

Multifunktionelle Distickstoffkomplexe des Titans mit Pentafulvenliganden

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

von

Axel Scherer

geboren am 19. Juli 1976 in Verden (Aller)

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* an der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg in der Zeit von Oktober 2001 bis Januar 2005 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Weidenbruch

Tag der Disputation: 12. April 2005

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein effizienter Weg zu distickstoffverbrückten, binuklearen Monocyclopentadienyltitanfulvenkomplexen vorgestellt, die sich durch eine vielseitige Folgechemie auszeichnen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Reaktivität umfassend untersucht werden konnten. Die Charakterisierung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen gelang sowohl in Lösung als auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, wodurch ein umfassendes Bild dieser niedervalenten Titankomplexe gewonnen wurde. Als neuartige Vertreter einer seit längerem bekannten Substanzklasse bieten Pentafulvenkomplexe der allgemeinen Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2)\text{Ti}]_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)$ eine bislang nicht erreichte Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten die zu einem breiten Spektrum von Produkten führen. Die gewünschten Reaktionen laufen bei Einhaltung der entsprechenden Parameter selektiv oder kombiniert ab. In diesem Zusammenhang werden Substitutionsreaktionen des N_2 -Moleküls, Funktionalisierungen des Pentafulvenliganden, stufenweise Oxidationsreaktionen des Zentralmetalls und auch die schonende Freisetzung eines $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}]$ Bausteins gefunden.

Bei Umsetzung mit Chalkogenen kam es entweder zur selektiven Substitution des verbrückenden N_2 -Moleküls oder zum Aufbau neuartiger Titan-Chalkogen-Cluster. Die untersuchten Benzofulventitankomplexe erwiesen sich in dieser Hinsicht als besonders geeignet.

Die Umsetzung der distickstoffverbrückten Komplexe mit elementarem Wasserstoff führte in einer raschen Reaktion zu einem fulvalenverbrückten, dinuklearen Komplex, in dem der N_2 -Ligand in eine side-on-Position umgelagert vorliegt.

Die angestrebte Kationisierung der Komplexe gelang zum einen durch Umsetzung mit Ferrociniumtetraphenylborat sowohl unter Erhalt der Fulvenkomplexstruktur als auch unter Derivatisierung des Fulvenliganden. Die erhaltenen ionischen Komplexe, in denen das Anion nicht an das Kation koordiniert, konnten mit verschiedenen Methoden wie NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie in Lösung sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper untersucht werden. Eine zweite Möglichkeit bestand in der Umsetzung mit N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat, wobei kationische Komplexe mit zwei unterschiedlichen Cp-Liganden gewonnen wurden. Abhängig vom Lösungsmittel kam es dabei entweder zur Ausbildung von Ionen- oder Säure-Base-Paaren. Als dritte Möglichkeit zur Bildung eines kationischen Titanzentrums konnten durch Umsetzung mit einem Boran zwitterionische Betain-Strukturen gebildet werden.

Summary

An efficient one-step synthesis of nitrogen bridged binuclear monocyclopentadienyl-titanium-pentafulvenecomplexes with the general formula $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2)\text{Ti}]_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)$ is presented in this work. These air- and moisture sensitive compounds exhibit a versatile follow-up chemistry and could extensively be characterised in solution as well as in the solid state. As novel members of a well known class of compounds these complexes show a distinguished reactivity which can lead to a broad spectrum of products by variation of the reaction parameters. So substitution of the N_2 -molecule, functionalisation of the pentafulvene ligand as well as the stepwise oxidation of the central metal or the gentle liberation of a $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}]$ -fragment was observed.

In the reaction with chalcogenes either the bridging N_2 -molecule was selectively substituted or novel titanium-chalcogen-clusters were built up. Benzofulvene-titanium-complexes seem to be especially suitable in this respect.

In a swift reaction the conversion of nitrogen bridged complexes and molecular hydrogen led to a fulvalene bridged binuclear complex in which the bridging nitrogen ligand was rearranged into a side-on position.

The desired formation of cationic complexes became possible by conversion with ferrocenium tetraphenylborate. Cationic fulvene complexes were obtained as well as complexes with functionalised fulvene ligands. In all cases the anions were not in direct contact with the cations.

A second possibility was the conversion with *N,N*-dimethylanilinium tetraphenylborate. Hereby cationic titanocene complexes with two different Cp-ligands were obtained. Depending on the solvent ion- or acid-base-pairs were formed.

The conversion of low valent titanium complexes with a borane and formation of zwitterionic betain structures was a third way to create a cationic titanium centre.

The ionic compounds were structurally analysed by several methods like NMR-spectroscopy and ESI-mass-spectrometry for solutions and single crystal X-ray analysis for the solid state.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

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

Herrn Wolfgang Saak und *Herrn Detlev Haase* in Oldenburg und *Herrn Dr. Auke Meetsma* in Groningen danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Frau Marlies Rundshagen und *Herrn Dieter Neemeyer* danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, *Herrn Karl-Heinz Plate* und *Herrn Francesco Fabretti* für die Aufnahme der MS-Spektren.

Herrn PD Dr. Arne Lützen danke ich für umfangreiche spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Herrn Dr. Sven Fürmeier danke ich für die Durchführung der vielfältigen ESI-MS-Untersuchungen.

Frau Eva Bölter danke ich für die Durchführung der theoretischen Berechnungen.

Frau Marion Friedemann, *Frau Edith Hannuschek*, *Herrn Matthias Macke* und *Herrn Kai Schwettmann* danke ich für die Synthese vieler Edukte und die angenehme gemeinsame Laborzeit.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. J. Teuben* und *Prof. Dr. B. Hessen* danke ich für eine angenehme Zeit in Groningen. Insbesondere danke ich *Herrn Dr. M. Bouwkamp* für die angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit und viele hilfreiche Ratschläge.

Allen Mitgliedern des *AK Beckhaus* danke ich für viele Anregungen und interessante Diskussionen sowie die sehr angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Abkürzungen und Symbole

BM	Bohrsches Magneton
Bu	Butyl (C ₄ H ₉)
CI	chemische Ionisation
COSY	korrelierte NMR-Spektroskopie (correlation spectroscopy)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Ct	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (centroid)
d	Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl (C ₂ H ₅)
ESI	Elektrospray-Ionisation
eV	Elektronenvolt
Fv	Fulven, Pentafulven
<i>i</i>	iso
<i>i</i>	ipso (NMR)
IR	Infrarot
L	Ligand (allgemein)
m	Multiplett (NMR)
<i>m</i>	meta
M	Metall
M	Molmasse
Me	Methyl (CH ₃)
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis
NOE	Nuclear-Overhauser-Effect
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl (C ₆ H ₅)
Pr	Propyl (C ₃ H ₅)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
t, tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl (C ₆ H ₄ (CH ₃))
u	atomare Masseneinheit
Z	Formeleinheiten pro Zelle

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Metallocene	4
2.1.1	Metallocengeneratoren	5
2.1.2	Titanocen-Distickstoffkomplexe	10
2.1.3	Mono-Cp-Titan-Komplexe.....	13
2.2	Kationen der Gruppe-IV-Metallocene	18
2.3	ESI-Massenspektrometrie	27
3	Ergebnisse und Diskussion.....	31
3.1	μ -N ₂ -Komplexe des Titans.....	32
3.1.1	Komplexe mit end-on verbrückendem N ₂	32
3.1.2	Komplex mit side-on verbrückendem N ₂	41
3.2	Niedervalente Titankomplexe mit Benzofulvenliganden.....	47
3.2.1	Oxidation von Titanbenzofulvenkomplexen.....	52
3.3	Reaktionen der μ -N ₂ -Komplexe mit Aceton, Wasser und Kohlendioxid.....	56
3.3.1	Reaktionen mit Aceton.....	57
3.3.2	Reaktionen mit Wasser.....	59
3.3.3	Reaktionen mit Kohlendioxid	64
3.4	Reaktionen der μ -N ₂ -Komplexe mit Chalkogenen	69
3.4.1	Ein μ -Te-verbrückter Titanfulvenkomplex	71
3.4.2	Aufbau von Titan-Chalkogen-Clustern	74
3.4.3	Umsetzung mit Tellur in Gegenwart einer Protonenquelle.....	79
3.5	Umsetzung von μ -N ₂ -Komplexen mit elementarem Wasserstoff.....	81
3.5.1	Mechanistische Überlegungen	85
3.6	Kationische Komplexe des Titans.....	90
3.6.1	Reaktivität gegenüber Anionen in der Gasphase	90
3.6.2	Reaktionen der Kationen in der Gasphase	95
3.6.3	Kationische Fulvenkomplexe	101
3.6.4	Kationische Titanocene mit zwei verschiedenen Cp-Liganden	108

3.6.5	Kationische Titankomplexe mit σ - π -Chelatliganden.....	114
3.6.6	Betaine.....	127
3.6.7	Kationisierung unter Fulvenabspaltung	132
3.7	Versuchte Synthesen neutraler Cp*Ti-Arenkomplexe.....	137
4	Zusammenfassung und Ausblick	140
5	Experimenteller Teil.....	147
5.1	Besondere Arbeitstechniken.....	147
5.2	Lösungsmittel und Reagenzien	147
5.3	Verwendete Geräte und Analysemethoden	147
5.4	Arbeitsvorschriften.....	149
5.4.1	Ausgangsverbindungen	149
5.4.2	μ -N ₂ -Komplexe des Titans.....	156
5.4.3	Niedervalente Titankomplexe mit Benzofulvenliganden.....	160
5.4.4	Umsetzungen mit Aceton, Wasser und Kohlendioxid	162
5.4.5	Umsetzungen mit Chalkogenen	164
5.4.6	Umsetzungen mit Wasserstoff	165
5.4.7	Kationische Komplexe des Titans.....	167
5.4.8	Arenkomplexe	176
6	Kristallographischer Anhang.....	178
7	Legende der nummerierten Verbindungen.....	192
8	Literaturverzeichnis.....	200

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit *Ziegler* vor 50 Jahren entdeckte, dass Titanverbindungen die Polymerisation von Ethylen bei niedrigem Druck katalysieren,^[1] ist das Gebiet der Metallorganischen Chemie des Titans eingehend und vielseitig erforscht worden. Insbesondere metallocenartige Verbindungen haben früh ein lang anhaltendes wissenschaftliches Interesse geweckt und sind heute in vielfältiger Form und mit einem breiten Einsatzspektrum verfügbar.^[2]

Ein weiterer Meilenstein und damit der Beginn intensiver Forschungstätigkeit war 1966 eine Veröffentlichung von *Volpin* und *Shur* in *Nature*.^[3] Darin berichteten sie über die Fixierung von molekularem Stickstoff durch niedervalente Titankomplexe und die anschließende Umsetzung zu Ammoniak. Seither bildet das Gebiet der Fixierung, Aktivierung und Funktionalisierung von atmosphärischem Stickstoff ein faszinierendes Forschungsgebiet, auf dem namhafte Forschungsgruppen weltweit bereits interessante Ergebnisse erarbeitet haben und weitere zu erwarten sind.^[4-15]

In unserer Arbeitsgruppe gelang bei der Beschäftigung mit niedervalenten Fulvenkomplexen des Titans die Synthese des distickstoffverbrückten Komplexes (**1**). Im Rahmen meiner Diplomarbeit^[16] konnte ich erste Erkenntnisse hinsichtlich Syntheseverbesserung und Reaktivität gewinnen.

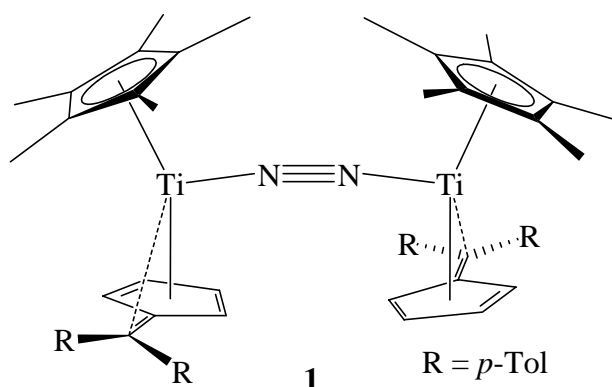


Abbildung 1-01 $[\{\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{=C}(p\text{-Tol})_2)\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (**1**).

So konnte zum Beispiel, verglichen mit höhervalenten Fulvenkomplexen, eine deutlich größere Reaktivität bei der Umsetzung mit Ketonen beobachtet werden.

Besonders bemerkenswert ist, dass **1** trotz ungrader Elektronenzahl an den beiden Titanzentren in NMR-Spektren ein diamagnetisches Verhalten zeigt. Dies wird auf eine magnetische Kopplung über den N_2 -Liganden und eine daraus resultierende Spinpaarung der Elektronen zurückgeführt. Durch Abstraktion des ungepaarten Elektrons sollte es ebenfalls möglich sein, eine diamagnetische Spezies zu erhalten, die in diesem Fall positiv geladen sein sollte.

Als Thema dieser Arbeit stellte sich neben einer weiteren Syntheseverbesserung die Aufgabe der Synthese von weiteren Stickstoffkomplexen durch Variation der Fulvenliganden hinsichtlich elektronischer- und sterischer Eigenschaften sowie eine genauere Untersuchung der Reaktivität der niedervalenten Komplexe. Die hierzu verwendeten Penta- und Benzofulvene sind in Abbildung 1-02 zu sehen.

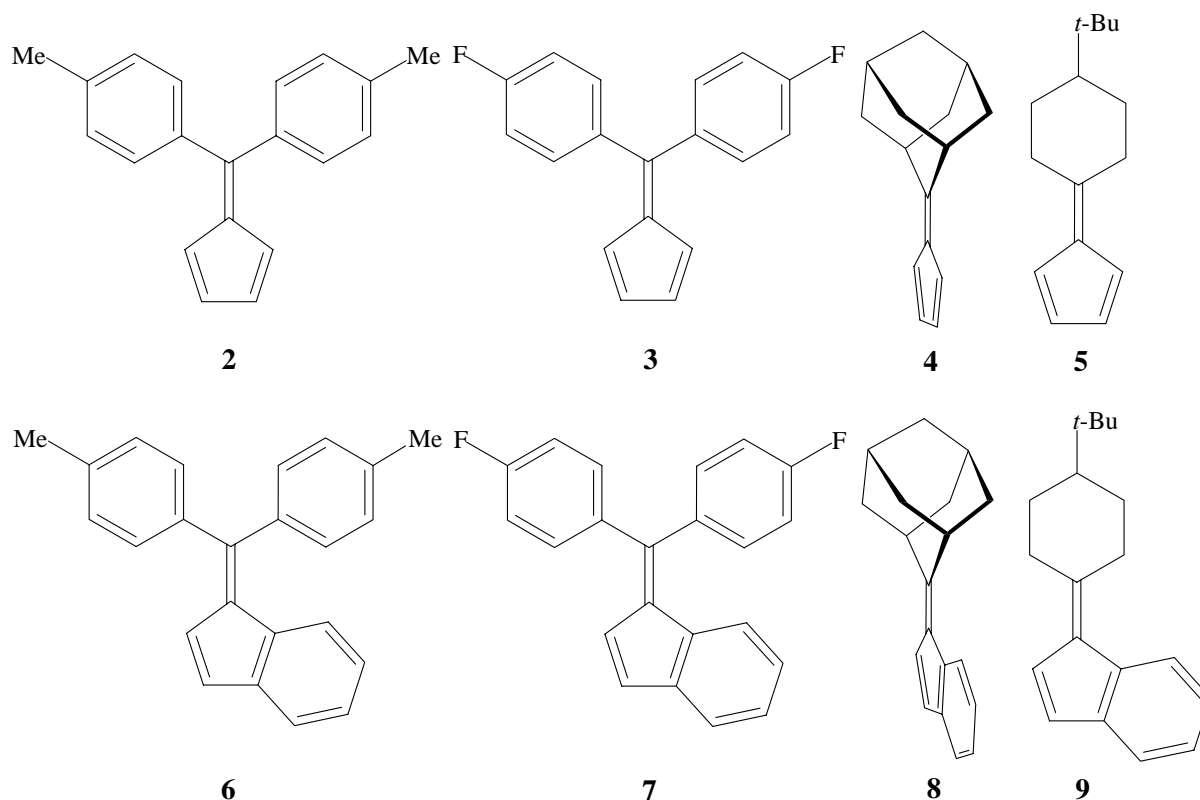


Abbildung 1-02 Eingesetzte Pentafulvene und Benzofulvene. Zum besseren Verständnis sind **4** und **8** leicht gedreht dargestellt.

Mit jeweils drei unterschiedlichen Liganden an den Titanatomen ergibt sich eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten. Es sollten daher sehr unterschiedliche Reaktionspartner eingesetzt werden, die den verschiedenen Möglichkeiten Rechnung tragen. Neben der Umsetzung mit Wasserstoff, einer Reaktion die bei stickstofffixierenden Komplexen immer von besonderem Interesse ist, ermöglicht die leichte Abspaltbarkeit des N_2 -Liganden einen Angriff an der so

freiwerdenden Koordinationsstelle, gegebenenfalls unter Ausbildung einer wiederum verbrückten dinuklearen Struktur. Elektrophile Substanzen sollten den nukleophilen Henkel des Fulvenliganden angreifen und gegebenenfalls in die Ti–C-Bindung insertieren können. Hierfür ist zum Beispiel eine polare Mehrfachbindungen notwendig.

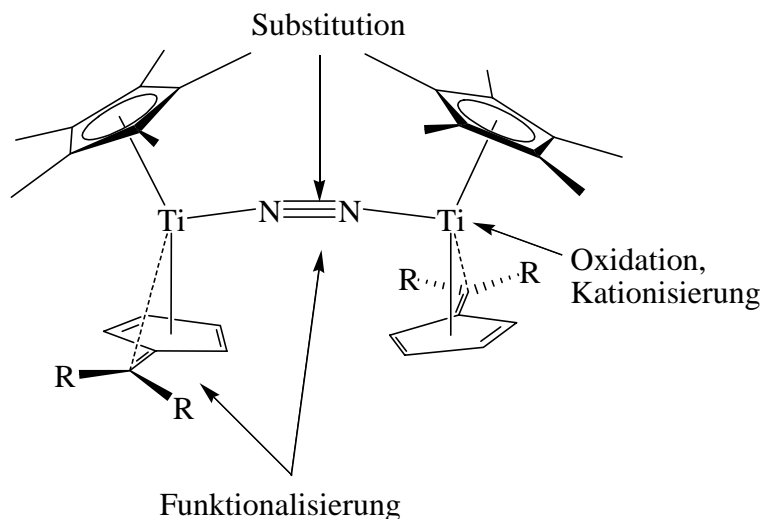


Abbildung 1-03 Reaktionsmöglichkeiten ($\mu\text{-N}_2$)-verbrückter Monocyclopentadienyltitanpentafulvenkomplexe.

Insbesondere aber die Kationisierung und die Untersuchung der zu erhaltenden kationischen Titanfulvenkomplexe sowie der Vergleich mit entsprechenden neutralen Spezies in Bezug auf Struktur, Eigenschaften und Reaktivität sollten im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen. Zu Beginn musste ein geeignetes Oxidationsmittel gefunden werden, wobei insbesondere die Wahl des Anions von Bedeutung war. Es sollte nicht koordinierend sein und durfte keine Reaktionen mit den kationischen Titanspezies eingehen. Eine weitere wichtige Rolle spielte die Untersuchungsmethode für die ionischen Spezies. Hierbei sollten unter anderem die Möglichkeiten der ESI-Massenspektrometrie genutzt werden. Neben der Oxidation sollte auch die Möglichkeit der Ausbildung ionischer und zwitterionischer Strukturen durch einen elektrophilen Angriff an dem Henkelkohlenstoffatom des Fulvenliganden näher untersucht werden.

Des Weiteren sollte versucht werden, das Cp^*Ti -Fragment unter Verwendung von aromatischen η^6 -Liganden zu stabilisieren, um durch einfache Substitution bei der Umsetzung mit Fulvenen zu den entsprechenden Fulvenkomplexen zu gelangen. Dieses Vorgehen würde die Synthese von niedervalenten Titanfulvenkomplexen erheblich vereinfachen, da der aufwändige Syntheseschritt der Reduktion zu einem Produkt führen würde, das als Vorstufe für alle Fulven- und Benzofulvenkomplexe dienen könnte.

2 Grundlagen

2.1 Metallocene

Metallocene sind Verbindungen, die streng genommen aus zwei sandwichartig η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden und einem zentralen Metallatom bestehen. Der erste bekannte Vertreter dieser Klasse von Verbindungen und gleichzeitig auch ihr Namensgeber ist das Ferrocen (**10**).¹ 1952 gelang es *Fischer, Woodward* und *Wilkinson* die bis dahin ungeklärte Koordinationsweise des Cp-Liganden am Eisen zu ergründen.

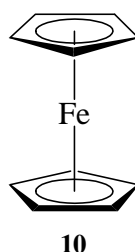


Abbildung 2-01 Ferrocen.

Angeregt wurde die Diskussion durch Arbeiten von *Kealy* und *Pauson*, die 1951 die Synthese von Fulvalen $C_{10}H_8$ versuchten. Cyclopentadienylmagnesiumbromid sollte reduktiv mit Hilfe von $FeCl_3$ gekoppelt werden.

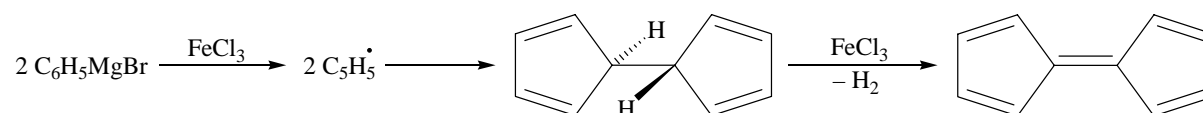


Abbildung 2-02 Reaktionsschema der von *Kealy* und *Pauson* beabsichtigten Reaktion.^[17]

Sie erhielten allerdings nicht das erwartete organische Molekül, sondern eine eisenhaltige Verbindung der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Fe$. Die ursprünglichen Strukturvorschläge einer kovalenten σ -Bindung der Cyclopentadiene an das Eisen beziehungsweise ein ionischer Aufbau erklärten allerdings die experimentell erhaltenen Ergebnisse jeweils nur teilweise.

¹ Ferrum (lat.) = Eisen und benzene (engl.) aufgrund des aromatischen Charakters der Cp-Liganden.

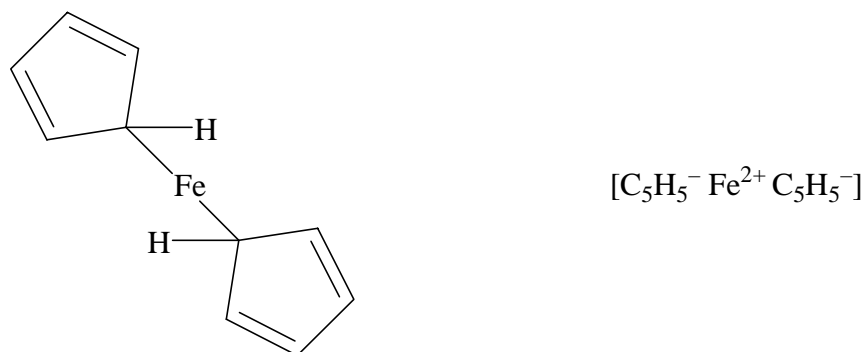


Abbildung 2-03 Frühe Vorschläge zum Aufbau der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$.^[17]

Fischer postulierte kurze Zeit später eine „Doppelkegelstruktur“ der Verbindung, basierend auf Erkenntnissen aus Röntgenbeugungsexperimenten, und *Wilkinson* prägte den Begriff der „Sandwichstruktur“ aufgrund von IR-spektroskopischen Untersuchungen. Alle diese Vorhersagen zusammen mit der von *Woodward* vorhergesagten Aromatizität konnten 1952 durch Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen bestätigt werden.^[18 - 20] Die stark kovalente η^5 -Bindung, bei der alle Kohlenstoffatome der Liganden gleichmäßig an das Metall gebunden sind, stellte eine Neuerung dar und erklärte die erstaunliche Stabilität der Verbindung.

Nach 1952 entwickelte sich eine starke Aktivität auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie. Es wurden verschiedenste Liganden synthetisiert, die sich vom Cyclopentadien ableiten und nahezu alle Nebengruppen- und vermehrt auch Hauptgruppenelemente wurden in die Forschung mit einbezogen, so dass heute ein großes Spektrum von Metallocenverbindungen mit einem breiten Anwendungsfeld zur Verfügung steht.^[21]

Fischer und *Wilkinson* erhielten für ihre wegweisenden Arbeiten 1973 gemeinsam den Chemie-Nobelpreis.

2.1.1 Metallocengeneratoren

Während **10** als Verbindung mit 18 Valenzelektronen äußerst stabil ist, sind alle anderen neutralen 3d-Übergangsmetallocene mehr oder weniger empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, beziehungsweise gar nicht monomer darstellbar. Cobaltocen wird zum Beispiel an der Luft leicht zum 18-Elektronen Cobaltocinium-Kation oxidiert, wohingegen in dem 17 Elektronen enthaltende Manganocen durch Ausbildung einer Cp-verbrückten Kettenstruktur der Elektronenmangel verringert wird.

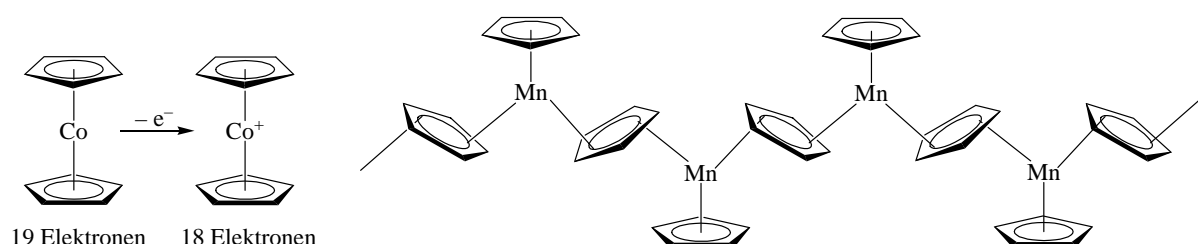


Abbildung 2-04 Cobaltocen und Manganocen.^[21]

Diese Möglichkeit reicht im Titanocen (**11**) aufgrund des noch größeren Elektronenmangels nicht aus. Deshalb dimerisiert es in Abwesenheit möglicher zusätzlicher Liganden zu μ -(η^5 : η^5)Fulvalendiyl-bis(μ -hydrido- η^5 -cyclopentadienyltitan), indem zwei Cp-Liganden zu einem Fulvalen koppeln, die beiden frei werdenden Wasserstoffatome verbrückende Positionen zwischen den Metallzentren einnehmen und durch Ausbildung von 2e3c-Bindungen den Elektronenmangel an den Ti-Atomen verringern.^[22] Eine zusätzliche, schwache direkte Wechselwirkung der beiden Titan(III)-(d¹)-Zentren führt bei Raumtemperatur zu Spinpaarung und einem Singulett-Grundzustand.

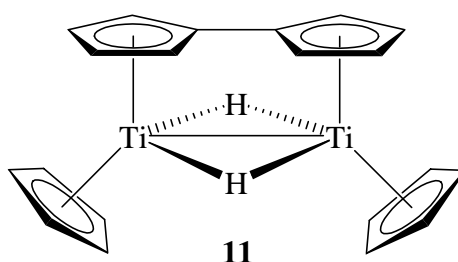


Abbildung 2-05 „Titanocen“.^[21]

Bei Verwendung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp*), das gegenüber Cyclopentadien einen deutlich größeren sterischen Anspruch besitzt, ist eine Dimerisierung und Ausbildung von Hydridbrücken aufgrund der nicht vorhandenen Protonen am Cp-Ring und des höheren sterischen Anspruchs der Cp*-Liganden nicht mehr möglich. Allerdings konnte auch in dieser Metall-Ligand Kombination kein monomeres Titanocen nachgewiesen werden, bei dem der Ct1–Ti–Ct2-Winkel 180° beträgt.² Vielmehr wird ein Gleichgewicht zwischen einer gelben Cp*₂Ti-Modifikation (**12 a**) und einer grünen Cp*TiH-Modifikation (**12 b**) diskutiert, in der der zweite Cp*-Ligand nach Hydridübertragung an das Titan als Fulven gebunden vorliegt.^[23]

² Ct bezeichnet hierbei das Zentrum des jeweiligen Cp-Liganden.

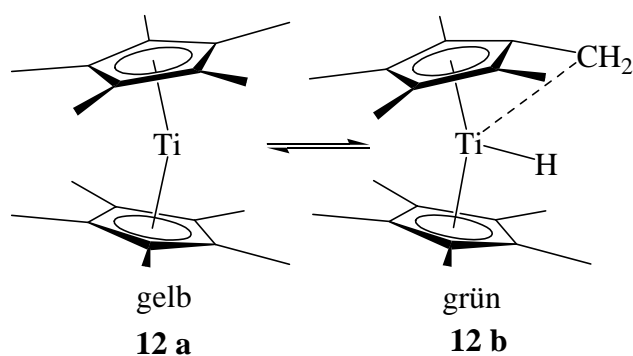


Abbildung 2-06 Gleichgewicht des Dekamethyltitanocens in Lösung.^[23]

In Gegenwart von N_2 wird die Bildung von Distickstoffkomplexen beobachtet. In Kapitel 2.1.2 wird hierauf noch detailliert eingegangen. Eine echte Sandwichstruktur mit Titan als Zentralatom gelang erstmals in den Arbeitsgruppen von *Lawless* und *Mach* durch Substitution einer Methylgruppe des Cp^* -Liganden durch eine sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyldimethylsilyl- (**13**) beziehungsweise Trimethylsilyl-Gruppe (**14**).^[24, 25]

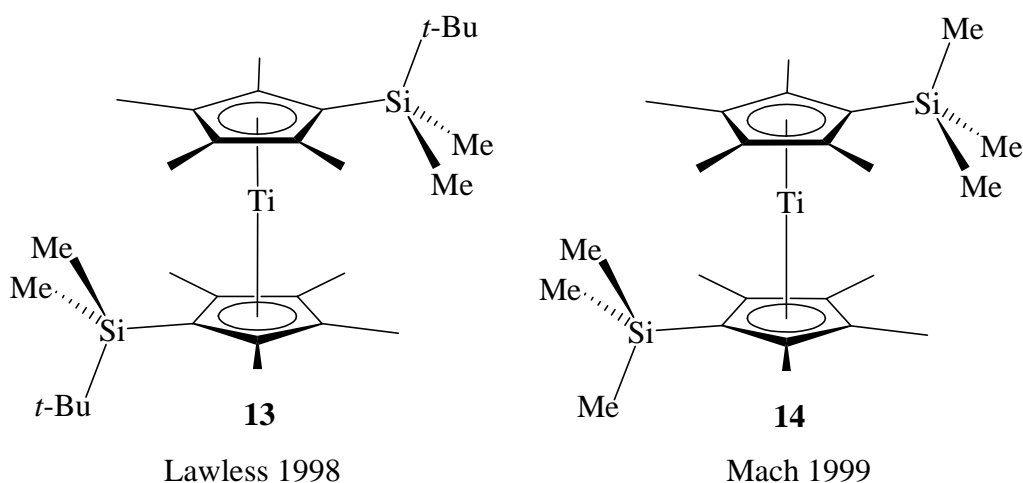


Abbildung 2-07 Lawless- und Mach-Titanocen.^[24, 25]

Die beiden Cp -Liganden liegen in diesen Molekülen wie im Ferrocen koplanar vor und der $Ct-Ti-Ct$ -Winkel beträgt genau 180° .

Um das Titanocenfragment $[Cp_2Ti]$ zu stabilisieren und in Form monomerer Komplexe zu erhalten wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von neutralen, zusätzlichen Liganden erprobt, zum Beispiel CO , Acetonitril, Acetylene, Phosphine oder N_2 (siehe Kapitel 2.1.2).^[26]

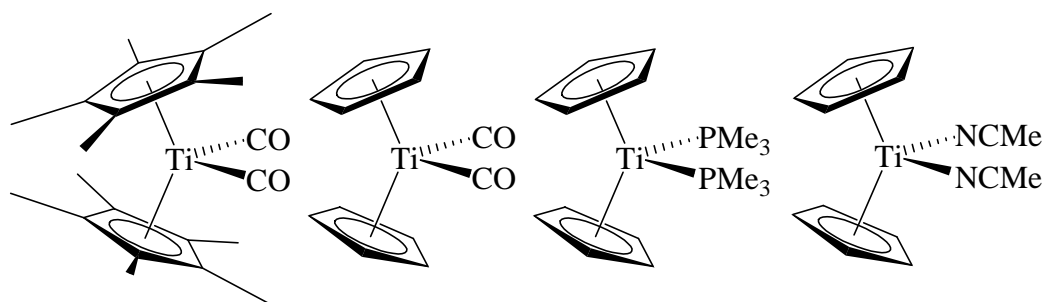


Abbildung 2-08 Beispiele für stabilisiertes Titanocen mit Neutralliganden.^[26]

Alle diese Komplexe weisen das Titanocenfragment mit Titan in der formalen Oxidationsstufe +II auf, mit Ct–Ti–Ct-Winkeln im Bereich von 133°–148°,^[26, 27] weshalb der Begriff der bent–Metallocene³ geprägt wurde. Theoretisch untersucht, insbesondere im Hinblick auf die Orbitalsituation, wurden die bent–Metallocene in der grundlegenden Arbeit von *Lauher* und *Hoffmann* aus dem Jahre 1976,^[28] deren Ergebnisse in einer neueren Arbeit aus dem Jahr 1998 von *Green* bestätigt wurden.^[29]

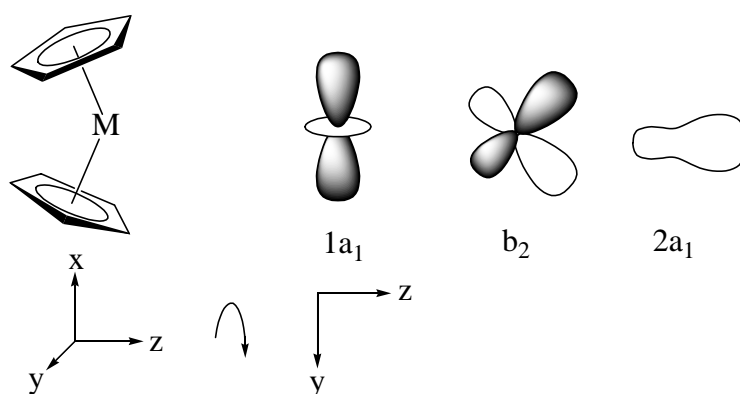


Abbildung 2-09 Grenzorbitale der bent-Metallocene nach *Lauher* und *Hoffmann*.^[28]

Will man das Titanocenfragment $[\text{Cp}_2\text{Ti(II)}]$ in Reaktionen einsetzen, so braucht man Verbindungen, in denen das Monomer zwar stabilisiert wird, die stabilisierenden Liganden aber möglichst einfach abzuspalten sind und im Fortgang der Reaktion nicht zu störenden Nebenprodukten führen.

Sehr gute Titanocenquellen, bei denen diese Bedingungen erfüllt werden, stellen die von *Rosenthal* untersuchten $\text{Cp}_2\text{Ti(II)}$ -Acetylen-Komplexe dar, die sich durch eine große Variationsmöglichkeit der zu verwendenden Cp-Liganden auszeichnen.^[30, 31] Möglich sind hierbei neben unsubstituiertem Cyclopentadien auch ein- bis fünffach substituierte beziehungsweise funktionalisierte Cyclopentadiene sowie Indenyl oder Fluorenyl. Des

³ bent (engl.) = gewinkelt.

Weiteren können die Cp-Liganden über eine Brücke verbunden und damit eine Rotation der Liganden vermieden werden. Die so entstehenden ansa-Metallocene zeichnen sich bei Verwendung unsymmetrischer Cp-Liganden durch interessante stereochemische Eigenschaften aus.

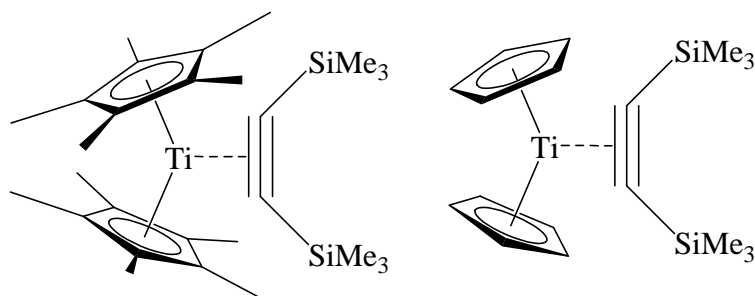


Abbildung 2-10 Titanocenacetylenkomplexe.

Der stabilisierende Ligand, in den meisten Fällen Bis(trimethylsilyl)acetylen, ist relativ inert gegen eine Vielzahl möglicher Reaktionspartner, obwohl auch Reaktionen gefunden wurden, an denen der Ligand direkt beteiligt ist.^[32] Wird er jedoch durch Substitution aus dem Komplex verdrängt, kann er auf unterschiedliche Weise abgetrennt werden. So ist Bis(trimethylsilyl)acetylen in *n*-Pentan und *n*-Hexan sehr gut löslich und kann einfach ausgewaschen werden. Zudem gelingt es zumeist, beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum das Bis(trimethylsilyl)acetylen ebenfalls abzutrennen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ausgehend von den Chloriden $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ beziehungsweise $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Cl}_2$, auf reduktivem Wege das Titanocenfragment zu generieren.

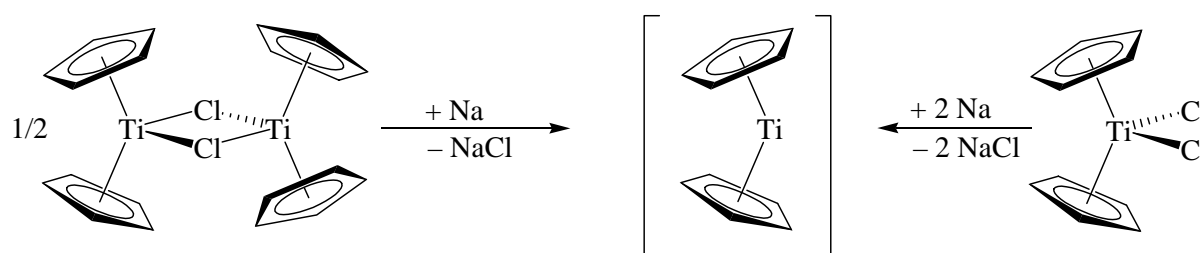


Abbildung 2-11 Gewinnung des Titanocenfragments durch Reduktion von Chloriden.

Als Reduktionsmittel kommen zum Beispiel Lithium, Na-Naphthalid, Natriumamalgam oder Magnesium in Frage. Die Schwierigkeit hierbei besteht häufig darin, die entstehenden anorganischen Salze beziehungsweise organische Nebenprodukte wie Naphthalin abzutrennen und somit die Produkte in zufrieden stellender Reinheit zu erhalten.

2.1.2 Titanocen-Distickstoffkomplexe

Eine besondere Position unter den Komplexen, die das Titanocenfragment enthalten, kommt den distickstoffverbrückten Komplexen zu. Der einfachste Vertreter in dieser Klasse, das $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2\text{N}_2$ wurde schon früh diskutiert^[3], allerdings konnte die Verbindung nie befriedigend strukturell charakterisiert werden. Erst durch Verwendung des Dekamethyltitanocens konnte *Bercaw* einen Komplex erhalten, der stabil genug ist, vollständig charakterisiert zu werden.^[33]

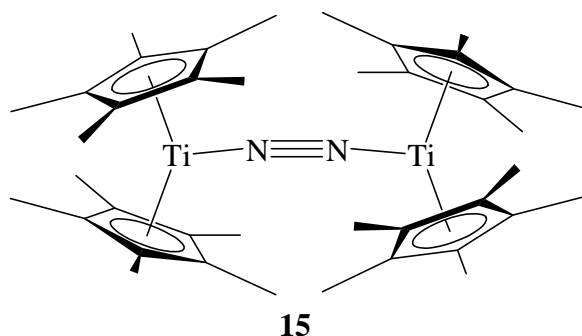


Abbildung 2-12 N_2 -Komplex von *Bercaw* (**15**).^[33]

Zwischen den beiden Titanocenfragmenten in **15** ist der verbrückende Stickstoff end-on koordiniert. Die N–N Bindungslänge beträgt 1,160(14) Å, so dass man trotz der Rückbindung in antibindende π^* -Orbitale von einer N–N-Dreifachbindung sprechen kann und der Stickstoffligand nicht als N_2^{2-} formuliert werden darf. Im freien N_2 -Molekül beträgt die Bindungslänge 1,0976 Å.^[34, 35]

Zahlreiche weitere Vertreter dieser Komplexklasse wurden seitdem synthetisiert oder in theoretischen Untersuchungen berechnet. Alle weisen sehr ähnliche Strukturparameter auf.^[8, 10, 36, 37]

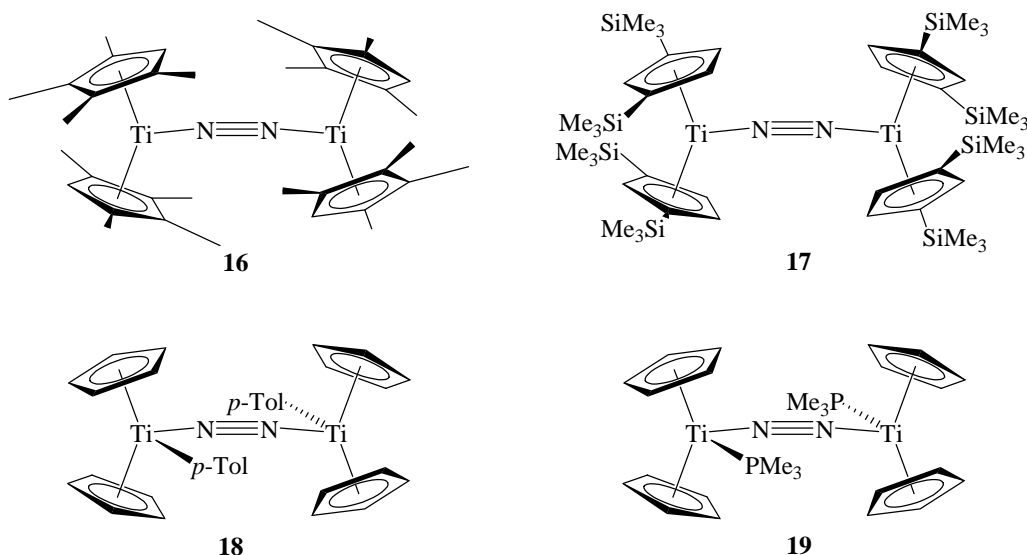


Abbildung 2-13 Beispiele für distickstoffverbrückte Titankomplexe (16, 17, 18 und 19).^[12, 13, 15, 38]

Die Titanatome sind jeweils annähernd linear über den Stickstoffliganden verbrückt. Als Metallocengeneratoren sind viele dieser Komplexe hervorragend geeignet, da sie den Stickstoffliganden bereitwillig als N_2 abgeben und dieser als Gas aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Die prinzipiell ebenfalls mögliche side-on-Koordinierung des Stickstoffs zwischen zwei Titanoceneinheiten ist in der Literatur bisher nicht bekannt, wohl aber zwischen zwei Zirconoceneinheiten,^[39] beziehungsweise mit Amido- statt Cyclopentadienylliganden am Titan.^[40]

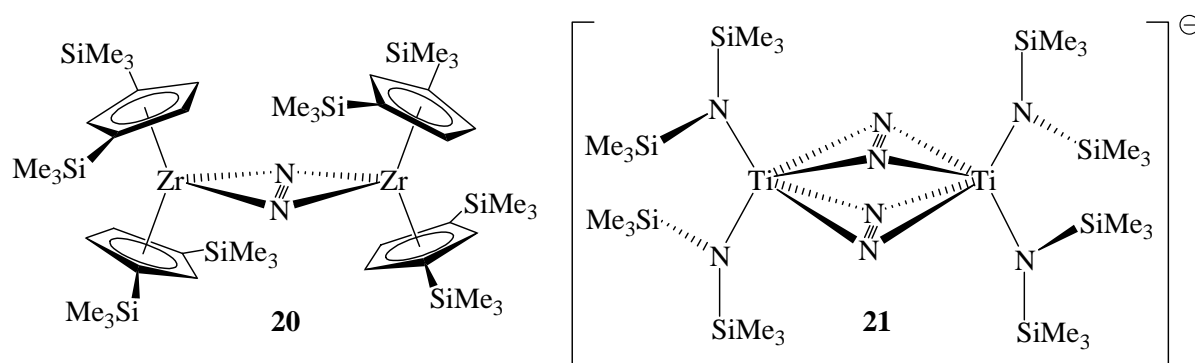


Abbildung 2-14 Dinucleare, side-on verbrückte Komplexe von Titan (20) und Zirkonium (21).^[39, 40]

In diesen Fällen ist die Aktivierung der N–N-Bindung deutlich stärker und die Betrachtungsweise als neutraler Stickstoffligand nicht mehr zutreffend.

Der Grund für das besondere Interesse an Übergangsmetallkomplexen, die Stickstoff aus der Atmosphäre heraus binden können, liegt in dem Wunsch, katalytische Systeme zu entwickeln, die in der Lage sind, bei mildereren Bedingungen als im herkömmlichen Haber-Bosch-Verfahren (500 °C, 200 bar) die N–N-Bindung zu aktivieren und durch Zugabe von

Wasserstoff in Ammoniak zu überführen. Als Vorbilder gelten Pflanzen, die diese Reaktion mit Hilfe von Nitrogenase-Enzymen bewerkstelligen. Das in diesem Zusammenhang am besten untersuchte System ist das FeMo-Nitrogenase-Enzym, bestehend aus einem Fe- und einem MoFe-Protein.^[21] Verbrückt werden die dinuklearen Einheiten über FeS-Cluster, die häufig reduzierende oder oxidierende Aufgaben in enzymatischen Systemen haben.

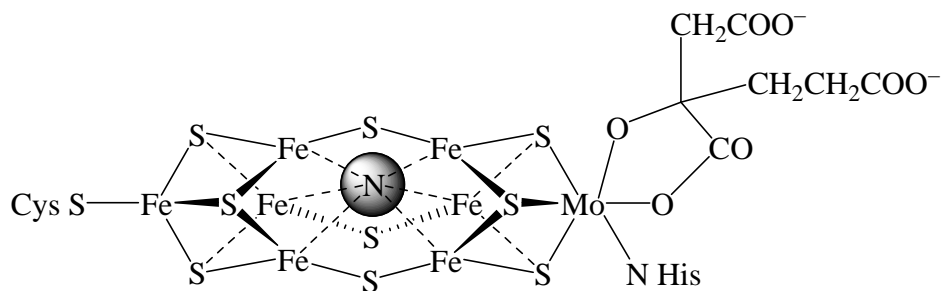


Abbildung 2-15 FeMo-Cofaktor.^[21]

Der erste funktionierende Katalysezyklus wurde kürzlich von *Schrock* et al. vorgestellt.^[4] Die aktive Spezies ist hier ein N₂-koordinierender Molybdänkomplex, bei dem ein extrem sperriger Triamidoaminligand die Bildung eines distickstoffverbrückten binuklearen Komplexes verhindert.

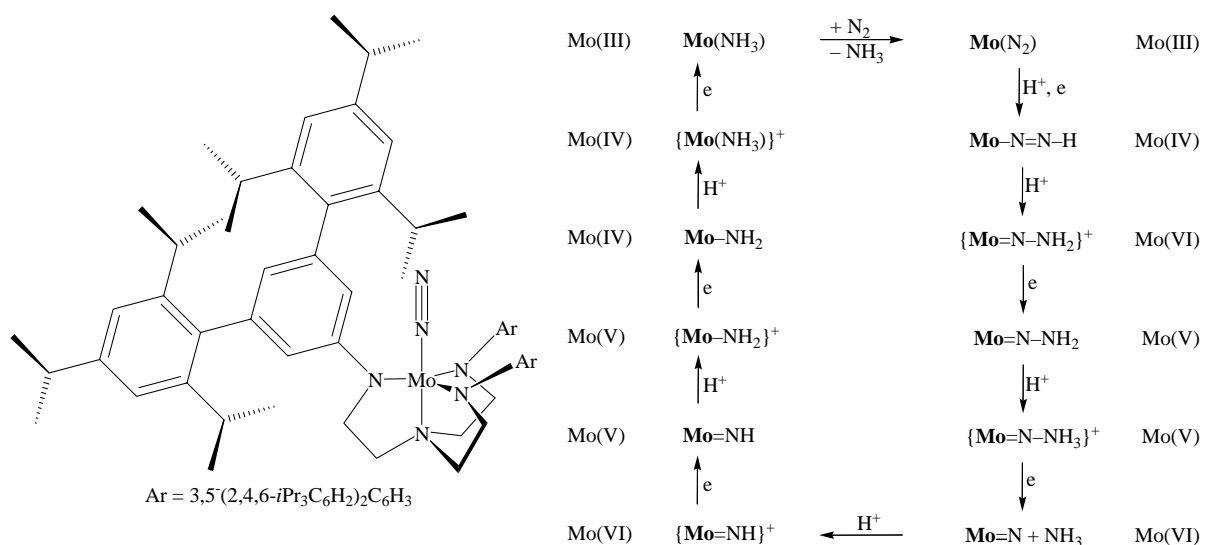


Abbildung 2-16 Katalysezyklus zur Bildung von NH₃ aus N₂.^[4]

Die Anzahl der Zyklen zur Umsetzung von N₂ zu Ammoniak ist in diesem System allerdings auf maximal vier begrenzt, so dass eine sinnvolle technische Anwendung noch nicht in Sicht ist. Hingegen konnten neue Einblicke in die Wirkungsweise der Nitrogenase Enzyme gewonnen werden. Bislang ist man bei dem in Abbildung 2-15 gezeigten Komplex davon

ausgegangen, dass das Molybdän nicht direkt an der Reduktion beteiligt ist. Eine vergleichbare Reaktionsweise für das biologische System ist noch nicht beschrieben worden.

2.1.3 Mono-Cp-Titan-Komplexe

Neben den vom Titanocen abgeleiteten bent-Sandwichkomplexen gibt es auch Titanverbindungen, die lediglich einen Cp-Liganden tragen. Für diese so genannten Halbsandwich-Komplexe findet man aufgrund ihres räumlichen Aufbaus häufig die Bezeichnung „Klavierstuhl“.^[41]

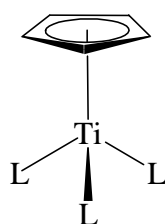


Abbildung 2-17 „Klavierstuhl“-Komplex.

In der Oxidationsstufe +IV gibt es eine reichhaltige Auswahl solcher Komplexe, sowohl bezogen auf unterschiedliche Cp-Liganden als auch auf die übrigen Liganden. Insbesondere die Trichloride eignen sich hervorragend als Ausgangsstoffe, um auf reduktivem Weg neue Liganden einzuführen. Sie haben darüber hinaus auch eine erhebliche Bedeutung als Katalysatoren bei der Polymerisation von Styrol^[42] (siehe Kapitel 2.2).

Ausgehend von einem Titan(IV)komplex zum Beispiel CpTiCl_3 bekommt man durch Reduktion um eine Stufe einen Komplex mit der Oxidationsstufe +III. Allgemein lassen sich die meisten dieser Komplexe durch die Formel CpTiX_2L_n ($n = 1, 2$) beschreiben (Abbildung 2-18).

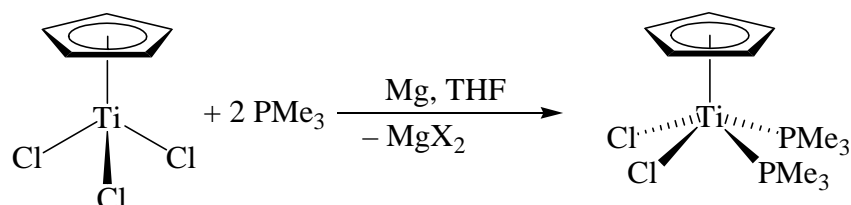


Abbildung 2-18 Reduktive Darstellung von $\text{CpTiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$.^[26]

Wie in dem Beispiel gezeigt, kann X für einen Chloridliganden stehen und L für PMe_3 , allgemein bezeichnet X Liganden mit einer negativen Ladung und L neutrale Liganden wie THF, PMe_3 , Pyridin. Die Anzahl der neutralen Liganden richtet sich vor allem nach deren

sterischen Anspruch. Außerdem ist es möglich, beide Koordinationsstellen durch einen chelatisierenden Liganden mit zwei Koordinationsstellen zu besetzen.

Durch weitere Umsetzung des so erhaltenen CpTiCl_2 mit zwei Äquivalenten des Grignard-Reagenz $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ gelangt man zu $[\text{CpTi}(\eta^3\text{-allyl})_2]$, in dem die Chloridliganden durch Allylliganden ersetzt wurden und das Titan(III)zentrum somit nur noch von organischen, über π -Orbitale gebundenen Liganden umgeben ist (Abbildung 2-19).

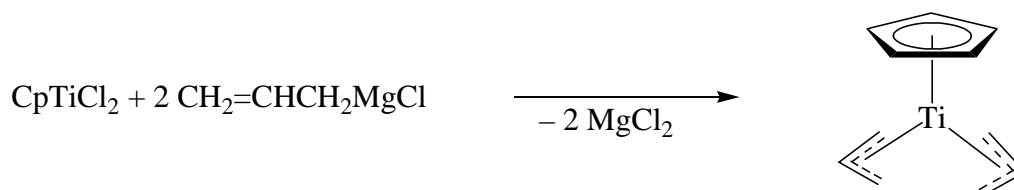


Abbildung 2-19 Bildung von CpTi-Diallyl.^[26]

Zu einem besonderen, nur einen Cp-Liganden tragenden Sandwichkomplex kommt man durch Reduktion von Cp^*TiCl_3 beziehungsweise CpTiCl_3 mit $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_8]$ beziehungsweise Magnesium in Gegenwart von Cyclooctatetraen (COT)^[26] (Abbildung 2-20).

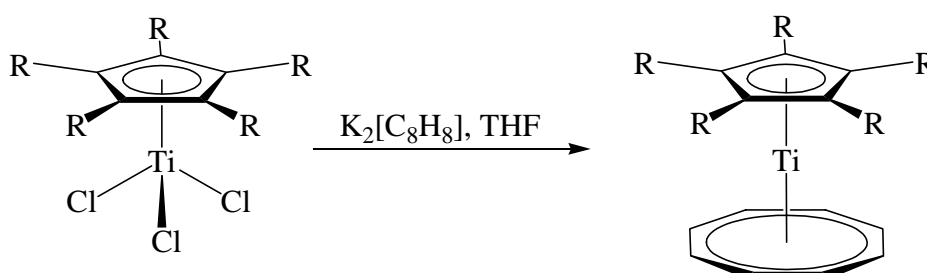


Abbildung 2-20 Bildung eines CpTiCOT-Komplexes. (R = H, Me)

Der dianionische Cyclooctatetraenligand ist ein 10-Elektronen-Aromat und damit planar. Sowohl die Röntgenstrukturanalyse als auch entsprechende Berechnungen ergeben, dass die beiden Liganden exakt parallel sind und das zentrale Titanatom in der Oxidationsstufe +III vorliegt. Elektrochemische Studien haben gezeigt, dass sich leicht durch Ein-Elektronen Oxidation das $[\text{Cp}'\text{Ti}(\eta\text{-C}_8\text{H}_8)]^+$ Kation bilden lässt und dass dieser Vorgang reversibel ist. Eine Reduktion zum 18-Elektronen Anion $[\text{Cp}'\text{Ti}(\eta\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ konnte hingegen nicht beobachtet werden.

Bei niedervalenten Komplexen der Oxidationsstufe +II hat man häufig die Möglichkeit, olefinische Liganden als neutral oder dianionisch zu betrachten, wobei letzteres formal die Oxidationsstufe +IV bedeuten würde.

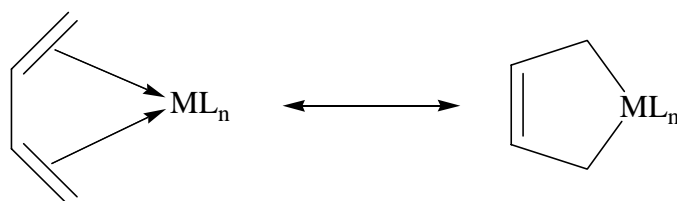


Abbildung 2-21 Grenzstrukturen zur Beschreibung der Koordinationsweise eines Butadiens.^[17]

So kann der oben abgebildete $\text{CpTi(II)Cl}(\eta^4\text{-dien})$ Komplex auch in der rechten Form geschrieben werden, wobei Titan und Ligand eine Metallacyclopentenstruktur bilden.^[17] Je nach Substitutionsmuster am Dienliganden werden die Gegebenheiten besser durch die eine oder andere Form beschreiben. Welcher der beiden Formen das größere Gewicht zukommt, lässt sich an Hand verschiedener Parameter diskutieren, zum Beispiel dem Hybridisierungsgrad der terminalen Kohlenstoffatome, abzulesen aus den $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ Kopplungskonstanten in NMR-Spektren, oder den C–C-Bindungslängen im 1,3-Dien beziehungsweise den M–C-Bindungslängen aus Röntgenstrukturuntersuchungen. Das Gleiche gilt auch für Fulvenkomplexe, die in dieser Arbeit eine große Rolle spielen. Die Fulvene lassen sich wie in Abbildung 2-22 gezeigt ebenfalls als Olefin- beziehungsweise dianionische Liganden beschreiben.

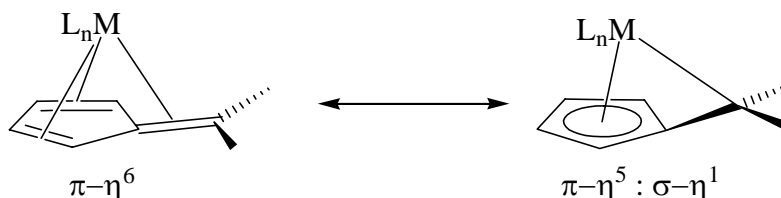


Abbildung 2-22 Olefinische und dianionische Grenzstruktur zur Beschreibung der Koordinationsweise eines Fulvens an ein Metall der Gruppe IV.

Charakteristisch ist hier neben den schon genannten Parametern der Abknickwinkel der exocyclischen Doppelbindung aus der Ringebene des Fulvenliganden. Er liegt typischerweise bei 30° . Die Betrachtungsweise des gezeigten Komplexes als Titan(II)verbindung ist demzufolge nur formal, stützt sich allerdings stark auf den Habitus solcher Verbindungen, die eine sehr hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Wasser zeigen und zudem nicht rot oder gelb sind, wie es bei Titan(IV)komplexen zu erwarten wäre, sondern grün,⁴ eine typische Farbe für niedervalente Titanverbindungen.

⁴ Die Werte für λ_{max} liegen üblicherweise zwischen 600 und 800 nm.^[43]

Ähnlich wie das Titanocen (**11**) ist die Verbindung Cp^*TiCl elektronisch stark ungesättigt und benötigt weitere Liganden, wie 1,3-Diene oder Fulvene, zur Stabilisierung. Eine weitere Möglichkeit zur elektronischen Absättigung besteht in der Oligomerisierung. So wird für die aus vier Cp^*TiCl -Fragmenten bestehende Verbindung $(\text{Cp}^*\text{TiCl})_4$ eine heterokubanartige Struktur diskutiert (Abbildung 2-23).^[44, 45]

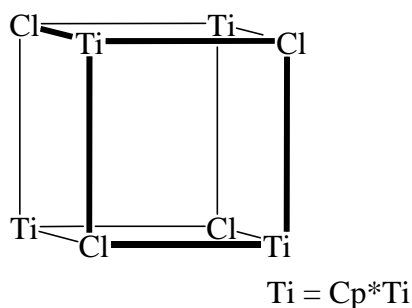


Abbildung 2-23 Heterokubanartige Struktur, die für die Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4\text{Cl}_4]$ diskutiert wird.^[44, 45]

In diesem Fall kann man ohne Zweifel von einem Titan(II)komplex sprechen, die diamagnetischen Eigenschaften bestätigen dies. Bisher ist es allerdings noch nicht gelungen, diesen Komplex kristallographisch zu untersuchen, so dass sein Aufbau lediglich aus spektroskopischen Daten erschlossen werden kann.

Eine weitere Klasse von Titan(II)komplexen erhält man durch Umsetzung von CpTiCl_3 mit einem Reduktionsmittel zum Beispiel Magnesium in Gegenwart von Cycloheptatrien.

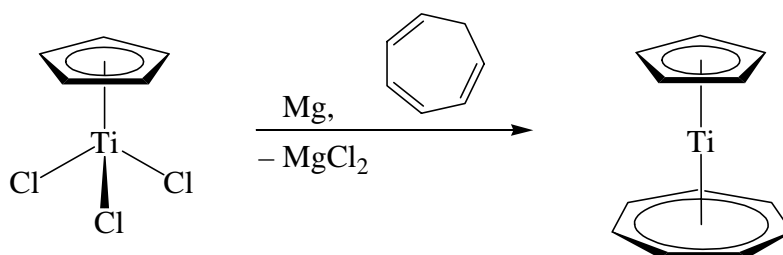


Abbildung 2-24 Bildung eines CpTi-Cycloheptatrienylkomplexes.^[46]

Wie in dem Titan(III)-COT-Komplex liegen beide Ringe parallel, wobei der Cp-Ligand η^5 -gebunden und der Cycloheptatrienylligand η^7 -gebunden ist. An beiden Ringen können Substitutionen vorgenommen werden, allerdings finden Reaktionen bevorzugt am Siebenring statt.^[46]

Für die Synthesechemie wäre ein Titan(I)komplex interessant, in dem das CpTi-Fragment durch einen oder mehrere Neutralliganden stabilisiert wird und der durch einfache

Substitution der Liganden in neue Produkte überführt werden könnte. Eine Möglichkeit wäre der abgebildete CpTi(CO)₄-Komplex.

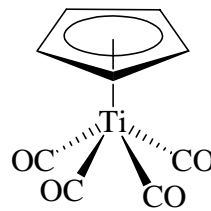


Abbildung 2-25 Vorschlag für einen Titan(I)komplex.

Diesen Komplex gibt es, jedoch nur in der einfach negativ geladenen Form, so dass Titan in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Als Kationen eignen sich für diese Komplexe Alkaliionen in Kronenethern, zum Beispiel $[\text{K}([\text{15}]\text{Krone-5})_2]^+$. Eine Oxidation des Anions zum neutralen Komplex unter Erhalt der Struktur wird nicht beschrieben.^[47, 48]

Der einfachste und üblichste Weg, das CpTi-Fragment zu erhalten, ist demzufolge die Reduktion der jeweiligen Trihalogenide mit geeigneten Reduktionsmitteln.

2.2 Kationen der Gruppe-IV-Metallocene

In der industriellen Katalyse spielen metallorganische Verbindungen mit Elementen der Gruppe IV insbesondere bei der Polymerisation von Olefinen eine Rolle. Die grundlegende Entdeckung, dass mit Hilfe von Titanverbindungen eine Polymerisation von Ethylen unter niedrigem Druck möglich ist, gelang *Ziegler* im Jahr 1955.^[1] Im Rahmen seiner Arbeiten zur so genannten Aufbaureaktion, der Insertion von Ethylen in eine Aluminium-Kohlenstoff-Bindung, zur Herstellung von linearen Aliphaten, stellte er fest, dass Spuren von Nickel zu einer quantitativen Umsetzung zu 1-Buten aufgrund einer frühen Kettenabbruchreaktion führen (Nickel-Effekt). Bei der Suche nach anderen Übergangsmetallverbindungen, die zu einem ähnlichen Effekt führen, stieß er bei der Kombination von Tris(acetylacetonato)zirkonium und Triethylaluminium auf die gegenteilige Auswirkung, die Bildung eines hochpolymeren Produktes. In dem daraufhin entwickelten Mülheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahren gelingt die Synthese von HDPE, hochdichtes Polyethylen, mit der Katalysatorkombination $\text{TiCl}_4/\text{Et}_2\text{AlCl}$ bei 25 °C und 1 bar. Zusammen mit *Natta*, der das Verfahren auf Propylen anwendete,^[49] wurde ihm hierfür 1963 der Nobelpreis für Chemie verliehen.^[50] Spätere Forschungen haben gezeigt, dass strukturell wohldefinierte single-site-Katalysatoren, bei der Polymerisation von Ethylen und Propylen insbesondere Zirkoniumverbindungen, zu einer engeren Molmassenverteilung und damit verbesserten Produkteigenschaften führen. Ist Styrol das Monomer haben jedoch Titankomplexe die höhere Aktivität und Selektivität (s.u.).

Als aktive Spezies gelten im Allgemeinen kationische, elektronendefizitäre Komplexe mit einer reaktiven Metall-Kohlenstoff-Bindung. Durch die Arbeiten von *Sinn* und *Kaminsky*^[51, 52] wurde MAO (Methylalumoxan) als geeigneter Cokatalysator entdeckt, dem eine mehrfache Aufgabe zufällt. Setzt man zum Beispiel Cp_2ZrCl_2 ein, so werden durch Reaktion mit MAO zunächst die Chloride durch Methylgruppen ersetzt und anschließend eine Methylgruppe wieder auf das MAO übertragen, wodurch am Metall eine positive Ladung gebildet wird.

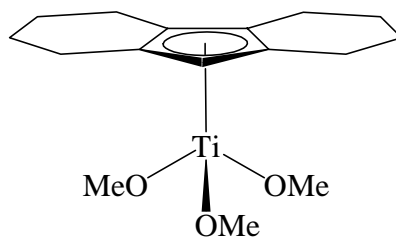


Abbildung 2-27 656-Komplex zur Katalyse der Styrolpolymerisation.^[42]

Aus wirtschaftlicher Sicht stellt der Einsatz von MAO ein Problem für die Rentabilität industrieller Anwendungen dar, da es relativ teuer ist und damit nicht unerhebliche Kosten verursacht, die zu höheren Preisen der Produkte führen. Ein Nachteil aus wissenschaftlicher Sicht ist, dass MAO strukturell schlecht zu charakterisieren ist, was mechanistische Studien erschwert. Stand der Forschung ist, dass MAO aus käfigartigen Oligomeren der allgemeinen Formel $[\text{MeAlO}]_n$ besteht, aber trotz großer Anstrengungen ist es bislang nur gelungen, Teile dieses Gerüsts zu kristallisieren und strukturell zu charakterisieren,^[56 - 58] was für das Verständnis der Reaktionsmechanismen unter technischen Bedingungen nur begrenzt von Nutzen ist. Dies gilt auch für eine kationische Zirconocenspezies mit einem ähnlichen Boralumoxan-Anion an der erstmals die Strukturaufklärung eines katalytisch aktiven Systems dieser Art mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelang.^[59]

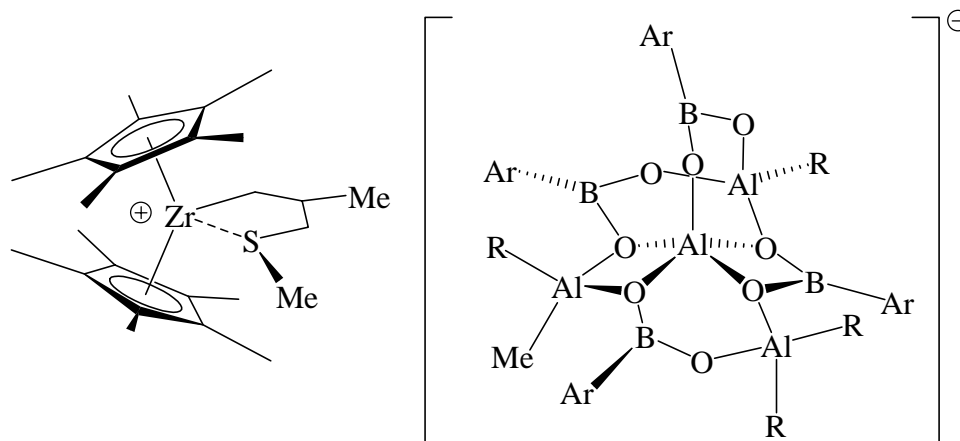


Abbildung 2-28 Strukturell charakterisiertes, katalytisch aktives System mit MAO-ähnlichem Anion. $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SMe}][\text{Me}t\text{Bu}_4\text{Al}_4\text{Ar}_4\text{B}_4\text{O}_8]$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[59]

Die umfassende Aufklärung des $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ -Kations (*Jordan* 1986) als katalytisch aktive Spezies mit einem definierten Anion, setzte neue Impulse in der Metallocenkatalyse, die weit über Polymerisationsreaktionen hinaus gingen.^[60, 61]

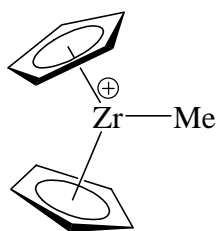


Abbildung 2-29 Katalytisch aktives Zirkonocenkation (Jordankation).

Die Reaktion von Cp_2ZrMe_2 mit $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$ in CH_3CN und anschließende Umkristallisation aus THF führten zu dem in Abbildung 2-29 gezeigten Kation. Trotz relativ geringer Polymerisationsaktivität aufgrund des anwesenden THF-Moleküls konnten mit dieser Verbindung wichtige Anhaltspunkte zur Bestätigung des Long-Breslow-Newburg Mechanismus erhalten werden, der die Olefinpolymerisation mit löslichen Ziegler-Natta Systemen beschreibt.^[62 - 64] Die Autoren diskutieren die Möglichkeit, dass die aktive Spezies in $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ Modellsystemen ein Titan-Alkyl-Komplex beziehungsweise eine sich davon ableitende kationische Spezies ist. Das wichtigste Ergebnis war allerdings die Tatsache, dass die Polymerisation in Abwesenheit eines Al-Cokatalysators stattfand, das Kation also an sich aktiv ist. Das Tetraphenylborat hat keinen Kontakt zum Kation und erfüllt damit die Bedingungen für ein nicht koordinierendes Anion.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden in den folgenden Jahren eine Vielzahl definierter, ionischer Verbindungen der Gruppe IV und eine Reihe von Synthesewegen entwickelt (Abbildung 2-30).

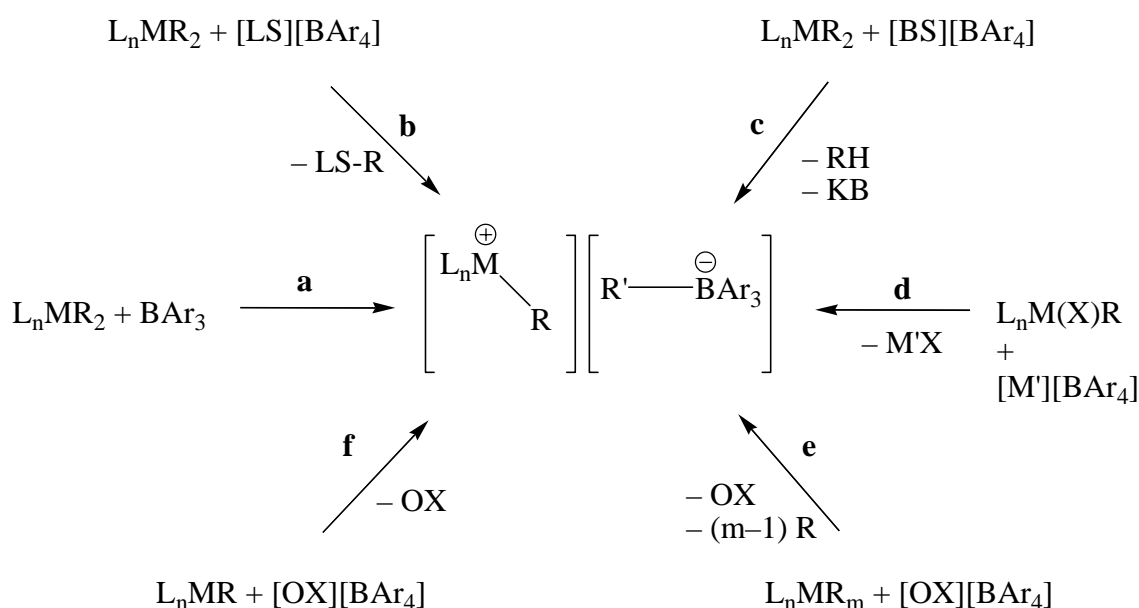


Abbildung 2-30 Mögliche Reaktionswege zu kationischen Übergangsmetallkomplexen der Gruppe IV. L = Ligand; M = Metall der Gruppe VI; R = Alkylgruppe; Ar = Arylgruppe; LS = Lewisäure; BS = Brönstedtsäure; KB = konjugierte Base; M' = Li, Na, Ag; X = Halogen; OX = Oxidant.

Die verschiedenen Komplexe dienen häufig als Modellsysteme der Mechanismusaufklärung. Sie vermögen aber auch in vielen Fällen durch sehr genau definierte sterische und elektronische Bedingungen in der Koordinationssphäre des aktiven Zentrums die Eigenschaften der Polymerisationsprodukte zu beeinflussen.

