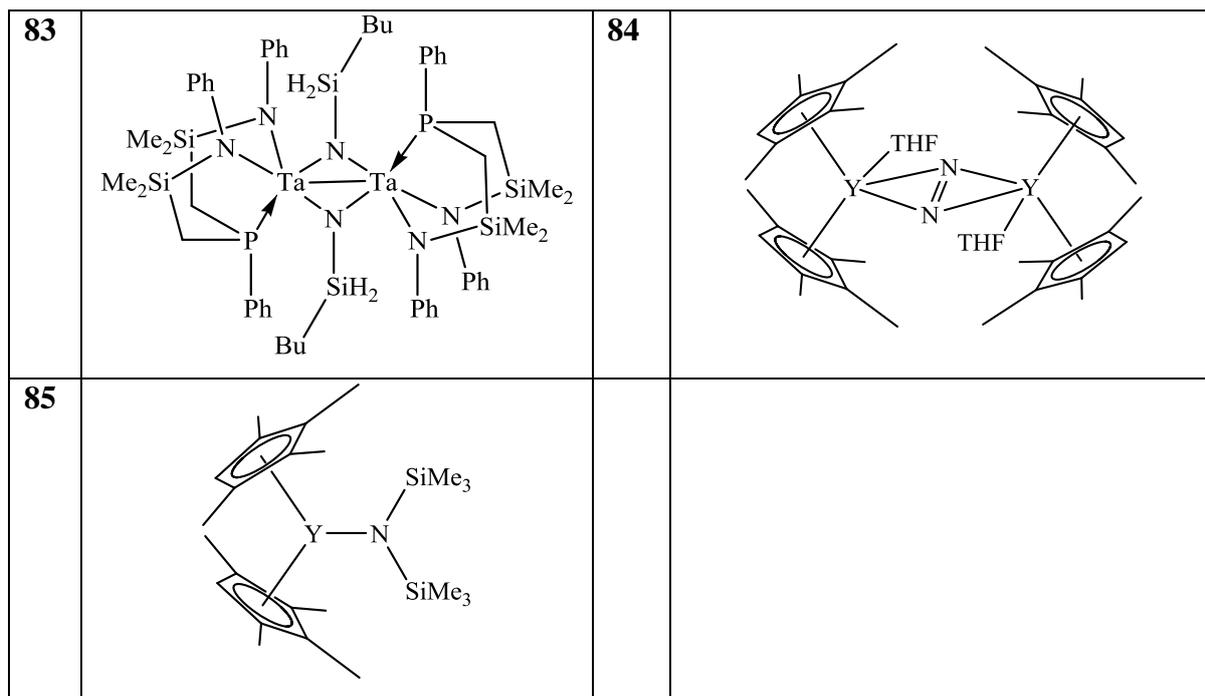


| | | | |
|----|--|----|--|
| 43 |  | 44 |  |
| 45 |  | 46 |  |
| 47 |  | 48 |  |
| 49 |  <p style="text-align: center;">$CR_2 = \text{Adamantyl}$</p> | 50 |  |
| 51 |  | 52 |  |
| 53 |  | 54 |  |
| 55 |  | 56 |  |





| | | | |
|----|--|----|--|
| 73 |  <p style="text-align: center;">$\text{CR}_2 = \text{Adamantyl}$</p> | 74 |  |
| 75 |  <p style="text-align: center;">$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$</p> | 76 |  |
| 77 |  | 78 |  |
| 79 |  | 80 |  |
| 81 |  | 82 |  |