Bei diesen Untersuchungen wurden aber nicht nur die Liganden um das Übergangsmetall in vielfältiger Weise variiert, sondern es wurde auch versucht, das Anion in geeigneter Weise weiter zu entwickeln. Abbildung 2-31 zeigt einige Beispiele für Anionen, die sich im weitesten Sinne vom Tetraphenylborat ableiten lassen.^[65]

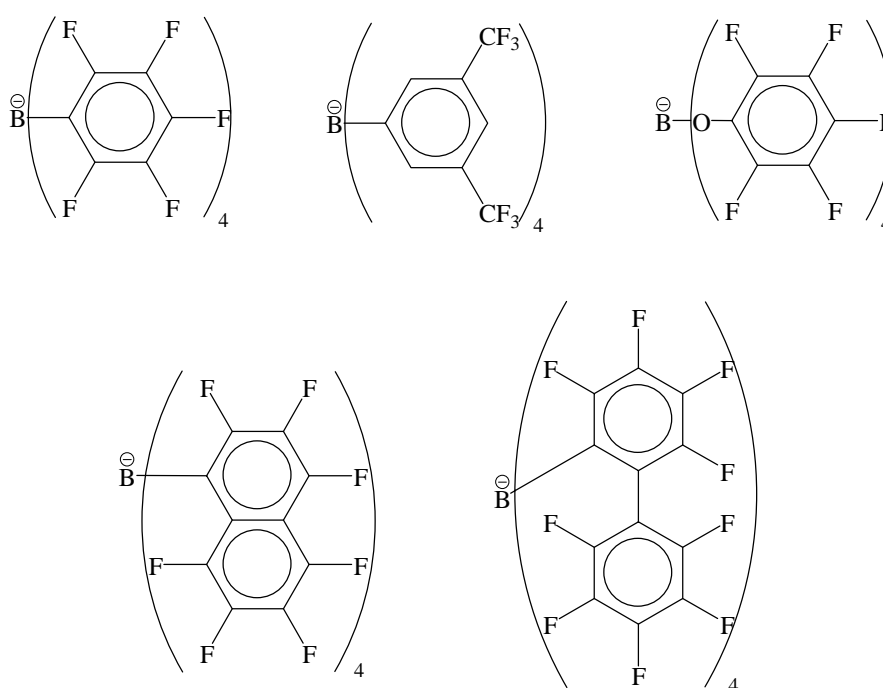


Abbildung 2-31 Beispiele für nicht koordinierende Anionen.^[65]

Durch die Vergrößerung der π -Systeme und partielle beziehungsweise komplette Fluorierung wurde versucht, die negative Ladung durch Delokalisierung zu stabilisieren und damit die Nucleophilie des Anions herabzusetzen, was wiederum die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion verringert und die Aktivität des Katalysators verbessert.

In einigen Fällen spielen die Anionen allerdings auch eine Rolle bei der Deaktivierung von Katalysatoren. Häufigste Ursache hierfür ist die Übertragung einer Gruppe vom Borat auf das Metall. Diese Reaktion stellt damit formal die Rückreaktion des Synthesewegs **a** (Abbildung 2-30) dar. Eine weitere Ursache ist die Aktivierung einer C–F-Bindung im Anion mit anschließender Fluoridübertragung auf das Metall. Diese Reaktion ist insbesondere sowohl für ionische als auch neutrale Zirkoniumkomplexe bekannt. Intensiv untersucht wurde zum

Beispiel die Reaktion von Dekamethylzirkonocendihydrid mit fluorierten Alkanen und Arenen unter besonderer Berücksichtigung unterschiedlicher möglicher Reaktionswege.^[66] So konnte für fluorierte aliphatische Verbindungen ein Radikalkettenmechanismus unter Beteiligung einer Zirkonium(III)spezies nachgewiesen werden, wohingegen bei fluorierten Aromaten ein S_NAr2 -Angriff und bei Olefinen eine Insertion mit anschließender β -F-Eliminierung möglich ist.

Weniger Beispiele gibt es für Titankomplexe. Untersucht wurden Reaktionen dieser Art in der jüngsten Vergangenheit an einem sehr interessanten System. In der Arbeitsgruppe von *Teuben* in Groningen gelang *Bouwkamp* vor kurzem die Synthese des basenfreien Dekamethyltitanocen(III)kations (**22**).^[67]

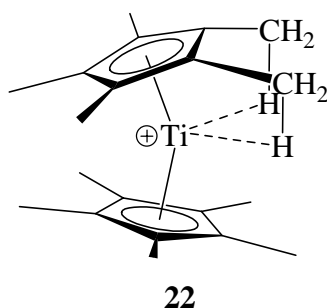


Abbildung 2-32 Molekülstruktur des basenfreien Dekamethyltitanocenkations **22**.^[67]

Dieser elektronisch stark ungesättigte 13-Elektronen Komplex stellt ein ideales Reagenz zu Untersuchung der Reaktivität gegenüber Alkyl- und Aryl-F-Bindungen dar. Im basenfreien Zustand werden zur Absättigung des Elektronenmangels des Metalls zwei agostische Wechselwirkungen zu Wasserstoffatomen eines Cp^* -Liganden ausgebildet. Diese Art von Wechselwirkung konnte erstmals in dem hier gezeigten Kation $[Cp^*_2Ti]^+$ (**22**) nachgewiesen werden. Sie tritt auch in dem ebenfalls von *Bouwkamp* untersuchten basenfreien Dekamethylvanadocen kation (**23**) auf, es wird hier allerdings aufgrund der elektronischen Struktur nur eine agostische Wechselwirkung ausgebildet. Im Fall des Dekamethylscandocen kations (**24**) ist durch den größeren Radius des Metallions genügend Raum, so dass sich das Anion weit genug annähern kann und sich ein Kontaktionenpaar bildet.^[68]

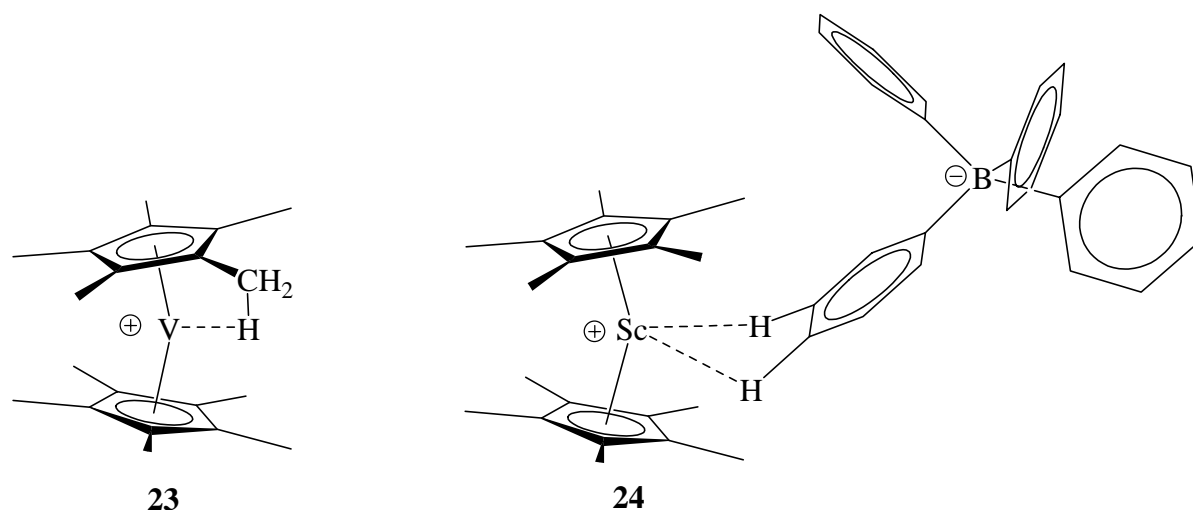


Abbildung 2-33 Molekülstrukturen der basenfreien Dekamethylvanadocen- (**23**) und Dekamethylscandocenkationen (**24**).^[68]

Setzt man das basenfreie Dekamethyltitanocenkation mit Monofluor-, beziehungsweise 1,2-Difluorbenzol um, so erhält man Koordinationsprodukte, in denen jeweils ein Molekül der Fluorarylverbindung über ein respektive zwei Fluoratome an das Kation koordiniert. Beide Liganden lassen sich durch Zugabe von THF verdrängen und man erhält das mono-THF-Addukt. Eine Aktivierung der C–F-Bindung und Zersetzung des Produktes konnte bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Auch bei Verwendung des Tetrakis-pentafluorphenylborats als Gegenion konnten keine Zersetzungsprodukte gefunden werden. Im Gegensatz zum Komplex mit Tetraphenylborat bildet sich hier allerdings ein Kontaktionenpaar aus, was im Widerspruch zu allgemein anerkannten Ergebnissen steht, dass Tetrakis-pentafluorphenylborat verglichen mit Tetraphenylborat üblicher Weise das schwächer koordinierende Anion ist. Als möglicher Grund wird ein geringerer sterischer Anspruch des perfluorierten Anions angesehen. Bei Umsetzung mit α,α,α -Trifluorotoluol beziehungsweise der Verwendung von $[\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(3,5\text{-CF}_3)_2\}_4]^-$ als Gegenion kommt es hingegen zu Zersetzungsreaktionen, die unter anderem zur Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$ führen. Ähnliche Reaktionen wurden für das Scandium-Analoga gefunden, nicht hingegen für das Vanadium-Analoga, welches mit $[\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(3,5\text{-CF}_3)_2\}_4]^-$ ohne Anzeichen von Zersetzung einen stabilen Komplex bildet.

Nicht nur einfach geladene Titanocen-Spezies sind bekannt, sondern auch Dikationen mit zum Teil sehr interessanten Eigenschaften. Aufgrund der Oxidationsstufe +IV sind sie gegenüber Wasser stabil und können zum Beispiel mit Triflat, Nitrat oder Perchlorat als Anion in wässriger Katalysechemie eingesetzt werden. Beispielhaft sei hier der Komplex

$[\text{TiCp}^*_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ genannt, der erfolgreich in der Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt werden konnte.^[69]

Es ist seit langem bekannt, dass Lewissäuren wie die Halogenide von Bor(III), Aluminium(III) oder Titan(IV) Reaktionen dieser Art katalysieren und Geschwindigkeitssteigerungen um den Faktor 10^6 verglichen mit dem thermischen Reaktionsweg bewirken können. Jedoch müssen hierfür die Edukte und Reaktionsmedien aufwändig getrocknet werden, da schon geringe Mengen an Wasser zu einer Deaktivierung des Katalysators führen, indem die Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts zwischen Katalysator und Edukt verhindert wird.

Im Gegensatz dazu wird die Aktivität des Katalysators $[\text{TiCp}^*_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ durch Wasser kaum beeinflusst. Bei der Verwendung von 1 mol% Katalysator werden Geschwindigkeitssteigerungen von 10^2 bis $>10^5$ beobachtet, die durch Zugabe von 10 Äquivalenten⁵ Wasser zu der Reaktionslösung nicht verringert werden. Die Zugabe von 100 Äquivalenten verlangsamt die Katalyse lediglich um den Faktor drei. Ein Nachteil dieses Katalysators ist jedoch seine Fähigkeit, Diene zu polymerisieren. So konnte bei der Katalyse der Reaktion von Crotonaldehyd mit Isopren nur 40 % Diels-Alder-Produkt erhalten werden. Das restliche Isopren wurde polymerisiert, so dass zu einer vollständigen Umsetzung des Aldehyds mit einem Überschuss an Dien gearbeitet werden muss.

Die Vielseitigkeit ionischer Titanocenderivate belegt ein Arbeit von *McGowan* et al.^[70] Sie berichten von kationischen Titanocendichloriden, bei denen die positive Ladung durch Protonierung beziehungsweise Methylierung einer Aminfunktion am substituierten Cp-Liganden erhalten wird (Abbildung 2-34).

⁵ bezogen auf den Katalysator.

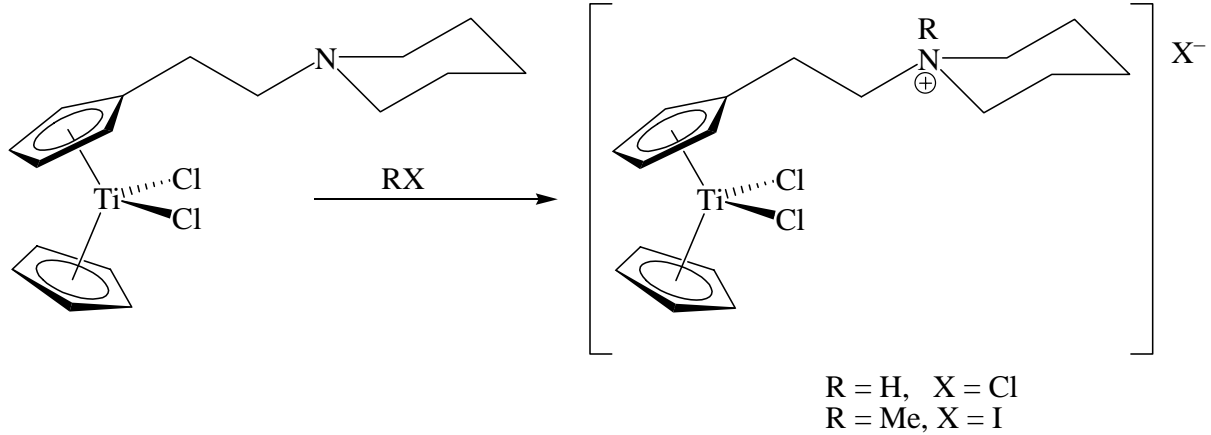


Abbildung 2-34 Ein kationischer Titankomplex mit positiver Ladung am Ammonium.^[70]

Das Bemerkenswerte an diesen Komplexen ist ihre signifikante Zytotoxizität gegenüber menschlichen Tumorzelllinien, einschließlich einiger Cisplatin-resistenter Linien. Durch die breite Variationsmöglichkeit dieses Systems zum Beispiel durch Änderungen an der Aminfunktion sind Aufschlüsse über den Wirkmechanismus der Präparate zu erwarten.

2.3 ESI-Massenspektrometrie

Die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) ist eine schonende Methode zur Erzeugung und Untersuchung ionischer Moleküle aus Lösungen.^[71] Sie ist besonders geeignet für präformierte Ionen wie zum Beispiel kationische Metallkomplexe, allerdings lassen sich geeignete Substanzen auch in situ ionisieren. Die Ursprünge der Methode gehen zurück auf Experimente von *Dole et al.*, die kleine geladene Flüssigkeitströpfchen erzeugten und deren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis untersuchten. In den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts gelang es unter anderem *Fenn*, dieses Prinzip zu verfeinern und durch Kopplung mit einem Massenspektrometer zu einer Analysemethode mit vielfältigem Einsatzgebiet auszubauen. Hierfür und insbesondere für Arbeiten zur ESI-massenspektrometrischen Untersuchung von biologischen Makromolekülen wurde *Fenn* 2002 der Nobelpreis für Chemie verliehen.

Mittlerweile ist es möglich, intakte Ionen von Polymeren mit Molekülmassen von über 100 Millionen sowie ganze Viruspartikel zu vermessen. Daher ist ESI-MS heutzutage unter anderem eine Routinemethode zur Identifizierung und Sequenzierung von Peptiden, Proteinen und Nucleotiden.

Ein großer Vorteil der ESI-MS-Untersuchungen ist der geringe Substanzbedarf. Wenige Mikroliter einer 10^{-4} - 10^{-5} molaren Lösung reichen bei den üblichen Flussraten von 2-20 μL pro Minute für eine umfassende Analyse aus. Hierzu wird die Analytlösung kontinuierlich durch eine sehr dünne Kapillare (ca. 10-200 μm Durchmesser) geleitet, an der eine Hochspannung von 3-5 kV anliegt und sich elektrische Felder mit 10^6 - 10^7 V/m bilden. Die aus der Kapillare austretende Flüssigkeit bildet einen charakteristisch geformten Meniskus, dem so genannten Taylor-Kegel⁶. An der Spitze dieses Kegels tritt ein feiner Strahl Probenlösung aus, an dessen Oberfläche sich aufgrund des Zusammenwirkens von Oberflächenspannung und Viskosität der Lösung so genannte variköse Wellen bilden. Durch Zunahme der Amplitude dieser Wellen wird ein Punkt erreicht, an dem der Strahl in einzelne, annähernd gleich große Tröpfchen zerteilt wird, die je nach angelegtem Potential positiv oder negativ geladen sind und sich aufgrund der Coulomb-Abstoßung konisch zu einem feinen Elektrospray ausbreiten. Aufgrund des Potentialgefälles werden die geladenen Flüssigkeitströpfchen in Richtung Massenspektrometer beschleunigt. Hierbei verdampft

⁶ *Taylor* hatte 1964 dessen Bildung in anderem Zusammenhang postuliert.

kontinuierlich Lösungsmittel aus den Tröpfchen so dass deren Radius immer kleiner wird, wodurch die elektrostatischen Abstoßungskräfte im Inneren zunehmen. Am so genannten Rayleigh-Limit übersteigt die Coulomb-Abstoßung die Oberflächenspannung und die Tröpfchen zerspringen in mehrere kleine Fragmente.

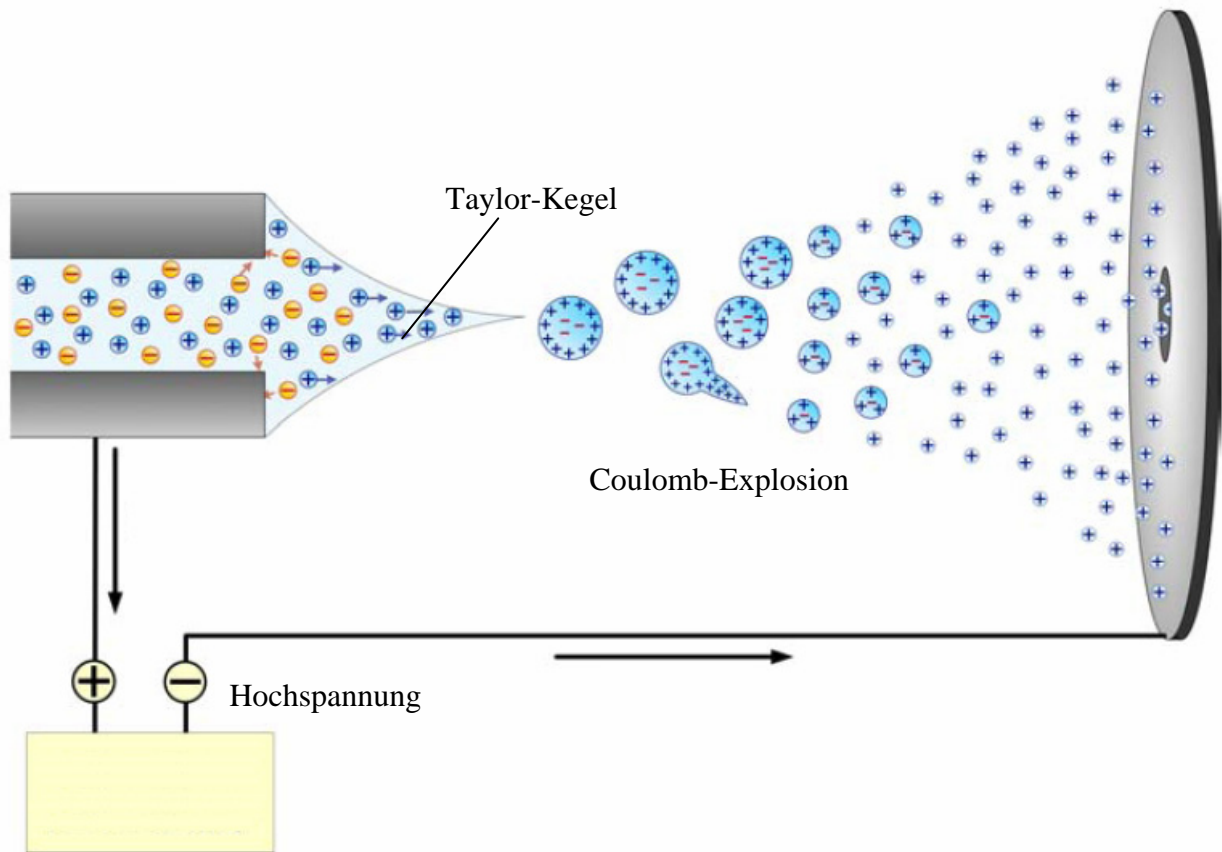


Abbildung 2-35 Erzeugung eines Elektronensprays.

Nach dem Charged-Residue-Model (CRM) von *Dole* wiederholen sich diese so genannten Coulomb-Explosionen mehrfach bis schließlich nur noch ein Ion pro Tropfen vorhanden ist, welches nach dem Verdampfen des restlichen Lösungsmittels der Ladungsträger ist. Unterstützt wird dieser Desolvatisierungsprozess durch eine Erhöhung der Temperatur. Außerdem wird den Tröpfchen ein Strom trockenen Inertgases entgegengeleitet, um durch adiabatische Kondensation auftretende Resolvatisierung zu vermeiden.

Das Ion-Evaporation-Model (IEM) von *Iribarne* und *Thomson* beschreibt einen alternativen Mechanismus zur Freisetzung der Ionen in die Gasphase und beruht auf der Annahme, dass das elektrische Feld der Tropfenoberfläche hinreichen stark ist, um gelöste Ionen von der Tropfenoberfläche in die Gasphase zu befördern. Die hierfür nötigen Tröpfchen können gegenüber dem CRM einen deutlich größeren Radius aufweisen. Bei Betrachtung der

diskutierten Substanzmengen, die sehr gering sind, wird schnell klar, dass die Übergänge zwischen den beiden Modellen fließend sind, weshalb je nach Experiment die Gegebenheiten besser mit dem einen oder dem anderen Modell beschrieben werden können.

Der weitere Weg der beschleunigten Ionen führt durch einen Skimmer, in dem eventuell mitgerissene Neutralteilchen abgefangen werden. Anschließend werden die Ionen in einer Quadrupol Ionenoptik nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt und in einer Ionenfalle gesammelt und analysiert.

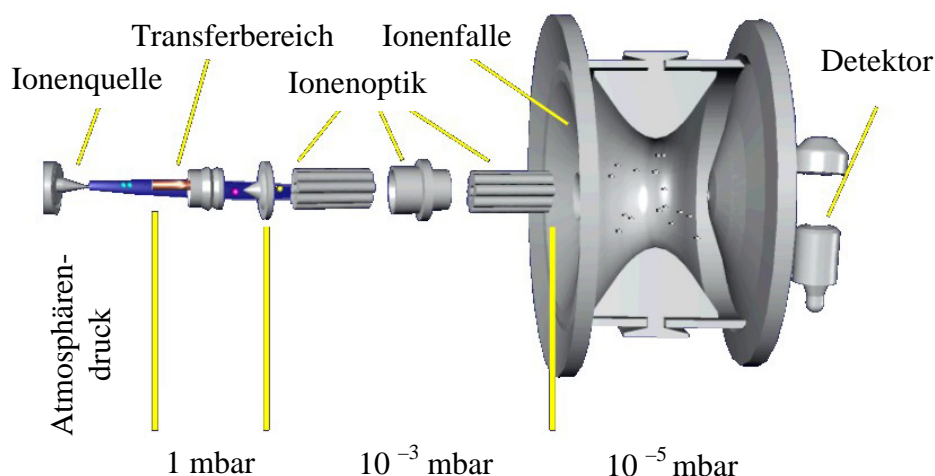


Abbildung 3-36 Aufbau eines Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometers mit Elektro spray-Ionenquelle.

Die interessierenden Ionen können selektiv in der Ionenfalle isoliert und durch Kollision mit einem eingeleiteten Inertgas (zum Beispiel Helium) fragmentiert werden. Diese Methode nennt sich kollisionsinduzierte Dissoziation (CID). Die Stärke der Kollisionsenergie wird bei diesem Verfahren nicht absolut angegeben, sondern als relative, dimensionslose Kennzahl, und beruht auf der Menge und Dauer des eingespeisten Inertgases. Entstandene Tochterionen können ebenfalls isoliert und analysiert werden, was mit der Abkürzung MS-MS (oder auch MS₂) angegeben wird. Die Tochterionen können gegebenenfalls erneut fragmentiert und analysiert werden (MS₃, MS₄,...), wodurch Strukturinformationen für die untersuchten Ionen erhalten werden können.

Dass mit Hilfe von ESI-MS nicht nur Analytlösungen untersucht, sondern sogar Reaktionen verfolgt werden können, haben unter anderem *Chen et al.* gezeigt,^[72] indem sie eine sehr interessante Methode zur Untersuchung der Gasphasenaktivität von ROMP-Katalysatoren⁷ entwickelt haben.

⁷ ROMP = ringopening metathesis polymerisation.

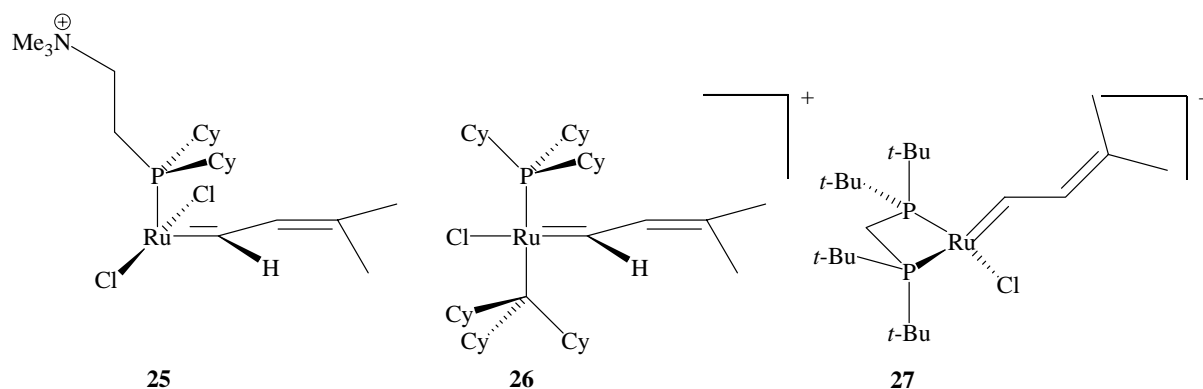


Abbildung 3-37 Mittels ESI-MS untersuchte Polymerisationskatalysatoren **25**, **26** und **27**.^[72]

Die verschiedenen aktiven Spezies der abgebildeten Rutheniumkatalysatoren wurden in der Ionenfalle eines ESI-Spektrometers isoliert, anschließend wurde statt eines Kollisionsgases 1-Buten eingeleitet und die Polymerisation massenspektrometrisch verfolgt. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Polymerisation in Lösungen, die sich teilweise deutlich zum Beispiel in Bezug auf die Aktivität der einzelnen Katalysatoren unterschieden, konnten auf diese Weise interessante Einblicke in die verschiedenen Mechanismen gewonnen werden. So hat der abgebildete Komplex **25** in den vergleichenden Studien in der Gasphase die höchste Aktivität, in Lösung ist jedoch System **27** deutlich aktiver. Dies wird auf die unterschiedlichen Vorgleichgewichte, den so genannten Aktivierungsschritt, zurückgeführt, die bei Reaktionen in Lösung einen größeren Einfluss haben als die intrinsische Gasphasenaktivität. Die Dissoziation des dimeren, dikationischen Präkatalysators in zwei Moleküle **27** ist deutlich schneller als die Abspaltung eines Phosphinliganden, die notwendig ist, um **25** aus dem entsprechenden Präkatalysator zu erhalten.

An diesem Beispiel ist zu erkennen, dass die ESI-Massenspektrometrie ein sehr wirkungsvolles und vielseitiges Instrument zur Untersuchung von ionischen Spezies in Lösung ist. Zusammen mit weiteren Verfahren wie der NMR-Spektroskopie können umfassende Informationen über die untersuchten Substanzen erhalten werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Mono-Cp-Komplexe der frühen Übergangsmetalle, insbesondere von Titan und Zirkonium, in Kombination mit Pentafulvenliganden⁸ als π -Akzeptorliganden stellen seit einiger Zeit ein interessantes Forschungsfeld für unsere Arbeitsgruppe dar. Die Fulvenliganden besitzen einerseits Eigenschaften eines gespannten C,C-Chelatliganden mit Parallelen zu funktionalisierten Cp-Liganden, andererseits die eines typischen $6e^-$ -Liganden. Hieraus ergibt sich, dass die Koordinationsweise sowohl als dianionisch als auch als olefinisch beschrieben werden kann (Kapitel 2.1.3, Abbildung 2-22). Durch Reduktion von Cyclopentadienyltitantrihalogeniden, verwendet werden vor allem Trichloride, können in Gegenwart des Fulvens und in THF als Lösungsmittel die entsprechenden Komplexe erhalten werden. (Abbildung 3-01)

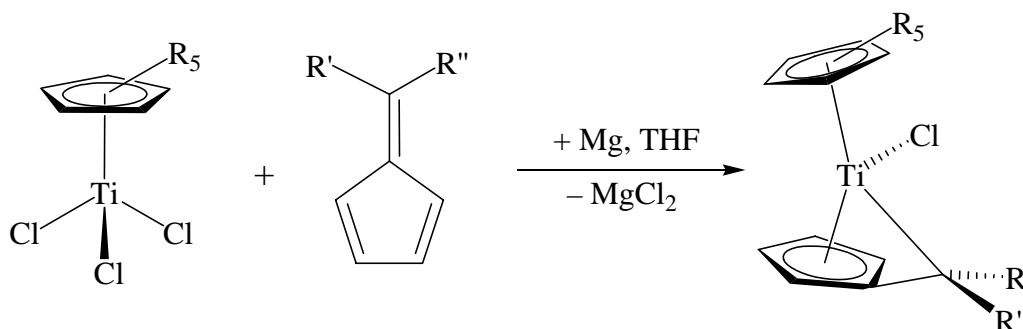


Abbildung 3-01 Allgemeine Synthesegleichung für Titanfulvenkomplexe der formalen Oxidationsstufe +II.

Die in Abbildung 3-01 gezeigte Reaktion gilt für die Synthese formaler Titan(II)komplexe. Das Fulven wird in dieser Betrachtungsweise als olefinisch koordinierter Neutralligand gesehen. Durch die Wahl der Substituenten R (H, CH₃) beziehungsweise R' und R'' können die Eigenschaften der erhaltenen Komplexe breit variiert werden. Ausgefeilte Synthesebedingungen ermöglichen hohe Ausbeuten und eine gute Zugänglichkeit der Verbindungen.

⁸ Im Folgenden werden Pentafulvene der Einfachheit halber als Fulvene bezeichnet.

3.1 μ -N₂-Komplexe des Titans

3.1.1 Komplexe mit end-on verbrückendem N₂

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Cp*Ti-Komplexen der formalen Oxidationsstufe +I. Ausgehend von Cp*TiCl₃ (**28**) wurden in Gegenwart des Fulvens alle Chloridatome durch Reduktion entfernt und so das formale Cp*Ti-Fragment erhalten, an welches ein Fulven koordinieren kann. Verwendung fanden in dieser Arbeit die in Abbildung 3-02 gezeigten Fulvene.

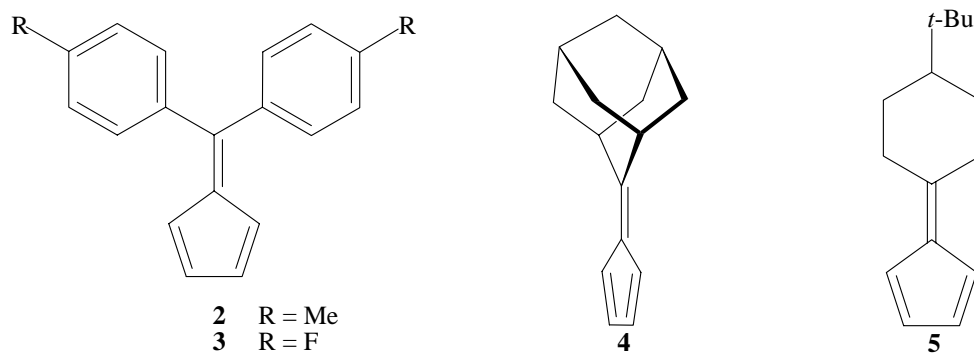


Abbildung 3-02 Zur Komplexsynthese verwendete Fulvene **2**, **3**, **4** und **5**. Zum besseren Verständnis ist **4** leicht gedreht dargestellt.

Alle Reaktionen wurden in einer Stickstoffatmosphäre von 200 mbar Überdruck unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Titan(II)komplexen ist in der Koordinationssphäre der Titan(I)komplexe eine Koordinationsstelle unbesetzt, was dazu führt, dass N₂ als neutraler, verbrückender Ligand eingebaut wird und auf diese Weise zweikernige Komplexe entstehen.

Der Fortgang der Reaktion konnte in allen Fällen an Hand des deutlichen Farbwechsels verfolgt werden, der bei der Reaktion mit den Fulvenen **2** und **3** von Rot nach Dunkelgrün und mit **4** und **5** von Rot nach Dunkelblau verläuft.

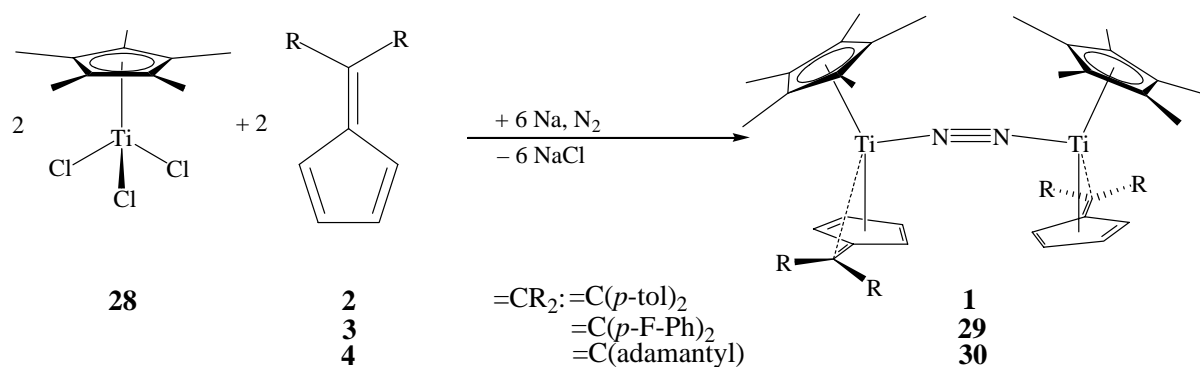


Abbildung 3-03 Allgemeine Synthesegleichung für die μ -N₂-verbrückten Titanfulvenkomplexe **1**, **29** und **30**.

Wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, gibt es bereits eine ganze Reihe ähnlicher Komplexe in verschiedenen Oxidationsstufen, jedoch noch keine mit Fulvenliganden an den Metallzentren, wodurch formale Titan(IV)komplexe möglich werden, die sich durch bemerkenswerte Eigenschaften von den bereits bekannten Vertretern unterscheiden (s.u.).

Es zeigte sich, dass die Ausbeuten der in Abbildung 3-03 gezeigten Reaktion bei der Reduktion mit Magnesium unakzeptabel waren und lediglich im Bereich von einigen Prozent lagen. Das Problem hierbei war die schwierig zu erreichende quantitative Abtrennung des gebildeten MgCl₂, da es als Lewisäure mit den gebildeten Titankomplexen zu bislang nicht eindeutig identifizierten heterobimetallischen Spezies reagieren kann. Eine erhebliche Ausbeutesteigerung konnte durch Zugabe von 1,4-Dioxan zu den MgCl₂ enthaltenden THF-Lösungen erreicht werden. Diese Reaktion, die auch genutzt wird, um Gleichgewichte in Grignard-Reaktionen zu verschieben, führt dazu, dass das MgCl₂ als Dioxan-Addukt mit der Formel MgCl₂ * 2(1,4-Dioxan) ausgefällt wird und abgetrennt werden kann. Die Ausbeuten an gewünschtem Produkt liegen für dieses Verfahren bei 60 %.

Eine weitere Steigerung sollte erreicht werden können, indem Magnesium durch ein anderes Reduktionsmittel ersetzt wird. Versuche mit Kaliumgraphit, C₈K, führten nicht zu den gewünschten Produkten, da als Nebenreaktion die Bildung von Titangraphit beobachtet werden konnte. Aufgrund der guten Handhabbarkeit fiel unsere Wahl deshalb auf Natriumamalgam (20 % Na). Nach Zugabe von THF zu den vorgelegten Edukten wurde nach einer Reaktionszeit von ca. 15 Stunden entstandenes Natriumchlorid und Quecksilber durch Filtrieren abgetrennt und das vom Lösungsmittel befreite Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die Synthese im Grammmaßstab gelingt auf diesem Wege mit über 90 % Ausbeute.

In zwei Fällen, **1** durch Kollak und **30** im Rahmen dieser Arbeit, konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Dazu wurden **1** (*n*-Hexan/Toluol 1:1) und **30** (*n*-Hexan) aus konzentrierten Lösungen bei Raumtemperatur kristallisiert und in Form dunkelgrüner beziehungsweise dunkelblauer Kristalle erhalten, die einen kupferroten Oberflächenglanz aufwiesen. Obwohl bei **30** zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen, ist in Abbildung 3-04 nur ein Molekül abgebildet. Die Strukturdaten gleichen sich soweit, dass in der Diskussion lediglich Werte für ein Molekül (Ti1, Ti2) verwendet werden.

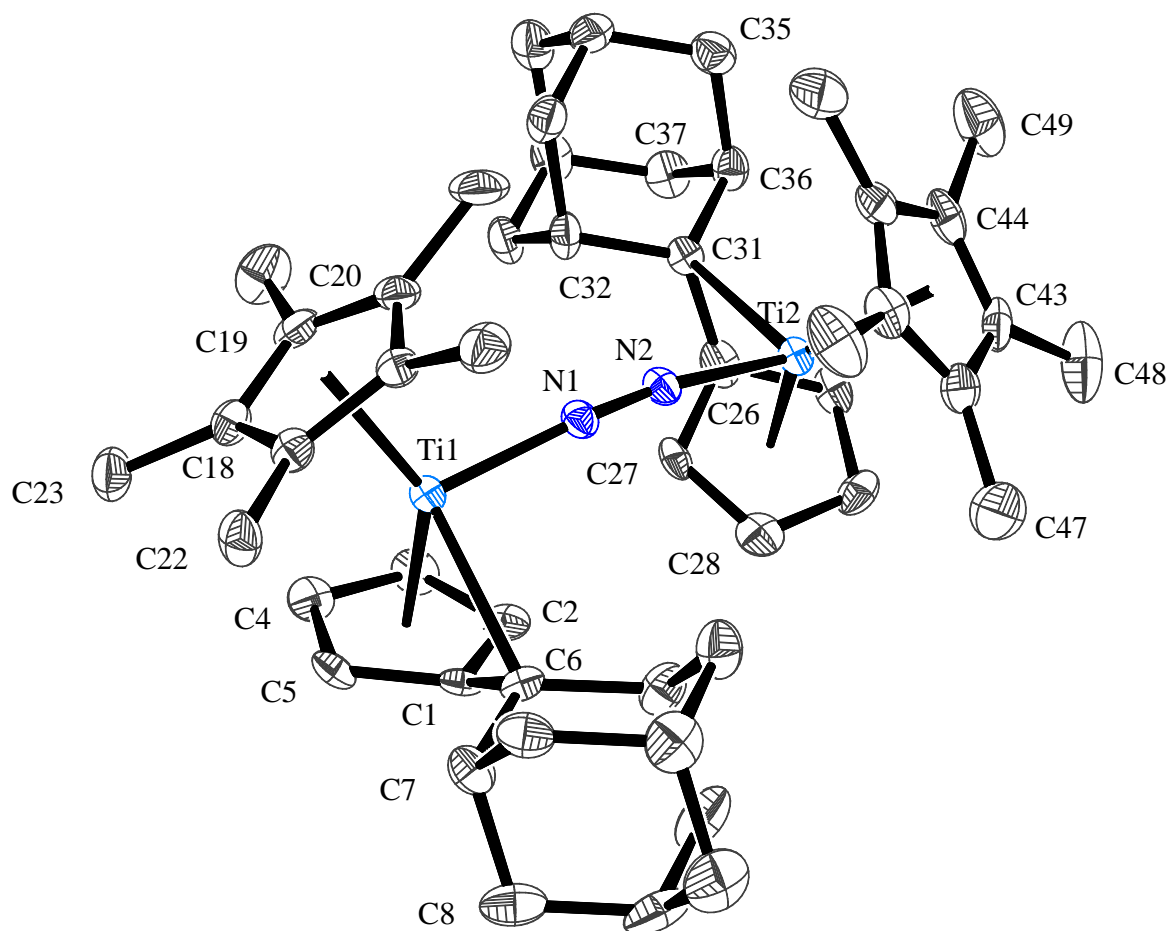


Abbildung 3-04 Molekülstruktur von **30** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, nur Molekül 1). R = 4,9 % Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2,179(5), Ti1–C2 3,301(5), Ti1–C5 2,291(5), Ti1–C3 2,424(5), Ti1–C4 2,426(5), Ti1–C6 2,511(5), C1–C6 1,441(6), C1–C2 1,437(6), C1–C5 1,488(7), C2–C3 1,413(8), C4–C5 1,419(7), C3–C4 1,397(7), Ti1–N1 2,012(4), Ti1–Ct1 1,986(1), Ti1–Ct2 2,061(2), N1–N2 1,160(5), Ti2–C26 2,188(4), Ti2–C27 2,310(4), Ti2–C30 2,282(5), Ti2–C28 2,424(5), Ti2–C29 2,428(6), Ti2–C31 2,471(5), C26–C31 1,427(8), C26–C27 1,454(7), C26–C30 1,459(8), C27–C28 1,404(8), C29–C30 1,411(8), C28–C29 1,416(8), Ti2–N2 2,003(4), Ti2–Ct3 1,986(1), Ti2–Ct4 2,068(2), Ti1–N1–N2 169,61(4), N1–N2–Ti2 170,0(4), Ct1–Ti1–Ct2 138,84(5), Ct3–Ti2–Ct4 138,79(5), Ti1–N1–N2–Ti2 26,4, E1–E2 19,10, entsprechender Winkel in Molekül 2: E3–E4 19,99. Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20, Ct3 = Schwerpunkt C26–C30, Ct4 = Schwerpunkt C41–C45, E1 = Ebene, definiert durch Ct1, Ti1 und Ct2, E2 = Ebene, definiert durch Ct3, Ti2 und Ct4.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen **1**, **29** und **30** liegen bei 125 °C (**1**), 138-140 °C (**29**) und 175 °C (**30**). Erhitzt man **1** über den Schmelzpunkt hinaus, so ist bei einer Temperatur von 145 °C ein deutlicher Farbwechsel der Schmelze von Grün nach Braun zu erkennen. Dieser Effekt wird auf den Verlust des Stickstoffliganden zurückgeführt und ist durch Abkühlen reversibel, sofern man nicht zu hoch beziehungsweise zu lange erhitzt hat. Die stickstofffreie Spezies konnte zwar mittels Elementaranalyse nachgewiesen (berechnet C₃₀H₃₃Ti (M = 441,47 g/mol): C 81,62, H 7,53, gefunden C 81,46, H 7,42) jedoch nicht kristallisiert werden. Für **29** ist ebenfalls bei 145 °C ein Farbwechsel der Schmelze von Grün nach Braun zu beobachten, jedoch ist in diesem Fall eine Umkehrung nicht möglich, da vermutlich Zersetzungsprozesse einsetzen. Verbindung **30** hat einen deutlich höheren Schmelzpunkt, so dass hier ein ähnlicher Effekt nicht beobachtet werden konnte.

Die Bildung der monomeren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2)\text{Ti}]$ Einheiten kann jedoch für alle drei Beispiele an Hand von Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Ein Signal für die intakten Verbindungen **1**, **29** und **30** wird nicht gefunden. Zu erklären ist dies dadurch, dass die Messungen (EI, 70 eV) im Hochvakuum durchgeführt werden und der Stickstoff unter diesen Bedingungen freigesetzt wird.

Die aus den Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Strukturparameter der beiden Komplexe **1** und **30** gleichen sich sehr stark. Die wichtigsten sind in Tabelle 3-01 aufgeführt und den Werten der freien Liganden gegenübergestellt.

Die Bezeichnung der relevanten Fulvenatome ist aus Abbildung 3-05 zu ersehen.

Tabelle 3-01 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1** und **30** verglichen mit den freien Fulvenen **2**^[73] und **4**^[74]

	1	2 [73]	30	4 [74]
Ti-C _i	2,195(3)		2,179(5)	
	2,195(2)		2,188(4)	
Ti-C _e	2,601(3)		2,511(5)	
	2,612(3)		2,471(5)	
Ti-C _a	2,253(3)		2,291(5)	
	2,258(3)		2,282(5)	
Ti-C' _a	2,303(3)		2,301(5)	
	2,296(3)		2,310(4)	
Ti-C _b	2,375(3)		2,426(5)	
	2,362(3)		2,428(6)	
Ti-C' _b	2,409(3)		2,424(5)	
	2,399(3)		2,424(5)	

Ti–Ct*	2,056(3)		2,061(4)	
	2,056(3)		2,068(4)	
Ti–Ct ^{Fv}	1,968(3)		1,986(4)	
	1,963(3)		1,986(4)	
C _i –C _e	1,436(4)	1,359(2)	1,441(6)	1,342(2)
	1,435(4)		1,427(8)	
C _i –C _a	1,439(4)	1,465(2)	1,448(7)	1,459(2)
	1,441(4)		1,459(8)	
C _i –C' _a	1,434(4)	1,458(3)	1,437(6)	1,459(2)
	1,430(4)		1,454(7)	
C _a –C _b	1,416(5)	1,340(3)	1,419(7)	1,327(3)
	1,406(5)		1,411(8)	
C' _a –C' _b	1,412(4)	1,344(3)	1,413(8)	1,337(3)
	1,412(4)		1,404(8)	
C _b –C' _b	1,393(5)	1,445(3)	1,397(7)	1,451(3)
	1,396(5)		1,416(8)	
Θ	28,4	0	30,4	0
	28,2		32,8	
Ct*–Ti–Ct ^{Fv}	139,0		138,8	
	138,7		138,8	
Ct*	Schwerp. des Fünfrings im C ₅ Me ₅ -Lig.			
Ct ^{Fv}	Schwerp. des Fünfrings im Fulvenlig. (C _i , C _a , C' _a , C _b , C' _b) (Abbildung 3-05)			
Θ	Abknickwinkel von C _e aus der Fünfringe Ebene (Abbildung 3-05)			

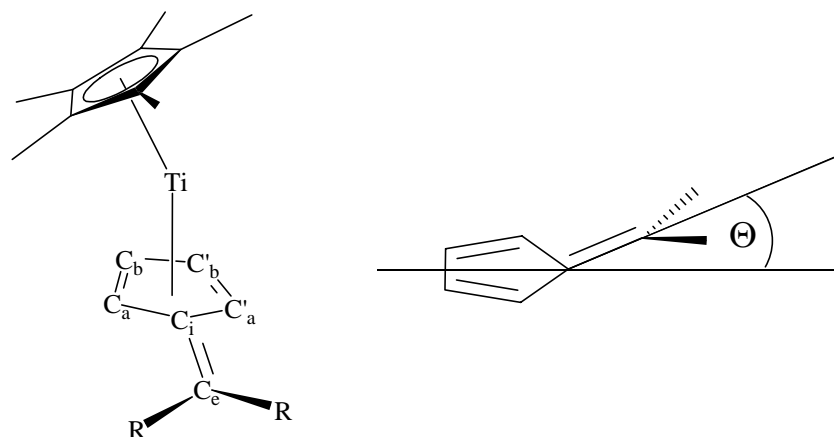


Abbildung 3-05 Benennung der Fulvenatome in **1**, **29** und **30**. Der Winkel Θ gibt die Abwinkelung der C_i–C_e-Bindung aus der Ebene des Fulvenfünfrings an.

Verglichen mit Distickstoffkomplexen, die sich von bent-Titanocenen ableiten, ist die Situation in **1** und **30** aufgrund der zwei unterschiedlichen π -Liganden (η^5 -C₅Me₅) und (η^6 -C₅H₄=CR₂) deutlich anders. Bei der Komplexierung von Fulvenen an niedervalente Titanfragmente kommt es aufgrund des damit verbundenen Elektronentransfers auf den π -Liganden zu einer Bindungssituation, die sich mit der Ausbildung eines dianionischen Fulvenliganden und einer π - η^5 : σ - η^1 -Koordinationsweise beschreiben lässt.^[73, 75] Auf diese Weise wird der Fünfring des Fulvens aromatisch, die C_i–C_e-Bindung wird länger (von 1,36 Å

(**2**) zu 1,44 Å (**1**) und von 1,34 Å (**4**) zu 1,44 Å (**30**)) und das C_e-Atom wird um den Winkel Θ (durchschnittlich 28,3° (**1**) und 31,6° (**30**)) aus der Ebene des Fünfrings abgewinkelt (siehe Tabelle 3-01 und Abbildung 3-05).

Die Länge der Ti–C_e-Bindung ist mit durchschnittlich 2,61 Å (**1**) und 2,49 Å (**30**) relativ groß, ein vergleichbarer Wert ist für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5=\text{C}(p\text{-Tol})_2)\text{Cl}]$ (2,535(5) Å)^[73] gefunden worden. Komplexe, in denen die Fulvenliganden mit einem oder zwei Protonen am C_e-Atom substituiert sind, weisen deutlich kürzere Ti–C_e-Bindungslängen auf, die im Bereich typischer Bindungen zwischen Titan und sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen liegen, so zum Beispiel in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_4=\text{CH}_2)]$ (2,281(14) Å)^[76] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CH}(t\text{Bu}))\text{Cl}]$ (2,355(2) Å).^[75] Die Ct*–Ti–Ct^{Fv}-Winkel liegen mit durchschnittlich 138,8° (**1** und **30**) in einem Bereich der typisch für bent-Titanocendriate ist,^[77] wie die angegebenen Beispiele verdeutlichen: (Ti(IV): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]$ 132,0°^[78], Ti(III): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{TiCl}]$ 139,1°,^[79] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}]$ 143,6°.^[80]

Die binuklearen Komplexe von **1** und **30** bestehen aus zwei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Ti}]$ Einheiten, die verbrückt über den N₂-Liganden eine nahezu lineare zentrale Ti–N≡N–Ti-Einheit bilden. Die entsprechenden Ti–N–N-Winkel sind nur wenig kleiner als 180° (**1** 171,0(2)°, 169,1(2)°; **30** 170,0(4)°, 169,6(4)°) und liegen damit im unteren Bereich, der für Verbindungen dieser Art üblich ist (168–180°, Tabelle 3-02). Die N–N-Bindungslängen von 1,160(3) (**1**) und 1,160(5) (**30**) weisen auf einen nur wenig aktivierten N₂-Liganden hin, da die Bindungslänge kaum von der in freiem N₂ (1,0976 Å^[35] und Referenzen darin) abweicht, stimmen aber gut mit denen für metallocenartige Distickstoffkomplexe des Titans überein (Tabelle 3-02). Das Gleiche gilt für die Ti–N-Bindungslängen mit 1,997(3) und 2,001(3) Å (**1**) beziehungsweise 2,012(4) und 2,003(4) Å (**30**). Kürzere Ti–N- und längere N–N-Bindungen werden hingegen für vergleichbare μ_2, η^1, η^1 -N₂-verbrückte Titankomplexe mit Amidliganden gefunden (Tabelle 3-02).^[40, 81, 82]

Tabelle 3-02 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1** und **30**, verglichen mit ähnlichen Distickstoffkomplexen des Titans.

Verbindung	N–N	Ti–N	Ti–N–N	Lit.
1	1,160(3)	1,997(3) 2,001(3)	171,0(2) 169,1(2)	
30	1,160(5)	2,012(4) 2,003(4)	170,0(4) 169,6(4)	

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (15)	1,165(14)	2,005(10)	176,8(4)	[33]
		2,016(10)	178,1(4)	
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (16)	1,170(4)	1,987(3)	178,5(3)	[13]
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (19)	1,191(8)	1,920(6)	169,0(5)	[38]
		1,921(5)	172,6(5)	
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(p\text{-Tol})\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (18)	1,162(12)	1,962(6)	176,5(5)	[12]
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (17)	1,164(5)	1,991(4)	176,0(3)	[15]
$[\{((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})\text{TiCl}(\text{TMEDA})\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$	1,289(9)	1,762(5)	168,5(2)	[40]
$[\{((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})\text{TiCl}(\text{Py})_2\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$	1,263(7)	1,759(3)	175,5(3)	[81]
$[\{((\text{Me}_2\text{N})\text{C}(\text{N}i\text{Pr})_2)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$	1,280(8)	1,723(8)	180,0	[82]
		1,744(8)		

Im weiteren Vergleich mit den angeführten Titanocenkomplexen weisen **1** und **30** sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede auf. Allgemein lässt sich sagen, dass in zweikernigen, $\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2$ -verbrückten Titanocenkomplexen mit tetraedrisch koordinierten Titanzentren wie $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiL}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (L = *p*-Tol (**18**),^[12] PMe_3 (**19**)^[38]) die Liganden L transständig zueinander angeordnet vorliegen. Im Fall der Komplexe **1** und **30** ist hierbei die Anordnung der exocyclischen Kohlenstoffatome (C_e) der Fulvenliganden zu beachten. Von den vier möglichen Isomeren, die in Abbildung 3-06 gezeigt sind, werden in Übereinstimmung mit den zuvor erwähnten Ergebnissen die beiden cis-Isomere **A** und **B** nicht beobachtet. Darüber hinaus wird von den beiden trans-Isomeren selektiv die in der Röntgenstrukturanalyse gefundene Form **C** gebildet. Dies konnte für Lösungen mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte (s.u.).

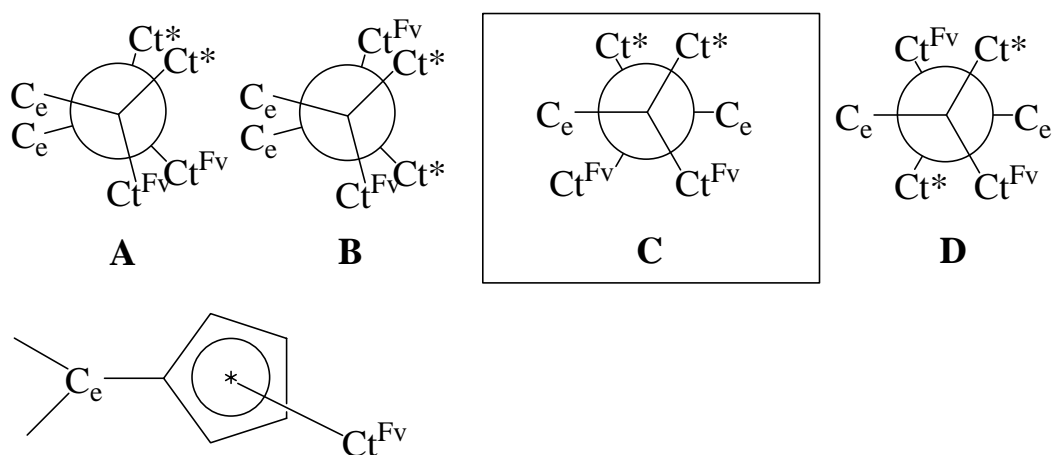


Abbildung 3-06 Mögliche Isomere von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ -Komplexen (für Ct^* , Ct^{Fv} und C_e siehe Abbildung 3-05).

Die beiden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Ti}]$ Einheiten sind gegeneinander verdreht. Die Ebenen, aufgespannt jeweils durch die Schwerpunkte der zwei Fünfringe und das dazu

gehörige Titanatom bilden einen Diederwinkel von 3,2° in **1** und 19,1° im ersten und 20,0° im zweiten Molekül der asymmetrischen Einheit in **30**. Ein vergleichbarer Wert von 9,6° ist für $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (**17**) angegeben.^[15] Deutlich größere Abwinkelungen weisen die Ebenen der Metalloceneinheiten in den Titan(II)-Distickstoffkomplexen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (**15**) (durchschnittlich 90°)^[33] und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (**19**) (P–Ti–Ti–P 109°)^[38] auf. Auf der anderen Seite liegt in dem Titan(III)komplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(p\text{-Tol})\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ (**18**)^[12] eine zu **1** und **30** vergleichbare nahezu koplanare Anordnung der beiden Arylgruppen vor und Komplex **17**^[13] erweist sich als zentrosymmetrisch.

Alle drei Distickstoffkomplexe **1**, **29** und **30** weisen trotz der ungeraden Elektronenzahl der Titanatome ein diamagnetisches Verhalten auf. Dies wird auf eine antiferromagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen über den verbrückenden N₂-Liganden zurückgeführt und ermöglicht eine komplette NMR-spektroskopische Untersuchung. In ihrem diamagnetischen Verhalten sind die Verbindungen mit dem Titan(III)-Distickstoffkomplex **18**^[12] zu vergleichen wohingegen Titan(II)-Distickstoffkomplexe wie **15** häufig paramagnetisch sind ($\mu_{\text{eff}} = 2,18$ BM pro Titanatom^[33]). Letztere weisen daher breite, tieffeldverschobene Signale in NMR Spektren, sowie dynamische Eigenschaften in Lösung auf.^[23, 83]

In Tabelle 3-03 sind die wichtigsten Signale der ¹H- und ¹³C-Spektren von **1**, **29** und **30** aufgeführt und werden mit den entsprechenden Signalen der freien Fulvene **2**, **3** und **30** verglichen.

Tabelle 3-03 Ausgewählte ¹H- (C₆D₆, 500 MHz, 300 K) und ¹³C-NMR Daten (C₆D₆, 125 MHz, 300 K) [ppm] von **1**, **29**, **30**, verglichen mit **2**,^[73] **3** und **4**.^[84] Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale gemäß Abbildung 3-05.

	1	2 [73]	29	3	30	4 [84]
¹ H-NMR Daten						
H _a	4,38 (m, 2H)	6,57 (m, 1H)	4,17 (m, 2H)	6,29 (m, 1H)	3,64 (m, 2H)	6,66 (m, 1H)
H' _a	3,98 (m, 2H)	6,57 (m, 1H)	3,87 (m, 2H)	6,29 (m, 1H)	4,20 (m, 2H)	6,66 (m, 1H)
H _b	4,79 (m, 2H)	6,65 (m, 1H)	4,86 (m, 2H)	6,58 (m, 1H)	5,10 (m, 2H)	6,61 (m, 1H)
H' _b	4,07 (m, 2H)	6,65 (m, 1H)	4,17 (m, 2H)	6,58 (m, 1H)	5,69 (m, 2H)	6,61 (m, 1H)
¹³ C-NMR Daten						
C _i	125,6	144,2	125,4	144,8	125,2	136,9
C _e	108,5	152,2	105,7	149,0	107,9	164,8
C _a	104,0	124,8	104,1	124,4	103,2	119,8
C' _a	106,5	124,8	105,9	124,4	104,5	119,8

C _b	111,9	132,4	112,3	133,2	113,3	131,0
C' _b	108,4	132,4	108,0	133,2	103,7	131,0

Allgemein weist eine bemerkenswerte Hochfeldverschiebung der Wasserstoff- und Kohlenstoffsignale von zum Beispiel 3 ppm für H_a in **30** auf niedervalente Titankomplexe hin. Dies ist besonders deutlich an den ¹³C-Signallagen für die exocyclischen Kohlenstoffatome der Fulvenliganden aller drei Komplexe zu erkennen. Während die entsprechenden Signale der freien Liganden über einen relativ großen Bereich von 164,8 ppm (**4**) bis 149,0 ppm (**3**) gestreut vorliegen, werden sie durch die Komplexierung um bis zu 56,9 ppm in Richtung Hochfeld verschoben. Der Streubereich verringert sich auf 2,8 ppm. Darüber hinaus kann an Hand der unterschiedlichen Signale aller Atome der Fulvenliganden auf einen totalen Symmetrieverlust durch die Komplexierung der an sich hoch symmetrischen Fulvene geschlossen werden.

Die Bildung von Distickstoffkomplexen mit starrer Konformation lässt sich daraus ablesen, dass bei Raumtemperatur in Benzollösung keine Sättigungstransfer-Phänomene auftreten. Dies steht in scharfem Gegensatz zu dem Verhalten, das unter gleichen Bedingungen für die mononuklearen Fulvenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2)\text{Cl}]^{[73]}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_2)\text{Cl}]^{[85]}$ gefunden wurde, die eine schnelle Rotation der Fulvenliganden aufweisen. Vermutlich ist eine freie Rotation der Fulvenliganden in **1**, **29** und **30** aufgrund der dimeren Struktur gehindert, obwohl die entsprechenden Ti–C_e-Bindungslängen vergleichbare Werte haben.

In beeindruckender Weise belegen Messungen von NOE Kontakten bei Raumtemperatur das Vorliegen von Isomer C (Abbildung 3-06) wie es im Festkörper gefunden worden ist. Besonders starke NOE Kontakte wurden zwischen den Fulvenringprotonen H'_b–H'_a von **30** beobachtet, die nicht nur von Intra-Ligand-, sondern auch von Inter-Ligand-Wechselwirkungen herrühren.

Aufgrund der Symmetrie der Moleküle konnten Raman-Messungen weiteren Aufschluss über die Bindungsgegebenheiten im verbrückenden N₂-Liganden geben.⁹ Die Auswertung der gewonnenen Daten dauert zurzeit noch an, jedoch lässt sich schon sagen, dass die bisher aus den beschriebenen Messungen gewonnenen Ergebnisse bestätigt und untermauert werden.

⁹ Die entsprechenden Messungen wurden dankenswerterweise in der Arbeitsgruppe von Prof. Tuzcek an der Universität Kiel durchgeführt.

3.1.2 Komplex mit side-on verbrückendem N₂

Bisher ausgenommen von der Diskussion wurde der Stickstoffkomplex mit Fulven **5**. Der Grund dafür ist, dass in diesem Fall weder in der Röntgenstrukturanalyse noch per NMR- oder Massenspektrometrie ein end-on verbrückter Distickstoffkomplex, vergleichbar mit den drei zuvor besprochenen, nachgewiesen werden konnten. Der Farbverlauf während der Reduktion führt jedoch genau wie bei der Darstellung von **30** zunächst zu einer tiefblauen THF Lösung. Dies lässt vermuten, dass zunächst ein Komplex mit vergleichbaren Eigenschaften wie der verbrückenden (μ_2, η^1, η^1)-N₂-Einheit gebildet wird. Die entstandene Spezies ist allerdings nicht stabil, sondern verändert sich bei der Aufarbeitung, beziehungsweise beim Sehen lassen der THF-Lösung über mehrere Tage, wobei ein grau-blaues Produkt erhalten wird. Versuche, die Reduktion per NMR-Messungen zu verfolgen, scheiterten. Das NMR-Spektrum eines schnell aufgearbeiteten Produkts zeigt einige breite Signale, auffällig sind hierbei insbesondere diejenigen bei $\delta = 4,91$ 4,44 4,11 3,47 und 1,75 sowie 1,23 ppm, die zu einem Satz Fulvenprotonen, einem Cp*-Signal und dem Signal für die *tert*-Butylgruppe gehören können. Eine nähere Zuordnung und Auswertung war allerdings nicht möglich, da die Signale stark verbreitert waren und bereits nach kurzer Zeit ganz verschwunden waren, so dass länger dauernde Messungen auch bei niedriger Temperatur nicht möglich waren. Im Bereich von 10 bis 14 ppm werden mit der Zeit sehr stark verbreiterte Signale sichtbar, die zu einer sich bildenden paramagnetischen Spezies gehören.

Von dieser paramagnetischen Spezies konnten Einkristalle aus einer *n*-Hexanlösung gewonnen werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 3-07 wiedergegeben und zeigt einen binuklearen Titan(III)komplex, in dem der verbrückende N₂-Ligand side-on koordiniert ist.

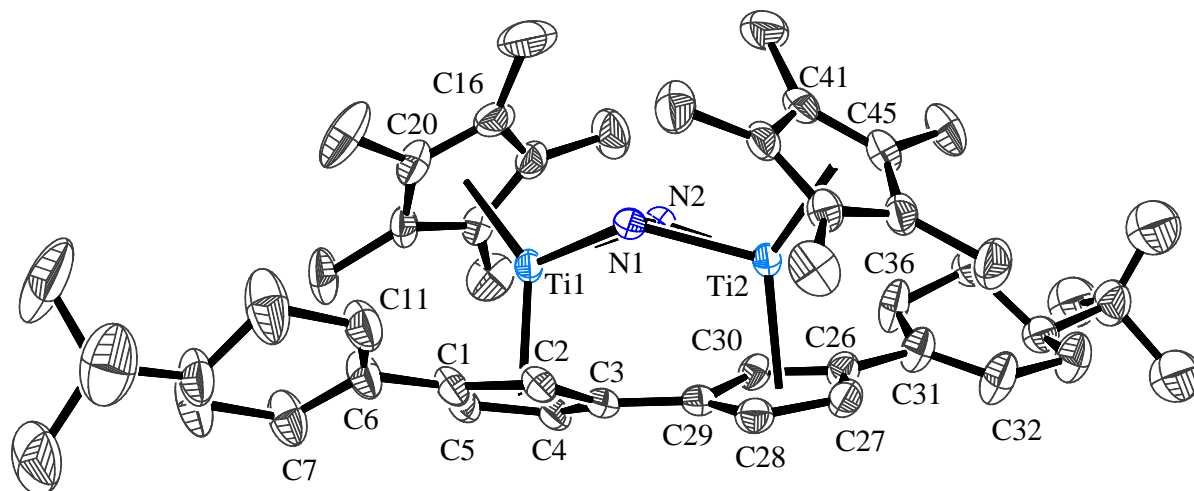


Abbildung 3-07 Molekülstruktur von **31** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). $R = 5,3\%$
 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2,104(3), Ti1–N2 2,119(3), N1–N2 1,241(4), Ti2–N1 2,117(3), Ti2–N2 2,110(3), Ti1–Ti2 3,851(3), Ti1–Ct1 2,079(2), Ti1–Ct2 2,065(1), Ti2–Ct3 2,073(3), Ti2–Ct4 2,058(1), C1–C6 1,489(5), C6–C7 1,388(6), C6–C11 1,455(6), C1–C2 1,421(5), C1–C5 1,426(5), C2–C3 1,421(5), C3–C4 1,422(5), C4–C5 1,415(5), C3–C29 1,460(5), C26–C31 1,492(5), C31–C32 1,333(5), C31–C36 1,504(5), C26–C27 1,427(5), C26–C30 1,416(5), C27–C28 1,422(5), C28–C29 1,412(5), C29–C30 1,418(5), N1–Ti1–N2 34,18(11), N1–Ti2–N2 34,15(11), Ti1–N1–Ti2 131,63(14), Ti1–N2–Ti2 131,18(14), Ct1–Ti1–Ct2 139,47(3), Ct3–Ti2–Ct4 139,76(3), Ti1–Ct1–C3 92,00(16), Ti2–Ct3–C29 91,68(16), Ct1–C3–C29 175,15(31), Ct3–C29–C3 174,88(34), Ti1–N1–N2–Ti2 144,91(11), Ct1–Ti1–Ti2–Ct3 32,10(2), Ct2–Ti1–Ti2–Ct4 55,66(5), C2–C3–C39–C28 28,23(59), C4–C3–C29–C30 27,61(56), E1–E2 30,266. Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20, Ct3 = Schwerpunkt C26–C30, Ct4 = Schwerpunkt C41–C45, E1 = Ebene, definiert durch Ct1, Ti1 und Ct2, E2 = Ebene, definiert durch Ct3, Ti2 und Ct4.

Nach unserer Kenntnis handelt es sich bei **31** um den ersten dimeren N₂-side-on verbrückten Titankomplex mit Cp-Liganden. Die beiden ursprünglichen Fulvenliganden bilden in diesem Komplex durch Kopplung der beiden Fünfringe einen dianionischen Fulvalenliganden und zwingen damit die Titanatome in einen geringeren Abstand als zum Beispiel in Verbindung **30**. So liegt der Ti–Ti-Abstand hier bei 3,851(3) Å im Gegensatz zu 5,114(5) Å in **30**. Entsprechend ändert sich die Koordinationsweise des verbrückenden N₂-Liganden in **31** von μ_2, η^1, η^1 nach μ_2, η^2, η^2 . Dies führt zu einer deutlich stärkeren Aktivierung der N–N-Bindung, zu erkennen an der größeren Bindungslänge von 1,241(4) Å. Vergleichbare N–N-Bindungslängen wurden in den end-on verbrückten Komplexen $\{((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})\text{TiCl}(\text{TMEDA})\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)$ (1,289(9) Å),^[40] $\{((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})\text{TiCl}(\text{Py})_2\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)$ (1,263(7) Å)^[81] von *Gambarotta* und dem Komplex $\{((\text{Me}_2\text{N})\text{C}(\text{NiPr})_2)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)$ (1,280(8) Å)^[82] von *Bergman* und *Arnold* gefunden. Beispiele, in denen Titanzentren über einen side-on koordinierenden N₂-Liganden verbrückt sind, gibt es wenige. In dem Komplex $\mu_3\text{-N}_2[(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2][(\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ti}_2]$ ^[86] sind zwar ebenfalls zwei der vier vorhandenen Titanatome sowohl über ein side-on koordiniertes N₂-Molekül als auch über einen dianionischen Fulvalenliganden verbrückt, jedoch ist ein weiteres Titanatom end-on an eines der beiden Stickstoffatome

koordiniert, wodurch ein direkter Vergleich der Bindungslängen schwierig wird. Die N–N-Bindung ist hier noch stärker aktiviert, so dass die entsprechende Bindungslänge bei 1,301(12) Å liegt. Noch einmal deutlich stärker ist die Aktivierung in dem anionischen Komplex $[\{((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2\text{-N}_2)_2]^-$ (**21**)^[40] (1,379(21) Å), in dem jedoch keine Cp-Liganden, sondern Amid-Liganden Verwendung finden (Abbildung 2-14).

Die Bindungssituation in **31** ist durch den relativ kurzen Ti–Ti-Abstand gespannt. Die sterisch anspruchsvollen Cp*-Liganden stoßen sich gegenseitig ab, so dass ein Ct2–Ti1–Ti2–Ct4-Diederwinkel von 55,66(5)° gebildet wird. Da die beiden Fünfringe des Fulvalenliganden über eine C–C-Einfachbindung (C3–C29 = 1,460(5) Å) verknüpft sind, ist hier nur eine geringere Abwinkelung möglich, der entsprechende Ct1–Ti1–Ti2–Ct3-Diederwinkel beträgt 32,10(5)°. In beiden Sechsringen des Fulvalenliganden ist je eine Doppelbindung vorhanden (C6–C7 1,388(6) Å und C31–C32 1,333(5) Å), alle weiteren Bindungslängen liegen im Bereich typischer C–C-Einfachbindungen. Die Ti–N–Ti-Winkel sind mit 131,63(14) beziehungsweise 131,18(14)° in **31** deutlich größer als in $\mu_3\text{-N}_2[(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2][(\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ti}_2]$ (103,1(5)°), jedoch ist der Ti–Ti-Abstand in diesem Fall auch extrem kurz (3,101(3) Å), so dass sowohl elektronische als auch sterische Gründe hierfür vorliegen.

Ausgehend von einem zu **30** analogen end-on verbrückten Stickstoffkomplex (**32**) lässt sich ein Reaktionsmechanismus aufstellen, der die Bildung von **31** erklärt (Abbildung 3-08). Der erste Schritt dieser Reaktion ist sehr wahrscheinlich eine β -H-Aktivierung in den Cyclohexanringen der Fulvene, die zur Ausbildung der Doppelbindungen führt. Die intermediär gebildeten Hydridkomplexe können nun unter Kopplung der vormaligen Fulven- zu einem Fulvalenliganden und Abspaltung von zwei Äquivalenten Wasserstoff zu **31** reagieren.

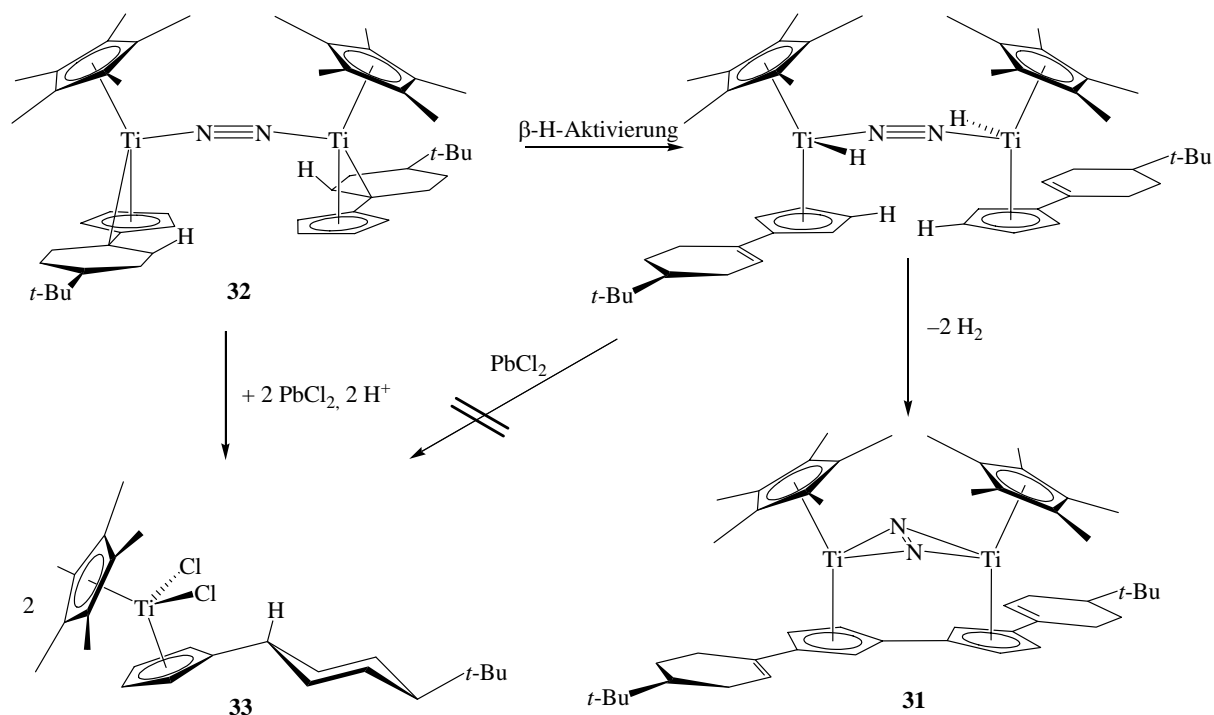


Abbildung 3-08 Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von **31**, ausgehend von einem end-on verbrückten Distickstoffkomplex (**32**).

Ob der N₂-Ligand wie gezeigt während der Reaktion im Molekül verbleibt, oder erst nachträglich wieder eingebaut wird, ist offen, jedoch wäre die zur Kopplung zum Fulvalen notwendige räumliche Nähe der Fünfringe in einem verbrückten Komplex gegeben. Denkbar wäre allerdings auch, dass intermediär Hydridbrücken ausgebildet werden. In diesem Fall wäre eine ähnliche Struktur wie in dem Komplex $[(CpTi)_2(\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)\{\mu-H\}_2]$ (**11**) zu erwarten. In Verbindung **11** ist der Einbau eines N₂-Moleküls vermutlich aufgrund des zu kurzen Ti–Ti-Abstands von 2,98 Å nicht möglich.^[22]

Zur Aufklärung des Reaktionsweges wurde versucht, Zwischenprodukte abzufangen und nachzuweisen. Hierzu wurde in einer THF-Lösung Cp*TiCl₃ (**28**) in Gegenwart des Fulvens **5** in beschriebener Weise mit drei Äquivalenten Natriumamalgam reduziert, das entstandene NaCl sowie das Quecksilber abgetrennt und die Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitung durch Zugabe eines Überschusses an PbCl₂ oxidiert, wie in Abbildung 3-08 dargestellt. Nach der erfolgten Farbänderung von Dunkelblau nach Rot wurde eine halbe Stunde gerührt und die entstandenen Produkte isoliert.

Zur Analyse wurden MS-Spektren aufgenommen. Im EI-Spektrum (70 eV) sind unter anderem Signale bei $m/z = 456$, 421 und 384 zu finden, das CI-Spektrum weist darüber hinaus ein Signal bei $m/z = 879$ auf, das als Kombination der Spezies bei $m/z = 456$ und 421 nachgewiesen wurde.

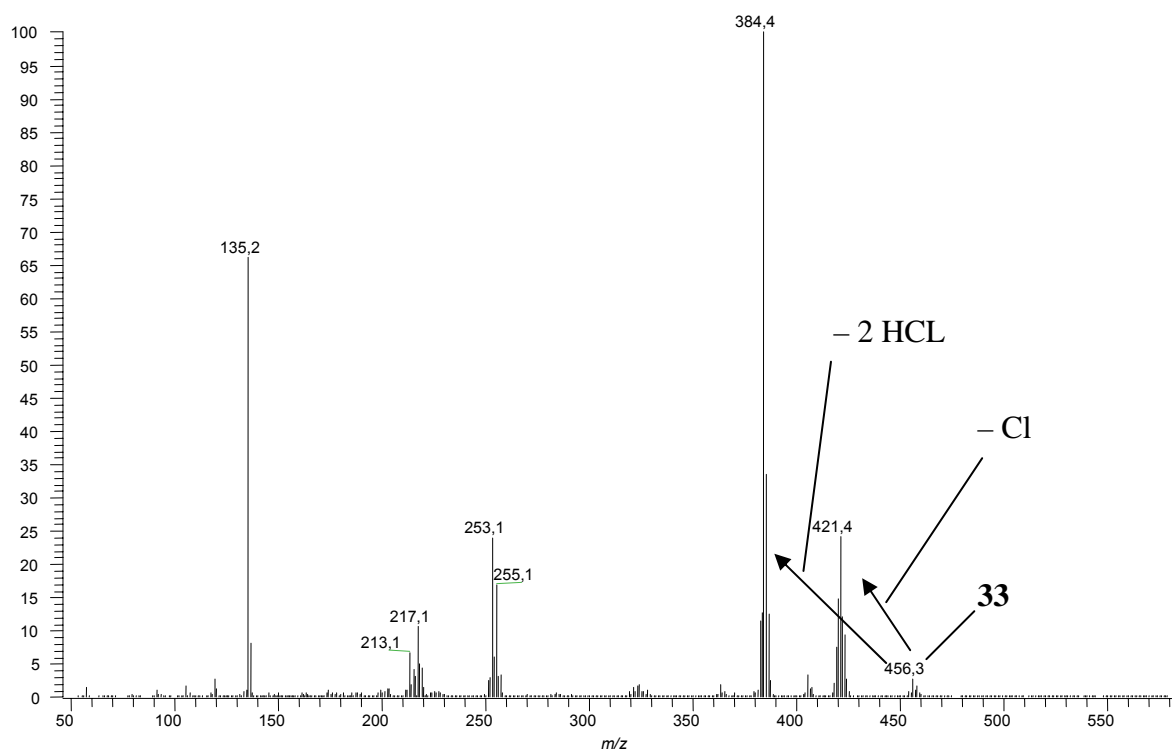


Abbildung 3-09 EI-Massenspektrum (70 eV) der Produkte aus der Umsetzung mit PbCl₂.

Das Signal bei $m/z = 456$ stammt von der Verbindung **33**, die mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde (Abbildung 3-10). Einkristalle konnten aus einer *n*-Hexanlösung gewonnen werden. Vergleichbare Titan Komplexe konnten bereits von *Stroot* gewonnen und umfassend charakterisiert werden.^[87]

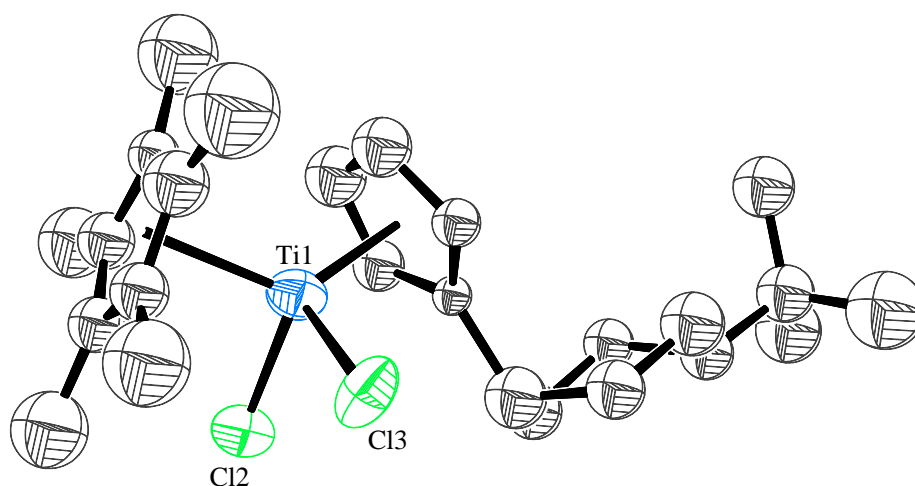


Abbildung 3-10 Molekülstruktur von **33** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). R = 7,5 %

Es handelt sich um ein Titanocendichlorid, in dem der vormalige Fulvenhenkel protoniert ist, eine Doppelbindung im Sechsering, wie sie nach einer β -H-Aktivierung zu erwarten ist,

allerdings nicht vorliegt. Der cyclohexylartige Teil des Liganden liegt in der üblichen Sesselkonformation vor. Die strukturellen Parameter in **33** unterscheiden sich nicht signifikant von anderen Cp₂TiCl₂-Spezies, weshalb hierauf nicht näher eingegangen wird.

Ausgehend von **33** ist die Spezies bei $m/z = 421$ durch die Abspaltung von Cl, die Spezies bei $m/z = 384$ durch Abspaltung von zwei Molekülen HCl zu erklären. Das NMR-Spektrum weist keine Besonderheiten auf. Die Protonensignale (500 MHz, CDCl₃, 300 K) der *tert*-Butyl-Gruppe bei 0,77 ppm (s, 9H), des Cp*-Liganden bei 2,04 ppm (s, 15H) und des Cp-Liganden bei 5,98 und 6,22 ppm (m, je 2H) liegen in üblichen Bereichen.

Der Nachweis von **33** und insbesondere das Fehlen einer Doppelbindung im Cyclohexylrest des vormaligen Fulvens kann als Beleg für das Vorliegen einer Spezies wie **32** und einen Reaktionsmechanismus wie in Abbildung 3-08 gezeigt gedeutet werden. Das Fulven scheint tatsächlich als solches an das Titan koordiniert gewesen zu sein, da nur in diesem Fall das Henkelkohlenstoffatom nukleophilen Charakter hat und damit der elektrophile Angriff eines Protons möglich ist. Der tiefblaue Farbton der Lösung würde ebenfalls mit einer niedervalenten Titanverbindung gut übereinstimmen. Als Produkt der Chlorierung von **32** ist zwar ein Titan(IV)fulvenkomplex zu erwarten, jedoch ist sehr wahrscheinlich, dass die in Abbildung 3-08 gezeigte Reaktion bereits zum Zeitpunkt der Chlorierung begonnen hat und somit Wasserstoff zur Protonierung des Fulvenhenkels zur Verfügung gestanden hat.

3.2 Niedervalente Titankomplexe mit Benzofulvenliganden

Als Alternative zu den einfachen Fulvenen wurden auch Synthesen mit Benzofulvenen durchgeführt. Bei diesen Liganden ist an einer Seite des Fulvenfünfrings ein Sechsring kondensiert, wodurch die entstehenden Komplexe chiral werden. Außerdem hat der Benzofulvenligand einen erheblich höheren sterischen Anspruch und es besteht die Möglichkeit des so genannten Indenyleffektes,^[88, 89] bei dem unter Rearomatisierung des Sechsrings die Koordinationsweise des Fünfrings von der üblichen η^5 -Weise auf η^3 verringert wird.

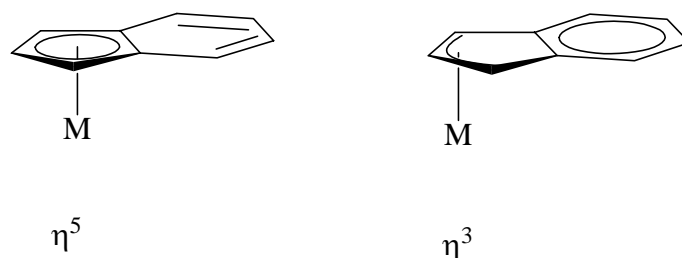


Abbildung 3-11 Veränderung der Koordinationsweise eines indenartigen Liganden von η^5 nach η^3 aufgrund des Indenyleffektes.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit ist es mir gelungen, mit Di-*p*-tolyl-Benzofulven (**6**) über den in Abbildung 3-12 gezeigten Syntheseweg einen Cp*Ti-Komplex zu erhalten, welcher komplett charakterisiert werden konnte. Bei den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse war besonders die extrem kurze Ti–C-Bindung zum exocyclischen Kohlenstoffatom des Liganden auffällig, die mit 2,351(2) Å zu den kürzesten bisher in Titanfulvenkomplexen gefundenen zählt.

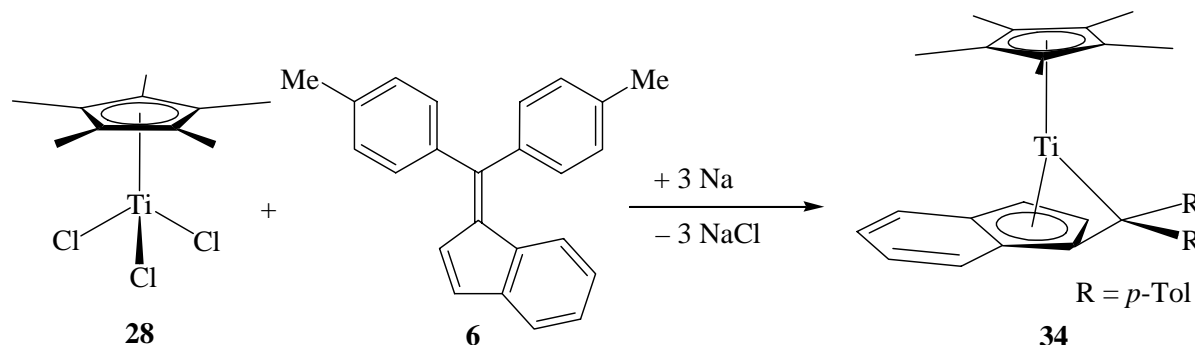


Abbildung 3-12 Synthese des Benzofulventitankomplexes **34**.

In dieser Arbeit wurden Versuche unternommen, weitere Benzofulvenkomplexe zu synthetisieren und gegebenenfalls die Eigenschaften der erhaltenen Produkte zu vergleichen.

Eingesetzt wurden die in Abbildung 3-13 gezeigten Benzofulvene.

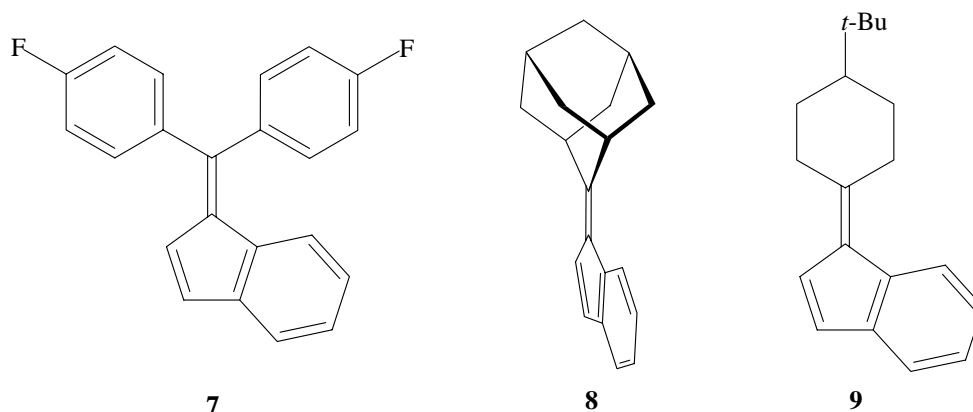


Abbildung 3-13 Zur Komplexsynthese verwendete Benzofulvene **7**, **8**, **9**. Zum besseren Verständnis ist **8** leicht gedreht dargestellt.

Gemäß der in Abbildung 3-14 gezeigten Synthesegleichung sollten Titan(I)- und Titan(II)komplexe erhalten werden. Für den Fall von Benzofulven **9** konnten allerdings weder per NMR- noch per MS-Spektren Hinweise auf die gewünschten Produkte **37 a** und **37 b** erhalten werden. Es darf vermutet werden, dass hier, wie im Fall der entsprechenden Fulvenkomplexe, Nebenreaktionen stattfinden, unter anderem aufgrund von β -H-Aktivierung im Cyclohexanring, die zu einer undefinierten Zersetzung der Komplexe führen (siehe Kapitel 3.1.2).

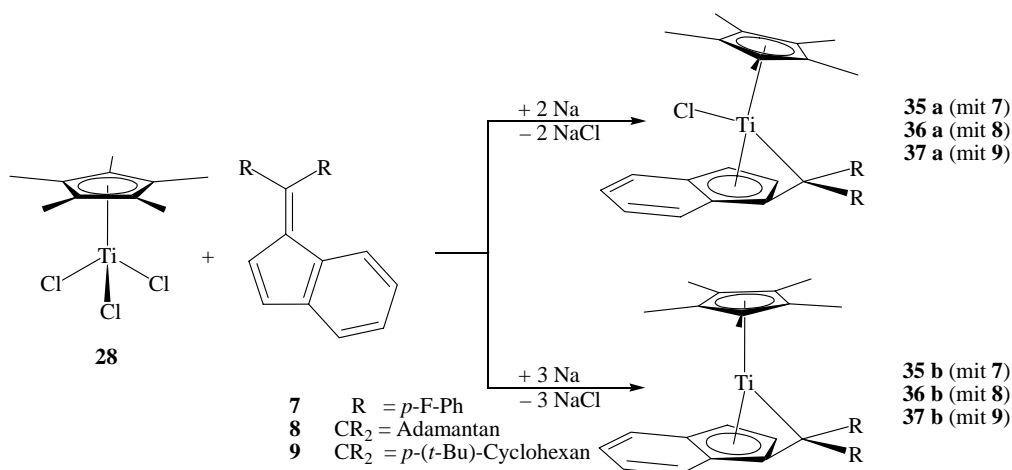


Abbildung 3-14 Synthese der Benzofulvenkomplexe **35 a**, **36 a**, **37 a** und **35 b**, **36 b**, **37 b**.

Von den beiden Verbindungen mit Benzofulven **7** konnte Komplex **35 b** im EI-Massenspektrum bei $m/z = 499$ (20 %) nachgewiesen werden, allerdings sind auch höhermolekulare Fragmente zu beobachten, die auf eine Zersetzung des Produkts hindeuten. Hauptfragment ist $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2$ ($m/z = 203$ (100 %)), welches vom Benzofulven (**7**) abgespalten wird.

Bei der Umsetzung von Adamantanbenzofulven **8** mit Natriumamalgam beziehungsweise Magnesium in THF wurden zunächst dunkelbraune Lösungen erhalten, aus denen sich die gewünschten Produkte in guten Ausbeuten isolieren ließen.

Der Nachweis des Titan(I)komplex **36 b** gelang per Massenspektrometrie. Im EI-Spektrum (70 eV) wird das M^+ -Ion bei $m/z = 431$ in Intensitäten zwischen 10 und 15 % detektiert. Der Basispeak bei $m/z = 248$ stammt von Adamantanbenzofulven **8**.

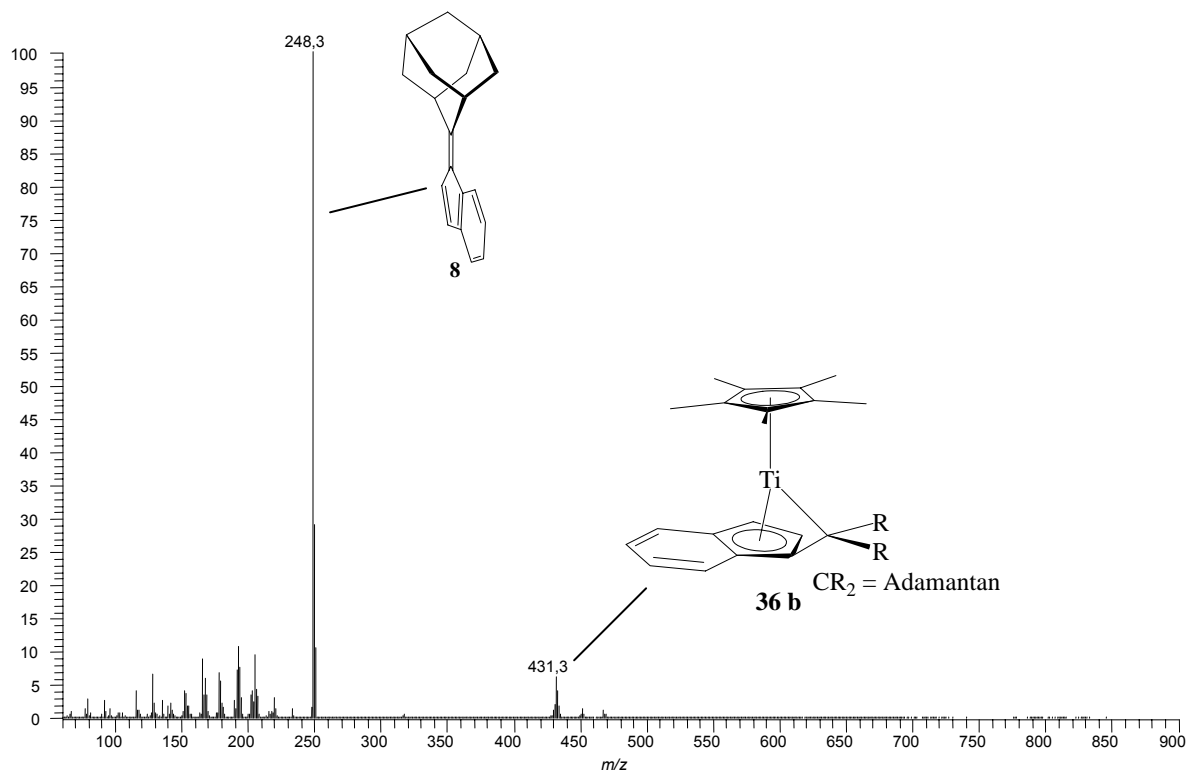


Abbildung 3-15 EI-Massenspektrum (70 eV) von **36 b**.

Fragmente, die auf Nebenprodukte schließen lassen, sind nicht zu erkennen, und das Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten gut überein. Auch im CI-Spektrum (*iso*-Butan) stammt der Basispeak vom Benzofulven und liegt hier bei $m/z = 249$ beziehungsweise 305 für das *iso*-Butan-Addukt. Das Produktsignal ist mit ca. 5 % Intensität bei $m/z = 430$ zu finden und liegt damit um zwei Einheiten unter der Masse der zu erwartenden protonierten Spezies. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass H_2 aus dem Cp^* -Liganden abgespalten wird und sich ein so genannter doppelter tuck-in-Komplex bildet.^[90, 91] Unter dieser Prämisse stimmen auch hier die berechneten und gefundenen Isotopenmuster überein.

Der entsprechende chlorhaltige Komplex **36 a** wird im CI-Spektrum (*iso*-Butan) wie erwartet in protonierter Form bei $m/z = 467$ (100 %) gefunden. Wasserstoffabspaltung kann in diesem

Fall nicht beobachtet werden. Weitere Signale sind wiederum bei $m/z = 249$ (40 %) und 305 (70 %) für das Benzofulven **8** beziehungsweise das *iso*-Butan-Addukt zu finden.

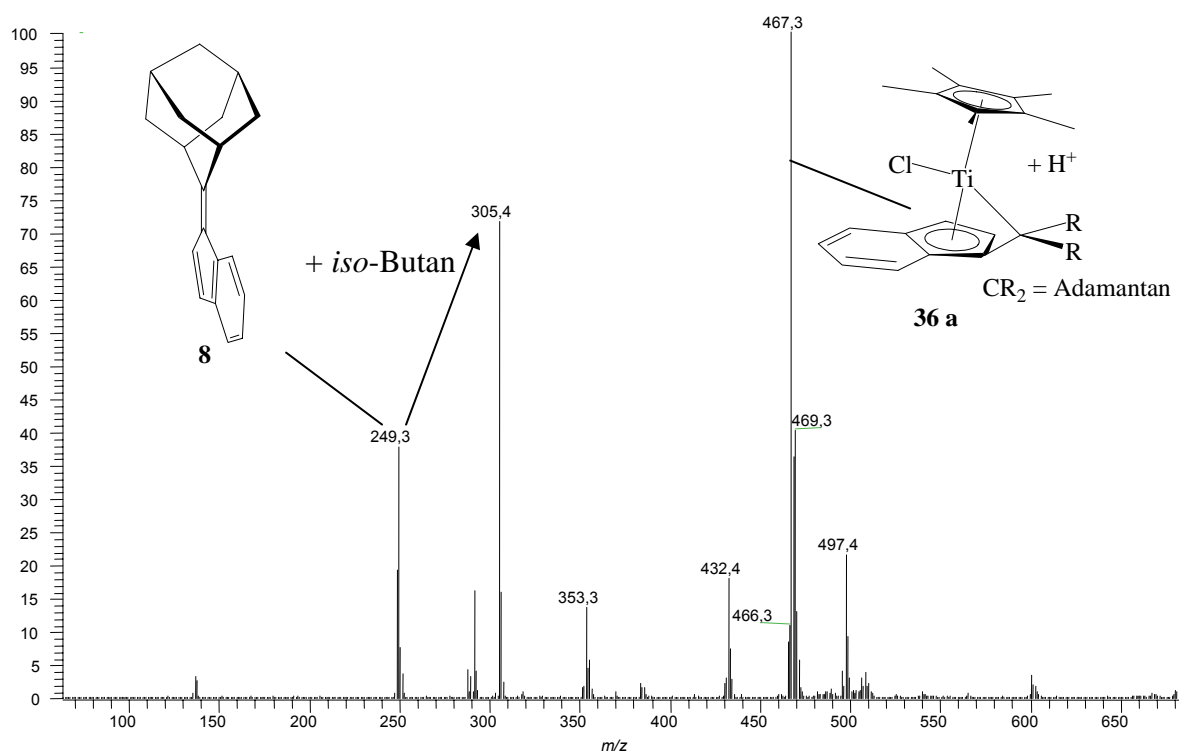


Abbildung 3-16 CI-Massenspektrum (*iso*-Butan) von **36 a**.

Das Produktsignal im EI-Spektrum (70 eV) sollte bei $m/z = 466$ liegen, allerdings liegt der Basispeak wiederum bei $m/z = 467$, so dass von einer protonierten Spezies ausgegangen werden muss. Ob diese Protonierung während beziehungsweise direkt vor der Messung passiert ist oder bereits bei der Synthese beziehungsweise der Probenabfüllung konnte nicht endgültig geklärt werden. Ein NMR-Spektrum, welches zu diesem Zweck aufgenommen wurde, zeigt lediglich Signale, die dem unkoordinierten Benzofulven zuzuordnen sind. Ein Grund hierfür mag die schon früher diskutierte sterische Überfrachtung in der Koordinationssphäre des Titans sein,^[16] die zu einer leichten Abspaltbarkeit des Benzofulvenliganden führt.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die relativ geringe thermische Beständigkeit von Komplex **36 b**. Setzt man den Feststoff über 15-20 Minuten Temperaturen von 40-50 °C aus, so kann die Abscheidung heller, nadelförmiger Kristalle an der Oberfläche des dunkelbraunen Feststoffs beobachtet werden, die mittels NMR-Analyse eindeutig als Adamantanbenzofulven **8** nachgewiesen wurden. Komplex **36 b** stellt damit eine hervorragende Quelle für das Cp*Ti-Fragment dar.

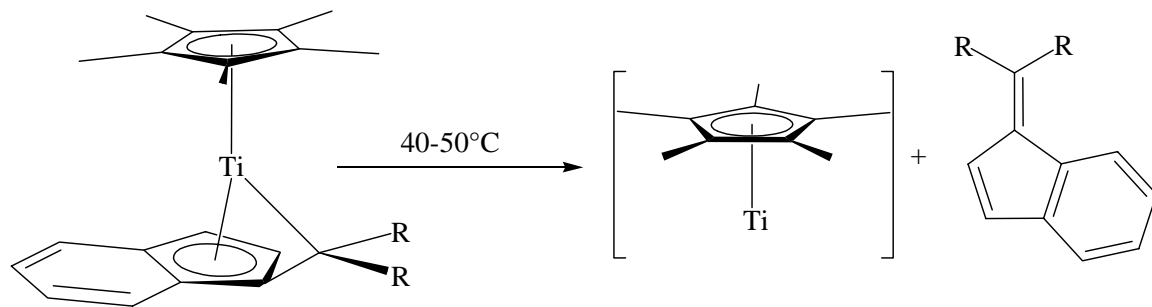


Abbildung 3-17 Benzofulvenkomplex als Quelle für das Cp*Ti-Fragment.

Dies kommt in einer Folgereaktion zum Ausdruck, die im nächsten Kapitel beschrieben wird.

3.2.1 Oxidation von Titanbenzofulvenkomplexen

Aus einer THF-haltigen Lösung (2-3 %) von Komplex **36 b** in *n*-Hexan konnten einige Kristalle von Komplex **38** erhalten werden.

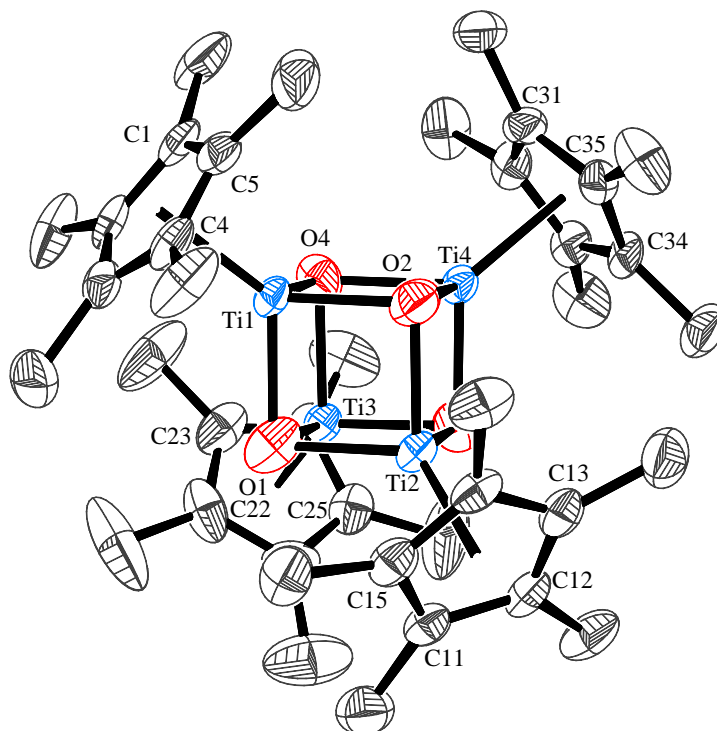


Abbildung 3-18 Molekülstruktur von **38** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). $R = 8,7\%$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 2,007(7), Ti1–O2 1,979(5), Ti1–O4 2,020(6), Ti4–O2 1,975(6), Ti4–O3 1,977(6), Ti4–O4 2,047(6), Ti1–Ti2 2,8355(17), Ti1–Ti3 2,8612(18), Ti1–Ti4 2,8511(17), Ti2–Ti3 2,8404(17), Ti2–Ti4 2,834(2), Ti3–Ti4 2,8546(18), Ti1–Ct1 2,077(9), Ti2–Ct2 2,072(8), Ti3–Ct3 2,061(21), Ti4–Ct4 2,060(26), O1–Ti1–O2 89,7(2), O1–Ti1–O4 90,3(2), O2–Ti1–O4 89,7(2), O1–Ti2–O2 89,3(2), O1–Ti2–O3 89,6(2), O2–Ti2–O3 88,4(2), Ti1–O1–Ti2 89,6(3), Ti1–O1–Ti3 90,6(3), Ti2–O1–Ti3 89,4(2), Ti1–O2–Ti4 92,3(2), Ti2–O3–Ti3 91,1(2), Ti3–O4–Ti4 88,7(4). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C11–C15, Ct3 = Schwerpunkt C21–C25, Ct4 = Schwerpunkt C31–C35.

Dieser in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierende $Cp^*Ti(III)$ -Oxo-Cluster **38** stellt formal das Produkt einer Reaktion des Cp^*Ti -Fragments mit atomarem Sauerstoff in stöchiometrischem Verhältnis dar. Wie an den Bindungslängen und -winkeln zu erkennen ist, ist das heterokubanartige Ti–O-Grundgerüst sehr symmetrisch aufgebaut, die Ti–O-Bindungslängen liegen zwischen 1,975(6) und 2,047(6) Å und die O–Ti–O- beziehungsweise Ti–O–Ti-Winkel zwischen 88,4(2) und 92,3(2)°. Jedes Titanatom liegt rechnerisch in der Oxidationsstufe +III vor und wird durch die Cp^* -Liganden nach außen hin abgeschirmt. Das Ti_4O_4 -Grundgerüst ist zwar seit längerem bekannt, allerdings nur bei gleichzeitiger Stabilisierung durch chelatisierende Liganden wie zum Beispiel Carbonate und Phosphate (Abbildung 3-19). Das hochsymmetrische Heterokuban **38** stellt somit den ersten echten Vertreter dieser Klasse dar, welcher auch als $[Cp^*Ti=O]_4$ aufgefasst werden kann.

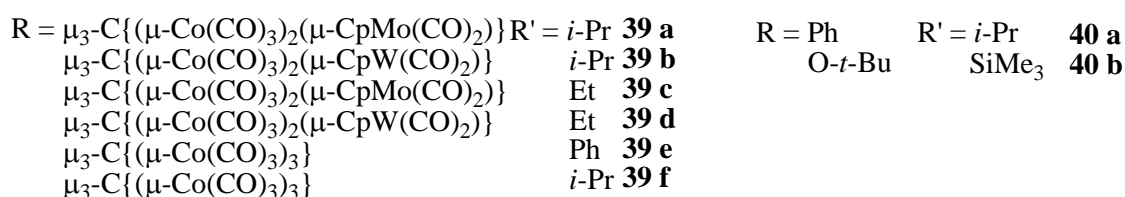
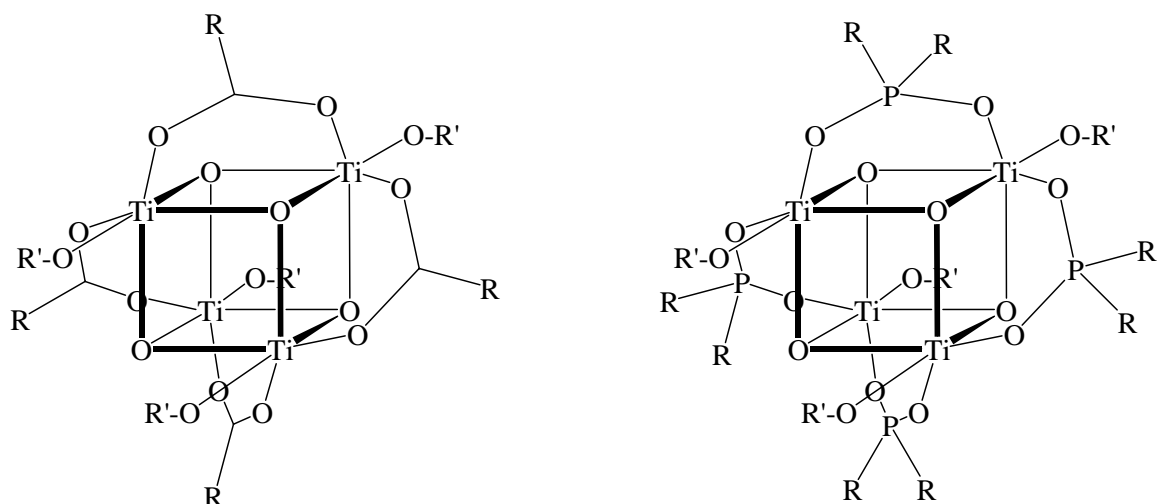


Abbildung 3-19 Ti_4O_4 -Cluster mit chelatisierenden Liganden. **39 a-d**,^[92] **39 e-f**,^[93, 94] **40 a**,^[95] **40 b**^[96]

Die Ti_4O_4 -Grundgerüste in den Verbindungen **39 a-f** und **40 a-b** weisen eine erheblich stärkere Verzerrung der Kubanstruktur auf, zu erkennen zum Beispiel an der größeren Variationsbreite der Ti–O-Bindungslängen, sowie längere Ti–Ti-Abstände als in **38** (Tabelle 3-04).

Tabelle 3-04 Typische Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindungen mit Ti_4O_4 -Kubangrundgerüst.

Verbindung	Ti–Ti	Ti–O	O–Ti–O	Lit.
38	2,834(2)	1,975(6)	88,4(2)	
39 a	2,8612(18)	2,047(6)	90,3(2)	[92]
	2,915(7)	1,920(11)	81,4(6)	
39 b	3,031(3)	2,104(7)		[92]
	2,912(3)	1,920(10)	81,4(5)	
39 c	3,033(3)	2,106(7)		[92]
	2,945(4)	1,921(1)	80,6(8)	
39 d	3,038(3)	2,105(7)		[92]
	2,906(3)	1,919(1)	81,5(3)	
39 e	3,032(3)	2,106(6)		[94]
	2,910(13)	1,937(13)	82,6(5)	
39 f	3,021(8)	2,102(11)		[94]
	2,888(6)	1,917(8)	81,5(2)	
40 a	3,039(9)	2,104(3)		[95]
		1,903(2)		
		2,160(2)		

Die extrem kurzen Ti–Ti-Abstände in **38** von durchschnittlich 2,85 Å legen die Betrachtungsweise eines μ_3 -O-überkappten Titantetraeders nahe, wie er in Abbildung 3-20 dargestellt ist. Die Bindungslängen sind sogar noch kürzer als in der Verbindung $[(\text{CpTi})_6(\mu_3\text{-O})_8]$,^[97] (2,891 Å).

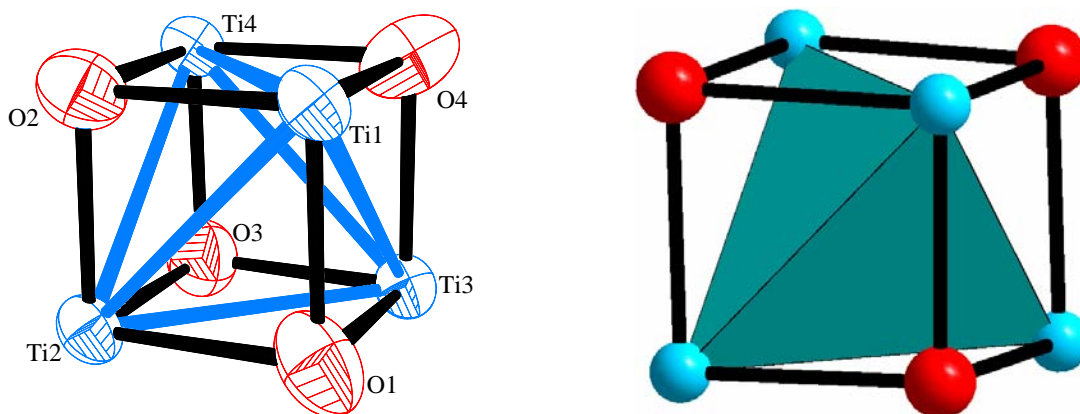


Abbildung 3-20 (μ_3 -O)-überkappter Ti-Tetraeder als Grundgerüst in **38**.

Der Reaktionsweg zu diesem Produkt ist bisher noch nicht geklärt. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die niedervalente Ti-Spezies, die durch die Zersetzung von **36 b** entstanden ist, mit dem vorhandenen THF beziehungsweise eventuell vorhandener THF-Peroxide reagiert hat. In diesem Fall wäre ein Nachweis über Reaktion mit ^{18}O -THF und anschließender Detektion des ^{18}O im Produkt zum Beispiel durch massenspektroskopische Untersuchungen möglich. Nicht auszuschließen ist allerdings auch, dass Sauerstoff in geringen Mengen in das Reaktionsgefäß gelangt ist und die Reaktion mit O_2 abgelaufen ist. Erstaunlich wäre hierbei allerdings, dass die Reaktion auf der Stufe von Titan(III) stehen geblieben ist und nicht bis zu dem lange bekannten Titan(IV)komplex $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4\text{O}_6]$ (**41**),^[98] in dem Titan und Sauerstoff ein adamantanartiges Grundgerüst bilden, weitergegangen ist. Über die Geschwindigkeit der Reaktion lässt sich keine Aussage treffen, die Kristalle konnten jedoch erst nach einer Kristallisationszeit von mehreren Wochen erhalten werden. Zieht man jedoch die Ausbeute in Betracht, so erscheint die Reaktion mit dem Lösungsmittel plausibler. Hierfür sprechen auch Ergebnisse, die *Gambarotta* auf dem Gebiet niedervalenter Lanthanoidverbindungen erhalten hat.^[99 - 101] So ist der in Abbildung 3-21 gezeigte Calix-Tetrapyrrol-Samariumkomplex in der Lage, durch Reaktion mit THF einen μ -O-verbrückten, dinuklearen Komplex zu bilden.

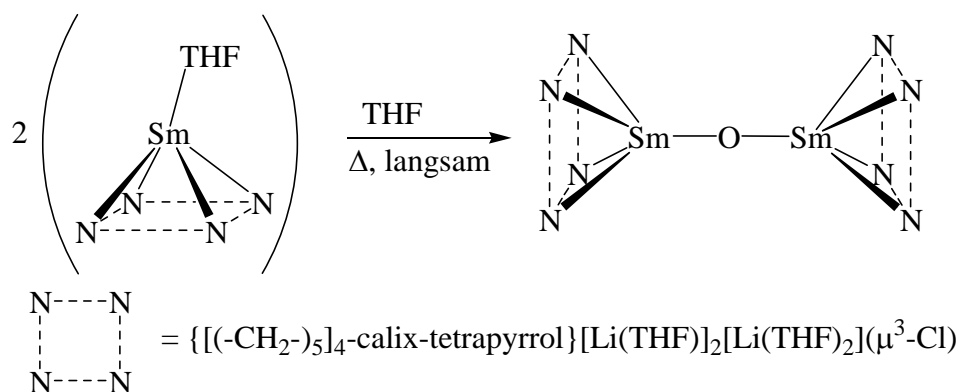


Abbildung 3-21 Bildung eines $\mu\text{-O}$ -verbrückten dinuklearen Samariumkomplexes durch Reaktion mit THF.^[101]

In gleicher Weise war es unter Verwendung eines ähnlichen Liganden auch möglich, diese Reaktion bei einem Urancomplex nachzuweisen.^[102]

Nach Beispielen für die Spaltung von THF an Elementen aus der Gruppe der Lanthanoide und der Actinoide kann die Bildung von **38** als erstes Beispiel einer solchen Reaktion an einem Element der Gruppe IV angesehen werden.

3.3 Reaktionen der $\mu\text{-N}_2$ -Komplexe mit Aceton, Wasser und Kohlendioxid

Frühere Arbeiten in unserem Arbeitskreis haben sich intensiv mit dem Reaktionsverhalten von Titan(II)fulvenkomplexen auseinandergesetzt. Hierbei konnten interessante Erkenntnisse gewonnen werden, zum Beispiel bezüglich der Seitendifferenzierung beim Angriff eines Ketons an einen chiralen Titankomplex.^[103] Bestimmt werden diese Reaktionen durch die hohe Lewisacidität des Titans und den nukleophilen Charakter des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvenliganden. Erwartungsgemäß kommt es daher bei der Umsetzung mit HCl zu einer Protonierung des Kohlenstoffs während sich das basische Chloridion am Titan anlagert.

Reaktionen mit polaren Doppelbindungen führen zu einer Insertion in die Ti–C-Bindung, wobei das elektronegativere Atom an das Titan bindet.

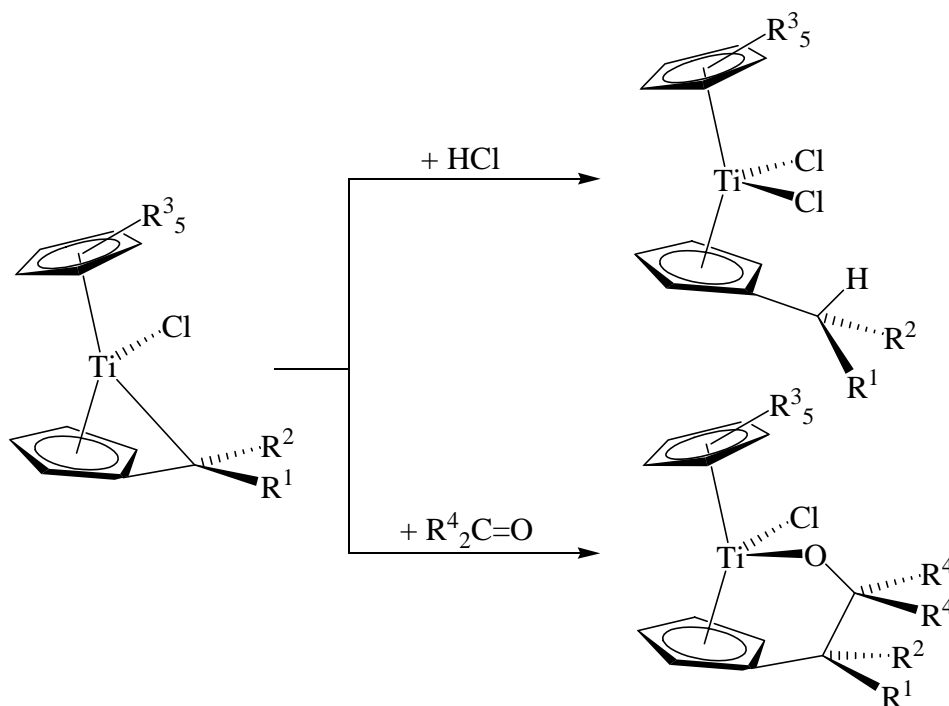


Abbildung 3-22 Typische Reaktionen von Titanfulvenkomplexen.

Bei Reaktionen niedervalenter Titan(I)komplexe ist die Situation jedoch deutlich anders. Zwar bestimmen auch hier das lewissaure Titan und das nukleophile Kohlenstoffatom die Reaktion, allerdings ist bezogen auf eine tetraedrische Umgebung des Titan noch eine

Koordinationsstelle unbesetzt, da der Stickstoff in allen Fällen zu Beginn der Reaktion freigesetzt wird. Dies ist an einer sofort einsetzenden Gasbildung zu erkennen.

3.3.1 Reaktionen mit Aceton

Bei der Umsetzung mit von **1** mit Aceton konnte so das Titan(III)-Insertionsprodukt erhalten werden, das aus der Reaktionslösung auskristallisierte und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte.

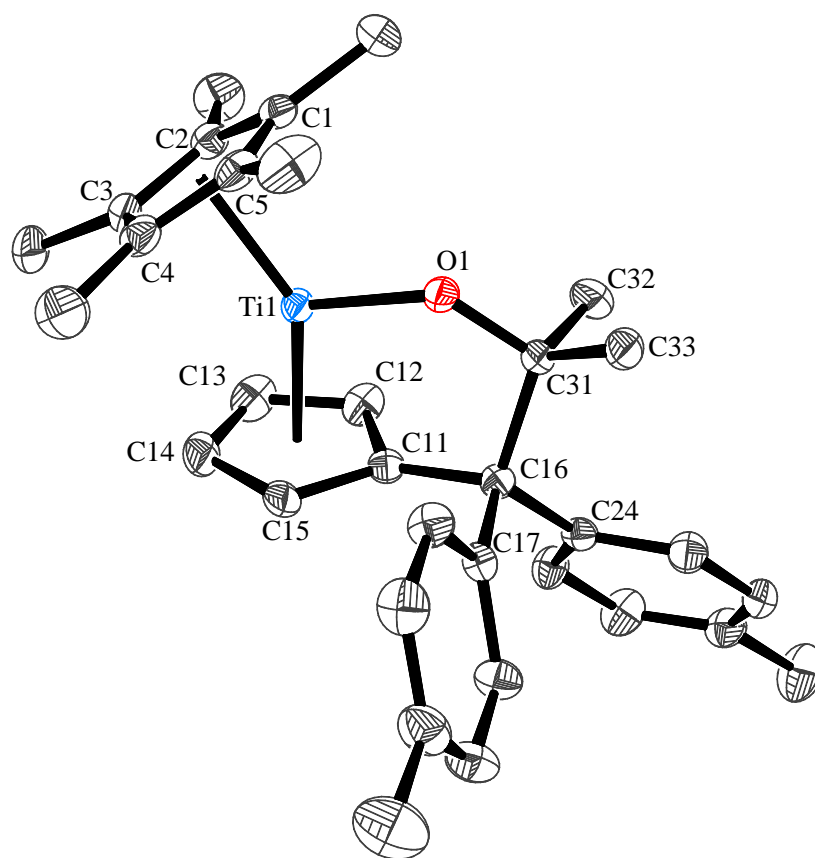


Abbildung 3-23 Molekülstruktur von **42** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). R = 4,1 %
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 1,8845(13); O1–C31 1,414(2), C16–C31 1,619(2), C11–C16 1,529(3), C31–C32 1,542(2), C31–C33 1,540(2), C16–C17 1,545(2), C16–C24 1,542(2), Ti1–Ct1 2,031(2), Ti1–Ct2 2,023(0), Ti1–O1–C31 129,15(0), O1–C31–C16 107,42(0), C31–C16–C11 105,6, Ct1–Ti1–Ct2 141,82(0). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C11–C15.

In der Verbindung **42** ist die Koordinationssphäre des Titanatoms perfekt trigonal planar, die Winkelsumme beträgt exakt 360°. Verglichen mit der entsprechenden chlorierten Titan(IV)-verbindung **43**^[6] sind die Abstände vom Titan zu den Cp-Liganden geringfügig verkürzt, wogegen der Ti–O-Abstand mit 1,8845(13) Å etwas länger ist (1,860(3) in **43**). Trotzdem ist der Abstand immer noch so kurz, dass man von einem gewissen Doppelbindungsanteil durch O(p_π) → Ti(d_π)-Wechselwirkungen ausgehen kann.

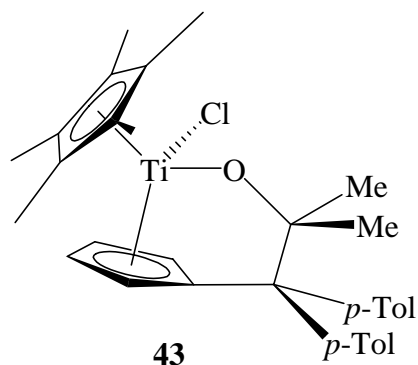


Abbildung 3-24 Acetoninsertionskomplex **43**.^[16]

Aufgrund der trigonal planaren Koordination ist der Ct–Ti–Ct-Winkel mit $141,82^\circ$ um 10° gegenüber der tetraedrischen Koordinationsweise aufgeweitet. Wie bei auf diese Art gebildeten σ – π -Chelatliganden üblich, ist die C16–C31-Bindung mit $1,619(2)$ Å für eine C–C-Einfachbindung sehr lang, was dazu führt, dass das insertierte Molekül bei entsprechender thermischer Anregung des Komplexes wieder freigesetzt werden kann, wie Untersuchungen an **43** zeigen.^[16]

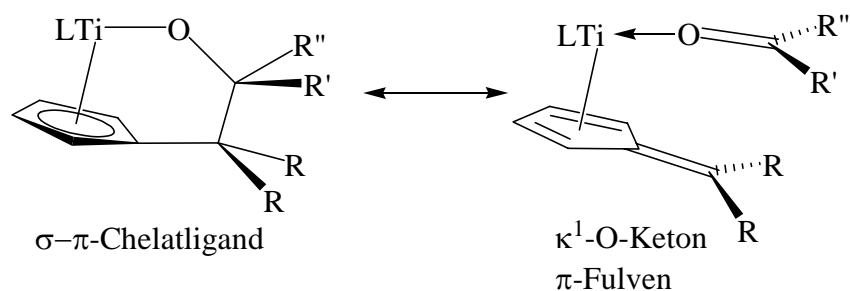


Abbildung 3-25 Grenzformen zur Beschreibung der Ligandenkoordination in Komplexen mit σ – π -Chelatliganden.

Allgemein lässt sich die Bindungssituation in **42** und **43** durch die beiden in Abbildung 3-25 gezeigten Grenzformen darstellen. Dabei wird deutlich, dass sich sowohl die Reversibilität der Insertion als auch die sehr lange C–C-Bindung durch den Anteil der κ^1 -O-Koordinationsweise des Ketons an der Gesamtbindungssituation erklären lässt. Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Komplexe lassen sich jedoch üblicherweise besser durch die Grenzform eines σ – π -Chelatliganden beschreiben.

3.3.2 Reaktionen mit Wasser

Die Reaktion der Komplexe **1** und **30** mit einer stöchiometrischen Menge Wasser verläuft schnell unter Bildung einer braunroten Produktlösung. Nach dem folgendem Reaktionsschema bilden sich binukleare μ -O-verbrückte Komplexe (Abbildung 3-26).

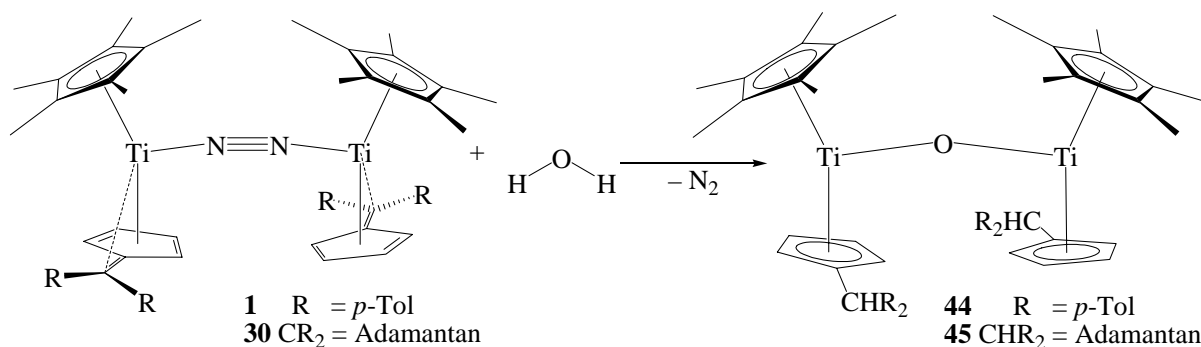


Abbildung 3-26 Reaktion von **1** beziehungsweise **30** mit Wasser zu **44** und **45**.

Die Kohlenstoffatome in den Henkeln der beiden Fulvenliganden werden protoniert, der Stickstoff wird als N₂ freigesetzt und das formal aus dem Wassermolekül übrig bleibende Sauerstoffatom wird verbrückend zwischen zwei Titanatomen eingebaut, so dass wiederum binukleare Komplexe entstehen. Um diesen Reaktionsmechanismus zu untermauern könnten Untersuchungen mit H₂¹⁸O verwendet werden, da jedoch mit entgastem und damit sauerstofffreiem Wasser und unter Schutzgas gearbeitet wurde, ist H₂O als Quelle für das Sauerstoffatom anzunehmen.

Der Nachweis der beiden sauerstoffverbrückten Titan(III)komplexe gelang mittels massenspektrometrischer Untersuchungen, in denen die jeweiligen Moleküllionen, für **44** bei $m/z = 900$ und für **45** bei $m/z = 780$ gefunden werden konnten.

Von Komplex **44** konnten drüber hinaus aus einer *n*-Hexanlösung Einkristalle gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Ergebnis ist in Abbildung 3-27 wiedergegeben.

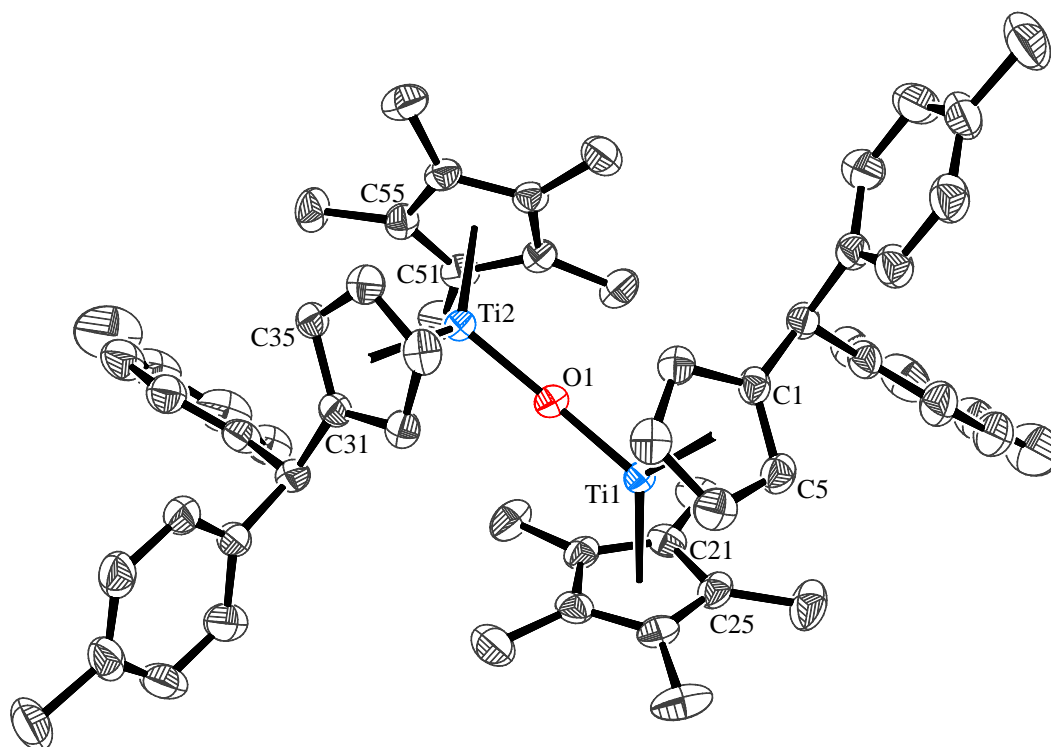


Abbildung 3-27 Molekülstruktur von **44** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). $R = 4,4\%$
 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 1,865(2), Ti2–O1 1,863(2), Ct1–Ti1 2,098(0), Ct2–Ti1 2,098(1), Ct3–Ti2 2,101(0), Ct4–Ti2 2,103(0), Ti1–O1–Ti2 163,35(9), Ct1–Ti1–Ct2 135,07(2), Ct3–Ti2–Ct4 134,94(2), Ct1–Ti1–O1 111,57(6), Ct2–Ti1–O1 113,28(6), Ct3–Ti2–O1 111,36(6), Ct4–Ti2–O1 113,47(6), E1–E2 81,33. Ct1 = Schwerpunkt C1 – C5, Ct2 = Schwerpunkt C21 – C25, Ct3 = Schwerpunkt C31 – C35, Ct4 = Schwerpunkt C51 – C55, E1 = Ebene, definiert durch Ct1, Ti1 und Ct2, E2 = Ebene, definiert durch Ct3, Ti2 und Ct4.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$. Die Bindungsparameter entsprechen im Allgemeinen den erwarteten Werten, die Ti–O-Bindungslängen liegen im oberen Bereich der für μ -O-verbrückte Titankomplexe üblich ist, und lassen wie in Komplex **42** auf einen Doppelbindungscharakter schließen. Die Winkelsummen an den Titanatomen betragen $359,92$ und $359,77^\circ$, wie es für eine trigonal planare Koordination zu erwarten ist, und die Ct–Ti–Ct-Winkel sind nur wenig kleiner als in $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ ($136,0(4)^\circ$).^[104]

Deutlich zu sehen ist, dass die beiden Titanocen Einheiten gegeneinander verdreht sind. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die jeweils von den Schwerpunkten der zwei Cp-Liganden zusammen mit dem Titanatom aufgespannt werden, beträgt $81,33^\circ$. Die Abweichung von den theoretisch zu erwartenden 90° beruht vermutlich auf den Unterschieden der sterischen Ansprüche des Cp*- und des monosubstituierten Cp-Liganden. In $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$ beträgt der Ct–Ti–Ti–Ct-Diederwinkel $92,3^\circ$ und ist damit deutlich näher am idealen Wert. Aufgrund der Verzerrung, die sich aus der Orbitallage für die Ti–O-

Rückbindung ergibt, wird er aber auch in diesem Fall nicht erreicht, da wie in **44** der Ti–O–Ti-Winkel kleiner als 180° ist (170,9(4)°).

Experimentelle Daten^[105] sowie theoretische Berechnungen^[106] belegen, dass in μ -O-verbrückten Titanocenkomplexen, die einen Diederwinkel der beiden Titanoceneinheiten von ungefähr 90° aufweisen, eine magnetische Kopplung von Elektronen der beiden Titan(III)atome aufgrund der Orbitalsituation nicht möglich ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen sollten daher wegen der vorhandenen ungepaarten Elektronen und den damit verbundenen paramagnetischen Eigenschaften der Verbindungen nicht zu scharfen Signalen im ¹H-NMR-Spektrum führen, was im Fall der für **44** und **45** Spektren auch zutreffend ist.

Verwendet man hingegen einen Überschuss an H₂O, so nimmt die Reaktion einen gänzlich anderen Verlauf. Unter vollständigem Verlust des Fulvenliganden wird das Heteroadamantan [(Cp*Ti)₄O₆] (**41**) gebildet, eine Verbindung die bereits auf anderem Wege gewonnen werden konnte.^[98]

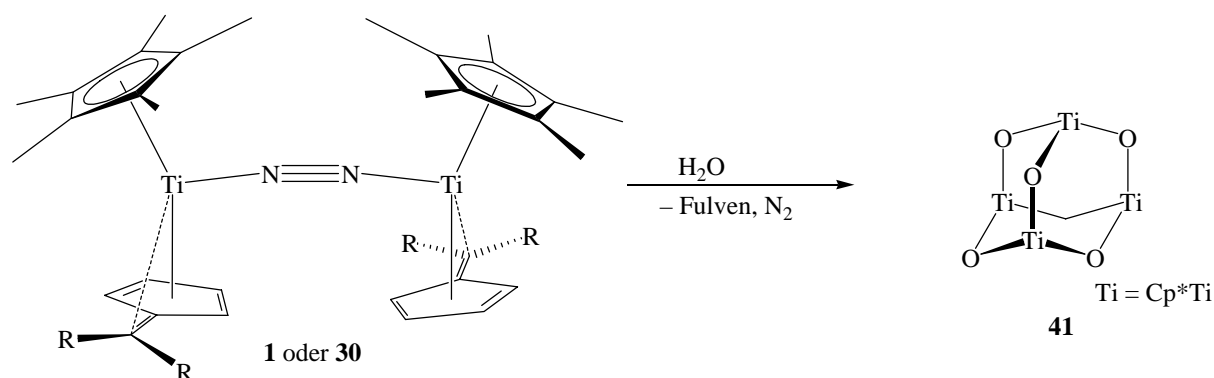


Abbildung 3-28 Reaktion eines Titanfulvenstickstoffkomplexes mit einem Überschuss an Wasser unter Ausbildung des Heteroadamantans **41**.

Die Identität von **41** konnte eindeutig massenspektrometrisch (Molekülion bei $m/z = 829$) und NMR-spektroskopisch (¹H-NMR-Signal für die Methylgruppen der vier Cp*-Liganden bei $\delta = 2,06$ ppm) nachgewiesen werden. Freies Fulven konnte hingegen nicht nachgewiesen werden. In einem Fall gelang es jedoch durch Kristallisation einer Komponente aus dem Produktgemisch zu verdeutlichen, in welcher Weise Fulvene unter diesen Bedingungen reagieren.

Abbildung 3-29 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

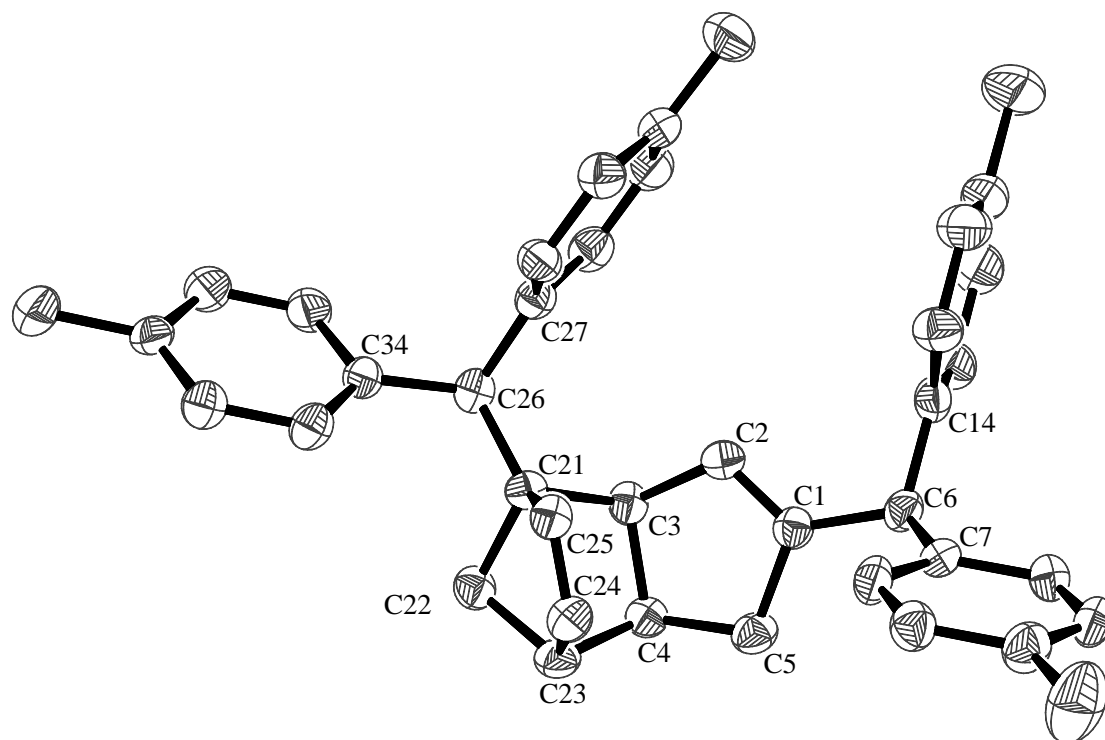


Abbildung 3-29 Molekülstruktur von **46** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). R = 8,2 %
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1,331(6), C1–C6 1,513(5), C1–C5 1,522(6), C2–C3 1,496(5), C3–C4 1,562(6), C3–C21 1,586(6), C4–C5 1,547(6), C4–C23 1,558(6), C6–C14 1,525(6), C6–C7 1,527(6), C21–C25 1,522(6), C21–C22 1,544(5), C21–C26 1,544(5), C22–C23 1,536(6), C23–C24 1,502(6), C24–C25 1,335(6), C26–C27 1,528(5), C26–C34 1,532(6), C2–C1–C6 127,9(4), C1–C2–C3 113,7(3), C1–C5–C4 104,8(3), C2–C3–C4 104,1(3), C4–C3–C21 103,9(3), C5–C4–C23 118,2(4), C3–C21–C22 99,1(3), C4–C23–C22 100,1(3), C21–C22–C23 95,1(3), C3–C21–C25 104,3(3), C4–C23–C24 107,1(3), C21–C25–C24 106,9(3), C23–C24–C25 109,1(4), C22–C21–C25 99,7(3), C22–C23–C24 99,6(3).

Zu erkennen ist ein Molekül, das durch 2+4-Cycloaddition und doppelter Protonierung zweier Fulvenliganden entstanden ist. Doppelbindungen befinden sich in **46** zwischen C1 und C2 sowie C24 und C25. Fulvene sind aufgrund der Dienstruktur in ihrem Fünfring allgemein zu Auto-Diels-Alder-Reaktionen in der Lage. So dimerisiert zum Beispiel 6,6-Dimethylfulven bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig. Die Neigung zur Dimerisierung nimmt jedoch mit zunehmender Größe der Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom ab. Die Reaktion läuft als 2+4-Cycloaddition ab und führt zu klassischen Diels-Alder-Produkten.^[107]

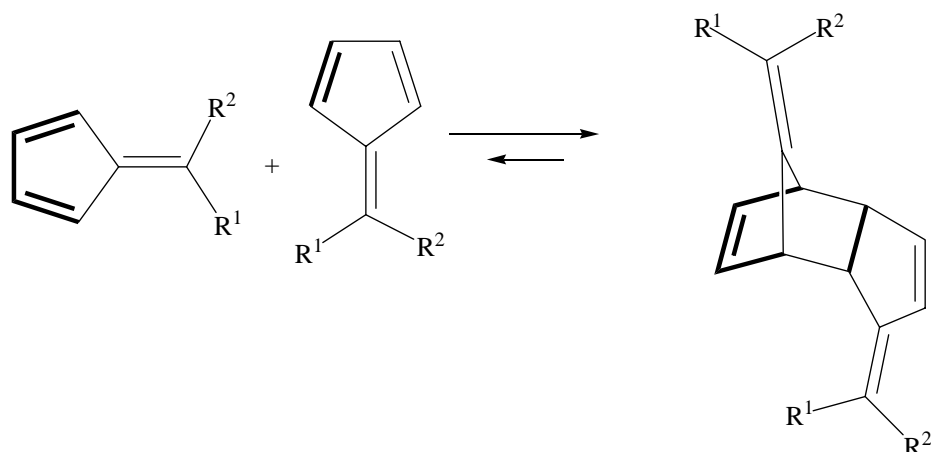


Abbildung 3-30 Auto-Diels-Alder-Reaktion zwischen zwei Fulvenen.^[107]

Die Lage der an der Reaktion zu **46** beteiligten Doppelbindung könnte darauf hindeuten, dass der Angriff des zweiten Moleküls stattgefunden haben könnte, während das erste noch an ein Titanatom koordiniert war. Nimmt man an, dass das Fulven trimethylenmethanartig am Titan koordiniert war, so lässt sich ein erhöhter Doppelbindungscharakter der C3–C4-Bindung diskutieren.

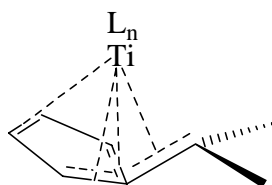


Abbildung 3-31 Trimethylenmethanartige Koordinationsweise eines Fulvens an ein Titanatom.

Es ist allerdings auch denkbar, dass zuerst die Protonierung des Henkelkohlenstoffatoms stattgefunden hat und sich die Koordinationsweise des so gebildeten monosubstituierten Cp-Liganden während des Angriffs von η^5 auf η^3 änderte. Als dritte Möglichkeit ergibt sich, dass die beiden Fulvenliganden sich nach der doppelten Protonierung bereits vor der Reaktion von den Titanzentren gelöst haben. Formal ist dann folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:

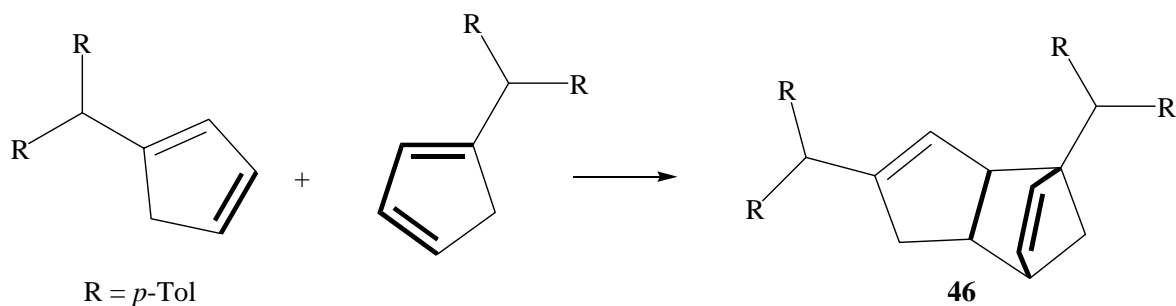


Abbildung 3-32 Möglicher Verlauf einer 2+4-Cycloaddition zur Bildung von **46**.

Die Reaktion verläuft nicht enantioselektiv, da beide Enantiomere in dem vermessenen Kristall racemisch vorliegen. Dies kann als Hinweis für den letztgenannten Reaktionsverlauf gedeutet werden, da bei Reaktion im koordinierten Zustand eine stereochemische Induktion möglich sein könnte.

3.3.3 Reaktionen mit Kohlendioxid

Während früherer Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe wurde festgestellt, dass Titan(II)fulvenkomplexe sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur nicht mit CO_2 reagieren.^[108] Erwartet worden war ein Produkt, in dem das CO_2 -Molekül in die Titan-Kohlenstoff-Bindung insertiert und ein $\sigma\text{-}\pi$ -Chelatligand ausgebildet wird. Da die Reaktivität der verwendeten Titan(II)komplexe für diese Art Reaktion offensichtlich nicht ausreichend war, wurden die Experimente mit **1** wiederholt.

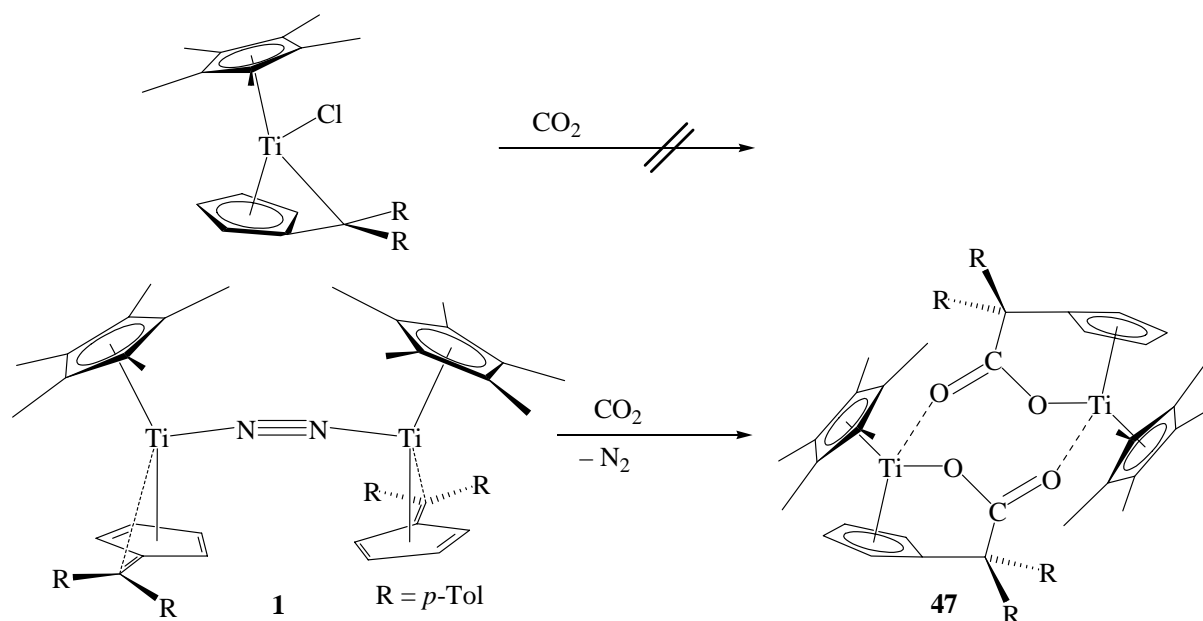


Abbildung 3-33 Umsetzung von **1** mit Kohlendioxid zu **47**.

Dazu wurde eine Lösung von **1** in Toluol mit CO_2 -Gas umgesetzt. Die Reaktion verlief in diesem Fall bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten vollständig, zu erkennen an einem Farbwechsel der Lösung von Grün nach Braun. Die Produktlösung wurde eingengt und das Produkt mit *n*-Hexan extrahiert. Aus dieser *n*-Hexanlösung konnten nach einiger Zeit Kristalle gewonnen werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 3-34).