8. Literaturverzeichnis

- [1] A. D. Allen, C. W. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621-622.
- [2] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 379-409.
- [3] S. Gambarotta, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 117-126.
- [4] M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1061-1076.
- [5] M. D. Fryzuk, *Chem. Rec.* **2003**, 3, 2-11.
- [6] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1115-1133.
- [7] E. A. MacLachlan, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2006**, 25, 1530-1543.
- [8] A. Scherer, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2005**.
- [9] R. D. Sanner, D. M. Duggan, T. C. McKenzie, R. E. Marsh, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8358-8365.
- [10] J. M. de Wolf, R. Blaauw, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. Gyepes, V. Varga, K. Mach, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, 15, 4977-4983.
- [11] T. E. Hanna, W. H. Bernskoetter, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2007**, 26, 2431-2438.
- [12] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039-1040.
- [13] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377-379.
- [14] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125-2126.
- [15] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011-1012.
- [16] H. Brintzinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6182-6185.
- [17] S. I. Troyanov, H. Antropiusova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 49-55.
- [18] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10264-10265.
- [19] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach, *Organometallics* **1999**, 18, 3572-3578.
- [20] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14688-14689.
- [21] H. Brintzinger, R. H. Marvich, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2046-2048.
- [22] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5087-5095.
- [23] W. B. Tolman, *Activation of Small Molecules: Organic and Bioinorganic Perspectives*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2006**, S. 1-382.
- [24] R. Schloegl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2004-2008.
- [25] B. M. Barney, H.-I. Lee, P. C. Dos Santos, B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Dalton Trans.* **2006**, 2277-2284.
- [26] B. Hinnemann, J. K. Norskov, *Top. Catal.* **2006**, 37, 55-70.
- [27] J. B. Howard, D. C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 17088-17093.
- [28] T. J. Lowery, P. E. Wilson, B. Zhang, J. Bunker, R. G. Harrison, A. C. Nyborg, D. Thiriot, G. D. Watt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 17131-17136.
- [29] M. M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, D. C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1653-1659.
- [30] B. M. Barney, T.-C. Yang, R. Y. Igarashi, P. C. Dos Santos, M. Laryukhin, H.-I. Lee, B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14960-14961.
- [31] B. M. Barney, M. Laryukhin, R. Y. Igarashi, H.-I. Lee, P. C. Dos Santos, T.-C. Yang, B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **2005**, 44, 8030-8037.
- [32] J. Kaestner, S. Hemmen, P. E. Bloechl, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 1-9.

- [33] B. M. Barney, R. Y. Igarashi, P. C. Dos Santos, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 53621-53624.
- [34] T.-C. Yang, N. K. Maeser, M. Laryukhin, H.-I. Lee, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12804-12805.
- [35] H. J. Wernicke, R. W. Fischer, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 825-834.
- [36] H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1061-1063.
- [37] A. Hellman, E. J. Baerends, M. Biczysko, T. Bligaard, C. H. Christensen, D. C. Clary, S. Dahl, R. van Harrevelt, K. Honkala, H. Jonsson, G. J. Kroes, M. Luppi, U. Manthe, J. K. Nørskov, R. A. Olsen, J. Rossmeisl, E. Skulason, C. S. Tautermann, A. J. C. Varandas, J. K. Vincent, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 17719-17735.
- [38] M. E. Vol'pin, V. B. Shur, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1964**, *156*, 1102-1104.
- [39] A. E. Shilov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 2555-2562.
- [40] J. Chatt, G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 121-144.
- [41] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, *253*, 39-40.
- [42] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1852-1860.
- [43] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76-78.
- [44] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955-962.
- [45] C. M. Kozak, P. Mountford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1186-1189.
- [46] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385-401.
- [47] D. V. Fomitchev, K. A. Bagley, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 532-533.
- [48] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877-6879.
- [49] W. J. Evans, D. S. Lee, D. B. Rego, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, E. K. Moore, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14574-14582.
- [50] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8185-8186.
- [51] A. J. Pool, E. Lobkovsky, J. P. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527-530.
- [52] W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2006**, *25*, 1021-1027.
- [53] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, B. O. Patrick, A. Albinati, S. A. Mason, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3960-3973.
- [54] G. P. Pez, P. Apgar, R. K. Crissey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 482-490.
- [55] B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **1954**, *32*, 630-634.
- [56] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 146-152.
- [57] S. Koide, Y. Udagawa, N. Mikami, K. Kaya, M. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3542-3543.
- [58] R. L. Collin, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 10-14.
- [59] J. R. Durig, M. G. Griffin, R. W. MacNamee, *J. Raman Spectrosc.* **1975**, *3*, 133-141.
- [60] W. H. Knoth, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7172-7173.
- [61] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 104-109.
- [62] J. Ballmann, R. F. Munha, M. D. Fryzuk, *Chem. Commun.* **2009**, *46*, 1013-1025.
- [63] Y. Ohki, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3180-3183.
- [64] P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2007**, 16-25.
- [65] A. Scherer, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, A. Meetsma, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2009**, *28*, 6969-6974.
- [66] J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6229-6230.
- [67] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445-1447.
- [68] K. Komori, H. Oshita, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1939-1940.
- [69] H. M. Colquhoun, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 23-28.