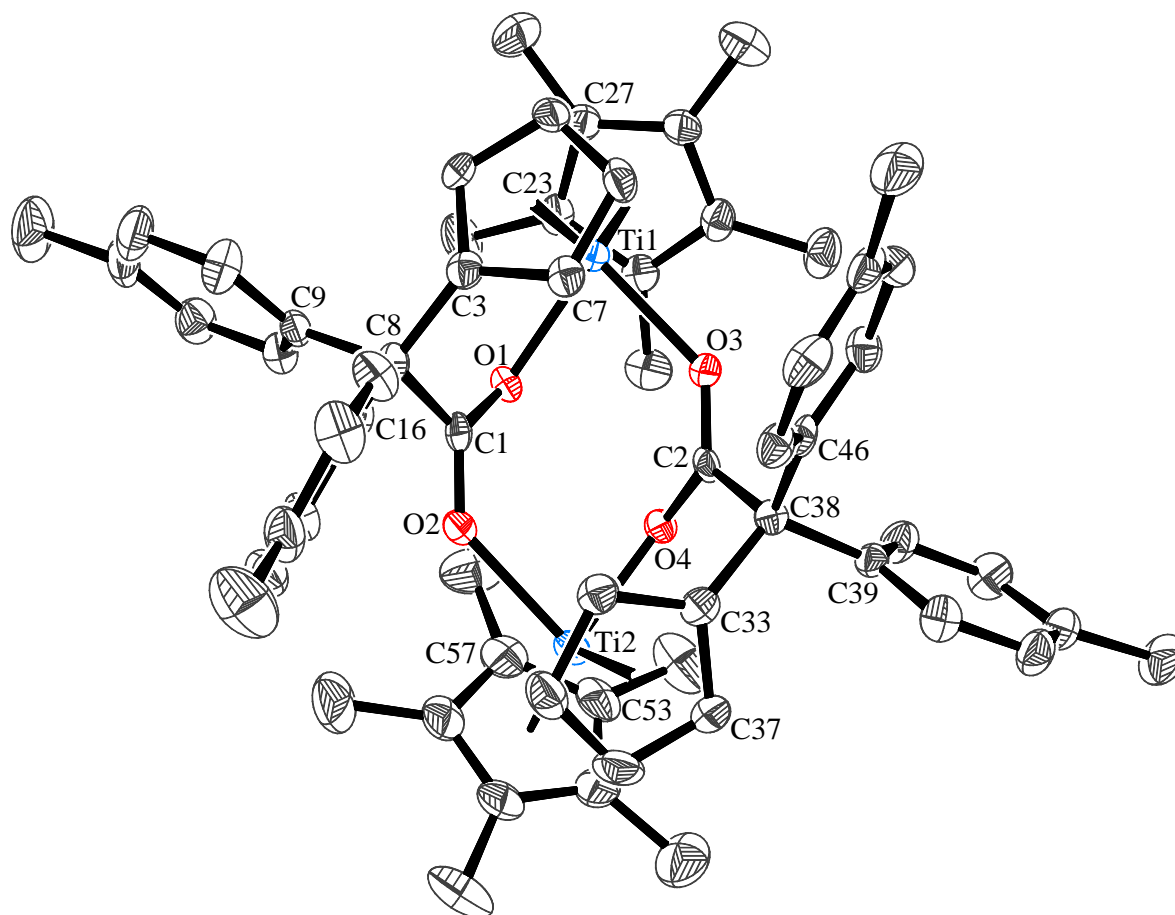


Abbildung 3-34 Molekülstruktur von **47** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). $R = 5,6\%$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 2,111(3), Ti1–O3 2,160(3), Ti2–O2 2,168(3), Ti2–O4 2,100(3), C1–O1 1,273(5), C1–O2 1,255(5), C2–O3 1,246(5), C2–O4 1,278(5), C1–C8 1,558(6), C2–C38 1,571(6), C3–C8 1,529(5), C33–C38 1,532(5), C8–C9 1,547(6), C8–C16 1,540(6), C38–C39 1,542(6), C38–C46 1,541(6), Ct1–Ti1 2,059(6), Ct2–Ti1 2,054(9), Ct3–Ti2 2,079(5), Ct4–Ti2 2,059(9), O1–Ti1–O3 80,82(11), O2–Ti2–O4 82,01(11), Ti1–O1–C1 122,3(3), Ti2–O4–C2 122,4(3), Ti1–O3–C2 137,2(2), Ti2–O2–C1 136,7(3), O1–C1–O2 124,7(4), O3–C2–O4 125,5(4), Ct1–Ti1–Ct2 135,45(4), Ct3–Ti2–Ct4 136,43(4). Ct1 = Schwerpunkt C3–C7, Ct2 = Schwerpunkt C23–C27, Ct3 = Schwerpunkt C33–C37, Ct4 = Schwerpunkt C53–C57.

Die Insertion des CO₂-Moleküls mit einer der zwei polaren Doppelbindungen in die Ti–C_{exo}-Bindung führt zu der Ausbildung eines σ – π -Chelatliganden wie in **42**. Das vorhandene zweite Sauerstoffatom des insertierten Moleküls ermöglicht zudem eine Verbrückung zu einem weiteren Titanatom und damit die Ausbildung einer dimeren Struktur. Die Titanatome liegen wie in **42** in der Oxidationsstufe +III vor und befinden sich durch die Dimerisierung in Verbindung **47** in einer tetraedrischen Koordination. Dies spiegelt sich in den entsprechenden Strukturparametern wieder. So liegt der Ct–Ti–Ct-Winkel in **47** mit durchschnittlich 136° zwischen dem Werten für ein trigonal planares Titan(III) wie in **42** (141,82°) und dem Wert für ein tetraedrisch koordiniertes Titan(IV) wie in **43** (134,03°).^[16] Deutlich länger als in den beiden vergleichbaren Molekülen sind die Ti–O-Abstände in **47**. Sie liegen mit durchschnittlich 2,11 Å für die Bindung zum chelatisierenden Sauerstoffatom und durchschnittlich 2,16 Å für den Abstand zum chelatisierenden Sauerstoffatom deutlich über

den Werten in **42** (1,8845(13) Å) und **43** (1,860(3) Å). Entsprechend kürzer sind die durch die Insertion geknüpften C–C-Bindungen in **47** mit C1–C8 1,558(6) Å und C2–C38 1,571(6) Å (**42** 1,619(2) Å, **43** 1,621(6) Å) wobei der geringere sterische Anspruch des CO₂-Moleküls gegenüber Aceton ebenfalls zum Ausdruck kommt.

NMR-Spektren von **47** weisen aufgrund des paramagnetischen Charakters der Verbindung keine diskreten Signale auf, hingegen ist in MS-Spektren die Abspaltung von CO₂ zu beobachten. EI-Spektren (70 eV) zeigen ein Signal für die monomere Einheit von **47** bei $m/z = 485$ (15 %) sowie den Basispeak bei $m/z = 441$. Die Massendifferenz von 44 u entspricht einem Molekül CO₂ ($M = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$).

Während die Bildung von **47** als Grundmotiv einer Insertion von CO₂ in die Ti–C-Fulvenbindung entspricht, wird bei Verwendung einer HCO₃-Lösung ein anderes Verhalten gefunden. (Abbildung 3-35).

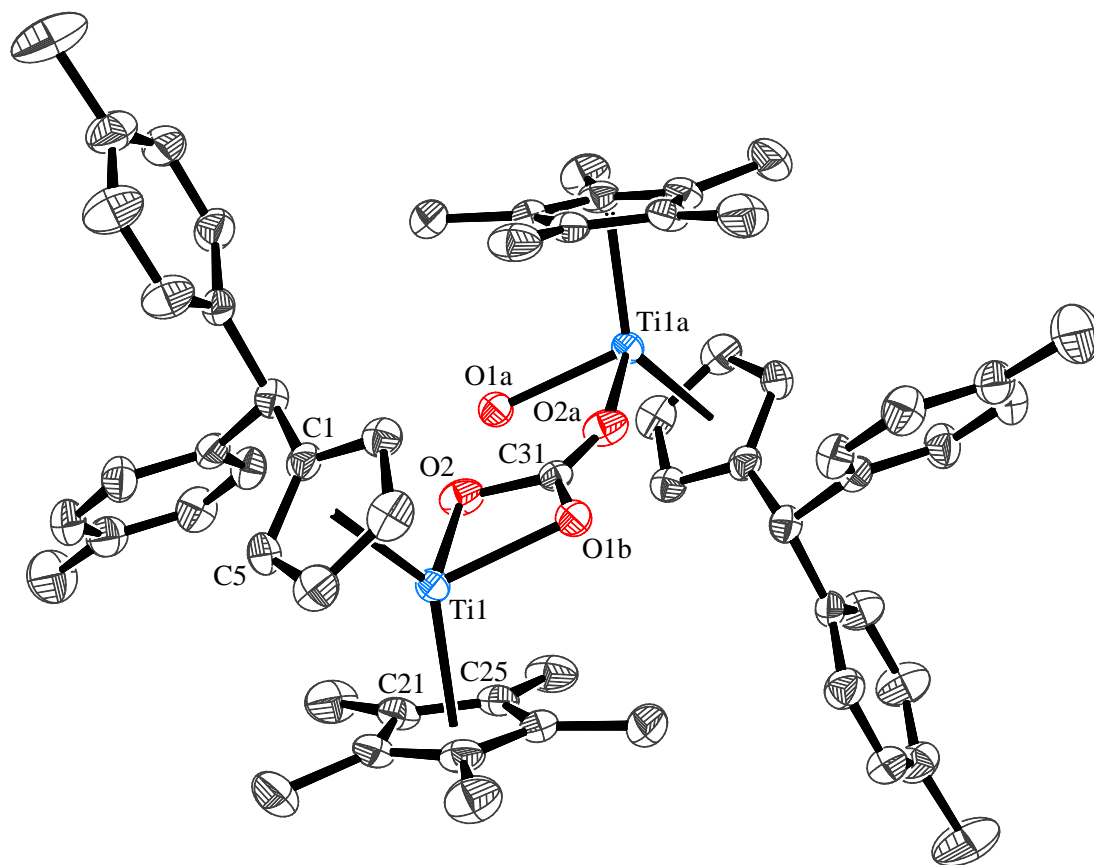


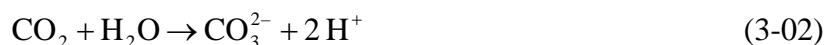
Abbildung 3-35 Molekülstruktur von **48** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). $R = 4,6 \%$
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O2 2,1329(17), Ti1–O1b 2,140(5), Ti1a–O1a 2,182(5),
O2–C31(#1) 1,460(5), O1b–C31(#1) 1,290(10), O2a–C31 1,157(5), Ct1–Ti1 2,084(1), Ct2–Ti1 2,083(4), O2–
Ti1–O1b 64,9(2), O1a–Ti1a–O2a 76,31(14), O2(#1)–C31–O1b(#1) 112,8(4), O2a–C31–O1b(#1) 127,3(5), O2a–
C31–O2(#1) 119,9(4), Ct1–Ti1–Ct2 134,85(2). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C21–C25.
Atome mit der Markierung (#1) wurden durch die Symmetrieeoperation $-x, -y, -z$ erzeugt.

Es handelt sich bei **48** um ein Carbonat, verbrückend zwischen zwei Titan(III)zentren, das an einer Seite über zwei, auf der anderen über ein Sauerstoffatom an das Titan bindet. An der verbleibenden freien Koordinationsstelle des einen Titanatoms koordiniert außerdem noch ein Molekül Wasser, die entsprechende Ti–O-Bindung weist eine typische Länge von 2,18 Å auf. Das verbrückende Carbonatmolekül liegt fehlgeordnet über dem Symmetriezentrum, so dass die gezeigten Atome C31, O1b, O2 und O2a sowie O1a jeweils nur halb besetzt vorliegen. Neben der gezeigten 2-1-Koordination der CO₃-Gruppe liegt zu 50 % auch eine um 180° gedrehte 1-2-Koordination vor. Die zweite Molekülhälfte wurde durch die Symmetrieeoperation $-x, -y, -z$ erzeugt. Die Wasserstoffatome an O1a konnten halb besetzt frei verfeinert werden.

Carbonatverbrückte Titanocene sind in verschiedener Form bekannt. Auf unterschiedliche Weise hergestellt und vielfach untersucht ist zum Beispiel das vier Titanoceneinheiten enthaltende System [(Cp₂Ti)₂(CO₃)₂], das in Lösung in zwei dimere Einheiten dissoziiert.^[109 - 114] Der Komplex [(Cp*₂Ti)₂(CO₃)] liegt hingegen immer als Dimer vor.^[115] Die Bildung der CO₃²⁻-Ionen erfolgte in allen Fällen nach der Gleichung



In einigen Fällen konnte das entstandene Kohlenmonoxid abgefangen und nachgewiesen werden. Da in unserem System Wasser zugegen war, ist allerdings die folgende Bildung von CO₃²⁻ wahrscheinlich



Die beiden entstandenen Protonen können in der Reaktion mit **1** an den nukleophilen Henkelkohlenstoffatomen der Fulvenliganden angreifen, während das Carbonation verbrückend zwischen die so entstandenen Titanocenfragmente eingebaut wird.

Zusammenfassend lässt sich folgendes Bild zeichnen:

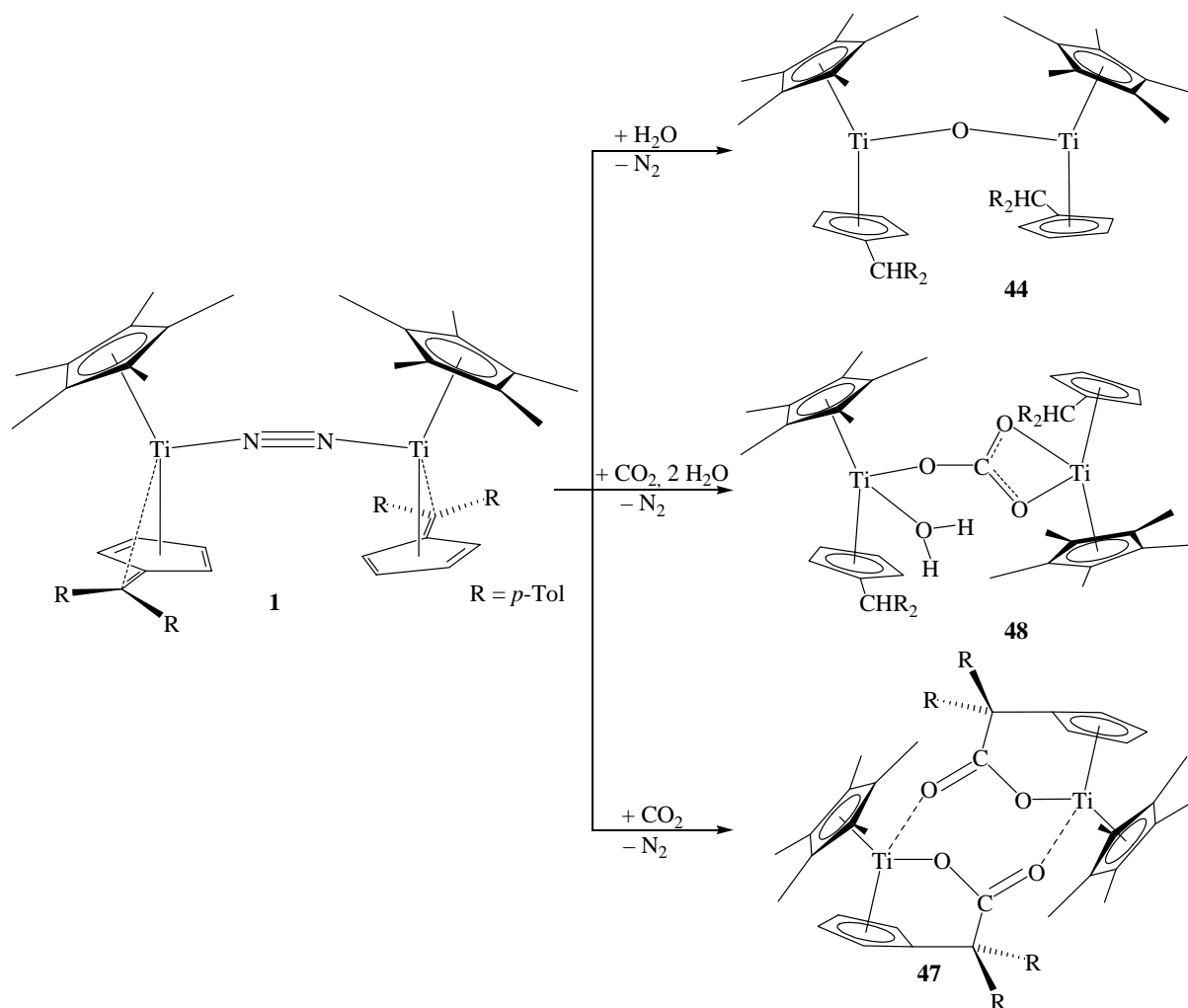


Abbildung 3-36 Reaktion von **1** zu **44**, **48** und **47**.

Bei der Reaktion von **1** mit CO₂ insertiert das CO₂-Molekül unter Ausbildung eines σ - π -Chelatliganden in die Titan-Kohlenstoff-Bindung (**47**), die Reaktion mit einem Molekül Wasser hingegen führt zu dem μ -O-verbrückten Komplex **44**. Stehen **1** beide Reaktionspartner gleichzeitig zur Verfügung, bildet sich der Carbonatkomplex **48**. Ob die Reaktionspartner auch nacheinander zugegeben werden können, und sich **48** damit aus **44** beziehungsweise **47** darstellen lässt, wurde nicht untersucht. Zu beachten ist jedoch in allen Fällen, dass die stöchiometrischen Verhältnisse eingehalten werden, da bei Überschuss eines der beiden Reaktionspartner von **1** die Reaktion zu dem sehr stabilen Komplex [(Cp*Ti)₄O₆] (**41**) führt.

3.4 Reaktionen der μ -N₂-Komplexe mit Chalkogenen

Aufgrund der hohen Oxophilie des Titans besitzen insbesondere niedervalente Titanverbindungen ein hohes Synthesepotential in Umsetzungen mit Sauerstoff beziehungsweise Chalkogenen.^[116 - 118] Aus der stöchiometrischen Umsetzung niedervalenter Titanfulvenkomplexe mit Chalkogenen konnten unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. So reagieren Titan(II)fulvenkomplexe unter Insertion in die Titan-Kohlenstoff-Bindung und Bildung eines Chalkogen- σ - π -Chelatliganden.^[108] (siehe Abbildung 3-37) Die Umsetzungen mit **1**, einem formalen Titan(I)komplex, führen dagegen nicht zu einem so homogenen Ergebnis. Die Reaktion mit elementarem Schwefel in Toluol verlief spontan unter Aufschäumen der Reaktionslösung und Farbänderung von Tiefgrün nach Rotbraun auf. Mit Selen als Reaktionspartner war dies erst nach ca. 30 Minuten zu beobachten. Mit Tellur dauerte die Reaktion über 24 Stunden und führte zu einer dunkelvioletten Lösung. Zur Aufklärung der jeweiligen Reaktionen wurden nach Filtrieren und Einengen der Lösungen zunächst NMR-Spektren aufgenommen. Es zeigte sich allerdings, dass offensichtlich mehrere teils paramagnetische Produkte vorlagen, so dass die einzigen zuzuordnenden Signale von einem Rest **1** im Spektrum der Umsetzung mit Tellur nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden stammen.

Die aufgenommenen Massenspektren weisen eine Reihe von Signalen auf, die auf ein Vorliegen von Produktgemischen schließen lassen. In Tabelle 3-05 sind die jeweils wichtigsten Signale aufgelistet.

Tabelle 3-05 Ausgewählte Signale in Produkt-Massenspektren (CI, *iso*-Butan) aus Umsetzungen von **1** mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur in Toluol.

Schwefel		Selen		Tellur	
<i>m/z</i> (%)	vermutete Spezies	<i>m/z</i> (%)	vermutete Spezies	<i>m/z</i> (%)	vermutete Spezies
259,1 (38)	[Di- <i>p</i> -Tolylfulven +H] ⁺	259,1 (15)	[Di- <i>p</i> -Tolylfulven +H] ⁺	259,2 (100)	[Di- <i>p</i> -Tolylfulven +H] ⁺
473 (100)	[Cp*Ti{CpCS (<i>p</i> -Tol) ₂ }] ⁺	520,9 (100)	[Cp*Ti{CpCSe (<i>p</i> -Tol) ₂ }] ⁺	315,3 (75)	[Di- <i>p</i> -Tolylfulven + <i>iso</i> -Butan] ⁺
676,8 (28)		740,7 (5)		571,1 (30)	[Cp*Ti{CpCTe (<i>p</i> -Tol) ₂ }] ⁺
978,9 (25)	[μ -S-(Cp*Ti{CpCS (<i>p</i> -Tol) ₂ }) ₂] ⁺	864,5 (10)			

Die als vermutete Spezies in der Tabelle angegebenen Verbindungen konnten außer in den vorliegenden Massenspektren nicht weiter charakterisiert werden, stellen aber plausible Reaktionsprodukte dar. Außerdem stimmen die berechneten und gefundenen Isotopenmuster gut überein. Aufgrund der verwendeten Methode war es nicht möglich, eine exakte Massenbestimmung vorzunehmen, um die Ergebnisse zu untermauern.

Über die Position des Chalkogenatoms im Molekül liegen aufgrund der Massenspektren keine Erkenntnisse vor, entsprechend eindeutige Fragmentierungsmuster konnten nicht gefunden werden. Die Vermutung, dass es in den Fulvenhenkel insertiert, beruht auf den strukturell charakterisierten Reaktionsprodukten **49**, **50** und **51**, hervorgegangen aus Reaktionen mit Titan(II)komplexen.^[108]

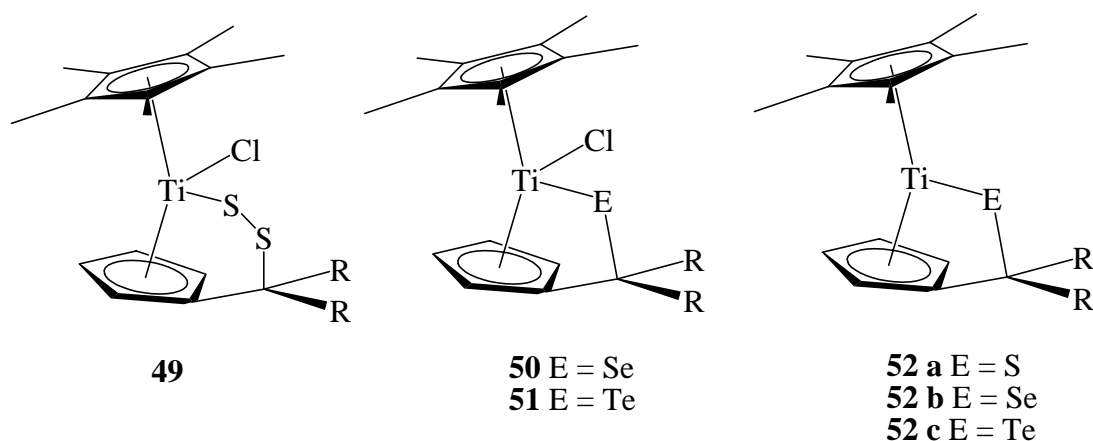


Abbildung 3-37 Aus der Reaktion von Chalkogenen mit Fulvenkomplexen hervorgegangene Titan-Chalkogen-Komplexe.

Die in Abbildung 3-37 gezeigte Struktur der Komplexe **52 a-c** stimmt mit den in **50** und **51** gefundenen Bedingungen überein.

Für den postulierten Komplex $[\mu\text{-S}\{\text{Cp}^*\text{Ti}\{\text{CpCS}(p\text{-Tol})_2\}\}_2]^+$ (**53**) konnten außer dem Signal bei $m/z = 978$ keine weiteren Hinweise gefunden werden, es sind jedoch ähnliche schwefelverbrückte Titanocenkomplexe aus der Literatur bekannt.^[119]

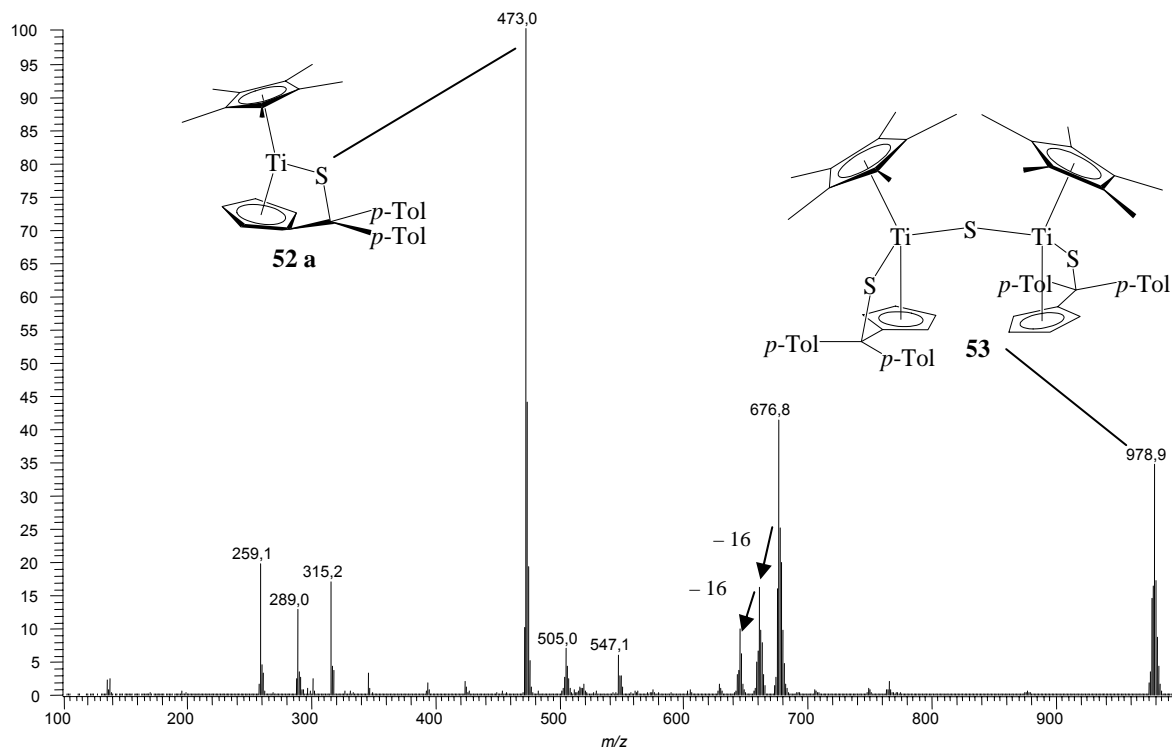


Abbildung 3-38 EI-Massenspektrum (70 eV) des Produkts einer Umsetzung von **1** mit elementarem Schwefel.

Die Abspaltung von zwei Fragmenten mit 16 u von $m/z = 676$ deuten auf eine Kontamination der Probe mit Sauerstoff, vermutlich bei der Überführung ins Gerät, hin. Eine genauere Zuordnung der entstandenen Spezies gelang nicht.

3.4.1 Ein $\mu\text{-Te}$ -verbrückter Titanfulvenkomplex

Ebenfalls bekannt sind selen- und tellurverbrückte Titanocene.^[120] Massenspektrometrisch konnten wir bei den von uns untersuchten Reaktion keine Hinweise auf solche Spezies finden, jedoch ist es gelungen, aus *n*-Hexan einen tellurverbrückten Titanfulvenkomplex zu kristallisieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.

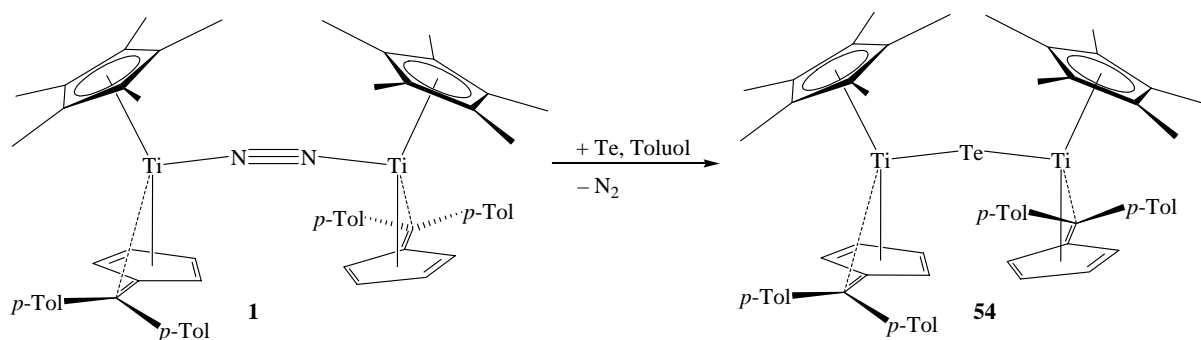


Abbildung 3-39 Umsetzung von **1** mit Tellur zu **54**.

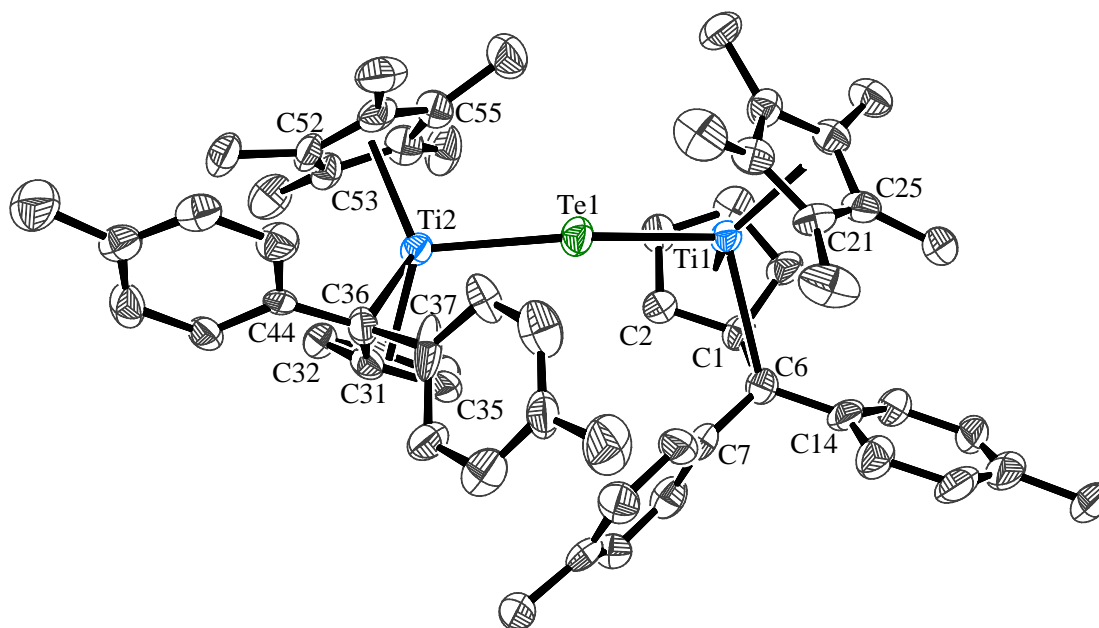


Abbildung 3-40 Molekülstruktur von **54** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). $R = 9,6\%$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Te1 2,707(2), Ti2–Te1 2,720(2), Ti1–C6 2,635(12), Ti2–C36 2,567(13), C1–C6 1,436(19), C31–C36 1,410(18), Ti1–Ct1 1,989(5), Ti1–Ct2 2,101(7), Ti2–Ct3 1,996(8), Ti2–Ct4 2,090(3), Ti1–Te1–Ti2 149,78(8), Ct1–Ti1–Ct2 137,32(12), Ct3–Ti2–Ct4 135,09(11), E1–E2 82,87, C6–Ti1–Ti2–C36 65,94(42). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C21–C25, Ct3 = Schwerpunkt C31–C35, Ct4 = Schwerpunkt C51–C55, E1 = Ebene definiert durch Ct1, Ti1 und Ct2, E2 = Ebene definiert durch Ct3, Ti2 und Ct4.

Die Titan-Kohlenstoff-Bindung war an dieser Reaktion entgegen dem für [CpTiCl{Fulven}]-Komplexe gefundenen Verhalten nicht beteiligt, hingegen ist der N₂-Ligand durch ein Telluratome ersetzt worden. Das bedeutet, dass während der Reaktion mit elementarem Tellur einzelne Atome aus dem Festkörper herausgelöst wurden und mit **1** reagieren konnten.

In dieser in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierenden Verbindung liegen die beiden Fulvenhenkel, anders als in der Ausgangsverbindung **1**, auf der gleichen Seite. Dies entspricht annähernd der cis-Form **A** in Abbildung 3-06 und führt aufgrund sterischer Abstoßungen zu einer erheblichen Verzerrung des Moleküls. Dies kommt in den Ti–C-Bindungslängen zum Ausdruck, die bei 2,635(13) und 2,567(15) Å liegen und gegenüber 2,600(7) und 2,612(6) Å in **1** um ca. 0,04 Å sowohl aufgeweitet als auch verkürzt sind.

Die Ti–Te-Bindungslängen sind mit 2,707(2) und 2,720(2) Å vergleichbar mit denen in [(Cp*₂Ti)₂(μ-Te)]^[120] (2,705(3) und 2,697(3) Å), Der Ti–Te–Ti-Winkel ist jedoch mit 149,78(7)° um fast 20° kleiner (168,62(8)°).

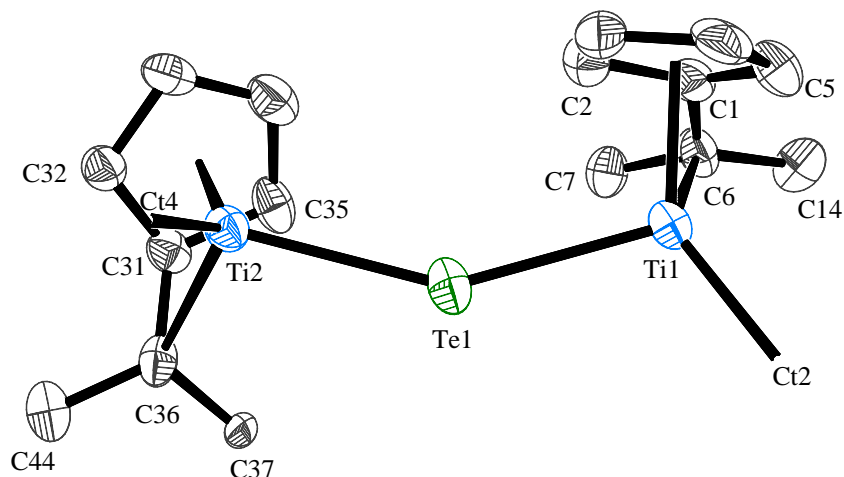


Abbildung 3-41 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **54** im Kristall.

In der Aufsicht in Abbildung 3-41 ist deutlich zu sehen, dass die Titanatome aufgrund der sterisch anspruchsvollen Tolyreste nach hinten abgewinkelt werden. Ganz erheblichen Einfluss hat diese Verzerrung auch auf den Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die Schwerpunkte der Fünfringe sowie die jeweiligen Titanatome aufgespannt werden. Während der Winkel in $[(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_2(\mu\text{-Te})]$ bei $94,5^\circ$ liegt, ist er in **54** auf $82,87^\circ$ verringert.

Interessant wäre bei diesen Werten eine Untersuchung der magnetischen Gegebenheiten im Molekül. Umfassende Untersuchungen an $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu\text{-O})]$ ^[105, 106] haben gezeigt, dass es aufgrund der Orbitalsituation am Sauerstoff keine Möglichkeit einer magnetischen Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen an den Titanatomen gibt. Eine Wechselwirkung durch den Raum ist in diesem Fall ebenfalls auszuschließen, da die in Frage kommenden Orbitale aufgrund des Ct–Ti–Ct-Ebenenwinkels von $92,3^\circ$ orthogonal zueinander stehen.^[104] Rechnungen, die die Situation in **54** beschreiben sind im Moment noch nicht beendet, direkte Wechselwirkungen sind nicht zu erwarten, weil die Titanatome $5,240(23)$ Å voneinander entfernt sind und damit eine nennenswerte Überlappung der Orbitale nicht möglich sein dürfte.

3.4.2 Aufbau von Titan-Chalkogen-Clustern

Der Komplex **54** stellt offensichtlich noch nicht das Endprodukt der Reaktion mit Tellur dar, sofern weiteres Tellur zur Reaktion zur Verfügung steht. So konnten aus einer entsprechenden Toluollösung kleine, schwarze Kristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse als der in Abbildung 3-42 gezeigte Ti₆Te₈-Cluster identifiziert werden konnten.

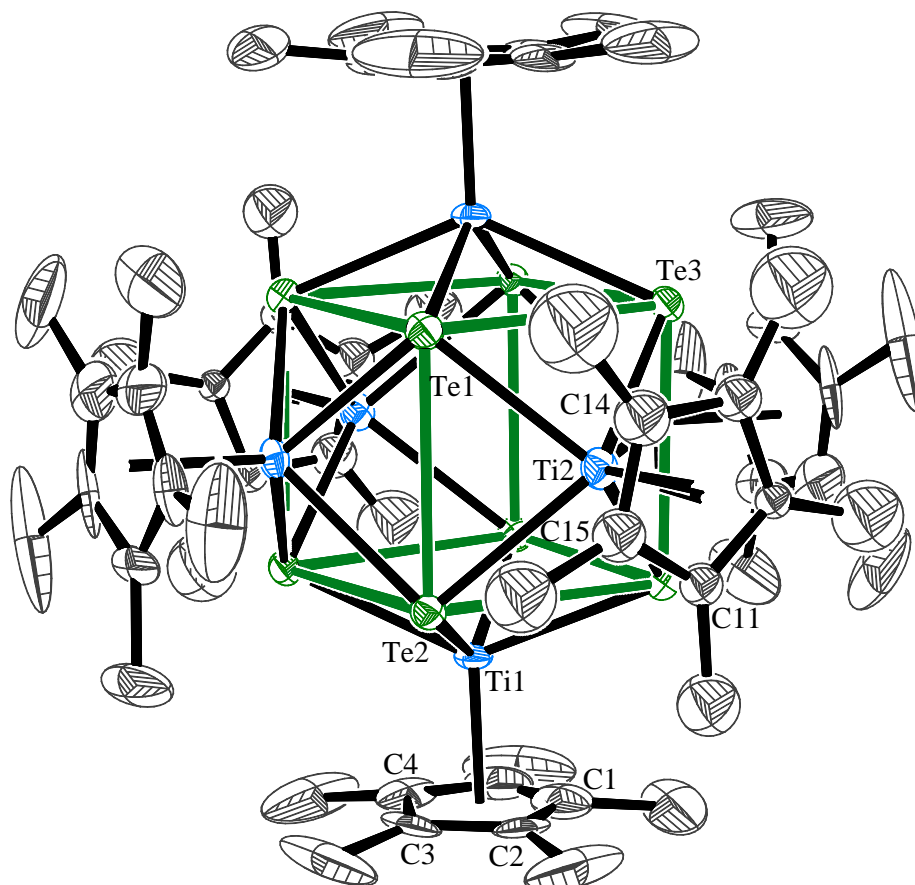


Abbildung 3-42 Molekülstruktur von **55** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). R = 3,5 %
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Te1 2,8061(3), Ti1–Te2 2,8245(2), Ti2–Te3 2,7923(4),
Te1–Te2 3,578(4), Te1–Te3 3,670(4), Ti1–Ct1 2,089(2), Ti2–Ct2 2,128(6), Te1–Ti1–Te2 78,902(7), Ti1–Te1–
Ti2 97,795(8), Ti1–Te2–Ti2 96,706(8). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C11–C15.

Nach der entsprechenden Reaktion von **1** mit Selen konnte aus einer *n*-Hexanlösung ein gleichartiger Ti₆Se₈-Cluster in Form dünner, schwarzer Nadeln erhalten werden.

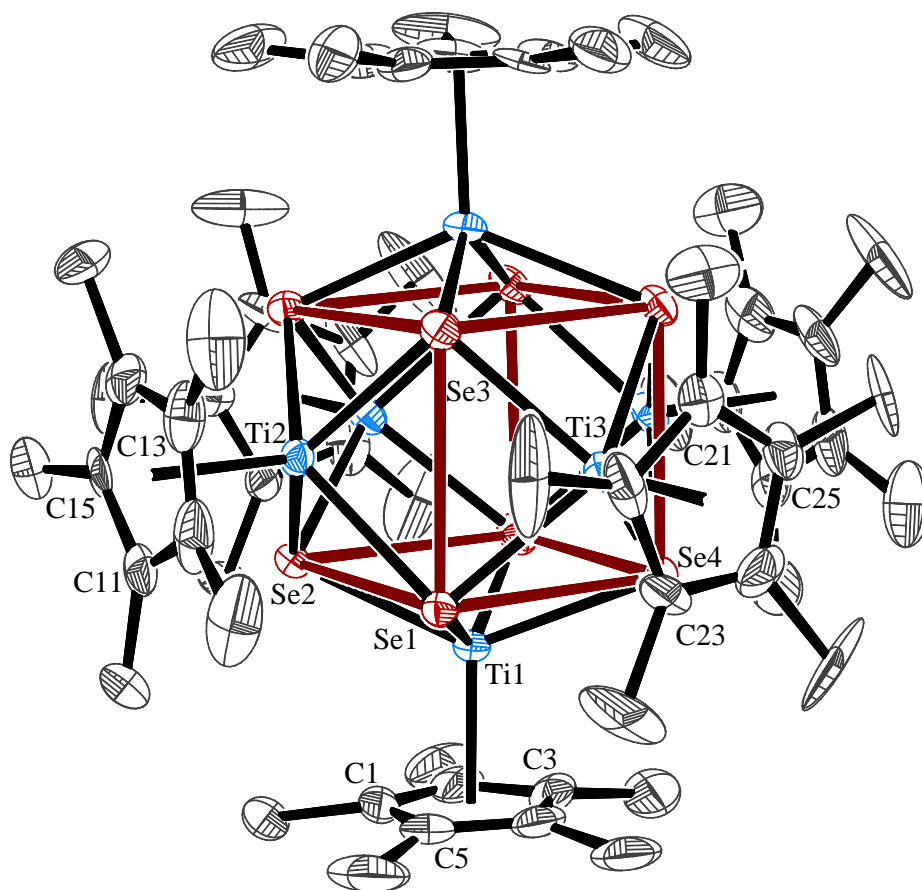


Abbildung 3-43 Molekülstruktur von **56** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, nur Molekül 1). R = 4,4 % Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Se1 2,578(2), Ti1–Se2 2,5494(18), Ti1–Se4 2,573(2), Ti2–Se1 2,5702(17), Ti2–Se2 2,6235(19), Ti2–Se3 2,5893(19), Ti3–Se2 2,5977(19), Ti3–Se3 2,6111(17), Ti3–Se4 2,5586(18), Se1–Se2 3,373(2), Se2–Se3 3,255(1), Se2–Se4 3,445(0), Ti1–Ct1 2,105(0), Ti2–Ct2 2,098(1), Ti3–Ct3 2,097(1), Se1–Ti1–Se2 82,27(5), Se1–Ti1–Se4 134,02(6), Se2–Ti1–Se4 84,52(6), Se1–Ti2–Se2 81,00(5), Se1–Ti2–Se3 134,46(6), Se2–Ti2–Se3 77,27(5), Se2–Ti3–Se3 77,34(5), Se2–Ti3–Se4 83,83(6), Se3–Ti3–Se4 133,73(8), Ti1–Se1–Ti2 94,70(6), Ti1–Se2–Ti2 94,10(6), Ti1–Se2–Ti3 92,80(6), Ti2–Se2–Ti3 96,79(5), Ti2–Se3–Ti3 97,31(5), Ti1–Se4–Ti3 93,16(6). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C11–C15, Ct3 = Schwerpunkt C21–C25.

Die Reaktion verläuft dabei nach der in Abbildung 3-44 gezeigten Gleichung.

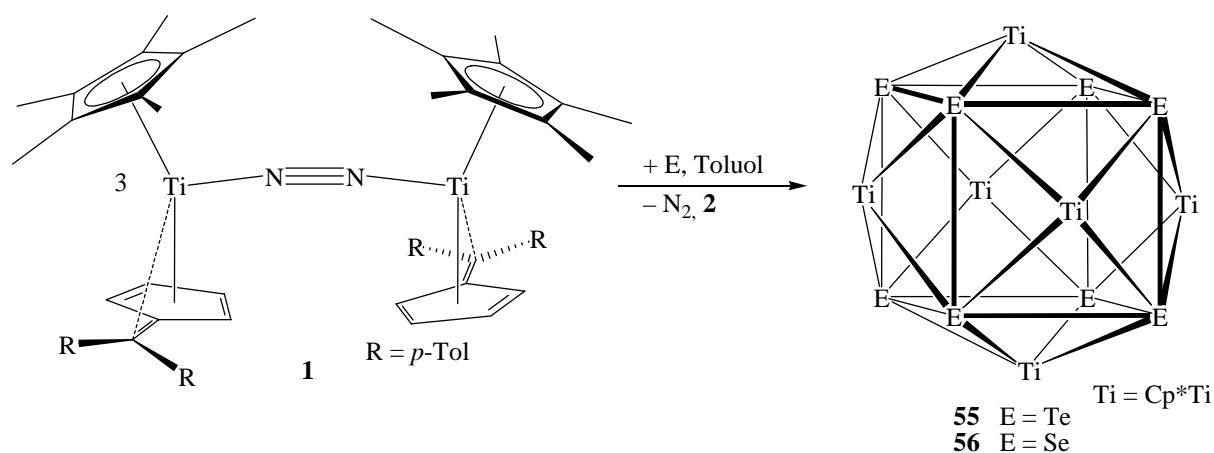


Abbildung 3-44 Umsetzung von **1** mit Tellur und Selen unter Bildung von **55** und **56**.

Verbindung **55** kristallisiert mit zwei Molekülen Toluol pro Molekül aus, Verbindung **56** weist zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf und kristallisiert mit 1,33 Molekülen *n*-Hexan pro Molekül aus. Beide Strukturen liegen in der Raumgruppe I2/m vor. Da sie nahezu identisch aufgebaut sind, seien die zu diskutierenden Bindungsparameter noch einmal in Tabelle 3-06 gegenüber gestellt, um dann im Folgenden gemeinsam diskutiert zu werden. Für **56** werden aufgrund der großen Übereinstimmung der Strukturparameter nur Werte von Molekül 1 verwendet.

Tabelle 3-06 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **55** und **56**.

55		56	
Ti1–Ct1	2,089(2)	Ti1–Ct1	2,105(0)
Ti2–Ct2	2,128(6)	Ti2–Ct2	2,098(1)
		Ti3–Ct3	2,097(1)
Ti1–Ti2(#1)	4,106(2)	Ti1–Ti1(#4)	3,881(1)
Ti1–Ti2	4,219(4)	Ti1–Ti2	3,787(0)
Ti1–Ti1(#1)	4,137(9)	Ti1–Ti3	3,727(5)
Ti1–Ti1(#3)	4,198(0)	Ti1–Ti3(#4)	3,807(6)
		Ti2–Ti2(#4)	3,712(2)
		Ti2–Ti3	3,904(4)
		Ti2–Ti3(#4)	3,761(6)
Ti1–Te1	2,806(1)	Ti1–Se1	2,578(2)
Ti1–Te1(#1)	2,785(1)	Ti1–Se2	2,5494(18)
Ti1–Te2	2,824(3)	Ti1–Se4	2,573(2)
Ti1–Te3(#1)	2,799(3)	Ti1–Se4(#4)	2,6149(19)
Ti2–Te1	2,792(1)	Ti2–Se1	2,5702(17)
Ti2–Te1(#3)	2,792(1)	Ti2–Se2	2,6235(19)
Ti2–Te2	2,821(3)	Ti2–Se3	2,5893(19)
Ti2–Te3	2,792(5)	Ti2–Se3(#4)	2,5483(18)
		Ti3–Se1(#4)	2,5655(17)
		Ti3–Se2	2,5977(19)
		Ti3–Se3	2,6111(17)
		Ti3–Se4	2,5586(18)
Te1–Te1(#1)	3,648(10)	Se1–Se2	3,373(2)
Te1–Te2	3,578(4)	Se1–Se3(#4)	3,396(0)
Te1–Te3	3,670(4)	Se1–Se4(#4)	3,346(1)
Te2–Te3(#2)	3,606(10)	Se2–Se3	3,255(1)
		Se2–Se4	3,445(0)
		Se3–Se3(#4)	3,449(2)
Te2–Te1–Te3(#3)	90,14(0)	Se2–Se1–Se3(#4)	89,57(0)
Te1–Te2–Te1(#3)	91,31(0)	Se2–Se1–Se4(#4)	90,06(0)
Te1–Te3–Te1(#3)	88,39(0)	Se1–Se2–Se3	91,73(0)
Te1(#1)–Te1–Te2	90,0(0)	Se1–Se2–Se4	88,13(0)
Te1(#1)–Te1–Te3	89,31(0)	Se3–Se2–Se4	90,36(0)
Te1–Te2–Te3(#1)	91,45(0)	Se1(#4)–Se3–Se2	91,16(0)
Te1–Te3–Te2(#1)	89,21(0)	Se1(#4)–Se4–Se2	88,78(0)
Ti1(#1)–Ti1–Ti2	58,86(0)	Ti2–Ti1–Ti3	62,6

Ti1(#1)–Ti1–Ti2(#1)	61,57(0)	Ti3–Ti2–Ti1	57,96(0)
Ti1(#3)–Ti1–Ti2	60,16(0)	Ti1–Ti3–Ti2	59,44(0)
Ti1–Ti2–Ti1(#1)	59,51(1)	Ti1(#4)–Ti1–Ti3(#4)	58,0
Ti1–Ti2–Ti1(#3)	59,68(0)	Ti3(#4)–Ti2–Ti2(#4)	62,99(0)
Ti1(#1)–Ti2–Ti1	59,57(1)	Ti1(#4)–Ti1–Ti3	60,01(0)

Die markierten Atome wurden über folgende Symmetrieoperationen erzeugt: (#1) $-x+2,y,-z$; (#2) $-x+2,-y,-z$; (#3) $x,-y,z$; (#4) $-x+1,y,-z$

In beiden Strukturen ist das Fehlen der Fulvenliganden auffällig. Der Komplex **1** beziehungsweise der als mögliche Zwischenstufe anzusehende Komplex **54** haben formal als Cp*Ti-Generatoren fungiert. Ob das Fulven als solches abgespalten wurde, oder ob es zuvor in weitere Reaktionen eingebunden war, ließ sich an Hand des erhaltenen Produktgemisches nicht zweifelsfrei nachweisen. Auffällig ist jedoch das in beiden Fällen im CI-Massenspektrum vorliegende Signal bei $m/z = 259$, das dem aufgrund der Messmethode einfach protonierten Fulven zuzuordnen ist. Eine Abspaltung als Fulven würde auch mit weiteren Ergebnissen in Einklang stehen (Kapitel 3.2.1, Lit. 108) und dem allgemeinen Reaktionsverhalten von Dienkomplexen gegenüber O₂ entsprechen.

Für Chalkogencluster dieser Art gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele, jedoch ist die titanüberkappte, würfelförmige Struktur des leichtesten Homologen, Sauerstoff, seit langem bekannt. In einer Veröffentlichung von *Caulton*^[97] aus dem Jahre 1977 wird die Struktur der Verbindung [(CpTi)₆(μ_3 -O)₈] vorgestellt. In dieser diamagnetischen Verbindung, die durch Reaktion von Cp₂Ti(CO)₂ mit Spuren von Wasser entstanden ist, wird wie aus der angegebenen Formel ersichtlich von einem sauerstoffüberkappten Titanoktaeder ausgegangen, was in Einklang mit den sehr kurzen Ti–Ti-Bindungsabständen von durchschnittlich 2,891 Å steht. Mit Schwefel ist als vergleichbare Struktur die Verbindung [(CpTi)₅(μ_3 -S)₆] bekannt, in der die Titanatome trigonal bipyramidal angeordnet sind und die Schwefelatome entsprechend ein Prisma bilden.^[121]

Im Falle von **56** beziehungsweise **55** sind die Ti–Ti-Abstände mit 3,712 – 3,904 Å beziehungsweise 4,106 – 4,219 Å jedoch deutlich länger und liegen außerhalb des Bereiches, der für Ti–Ti-Bindungen üblich ist.^[27] Sie liegen sogar oberhalb der Werte, die in den vergleichbaren Verbindungen [(C₅H₄Me)Ti]₅(μ_3 -Se)₆] (Ti–Ti: 3,301 – 3,393 Å) und [(C₅H₄Me)Ti]₅(μ_3 -Te)₆] (Ti–Ti: 3,527 – 3,674 Å) gefunden werden konnten.^[122] In diesen Molekülen bilden die Titanatome als Grundgerüst eine chalkogenüberkappte trigonale Bipyramide. Formal könnten die Strukturen auch als titanüberkappte Chalkogenprismen beschrieben werden. Die entsprechenden Atomabstände liegen mit 3,18 – 3,31 Å und 3,71 –

3,76 Å für Se–Se-Bindungen und 3,40 – 3,47 Å und 4,08 – 4,16 Å für Te–Te-Bindungen allerdings ebenfalls außerhalb des für kovalente Bindungen gefundenen Bereichs.^[123] Gleiches gilt für die Abstände in **56** (3,255 – 3,449Å) beziehungsweise **55** (3,578 – 3,670Å). Dennoch kann es hilfreich sein, sich zur Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse einen titanüberkappten Chalkogenwürfel anzunehmen.

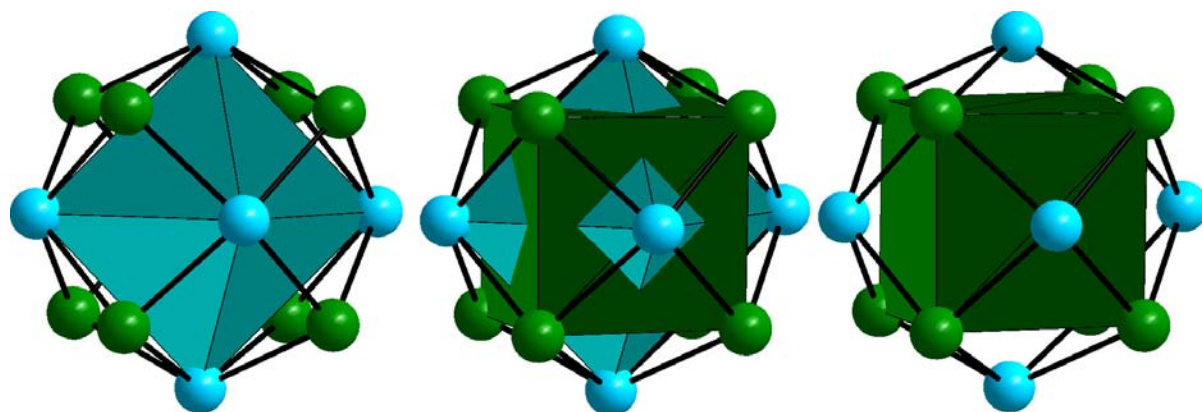


Abbildung 3-45 Mögliche Beschreibungsarten der Gegebenheiten in **55**. μ_3 -Te-überkappter Ti₆-Oktaeder, sich durchdringende Ti₆-Oktaeder und Te₈-Würfel, μ_4 -Ti-überkappter Te₈Würfel.

Da es nicht möglich war, die Verbindungen in ausreichender Menge und Reinheit zu produzieren, um magnetische oder NMR-Messungen durchzuführen, können keine Aussagen zu den elektronischen Gegebenheiten gemacht werden. Es wäre interessant zu überprüfen, ob die für [(CpTi)₆(μ_3 -O)₈] gefundenen Ergebnisse übertragbar sind. In diesem Fall wird von einem Ti₆²²⁺-Cluster ausgegangen, in dem zwei delokalisierte so genannte Cluster-Elektronen vorliegen.^[117] Hinweise auf ein weiteres Chalkogenatom im Inneren des Clusters konnten wie in den von uns untersuchten Fällen nicht gefunden werden. Ebenso kann das Vorliegen einer Ti^{IV}₄Ti^{III}₂-Einheit aufgrund der hohen Symmetrie der Struktur und des diamagnetischen Verhaltens ausgeschlossen werden.

Theoretische Berechnungen die zu diesem Thema unternommen wurden, führten bisher zu keinem Ergebnis, da sich der Rechenaufwand als sehr hoch erwiesen hat. Versuche mit „effective core potentials“, bei denen die Rumpfelektronen von Titan und Tellur durch ein Basissatz definiertes Potential ersetzt und damit vereinfacht werden, sollten den Rechenaufwand neuerlicher Berechnungen deutlich verringern.

3.4.3 Umsetzung mit Tellur in Gegenwart einer Protonenquelle

Da die Reaktion insbesondere mit Tellur relativ lange dauert (Reaktionszeit ca. 7 Tage) und wie gesehen zu einem Produktgemisch führt, wurde versucht, die Reaktivität und Selektivität zu erhöhen, indem zunächst durch Umsetzung von elementarem Tellur mit Triphenylphosphan ein Phosphantellurid erzeugt und dieses anschließend mit dem N₂-Komplex umgesetzt wurde. Damit sollte es ermöglicht werden, die Reaktion selektiv auf der Stufe des tellurverbrückten Komplex **54** zu halten. Als Produkt wurde ein tellurverbrückter Titan(IV)komplex erhalten, in dem der Fulvenhenkel protoniert vorliegt, was möglicherweise auf Spuren von Wasser zurückgeführt werden kann (Abbildung 3-46).

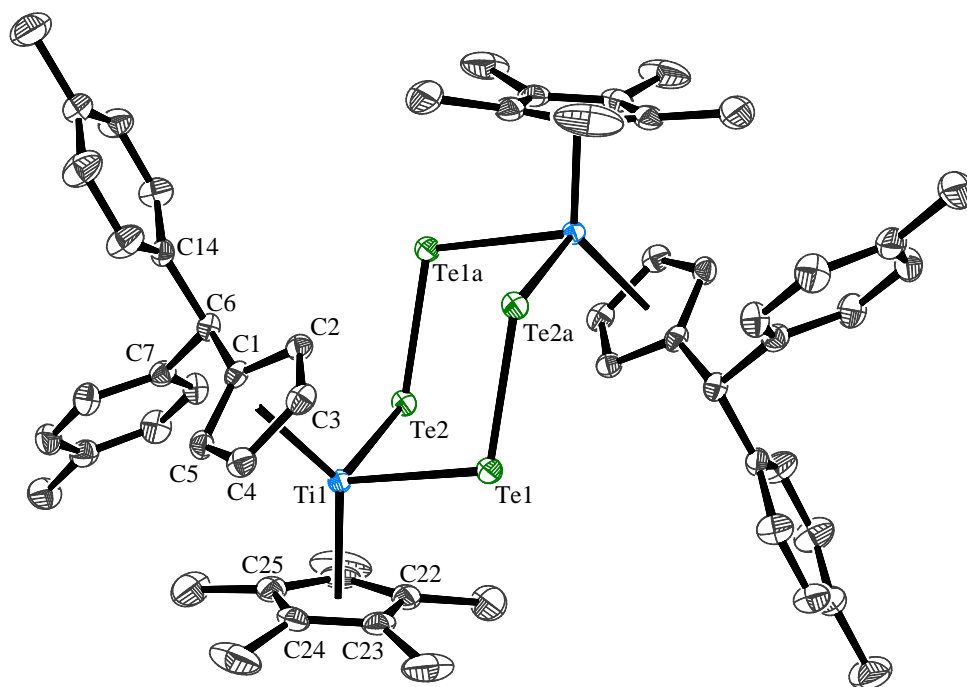


Abbildung 3-46 Molekülstruktur von **57** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). R = 2,1 %
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Te1 2,8043(4), Ti1–Te2 2,7721(4), Ti1–Ct1 2,085(1),
Ti1–Ct2 2,115(2), Te1–Te2 3,967(1), Te1–Te2a(#1) 2,71865(19), Te2–Te1a(#1) 2,71865(19), Te1–Ti1–Te2
90,684(11), Ti1–Te1–Te2a(#1) 106,343(9), Ti1–Te2–Ti1a(#1) 112,278(9), Te1–Te2–Ti1 44,98(1), Te2–Te1–
Ti1 44,33(1), Ct1–Ti1–Ct2 134,42(2). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C21–C25. Atome mit der
Markierung (#1) wurden durch die Symmetrieoperation $-x+1, -y, -z$ erzeugt.

Der vormalige Fulvenligand fungiert im zentrosymmetrisch aufgebauten Komplex **57** als substituierter Cp-Ligand und so ist es nicht verwunderlich, dass die Bindungsparameter mit denen in $[(C_5H_4Me)_2TiTe_2]_2$ ^[122] nahezu identisch sind. Die Ti–Te- und Te–Te-Abstände sowie die wichtigsten Winkel unterscheiden sich nur wenig, wie aus Tabelle 3-07 zu ersehen ist. Als weitere Vergleichsverbindung sind die Werte für das monomere $[Cp^*_2Ti(\eta^2-Te_2)]$ ^[120] aufgeführt.

Tabelle 3-07 Vergleich ausgewählter Strukturparameter von **57**, [(C₅H₄Me)₂TiTe₂]₂ und [Cp*₂Ti(η^2 -Te₂)]. Nummerierung gemäß Abbildung 3-46. Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

	57	[(C ₅ H ₄ Me) ₂ TiTe ₂] ₂	[Cp* ₂ Ti(η^2 -Te ₂)]
Ti1–Te1	2,8043(4)	2,791(3)	2,808(3)
Ti1–Te2	2,7721(4)	2,799(3)	2,808(3)
Te1–Te2	3,967(1)	4,13	2,7030(18)
Te1–Te2a	2,71865(19)	2,726(3)	
Ti1–Ct1	2,085(1)	1,38 – 1,44	
Ti1–Ct2	2,115(2)		2,1046(12)
Te1–Te2–Ti1	44,98(1)	42,2	61,23(4)
Te2–Te1–Ti1	44,33(1)	42,4	61,23(4)
Ti1–Te1–Te2a	106,343(9)	105,2(1)	
Ti1–Te2–Te1a	112,278(9)	109,6(1)	
Te1–Ti1–Te2	90,684(11)	95,4(2)	57,53(7)
Ct1–Ti1–Ct2	134,42(2)		140,45(16)

Der deutlichste Unterschied zwischen den beiden binuklearen Komplexen und dem monomeren Komplex zeigt sich in den Te–Ti–Te-Winkeln sowie den Te–Te-Bindungslängen. Hierbei kommt zum Ausdruck, dass in [Cp*₂Ti(η^2 -Te₂)] die Te₂-Einheit wie angegeben η^2 -koordinierend gebunden ist, während in den anderen beiden Verbindungen jeweils zwei μ_2, η^1, η^1 -verbrückende Te₂²⁻-Einheiten vorliegen.

3.5 Umsetzung von μ -N₂-Komplexen mit elementarem Wasserstoff

In der Natur verlaufen die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff und die Umsetzung zu Ammoniak unter deutlich milderen Bedingungen als sie in heutigen technischen Prozessen notwendig sind (Kapitel 2.1.2). Hierbei scheinen N₂-fixierende Übergangsmetallkomplexe eine wichtige Rolle zu spielen, was das besondere Interesse an dieser Substanzklasse erklärt. Auch wenn die geringe Aktivierung des N₂-Liganden in **1** und **30** (N–N = 1,160 Å) die Bildung von Ammoniak nicht unbedingt erwarten lässt, kann die Umsetzung mit H₂ zu Ergebnissen führen, die Aufschluss über das generelle Reaktionsverhalten liefern. Um die Reaktivität der distickstoffverbrückten Titanfulvenkomplexe **1** und **30** gegenüber elementarem Wasserstoff zu untersuchen, wurden daher einige Reaktionen an der vacuum-line in der Arbeitsgruppe von Professor *Teuben* an der Universität Groningen durchgeführt.

Lösungen mit jeweils 150 mg **1** beziehungsweise **30** in ca. 5 mL Toluol wurden dazu mehrfach entgast und anschließend einer Atmosphäre von 1 bar H₂-Gas ausgesetzt. Der Fortgang der Reaktion konnte unter anderem an Hand des Farbwechsels der Lösungen verfolgt werden. So änderte sich die Farbe der Lösung von **1** bei Zugabe des Wasserstoffs augenblicklich von Dunkelgrün nach Dunkelblau. Das ¹H-NMR-Spektrum einer entsprechenden Lösung in Toluol-d₈ zeigt, dass die Signale des diamagnetischen **1** komplett verschwunden sind und ein stark verbreitertes Signal bei ungefähr 20 ppm lässt auf den Cp*-Liganden der gebildeten paramagnetischen Spezies schließen. Nach einer Reaktionszeit von ca. 12 Stunden ist weder an Hand der Farbe der Lösung noch anhand von ¹H-NMR-Spektren eine weitere Veränderung zu erkennen. Versuche, das entstandene Produkt durch Oxidation mit PbCl₂ in eine diamagnetische und damit ¹H-NMR-technisch nachweisbare Spezies zu überführen, brachten kein befriedigendes Ergebnis, da die Signale immer noch stark verbreitert waren. Eine Kristallisation der entstandenen Spezies gelang ebenfalls nicht, da sich lediglich ein öliger Niederschlag bildete.

Die Reaktion von **30** mit Wasserstoff führte dagegen zu mehrfachem Farbwechsel der Lösung, was auf verschiedene Zwischenstufen schließen lässt. Nach Zugabe des Wasserstoffs blieb die Lösung dunkelblau, ein Farbwechsel war visuell zunächst nicht zu erkennen, jedoch ließ sich die Bildung einer paramagnetischen Spezies anhand von ¹H-NMR-Spektren nachweisen. Wie im Fall von **1** verschwanden die Signale des diamagnetischen **30** innerhalb

von 5 Minuten vollständig und bei 20 ppm trat das breite Signal eines Cp*-Liganden einer paramagnetischen Spezies auf. Während im Fall von **1** die Reaktion an diesem Punkt beendet ist, tritt bei **30** innerhalb von ca. einer Stunde ein langsamer Farbwechsel von Blau nach Grün auf, der sich in den ¹H-NMR-Spektren durch das Verschwinden des sehr breiten Signals bei 20 ppm und das Auftreten von zwei breiten Signalen bei 9 ppm und 16 ppm verfolgen lässt.

Um die verschiedenen Zwischenstufen abzufangen, wurde wiederum mit einem Überschuss an PbCl₂ oxidiert und die Produkte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Die Reaktionszeit für die Reaktion von **30** mit Wasserstoff betrug zum einen ungefähr 5 Minuten, entsprechend der ersten „blauen Stufe“, charakterisiert durch das NMR-Signal bei 20 ppm, zum anderen ca. 16 Stunden, entsprechend der „grünen Stufe“, charakterisiert durch die zwei NMR-Signale bei 9 und 16 ppm. Erstaunlicherweise sind die Spektren der entsprechenden Oxidationsprodukte identisch und weisen charakteristische Signale bei 1,78 ppm (s, 15 H), 2,48 ppm (2, 1,5 H), 5,56 ppm (m, 2 H) und 6,17 ppm (m, 2H) auf, die einem Cp*-Liganden sowie einem substituierten Cp-Liganden, hervorgegangen aus dem Fulven, zuzuordnen sind.

Zur weiteren Aufklärung der Produkte wurde nun versucht, die Spezies der „grünen Stufe“ zu kristallisieren. Das Produkt wurde hierzu in eine mit Stickstoff gefüllte Handschuh-Box überführt. Bei Kontakt der Produktlösung mit der Stickstoffatmosphäre fand jedoch ein weiterer Farbwechsel von Grün nach Blau statt, so dass davon auszugehen war, dass die ursprünglich vorhandene Spezies mit dem Stickstoff reagiert hat. Aus einer konzentrierten *n*-Pentanolösung gelang es schließlich, das daraus hervorgegangene Reaktionsprodukt zu kristallisieren, so dass ein geeigneter Einkristall mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte. Das Ergebnis ist in Abbildung 3-47 wiedergegeben.

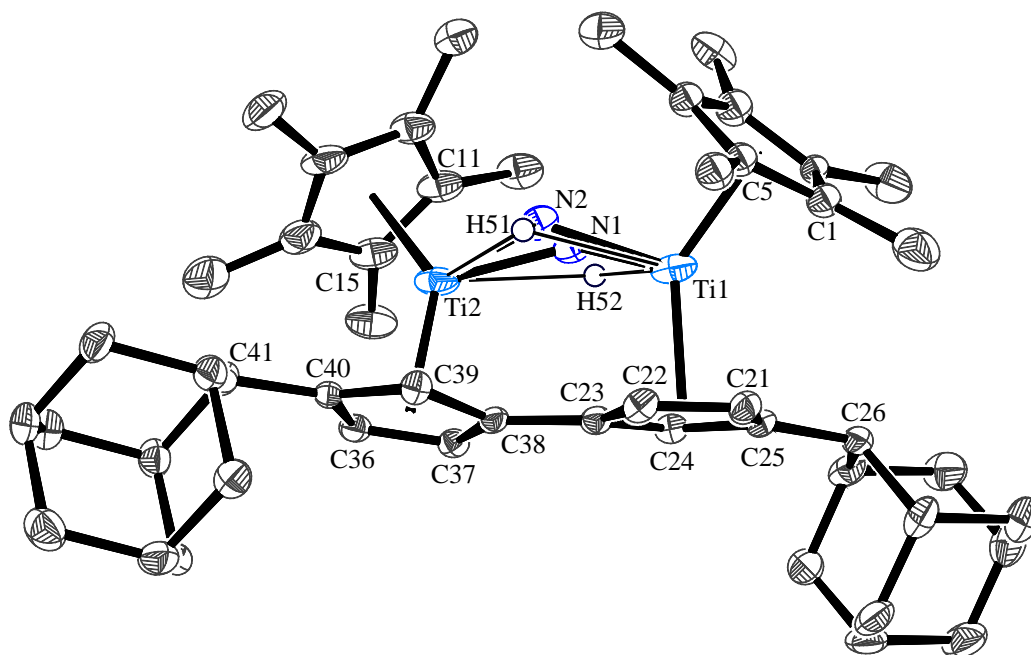


Abbildung 3-47 Molekülstruktur von **58** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome außer H51 und H52). $R = 6,2\%$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1,977(6), Ti1–N2 1,985(7), N1–N2 1,227(10), Ti2–N1 1,987(7), Ti2–N2 1,937(7), Ti1–Ti2 3,559(3), Ti1–H51 2,169(7), Ti1–H52 2,027(7), Ti2–H51 2,200(7), Ti2–H52 2,280(7), Ti1–Ct1 2,058(3), Ti1–Ct2 2,082(3), Ti2–Ct3 2,057(3), Ti2–Ct4 2,081(4), C25–C26 1,517(5), C25–C21 1,424(4), C25–C24 1,400(5), C21–C22 1,409(5), C22–C23 1,408(4), C23–C24 1,421(4), C23–C38 1,459(4), C40–C41 1,518(4), C40–C36 1,424(5), C40–C39 1,406(4), C36–C37 1,414(5), C37–C38 1,417(4), C38–C39 1,412(4), N1–Ti1–N2 35,9(3), N1–Ti2–N2 36,4(3), H51–Ti1–H52 69,79(3), H51–Ti2–H52 64,87(3), Ti1–N1–Ti2 126,6(3), Ti1–N2–Ti2 130,4(4), Ti1–H51–Ti2 109,12(4), Ti1–H52–Ti2 111,34(4), Ct1–Ti1–Ct2 135,24(5), Ct3–Ti2–Ct4 135,46(5), Ti1–Ct1–C23 87,62(4), Ti2–Ct3–C38 87,81(4), Ct1–C23–C38 177,44(4), Ct3–C38–C23 176,76(4), Ti1–N1–N2–Ti2 142,7(3), Ti1–H51–H52–Ti2 160,5(4), Ct1–Ti1–Ti2–Ct3 18,09(4), Ct2–Ti2–Ti2–Ct4 35,16(6), C22–C23–C38–C39 12,3(5), C24–C23–C38–C37 10,9(5), E1–E2 19,437. Ct1 = Schwerpunkt C21–C25, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5, Ct3 = Schwerpunkt C36–C40, Ct4 = Schwerpunkt C11–C15, E1 = Ebene, definiert durch Ct1, Ti1 und Ct2, E2 = Ebene, definiert durch Ct3, Ti2 und Ct4. Die Positionen der Wasserstoffatome H51 und H52 konnten frei verfeinert werden.

Bei der Verbindung **58** handelt es sich um einen binuklearen, fulvalenverbrückten Titan(III)komplex der in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert und zusätzlich ein Molekül *n*-Pentan in der asymmetrischen Einheit enthält. Die verbrückenden Positionen zwischen den Titanatomen sind bei der Hälfte der Moleküle mit Stickstoffatomen, bei der andern Hälfte mit Wasserstoffatomen besetzt, so dass genau genommen zwei Verbindungen zu gleichen Teilen gemeinsam auskristallisiert sind.

Die Struktur von **58** weist einen ähnlichen Aufbau wie Komplex **31** auf und so sind für die weitere Diskussion entsprechende Werte in Tabelle 3-08 einander gegenübergestellt.

Tabelle 3-08 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **58** und **31**. Die Bezeichnung bezieht sich auf Abbildung 3-47, für **31** sind die entsprechenden Werte eingesetzt worden.

	58	31		58	31
Ti1-Ti2	3,559(3)	3,851(3)	N1-Ti1-N2	35,9(3)	34,18(11)
Ti1-Ct1	2,058(3)	2,079(2)	N1-Ti2-N2	36,4(3)	34,15(11)
Ti1-Ct2	2,082(3)	2,065(1)	Ti1-N1-Ti2	126,6(3)	131,63(14)
Ti2-Ct3	2,057(3)	2,073(3)	Ti1-N2-Ti2	130,4(4)	131,18(14)
Ti2-Ct4	2,081(3)	2,058(1)	Ct1-Ti1-Ct2	135,24(5)	139,47(3)
Ti1-N1	1,977(6)	2,104(3)	Ct3-Ti2-Ct4	135,46(5)	139,76(3)
Ti1-N2	1,985(7)	2,119(3)	Ti1-Ct1-C23	87,62(4)	92,00(16)
Ti2-N1	1,987(7)	2,117(3)	Ti2-Ct3-C38	87,81(4)	91,68(16)
Ti2-N2	1,937(7)	2,110(3)	Ti1-N1-N2-Ti2	142,7(3)	144,91(11)
N1-N2	1,227(10)	1,241(4)	Ct1-Ti1-Ti2-Ct3	18,09(4)	32,10(2)
C23-C38	1,459(4)	1,460(5)	Ct2-Ti1-Ti2-Ct4	35,16(6)	55,66(5)
			C22-C23-C38-C39	12,3(5)	27,61(56)

Auffällig ist, dass in **58** der Titanabstand deutlich kleiner und entsprechend die Ti–N-Bindungslängen kürzer als in **31** sind. Für die end-on N₂-verbrückten Titankomplexe konnte in Kapitel 3.1.1 eine deutliche Korrelation zwischen Ti–N- und N–N-Bindungslänge herausgearbeitet werden. Je kürzer der Ti–N-Abstand, desto länger die N–N-Bindung, die als Maß für die Aktivierung des N₂-Liganden anzusehen ist. Die N–N-Bindungen in **58** und **31** sind jedoch anders als die Ti–N-Bindungslängen nicht signifikant unterschiedlich. Die unterschiedlichen Ti–Ti-Abstände kommen insbesondere in den angegebenen Ti–Ct–C-Winkeln zum Ausdruck, die für **58** etwas unter 90° liegen. Das Titanatom ist entsprechend über dem Fünfring in Richtung des verbrückenden C-Atoms verschoben, für **31** liegen sie etwas über 90°. Die verbrückende C–C-Bindung in den Fulvalenliganden hat mit 1,46 Å in beiden Fällen den gleichen Wert. Trotz des geringeren Ti–Ti-Abstandes ist **58** weniger stark um die Ti–Ti-Achse verdreht. Die Ct–Ti–Ti–Ct-Diederwinkel sind um 14° beziehungsweise 20° kleiner als in **31**. Zur Verringerung sterischer Abstoßungskräfte zwischen den Methylgruppen der Cp*-Liganden ist der Ct–Ti–Ct-Winkel in **58** entsprechend etwas kleiner als in **31**, liegt mit rund 135° aber noch in einem für Verbindungen dieser Art üblichen Bereich.

Die Bindungen von den Titanatomen zu den verbrückenden Hydridatomen in **58** haben eine durchschnittliche Länge von 2,17 Å. Dies entspricht dem durchschnittlichen Wert, der für die vergleichbare Verbindung $[(C_5H_5)_2Ti(\eta^5-C_{10}H_8)](\mu-H)(\mu-Cl)^{[124]}$ gefunden wurde und ist damit deutlich länger als in dem Komplex $[(C_5H_5)_2Ti(\eta^5-C_{10}H_8)](\mu-H)_2$ (1,71 Å).^[22]

Das bemerkenswerte Verhältnis der beiden Moleküle in **58** von 1:1 scheint auf Effekte bei der Kristallbildung zurück zu gehen. Die Möglichkeit eines verbrückenden Hydrazids, die bei einem N₂:H₂-Verhältnis von 1:1 nahe liegt, wurde im Laufe der Verfeinerung der Röntgenstrukturanalyse ausgeschlossen. Darüber hinaus deuten Untersuchungen einer entsprechenden Lösung auf ein Verhältnis von 92:08 (N₂:H₂) hin. Hierzu wurde die Produktlösung sorgfältig entgast und mit entgastem Methanol gequenchet. Das sich bildende Gas von einem Mol-Äquivalent bezogen auf die eingesetzte Menge an **30** (229 Torr bei 18 mL) wurde mittels einer Toeplerpumpe analysiert. Zur Bestimmung des Anteils an H₂ wurde das Gasgemisch über einen Katalysator geleitet an dem selektiv H₂ zu Wasser oxidiert wird und anschließend erneut die Gasmenge bestimmt. Der neue Wert war mit 211 Torr um 8 % geringer als der Startwert, woraus sich das Verhältnis ergibt.

Das Produkt aus der Umsetzung mit Methanol wurde NMR-technisch untersucht. Im ¹H-NMR-Produktspektrum sind Signale bei 6,55 (d, 1 H), 6,52 (d, 1H), 6,38 (d, 1H), 6,25 (d, 1H), 6,20 (s, 1H) und 6,00 (s, 1H) zu finden, die von den Protonen an den Fünfringen des Fulvalenliganden herrühren. Die Signale bei 4,12 (s, 2H) und 4,09 (s, 10H) sind aufgrund ihrer chemischen Verschiebung den Protonen von Methoxygruppen zuzuordnen und für die Protonen eines Cp*-Liganden ist ein Signal bei 1,97 ppm (s, 15H) zu finden. Bislang konnten noch keine zweidimensionalen NMR-Techniken angewendet werden die weiteren Aufschluss liefern würden, jedoch lassen die bisherigen Ergebnisse auf das Vorliegen lediglich einer Produktspezies mit einem Fulvalenliganden schließen. Eine genauere Auswertung im Bereich von 1,2 bis 3 ppm wird durch die hier liegenden Signalsätze der zwei Adamantangruppen erschwert. So konnte zum Beispiel bislang die Signale der beiden „Henkelprotonen“ an den Fulvalenliganden noch nicht eindeutig zugeordnet werden.

3.5.1 Mechanistische Überlegungen

Um einen endgültigen Reaktionsmechanismus zur Bildung von **58** aufstellen zu können müssen noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Abbildung 3-48 zeigt einen möglichen Weg der über Zwischenstufen führt, die mit den erhaltenen Ergebnissen der NMR-Messungen übereinstimmen könnten.

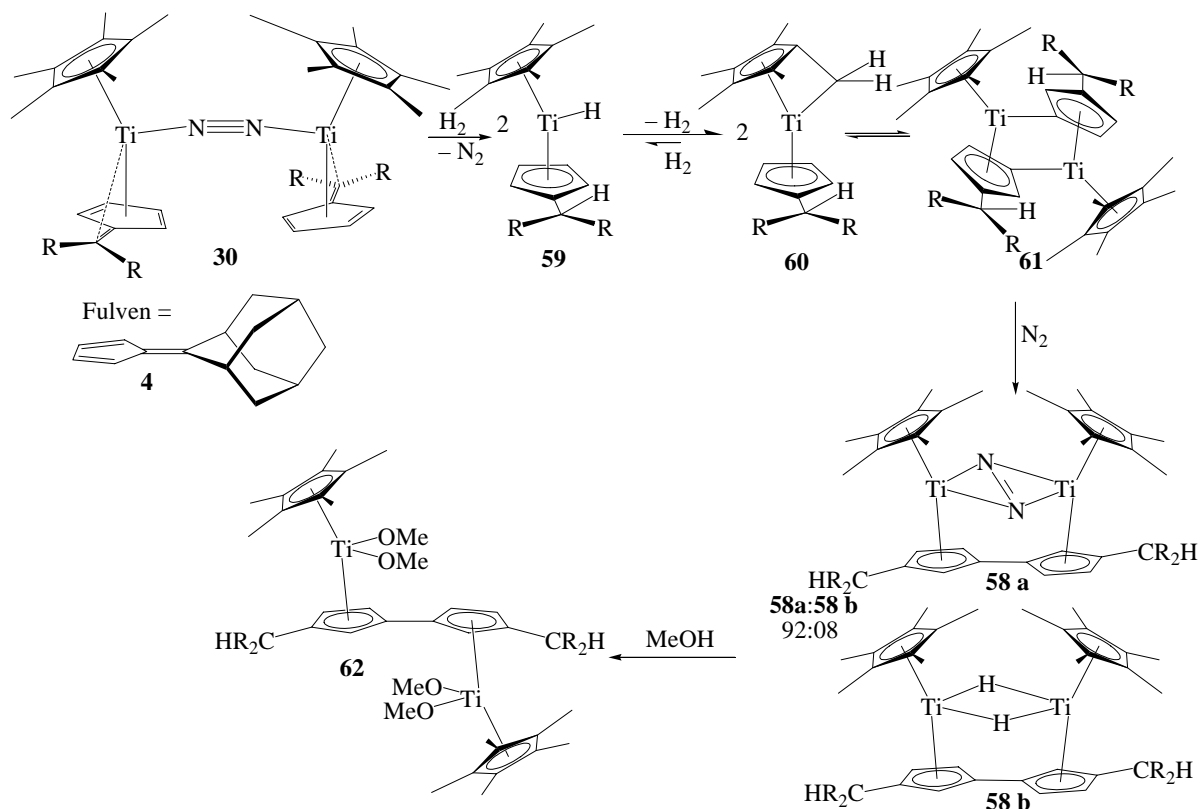


Abbildung 3-48 Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von **58** bei der Umsetzung von **30** mit H₂.

Im ersten Reaktionsschritt wird nach diesem Mechanismus ein Hydridkomplex (**59**) gebildet. Ein Proton greift am nukleophilen Henkelkohlenstoffatom des Fulvenliganden an und das Stickstoffmolekül wird freigesetzt. Verbindung **59** sollte als Titan(III)komplex paramagnetisch sein und im NMR-Spektrum lediglich ein breites Signal für die Protonen des Cp*-Liganden im Bereich von >10 ppm zeigen. Dies entspräche genau den gefundenen Ergebnissen.

In einer Gleichgewichtsreaktion könnte sich nun unter Abspaltung von H₂ aus dem Cp*-Liganden ein Fulvenligand und damit Verbindung **60** bilden. *Teuben* et al. fanden für die Reaktion von Cp*₂TiH mit D₂ eine schnelle Deuterierung aller Positionen der Cp*-Liganden und diskutieren als Intermediat einen Cp*FvTiH₂-Komplex, aus dem die Abspaltung von H₂ möglich sein sollte.^[125]

Die Aktivierung einer C-H-Bindung eines Cp-Liganden durch niedervalente Titanspezies ist lange bekannt. So konnte in der Diskussion um das „Titanocen“ Cp₂Ti neben [((C₅H₅)Ti)₂(η^5 : η^5 C₁₀H₈)](μ -H)₂ (**11**)^[126] auch [(Cp₂Ti)(CpTi)(μ , η^1 : η^5 C₅H₄)]^[127] als eine vorliegende Spezies nachgewiesen werden. So sollte der Schritt von **60** zu **61** ohne weiteres möglich sein, zumal der elektrophile Angriff am Fulvenhenkelkohlenstoff in **60** mit der bekannten Reaktionsweise von Titanfulvenkomplexen übereinstimmt. Das beschriebene

langsame Verschwinden des sehr breiten NMR-Signals bei 20 ppm und das Auftreten mehrerer neuer Signale kann als Beleg für den vorgeschlagenen Reaktionsweg gelten, da es auf das Vorliegen verschiedener Spezies hindeutet, die durchaus im Gleichgewicht zueinander stehen können.

Ein weiteres Experiment bestätigt die Richtigkeit dieser Vermutungen. Da bei der Bildung von **31** kein H₂ notwendig war, wurde versucht, die Bildung von **58** ebenfalls ohne Einwirkung von H₂ zu erreichen. Hierzu wurde eine Lösung von **30** in Toluol unter Argonatmosphäre 15 Minuten erhitzt und die entstandene braune Lösung analysiert. Ein ¹H-NMR-Spektrum brachte zunächst nur einen Hinweis auf eine paramagnetische Substanz, es konnten allerdings zwei Produkte auskristallisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.

Die Verfeinerung der Daten gelang allerdings nur bis zu einem R-Wert von 11,8 % beziehungsweise 19,5 %, so dass nicht näher auf Bindungslängen und -winkel in **61** und **63** eingegangen werden kann.

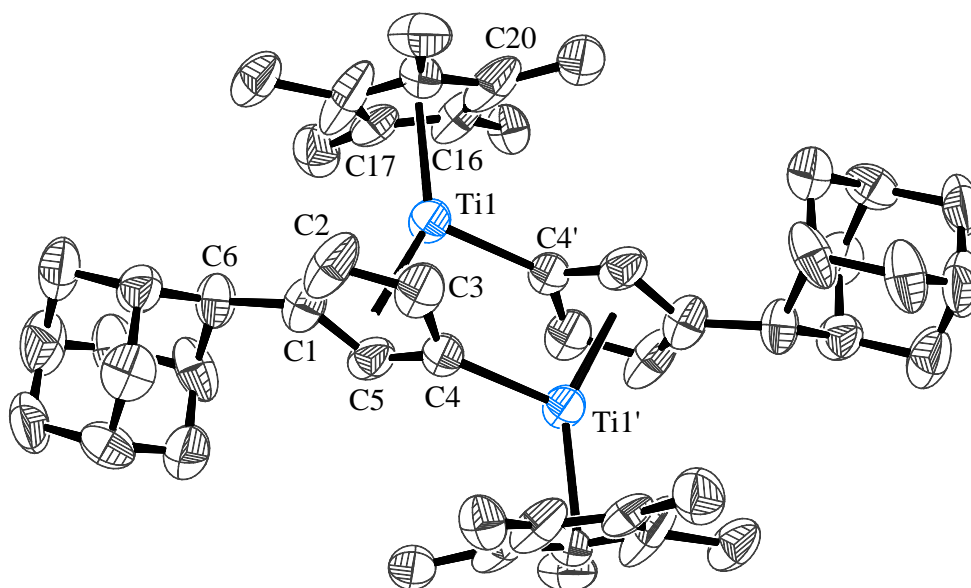


Abbildung 3-49 Molekülstruktur von **61** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). R = 11,8 %

Die zentrosymmetrische Verbindung **61** entspricht der in Abbildung 3-48 postulierten Zwischenstufe bei der Bildung von **58**, einem dinuklearen Titan(III)komplex, in dem die Cp-Liganden, die aus den vormaligen Fulvenliganden hervorgegangen sind, durch $\eta^1:\eta^5$ -Koordination zwei Titanatome verbrücken. Formal hat eine Wanderung der Wasserstoffatome von C4 nach C6 stattgefunden. Die Bildung von **58** ist nun durch Drehung

der einen Molekülhälfte von **61**, Ausbildung einer Bindung zwischen C4 und C4' und den Einbau eines Moleküls N₂ beziehungsweise H₂ möglich.

Da in dem Experiment unter Argonatmosphäre kein N₂ zur Verfügung stand und das gebildete H₂ vermutlich durch das Erhitzen aus der Lösung vertrieben wurde, war dieser Weg allerdings hier nicht möglich. Stattdessen bildete sich nach der Knüpfung der C–C-Bindung der in Abbildung 3-50 gezeigte Komplex **63**.

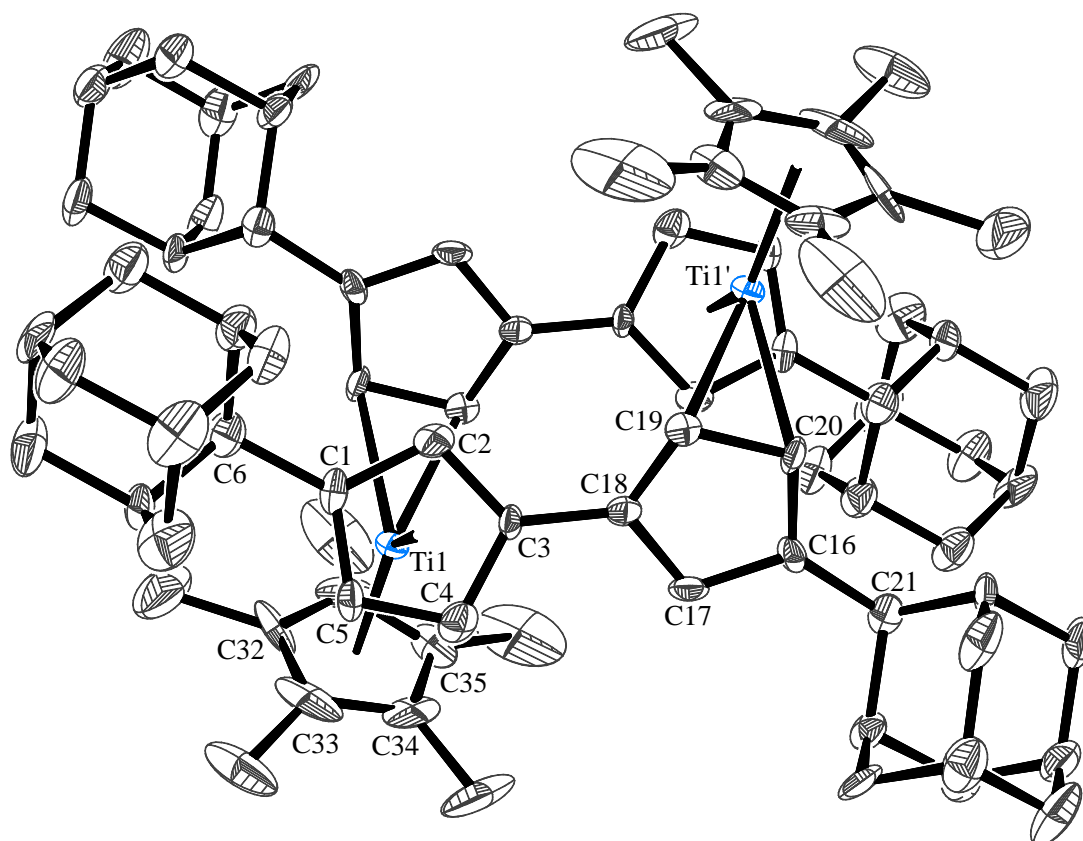


Abbildung 3-50 Molekülstruktur von **63** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). R = 19,5 %

Dieser ebenfalls binukleare Titan(III)komplex enthält zwei verbrückende Fulvaleneinheiten die jeweils $\eta^5:\eta^2$ -artig koordinieren. Über den Verbleib der beiden formal abgespaltenen Cp*Ti-Einheiten kann keine Aussage getroffen werden. Eine spätere Zugabe von N₂ zu dem Produktgemisch führte nicht zu der Bildung von **58**.

Aus Abbildung 3-48 wird ersichtlich, warum die Oxidation der verschiedenfarbigen Lösungen bei der Reaktion von **30** mit H₂ zu gleichen Produkten führt. Durch das Vorliegen von Gleichgewichten ist es nicht möglich, die einzelnen Zwischenstufen abzufangen, da sie in Gegenwart von H₂ ineinander überführt werden können und sich so das thermodynamisch bevorzugte Produkt bilden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass anhand der einzelnen Ergebnisse der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus untermauert wird. In weiteren Untersuchungen sollte es möglich sein, gegebenenfalls durch gezielte Synthese der einzelnen Zwischenstufen den Mechanismus weiter zu verifizieren. Offen bleibt die Frage, warum **1** nicht in gleicher Weise reagiert. Da der einzige Unterschied in der Substitution des Fulvenliganden liegt, kann man von elektronischen Gründen ausgehen, da nach der Protonierung der Fulvenhenkel ein Unterschied im sterischen Anspruch nur noch eine geringe Rolle spielt. Die elektronenreicheren Fulvenliganden **4** als auch **5** neigen offensichtlich stärker zur C–H-Aktivierung und anschließender C–C-Kopplung als das mit Aromaten substituierte Fulven **2**. Möglicherweise sind auch die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen starken NOE-Kontakte ein Hinweis auf die spezielle Situation in **30**. In diesem Fall wären eventuell doch sterische Gründe, verursacht durch den sehr sperrigen Adamantanrest, zu berücksichtigen.

3.6 Kationische Komplexe des Titans

Die Arbeiten zur Kationisierung von Fulvenkomplexen des Titans stellen einen wichtigen Teil dieser Arbeit dar. Als Edukte wurden in den meisten Fällen die niedervalenten Distickstoffkomplexe **1** beziehungsweise **30** gewählt, jedoch wurden auch Versuche mit Benzofulven- und Titan(II)komplexen unternommen. Zur Ionisierung kommen zwei Methoden zum Einsatz, die Einelektronenoxidation mit einem Ferrociniumsalz (Weg **f** in Abbildung 2-30) und die Protonierung mit einem sterisch gehinderten Ammoniumsalz (Weg **c** in Abbildung 2-30), in diesem Fall N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat. Aufgrund der Reaktivität niedervalenter Fulventitankomplexe gegenüber Protonen war davon auszugehen, dass eine Kationisierung unter Erhalt der Fulvenstruktur im Komplex nur durch Umsetzung mit einem Ferrociniumsalz erreicht werden konnte, da ansonsten das exocyclische Fulvenkohlenstoffatom protoniert würde.

3.6.1 Reaktivität gegenüber Anionen in der Gasphase

Die Reaktion der N₂-Komplexe mit Ferrociniumsalzen stellt eine Einelektronenreaktion dar, die nach dem in Abbildung 3-51 gezeigten Muster verlaufen sollte.

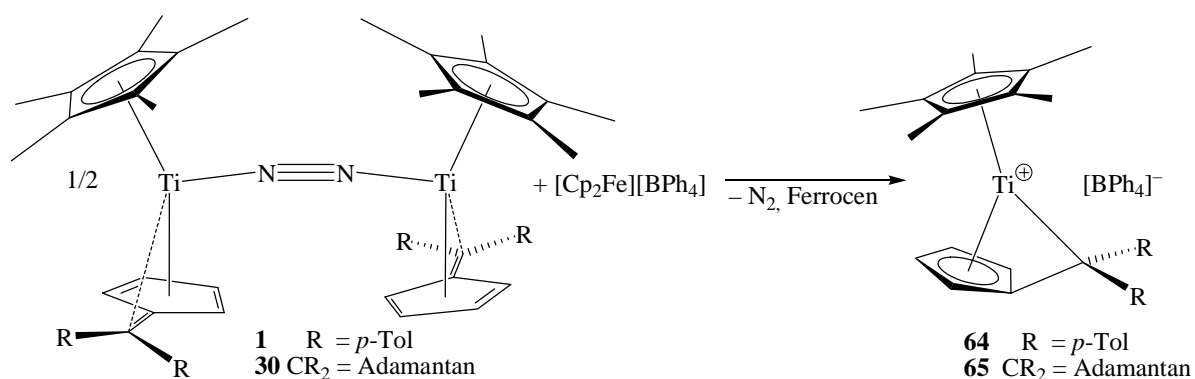


Abbildung 3-51 Reaktion eines N₂-Komplexes mit einem Ferrociniumsalz.

In Kapitel 2.2 ist näher auf die Rolle der Anionen eingegangen worden, und es wurden einige Beispiele für Anionen gezeigt, die besonders hohe Aktivitäten der kationischen Katalysatoren bei der Polymerisation ermöglichen. Die im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Untersuchungen beziehen sich allerdings auf die Darstellung neuer Kationen und so sollte das verwendete Ferrociniumsalz möglichst einfach zugänglich und gut handhabbar sein. Diese Bedingungen erfüllte [Cp₂Fe][B(C₆H₃(CF₃)₂)₄], da die Synthese des Anions recht einfach mit

Hilfe einer Grignard-Reaktion, ausgehend von $\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)$ möglich war. Die Bildung des Ferroceniumsalses erfolgte durch Reaktion von Ferrocen mit Benzochinon und dem aus der Grignard-Reaktion erhaltenen Natriumsalz in HCl-saurer etherischer Lösung. Da das Ferroceniumsals in Diethylether löslich war, erforderte die weitere Aufarbeitung lediglich die Filtration der Etherlösung und das Ausfällen des Salzes durch Zugabe von *n*-Hexan, wodurch das Produkt in guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden konnte.

Während meiner Arbeiten auf diesem Gebiet veröffentlichten *Teuben et al.* ihre Ergebnisse zu dem Reaktionsverhalten des Dekamethyltitanocenkations (**22**) gegenüber fluorierten Aromaten beziehungsweise α,α,α -Trifluortoluol und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$.^[67] Hierin beschreiben sie die C–F-Aktivierung durch das Dekamethyltitanocenkation (**22**) in α,α,α -Trifluortoluol und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ und die damit verbundene Zersetzung der Produkte zu unter anderem Cp^*TiF_2 , welches NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Zur Analyse der von uns erzeugten Kationen bedienen wir uns der ESI-Massenspektrometrie, die eine besonders schonende Methode zur Überführung von Ionen in die Gasphase ist (siehe Kapitel 2.3). Wie in Abbildung 3-52 zu sehen ist, konnten wir bei Verwendung von $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ als Gegenion nur Zersetzungsprodukte detektieren und nicht das gewünschte Kation des abgebildeten Fulvenkomplexkations **65** bei $m/z = 381$.

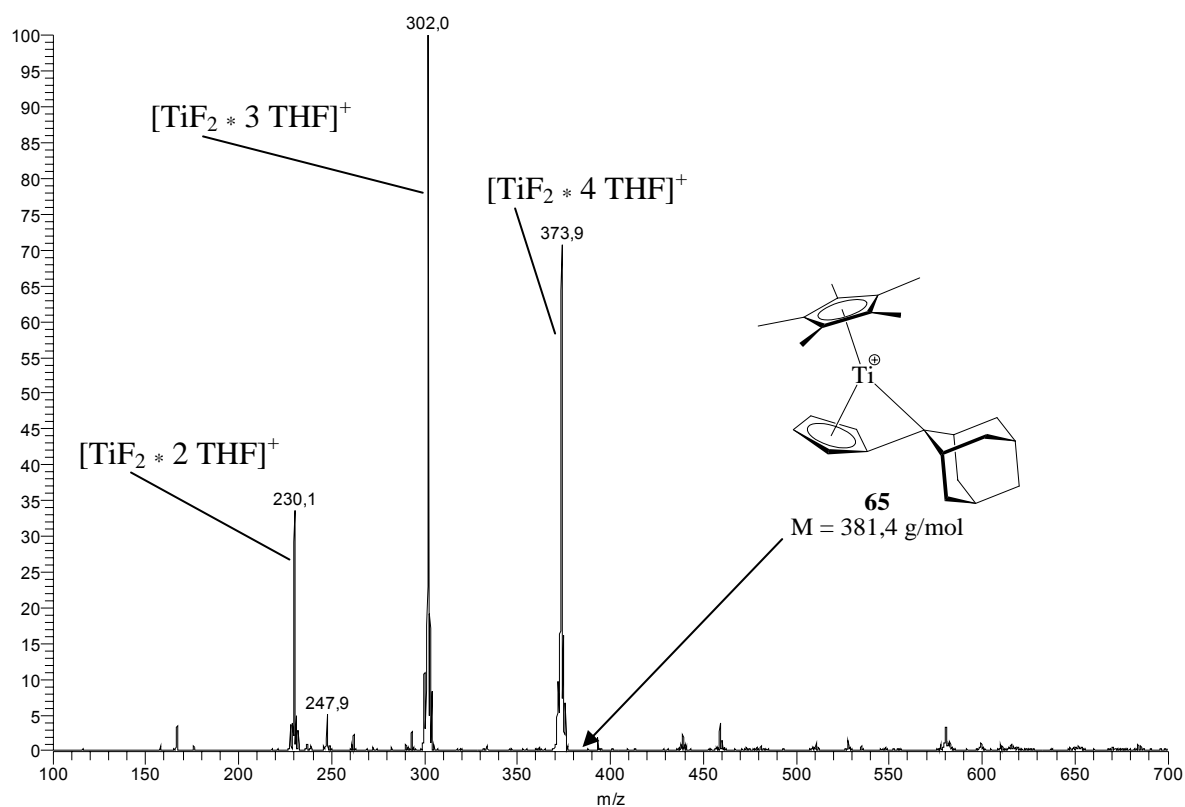


Abbildung 3-52 ESI-Massenspektrum einer THF-Lösung der Produkte einer Umsetzung von **30** mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$. **65** stellt das erwartete Produkt dar.

Das Signal bei $m/z = 374$ konnte dem Komplex $[\text{TiF}_2 * 4 \text{ THF}]^+$ zugeordnet werden. Es wurde nachgewiesen, dass die Signale bei $m/z = 302$ und 230 aus dem Signal bei $m/z = 374$ durch Kollision mit einem Inertgas erzeugt werden können. Die jeweils auftretende Massendifferenz von 72 u entspricht dem Verlust von einem THF-Molekül. Wird das Signal bei $m/z = 230$, dessen Isotopenmuster mit dem für $[\text{TiF}_2 * 2 \text{ THF}]^+$ berechneten übereinstimmt, isoliert, so treten ebenfalls Signale bei $m/z = 302$ und 374 auf, die wiederum einer Anlagerung von ein beziehungsweise zwei Molekülen THF entsprechen.

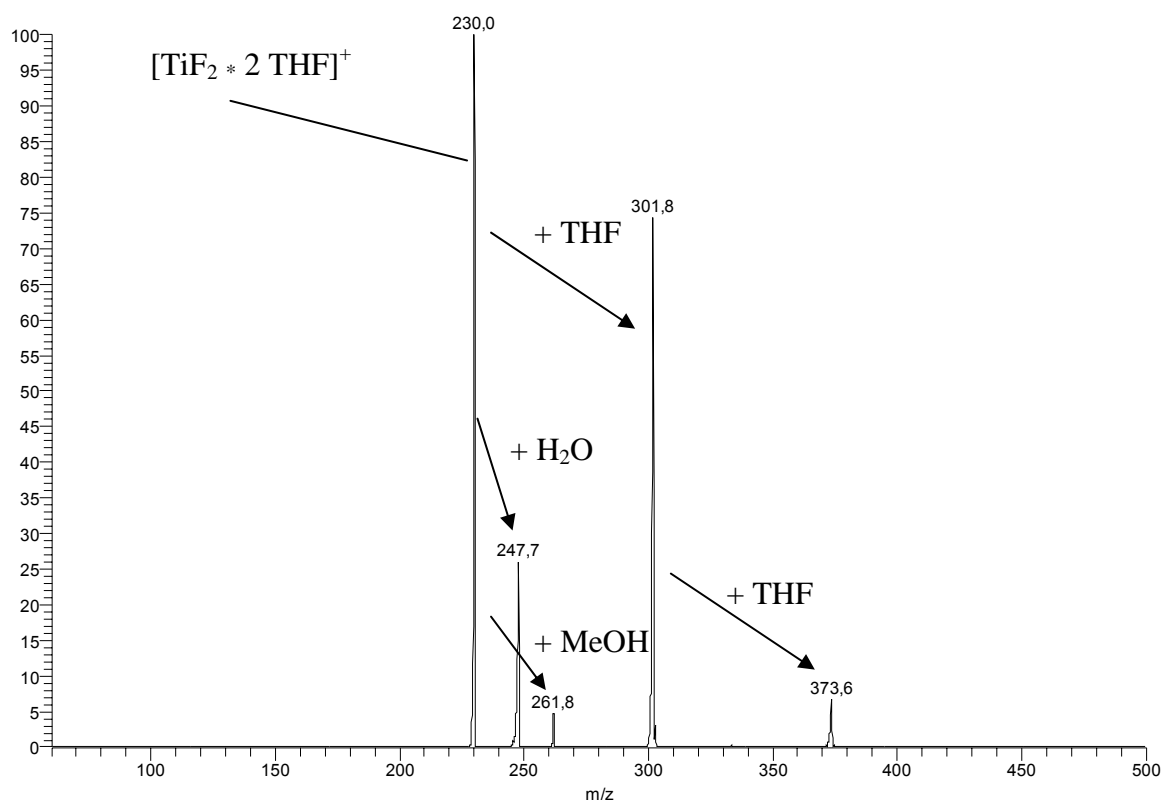


Abbildung 3-53 ESI-Massenspektrum (MS-MS, isoliert: $m/z = 230$, Kollisionsenergie = 0) der Anlagerung von verschiedenen Lösungsmittelmolekülen in der Ionenfalle.

Die Signale bei $m/z = 248$ und 261 werden durch Anlagerung von H_2O beziehungsweise MeOH erzeugt. Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich um Spuren von im Gerät unvermeidbar vorhandenen Verunreinigungen. Dies entspricht nicht der Zielsetzung, zeigt jedoch die Empfindlichkeit der Detektionsmethode und gibt Hinweise auf das Reaktionsverhalten der zu untersuchenden Spezies.

Wird die isolierte Spezies bei $m/z = 230$ einer Kollisionsenergie von 30 (siehe Kapitel 2.3) ausgesetzt, so ist der Verlust eines weiteren THF-Moleküls zu beobachten (Abbildung 3-54).

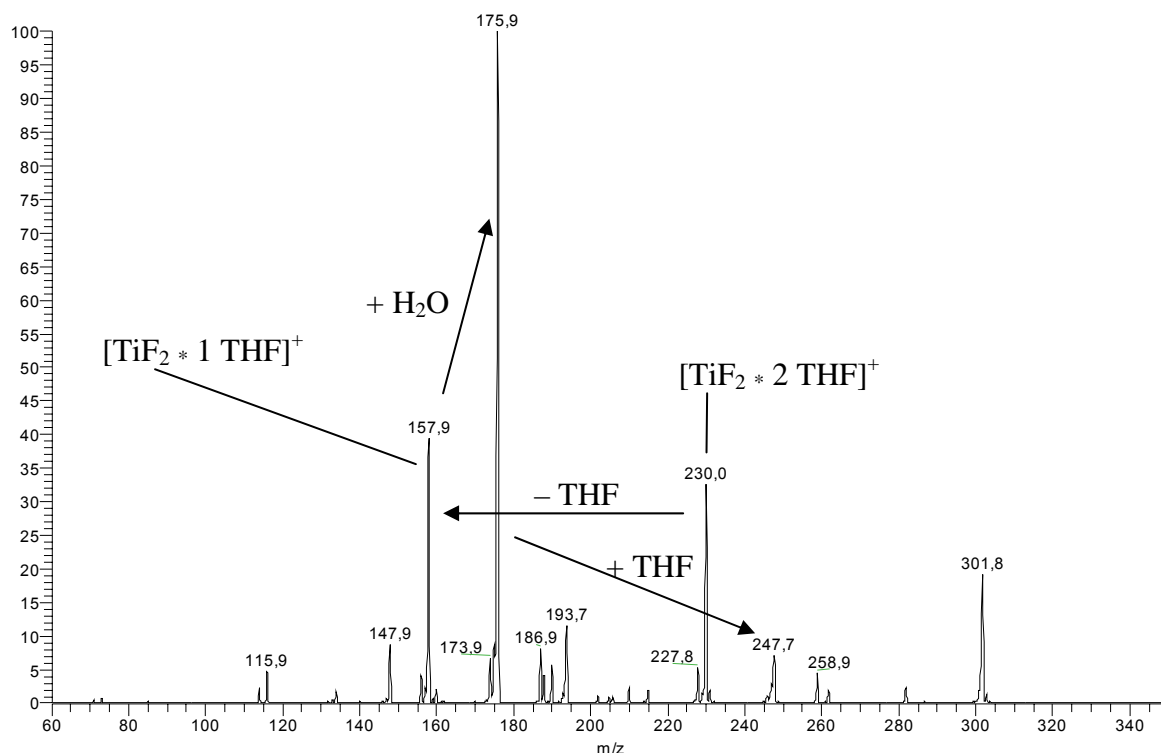


Abbildung 3-54 ESI-Massenspektrum (MS-MS, isoliert: $m/z = 230$, Kollisionsenergie = 30).

Das stärkste Signal entsteht durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Spezies bei $m/z = 158$. Der Nachweis von lösungsmittelfreiem $[\text{TiF}_2]^+$ gelingt allerdings auch bei weiterer Erhöhung der Kollisionsenergie nicht.

In Diethylether als Lösungsmittel kann ein anderes Zersetzungsprodukt detektiert werden. Das Produktspektrum der Umsetzung von **1** mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ in Toluol zeigt ein Signal bei $m/z = 461$ nicht jedoch bei $m/z = 441$, der Masse des in Abbildung 3-51 gezeigten erwarteten Produkts **64**. Wird das Signal bei $m/z = 461$ jedoch isoliert und einer Kollisionsenergie von 31 ausgesetzt, so entsteht ein starkes Signal bei $m/z = 441$ (Abbildung 3-55).

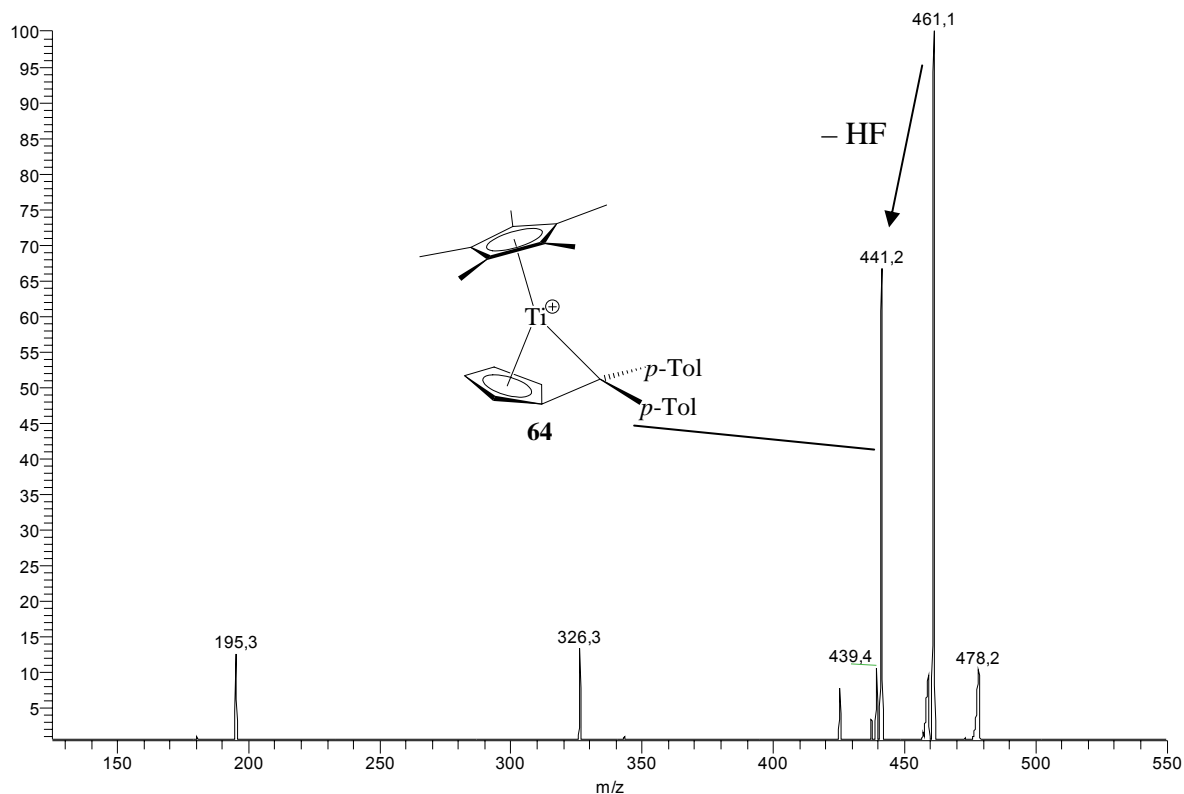


Abbildung 3-55 ESI-Massenspektrum (MS-MS, isoliert: $m/z = 461$, Kollisionsenergie = 31) einer Lösung von **[64]** $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ in Diethylether.

Dieser Massenunterschied von 20 u ist zu erklären durch die Abspaltung von HF, welches aus der Reaktion mit dem Anion stammt. Bei einer Kollisionsenergie von 40 verschwindet das Signal bei $m/z = 461$ vollständig und $m/z = 441$ wird stärkstes Signal.

Diese Messungen belegen mit den Mitteln der ESI-Massenspektrometrie die oben erwähnten Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe *Teuben*. Für die Darstellung kationischer Titanfulvenkomplexe hat das zur Folge, dass auf andere Ferrociniumsalze zurückgegriffen werden muss. Da C–F-Bindungen an aromatischen Kohlenstoffatomen durch die verwendeten Kationen nicht aktiviert werden konnten, wurde im Folgenden $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sowie das nicht fluorierte $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ verwendet. Die Synthesen dieser beiden Salze sind ebenfalls recht einfach, jedoch hat $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ den Nachteil, dass es sich bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit zersetzt und daher bei tiefen Temperaturen gelagert werden muss, während es bei Produkten mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Anion nicht gelang, sie als kristallinen Feststoff zu erhalten.

3.6.2 Reaktionen der Kationen in der Gasphase

Die durch Einelektronenoxidation erzeugten kationischen Komplexe sind nicht nur koordinativ, sondern auch elektronisch ungesättigt. So ist es nicht verwunderlich, dass sie eine hohe Reaktivität aufweisen. Dies äußert sich, wie im vorangegangenen Kapitel gesehen, in Zersetzungsreaktionen mit dem Anion, Reaktionen mit dem verwendeten Lösungsmittel sowie mit Spuren von Verunreinigungen, die sich trotz größter Sorgfalt nicht aus dem Gerät entfernen ließen.

Ein für die ESI-Massenspektrometrie sehr gut geeignetes und viel verwendetes Lösungsmittel ist Dichlormethan und so können immer wieder Signale für chlorierte Spezies gefunden werden, wie in Abbildung 3-56 zu sehen ist.

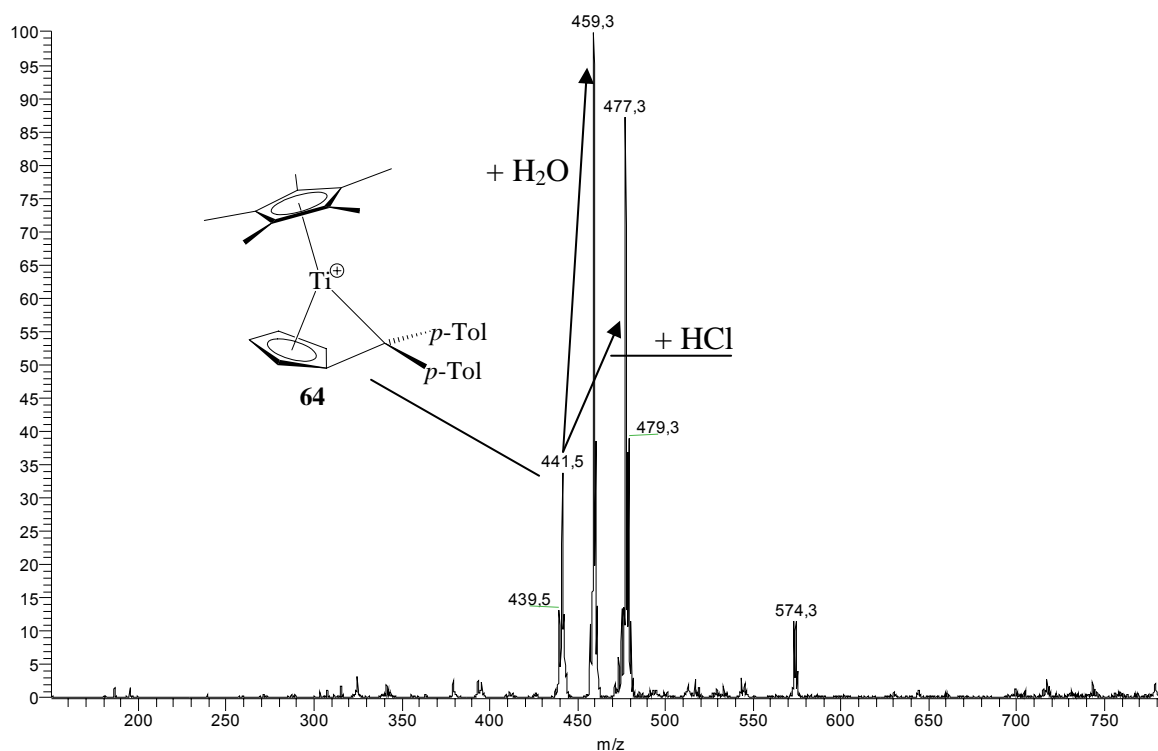


Abbildung 3-56 ESI-Massenspektrum einer Lösung von **64** in THF. Reaktion mit Lösungsmittelresten im Gerät.

Neben dem Signal für das Kation **64** findet sich bei $m/z = 477$ ein Signal mit dem typischen Isotopenmuster für eine chlorhaltige Titanocenspezies. Die Massendifferenz von 36 u ist formal durch eine Anlagerung von HCl zu erklären, für das als Quelle Dichlormethan zur Verfügung steht. Bei Verwendung von Dichlormethan statt THF als Lösungsmittel wird das Signal bei $m/z = 477$ stärkstes Signal und das Signal bei $m/z = 441$ verschwindet fast vollständig (Abbildung 3-57).

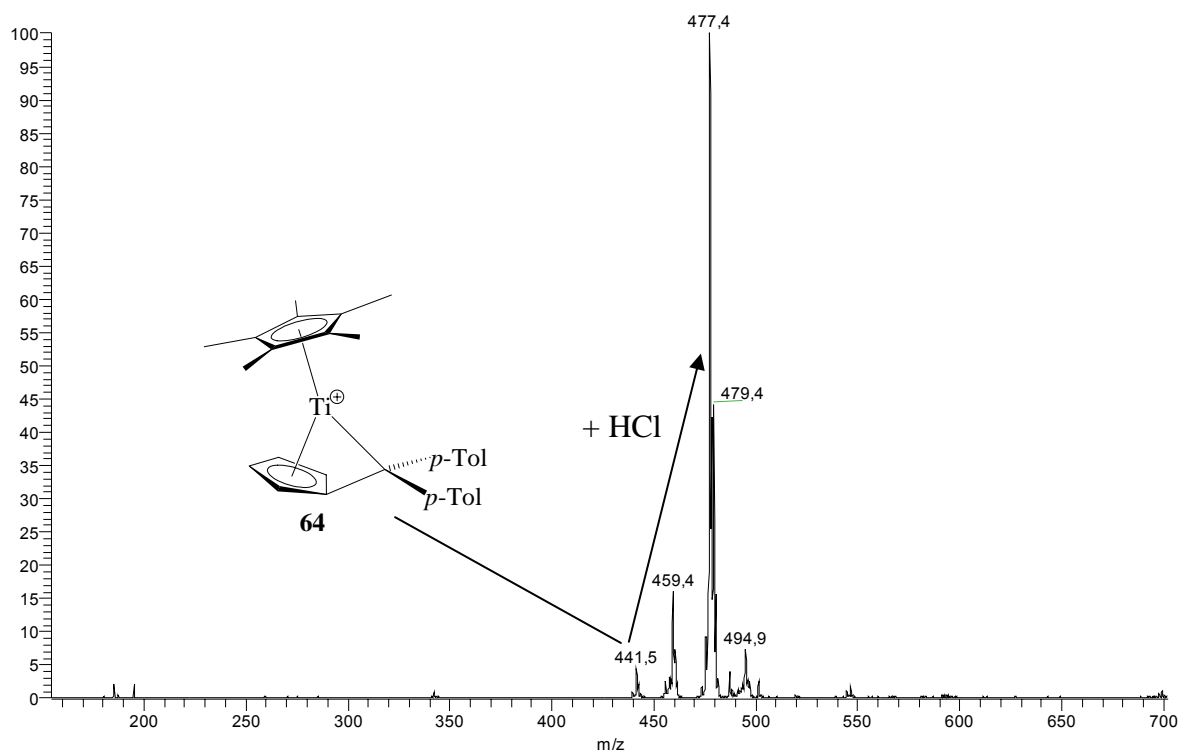


Abbildung 3-57 ESI-Massenspektrum einer Lösung von **64** in Dichlormethan.

In beiden Spektren ist das Signal für eine Anlagerung von Wasser bei $m/z = 459$ zu finden. Durch Isolierung in der Ionenfalle und Kollision mit dem Inertgas kann in allen beobachteten Fällen diese Anlagerung wieder rückgängig gemacht werden und das Signal für das jeweilige Kation erzeugt werden. Dies gilt auch für die Anlagerung von HCl, wie in Abbildung 3-58 eindrucksvoll zu erkennen ist.

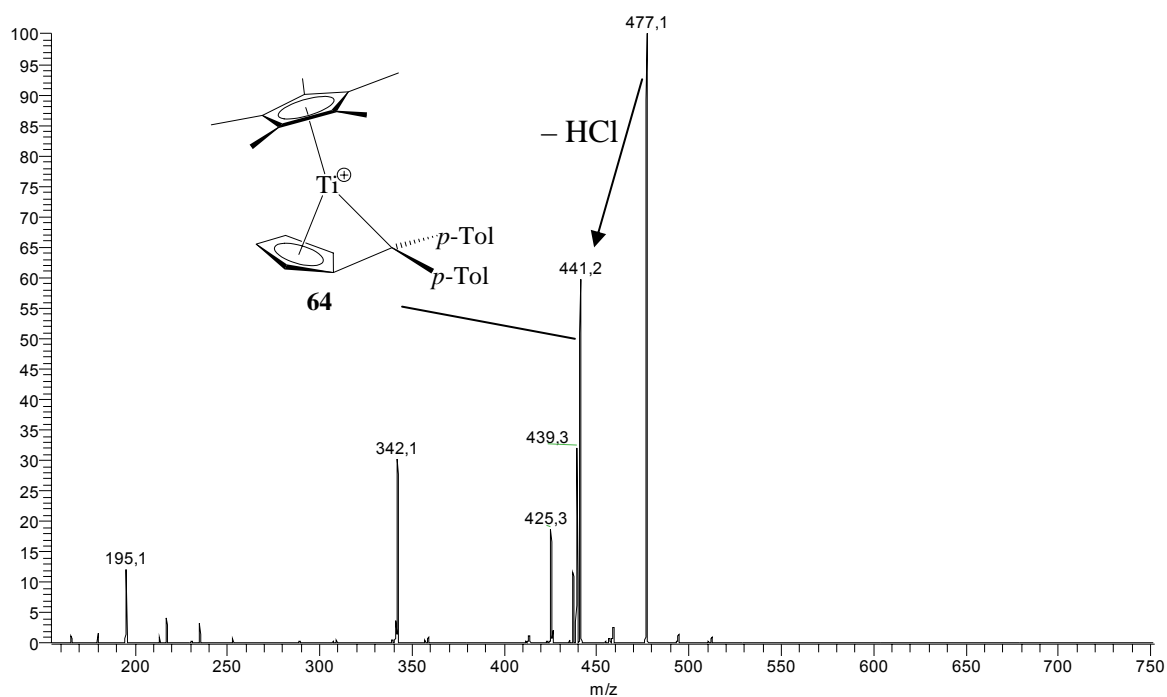


Abbildung 3-58 ESI-Massenspektrum (MS-MS, isoliert: $m/z = 477$, Kollisionsenergie = 37) einer Lösung von **64** in THF nach Reaktion mit Lösungsmittelresten im Gerät.

Interessant ist, dass in Abbildung 3-58 kein Signal für ein Kation-THF-Addukt gefunden werden kann, obwohl THF als Lösungsmittel in ausreichender Menge zur Verfügung stehen sollte. Da THF hervorragende Elektronendonoreigenschaften besitzt, koordiniert es leicht an Übergangsmetallzentren, die einen Elektronenmangel aufweisen. Unter gleichen Bedingungen ist entsprechend für Komplex **65** ein THF-Addukt nachzuweisen und in Abbildung 3-59 bei $m/z = 453$ zu erkennen. Die Spezies mit den stärksten Signalen werden allerdings auch hier wieder durch einfache und zweifache Anlagerung von Wasser gebildet, eine Reaktion mit Dichlormethan konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden.

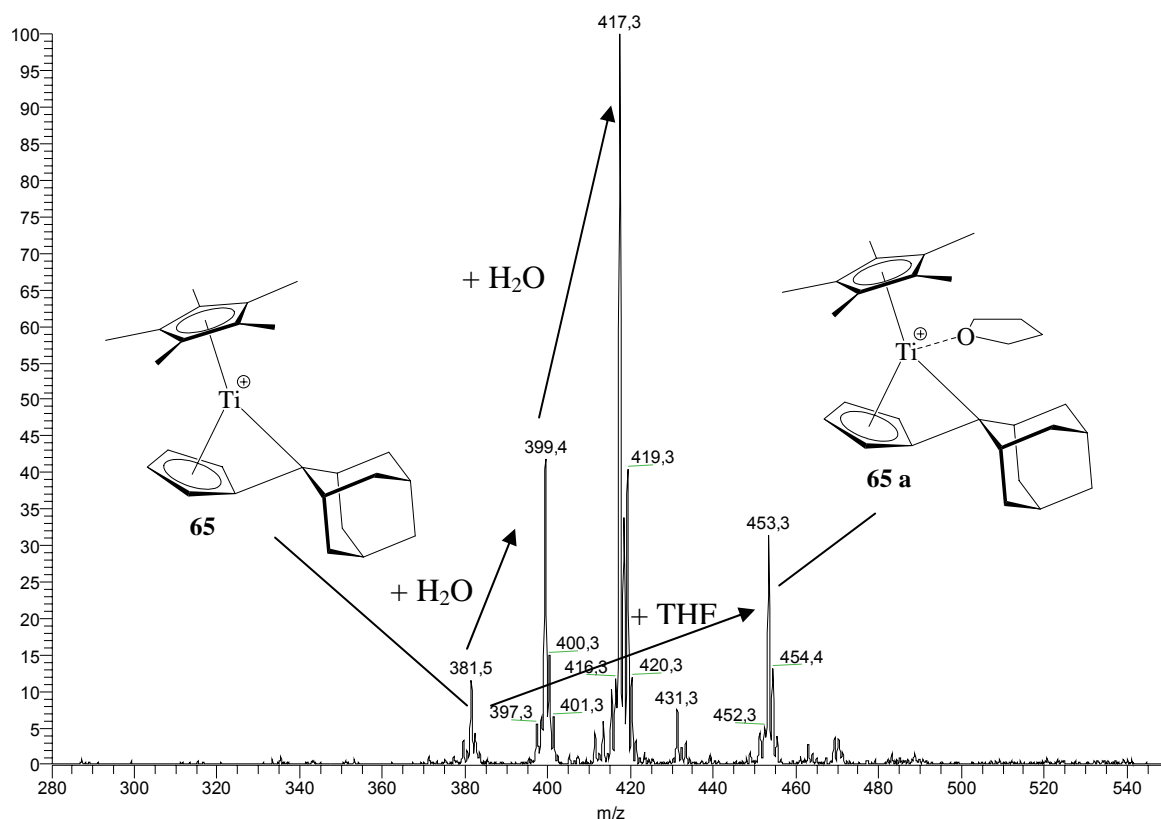


Abbildung 3-59 ESI-Massenspektrum einer Lösung von **65** in THF

In Abbildung 3-60 ist ein Effekt zu erkennen, der Aufschluss über sterische Gegebenheiten in den kationischen Cp*Ti-Komplexen gibt. Gezeigt ist ein Kollisionsspektrum, in dem die Spezies bei $m/z = 441$ isoliert und einer Kollisionsenergie von 28 ausgesetzt wurde.

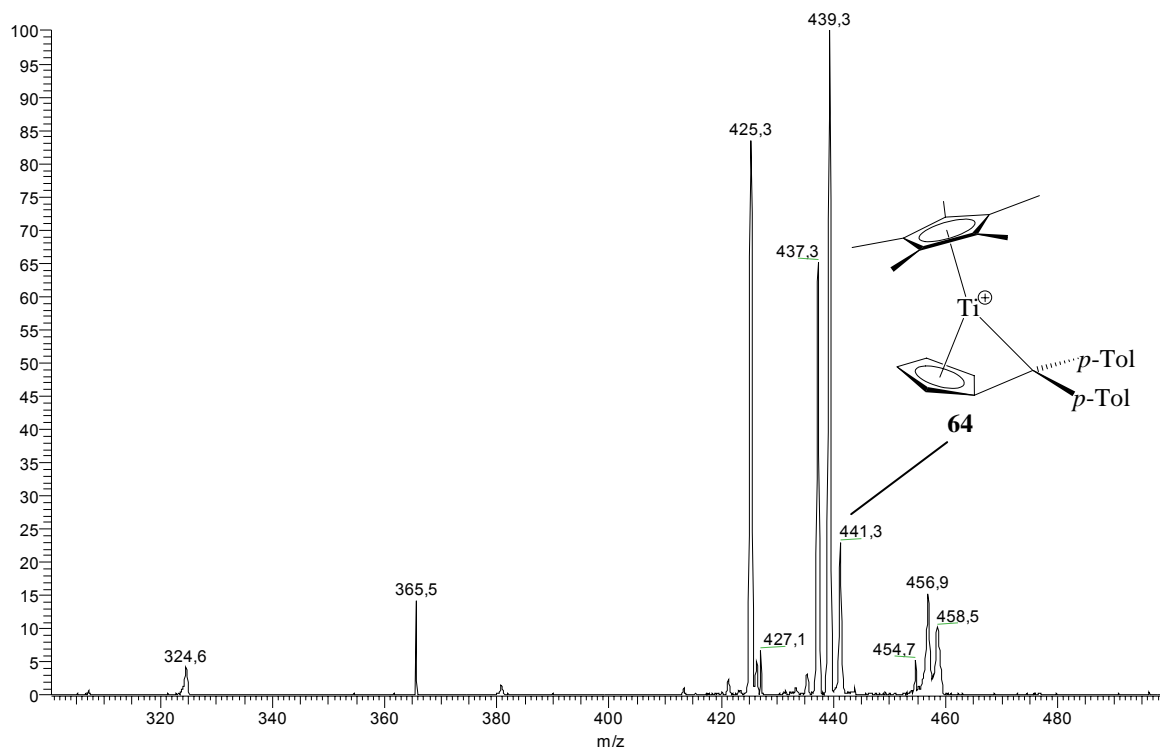


Abbildung 3-60 ESI-Massenspektrum (MS-MS, isoliert: $m/z = 459$, Kollisionsenergie = 30, daraus isoliert: $m/z = 441$, Kollisionsenergie = 28) einer Lösung von **64** in THF.

Zu erkennen sind Fragmente im Abstand von zwei, vier und sechs u zu $m/z = 441$. Da es sich um einen Cp*-Komplex handelt, kann man davon ausgehen, dass diese Massendifferenzen einer Abspaltung von H_2 aus dem Cp*-Liganden zuzuordnen sind. Auf diese Weise würden sich so genannte Mehrfach-tuck-in-Komplexe bilden.^[91] Wie sich die Spezies bei $m/z = 439$ gebildet haben könnte, wird deutlich durch Ergebnisse, die *Bouwkamp* an Hand des basenfreien Dekamethyltitanocenkations gewonnen hat. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass in dem Molekül ein normal η^5 -gebundener Cp*-Ligand vorliegt und ein weiterer mit zwei agostischen C-H...Ti Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten Methylgruppen und dem Metall (Abbildung 2-32 in Kapitel 2.2).

Es ist wahrscheinlich, dass in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kationen im basenfreien Zustand ähnliche Bedingungen zur koordinativen und elektronischen Absättigung des Metallzentrums herrschen und die so aktivierten Wasserstoffatome besonders leicht abgespalten werden können. Um diese Vermutung zu belegen wurden Rechnungen durchgeführt deren Ergebnisse in Abbildung 3-61 und Tabelle 3-09 wiedergegeben sind. Zur Verringerung des Rechenaufwands wurde das System leicht modifiziert und die beiden *para*-Tolylreste am Henkelkohlenstoffatom des Fulvenliganden durch zwei Methylgruppen ersetzt.

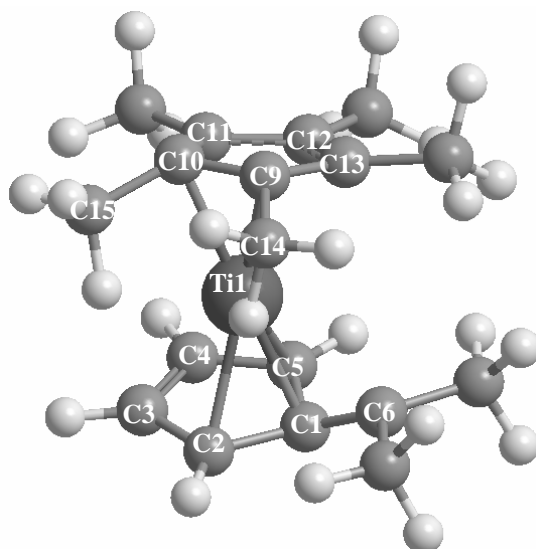


Abbildung 3-61 Darstellung der berechneten Struktur eines kationischen Fulvenkomplexes mit zwei agostischen Wechselwirkungen (Ti1–H14 und Ti1–H15) (**66-2**).

Berechnet wurden die Energiezustände eines kationischen Cp*-Titanfulvenkomplexes ohne Wechselwirkung des kationischen Metallzentrums mit Wasserstoffatomen des Cp*-Liganden (**66-0**) sowie mit einfacher (**66-1**) und zweifacher (**66-2**) Wechselwirkung. Die H–Ti-Bindungslängen wurden auf 2,160 Å festgelegt und die Rechnungen¹⁰ auf dichtefunktionalem Niveau mit dem B3LYP-Funktional^[129] und dem Basissatz 6-31G*^[130] durchgeführt. In Tabelle 3-09 sind ausgewählte Bindungsparameter wiedergegeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte des basenfreien Dekamethyltitanocenkations, erhalten aus der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls, ebenfalls mit aufgeführt.

Tabelle 3-09 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] eines kationischen Titanfulvenkomplexes ohne sowie mit einfacher und zweifacher Wechselwirkung des Metallzentrums mit Methylgruppen des Cp*-Liganden. Zum Vergleich die Werte des Dekamethyltitanocenkations (**22**).^[68] Die Bezifferung richtet sich nach Abbildung 3-61.

	66-0	66-1	66-2	[Cp* ₂ Ti] ⁺ (22)
Ti1–Ct1	1,969	1,957	1,950	1,9796(14)
Ti1–Ct2	2,008	1,994	1,992	1,9596(14)
Ti1–C1	2,118	2,137	2,157	-
Ti1–C2	2,230	2,243	2,248	-
Ti1–C3	2,437	2,431	2,433	-
Ti1–C4	2,482	2,440	2,417	-
Ti1–C5	2,285	2,256	2,259	-
Ti1–C6	2,241	2,402	2,548	-
Ti1–C9	2,296	2,150	2,181	2,159(3)
Ti1–C10	2,327	2,288	2,187	2,167(3)
Ti1–C11	2,376	2,448	2,381	2,352(3)
Ti1–C12	2,388	2,468	2,496	2,471(3)

¹⁰ GAUSSIAN 98^[128]

Ti1–C13	2,357	2,319	2,411	2,353(3)
Ti1–H14	(3,574)	2,160	2,160	2,16(3)
Ti1–H15	(3,590)	(3,484)	2,160	2,20(3)
C1–C6	1,443	1,430	1,415	-
C14–H14	1,095	1,143	1,137	1,11(3)
C14–H14'	1,098	1,092	1,093	1,04(3)
C14–H14''	1,094	1,092	1,090	0,92(3)
C15–H15	1,095	1,095	1,135	1,06(4)
C15–H15'	1,093	1,093	1,091	1,01(4)
C15–H15''	1,098	1,097	1,093	0,98(4)
C9–C14	1,508	1,495	1,494	1,502(5)
C10–C15	1,506	1,506	1,493	1,486(5)
C9–C10	1,436	1,443	1,440	1,434(4)
Ct1–Ti1–Ct2	145,9	146,8	146,1	151,00(6)
Ct2–C9–C14	175,4	156,2	154,8	
	(4,6)	(23,8)*	(25,2)*	24,9(3)*
Ct2–C10–C15	176,3	176,6	154,4	
	(3,7)	(3,4)*	(25,6)*	23,6(3)*
Ct1–C1–C6	141,2	146,6	151,9	-
	(38,8)	(33,4)	(28,1)	

* Winkel Θ zwischen der Ebene des Fünfrings und der entsprechenden C–C-Bindung (vergleiche auch Abbildung 3-05).

Die Übereinstimmungen der Rechnungen mit den im Festkörper gefundenen Werten sind gut. So ist wie bei **22** eine Abwinkelung des Fünfrings aufgrund der ausgebildeten Ti–H-Wechselwirkungen zu erkennen. Abzulesen ist dies an der Verkürzung der Abstände Ti1–C9 und Ti1–C10 sowie einer Aufweitung von Ti1–C12 verglichen mit dem Grundzustand. Die Winkel der C–C-Bindungen zu Methylgruppen, die an der Wechselwirkung beteiligt sind, und der Ebene des Fünfrings liegen mit ca. 25° ebenfalls in guter Übereinstimmung. Die kleineren Ct–Ti–Ct-Winkel in den berechneten Strukturen sind auf die Unterschiede zwischen Cp*- und Fulvenliganden zurück zu führen. In der Reihe **66-0**<**66-1**<**66-2** wird die Bindungslänge zum Henkelkohlenstoffatom des Fulvens immer größer, da dem Titanatom durch die zunehmenden Wechselwirkungen mehr Elektronen zur Verfügung stehen.

Bei den berechneten Energien weist **66-0** den geringsten Wert auf, so dass die um 3,86 kcal/mol (**66-1**) und 10,35 kcal/mol (**66-2**) höheren Werte darauf hindeuten, dass diese beiden Spezies lediglich lokale Energieminima darstellen. Bemerkenswerterweise hat *Bouwkamp* für den Verlust der Wechselwirkungen ebenfalls einen geringen Energiegewinn von 2,42 kcal/mol berechnet.^[68] Die Unterschiede sind jedoch so gering, dass die Situation durch sterische Einflüsse von Substituenten am Fulven umgekehrt werden könnte.

Insbesondere die Ti1–C6-Bindung in **66-0** ist mit 2,241 Å so kurz, dass bei Verwendung von *para*-Tolyl- oder Adamantylsubstituenten am Fulven mit sterischer Abstoßung durch die Methylgruppen des Cp*-Liganden zu rechnen ist. Generell lässt sich sagen, dass alle drei gezeigten Strukturen realistische Möglichkeiten für die Gegebenheiten in basenfreien Titanfulvenkomplekkationen beschreiben.

Die durch H₂-Abspaltung gebildeten Spezies können wiederum Wasser anlagern, was an dem Signalmuster von $m/z = 454$ bis 458 in Abbildung 3-60 zu erkennen ist. Obwohl hier jeweils ein Molekül Wasser angelagert wird, beträgt der Abstand zwischen den entsprechenden Signalen nur 17 statt 18 u wie es zu erwarten wäre. Außerdem ist zu erkennen, dass die linke Flanke der Adduktionssignale langsam ansteigt. Diese Phänomene werden „negativer Massenshift“ und „leading“ genannt und treten nur bei dem verwendeten Quadrupol-Ionenfallen-Analysator auf. Die Ursache dieser Phänomene ist die hohe Instabilität der entsprechenden Ionen. Schon vor dem eigentlichen Massenscan werden die Ionen leicht angeregt. Diese Anregungsenergie reicht aus, dass sie während des Scanvorgangs zerfallen. Sie werden entsprechend vor ihrer eigentlichen Resonanzfrequenz detektiert und weisen besonders breite Signale mit langsam ansteigender Flanke auf.^[131]

3.6.3 Kationische Fulvenkomplexe

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir gesehen, dass kationische Fulvenkomplexe eine hohe Reaktivität aufweisen, die sich in Reaktionen mit dem Anion beziehungsweise mit Lösungsmittelmolekülen äußert. Dies liegt nicht zuletzt daran, dass am Titanatom des Kations eine freie Koordinationsstelle vorliegt, an der Donormoleküle wie THF Platz finden.

Die umfassende strukturelle Charakterisierung eines solchen Kations gelang am Beispiel von Verbindung **65 a**. Es handelt sich hierbei um das Produkt der Umsetzung von **30** mit [Cp₂Fe][BPh₄] in THF. Durch Übersichten mit Cyclohexan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form orangefarbener Blöcke erhalten werden. Anfängliche Probleme durch geringe Streustärke bei der Messung wurden durch ein Heraufsetzen der Messtemperatur von 100 K auf 200 K behoben. Die Ursache mag eine Beschädigung des Kristallgitters aufgrund eines temperaturbedingten Phasenübergangs gewesen sein.

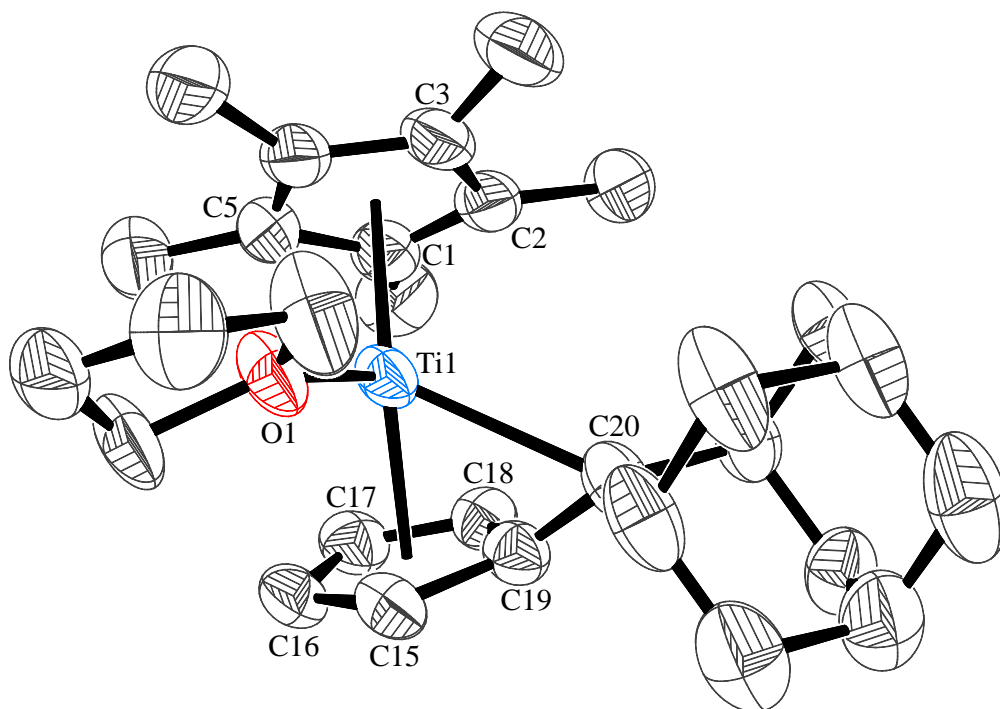


Abbildung 3-62 Molekülstruktur von **65 a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur Kation, ohne H-Atome). R = 5,9 % Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 1,988(3), Ti1–Ct2 2,096(3), Ti1–C19 2,181(3), Ti1–C18 2,264(3), Ti1–C15 2,306(3), Ti1–C16 2,448(2) Ti1–C17 2,414(3), Ti1–C20 2,564(3), Ti1–O1 2,138(2), C19–C20 1,422(4), C19–C18 1,439(4), C19–C15 1,446(4), C15–C16 1,399(4), C16–C17 1,400(5), C17–C18 1,405(4), Ct1–Ti1–Ct2 136,04(3), Ct1–C19–C20 152,45(4), Ct1–Ti1–O1 108,74(3), Ct2–Ti1–O1 110,54(3), C20–Ti1–O1 100,03(5), Ct1–C19–C20–Ti1 –1,97(3). Ct1 = Schwerpunkt C15–C19, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und weist eine tetraedrische Koordinationssphäre um das Titan auf, in der THF die freie, vierte Koordinationsstelle eingenommen hat. Die Bindungslängen und -winkel liegen in dem für Titanfulvenkomplexe üblichen Bereich. Das Anion zeigt bei einem minimalen Ti–B-Abstand von 6,921(3) Å keinerlei koordinative Wechselwirkungen mit dem Kation und weist keine strukturellen Besonderheiten auf.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Bindungsverhältnisse wurde der entsprechende chlorierte Komplex synthetisiert, um Unterschiede zwischen neutraler und kationischer Spezies zu erkennen. Die Synthese erfolgte gemäß der in Abbildung 3-01 gezeigten Reaktionsgleichung.

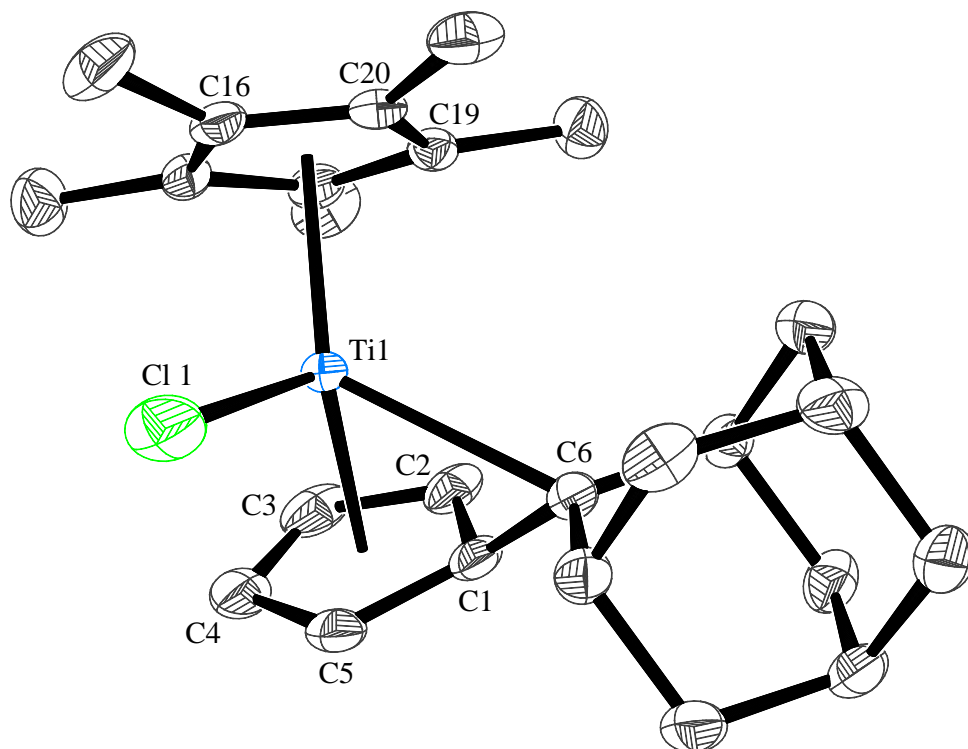


Abbildung 3-63 Molekülstruktur von **67** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). $R = 2,9\%$
 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 1,988(4), Ti1–Ct2 2,082(4), Ti1–Cl 1 2,186(4), Ti1–C2 2,283(5), Ti1–C5 2,314(4), Ti1–C6 2,547(4), Ti1–Cl 1 2,364(6), C1–C6 1,431(4), C1–C2 1,458(4), C1–C5 1,440(4), C2–C3 1,403(4), C4–C5 1,4125(4), C3–C4 1,402(5), Ct1–Ti1–Ct2 137,14(1), Ct1–C1–C6 151,06(18), Ct1–Ti1–Cl 1 108,96(2), Ct2–Ti1–Cl 1 109,42(2), C6–Ti1–Cl 1 98,33(4), Ct1–C1–C6–Ti1 $-1,18(30)$. Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20.

Die Verbindung **67** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In Tabelle 3-10 sind die entsprechenden Strukturparameter einander gegenüber gestellt.

Tabelle 3-10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **65 a** und **67**. Die Bezeichnung der einzelnen Atome folgt Abbildung 3-63, für **65 a** sind die entsprechenden Werte eingesetzt.