- [70] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2858-2861.
- [71] D. J. Knobloch, H. E. Toomey, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4248-4249.
- [72] W. H. Bernskoetter, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7901-7911.
- [73] J. J. Curley, E. L. Sceats, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14036-14037.
- [74] H. Seino, Y. Ishii, T. Sasagawa, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12181-12193.
- [75] B. A. MacKay, R. F. Munha, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9472-9483.
- [76] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3709-3712.
- [77] B. A. MacKay, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, *24*, 3836-3841.
- [78] L. Morello, J. B. Love, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9480-9481.
- [79] J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1010-1011.
- [80] J. Chatt, A. A. Diamantis, G. A. Heath, N. E. Hooper, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 688-697.
- [81] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794-13807.
- [82] Y. Ishii, M. Kawaguchi, Y. Ishino, T. Aoki, M. Hidai, *Organometallics* **1994**, *13*, 5062-5071.
- [83] W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10696-10697.
- [84] A. Oslage, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg, **2007**.
- [85] A. Scherer, K. Kollak, A. Luetzen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1003-1010.
- [86] F. Studt, N. Lehnert, B. E. Weisler, A. Scherer, R. Beckhaus, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 291-297.
- [87] T. Janssen, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg, **2006**.
- [88] R. D. Sanner, J. M. Manriquez, R. E. Marsh, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8351-8357.
- [89] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527-530.
- [90] J. Stroot, A. Luetzen, M. Friedemann, W. Saak, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 797-802.
- [91] R. Koch, E. Boelter, J. Stroot, R. Beckhaus, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4539-4544.
- [92] J. G. Garcia, M. L. McLaughlin, F. R. Fronczek, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1989**, *C45*, 1099-1100.
- [93] R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8986-8988.
- [94] Für die Durchführung der Raman-Spektroskopie danke ich Jan Kraemer aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Felix Tuczek an der Universität Kiel.
- [95] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 2006f.
- [96] Y. G. Borodko, I. N. Ivleva, L. M. Kachapina, S. I. Salienko, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1178.
- [97] W. J. Evans, M. Fang, G. Zucchi, F. Furche, J. W. Ziller, R. M. Hoekstra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11195-11202.
- [98] G. J. Olthof, F. Van Bolhuis, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 47-52.