	65 a	67		65 a	67
Ti1–Ct1	1,988(3)	1,988(4)	C4–C5	1,399(4)	1,412(4)
Ti1–Ct2	2,096(3)	2,082(4)	C3–C4	1,400(5)	1,402(5)
Ti1–Cl 1	2,181(3)	2,186(4)	Ct1–Ti1–Ct2	136,04(3)	137,14(1)
Ti1–C2	2,264(3)	2,283(5)	Ct1–C1–C6	152,45(4)	151,06(18)
Ti1–C5	2,306(3)	2,314(4)	Ct1–Ti1–O1	108,74(3)	
Ti1–C6	2,564(3)	2,547(4)	Ct1–Ti1–Cl 1		108,96(2)
Ti1–O1	2,138(2)		Ct2–Ti1–O1	110,54(3)	
Ti1–Cl 1		2,364(6)	Ct2–Ti1–Cl 1		109,42(2)
C1–C6	1,422(4)	1,431(4)	C6–Ti1–O1	100,03(5)	
C1–C2	1,439(4)	1,458(4)	C6–Ti1–Cl 1		98,33(4)
C1–C5	1,446(4)	1,440(4)	Ct1–C1–C6–Ti1	$-1,97(3)$	$-1,18(30)$
C2–C3	1,405(4)	1,403(4)			

Es ist zu erkennen, dass die Parameter beider Strukturen sehr ähnlich sind. Die Abweichungen der einzelnen Werte sind klein, und an keiner Stelle kann ein signifikanter Unterschied gefunden werden.

Die Bindungslängen vom Titan zum exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden sind für Ti–C_{sp³}-Bindungen sehr lang, liegen aber noch im oberen, für diese Verbindungsklasse üblichen Bereich. Zurückzuführen ist dies auf den stark olefinischen Charakter der Koordinationsweise des Fulvens am Titan. Dies ist auch zu erkennen an der relativ geringen Abwinklung der Bindung C1–C6 aus der C1–C5-Ringebene, die mit 27,5° in **65 a** den bislang kleinsten Wert annimmt. Die leichte Aufweitung des Winkels Ct1–Ti1–Ct2 bei **67** ist auf den größeren sterischen Anspruch des Chloridatoms zurückzuführen, ebenso wie die Aufweitung des Winkels C6–Ti1–O1 in **65 a** auf den sterischen Anspruch des THF-Moleküls.

Bei Verwendung von **2** als Fulvenliganden konnte *Stroot* für den **67** entsprechenden Komplex mittels NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur eine Rotation des Fulvenliganden um die Ti–Ct-Achse nachweisen. Dies äußert sich im Fehlen diskreter Signale für die Ringprotonen des Fulvens im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur. Erst bei tieferen Temperaturen von ca. 273 K werden vier diskrete Signale sichtbar. Bei höheren Temperaturen koaleszieren die Signale zu einem breiten Signal, das bei weiterer Erhöhung der Temperatur an Schärfe zunimmt. Als Koaleszenztemperatur wurden $T_C = 314 \pm 2$ K ermittelt und eine freie Aktivierungsenergie von $\Delta G_C^\ddagger = 60,6 \pm 0,5$ kJ mol⁻¹ berechnet.^[73] Obwohl die Ti–C-Bindungen für **65 a** und **67** im Festkörper noch länger sind als in dem von *Stroot* untersuchten Fall, kann ein solcher Effekt bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Erst bei einer Temperatur von ca. 100 °C ist ein Koaleszieren der Signale für die Fulvenprotonen in **67** zu erkennen. Vermutlich ist der Grund hierfür der höhere sterische Anspruch des Adamantanrests des Fulvenliganden der eine Drehung um die Ti–Ct-Achse verhindert. Die Signale der vier Protonen am Fulvenfünfring liegen für **65 a** bei 3,18 4,99 6,09 und 6,82 ppm (jeweils m, 1H; 200 MHz, THF-d₈), für **67** liegen die entsprechenden Signale bei 3,08 4,63 5,66 und 6,68 ppm (jeweils m, 1H; 500 MHz, C₆D₆). Beide Komplexe weisen im H,H-COSY-Experiment eine Kopplung zwischen allen Fulvenringprotonen auf wie es für Fulvenkomplexe dieser Art typisch ist. Aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittel sind die Werte der chemischen Verschiebungen nur bedingt miteinander zu vergleichen, da aber für beide Verbindungen ähnliche Signalsätze gefunden wurden, lässt sich auch an Hand der NMR-Messungen kein signifikanter Unterschied feststellen. Weder strukturell noch elektronisch scheint die Koordinationsweise des Fulvenliganden an ein kationisches

Titanzentrum sich von der an ein neutrales Titanatom gleicher Oxidationsstufe zu unterscheiden.

Da es gelungen war, **65 a** strukturell im Festkörper und in Lösung zu charakterisieren, bot sich die Möglichkeit, weitere Aufschlüsse über das Reaktionsverhalten aus ESI-MS-Messungen zu erhalten. Das Spektrum einer THF-Lösung von **65 a** ist in Abbildung 3-64 wiedergegeben.

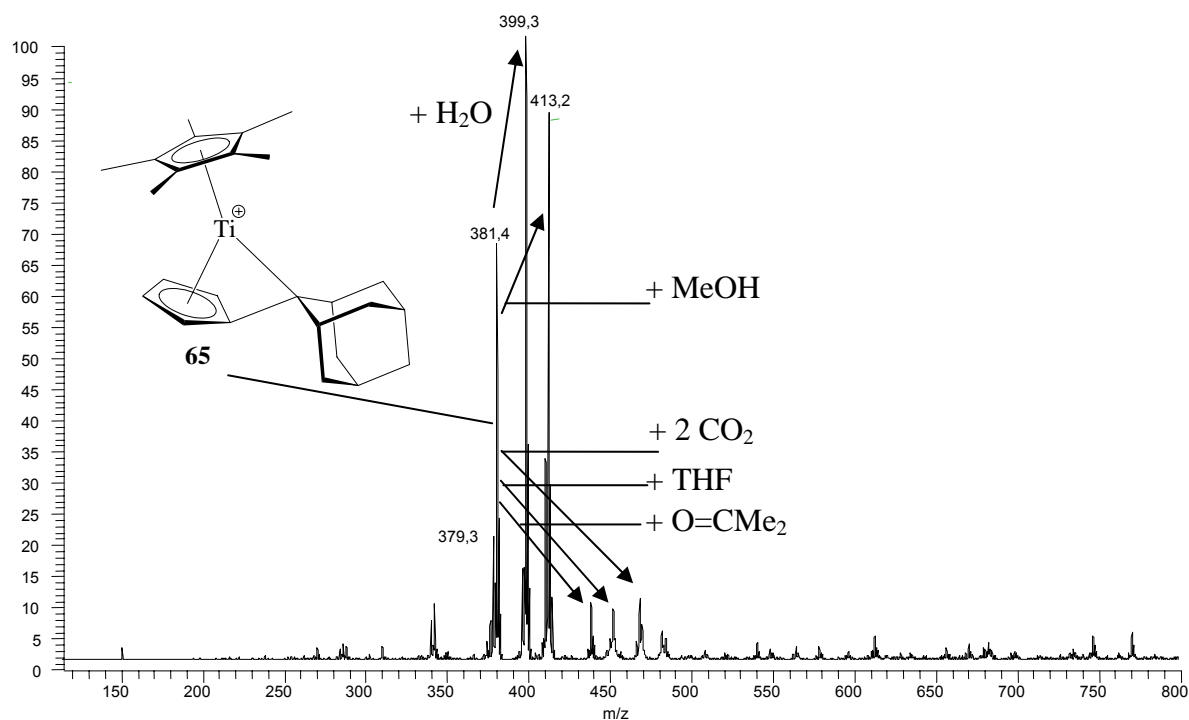


Abbildung 3-64 ESI-Massenspektrum einer Lösung von **65 a** in THF.

Zu erkennen sind neben dem Signal des basenfreien Kations **65** ($m/z = 381$) zwei starke Signale für ein Wasseraddukt ($m/z = 399$) sowie ein Methanoladdukt ($m/z = 413$). Beide Liganden stammen aus dem Gerät, zumal die THF-Lösung mit sorgfältig getrocknetem Lösungsmittel angesetzt wurde. Weitere kleinere Signale stammen von Addukten mit Aceton ($m/z = 439$), THF ($m/z = 453$) sowie zwei Molekülen CO_2 ($m/z = 469$). Da in Komplex **65 a** eine reaktive Ti-C-Bindung vorliegt, kann man davon ausgehen, dass mit Wasser, Methanol, Aceton und CO_2 nicht nur Addukte gebildet wurden, sondern Reaktionen unter Beteiligung dieser Bindung stattgefunden haben. Jedoch können alle diese Reaktionen wie bereits oben erwähnt, unter den ESI-Bedingungen durch Kollision mit einem Inertgas rückgängig zu gemacht und das Signal des ursprünglichen Kations zurück erhalten werden. Der Unterschied zu Abbildung 3-59, in der für das gleiche Kation kein Methanoladdukt, dafür aber die Anlagerung eines zweiten Moleküls Wasser sowie ein sehr viel stärkeres THF-Adduktssignal

zu finden sind, ist auf den unterschiedlichen Grad der Kontamination mit Fremdstoffen innerhalb des Geräts zurück zu führen. Dies wäre nur zu verhindern, wenn das Gerät ausschließlich für Messungen einer Substanzklasse zur Verfügung stünde beziehungsweise die Ionenoptik sowie die Ionenfalle durch Ausheizen bei angelegtem Vakuum von Fremdstoffen zu reinigen wäre. Leider sind diese Voraussetzungen bei dem verwendeten Gerät nicht gegeben.

Wie in Kapitel 3.6.2 schon an Hand des Kations **64** beschrieben, kommt es auch bei **65** zu einer Abspaltung von H_2 , wenn die isolierten, basenfreien Ionen in der Falle durch Kollision mit einem Inertgas angeregt werden (Abbildung 3-65).

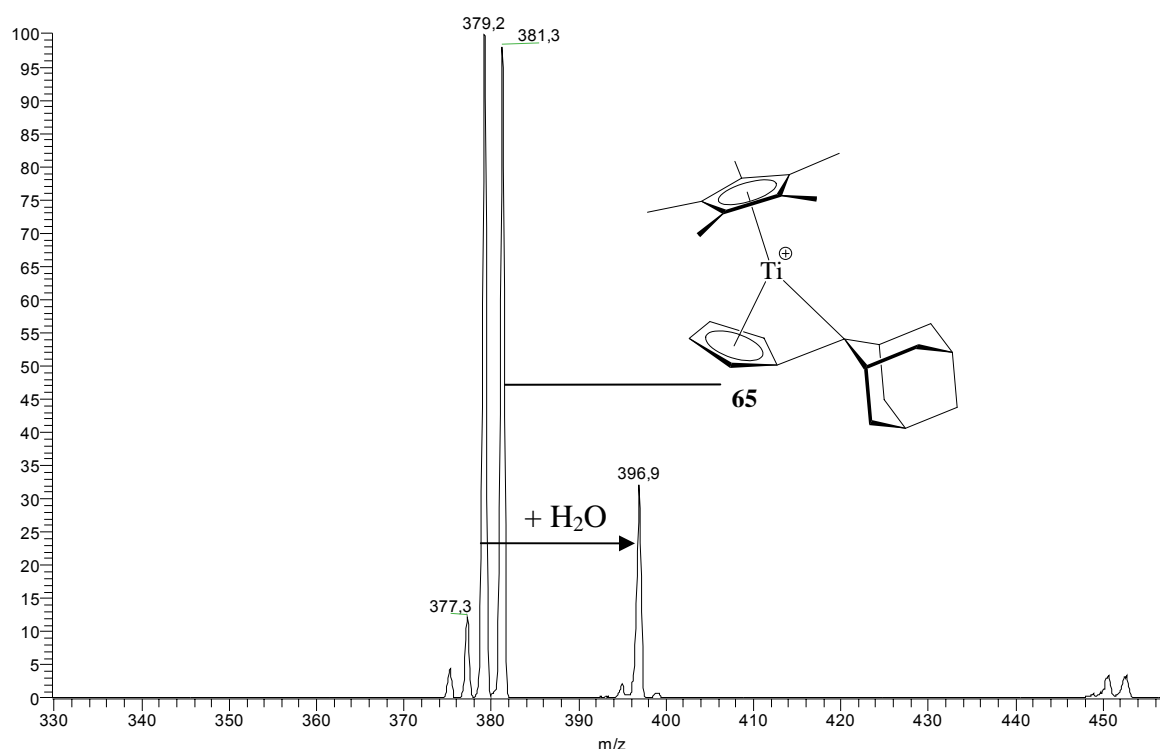


Abbildung 3-65 ESI-Massenspektrum (MS-MS, isoliert: $m/z = 381$, Kollisionsenergie = 24) einer Lösung von **65** in THF.

Das stärkste Signal stellt wie in Abbildung 3-60 die Spezies nach Abspaltung von einem Molekül H_2 aus dem Kation.

Obwohl es bisher nicht gelungen ist, das **65 a** entsprechende Kation mit **2** als Fulvenliganden zu kristallisieren, und die NMR-Spektren, vermutlich aufgrund einer hier wie im neutralen Fall vorhandenen Rotation des Fulvenliganden um die Ti–Cp-Achse, nur wenig Aussagekraft besitzen, kann man an Hand der ESI-Spektren von gleichen strukturellen Gegebenheiten ausgehen. Wie im Fall von **65 a** wird eine diskrete Ti–C-Bindung zum Henkelkohlenstoffatom des Fulvenliganden mit einer ähnlichen Länge wie in dem von *Stroot*

untersuchten chlorhaltigen Neutralkomplex sowie ein koordinativ gebundenes THF-Molekül vorliegen.

Zur Darstellung von **65 a** wurde auch eine Alternativroute versucht. Dazu wurde durch Methylierung von **67** mit Methyllithium das Chloratom durch eine Methylgruppe ersetzt.

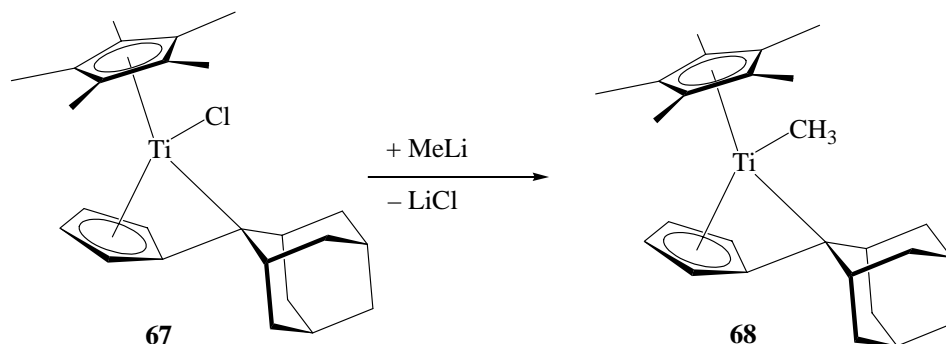


Abbildung 3-66 Reaktion von **67** mit Methyllithium zu **68**.

Zur Kationisierung des Komplexes standen nun prinzipiell zwei Wege zur Verfügung. Zum einen wiederum die Einelektronenoxidation mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ unter Bildung von Ethan (Weg e in Abbildung 2-30) nach der Gleichung in Abbildung 3-67.

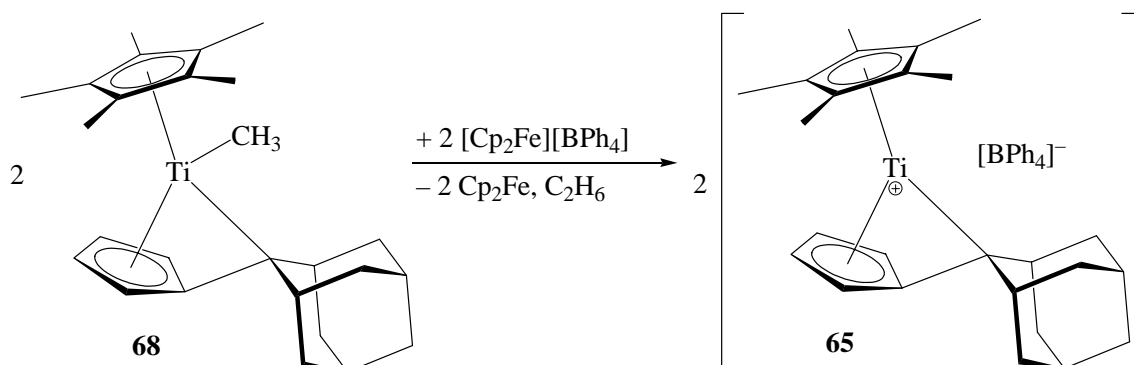


Abbildung 3-67 Reaktion von **68** zu **65** durch Oxidation mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$.

Zum anderen kann aus **68** durch Umsetzung mit N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat Methan abgespalten werden (Weg c in Abbildung 2-30).

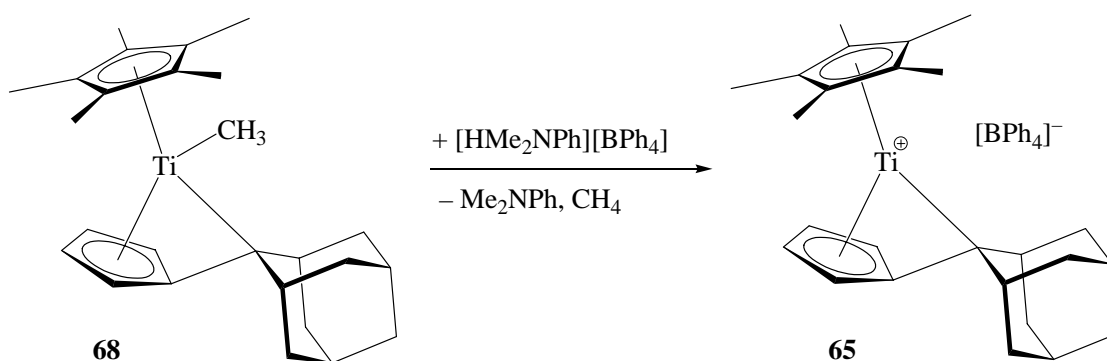


Abbildung 3-68 Reaktion von **68** zu **65** durch Umsetzung mit der Brønstedtsäure $[\text{HMe}_2\text{NPh}][\text{BPh}_4]$.

Bei dieser Reaktion besteht jedoch die Gefahr, dass das Proton nicht wie gewünscht an der Methylgruppe, sondern am nukleophilen Henkelkohlenstoffatom des Fulvenliganden angreift.

Beide Alternativrouten haben bislang nicht zu den erhofften Ergebnissen geführt.

3.6.4 Kationische Titanocene mit zwei verschiedenen Cp-Liganden

Die Umsetzung von **30** mit N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat führt zu Titanocenokationen mit zwei sehr unterschiedlichen Cp-Liganden (Abbildung 3-69). Neben dem Cp*-Liganden wird durch Protonierung des nukleophilen Henkelkohlenstoffatoms des Fulvenliganden formal ein einfach substituierter Cp-Ligand erhalten und die positive Ladung auf das Titanatom übertragen. Aus einer THF-Lösung konnte ein Einkristall des in Abbildung 3-70 gezeigten Bis-THF-Adduktes **69** erhalten werden.

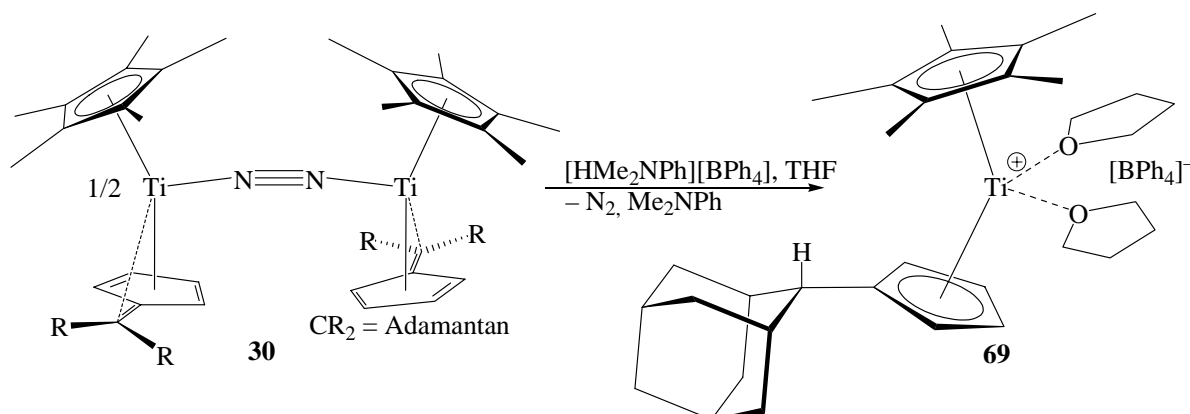


Abbildung 3-69 Bildung von **69**.

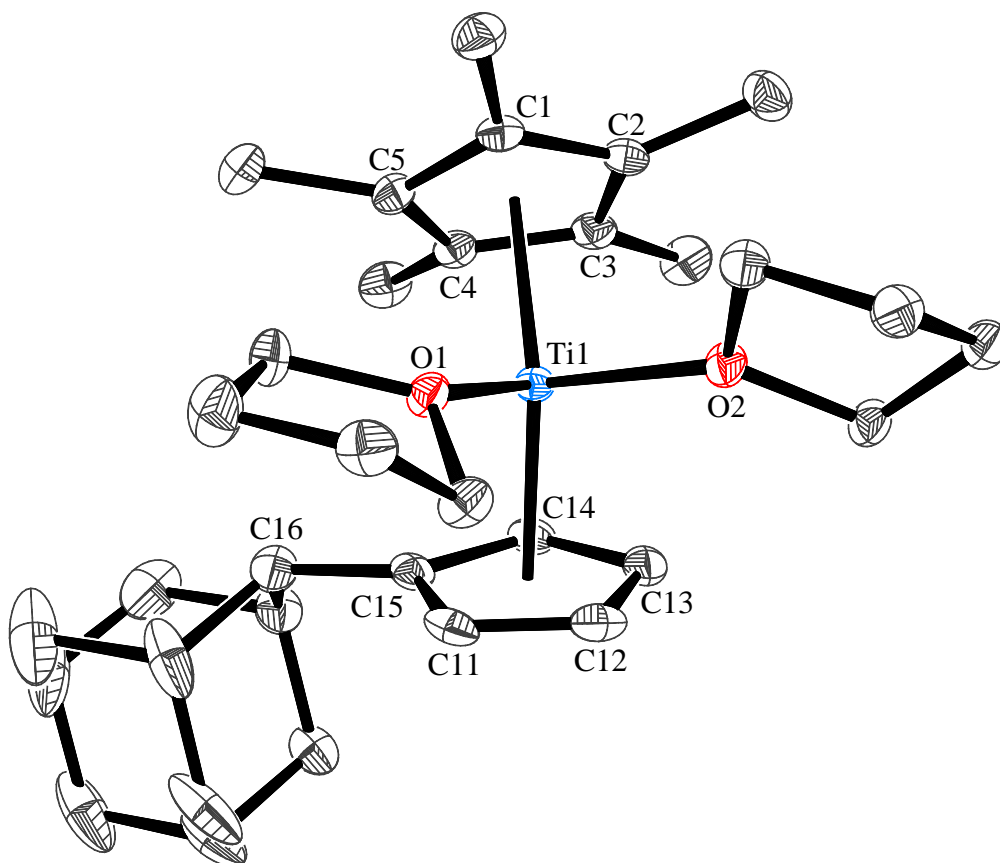


Abbildung 3-70 Molekülstruktur von **69** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur Kation, ohne H-Atome) $R = 5,7\%$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2,075(2), Ti1–Ct2 2,105(3), Ti1–O1 2,2180(16), Ti1–O2 2,2409(17), Ti1–C13 2,320(3), Ti1–C15 2,473(3), C15–C16 1,514(4), Ct1–Ti1–Ct2 133,77(3), O1–Ti1–O2 77,78(6), Ct1–O1 103,99(3), Ct1–O2 107,71(3), Ct2–O1 113,24(3), Ct2–O2 106,17(3). Ct1 = Schwerpunkt C11–C15, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5.

Vermessen wurde ein blaugrüner, plattenförmiger Kristall dieser sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung. Als Raumgruppe wurde $P\bar{1}$ bestimmt. Neben dem gezeigten Kation und dem dazu gehörigen Tetraphenylborat-Anion befinden sich noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Cyclohexan in der asymmetrischen Einheit. Ein Cyclohexanmolekül liegt auf einem Inversionszentrum.

Aufgrund der zwei unterschiedlichen Cp-Liganden werden als Vergleich Daten des Titanocen-^[132 - 134] und des Dekamethyltitanocenkations (**22**)^[68] heran gezogen. Während das Titanocenkation als Bis-THF-Addukt vorliegt, führt *Bouwkamp* das Vorliegen des Dekamethyltitanocenkations als Mono-THF-Addukt darauf zurück, dass die sterisch anspruchsvolleren Cp*-Liganden keinen Raum für die Anlagerung eines weiteren THF-Moleküls lassen und belegt dies mit der Berechnung der relativen Energien. Eine höhere Elektronendichte am Titan aufgrund der zehn zusätzlichen Methylgruppen scheint keine Rolle zu spielen. Die freie Drehbarkeit des asymmetrischen Cp-Liganden in **69** ermöglicht es hier, dass sich zwei THF-Moleküle anlagern können. Der sperrige Adamantanrest befindet sich in

einer Position seitwärts des Koordinationsöffnungswinkels der beiden Fünfringe was lediglich dazu führt, dass die Ti1–C15-Bindung gegenüber der Ti1–C13-Bindung etwas aufgeweitet ist ($2,473(3) > 2,320(3)$ Å).

Der Ct1–Ti1–Ct2-Winkel ist mit $133,77(3)^\circ$ kleiner als bei $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{THF})]^+$ ($142,11(6)^\circ$) und liegt nur geringfügig über den für $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2]^+$ ($133,04^\circ$). Dies spiegelt die Koordinationssituation an den jeweiligen Metallzentren wider. Während **69** und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2]^+$ ein tetraedrisch koordiniertes Titan besitzen, ist das Titan in $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{THF})]^+$ trigonal planar umgeben, die Winkelsumme am Titan beträgt hier $360,01^\circ$. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Ti–O-Bindungslängen. Die Werte der Verbindung **69** liegen mit $2,2180(16)$ und $2,2409(17)$ Å in dem Bereich verschiedener $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2]^+$ -Salze ($2,19 - 2,24$ Å; Anionen: $[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[\text{BPh}_4]$, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ^[132 - 136]) und deutlich über dem Wert für $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{THF})]^+$ ($2,116(3)$ Å), wo dem Titankation bei vergleichbarer elektronischer Situation nur ein Donormolekül zur Verfügung steht.

Zur Untersuchung des entsprechenden basenfreien Kations wurde die Reaktion statt in THF auch in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Für die untersuchten basenfreien Fulvenkomplekationen konnte an Hand von Rechnungen und ESI-MS-Spektren eine vergleichbare Situation wie in $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]^+$ nachgewiesen werden. Da jedoch für den Fall der THF-Addukte von $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]^+$ und $[\text{Cp}^*\text{Cp}'\text{Ti}]^+$ (**69**) deutliche Unterschiede gefunden wurden, war davon auszugehen, dass dies auch für die basenfreien Spezies zutrifft.

Die Gewinnung eines geeigneten Einkristalls gestaltete sich relativ schwierig, da ionische Verbindungen nur eine sehr geringe Löslichkeit in Toluol besitzen. Andere Lösungsmittel, in denen sich ionische Verbindungen besser lösen, konnten in diesem Fall nicht verwendet werden, da sie wie am Beispiel von THF gesehen an das Titanatom koordinieren würden. Aus einer verdünnten Toluollösung gelang es schließlich, **70** in Form hellgrüner, plättchenförmiger Kristalle zu erhalten. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 3-71 wiedergegeben.

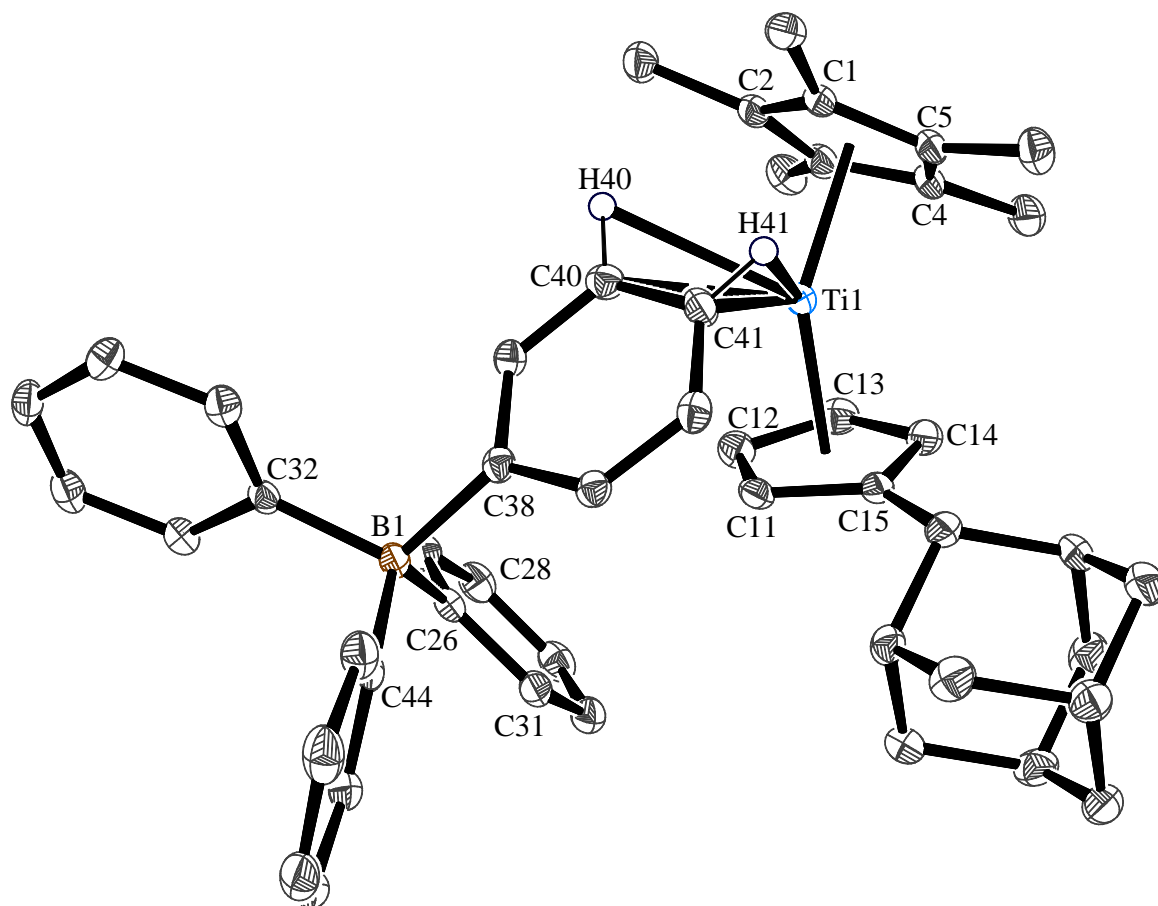


Abbildung 3-71 Molekülstruktur von **70** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome außer H40 und H41). $R = 4,9\%$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 1,9873(12), Ti1–Ct2 2,0687(17), Ti1–C40 2,6976(18), Ti–C41 2,6103(19), Ti1–H40 2,6961, Ti1–H41 2,5122, C40–H40 1,019(3), C41–H41 0,939(3), Ti1–B1 5,779(3), Ct1–Ti1–Ct2 136,10(7), H40–Ti1–H41 54,76(3), C40–Ti1–C41 30,59(3), Ct1–Ti1–H40 128,08(3), Ct1–Ti1–H41 122,71(3), Ct2–Ti1–H40 89,07(3), Ct2–Ti1–H41 96,59(3), Ct1–Ti1–C40 112,38(3), Ct1–Ti1–C41 109,38(3), Ct2–Ti1–C40 108,98(3), Ct2–Ti1–C41 113,60(3), Ti1–H40–C40 79,19(3), Ti1–H41–C41 85,39(3), C38–B1–C26 100,42(3), C38–B1–C44 114,00(4), C38–B1–C32 111,79(3), C26–B1–C44 112,92(3), C26–B1–C32 114,25(3), C32–B1–C44 103,87(3), H40–C40–C41–H41 0,06(2), E1–E2 77,26. Ct1 = Schwerpunkt C11–C14, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5, E1 = Ebene H40–Ti1–H41, E2 = Ebene des C38–Phenylrings Ph^{C38}. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten frei verfeinert werden.

Die asymmetrische Einheit enthält neben dem gezeigten Kation-Anion-Addukt ein halbes Toluolmolekül welches auf einem Inversionszentrum liegt und stark fehlgeordnet ist.

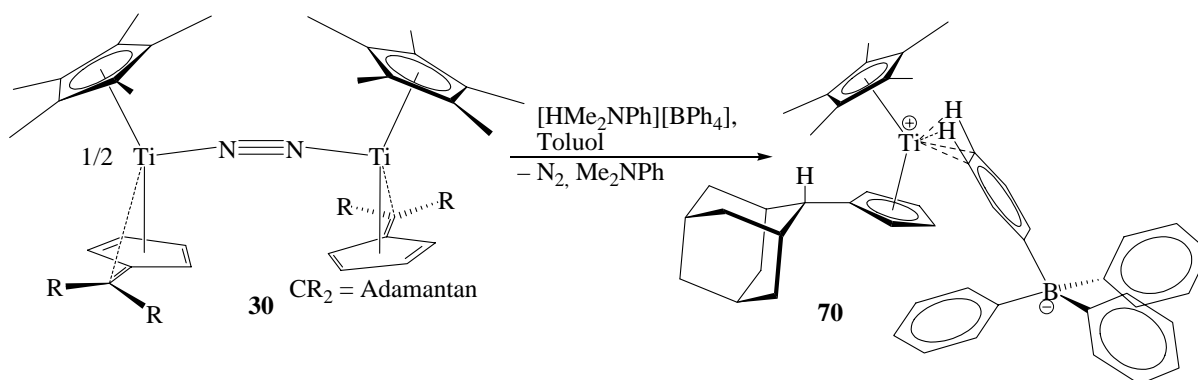


Abbildung 3-72 Bildung von **70**.

Anders als in $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]^+$ (**22**) findet in **70** zur Absättigung des Elektronenmangels keine intramolekulare Wechselwirkung zu Methylgruppen des Cp^* -Liganden statt, sondern intermolekular mit dem Tetraphenylboratanion. Die Situation entspricht damit der in $[\text{Cp}^*_2\text{Sc}][\text{BPh}_4]$ (**24**), wo im Vergleich zu **22** aufgrund des größeren Ionenradius des Metallatoms eine Anlagerung des Anions sterisch möglich ist. In **70** wird diese Anlagerung aufgrund des sterisch weniger anspruchsvollen Cp' -Liganden, hervorgegangen aus dem Fulven, möglich. Die Bindungslängen und -winkel des $\{\text{Cp}^*\text{Cp}'\text{Ti}\}$ -Gerüsts in **70** unterscheiden sich nur wenig von denen in **69**, die Ti–Ct-Bindungen sind etwas verkürzt, der Ct–Ti–Ct-Winkel etwas aufgeweitet, vermutlich aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Anions verglichen mit den THF-Liganden. Die Koordinationsparameter des Anions an das kationische Titan hingegen gleichen stark denen in **24**. Die Ti–H-Bindungslängen mit 2,696 und 2,512 Å sowie die Ti–C-Bindungslängen mit 2,698 und 2,610 Å liegen im gleichen Bereich wie die der Scandiumverbindung (Sc–H 2,35(2) und 2,67(2) Å, Sc–C 2,679(2) und 2,864(2) Å). Weiterhin ist wie im Fall von **24** auch in **70** bei den an der Koordination beteiligten C–H-Bindungen und der C40–C41-Bindung keine signifikante Aufweitung zu erkennen, die Werte von C40–H40 = 1,019 Å, C41–H41 = 0,939 Å und C40–C41 = 1,403 Å liegen in dem für aromatische Verbindungen üblichen Bereich.

Der Winkel zwischen der Ebene, die durch das Titanatom und die beiden Wasserstoffatome H40 und H41 aufgespannt wird, und der Ebene des dazu gehörigen Phenylring $\text{Ph}^{\text{C}38}$ beträgt $77,26(4)^\circ$ und ist damit erheblich größer als in **24** ($58,0(9)^\circ$) und in $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}][\text{BPh}_4]$ ($66,1(11)^\circ$).^[137]

Eine weitere Übereinstimmung ergibt sich für die Parameter des Anions. Wie in **24** zeigt das Anion eine deutliche Abweichung von der idealen tetraedrischen Geometrie. So weicht der Winkel C38–B1–C26 mit $100,42(3)^\circ$ stark vom idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ ab und ist deutlich kleiner als die übrigen C–B–C-Winkel ($103,9 - 114,3^\circ$). Darüber hinaus weichen die Winkel zwischen den C–B-Bindungen und den entsprechenden Ebenen der Phenylringe deutlich von 0° ab, wobei die Abweichung für $\text{Ph}^{\text{C}38}$ ($8,738^\circ$) und $\text{Ph}^{\text{C}26}$ ($5,955^\circ$) am stärksten ist. Zurück zu führen ist dies vermutlich auf eine C–H \cdots π -Wechselwirkung zwischen H11 und dem π -System von $\text{Ph}^{\text{C}38}$, sowie einer Wechselwirkung zwischen H11 und H12 und $\text{Ph}^{\text{C}26}$. Die entsprechenden Phenylringe sind zu den Wasserstoffatomen hin abgewinkelt und die Abstände sind ähnlich groß wie in **24**. Der Abstand eines Wasserstoffatoms aus einer Cp^* -Methylgruppe zu der Ebene eines Phenylrings beträgt hier 2,86(18) Å, der entsprechende H11– $\text{Ph}^{\text{C}38}$ -Abstand sogar nur 2,464 Å sowie 2,739 Å H11– $\text{Ph}^{\text{C}26}$ und 2,857 Å H12– $\text{Ph}^{\text{C}26}$.

NMR-Experimente (NOE), die über die entsprechenden Wechselwirkungen weiteren Aufschluss geben könnten, sind aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften dieses Titan(III)komplexes nicht möglich.

Weitere Erkenntnisse konnten wiederum aus ESI-MS-Messungen gewonnen werden. In Abbildung 3-73 ist das ESI-Massenspektrum einer Lösung von **69** in THF gezeigt.

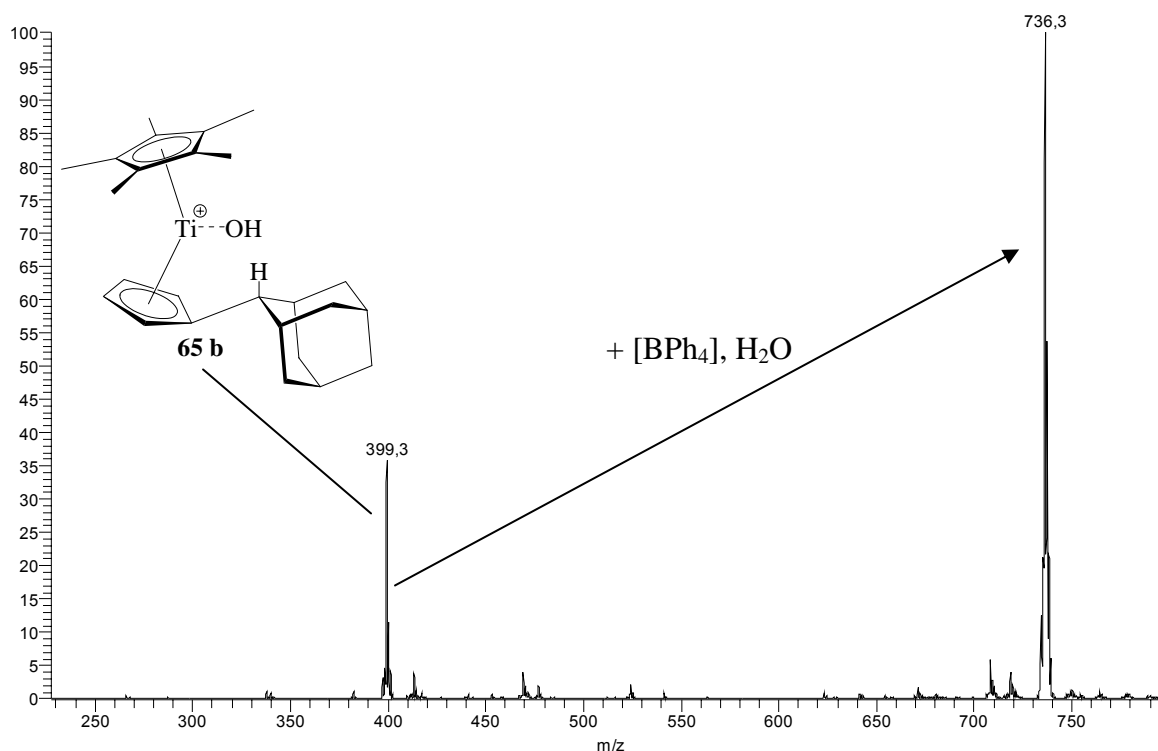


Abbildung 3-73 ESI-Massenspektrum einer Lösung von **69** in THF.

Das Basissignal bei $m/z = 736$ stammt nicht von dem Kation aus **69**, das bei $m/z = 526$ zu erwarten wäre. Stattdessen ist bei $m/z = 399$ ein Signal zu erkennen, das der formalen Anlagerung von OH^- an das basenfreie Kation und damit Komplex **65 b** entspricht. Das Basissignal ist jedoch durch eine Kation-Anion-Adduktbildung in der Gasphase zu erklären. Durch den Desolvatisierungsprozess bei der Spraybildung werden offensichtlich nicht nur die umgebenden, sondern auch die an das Kation koordinativ gebundenen Lösungsmittel entfernt, so dass die Koordinationsstellen wieder frei werden und sich das Anion anlagern kann. Dieser Prozess ist offensichtlich stark bevorzugt, da eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung von 4 auf 6 kV nicht zu einer Signalschwächung führte, das Anion also nicht von der Anode abgefangen wurde. Auch eine Erhöhung der Kapillartemperatur von 150 auf 200 °C bewirkte keine sichtbare Veränderung. Das einfache Ionenpaar wie in **70** hat jedoch eine zu geringe Masse ($M = 701,36$ g/mol), um als Erklärung für das Basissignal zu dienen. Isoliert man

jedoch das Signal und setzt es einer Kollisionsenergie von 22 aus, so findet man die Abspaltung eines Fragments von 18 u, dem ein Molekül Wasser zuzuordnen ist. Es darf also davon ausgegangen werden, dass die unter ESI-Bedingungen vorliegende Spezies mit der Formel $[70 * 2 H_2O]^+$ beschrieben werden kann.

3.6.5 Kationische Titankomplexe mit σ - π -Chelatliganden

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, hat die Wahl des Lösungsmittels, in dem die Reaktion mit $[Cp_2Fe][BPh_4]$ beziehungsweise N,N-Dimethylanilinium-tetraphenylborat stattfindet, entscheidenden Einfluss auf die Art der ionischen Produkte. In Kapitel 3.3 wurde außerdem über die Reaktivität der N_2 -Komplexe **1** und **30** gegenüber Verbindungen mit polaren Mehrfachbindungen wie Aceton berichtet. Durch Kombination dieser beiden Reaktivitäten ist es nun gelungen, ausgehend von den N_2 -Komplexen in einem Schritt kationische Titankomplexe mit σ - π -Chelatliganden zu erhalten. Dazu wurde die Reaktion direkt in Aceton durchgeführt (Abbildung 3-74).

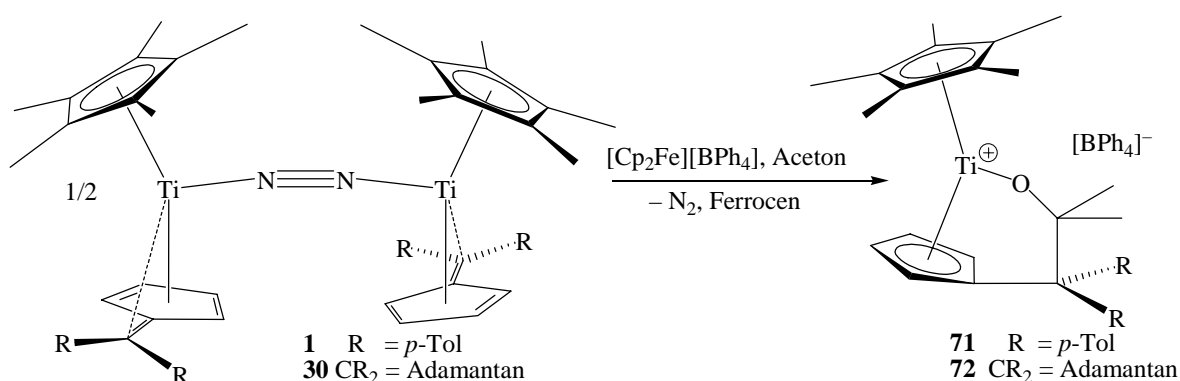


Abbildung 3-74 Reaktion von N_2 -Komplexen mit $[Cp_2Fe][BPh_4]$ in Aceton.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, zunächst den kationischen Fulvenkomplex zu bilden und später mit Aceton zu den Insertionskomplexen umzusetzen. An Hand der Reaktion **65 a** zu **72** wurde dies mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Um Zersetzungsreaktionen der Kationen mit dem Lösungsmittel zu vermeiden wurde statt Dichlormethan in den meisten Fällen ein Ether verwendet. THF oder Diethylether wie in Abbildung 3-75 haben sich als hierfür geeignet erwiesen. Da jedoch die Reaktionen zur Bildung von **71** und **72** in Aceton stattgefunden haben, wurde bei der Untersuchung der Produkte auch dieses Lösungsmittel verwendet (Abbildung 3-75).

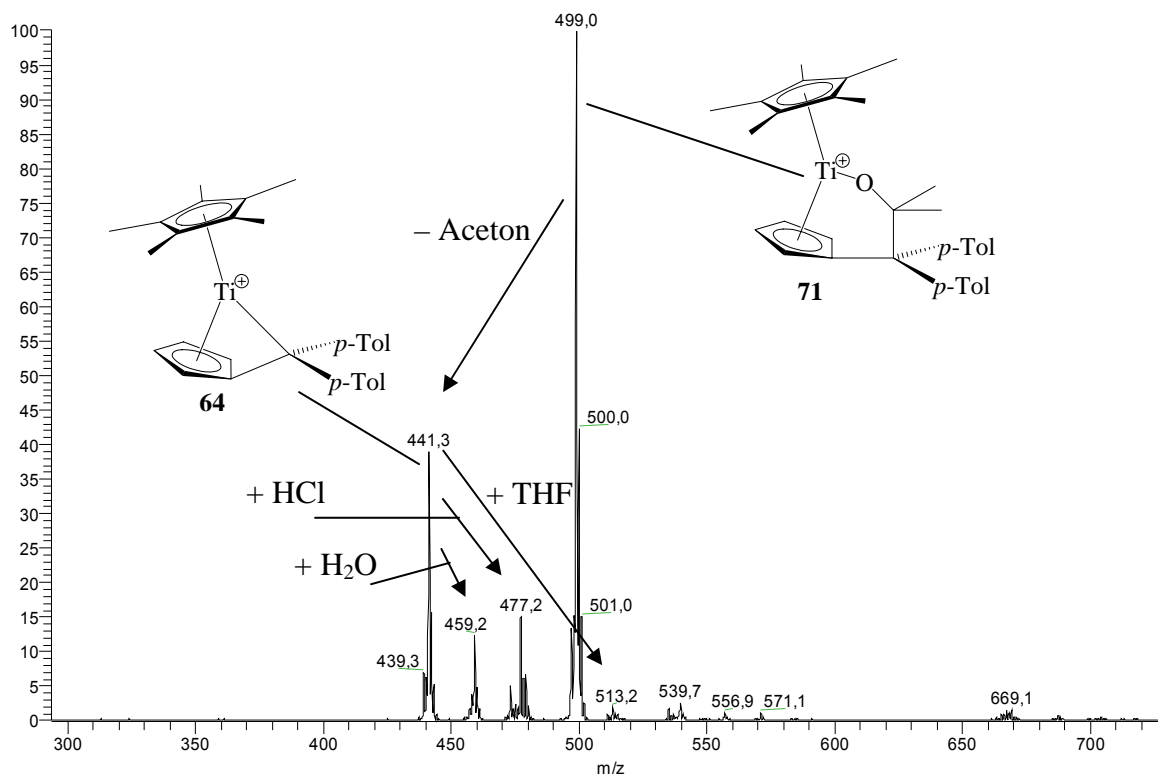


Abbildung 3-75 ESI-Massenspektrum einer Lösung von **71** in Diethylether.

In Abbildung 3-75 ist ein ESI-MS-Spektrum von **71** in Diethylether gezeigt. Zu erkennen sind neben dem Signal des Kations von **71** bei $m/z = 499$ Spezies, die durch Abspaltung eines Acetonmoleküls ($m/z = 441$) sowie darauf folgende Wasseranlagerung ($m/z = 459$), Chlorierung ($m/z = 477$) beziehungsweise THF-Anlagerung ($m/z = 513$) entstanden sind. Das Signal bei $m/z = 441$ entspricht formal dem kationischen Fulvenkomplex **64**, ob sich jedoch tatsächlich die vorherige Fulvenkomplexstruktur zurückbildet, lässt sich an Hand des Spektrums nicht nachweisen. Die Anlagerung eines Moleküls Diethylether an das Kation ($m/z = 573$) kann nicht beobachtet werden, hingegen ist ein sehr schwaches Signal für die Anlagerung eines weiteren Acetonmoleküls ($m/z = 557$) zu erkennen. Verwendet man Aceton als Lösungsmittel, so wird das Kation-Aceton-Addukt Signal stärker, hier gezeigt am Beispiel von Komplex **72**.

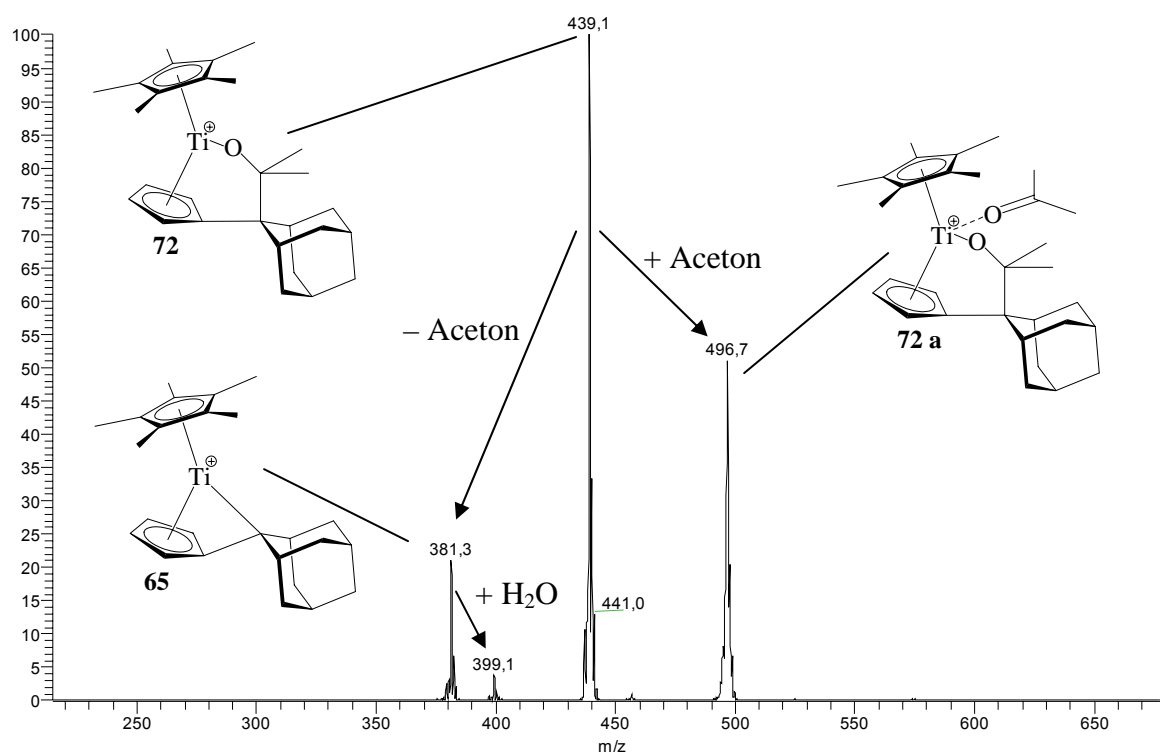


Abbildung 3-76 ESI-Massenspektrum einer Acetonlösung von **72**.

Neben den Signalen des wiederum durch Acetonabspaltung aus **72** ($m/z = 439$) entstandenen formalen Fulvenkomplexes **65** ($m/z = 381$) und dem daraus entstandenen Wasseraddukt ($m/z = 399$) ist ein Signal mit über 50 % relativer Häufigkeit bei $m/z = 497$ zu erkennen, das dem Acetonaddukt **72 a** entspricht. An dem formal dreifach koordinierten Titan in **72** kann die freie Koordinationsstelle demnach von einem Donormolekül eingenommen werden. Durch Zugabe eines noch stärker koordinierenden Lösungsmittels wie Dimethylsulfoxid (DMSO) kann das koordinierende Aceton nahezu vollständig verdrängt und durch DMSO ersetzt werden (**72 b**) ($m/z = 517$, Abbildung 3-77).

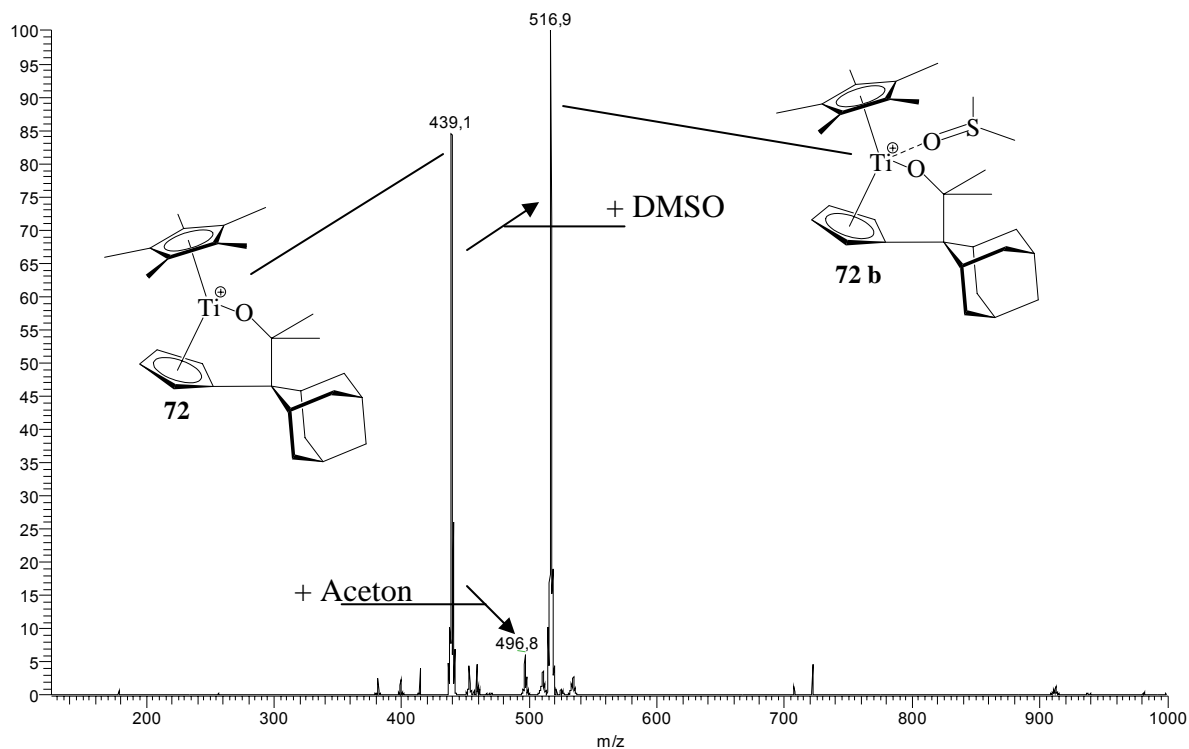


Abbildung 3-77 ESI-Massenspektrum einer Lösung von **72** in Aceton nach Zugabe von DMSO.

Die Dynamik der Reaktionen in der Gasphase der Ionenfalle wird deutlich, wenn man **72** in der Ionenfalle isoliert und einer Kollisionsenergie von 20 aussetzt.

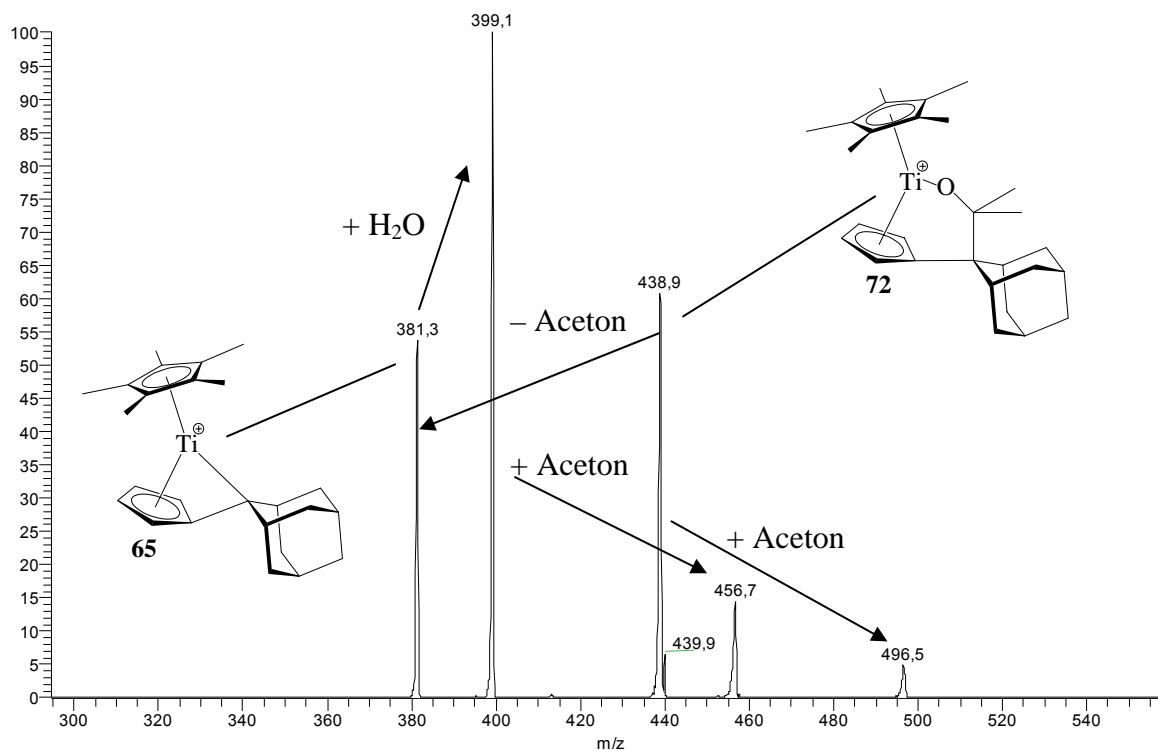


Abbildung 3-78 ESI-Massenspektrum (MS-MS, isoliert: $m/z = 439$, Kollisionsenergie = 20) einer Lösung von **72** in Aceton.

Das stärkste Signal ist nun das Wasseraddukt bei $m/z = 399$. Von ihm ausgehend lässt sich auch das neu hinzu gekommene Signal bei $m/z = 457$ als Produkt der Anlagerung eines Acetonmoleküls deuten. Durch weitere MS-MS-Experimente lässt sich belegen, dass es nicht durch Anlagerung von Wasser an **72** entsteht.

Die Bildung des Acetonadduktes bei $m/z = 496$ deutet auf eine Reversibilität der Acetonabspaltung aus **72** hin. Die Spezies bei $m/z = 381$ kann demnach auch in der Gasphase mit einem Molekül Aceton zu **72** reagieren und ein weiteres Molekül Aceton anlagern. Die Signale bei $m/z = 457$ und 496 weisen wiederum den bereits erwähnten Effekt des „negativen Massenshifts“ und des „leading“ auf.

Die Verdrängung des an das Kation koordinierten Acetons durch ein stärkeres Donormolekül konnte am Beispiel für DMSO schon belegt werden. Es ist jedoch ebenfalls möglich, durch Verwendung eines weniger stark koordinierenden Lösungsmittels wie THF, das Aceton ohne erneute Anlagerung eines Donormoleküls zu verdrängen. Abbildung 3-79 zeigt das Ergebnis einer Messung, in der eine Lösung von **72** in Aceton durch Zugabe von THF während der Messung so weit verdünnt worden ist, dass das Signal bei $m/z = 497$ fast vollständig verschwunden ist.

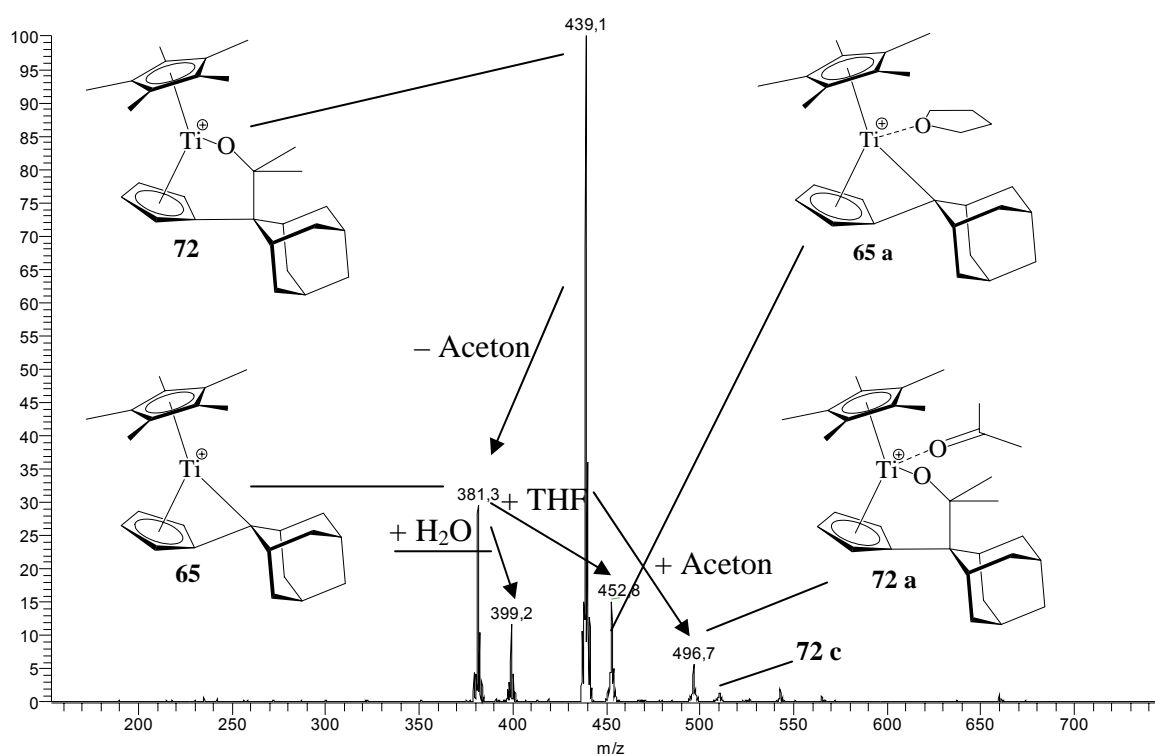


Abbildung 3-79 ESI-Massenspektrum einer Lösung von **72** in Aceton nach Verdünnung mit THF.

Das neue Signal bei $m/z = 453$ entspricht der Anlagerung von THF an die Spezies bei $m/z = 381$. Die Situation in Abbildung 3-79 entspricht damit derjenigen in Abbildung 3-75, in diesem Fall jedoch für Komplex **72**.

Aus den Erkenntnissen der umfassenden ESI-MS-Untersuchungen lässt sich das in Abbildung 3-80 wiedergegebene Reaktionsschema zeichnen.

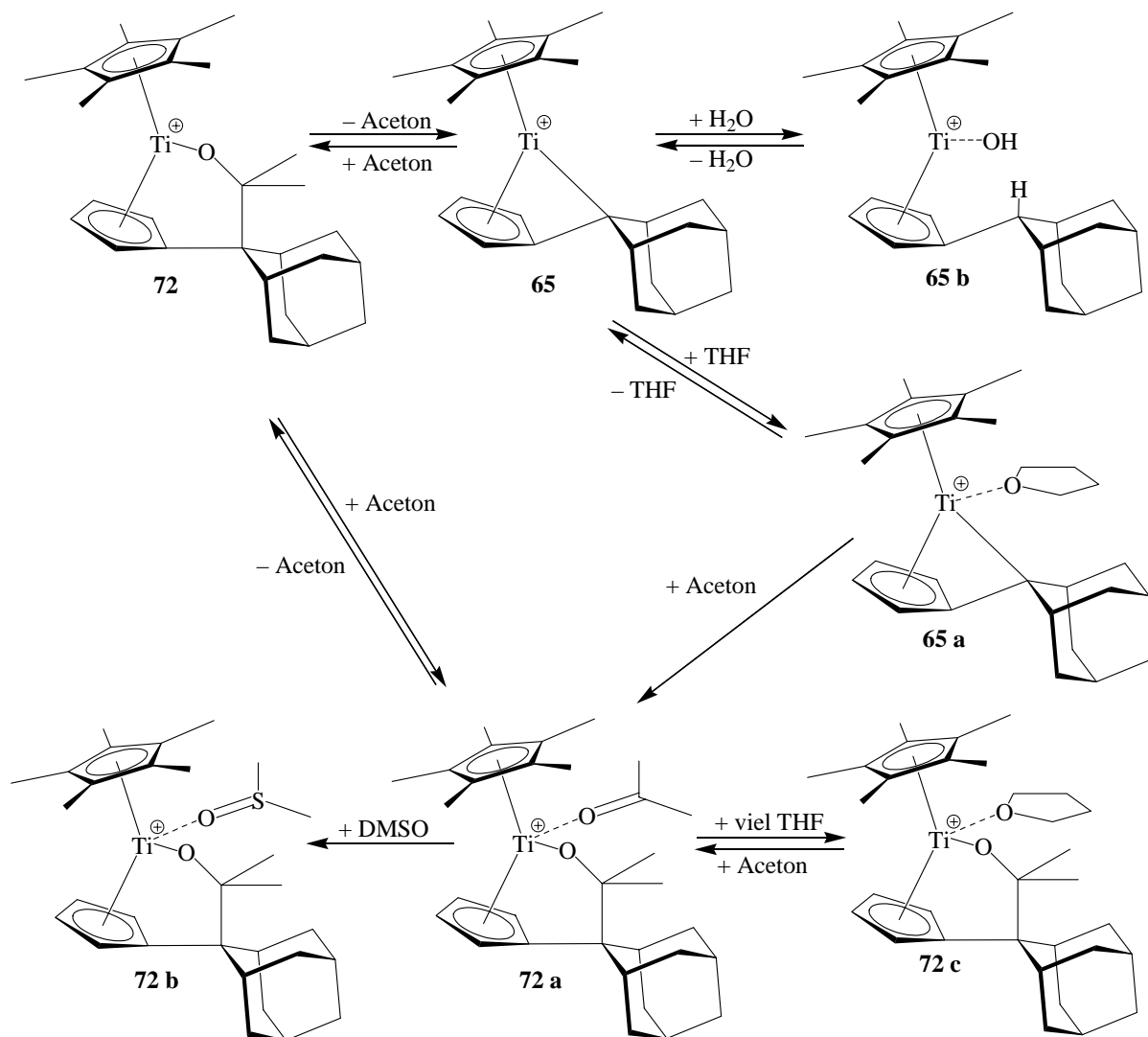


Abbildung 3-80 Reaktionsverhalten von **72** und **65** unter ESI-Bedingungen. Die gezeigten Reaktionen konnten durch MS-MS-Experimente, sowie teilweise auch anhand von NMR-Experimenten nachgewiesen werden.

Die kationischen Titankomplexe weisen ein vielseitiges Reaktionsmuster von Ligandinsertions- und Ligandabgabereaktionen sowie von Substitutionsreaktionen auf. Letztere sind dabei Abhängigkeit von der Elektronendonorstärke des koordinierenden Moleküls, können allerdings auch umgekehrt werden, indem ein großer Überschuss der schwächer koordinierenden Spezies zur Verfügung gestellt wird. Die Ligandabgabereaktionen erfolgen unter ESI-Bedingungen in vielen Fällen über Aktivierung durch die Kollision mit einem Inertgas, sofern sie nicht bereits aufgrund des anliegenden Vakuums ablaufen.

Durch Kristallisation von **72** aus einer Acetonlösung konnte die Koordination des Lösungsmittelmoleküls an das Kation auch in der Festkörperstruktur belegt werden. Große, orangefarbene Einkristalle des Acetonadduktes **72 a** konnte durch Überschichten der Acetonlösung mit *n*-Hexan gewonnen werden.

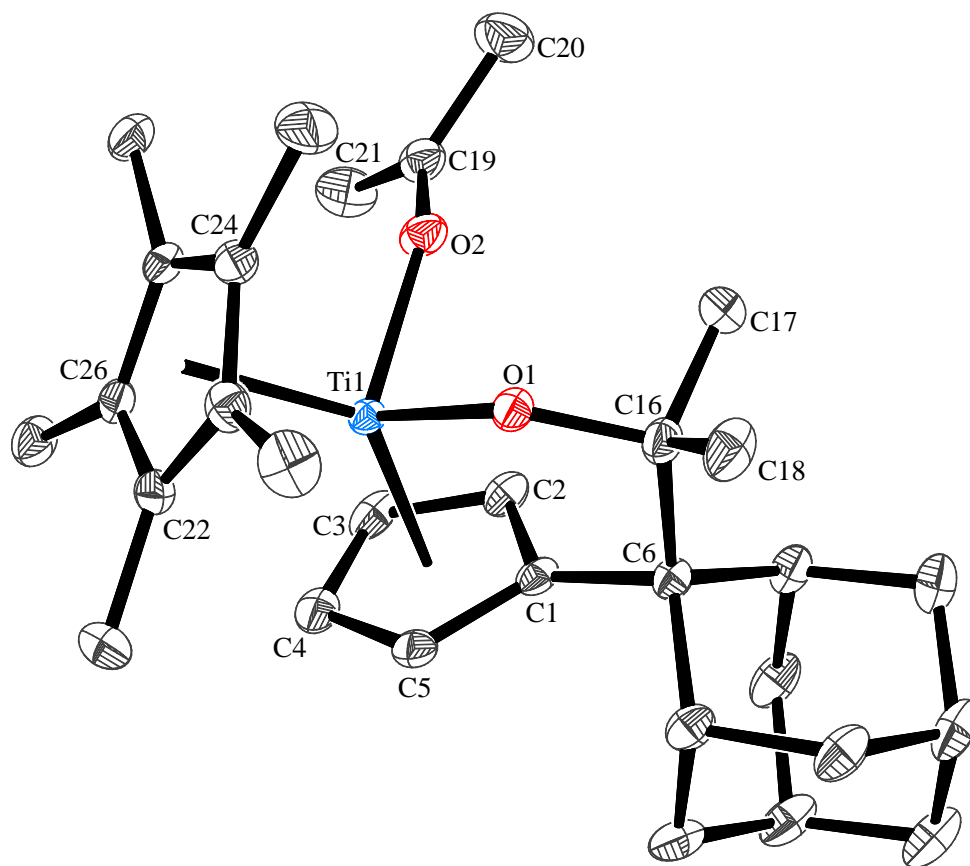


Abbildung 3-81 Molekülstruktur von **72 a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur Kation, ohne H-Atome). $R = 3,4 \%$ Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ti1–Ct1 2,038(3), Ti1–Ct2 2,077(3), Ti1–O1 1,8571(9), Ti1–O2 2,0763(10), C1–C6 1,5254(18), C6–C16 1,6141(19), O1–C16 1,4370(16), O2–C19 1,2373, Ct1–Ti1–Ct2 135,73(3), O1–Ti1–O2 93,72(4), Ct1–Ti1–O1 102,31(3), Ct1–Ti1–O2 107,80(3), Ct2–Ti1–O1 106,31(3), Ct2–Ti1–O2 103,30(3), Ti1–O1–C16 130,76(8), O1–C16–C6 108,38(10), C16–C6–C1 103,62, O1–C16–C6–C1 25,15(13), Ti1–O1–C16–C6 $-41,36(15)$. Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C22–C26.

Die Verbindung **72 a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Anion liegt ohne jeglichen Kontakt zum Kation vor und weist keinerlei strukturelle Besonderheiten auf, weshalb es in der Abbildung vernachlässigt wurde. In die Ti–C-Bindung zum Fulvenliganden ist ein Molekül Aceton insertiert, wodurch der Fulvenligand zu einem σ – π -Chelatliganden wird. Ein weiteres Molekül ist koordinativ an das kationische Titanzentrum gebunden und nimmt die freie vierte Koordinationsstelle ein. Nach der Reaktionsgleichung in Abbildung 3-82 wurde wie für **65 a** auch für **72 a** zum Vergleich der Bindungssituation die entsprechende Neutralverbindung mit Chlorid als viertem Substituenten am Titan synthetisiert und strukturell charakterisiert.

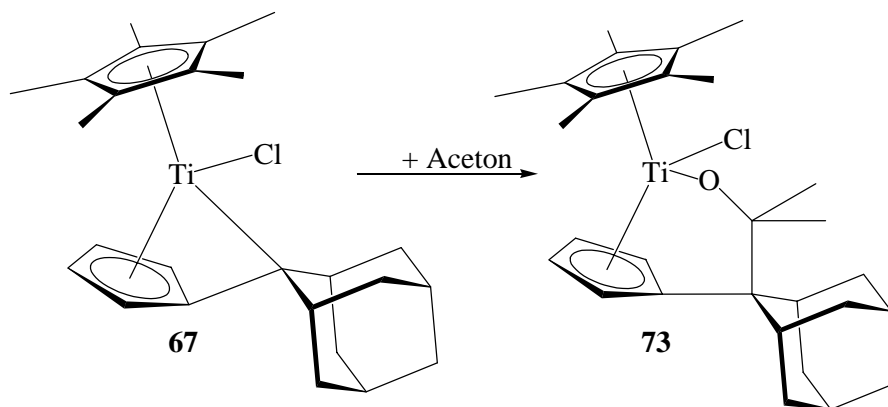


Abbildung 3-82 Bildung von **73**.

Abbildung 3-83 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse an aus *n*-Hexan gewonnenen Einkristallen.

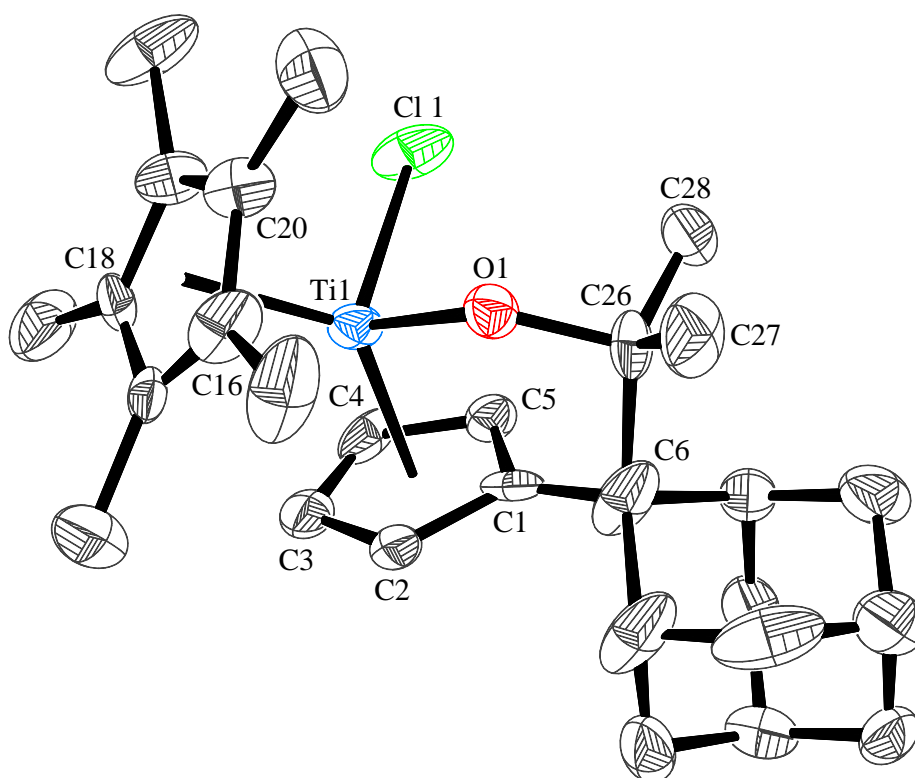


Abbildung 3-83 Molekülstruktur von **73** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur Molekül B, ohne H-Atome). R = 4,6 % Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2,068(5), Ct2–Ti1 2,099(5), Ti1–O1 1,844(4), Ti1–Cl 1 2,403(6), C1–C6 1,332(5), C6–C26 1,826(10), O1–C26 1,441(8), Ct1–Ti1–Ct2 134,67(6), O1–Ti1–Cl 1 97,81(19), Ct1–Ti1–O1 101,72(12), Ct1–Ti1–Cl 1 103,67(13), Ct2–Ti1–O1 104,09(12), Ct2–Ti1–Cl 1 108,71(14), Ti1–O1–C26 130,88(35), O1–C26–C6 104,0(4), C26–C6–C1 101,1(4), O1–C26–C6–C1 26,1(6), Ti1–O1–C26–C6 –40,3(7), E1–(C1–C6) . Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20, E1 = Ebene durch C1 – C5.

Die Verbindung **73** kristallisiert in der für metallorganische Verbindungen eher seltenen Raumgruppe $P2_12_12_1$ und weist eine ungewöhnliche Fehlordnung auf. Beide möglichen Enantiomere sind gemeinsam auskristallisiert, obwohl die Raumgruppe nur ein Enantiomer enthalten sollte. Möglich wird dies vermutlich aufgrund einer sehr ähnlichen Raumerfüllung

der beiden Enantiomere. Bis auf die Atome des Adamantangerüsts sind die einzelnen Atompositionen statistisch im Verhältnis 1:1 besetzt sind.

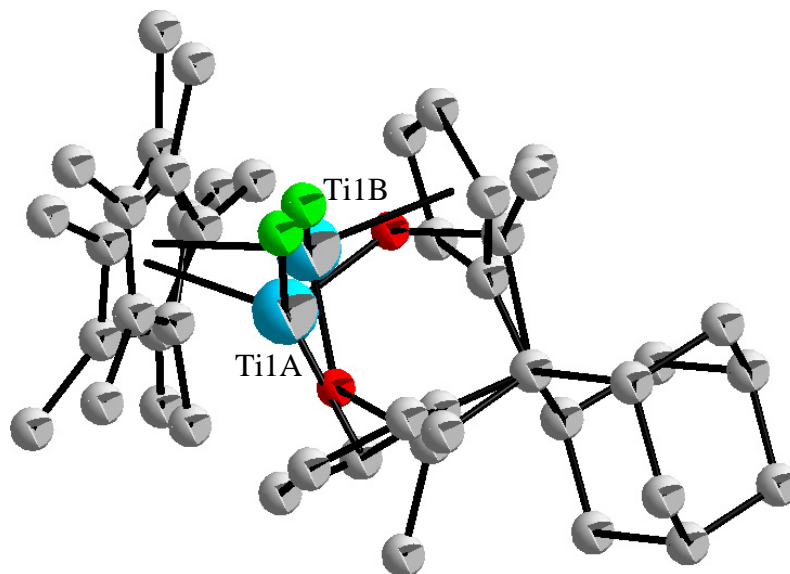


Abbildung 3-84 Fehlordnung in der Kristallstruktur von **73**.

Trotz der daraus resultierenden größeren Ungenauigkeit der Bindungslängen und -winkel in **73** kann man die Werte zum Vergleich heranziehen. Die Kristallisation eines Acetonadduktes von **71** ist bislang nicht gelungen, in Tabelle 3-11 sind jedoch die Werte des **73** entsprechenden Komplexes mit zwei *para*-Tolylresten (**43**)^[16] aufgeführt.

Tabelle 3-11 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **72 a**, **73** und **43**. Die Nummerierung erfolgt gemäß Abbildung 3-83, für die anderen Verbindungen wurden die entsprechenden Werte eingesetzt.

	72 a	73	43
Ti1–Ct1	2,038(3)	2,068(5)	2,060(3)
Ti1–Ct2	2,077(3)	2,099(5)	2,102(3)
Ti1–O1	1,8571(9)	1,844(4)	1,860(3)
Ti1–O2	2,0763(10)		2,4010(12)
Ti1–Cl 1		2,403(6)	
C1–C6	1,5254(18)	1,332(5)	1,527(6)
C6–C26	1,6141(19)	1,826(10)	1,621(6)
C26–O1	1,4380(16)	1,441(8)	1,439(5)
Ct1–Ti1–Ct2	135,73(3)	134,67(6)	134,03(4)
O1–Ti1–O2	93,72(4)		97,00(9)
O1–Ti1–Cl 1		97,81(19)	
Ct1–Ti–O1	102,31(3)	101,72(12)	102,61(9)
Ct1–Ti1–O2	107,80(3)		105,48(4)
Ct1–Ti1–Cl 1		103,67(13)	
Ti1–O1–C26	130,76(8)	130,88(35)	130,2(2)
E1–(C1–C6)	4,663	2,371	5,524
Ti1–O1–C26–C6	– 41,63(15)	– 40,3(7)	– 44,7(4)

Die aufgeführten Werte stimmen soweit überein, dass man davon ausgehen kann, in einem Acetonaddukt von **71** ähnliche Bindungsverhältnisse vorzufinden. Unterschiede ergeben sich zum Beispiel daraus, dass die Ti–Cl-Bindung deutlich länger ist als die Ti–O-Bindung zum koordinierten Acetonmolekül, die Ct–Ti–Ct-Winkel unterscheiden sich hingegen nur wenig. Bemerkenswert ist, dass die Ti1–O1-Bindungslängen in **72 a** und **43** mit jeweils 1,86 Å gut übereinstimmen, in **73** mit 1,84 Å allerdings einen extrem kurzen Wert annimmt. Damit korreliert eine äußerst lange C6–C26-Bindung von 1,826(10) Å sowie die kurze C1–C6-Bindung mit 1,332(5) Å in **73**. Der Wert für die C6–C26-Bindung ist sehr groß (1,826(10) Å), so dass man in diesem Fall von einem verstärkten Anteil der Grenzstruktur mit κ^1 -gebundenem Keton (Abbildung 3-25) ausgehen kann. Dies steht in Einklang mit der kurzen, im Bereich von C–C-Doppelbindungen liegenden C1–C6-Bindung und dem ebenfalls kleinen Winkel zwischen der Ebene des Fünfrings und der C1–C6-Bindung mit 2,371°. Die C–C-Bindungslängen des Fünfringes weisen auf der anderen Seite mit jeweils 1,42 Å auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem hin. Die übrigen Strukturparameter wie die O–C-Bindung, der Ti–O–C-Winkel und der Ti–O–C–C-Diederwinkel weisen keine signifikanten Unterschiede auf, und so ist nicht auszuschließen, dass die äußerst lange C–C-Bindung auch auf Packungseffekte im Kristallverband zurück zu führen ist beziehungsweise eine Auswirkung der Fehlordnung ist. Im ^{13}C -NMR liegen die Werte für C6 ($\delta = 53,5$ ppm) und C26 ($\delta = 109,3$ ppm) in üblichen Bereichen und weisen keine Besonderheiten auf.

Während das NMR-Spektrum von **72 a** in Dichlormethan einen diskreten Signalsatz mit chemischen Verschiebungen, wie sie für eine solche Verbindung zu erwarten sind, zeigt, weist das Spektrum für **72 a** in Aceton erstaunlicherweise zwei komplette Signalsätze im Verhältnis von ungefähr 10:09 auf.

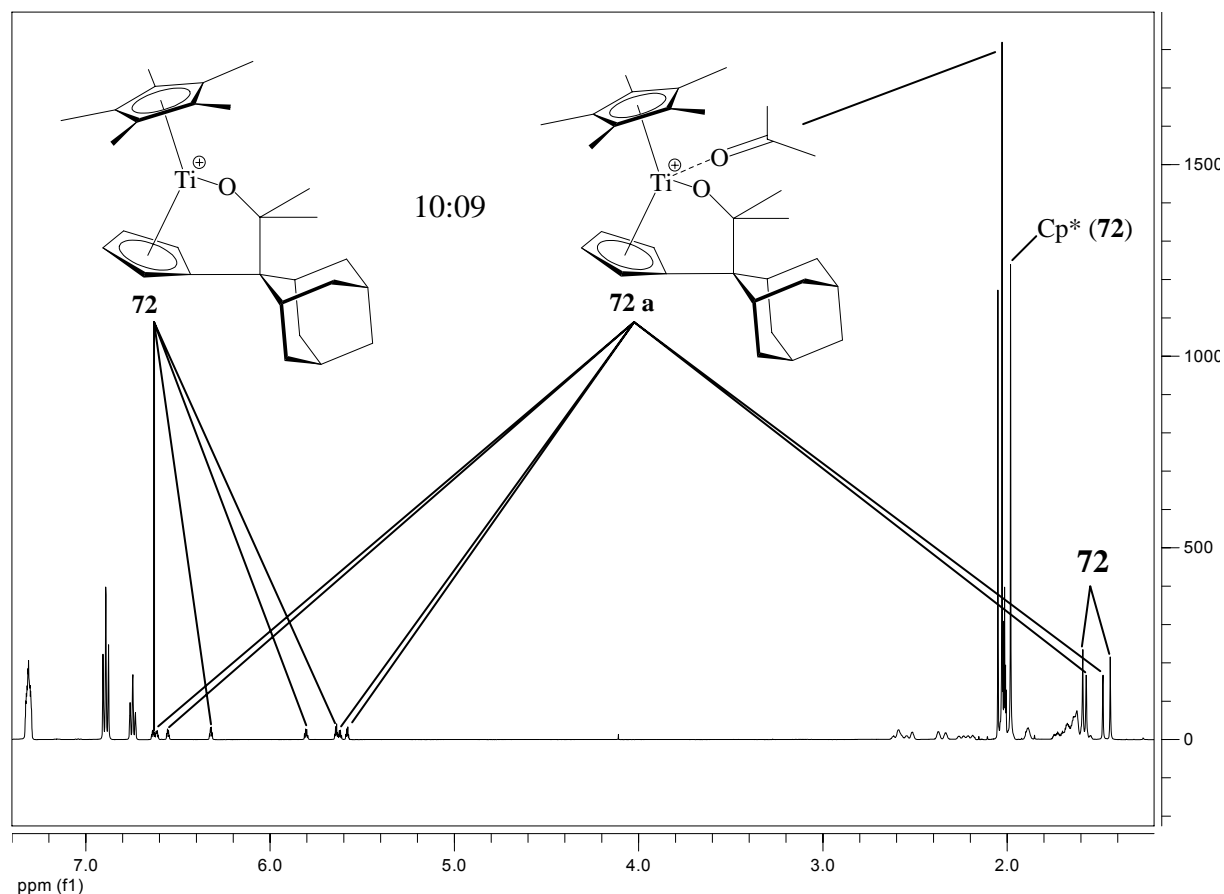


Abbildung 3-85 ^1H -NMR-Spektrum von **72 a** in Aceton- d_6 .

Nach Zugabe von etwas DMSO zur Acetonlösung wird wiederum nur ein Satz Signale erhalten, woraus sich der Schluss ziehen lässt, dass es sich die beiden in Aceton vorliegenden Spezies in der Koordination von Lösungsmittel am Titan unterscheiden. Gibt man eine kleine Menge Aceton zu einer Lösung von **72 a** in Dichlormethan, so ist das Auftreten des zweiten Signalsatzes zu beobachten. Durch weitere Erhöhung der Acetonkonzentration verschieben und verstärken sich die Signale so, dass bei einem Verhältnis von 1:3 (Dichlormethan:Aceton) kein Unterschied mehr zu dem in reinem Aceton aufgenommenen Spektrum zu erkennen ist. Es liegt der Schluss nahe, dass es bei einer der beiden Spezies ein Molekül Aceton an das Titan koordiniert, bei der anderen aber nicht. In Dichlormethan sollte demnach die nicht koordinierte Spezies vorliegen, da nach dem Abspalten des Acetonmoleküls aufgrund hoher Verdünnung eine Rekombination nicht mehr möglich ist. DMSO hingegen koordiniert so stark an das Titanatom, dass es wie auch schon in den ESI-Spektren nachgewiesen, das Aceton aus dem Molekül verdrängt und selbst nicht mehr abgespalten wird. Der dynamische Effekt von Koordination und Abspaltung in Acetonlösungen sollte bei Herabsetzung der Temperatur zur bevorzugten Ausbildung einer der beiden Spezies führen. Über einen Bereich von 40 K konnte allerdings keine signifikante Veränderung der Spektren beobachtet werden.

Aus diesem Grund sollen Messungen zur Strukturaufklärung vorgenommen werden, die späteren Untersuchungen vorbehalten sind.

Ein NMR-Spektrum von **65 a** in Aceton- d_6 weist abgesehen von den Methylgruppen des insertierten Acetonmoleküls die gleichen Signale und chemischen Verschiebungen auf wie **72 a** in Aceton. Auch hier wird ein Verhältnis der beiden Signalsätze von 10:09 gefunden.

Komplex **72 a** ist ein Beispiel für ein kationisches Titanocenderivat mit chiralen Eigenschaften. In Abbildung 3-81 ist zu erkennen, dass an dem Titanatom in **72 a** vier unterschiedliche Liganden koordinieren und es damit chiral ist. Es ist hierbei jedoch zu bedenken, dass das koordinierte Acetonmolekül wie gezeigt recht leicht abgespalten werden kann und die sich damit bildende, basenfreie Spezies ein nur dreifach koordiniertes Titanzentrum besitzt. Aus diesem prochiralen Titan kann nun durch erneute Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls ein neues chirales Zentrum entstehen, jedoch ist davon auszugehen, dass sich ein racemisches Gemisch beider Enantiomere bildet, da beide Molekülseiten im Fall von **72 a** identisch sind. Dieser Effekt kann bei der Polymerisation durchaus erwünscht sein, da es so gelingen kann, eine statistische Verteilung der stereochemischen Ausrichtungen im Polymer zu erreichen und ein ataktisches Polymer zu bilden.

Will man nun ein dauerhaftes stereochemisches Element einbauen, so bietet sich die Verwendung eines unterschiedlich substituierten Ketons als Lösungsmittel für die Oxidation mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ an.

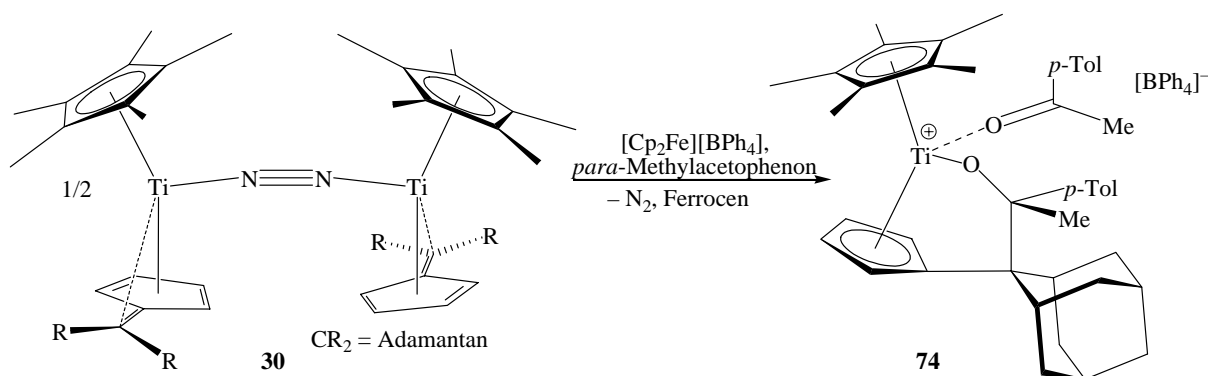


Abbildung 3-86 Bildung von **74**.

In Abbildung 3-87 ist die Molekülstruktur von **74** wiedergegeben, das als asymmetrisches Element ein in die Titan-Kohlenstoff-Bindung insertiertes Molekül *para*-Methylacetophenon enthält. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde durch Überschichtung einer Lösung von **74** in *para*-Methylacetophenon mit Cyclohexan gewonnen.

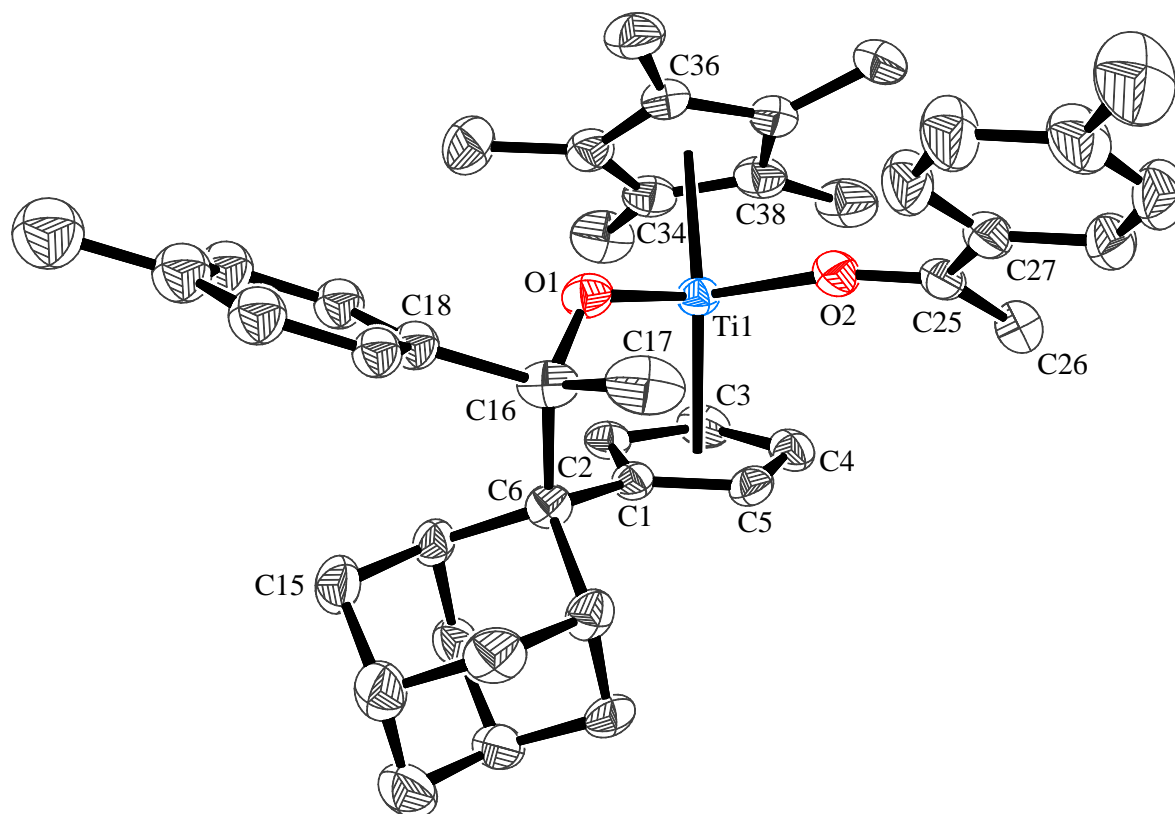


Abbildung 3-87 Molekülstruktur von **74** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur Kation, ohne H-Atome). R = 8,5 % Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2,036(4), Ti1–Ct2 2,088(3), Ti1–O1 1,867(3), Ti1–O2 2,054(3), C1–C6 1,522(6), C6–C16 1,635(7), O1–C16 1,437(6), O2–C25 1,261(5), Ct1–Ti1–Ct2 134,55(5), O1–Ti1–O2 96,08(14), Ct1–Ti1–O1 101,7(1), Ct1–Ti1–O2 107,3(1), Ct2–Ti1–O1 107,7(1), Ct2–Ti1–O2 103,3(1), Ti1–O1–C16 131,7(3), O1–C16–C6 108,5(3), C16–C6–C1 102,6(4), O1–C16–C6–C1 22,7(5), Ti1–O1–C16–C6 –39,3(5). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C34–C38.

Neben dem gezeigten Kation und $[\text{BPh}_4]^-$ als Gegenion enthält die asymmetrische Einheit noch drei Moleküle *para*-Methylacetophenon und ein Molekül Cyclohexan. Durch die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Tolygruppe beziehungsweise der Methylgruppe des insertierten *para*-Methylacetophenonmoleküls bieten die beiden Molekülseiten des Kations unterschiedlich viel Raum für die Koordination eines weiteren Donorliganden. Dem entsprechend ist das koordinativ an das Titanatom gebundene *para*-Methylacetophenonmolekül auf der Seite der Methylgruppe lokalisiert, um eine sterisch möglichst günstige Anordnung zu erreichen.

Der größere sterische Anspruch äußert sich auch in einem größeren O1–Ti1–O2-Winkel in **74** von $98,08(14)^\circ$ gegenüber **72 a** ($93,72(4)^\circ$). Die Ti–O-Abstände gleichen jedoch mit 1,867(3) und 2,054(3) Å denen in **72 a**. Dies gilt auch für alle übrigen Strukturparameter. Bemerkenswert ist jedoch der recht kurze Abstand zwischen der Ebene des Phenylrings am insertierten Ketonmolekül (Ph^{C18}) und einem Wasserstoffatom am C15-Atom des Adamantanrests. Der Abstand beträgt nur 2,2698 Å und deutet auf eine C–H \cdots π -Wechsel-

wirkung hin. Die Position des Wasserstoffatoms wurde in diesem Fall allerdings nicht frei verfeinert.

Die koordinative Bindung des *para*-Methylacetophenonmoleküls ist recht stark. So ist im ESI-Massenspektrum einer Lösung von **74** in THF neben dem Signal des basenfreien Kations ($m/z = 515,1$; 100 %) auch das Signal des Ketonadduktes ($m/z = 649,8$; 20 %) zu finden, das Signal des THF-Addukts ($m/z = 587,7$; 3 %) jedoch ist nur sehr schwach zu erkennen. Setzt man das isolierte, basenfreie Kation einer Kollisionsenergie von 20 aus, so kommt es wiederum zu der schon bei **72 a** beobachteten Abspaltung des insertierten Ketons und nachfolgende Anlagerung von Wasser und THF. Ein in THF gemessenes NMR-Spektrum von **74** weist diskrete Signale im üblichen Bereich auf. Eine Signalverdopplung wie bei der Messung von **72 a** in Aceton kann nicht beobachtet werden.

3.6.6 Betaine

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass durch Einelektronenoxidation mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ beziehungsweise Protonierung des nukleophilen Fulvenhenkelkohlenstoffs mit $[\text{HMe}_2\text{NPh}][\text{BPh}_4]$ kationische Titankomplexe erhalten werden können. Die verwendeten, sterisch anspruchsvollen Tetraphenylboratanionen liegen dabei bis auf eine Ausnahme nicht koordinierend neben den Kationen vor.

Durch die nukleophilen Eigenschaften des exocyclischen Kohlenstoffatoms der Fulvenliganden ergibt sich jedoch eine weitere Möglichkeit zur Kationisierung des Titanzentrums in der Umsetzung mit sterisch anspruchsvollen Lewissäuren wie Tris(pentafluorphenyl)boran. Diese können als sehr elektrophile Substanzen am exocyclischen Kohlenstoffatom angreifen und so zwitterionische Betainstrukturen ausbilden, in denen das Titanatom positiv und das Boratom negativ geladen ist.

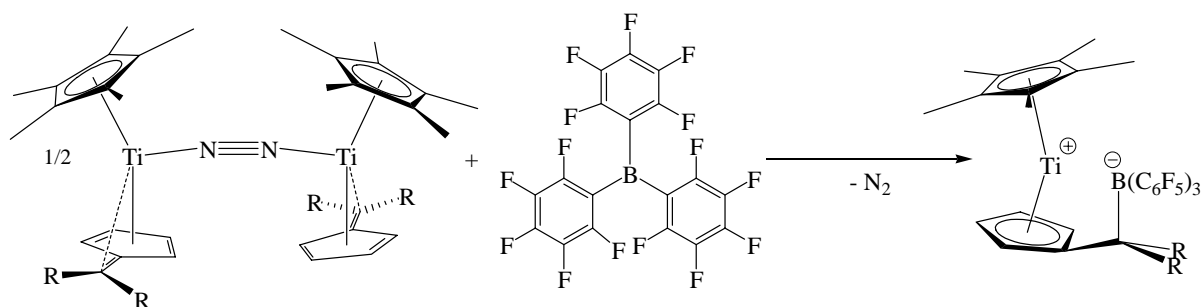


Abbildung 3-88 Postulierter Angriff eines Borans am nukleophilen Kohlenstoffatom des Fulvenhenkels.

Durch den hohen sterischen Anspruch sowohl des verwendeten Borans als auch der Fulvensubstituenten R (Abbildung 3-88) kommt es jedoch entweder zu einer sofortigen intramolekularen Umlagerungsreaktion und der Bildung von Sekundärprodukten, oder der Angriff des Borans erfolgt direkt an einem Kohlenstoffatom des Fulvenfünfrings unter Abspaltung eines Protons das sofort das nukleophile Kohlenstoffatom des Fulvenliganden protoniert.

Abbildung 3-89 zeigt die Molekülstruktur des gebildeten Betains **75**, dem Produkt der Umsetzung von Distickstoffkomplex **30** mit $B(C_6F_5)_3$ in THF. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete dunkelblaue Einkristalle konnten durch Überschichten der THF-Lösung mit *n*-Hexan gewonnen werden.

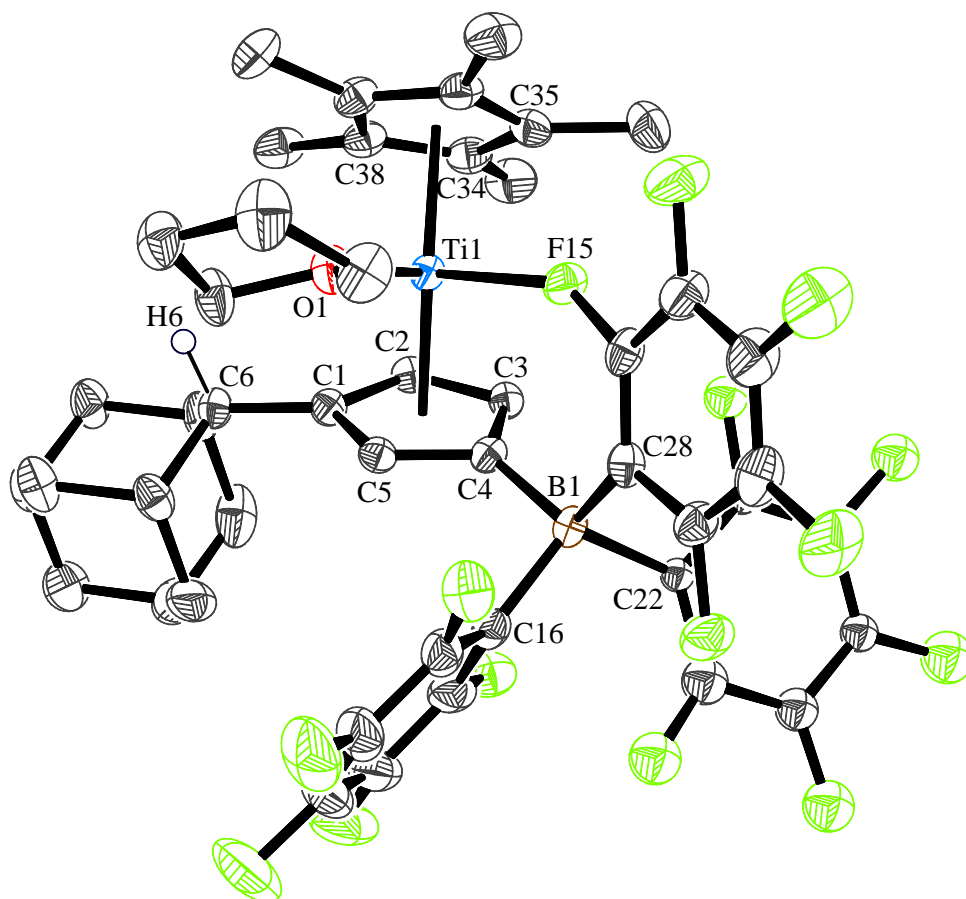


Abbildung 3-89 Molekülstruktur von **75** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome außer H6). R = 5,9 % Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2,033(3), Ti1–Ct2 2,055(4), Ti1–O1 2,238(2), Ti1–F15 2,3063(16), C1–C6 1,521(4), C4–B1 1,650(4), B1–C16 1,647(4), B1–C22 1,697(4), B1–C28 1,656(4), F15–C33 1,391(3), F14–C32 1,340(4), Ct1–Ti1–Ct2 135,99(2), O1–Ti1–F15 78,09(7), Ct1–Ti1–O1 109,6(6), Ct1–Ti1–F15 104,0(5), Ct2–Ti1–O1 108,4(6), Ct2–Ti1–F15 104,8(5), Ct1–C4–B1 169,4(2), Ct1–C1–C6 172,7(3), Ti1–F15–C33 146,15(16), F15–C33–C32 114,1(3), C4–B1–C16 101,5(2), C4–B1–C28 116,2(2), Ct1–C4–B1–C28 –153(1), Ti1–F15–C33–C28 23,6(5), C4–B1–C28–C33 –12,6(4). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = C34–C38.

In der gefundenen Struktur trägt das exocyclische Kohlenstoffatom C6 des Fulvenliganden ein Proton, während das negative Borion an das Kohlenstoffatom C4 des Fulvenfünfrings gebunden ist.

Neben der Wechselwirkung zu einem Molekül THF, das als Donormolekül an das kationische Titanzentrum koordiniert ist, gibt es auch eine Wechselwirkung zwischen Ti1 und F15 (Ti1–F15 = 2,3063(16) Å). Dies führt zu einer leichten Aufweitung sowohl der Bindung F15–C33 (1,391(3) Å gegenüber 1,340(4) Å in F14–C32) als auch des Winkels C4–B1–C28, der dadurch mit 116,2(2)° deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel von 109,5°.

Vergleichbare Betaine konnte *Rosenthal* et al. durch Umsetzung von Titanocen-Acetylen-Komplexen mit Tris(pentafluorphenyl)boran erhalten. Im basenfreien Zustand kommt es zu einer doppelten Ti–F-Wechselwirkung wogegen bei Kristallisation aus Aceton nur noch eine Ti–F-Wechselwirkung gefunden wird, da ein Lösungsmittelmolekül als Elektronendonator koordiniert ist.^[138,139]

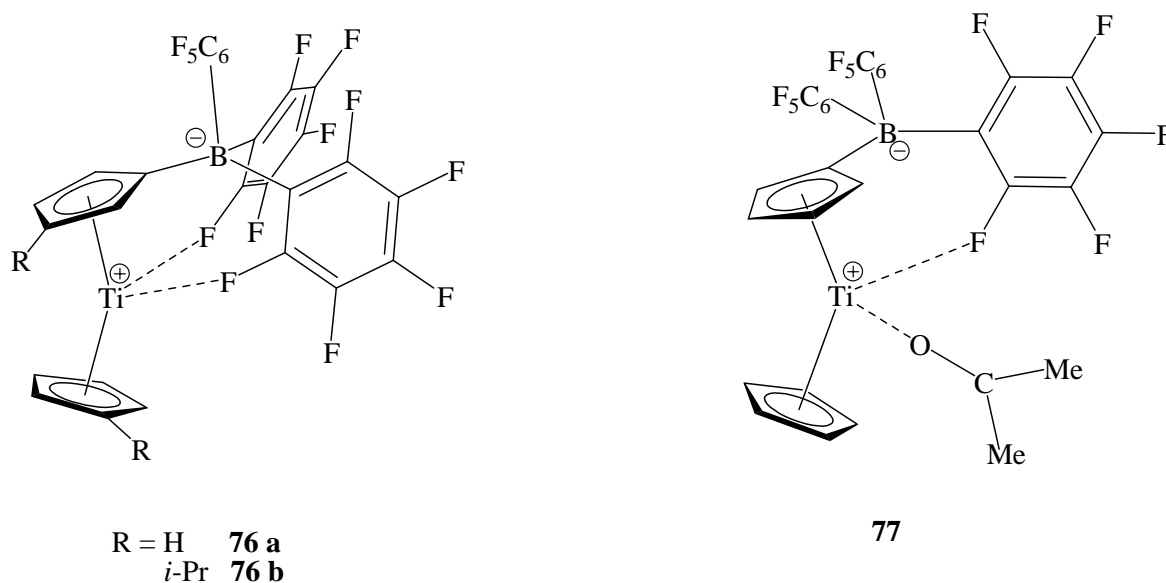


Abbildung 3-90 Beispiele für Betainkomplexe mit einer oder zwei Ti–F-Wechselwirkungen, erhalten aus Umsetzungen von Titanocen-Acetylen-Komplexen mit $B(C_6F_5)_3$.^[138, 139]

Die Ti–F-Abstände liegen für **76 a** bei 2,248(2) und 2,223(3) Å für **76 b** bei 2,264(2) und 2,256(2) Å. Ebenso wie die Werte für **77** mit Ti–F = 2,252(2) und Ti–O = 2,146(2) Å liegen sie zum Teil deutlich unter denen für **75**, wobei allerdings der der Ti–O-Abstand in **75** mit 2,238(2) Å außergewöhnlich lang ist. Der Sauerstoff des koordinierten THF-Moleküls in **65 a** ist zum Beispiel nur 2,138(2) Å vom Titanatom entfernt. Obwohl **77** im Gegensatz zu **75** nur einen Cp-Liganden trägt, der gegenüber dem Cp*-Liganden in **75** einen geringeren sterischen Anspruch besitzt, ist der Ct–Ti–Ct-Winkel in **77** mit 139,0(2) um 3° größer als in **75**

(135,99(2)°). Entsprechend kleiner ist daher der F–Ti–O-Winkel mit 73,48(8)° gegenüber 78,09(7)° in **75**. Ansonsten stimmen die Koordinationsparameter beider Strukturen jedoch gut überein.

Neben der dunkelblauen Verbindung **75** konnte mit dem hellgrünen Komplex **78** ein zweites Betain isoliert werden. Durch die formale Reaktion von **75** mit einem Molekül Wasser wurde eine C₆F₅-Gruppe als Pentafluorbenzol abgespalten und durch eine OH-Gruppe ersetzt.

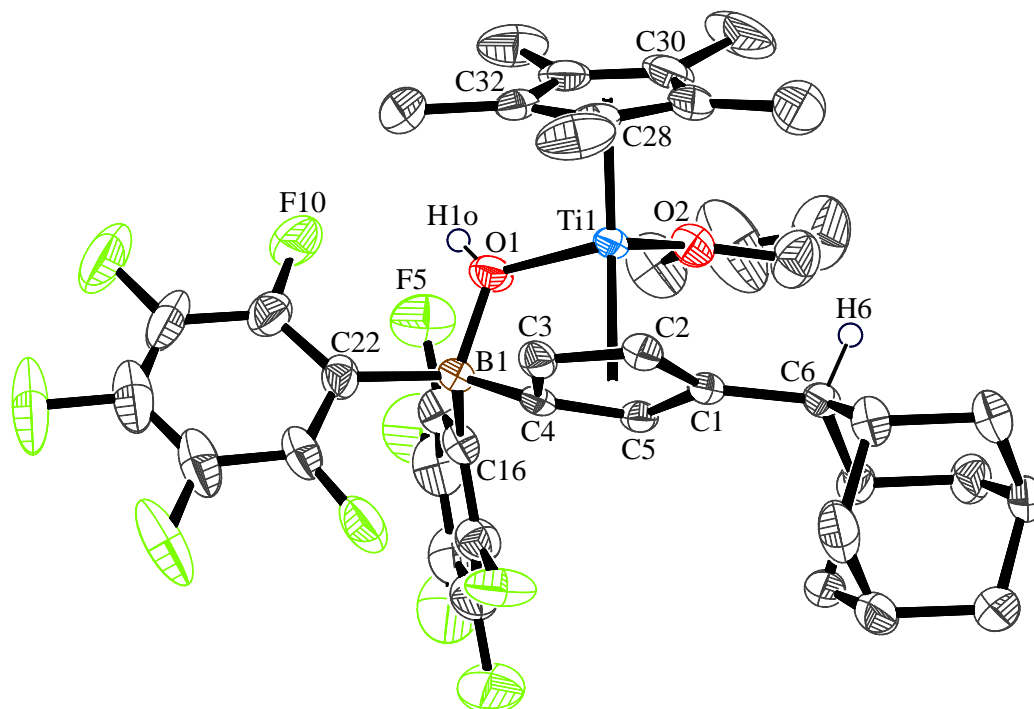


Abbildung 3-91 Molekülstruktur von **78** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome außer H6 und H1o). R = 5,7 % Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2,040(5), Ti1–Ct2 2,058(7), Ti1–O1 2,149(3), Ti1–O2 2,195(2), C1–C6 1,516(4), C4–B1 1,604(5), B1–O1 1,520(4), B1–C16 1,651(5), B1–C22 1,651(4), O1–H1o 0,75(4), O1–F5 2,76(1), O1–F10 2,78(1), H1o–F5 2,443(52), H1o–F10 2,262(53), Ct1–Ti1–Ct2 137,17(4), O1–Ti1–O2 83,06(9), Ct1–Ti1–O1 94,7(9), Ct1–Ti1–O2 109,7(8), Ct2–Ti1–O1 110,8(8), Ct2–Ti1–O2 107,1(8), Ct1–C4–B1 155,4(3), Ct1–C1–C6 176,6(2), Ti1–O1–B1 104,85(19), O1–B1–C4 97,4(2), C4–B1–C16 114,6(3), C4–B1–C22 114,9(2), C16–B1–C22 106,4(2), Ct1–C4–B1–O1 0,7(8), Ti1–O1–B1–C4 – 3,9(2). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C28–C32. Die Position des Wasserstoffatoms H1o konnte frei verfeinert werden.

Die koordinierende OH-Gruppe weist einen Ti1–O1-Abstand von 2,149(3) Å auf, der Abstand zum koordinierenden THF-Molekül ist mit Ti1–O2 = 2,195(2) Å deutlich kleiner als in **75**. Aufgrund der H–F-Bindungslängen zwischen dem frei verfeinerten Wasserstoffatom an O1 und Fluoratomen an den C₆F₅-Liganden von H1o–F5 = 2,443(52) und H1o–F10 = 2,262(53) kann man von Wasserstoffbrückenbindungen ausgehen. Diese werden intermolekular noch bis zu Werten von 2,56 Å,^[140] 2,69 Å^[141] und sogar 2,86 Å^[142] in der Kristallstruktur einiger Fluorbenzole diskutiert.

Da in dem eingesetzten Tris(pentafluorphenyl)boran keine Bis(pentafluorphenyl)borsäure nachgewiesen werden konnte, kann für die Bildung von **78** von einer Zersetzung von **75** durch Hydrolyse ausgegangen werden. Als Quelle für das Wasser könnte Restfeuchte in den verwendeten Lösungsmitteln gedient haben. Da jedoch das $\text{H}_2\text{O}\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt als Brönstedtsäure wirkt,^[143] ist auch eine direkte Reaktion zu **78** denkbar, indem sich zuvor das Lewis-Säure-Base-Addukt gebildet hat.

Ebenfalls durch Hydrolyse konnten *Bochmann* et al. einen Komplex erhalten, der mit **78** vergleichbar ist.^[144]

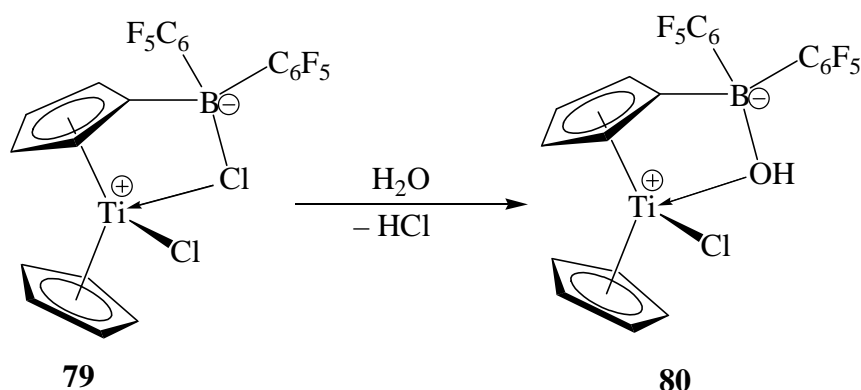


Abbildung 3-92 Hydrolysereaktion zur Bildung von **80**.

Der Komplex **79** wurde jedoch nicht durch Umsetzung von Titanocendichlorid mit Tris(pentafluorphenyl)boran, sondern durch Reduktion von $[(\text{C}_5\text{H}_4(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)\text{TiCl}_3)]$ mit LiCp erhalten. Der Ti–O-Abstand in **80** ist mit 2,0437(4) Å recht kurz für eine dative Bindung, die B–O-Bindungslänge ist mit 1,532(3) Å jedoch nur wenig länger als im freien $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$ (1,487(3) Å)^[145] und unterscheidet sich kaum von dem Wert in **78** (1,520(4) Å). Die O–H \cdots F-Abstände liegen in **80** bei 2,553(31) und 2,398(35) Å und damit in ähnlichen Bereichen wie in **78**. Auch in diesem Fall darf man von vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen ausgehen.

Da **75** und **78** Titan(III)spezies sind, konnten keine ^1H -NMR-Spektren mit scharfen Signalen erhalten werden, die ^{19}F -Spektren einer Reaktion von **30** mit Tris(pentafluorphenyl)boran in THF- d_8 zeigen jedoch einen komplizierten Signalsatz, dessen Auswertung nicht zweifelsfrei möglich war. Vergleichswerte aus der Literatur sind für das Hydrolyseprodukt zu finden,^[144] das in den aufgenommenen Spektren ebenfalls in Spuren zu finden ist. Eine Hochfeldverschiebung des an das Titan koordinierenden *ortho*-F-Atoms im auf bis zu –200 ppm, wie es für eine vergleichbare Zirkoniumverbindung gefunden wurde,^[146] konnte in dem von uns untersuchten Fall nicht nachgewiesen werden.

3.6.7 Kationisierung unter Fulvenabspaltung

Die niedervalenten N₂-Titankomplexe **1** und **30** haben sich als hervorragende Edukte für die Gewinnung kationischer Titankomplexe erwiesen. Es sollte nun auch versucht werden, Kationen der entsprechenden Benzofulvenkomplexe zu erhalten, was jedoch nicht in gewünschter Weise gelang.

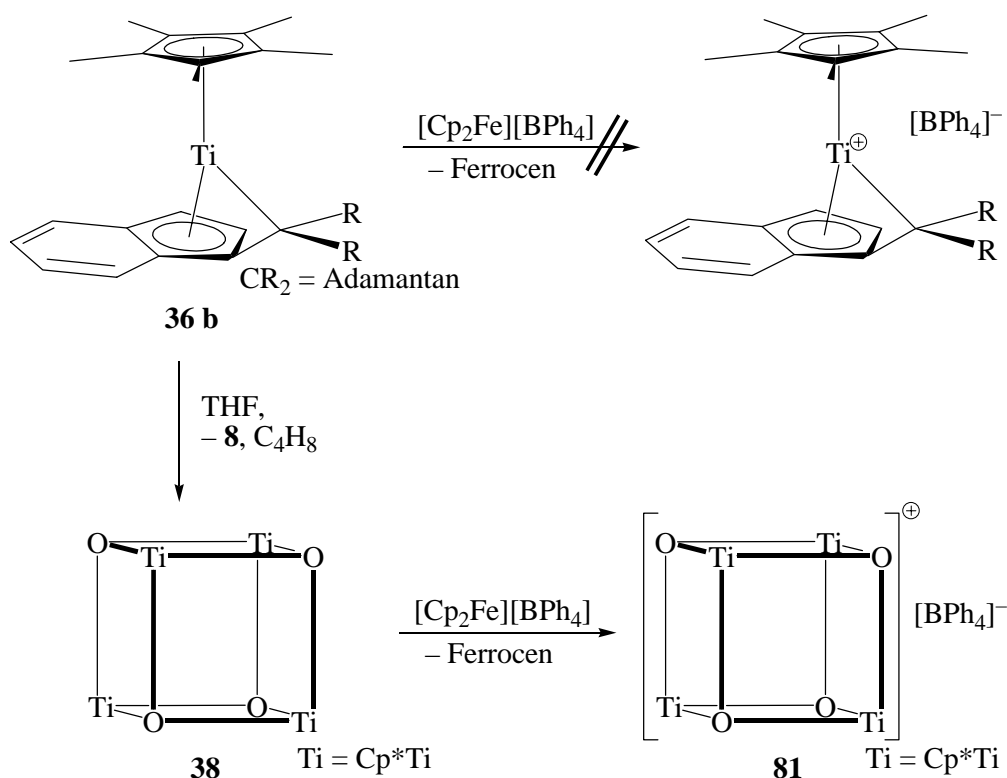


Abbildung 3-93 Bildung von **81** bei der versuchten Reaktion von **36 b** mit [Cp₂Fe][BPh₄].

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen nimmt die Reaktion einen gänzlich anderen Verlauf. Offensichtlich kommt hierbei auch die Instabilität von **36 b** gegenüber THF zum Tragen, die durch primäre Bildung des Heterokubans **38** (siehe Kapitel 3.2.1) geprägt ist (Abbildung 3-93). Durch Überschichten der THF-Lösung mit Cyclohexan konnten dünne braune Kristallnadeln der Verbindung **81** erhalten werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 3-94 gezeigt.

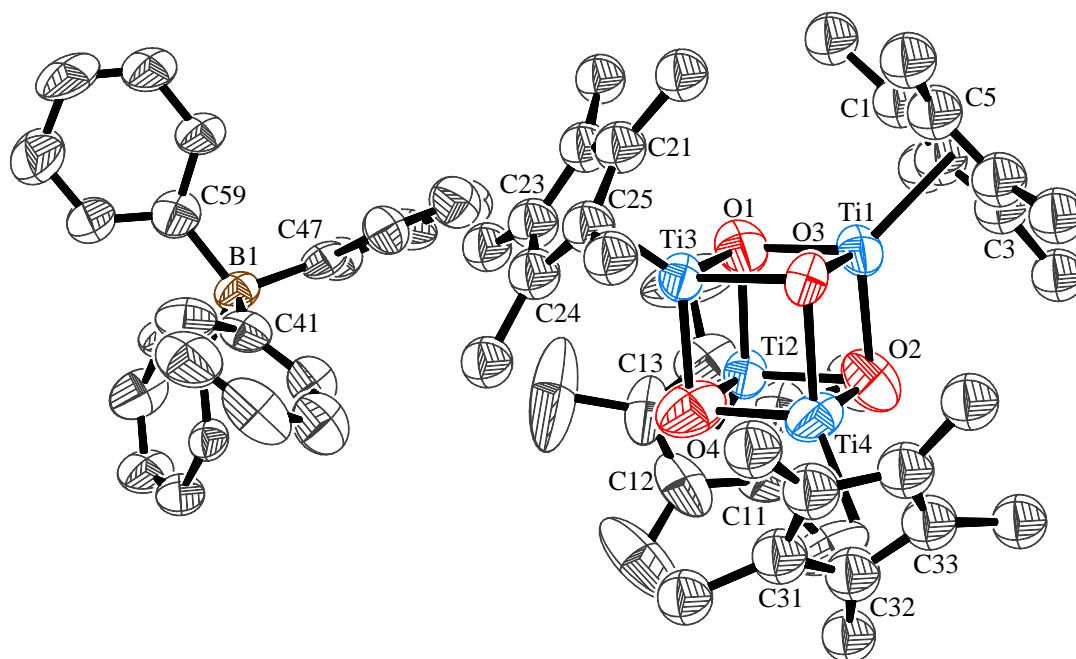


Abbildung 3-94 Molekülstruktur von **81** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) $R = 9,9\%$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 2,010(8), Ti1–O2 2,082(9), Ti1–O3 2,106(10), Ti2–O1 2,038(8), Ti2–O2 2,090(8), Ti2–O4 2,033(9), Ti3–O1 2,042(9), Ti3–O3 2,105(7), Ti3–O4 2,049(8), Ti4–O2 2,129(10), Ti4–O3 2,130(8), Ti4–O4 2,035(8), Ti1–Ti2 2,91(2), Ti1–Ti3 2,89(1), Ti1–Ti4 2,92(2), Ti2–Ti3 2,845(3), Ti2–Ti4 2,880(3), Ti3–Ti4 2,92(4), Ti1–Ct1 2,14(1), Ti2–Ct2 2,04(2), Ti3–Ct3 2,09(2), Ti4–Ct4 2,15(2), B1–C41 1,610(16), B1–C47 1,648(16), B1–C53 1,660(14), O1–Ti1–O2 90,3(3), O1–Ti1–O3 91,6(3), O2–Ti1–O3 93,5(4), O1–Ti2–O2 89,3(3), O1–Ti3–O3 90,7(3), O3–Ti4–O4 90,6(3), Ti1–O1–Ti2 91,8(3), Ti1–O1–Ti3 90,9(4), Ti2–O1–Ti3 88,4(3), Ti2–O2–Ti4 86,1(3), Ti3–O3–Ti4 87,1(3), Ti2–O4–Ti4 90,1(4), C47–B1–C59 107,8(9), C41–B1–C59 109,2(9), C41–B1–C47 112,3(8). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C11–C15, Ct3 = Schwerpunkt C21–C25, Ct4 = Schwerpunkt C31–C35.

Formal liegt in **81** ein kationischer $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Ti}^{\text{III}}_3\text{O}_4$ -Cluster vor, die positive Ladung scheint jedoch über alle vier Titanatome verteilt, zumal fast gleiche Abstände und Winkel an jedem Titanzentrum vorliegen. Das Anion liegt völlig unkoordiniert vor und weist keine strukturellen Besonderheiten auf. Zum Vergleich des geladenen Clusters **81** mit dem ungeladenen Cluster **38** sind in Tabelle 3-12 ausgewählte Bindungsparameter wiedergegeben. Aufgeführt sind der jeweils größte und kleinste angenommene Wert sowie ein Durchschnittswert.

Tabelle 3-12 Ausgewählte maximale, minimale sowie durchschnittliche Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **81** und **38**.

	81	38
Ti–O max.	2,130(8)	2,047(6)
Ti–O Ø	2,07	2,00
Ti–O min.	2,010(8)	1,975(6)
Ti–Ti max.	2,92(4)	2,8612(18)
Ti–Ti Ø	2,89	2,85
Ti–Ti min.	2,845(3)	2,834(2)
Ti–Ct max.	2,15(2)	2,077(9)
Ti–Ct Ø	2,11	2,07
Ti–Ct min.	2,04(2)	2,060(26)
O–Ti–O max.	93,5(4)	90,3(2)
O–Ti–O Ø	91,0	89,5
O–Ti–O min.	89,3(3)	88,4(2)
Ti–O–Ti max.	91,8(3)	92,3(2)
Ti–O–Ti Ø	89,1	90,3
Ti–O–Ti min.	86,1(3)	88,7(4)

Generell lässt sich sagen, dass sowohl Bindungslängen als auch -winkel in **81** etwas größer Werte annehmen. Dies ist zu erwarten, da dem System zur Ausbildung von Bindungen insgesamt ein Elektron weniger zur Verfügung steht. Lediglich die Ti–O–Ti-Winkel werden in **81** etwas kleiner, die Veränderung ist jedoch nicht signifikant.

Ein ionischer Ti-O-Cluster dieser Art ist nach unserem Wissen bislang noch nicht bekannt, sodass hier keine Vergleichsmöglichkeiten bestehen.

Bislang wurde nur über die Oxidation formaler Titan(I)fulvenkomplexe berichtet. Bei Umsetzung mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ ist so unter Abgabe des ungepaarten Elektrons eine Kationisierung des Titanzentrums zu erreichen. Verwendet man in der gleichen Reaktion jedoch einen Titan(II)fulvenkomplex wie **67**, ist dies nicht mehr möglich, da das entsprechende d-Elektron Bestandteil der Ti–Cl-Bindung ist.

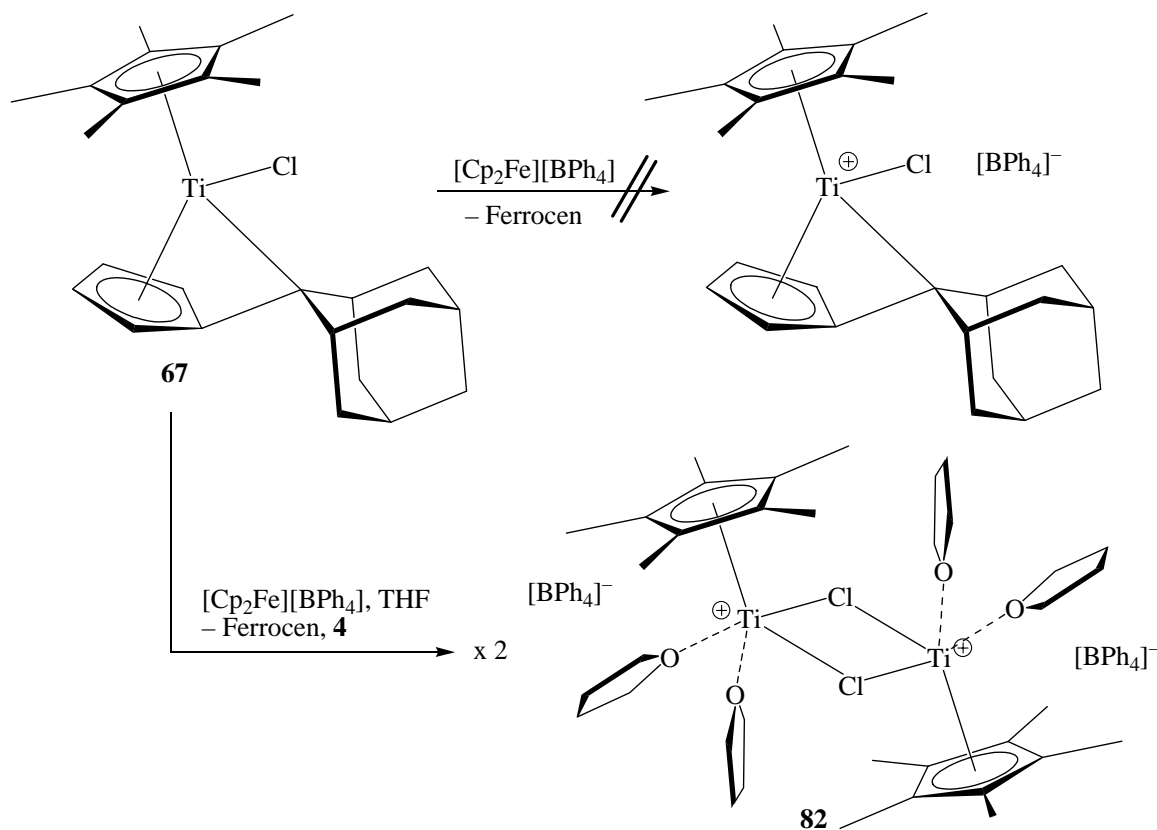


Abbildung 3-95 Bildung von 82.

Die Reaktion nimmt nun einen anderen Weg, indem ein Elektron des Titans, das an der Bindung zum Fulvenliganden beteiligt ist, abgespalten und auf das $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ übertragen wird. Der Fulvenligand wird bei diesem Vorgang ebenfalls vom Titan abgespalten und man erhält mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}]^+$ eine Titan(III)spezies. Das abgespaltene Fulven konnte nach Extraktion mit Benzol- d_6 NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Kristalle dieser Verbindung konnten in Form braungelber Plättchen durch Überschichten einer acetonhaltigen THF-Lösung mit Cyclohexan gewonnen werden. Abbildung 3-96 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

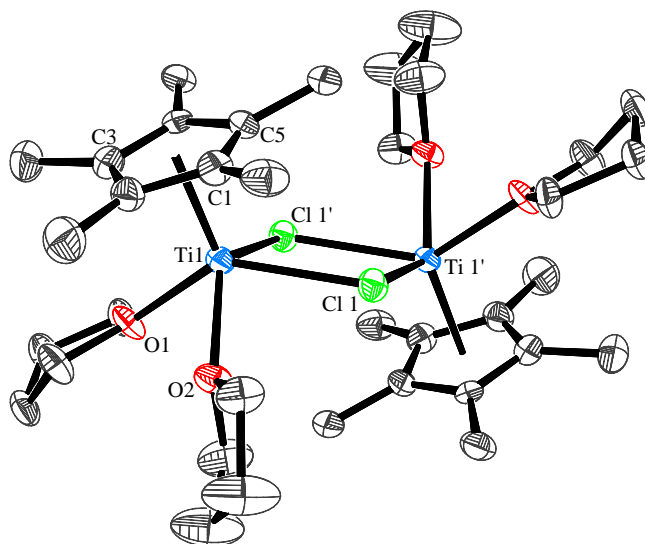


Abbildung 3-96 Molekülstruktur von **82** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur Kation, ohne H-Atome) $R = 7,0\%$ Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ct1–Ti1 2,042(13), Ti1–O1 2,144(4), Ti1–O2 2,202(4), Ti1–Cl 1 2,540(2), Ti1–Cl 1' 2,505(2), Ti1–Ti1' 3,996(42), Ct1–Ti1–O1 111,10(17), Ct1–Ti1–O2 118,55(16), Ct1–Ti1–Cl 1 114,44(7), Ct1–Ti1–Cl 1' 112,68(8), O1–Ti1–O2 78,67(17), O1–Ti1–Cl 1 134,47(14), O2–Ti1–Cl 1 80,09(13), O1–Ti1–Cl 1' 87,53(14), O2–Ti1–Cl 1' 128,56(13), Cl 1–Ti1–Cl 1' 75,23(7), Ti1–Cl1–Ti1' 104,77(7). Ct1 = Schwerpunkt C1-C5.

Neben dem dimeren Komplex **82** in dem die $[\text{Cp}^*\text{Ti}]^+$ -Zentren zweifach $\mu\text{-Cl}$ -verbrückt vorliegen und jeweils zwei koordinativ gebundene THF-Moleküle tragen, liegen in der asymmetrischen Einheit zwei Tetraphenylborat-Anionen sowie ein stark fehlgeordnetes Molekül Aceton vor. Die Boratome der Anionen sind nicht ganz ideal tetraedrisch koordiniert, die C–B–C-Winkel liegen zwischen $102,2(5)$ und $113,2(5)^\circ$. Die Titanatome sind $3,996(42)\text{Å}$ voneinander entfernt, so dass nicht mit einer direkten Wechselwirkung zu rechnen ist. Die übrigen Parameter liegen in den zu erwartenden Bereichen. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Titanatome in **82** fünffach koordiniert sind. Sie bilden quadratische Pyramiden, deren Grundflächen in einer Ebene liegen und deren Spitzen in entgegengesetzte Richtung weisen. Die Spitze der Pyramide bildet jeweils ein Cp^* -Ligand.

Eine vergleichbare Verbindung, in der zwei kationische $\text{Cp}^*\text{Ti(III)Cl}$ -Einheiten vorliegen, konnte durch Umsetzung von Cp^*TiCl_3 (**28**) mit LiBH_4 zu $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\text{BH}_4)]_2$ gefunden werden.^[147] Durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)$ mit *n*-Butyllithium erhält man den ebenfalls dimeren, allerdings neutralen Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)(\mu\text{-Cl})_2]$.^[148]

3.7 Versuchte Synthesen neutraler Cp*Ti-Arenkomplexe

Niedervalente Monocyclopentadien-Titan-Komplexe stellen wie in Kapitel 2.2 angemerkt ein vielseitiges Forschungsgebiet dar. Unser Interesse galt insbesondere neutralen Cp*Ti-Komplexen, die einen ungeladenen Liganden wie zum Beispiel Benzol zur Absättigung der Koordinationssphäre tragen. Arenkomplexe des niedervalenten Titans sind bekannt und leiten sich in den meisten Fällen von Titan(0) beziehungsweise TiCl_2 ab, wobei letztere zumeist durch AlCl_3 stabilisiert vorliegen Abbildung 3-97.^[149 - 152]

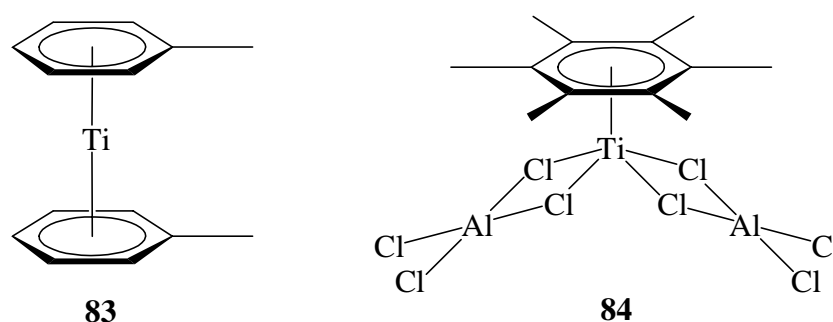


Abbildung 3-97 Arenkomplexe des niedervalenten Titans.^[152, 153]

Green konnte zeigen, dass in **83** die Arenliganden durch Umsetzung mit Pentafulvenen substituiert werden.^[154] Für eine entsprechende Reaktion mit **84** wurde in Rechnungen ebenfalls ein exothermer Verlauf gefunden.^[155] Ein Cp*Ti-Arenkomplex sollte demzufolge ähnlich wie die von Rosenthal entwickelten Acetylenkomplexe ebenfalls in der Lage sein, durch einfachen Ligandenaustausch in den gewünschten Titanfulvenkomplex überführt zu werden. Als Aren-Komponente wurde Hexamethylbenzol (HMB) gewählt. Es ist ungiftig, als Feststoff leicht zu dosieren, und besitzt durch die Methylgruppen eine hohe Elektronendichte und schien aufgrund dieser Eigenschaften bestens geeignet. Zudem wurde es im Fall von **84** bereits erfolgreich zur Synthese von Titanarenkomplexen verwendet.

Die Verfahrensweise war die gleiche wie im Fall der Fulvenkomplexsynthese: Umsetzung in THF von Cp*TiCl₃ (**28**) mit einem Reduktionsmittel (Mg, oder Na-Amalgam) in Gegenwart des Arens.

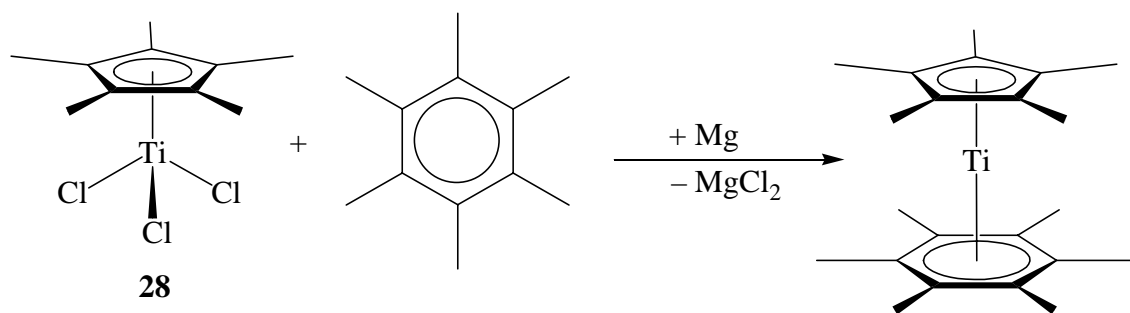


Abbildung 3-98 Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung eines Cp*Ti(η^6 -HMB)-Komplexes.

Die Reaktion lief mit Magnesium sehr langsam an, so dass das Magnesium erst nach einer Woche komplett abreagiert war, mit Natriumamalgam war die Reaktion bereits nach 24 Stunden beendet. In beiden Fällen wurde ein schwierig zu identifiziertes Produktgemisch erhalten. Der Einbau von HMB in einen Komplex konnte nicht nachgewiesen werden.

Da das gewünschte Produkt Cp*Ti(η^6 -HMB) eine Titan(I)spezies und damit paramagnetisch sein sollte, zeigen entsprechende NMR-Spektren auch lediglich ein starkes Signal für Hexamethylbenzol ($\delta = 2,12$ ppm, C₆D₆). Deshalb wurde versucht, eine einfach chlorierte Titan(II)spezies Cp*TiCl(η^6 -HMB) zu isolieren, aber auch in diesem Fall konnte kein Produktspektrum erhalten werden.

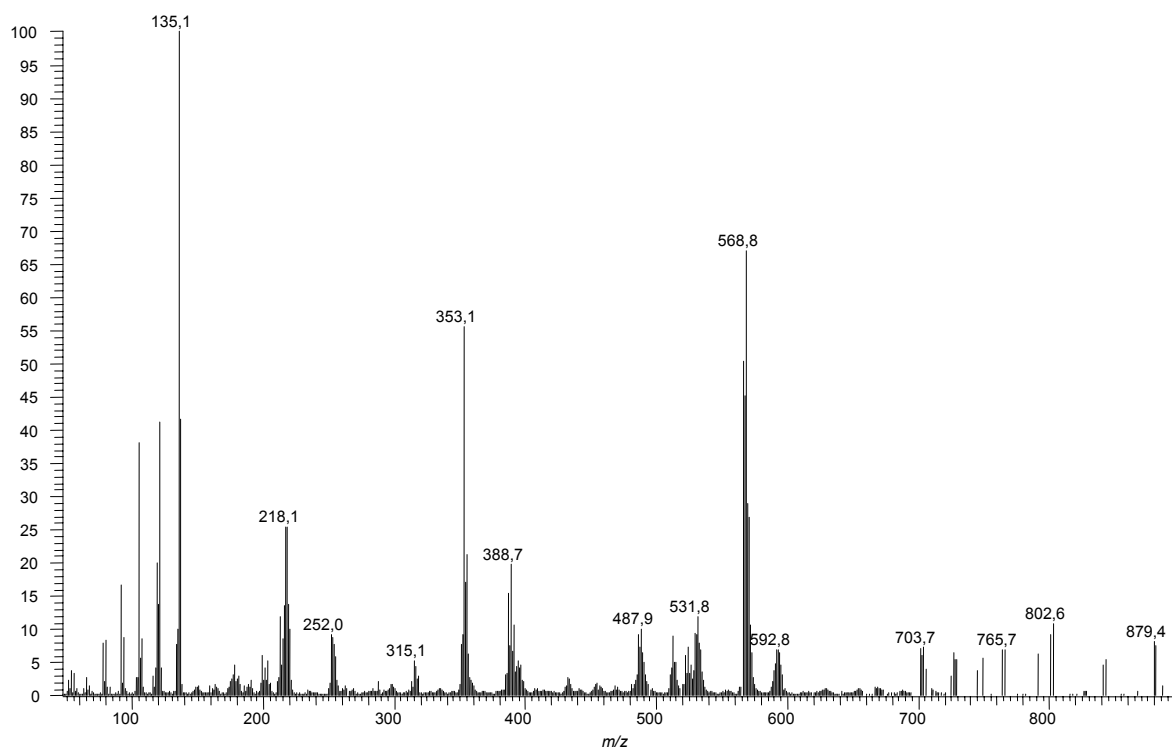


Abbildung 3-99 Produktmassenspektrum einer Umsetzung von **28** mit Magnesium in Gegenwart von Hexamethylbenzol.

Die Massenspektren zeigen einige Signale, die verschiedenen Cp*TiCl-Spezies zugeschrieben werden können, eine genauere Auswertung und Zuordnung gelang allerdings nicht. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit niedervalenter Verbindungen ist auch ein Einbau von Sauerstoff nicht auszuschließen. Einige Fragmente lassen auf die Abspaltung von Neutralkmolekülen wie HCl und H₂ schließen.

Tabelle 3-13 Signale im Produktmassenspektrum der reduktiven Umsetzungen von **28** mit HMB (Cl, *iso*-Butan)

Cp*Ti(η^6 -HMB)		Cp*TiCl(η^6 -HMB)	
<i>m/z</i> (%)	vermutete Spezies	<i>m/z</i> (%)	vermutete Spezies
137,3 (100)	Cp*+2H	137,3 (22)	Cp*+2H
353,1 (11)	Cp* ₂ TiCl ₂ -HCl	218,1 (26)	Cp*TiCl
481,1 (29)		253,1 (11)	Cp*TiCl ₃ -HCl
611,0 (57)		353,1 (36)	Cp* ₂ TiCl ₂ -HCl
648,9 (10)		486,8 (70)	488,8-H ₂
788,9 (10)		488,8 (72)	„Cp* ₃ TiCl“
		666,8 (100)	
		702,8 (41)	Cp* ₄ Ti ₂ Cl ₂

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Eigenschaften und Reaktionsweise niedervalenter Titanfulvenkomplexe behandelt. Hauptaugenmerk lag dabei auf distickstoffverbrückten Komplexen, die durch Umsetzung einer THF-Lösung von Cp*TiCl₃ (**28**) mit 3 Äquivalenten Natriumamalgam in Gegenwart von Pentafulvenen und N₂ in so genannten Eintopfreaktionen gewonnen werden konnten. Neben der strukturellen Charakterisierung durch Röntgenbeugung an Einkristallen konnten im Fall der μ_2, η^1, η^1 -N₂-verbrückten Komplexe aufgrund antiferromagnetischer Kopplung über den verbrückenden Liganden auch NMR-Techniken bei der Aufklärung der Titan(I)komplexe zur Anwendung kommen.

Je nach verwendetem Fulven unterscheiden sich die erhaltenen Komplexe in Farbe, Stabilität und Reaktionsverhalten. So konnte bei der Verwendung von 3-*tert*-Butylpentamethylenfulven (**5**) eine Umwandlung des primär entstandenen Komplexes durch β -H-Aktivierung und Ausbildung des fulvalenverbrückten Komplexes **31** mit einer Ti-(μ_2, η^2, η^2 -N₂)-Ti-Einheit beobachtet werden, während bei Verwendung der Fulvene **2**, **3** und **4** die Verbindungen **1**, **29** und **30** in sehr guten Ausbeuten gewonnen werden konnten und sich bei Raumtemperatur unter Schutzgas als gut lagerfähig erwiesen haben.

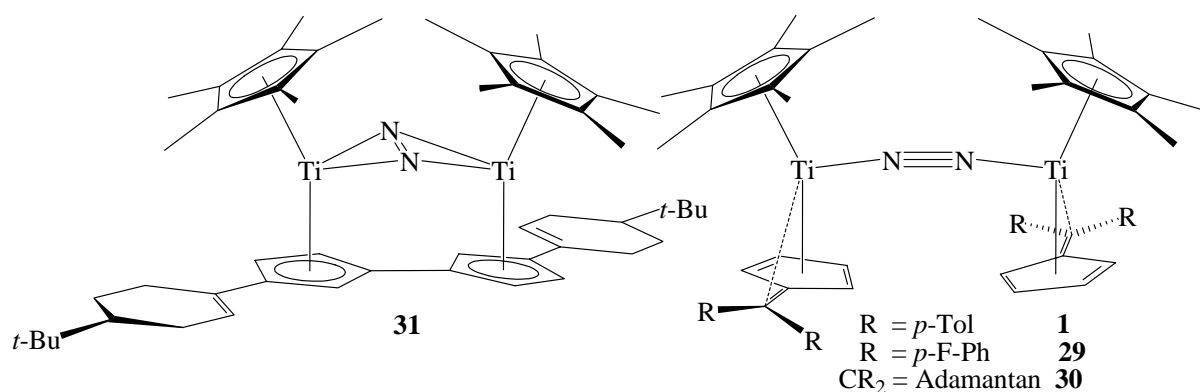


Abbildung 4-01 Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Stickstoffkomplexe

Die Vielfalt der möglichen und untersuchten Reaktionsweisen von **1** und **30** ist in Abbildung 4-02 wiedergegeben.

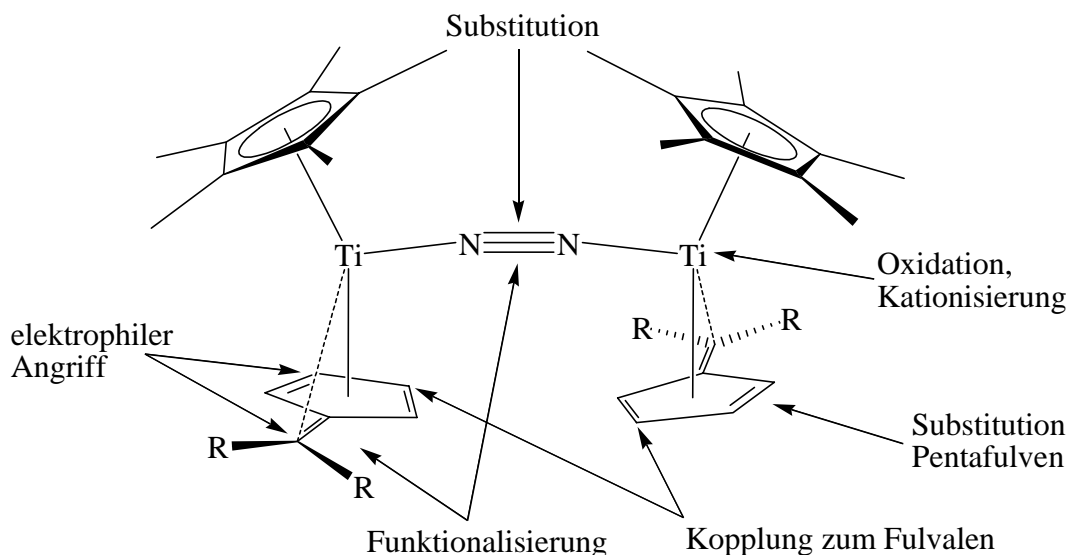
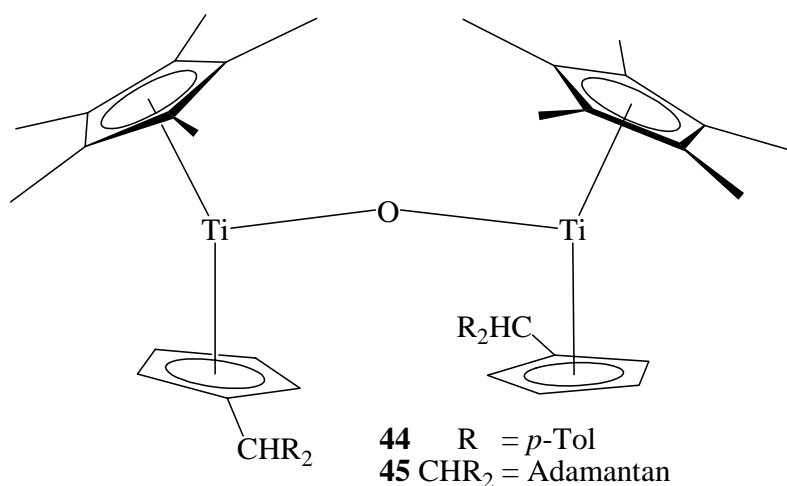


Abbildung 4-02 Reaktionsmöglichkeiten μ_2, η^1, η^1 -N₂-verbrückter Titanfulvenkomplexe.

Je nach eingesetzten Reaktionspartnern und -bedingungen konnten für die gezeigten Reaktionsmöglichkeiten Beispiele gefunden werden, wobei in den meisten Fällen eine Kombination mehrerer dieser Einzelreaktionen zu beobachten ist. Alle in dieser Zusammenfassung aufgelisteten Reaktionsprodukte sind strukturell vollständig charakterisiert. Die einzelnen Überschriften geben die jeweils wichtigsten Gesichtspunkte der Reaktionen zu ihrer Darstellung aus Titanfulvenkomplexen an.

Substitution von N₂, elektrophiler Angriff

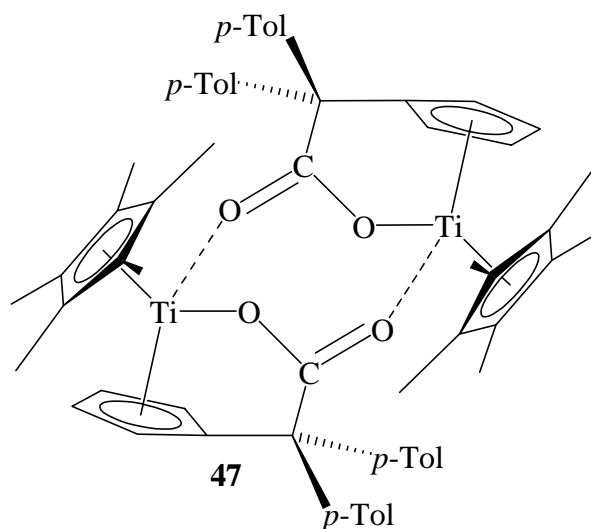


Durch Umsetzung der Stickstoffkomplexe mit äquimolaren Mengen an Wasser konnten die μ -O-verbrückten Komplexe **44** und **45** erhalten werden. Sie entsprechen in ihren Strukturparametern weitgehend den literaturbekannten Beispielen μ -O-

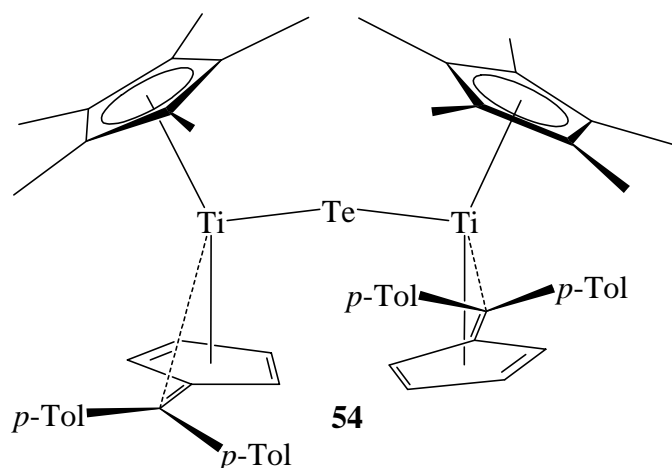
verbrückter Cp₂Ti- und Cp*₂Ti-Spezies. Mit überschüssigem Wasser beziehungsweise Sauerstoff reagieren diese Titan(III)komplexe unter Abspaltung des vormaligen Fulvenliganden und vollständiger Oxidation weiter zu der Titan(IV)verbindung [(Cp*Ti)₄O₆] (**41**) mit Heteroadamantanstruktur.

Substitution von N₂, elektrophiler Angriff und Funktionalisierung am Fulven

Verbindungen mit polaren C–O-Mehrfachbindungen wie Ketone, Aldehyde und Kohlendioxid können in die Titankohlenstoffbindung zum exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden insertieren und so einen σ - π -Chelatliganden ausbilden, hier gezeigt am Beispiel von Komplex **47**. Im Gegensatz zu höhervalenten Titanfulvenkomplexen verläuft die Reaktion im Fall der Stickstoffkomplexe spontan. In Gegenwart von Wasser führt die Reaktion mit CO₂ zu entsprechenden Carbonaten.



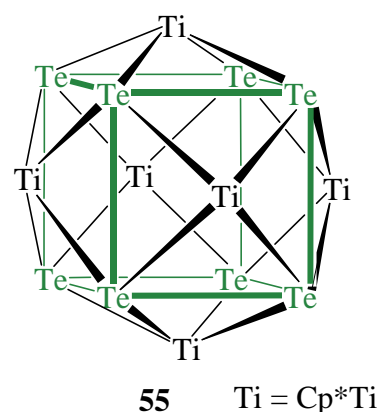
Substitution von N₂, Oxidation von Ti



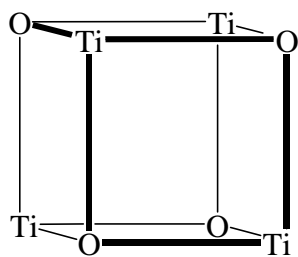
Durch Umsetzung mit elementarem Tellur konnte unter Erhalt der Fulvenkomplexstruktur der N₂-Ligand durch ein Telluratom ersetzt werden. Die räumliche Struktur von **54** weist eine starke Verzerrung aufgrund der sterisch anspruchsvollen Tolyreste auf.

Substitution von Pentafulven und N₂

Mit einem Überschuss an elementarem Tellur bildet sich unter Abspaltung des Fulvenliganden der gezeigte titanüberkappede Te₈-Cluster **55**. Der größere Cp*-Ligand ermöglicht neben der gezeigten Tellurverbindung auch die in gleicher Weise aufgebaute Selenverbindung **56**, ebenfalls durch Umsetzung mit elementarem Selen.



Substitution von Benzofulven

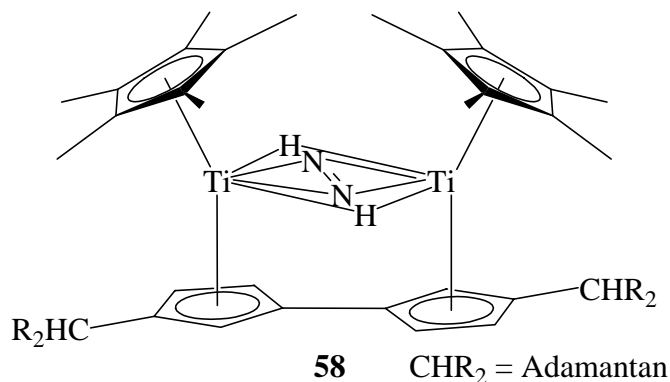
**38**

Ti = Cp*Ti

Als besonders substitutionslabil erwiesen sich Cp*Ti-Benzofulvenkomplexe. Die niedervalenten Verbindungen waren in der Lage, durch Reaktion mit dem Lösungsmittel THF den Benzofulvenliganden abzuspalten und erstmalig ein echtes Heterokuban der Formel Ti_4O_4 zu bilden, eine $Ti = Cp^*Ti$ Spezies, zu deren Stabilisierung bislang chelatisierende Liganden notwendig waren. Durch Reaktion mit $[Cp_2Fe][BPh_4]$ konnte **38** darüber hinaus sogar in die einfach positiv geladene Spezies **81** überführt werden. Die positive Ladung liegt in diesem Molekül über alle vier Titanatome verteilt vor.

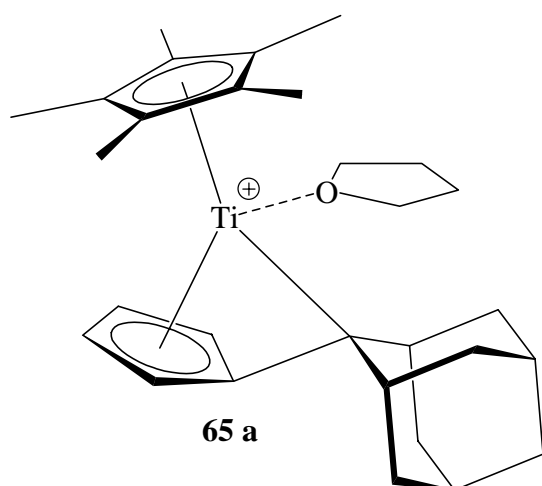
Elektrophiler Angriff, Kopplung zum Fulvalen, Funktionalisierung von N_2

Die N_2 -Komplexe **1** und **30** zeigen eine rasche Umsetzung mit H_2 . Mehrere Farbwechsel während der Reaktion lassen einen komplexen Reaktionsverlauf vermuten. Als ein Reaktionsprodukt wurde **58** erhalten. Dieses zeigt einen dinuklearen Komplex mit einem aus zwei

**58**CHR₂ = Adamantan

Fulvenliganden gebildeten Fulvalenliganden sowie einem side-on verbrückenden N_2 -Molekül beziehungsweise zwei Wasserstoffatomen zwischen den Titanatomen. Im Festkörper wurde für die N_2 - beziehungsweise H_2 -verbrückten Spezies ein Verhältnis von 1:1 gefunden, Untersuchungen in Lösung deuten auf ein Verhältnis von 92:08 hin.

Substitution von N₂, Oxidation von Ti



Durch Oxidation mit [Cp₂Fe][BPh₄] konnte unter Erhalt der Fulvenkomplexstruktur die Oxidationsstufe des Titans um eine Einheit erhöht werden. Der verbrückende Stickstoffligand wird abgespalten und ermöglicht die Koordination eines Moleküls THF an das kationische Titanzentrum in **65 a**. Zwischen dem kationischen Komplex und vergleichbaren neutralen Komplexen ergeben sich keine signifikanten strukturellen Unterschiede. Dies gilt

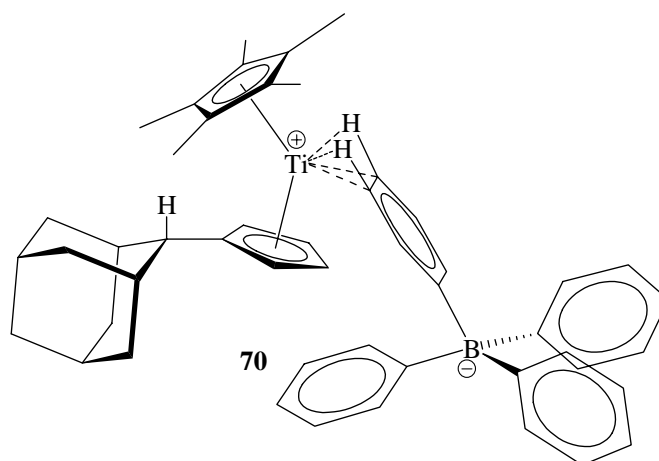
auch für Reaktivität und NMR-spektroskopisches Verhalten. Die aufgenommenen ESI-Spektren deuten im basenfreien Zustand auf H-agostische Wechselwirkungen zwischen Titanzentrum und Methylgruppen des Cp*-Liganden hin, die bei Anregung zu einer Abspaltung von H₂ führen können. Die Möglichkeit entsprechender Strukturen konnte durch DFT-Rechnungen bestätigt werden.

Substitution von N₂, elektrophiler Angriff, Oxidation von Ti

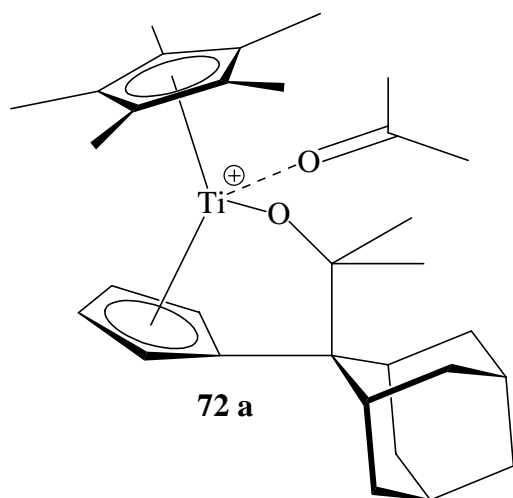
Nicht nur durch Einelektronenoxidation, sondern auch durch Protonierung des Fulvenhenkels mit dem sterisch anspruchsvollen N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat

konnten kationische Titanspezies erhalten werden. Auf diesem Weg gelingt es, kationische Titanocen-spezies mit sehr unterschiedlich

substituierten Cp-Liganden zu erhalten. Aus dem nicht koordinierenden Lösungsmittel Toluol konnte der gezeigte Komplex **70** isoliert werden, bei dem das Anion über zwei C-H-Bindungen an das Kation koordiniert. Steht hingegen zum Beispiel THF als Elektronendonator zur Verfügung, so liegt das Anion getrennt vom Kation vor, die beiden vorhandenen Koordinationsstellen werden jeweils von einem Molekül THF besetzt (**69**).



Substitution von N₂, Oxidation von Ti, elektrophiler Angriff und Insertion

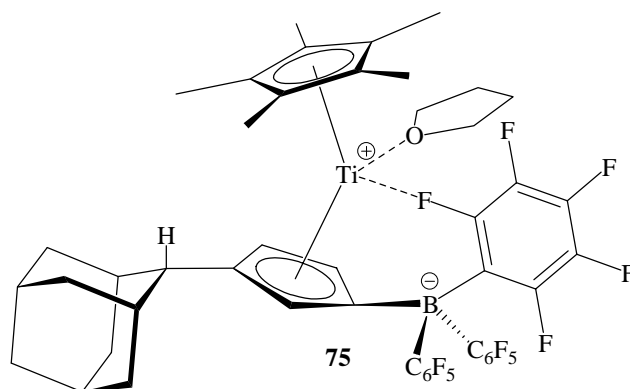


Durch Einelektronenoxidation unter Verwendung eines Lösungsmittels wie Aceton, das mit den eingesetzten Fulvenkomplexen reagiert, kommt man in Eintopfreaktionen zu kationischen Titankomplexen mit σ - π -Chelatliganden. Durch Verwendung von Ketonen mit unterschiedlichen Substituenten erhält man ein stereochemisches Zentrum am Kohlenstoffatom des insertierten Moleküls und damit eine Seitendifferenzierung für den Komplex. ESI- und NMR-Spektren belegen ein

vielfältiges Austauschverhalten der koordinierten und zum Teil auch der insertierten Lösungsmittelmoleküle.

Substitution N₂, Oxidation Ti, elektrophiler Angriff

Der Einsatz von B(C₆F₅)₃ führt zur Ausbildung von zwitterionischen Betainen wie **75**. Dabei kommt es zu einem doppelten elektrophilen Angriff auf den Fulvenliganden, an dem ein Proton und das Boran in einer 1,4-Substitution an dem Henkelkohlenstoffatom sowie einem Ringkohlenstoffatom angreifen. Zwischen



einem *ortho*-F-Atom des Borans und dem kationischen Titanatom bildet sich eine Wechselwirkung aus. Spuren von Wasser führen zu Hydrolyse und der Substitution einer Pentafluorphenylgruppe durch eine OH-Gruppe (**78**).

Wie zu erkennen ist, fungieren die eingesetzten N₂-Komplexe in den einzelnen Reaktionen sehr unterschiedlich, zum Beispiel als Quelle einer Titanoceneinheit mit sehr unterschiedlich substituierten Cp-Liganden (**70**) oder sogar als Quelle von Cp*Ti-Einheiten (**55**).

Insbesondere bei der Untersuchung der kationischen Titankomplexe wurde erfolgreich mit den Methoden der ESI-Massenspektrometrie gearbeitet. Hieraus gewonnene Erkenntnisse

konnten durch weitere Untersuchungen untermauert und das Potential dieser Methode bei der Untersuchung ionischer Übergangsmetallkomplexe eindrucksvoll bestätigt werden.

Zusammen mit den vorgenommenen theoretischen Berechnungen ergibt sich ein kongruentes Bild der Reaktionsweise dieser hochinteressanten Verbindungsklasse.

Die Vielfalt der möglichen Reaktionen sollte dazu anregen, in Zukunft einige Teilbereiche noch genauer zu betrachten. Hieraus könnten zum Beispiel noch umfassendere Erkenntnisse über den Einfluss unterschiedlicher Substitutionsmuster der Fulvenliganden auf die Reaktionsweise der Komplexe gewonnen werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Besondere Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der gängigen Schlenktechnik durchgeführt. 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 Kristallisations- und Syntheseveruche wurden in Handschuhboxen unter Argonatmosphäre durchgeführt, flüssige Substanzen mittels Einwegspritzen, Edelstahl- oder Teflonkanülen durch ein Septum zugegeben. Soweit nicht anders angegeben, wurde als Schutzgas Stickstoff 5.0 mit einem Überdruck von 200 mbar verwendet.

5.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen unter Schutzgas getrocknet und destilliert. Als Trockenmittel wurde für unchlorierte Lösungsmittel eine Na/K-Legierung verwendet. THF, 1,4-Dioxan, DME und Diethylether wurde zusätzlich eine Spatelspitze Benzophenon zugesetzt. Chlorierte Lösungsmittel wurden mit Calciumhydrid getrocknet.

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

5.3 Verwendete Geräte und Analysemethoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker 500 AVANCE*- bzw. einem *Bruker 300 AVANCE*-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die chemische Verschiebungen δ werden in ppm gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Das Restprotonensignal bzw. das Kohlenstoffsignal des jeweiligen Lösungsmittels wurde als interner Standard verwendet.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem *BIO-RAD FTS-7-Spektrometer* unter Verwendung von KBr-Presslingen aufgenommen. Die einzelnen Abkürzungen bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach.

UV/VIS-Spektroskopie

Die Spektren wurden auf einem *SPECORD 200* (Analytik Jena) aufgenommen. Die zu messenden Lösungen befanden sich in 1,0 cm Quartzglasküvetten und hatten Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-5} mol/L.

Massenspektrometrie (MS)

Die MS-Spektren wurden an einem *Finnigan MAT 212* gemessen, wobei die Methoden der Elektronenstoß- (EI) und der chemischen Ionisation (CI) verwendet wurden. Es werden nur besonders charakteristische Signale aufgeführt und deren Masse-zu-Ladungsverhältnis als dimensionslose Zahlen angegeben.

ESI-Massenspektrometrie

Alle ESI-MS Experimente wurden auf einem *Finnigan LCQ* (Thermo Finnigan San José, CA, USA) Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer mit einer Standard-ESI-Ionenfalle ausgeführt, ausgerüstet mit einer Stahl-Kapillare, Volumen 1,14 mL (110 mm Innendurchmesser, 240 mm Außendurchmesser, 120,5 mm Länge, „Metal Needle Kit“, Thermo Finnigan). Die Probelösungen wurden über die Doppelspritzenpumpe des LCQ zugeführt, Standard Flussrate $10 \mu\text{L min}^{-1}$

Als ESI-Bedingungen wurden eine Beschleunigungsspannung von 3 kV und eine Kapillartemperatur von 150°C verwendet. In der Ionenfalle wurde kollisionsinduzierte Dissoziation (CID, Kollisionsgas: Helium) durchgeführt. Die effektive Isolationsweite für CID (MS/MS) Experimente wurde auf bis zu 1,5 Da gesetzt bei einer Sammelzeit von bis zu 200 ms.

Die Datenerfassung und -auswertung erfolgte mit dem Xcalibur Softwarepaket (Version 1.2, Thermoquest, Finnigan).

Elementaranalysen (EA)

Die Elementaranalysen wurden von der *Analytischen Laboratorien GmbH* in D-51789 Lindlar durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

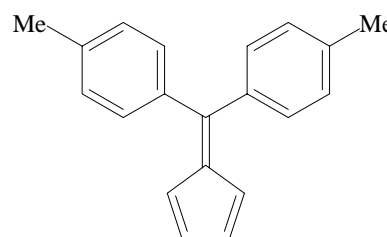
Die Schmelzpunktbestimmungen wurden an einem „Mel-Temp“-Gerät der Firma *Laboratory Devices*, Cambridge durchgeführt. Alle Messwerte sind korrigiert.

5.4 Arbeitsvorschriften

5.4.1 Ausgangsverbindungen

Darstellung von 6,6-Di-*para*-tolylfulven $C_{20}H_{18}$ (2)

In 20 mL Ethanol (abs.) wird 1 g (0,044 mol) Natrium gelöst und anschließend unter Rühren und Stickstoffschutzgas 4 mL (0,065 mol) frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien sowie 9,23 g (0,044 mol) 4,4'-Dimethylbenzophenon zugegeben. Es wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen weiteres Ethanol zugegeben. Die entstandenen roten Kristalle werden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

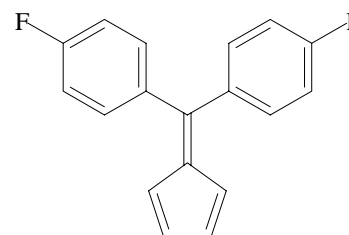


2

Ausbeute: 7,5 g (66 %)

Darstellung von 6,6-Di-*para*-fluorphenylfulven $C_{18}H_{12}F_2$ (3)

In 40 mL Ethanol (abs.) und unter Stickstoffatmosphäre werden 2 g (0,088 mol) Natrium gelöst und 5,4 mL (0,088 mol) frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien zugegeben. Anschließend werden 19,2 g (0,088 mol) 4,4'-Difluorbenzofulven in 50 mL Ethanol suspendiert und zur Lösung gegeben.



3

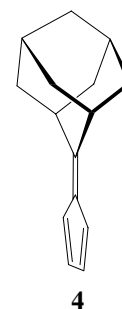
Es wird 30 Minuten am Rückfluss erhitzt, nach kurzem Abkühlen Wasser zugegeben und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten neutralen etherischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert, der ölige, rotbraune Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt.

Aus der eingegangenen *n*-Hexanphase fällt das Produkt bei -25 °C in Form oranger Kristalle aus.

Ausbeute: 10,8 g (46 %)

Darstellung von Adamantanfulven $C_{15}H_{18}$ (4)

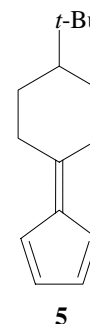
In 80 mL Methanol werden 15 g (0,099 mol) 2-Adamantanon und 20 mL (0,325 mol) frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien vorgelegt und mit einer Spritze 6,7 mL frisch destilliertes Pyrrolidin zugegeben. Es wird 24 Stunden gerührt, der entstandene gelb-orange Kristallbrei mit Methanol gewaschen, abfiltriert und getrocknet. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wird das Produkt in Form gelber Kristallnadeln erhalten.



Ausbeute: 16,6 g (84 %)

Darstellung von 6,6-(3-*tert*-Butyl)-pentamethylenfulven $C_{15}H_{22}$ (5)

In 230 mL Methanol werden unter Schutzgas 34,40 g (0,223 mol) 4-*tert*-Butylcyclohexanon vorgelegt. Dann werden gleichzeitig 14 mL (0,228 mol) frisch destilliertes, monomeres Cyclopentadien sowie 28 mL frisch destilliertes Pyrrolidin zugegeben. Nach wenigen Sekunden kommt es zur Bildung von gelbem Feststoff, welcher abfiltriert und mit Methanol gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form kanariengelber Kristallnadeln erhalten.

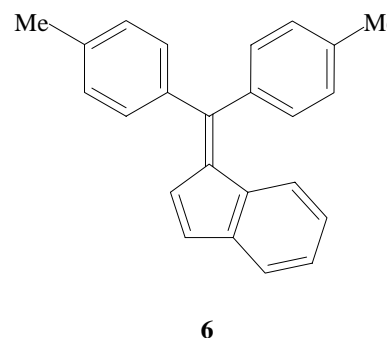


Ausbeute: 20 g (44 %)

Darstellung von 10,10-Di-*para*-tolylbenzofulven $C_{24}H_{20}$ (6)

Darstellung aus Inden, 4,4'-Dimethylbenzofulven und *n*-Butyllithium in THF. Modifizierte Synthese aus der Literatur.^[156]

Zu einer Lösung von 9,8 mL (0,082 mol) frisch destilliertem Inden in 170 mL THF werden bei 0 °C innerhalb von 30 Minuten 40,5 mL *n*-BuLi (1,6 mol/L) getropft. Anschließend wird auf -60 °C abgekühlt und es werden 17,24 g (0,082 mol) 4,4'-Dimethylbenzophenon gelöst in 120 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit Wasser und Diethylether versetzt. Die etherische Phase wird so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase pH 7 erreicht hat. Anschließend wird über $MgSO_4$ getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert,



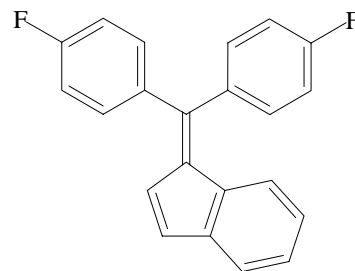
der Rückstand in ca. 200 mL *n*-Hexan gelöst und stark abgekühlt. Der entstandene Kristallbrei wird abgesaugt, getrocknet und aus *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (2:1) umkristallisiert.

Das Produkt wird in Form orangeroter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 19,0 g (75 %)

Darstellung von 10,10-Di-*para*-fluorphenylbenzofulven C₂₂H₁₄F₂ (7)

In einem 500 mL Schlenkkolben mit zwei Tropftrichtern werden unter Schutzgas 9,8 mL (0,082 mol) frisch destilliertes Inden in 170 mL THF vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden innerhalb von 30 Minuten 40,5 mL *n*-BuLi (1,6 mol/L) zugegeben, wobei die Lösung orange wird. Danach wird auf -78 °C abgekühlt und 17,89 g (0,082 mol)



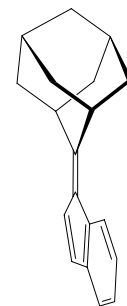
7

4,4'-Difluorbenzophenon gelöst in 20 mL THF zugegeben. Es wird bei RT über Nacht gerührt, wobei der Ansatz dunkelgrün wird. Nach Zugabe von Wasser wird mit Diethylether ausgeschüttelt und die neutrale Etherphase über MgSO₄ getrocknet. Am Rotationsverdampfer wird der Diethylether abdestilliert und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Die *n*-Hexanlösung wird mit Hilfe von flüssigem Stickstoff schnell sehr stark abgekühlt, wodurch das Produkt in Form orangefarbener Kristalle ausfällt und abgetrennt werden kann. Gegebenenfalls muss zuvor eine säulenchromatographische Reinigung vorgenommen werden (Kieselgel, *n*-Hexan/Dichlormethan 2:1).

Ausbeute: 16,7 g (64 %)

Darstellung von Adamantanbenzofulven C₁₉H₂₀ (8)

Zu einer Lösung von 9,8 mL (0,082 mol) frisch destilliertem Inden in 150 mL THF werden bei 0 °C 51,25 mL (0,082 mol) *n*-BuLi (1,6 mol/L) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt, dann auf -78 °C abgekühlt und anschließend 12,32 g (0,082 mol) 2-Adamanton, gelöst in 120 mL THF zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von acht Tagen, während der bei Raumtemperatur gerührt wird, wird die entstandene Suspension mit Wasser versetzt und anschließend mit dreimal 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen



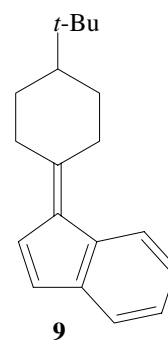
8

neutralen pH-Wert aufweist. Anschließend wird die Lösung getrocknet und bei reduziertem Druck das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 mL *n*-Hexan aufgenommen und das Rohprodukt durch starkes Abkühlen mit flüssigem Stickstoff auskristallisiert. Reines **8** wurde nach Säulenchromatographie des Rohmaterials über Kieselgel (Lösungsmittel *n*-Hexan) in Form eines hellgelben, mikrokristallinen Feststoffes gewonnen.

Ausbeute: 9,9 g (49 %)

Darstellung von 10,10-(3-*tert*-Butyl)-pentamethylenbenzofulven C₁₉H₂₄ (**9**)

Zu 11,25 mL (0,094 mol) frisch destilliertem Inden in 250 mL Methanol werden 12 mL frisch destilliertes Pyrrolidin gegeben. Nach kurzem Warten werden zu der farblosen Lösung schnell 14,75 g (0,095 mol) 4-*tert*-Butylcyclohexanon gelöst in 100 mL Methanol getropft und die Reaktion mittels UV-Spektrometertauchsonde verfolgt. Nach ca. 5 Minuten Reaktionszeit wird Essigsäure zugegeben und anschließend mit dreimal 150 mL



Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen neutralen pH-Wert aufweist. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Lösungsmittel *n*-Pentan) gereinigt. Reines **9** wird durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan in Form eines hellgelben, mikrokristallinen Feststoffes gewonnen.

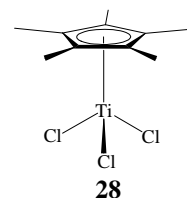
Ausbeute: 4,2 g (18 %)

Darstellung von η^5 -Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid Cp*TiCl₃ (**28**)

Leicht abgewandelte Darstellung nach Literatur^[157] aus Cp*H^[158] und TiCl₄ in drei Stufen.

In einem 1 L Schlenk Kolben mit Rückflusskühler werden 500 mL 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 wird so lange erhitzt, bis das Kalium verbraucht ist, mindestens aber über Nacht. Nach Abkühlen wird das überstehende THF abdekantiert (Kanüle) und zweimal mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend werden 500 mL frisches *n*-Hexan zugegeben.



Zu der *n*-Hexansuspension gibt man bei 0 °C die 1,5fach molare Menge (29 mL, 0,2271 mol) entgastes Me₃SiCl und rührt über Nacht bei RT. Das entstandene KCl wird abfiltriert und noch einmal mit *n*-Hexan (ca. 100 mL) extrahiert. Die in einem ausgewogenen Schlenkgefäß vereinigten *n*-Hexanlösungen werden im reduzierten Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingengt und Cp*SiMe₃ als gelbliches Öl erhalten. Ausbeute: 26 g (82 %)

In einem 1 L Dreihalskolben mit 2 Tropftrichtern und einem Gaseinlass werden 200 mL Toluol vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Über einen der beiden Tropftrichter wird die äquimolare Menge (0,124 mol) destilliertes TiCl₄ zugegeben. In den zweiten Tropftrichter wird das mit Toluol auf die doppelte Menge verdünnte Cp*SiMe₃ überführt und in die TiCl₄-Lösung eingetroppt. Dabei fällt bereits Produkt aus.

Da Cp*TiCl₃ weniger stark luftempfindlich ist, können die folgenden Aufarbeitungsschritte an Luft erfolgen: Die Toluollösung wird stark abgekühlt und der erhaltene Feststoff über eine Fritte isoliert. Anschließend wird aus Toluol umkristallisiert und mit *n*-Hexan gewaschen.

Der erhaltene kristalline rote Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 35 g (98 %)

Schmelzpunkt: 224-226 °C

Darstellung von Ferrociniumtetrphenylborat [Cp₂Fe][B(C₆H₅)₄]

Es werden 2,99 g (16,1 mmol) Ferrocen in 60 mL konzentrierter (96% ig) H₂SO₄ unter Rühren gelöst. Nach 20 Minuten wird die dunkelblaue Lösung mit 600 mL Wasser im Eisbad verdünnt und einmal filtriert. Anschließend werden 6,45 g (18,8 mmol) NaBPh₄ gelöst in 300 mL Wasser zu dem Gemisch gegeben, wobei ein hellblauer Feststoff ausfällt, der abfiltriert und mit kleinen Portionen von kaltem Wasser gewaschen wird, bis das Waschwasser neutral reagiert. Danach wird dreimal mit je 30 mL kaltem Ethanol und einmal mit etwas gekühltem Diethylether gewaschen und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Auf Grund thermischer Instabilität wird der trockene Feststoff unter Schutzgas bei -25 °C gelagert.

Darstellung von N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

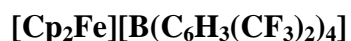
Zu einer Lösung von 6,35 g (18,6 mmol) NaBPh_4 in 350 mL Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 2,5 g (20,6 mmol) N,N-Dimethylanilinium in 50 mL Wasser, versetzt mit 5 mL konzentrierter (36%ig) HCl gegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten gerührt und der Feststoff dann abfiltriert. Anschließend wird so lange mit kleinen Portionen Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Nach weiterem dreimaligen Waschen mit je 20 mL *n*-Hexan wird der Feststoff in trockenem THF gelöst, wobei die Lösung möglichst konzentriert bleiben sollte, und sofort mit der 6- bis 10-fachen Menge trockenem *n*-Hexan wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, noch einmal mit trockenem *n*-Hexan gewaschen und am Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 7,2 g (88 %)

Darstellung von Natriumtetrakis(3,5-bistrifluormethyl)phenylborat $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$

In einem 1000 mL Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 2,402 g (0,098 mol) Magnesiumspäne und 1,6675 g (0,015 mol) NaBF_4 in 300 mL Diethylether vorgelegt. In den Tropftrichter werden 14,7 mL (0,085 mol) 3,5-Bistrifluormethylbrombenzol gelöst in 100 mL Diethylether gegeben. Zur Aktivierung der Magnesiumspäne werden mit einer Spritze 1,16 mL (0,013 mol) Dibromethan zugegeben und nach dem Start der Reaktion immer soviel aus dem Tropftrichter zugetropft, dass der Ether gelinde siedet. Ist alles 3,5-Bistrifluormethylbrombenzol zugegeben, wird noch 30 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Die entstandene karamellfarbene Reaktionsmischung wird zu einer Lösung von 32 g Na_2CO_3 in 400 mL Wasser gegeben, 30 min gerührt, filtriert und die Etherphase von der wässrigen Phase getrennt. Die wässrige Phase wird viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen über Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Abfiltrieren bis zur Trockene einrotiert. Der ölige Rückstand wird mit 400 mL trockenem Toluol versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird das Toluol bis auf ca. 70 mL abdestilliert, das restliche Toluol mittels Filterkanüle vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt. Das leicht gelbliche Produkt wird mit 70 mL trockenem *n*-Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9,6 g (71 %)

Darstellung von Ferrociniumtetrakis(3,5-bistrifluormethyl)phenylborat

Zu einer Lösung von 2,087 g (2,355 mmol) Natriumtetrakis(3,5-bistrifluormethyl)phenylborat und 0,482 g (2,59 mmol) Ferrocen in 40 mL Diethylether wird unter Rühren eine Lösung von 0,140 g (1,29 mmol) *para*-Benzochinon und 2,6 mL (2,6 mmol) einer 1-molaren etherischen HCl-Lösung in 50 mL Diethylether gegeben, wobei eine sofortige Blaufärbung eintritt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min gerührt, filtriert und mit *n*-Pentan auf 250 mL aufgefüllt. Der blaue Niederschlag wird von der überstehenden Lösung getrennt, mit 20 mL *n*-Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,1 g (85 %)

Darstellung von Perfluortriphenylboran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

In einem kühlbaren Reaktionstropftrichter mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Schutzgaseinlass werden 50 g (0,2 mol) BrC_6F_5 in 800 mL *n*-Hexan vorgelegt und auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 126 mL (0,2 mol) 1,6 molare *n*-BuLi Lösung unter Rühren zugetropft und darauf geachtet, dass die Innentemperatur $-70\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigt (Explosionsgefahr!). Die entstandene weiße Suspension wird eine Stunde bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann unter Rühren zu einer auf ebenfalls $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 67,5 mL (67,5 mmol) einer 1 molaren BCl_3 Lösung in 300 mL *n*-Hexan getropft.

Die entstandene Lösung wird bei RT über Nacht gerührt, der weiße Niederschlag abfiltriert, und die Lösung bis zur Trockene eingengt. Der entstandene weiße Feststoff wird aus *n*-Pentan umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und anschließend durch Sublimation gereinigt. Schmelzpunkt: $126\text{-}129\text{ }^\circ\text{C}$

Ausbeute: 21,5 g (62 %)

Darstellung von Lithiumperfluortetraphenylborat $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

In einem kühlbaren Reaktionstropftrichter mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Schutzgaseinlass werden 4 mL (32,2 mmol) BrC_6F_5 in 150 mL Diethylether vorgelegt und auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 20 mL (32,2 mmol) 1,6 molare *n*-BuLi Lösung unter Rühren zugetropft und darauf geachtet, dass die Innentemperatur $-70\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigt

(Explosionsgefahr!). Die entstandene weiße Suspension wird eine Stunde bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann unter Rühren zu einer auf ebenfalls $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 15 g (29,3 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in 500 mL *n*-Pentan getropft.

Die entstandene Lösung wird bei RT über Nacht gerührt, der weiße Niederschlag abfiltriert, mit ca. 250 mL *n*-Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Darstellung von Ferrociniumperfluortetraphenylborat $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Zu einer Lösung von 2,0 g (2,92 mmol) Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und 0,542 g (2,92 mmol) Ferrocen in 200 mL Diethylether wird unter Rühren eine Lösung von 0,315 g (2,29 mmol) *para*-Benzochinon und 3,0 mL (3,0 mmol) einer 1-molaren etherischen HCl-Lösung in 150 mL Diethylether gegeben, wobei eine sofortige Blaufärbung eintritt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min gerührt, filtriert und mit *n*-Pentan auf 700 mL aufgefüllt. Der blaue Niederschlag wird von der überstehenden Lösung getrennt, mit 20 mL *n*-Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

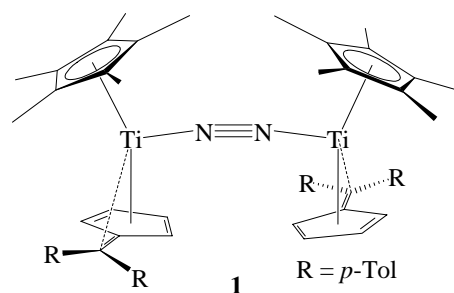
Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst, über eine P5-Fritte abdekantiert und mit der gleichen Menge *n*-Hexan überschichtet. Der ausgefallene, kristalline Feststoff wird nach einigen Tagen von der Lösung getrennt und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,7 g (68 %)

5.4.2 $\mu\text{-N}_2$ -Komplexe des Titans

Darstellung von 1

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 4,0 g (13,8 mmol) Cp^*TiCl_3 (**28**), 3,57 g (13,8 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylfulven (**2**) und 4,76 g (41,5 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 200 mL THF versetzt. Der Ansatz wird 16



Stunden bei 200 mbar N_2 -Druck gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von Rot nach Dunkelgrün. Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit Celite/P5)

filtriert und die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingengt. Der braune Rückstand wird bei Zugabe von N₂-Gas dunkelgrün. Beim Umkristallisieren aus 20 mL *n*-Hexan fällt das dunkelgrüne Produkt in feinkristalliner Form aus und kann abgetrennt und getrocknet werden.

Ausbeute: 5,7 g (91 %)

Schmelzpunkt: 125 °C

Elementaranalyse: C₆₀H₆₆N₂Ti₂ (M = 910,91 g mol⁻¹)

ber.: C 79,11 % H 7,30 % N 3,08 %

gef.: C 78,93 % H 7,42 % N 3,05 %

¹H-NMR (500,1 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1,69 (s, 30 H, C₅(CH₃)₅), 2,14 (s, 6 H, CH₃), 2,16 (s, 6 H, CH₃), 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 (125,8 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 12,5 (C₅(CH₃)₅), 20,9 (CH₃), 21,0 (CH₃), 104,0 (C₅H₄), 106,5 (C₅H₄), 108,4 (C₅H₄), 108,5 (C_{exo}), 111,9 (C₅H₄), 113,5 (C₅(CH₃)₅), 125,6 (C_{ipso} in C₅H₄), 126,3 (C₆H₄), 128,5 (C₆H₄), 128,8 (C₆H₄), 132,0 (*i*-C₆H₄-C_e), 132,2 (C₆H₄), 133,9 (*i*-C₆H₄-CH₃), 141,7 (*i*-C₆H₄-C_e), 144,1 (*i*-C₆H₄-CH₃)

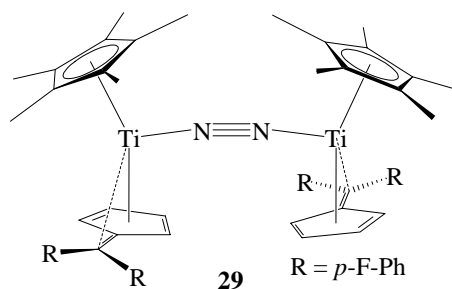
IR (KBr) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2915 (m), 2859 (m), 2745 (m), 1894 (w), 1746, 1605, 1505 (s), 1460 (s), 1375 (s), 1296, 1260 (w), 1159, 1103, 1067, 1020 (m), 905, 804, 731 (s)

UV/VIS (Toluol) [nm (10³ cm² mol⁻¹): λ_{max} = 684

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 441 (100) [M⁺ -N₂ -Cp*Ti(*p*-Tolfv)], 307 (28)

Darstellung von 29

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 2,5 g (8,64 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), 2,3 g (8,64 mmol) 6,6-Di-*para*-fluorphenylfulven (**3**) und 2,98 g (25,9 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 200 mL THF versetzt. Der Ansatz



wird 16 Stunden bei 200 mbar N₂-Druck gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von Rot nach Dunkelgrün. Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit

Celite/P5) filtriert und die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingengt. Der braune Rückstand wird bei Zugabe von N₂-Gas dunkelgrün. Beim Umkristallisieren aus 20 mL *n*-Hexan fällt das dunkelgrüne Produkt in feinkristalliner Form aus und kann abgetrennt und getrocknet werden.

Ausbeute: 3,2 g (80 %)

Schmelzpunkt: 139 °C

Elementaranalyse: C₅₆H₅₄F₄N₂Ti₂ (M = 926,77 g mol⁻¹)

ber.: C 72,57 % H 5,87 % N 3,02 %

gef.: C 72,16 % H 6,11 % N 2,37 %

¹H-NMR (500,1 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1,56 (s, 30 H, C₅(CH₃)₅), 3,87 (m, 2 H, C₅H₄), 4,17 (m, 4 H, C₅H₄), 4,85 (m, 2 H, C₅H₄), 6,68 (m, *J* = 8,1 Hz, 4 H, ³*J*_{H,F} = 8,5, C₆H₄F), 6,75 (m, *J* = 8,4 Hz, 4 H, ³*J*_{H,F} = 8,5, C₆H₄F), 6,81 (m, 4 H, C₆H₄F), 7,05 (m, 4 H, C₆H₄F)

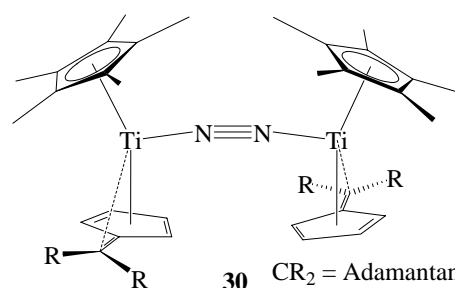
¹³C-NMR (125,8 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 12,4 (C₅(CH₃)₅), 104,1 (C₅H₄), 105,7 (C_{exo}), 105,9 (C₅H₄), 108,0 (C₅H₄), 112,3 (C₅H₄), 114,0 (C₅(CH₃)₅), 114,6 (C₆H₄F, d, ²*J*_{C,F} = 21 Hz), 114,7 (C₆H₄F, d, ²*J*_{C,F} = 21 Hz), 125,4 (C_{ipso} in C₅H₄), 133,5 (C₆H₄F, d, ³*J*_{C,F} = 8 Hz), 140,4 (*i*-C₆H₄-C_e, d, ⁴*J*_{C,F} = 3 Hz), 142,8 (*i*-C₆H₄-C_e, d, ⁴*J*_{C,F} = 3 Hz), 159,9 (*i*-C₆H₄-F, d, ¹*J*_{C,F} = 244 Hz), 162,2 (*i*-C₆H₄-F, d, ¹*J*_{C,F} = 244 Hz)

¹⁹F-NMR (282,4 MHz, C₆D₆, 300K) [ppm]: δ = -115,8 (2 F)

MS (CI, *iso*-Butan): *m/z* (%) = 938 (65) [(469)₂], 469 (100) [M⁺ -N₂ -Cp*Ti(*p*-FFv) +HF], 450 (20) [M⁺ -N₂ -Cp*Ti(*p*-FFv) +H]

Darstellung von 30

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 4,0 g (13,8 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), 2,74 g (13,8 mmol) Adamantanfulven (**4**) und 4,76 g (41,5 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 200 mL THF versetzt. Der Ansatz wird 16 Stunden bei



200 mbar N₂-Druck gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von Rot nach Dunkelblau. Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit Celite/P5)

filtriert und die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingengt. Der türkise Rückstand wird bei Zugabe von N₂-Gas dunkelblau. Beim Umkristallisieren aus 20 mL *n*-Hexan fällt das dunkelblaue Produkt in feinkristalliner Form aus und kann abgetrennt und getrocknet werden.

Ausbeute: 4,9 g (90 %)
Schmelzpunkt: 175 °C
Elementaranalyse: C₅₀H₆₆N₂Ti₂ (M = 790,81 g mol⁻¹)
ber.: C 75,94 % H 8,41 % N 3,54 %
gef.: C 75,76 % H 8,45 % N 3,47 %

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1,75 (s, 30 H, C₅(CH₃)₅), 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)

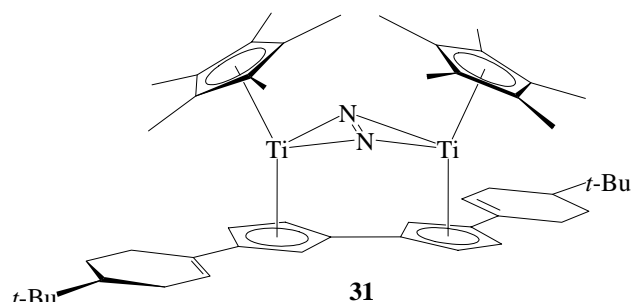
¹³C-NMR (125,8 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 12,3 (C₅(CH₃)₅), 29,2, 30,2, 34,2, 34,9, 38,3, 38,9, 39,0, 43,3, 45,4 (C_{Adamantyl}), 103,2 (C₅H₄), 103,7 (C₅H₄), 104,5 (C₅H₄), 107,9 (C_{exo} = C_{ipso} in Adamantyl), 112,8 (C₅(CH₃)₅), 113,3 (C₅H₄), 125,2 (C_{ipso} in C₅H₄)

UV/VIS (Toluol) [nm (10³ cm² mol⁻¹): λ_{max} = 649

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 381 (100) [M⁺ - N₂ - Cp*Ti(C₅H₄(C₁₀H₁₄))],

Darstellung von 31

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 2,5 g (8,64 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), 1,7 g (8,64 mmol) 6,6-(3-*tert*-Butyl)-pentamethylenfulven (**5**) und 2,98 g (25,9 mmol Na) 20%iges



Natriumamalgam vorgelegt und mit 200 mL THF versetzt. Der Ansatz wird 16 Stunden bei 200 mbar N₂-Druck gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von Rot nach Dunkelblau. Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit Celite/P5) filtriert und die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingengt. Dabei verändert sich die Farbe nach Graublau. Beim Umkristallisieren aus 20 mL *n*-Hexan fällt das graublaue

Produkt in feinkristalliner Form aus und kann abgetrennt und getrocknet werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Kristallisieren aus *n*-Hexan gewonnen werden.

Ausbeute: 3,0 g (90 %)

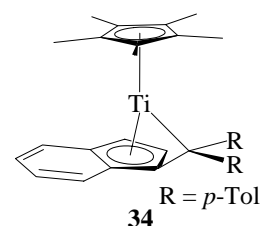
Schmelzpunkt: 139 °C

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 459 (100) [$C_{30}H_{40}$ + *iso*-Butan], (EI, 70 eV): 767 (83) [$M^+ - N_2 + H$], 384 (100) [$M^+ - N_2 - Cp^*Ti(Cp(C_6H_8-t-Bu))$]

5.4.3 Niedervalente Titankomplexe mit Benzofulvenliganden

Darstellung von 34

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 2,0 g (6,91 mmol) Cp^*TiCl_3 (**28**), 2,13 g (6,91 mmol) 10,10-Di-*para*-tolylbenzofulven (**6**) und 2,38 g (20,73 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 150 mL THF versetzt. Der Ansatz wird 16 Stunden bei 200 mbar N_2 -Druck gerührt. Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit Celite/P5) filtriert und die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingengt. Der entstandene braune Rückstand wird aus 20 mL *n*-Hexan umkristallisiert und am Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 2,8 g (85 %)

Schmelzpunkt: 115 °C

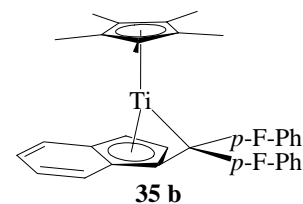
Elementaranalyse: $C_{34}H_{35}Ti$ ($M = 491,51 \text{ g mol}^{-1}$)
 ber.: C 83,08 % H 7,18 %
 gef.: C 83,04 % H 7,21 %

UV/VIS (*n*-Hexan) [$nm (10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$]: $\lambda_{\text{max}} = 700$

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 491 (100) [M^+], 308 (80) [6^+]

Darstellung von 35 b

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern wurden unter Schutzgas 1,0 g (3,45 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), 1,09 g (3,45 mmol) 10,10-Di-*para*-fluorphenylbenzofulven (**7**) und 125,9 mg (5,18 mmol)



Magnesiumspäne vorgelegt und mit 100 mL THF versetzt. Der

Ansatz wurde 16 Stunden bei 200 mbar N₂-Druck gerührt. Anschließend wurde die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingeeengt, der entstandene Rückstand in 50 mL *n*-Hexan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Die *n*-Hexanlösung wurde auf die Hälfte eingeeengt und versucht, das Produkt bei -25 °C auszukristallisieren.

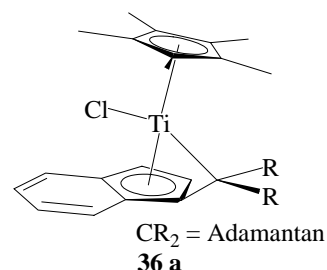
Ausbeute: 0,406 g (46 %)

Schmelzpunkt: 92-95 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 499 (20) [M⁺], 203 (100) [CH(C₆H₄F)₂]

Darstellung von 36 a

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 500 mg (1,73 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), 429 mg (1,73 mmol) Adamantanbenzofulven (**8**) und 397 mg (3,45 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 50 mL THF versetzt. Der Ansatz wird 16 Stunden bei 200 mbar N₂-Druck gerührt.



Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit Celite/P5) filtriert und die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingeeengt. Der dunkelgrüne Rückstand wird in 10 mL *n*-Hexan aufgenommen und das Produkt in der Kälte bei -25 °C ausgefällt.

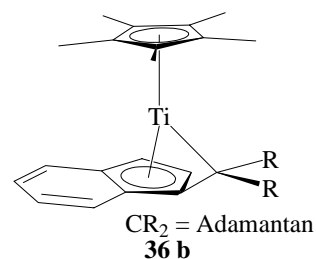
Ausbeute: 0,6 g (74 %)

Schmelzpunkt: 90-97 °C

MS (CI, iso-Butan): m/z (%) = 467 (100) [M⁺ + H], 305 (70) [**8** + iso-Butan], 249 (40) [**8** + H]

Darstellung von 36 b

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 1,5 g (5,18 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), 1,29 g (5,18 mmol) Adamantanbenzofulven (**8**) und 1,79 g (15,5 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 150 mL THF versetzt. Der



Ansatz wird 16 Stunden bei 200 mbar N₂-Druck gerührt. Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit Celite/P5) filtriert und die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingengt. Der entstandene braune Rückstand wird aus 20 mL *n*-Hexan umkristallisiert und am Vakuum getrocknet.

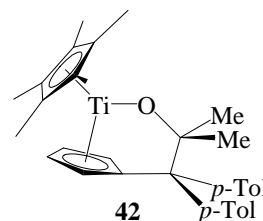
Ausbeute: 2,0 g (90 %)

Schmelzpunkt: 80 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 431 (10) [M⁺], 248 (100) [**8**]

5.4.4 Umsetzungen mit Aceton, Wasser und Kohlendioxid**Darstellung von 42**

In einem Kristallisiergefäß werden 100 mg (0,1 mmol) **1** vorgelegt und mit 5 mL trockenem, sauerstofffreiem Aceton versetzt. Innerhalb von 30 min entstehen feine, hellgrüne Kristallnadeln, die von der Lösung getrennt werden.



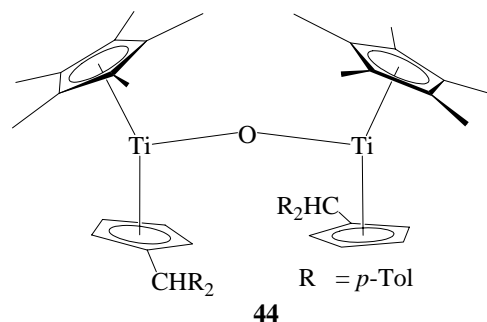
Ausbeute: 35 mg (50 %)

Schmelzpunkt: 206 – 209 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 499 (85) [M⁺], 441 (100) [M⁺ – O=CMe₂]

Darstellung von 44

In einem Schlenkkolben werden 1,0 g (1,09 mmol) **1** in 50 mL THF gelöst und mit 19,8 μL (1,09 mmol) sauerstofffreiem Wasser versetzt. Das THF wird abdestilliert und das entstandene rotbraune Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert.



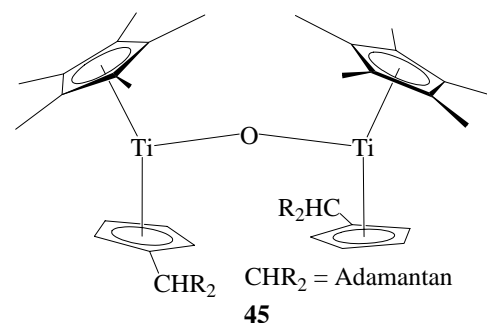
Ausbeute: 0,898 g (91 %)

Schmelzpunkt: 87 – 89 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 900 (20) [M^+], 442 (100) [$\text{M}^+ - \text{O} - \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{Cp} - \text{CH}(p\text{-Tol})_2)$]

Darstellung von 45

In einem Schlenkkolben werden 1,0 g (1,26 mmol) **30** in 50 mL *n*-Hexan gelöst und mit 22,8 μL (1,26 mmol) sauerstofffreiem Wasser versetzt. Das *n*-Hexan wird abdestilliert und das entstandene rotbraune Produkt am Vakuum getrocknet.



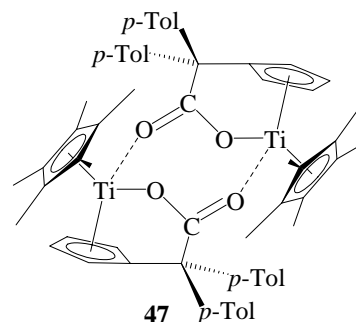
Ausbeute: 0,860 g (87 %)

Schmelzpunkt: 91 – 93 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 780 (35) [M^+], 382 (100) [$\text{M}^+ - \text{O} - \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{Cp} - \text{Adamantan})$]

Umsetzung von 1 mit CO₂ zu 47

In einem 1 L Rundkolben wurden unter Schutzgas einige Gramm weitgehend wasserfreies Trockeneis vorgelegt und über einen langen Rückflusskühler und Schlauch mit einem 500 mL Rundkolben verbunden, in dem sich 500 mg **1** gelöst in 100 mL Toluol befanden. Der entstehende CO₂-Druck wurde durch einen Blasenähler am Ausgang des zweiten Kolbens reguliert.



Innerhalb von 5 Minuten wurde die zunächst dunkelgrüne Toluollösung braun. Sobald das Trockeneis fast komplett sublimiert war, wurde die Toluollösung bis auf 20 mL eingengt und

bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach mehreren Wochen konnten einige Kristalle von **47** isoliert werden. Weitere Substanz konnte durch Unkristallisieren aus *n*-Hexan gewonnen werden.

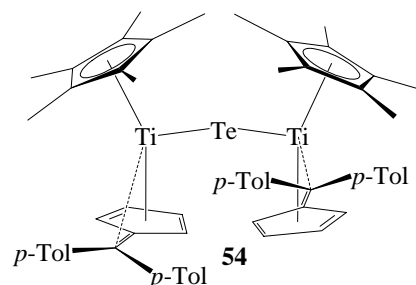
Ausbeute: 245 mg (46 %)

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 485 (25) [$\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{Ti}\{\text{CpC}(\text{CO}_2)(p\text{-Tol})_2\}$], 441 (100) [485 $-\text{CO}_2$]

5.4.5 Umsetzungen mit Chalkogenen

Umsetzung von **1** mit Tellur zu **54**

In einem Schlenkgefäß wurden 500 mg (0,55 mmol) **1** sowie 70 mg (0,55 mmol) Tellur vorgelegt und mit 70 mL Toluol versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen, in denen die Farbe der Lösung von Dunkelgrün nach Violett wechselte, wurde die Lösung einmal filtriert und danach

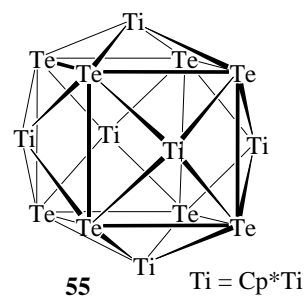


das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Rohprodukt wurden durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan schwarze, rautenförmige Kristalle von **54** gewonnen. Die Identifikation gelang durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls.

Ausbeute: 63 mg (18 %)

Umsetzung von **1** mit Tellur zu **55**

In einem Schlenkgefäß wurden 500 mg (0,55 mmol) **1** sowie 187 mg (1,47 mmol) Tellur vorgelegt und mit 70 mL Toluol versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen, in denen die Farbe der Lösung von Dunkelgrün nach Violett wechselte, wurde die Lösung einmal filtriert und danach das Lösungsmittel abdestilliert. Durch



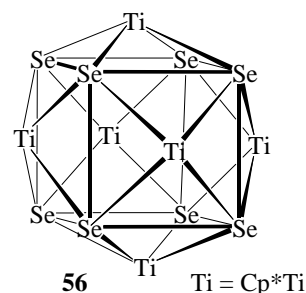
Umkristallisieren aus Toluol wurde **55** in Form kleiner, schwarzer Kristalle gewonnen. Die Identifikation gelang durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls.

Ausbeute: 178 mg (46 %)

Schmelzpunkt: $88\text{ }^{\circ}\text{C}$

Umsetzung von **1** mit Selen zu **56**

In einem Schlenkgefäß wurden 500 mg (0,55 mmol) **1** sowie 116 mg (1,47 mmol) Selen vorgelegt und mit 70 mL Toluol versetzt. Innerhalb einer halben Stunde wechselte die Farbe der Lösung unter sichtbarer Gasentwicklung von Dunkelgrün nach Rotbraun. Es wurde über Nacht gerührt, die Lösung einmal filtriert und danach



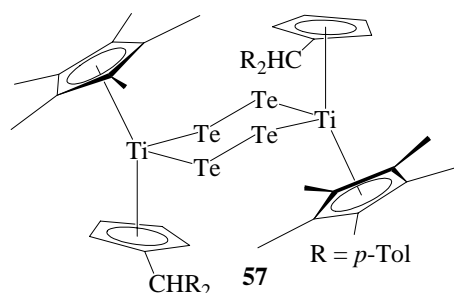
das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan wurde **56** in Form schwarzer, nadelförmiger Kristalle gewonnen. Die Identifikation gelang durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls.

Ausbeute: 139 mg (44 %)

Schmelzpunkt: 97 °C

Umsetzung von **1** mit Tellur und Triphenylphosphan zu **57**

In einem Schlenkgefäß wurden 35 mg (0,27 mmol) Tellur sowie 72 mg (0,27 mmol) Triphenylphosphan vorgelegt, mit 70 mL Toluol versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung wurden 250 mg (0,2745 mmol) **1** gelöst in 30 mL Toluol

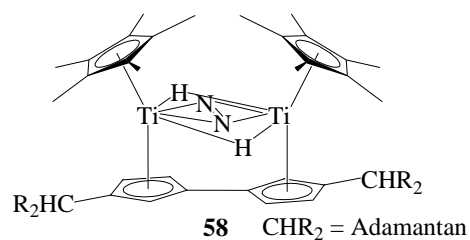


gegeben und über Nacht gerührt. Die entstandene dunkle Lösung wurde einmal filtriert und mit 10 mL Hexan versetzt. Die nach einigen Tagen entstandenen tiefschwarzen Kristalle wurden durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls als **57** identifiziert.

5.4.6 Umsetzungen mit Wasserstoff

Umsetzung von **30** mit Wasserstoff

An einer „vacuum-line“ wurde eine Lösung von 150 mg (0,19 mmol) **30** in 5 mL Toluol mehrfach entgast und danach mit ca. 1 bar H₂ begast. Innerhalb von 16 Stunden änderte sich die Farbe der Lösung von



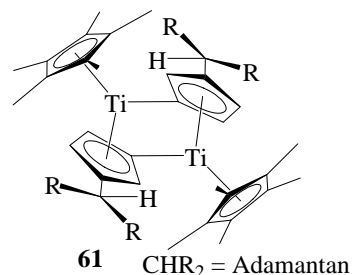
Dunkelblau nach Grün. Die Lösung wurde erneut entgast und einer Atmosphäre von 1 bar N₂

ausgesetzt. Dabei zeigte ein erneuter Farbwechsel von Grün nach Blau die ablaufende Reaktion an. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und **58** aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 80 mg (50 %)

Umsetzung von **30** zu **61**

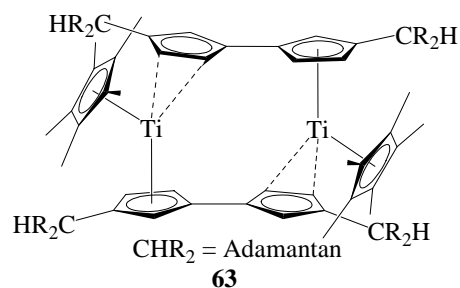
Eine Lösung von 500 mg **30** in 30 mL Toluol wurde unter Argonatmosphäre 15 min unter Rückfluss erhitzt. Dabei veränderte sich die Farbe von Blau nach Dunkelgrün. Es wurde über eine P4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel auf zwei Drittel eingengt. **61** wurde in Form stark verzwillingter, gelber



Kristalle in Ausbeuten von ca. 10 % neben einem grauen, amorphen, nicht näher zu charakterisierenden Produkt erhalten. Die Identifikation gelang durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls.

Umsetzung von **30** zu **63**

Eine konzentrierte *n*-Hexanlösung von **30** wurde mehrere Tage unter Argonatmosphäre stehen gelassen. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von Blau nach Graubraun. **63** wurde in Form dunkler, stark verzwillingter Kristalle in Ausbeuten von wenigen



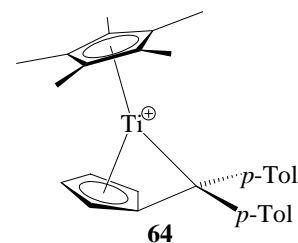
Kristallen erhalten. Die Identifikation gelang durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls.

5.4.7 Kationische Komplexe des Titans

5.4.7.1 Titanfulvenkomplexe

Darstellung von 64

In einem Schlenkgefäß werden 300 mg (0,33 mmol) **1** sowie 569,7 mg (0,66 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ vorgelegt und ca. 35 mL Toluol einkondensiert. Nachdem sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird das Produkt am Vakuum getrocknet, bleibt jedoch auch nach längerer Zeit noch sirupös.

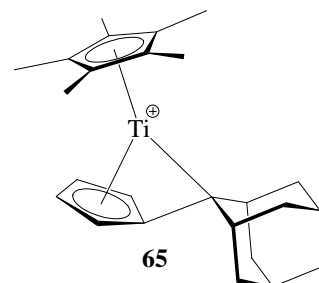


Ausbeute: 425 mg (58 %)

ESI-MS (Et_2O): m/z (%) = 459 (100) $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}]$, 441 (10) $[\text{M}^+]$

Darstellung von 65

In einem Schlenkgefäß werden 50 mg (0,06 mmol) **30** sowie 109,4 mg (0,12 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ vorgelegt und ca. 35 mL Toluol einkondensiert. Nachdem sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird das Produkt am Vakuum getrocknet, bleibt jedoch auch nach längerer Zeit noch sirupös.

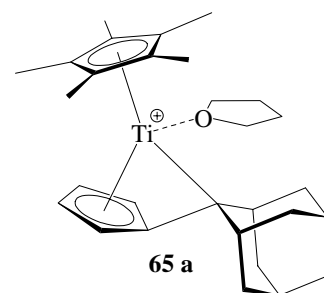


Ausbeute: 64 mg (48 %)

ESI-MS (Et_2O): m/z (%) = 399 (100) $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}]$, 381 (32) $[\text{M}^+]$

Darstellung von 65 a

In einer Handschuhbox werden unter Schutzgas 56,2 mg (71,1 mmol) **30** und 71,4 mg (141 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in einem Reagenzglas vorgelegt und mit 0,5 mL THF versetzt. Bei der sofort einsetzenden Reaktion ändert sich unter Gasbildung die Farbe der Lösung von Blau über Grün nach Orange. Nach beendeter Gasbildung wird die Lösung vorsichtig mit 3 mL Cyclohexan überschichtet. Die nach einigen Tagen gebildeten orangen Kristalle werden von der überstehenden Lösung getrennt und mit 2x 1 mL *n*-Pentan gewaschen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Umkristallisation aus THF/Cyclohexan erhalten.



Ausbeute: 58 mg (54 %)

Schmelzpunkt: 65 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{53}\text{H}_{61}\text{BOTi}$ ($M = 772,73 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 82,38 % H 7,96 %

gef.: C 82,66 % H 8,28 %

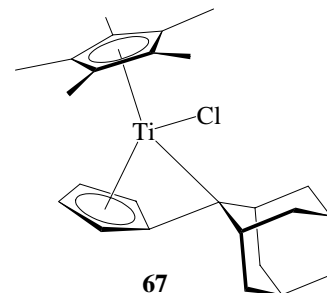
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8 , 300 K) [ppm]: $\delta = 1,86$ (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 0,71 – 3,54 (m, 14 H, $\text{H}_{\text{Adamantyl}}$), 3,16 (m, 1 H, C_5H_4), 4,96 (m, 1 H, C_5H_4), 6,08 (m, 1 H, C_5H_4), 6,81 (m, 1 H, C_5H_4), 6,68 (t, 4 H, 7,1 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 6,82 (t, 8 H, 7,4 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7,24 (br, 8 H, $\Delta\nu_{1/2} = 15$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,8 MHz, THF- d_8 , 300 K) [ppm]: $\delta = 12,6$ (C_5CH_3), 26,3, 28,3, 30,0, 33,7, 37,6, 37,8, 38,1, 46,7, 47,6 ($\text{C}_{\text{Adamantyl}}$), 121,8 (C_5H_4), 122,1 (C_5H_4), 123,9 (C_5H_4), 125,6 (C_5H_4), 126,0 ($\text{C}_{\text{exo}} = \text{C}_{\text{ipso}}$ in Adamantyl), 129,0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 137,8 (C_{ipso} in C_5H_4), 121,7 (C_{para} $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 125,6 (C_{meta} $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 137,1 (C_{ortho} $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 164,5, 164,9, 165,3 165,7 (C_{ipso} $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$),

ESI-MS (THF): m/z (%) = 399 (100) [$\text{M}^+ - \text{THF} + \text{H}_2\text{O}$], 381 (68) [$\text{M}^+ - \text{THF}$]

Darstellung von 67

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 1,0 g (3,45 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), 0,69 g (3,45 mmol) Adamantanfulven **4** und 0,79 g (6,91 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 100 mL THF versetzt. Der Ansatz wird 16 Stunden bei 200 mbar N₂-Druck gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von Rot nach Grünbraun. Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit Celite/P5) filtriert und die Lösung sorgfältig bis zur Trockene am Vakuum eingengt. Der braune Rückstand wird aus 20 mL *n*-Hexan umkristallisiert. **67** wird in Form hellbrauner Kristalle erhalten.



Ausbeute: 1,2 g (83 %)
Schmelzpunkt: 50 °C
Elementaranalyse: C₂₅H₃₃ClTi (M = 416,85 g mol⁻¹)
ber.: C 72,03 % H 7,98 %
gef.: C 71,82 % H 7,78 %

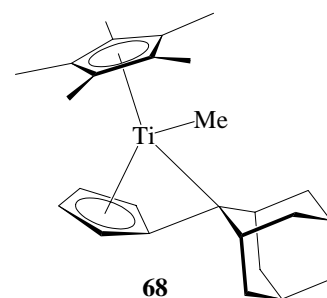
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 1,70 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 0,89 – 3,11 (m, 14 H, H_{Adamantyl}), 3,08 (m, 1 H, C₅H₄), 4,63 (m, 1 H, C₅H₄), 5,65 (m, 1 H, C₅H₄), 6,68 (m, 1 H, C₅H₄)

¹³C-NMR (125,8 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: δ = 12,7 (C₅(CH₃)₅), 28,4, 29,7, 33,4, 37,6, 37,6, 38,2, 38,3, 45,0, 46,5 (C_{Adamantyl}), 115,8 (C₅H₄), 118,5 (C₅H₄), 119,4 (C₅H₄), 122,9 (C₅(CH₃)₅), 123,4 (C₅H₄), 130,1 (C_{exo} = C_{ipso} in Adamantyl), 131,3 (C_{ipso} in C₅H₄)

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 416 (100) [M⁺], 380 (50) [M⁺ – Cl], 218 (60) [M⁺ – 4]

Darstellung von 68

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern werden unter Schutzgas 4,0 g (9,6 mmol) **67** in 280 mL Diethylether gelöst und mit Hilfe eines Kältebades auf -80 °C gekühlt. Mit einer Spritze werden dann 5,99 mL (9,6 mmol) einer 1,6molaren Methyllithiumlösung in Diethylether direkt in die Lösung gegeben, das Reaktionsgemisch 60 min bei -70 °C gerührt und danach langsam auf RT erwärmt. Die Farbe



der Lösung ändert sich von Braun nach Grün. Der Ether wird abdestilliert, der Rückstand in 200 mL *n*-Pentan aufgenommen und durch Filtration über eine P5-Fritte vom LiCl getrennt. Anschließend wird das *n*-Pentan am Vakuum komplett abdestilliert und das Produkt getrocknet, wobei 36 °C nicht überschritten werden. Erhalten wird das Produkt in Form einer grünen, sirupösen Masse.

Ausbeute: 2,6 g (65 %)

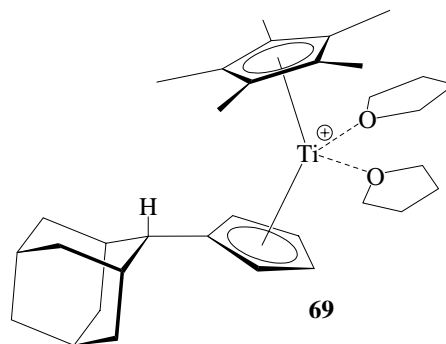
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: $\delta = -1,03$ (s, 3 H, CH₃), 1,67 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