- [99] P. J. Alonso, J. Fornies, M. A. Garcia-Monforte, A. Martin, B. Menjon, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2002**, 728-729.
- [100] U. Thewalt, T. Woehrle, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 603-607.
- [101] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.
- [102] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2009**, *28*, 4079-4088.
- [103] J. D. Zeinstra, J. H. Teuben, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 39-50.
- [104] R. Beckhaus, in *Titanocenes* (Hrsg.: R. L. Haltermann, A. Togni), VCH, Weinheim **1998**, S. 153.
- [105] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stoesser, B. Ziemer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357-3361.
- [106] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11-C13.
- [107] L. Bareille, S. Becht, J. L. Cui, P. Le Gendre, C. Moiese, *Organometallics* **2005**, *24*, 5802-5806.
- [108] T. Takahashi, F. Bao, G. Gao, M. Ogasawara, *Organic Letters* **2003**, *5*, 3479-3481.
- [109] S. Xin, J. F. Harrod, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 181-191.
- [110] L. Hao, J. F. Harrod, A.-M. Lebuis, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H.-G. Woo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3126-3129.
- [111] J. F. Harrod, S. S. Yun, *Organometallics* **1987**, *6*, 1381-1387.
- [112] J. F. Harrod, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 493-531.
- [113] E. Spaltenstein, P. Palma, K. A. Kreuzer, C. A. Willoughby, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10308-10309.
- [114] L. Roesch, G. Altnau, W. Erb, J. Pickardt, N. Bruncks, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 51-57.
- [115] L. Hao, A.-M. Lebuis, J. F. Harrod, *Chem. Commun.* **1998**, 1089-1090.
- [116] J. Britten, Y. Mu, J. F. Harrod, J. Polowin, M. C. Baird, E. Samuel, *Organometallics* **1993**, *12*, 2672-2676.
- [117] S. K. Ignatov, N. H. Rees, B. R. Tyrrell, S. R. Dubberley, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4991-4999.
- [118] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Luetzen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2006**, *25*, 339-348.
- [119] T. Janssen, *Dissertation*, Oldenburg, **2010**.
- [120] M. Gonzalez-Maupoe, V. Taberner, T. Cuenca, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1854-1881.
- [121] H. Antropiusova, V. Hanus, K. Mach, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* **1978**, *3*, 121-122.
- [122] T. Woehrle, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 45-50.
- [123] V. Varga, K. Mach, M. Polasek, P. Sedmera, J. Hiller, U. Thewalt, S. I. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 241-251.
- [124] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059-4066.
- [125] E. G. Perevalova, I. F. Urazovskii, D. A. Lemenovskii, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 319-329.
- [126] T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7938-7940.
- [127] B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H. G. Alt, L. B. Kool, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 105-111.
- [128] M. S. Sigman, A. W. Fatland, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5130-5131.
- [129] L. Yong, H. Butenschoen, *Chem. Commun.* **2002**, 2852-2853.
- [130] G. Hilt, C. Hengst, W. Hess, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2293-2297.
- [131] H. F. Klein, M. Mager, *Organometallics* **1992**, *11*, 3174-3175.

- [132] G. A. Chukhadzhyan, Z. I. Abramyan, G. M. Tonyan, L. I. Sagradyan, T. S. Elbakyan, *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 1831-1837.
- [133] K. W. Chiu, C. G. Howard, H. S. Rzepa, R. N. Sheppard, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1982**, *1*, 441-451.
- [134] F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2234-2236.
- [135] D. Suzuki, H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7925-7926.
- [136] M. E. E. Meijer-Veldman, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 199-205.
- [137] R. Klein, G. Schmid, U. Thewalt, P. Sedmera, V. Hanus, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 125-131.
- [138] J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1993**, *12*, 2911-2924.
- [139] V. K. Bel'skii, A. I. Sizov, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 67-80.
- [140] A. I. Sizov, T. M. Zvukova, V. K. Belsky, B. M. Bulychev, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 36-42.
- [141] E. B. Lobkovskii, L. Soloveichik, A. I. Sizov, B. M. Bulychev, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 53-66.
- [142] A. I. Sizov, T. M. Zvukova, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 167-173.
- [143] K. Mach, H. Antropiusova, V. Varga, V. Hanus, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 123-133.
- [144] B. M. Bulychev, *Polyhedron* **1990**, *9*, 387-408.
- [145] M. Diekmann, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2006**.
- [146] R. Boese, A. J. Downs, T. M. Greene, A. W. Hall, C. A. Morrison, S. Parsons, *Organometallics* **2003**, *22*, 2450-2457.
- [147] R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121-3126.
- [148] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Readdy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- [149] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, **2003**, S.656f.
- [150] P. D. Bolton, E. Clot, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2005**, 3313-3315.
- [151] J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6402-6404.
- [152] U. Thewalt, T. Woehrl, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, C17-C19.
- [153] M. Zimmermann, R. Litlabo, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Organometallics* **2009**, *28*, 6646-6649.
- [154] H. M. Dietrich, K. W. Toernroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Organometallics* **2009**, *28*, 6739-6749.
- [155] M. D. Fryzuk, C. M. Kozak, M. R. Bowdridge, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8389-8397.
- [156] H.-J. Himmel, O. Hubner, W. Klopfer, L. Manceron, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2799-2802.
- [157] B. Lian, T. P. Spaniol, P. Horrillo-Martinez, K. C. Hultsch, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 429-434.
- [158] N. Vujkovic, B. D. Ward, A. Maise-Francois, H. Wadepohl, P. Mountford, L. H. Gade, *Organometallics* **2007**, *26*, 5522-5534.
- [159] P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5459-5460.
- [160] P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1323-1324.
- [161] E. Rudolfo de Gil, M. De Burguera, A. Valentina Rivera, P. Maxfield, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1977**, *B33*, 578-579.

- [162] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3234-3235.
- [163] S. E. Lorenz, B. M. Schmiede, D. S. Lee, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6655-6663.
- [164] P. Roussel, R. Boaretto, A. J. Kingsley, N. W. Alcock, P. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1423-1428.
- [165] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 814-818.
- [166] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119-121.
- [167] F. P. G. Hidalgo, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, (*Pentamethylcyclopentadienyl*)titanium, -zirkonium, and -hafnium Trihalides – *M*[η^5 -*C5(CH3)5*]*X3* (*M* = Ti, X = Cl, Br, I; *M* = Zr, Hf, X = Cl), 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1996**.
- [168] P. Courtot, V. Labed, R. Pichon, J. Y. Salaun, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, C9-C13.
- [169] D. P. Krut'ko, M. V. Borzov, E. N. Veksler, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 2182-2186.
- [170] R. Fernandez, A. Gorrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, J. M. Lopez del Amo, H.-H. Limbach, A. Lledos, F. Maseras, D. del Rio, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 924-935.
- [171] A. B. Vazquez, P. Royo, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 155-164.
- [172] J. Paradies, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3150-3153.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Veröffentlichungen

Vorträge:

„Synthesis and application of titanium- μ_2 - η^1 : η^1 -dinitrogen complexes“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2010, Greifswald.

„Reaktionen von Titanpentafulven- N_2 -Komplexen“, Stipendiatentreffen des Fonds der chemischen Industrie 2009, Oldenburg

„Neuartige Titan-Stickstoff-Verbindungen“, Tag der Chemie im Januar 2008, Oldenburg.

Poster:

“Dehydrocoupling of Si-H/Si-H and C-H/Si-H bonds initiated by titanium fulvene complexes”, Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2008.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Annika Margarete Oslage
Geboren: 27.09.1982 in Georgsmarienhütte
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Hochschulausbildung

| | |
|-------------------|--|
| seit 10/2007 | Promotionsstudium Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Anleitung Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus |
| 10/2007 – 09/2009 | Promotionsstipendium des Fonds der Chemischen Industrie |
| 10/2006 – 04/2007 | Diplomarbeit Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Anleitung Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Titel: „Neuartige Titan-Stickstoff-Verbindungen“ |
| 10/2005 – 04/2007 | Chemie-Studium Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschluss: Diplom; 01/2008 Auszeichnung für herausragende Studienleistungen der GdCh , Ortsverband Oldenburg |
| 10/2002 – 09/2005 | Produkttechnologie-Studium Carl von Ossietzky Universität Oldenburg |

Schulbildung

| | |
|-------------|---|
| 1995 -2002 | Gymnasium Melle Abschluss: Allgemeine Hochschulreife |
| 1989 – 1995 | Grundschule und Orientierungsstufe GHOS Wellingholzhausen |

Praktische Tätigkeiten

| | |
|-------------------|--|
| seit 10/2009 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg |
| 06/2007 – 10/2007 | Wissenschaftliche Hilfskraft an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg |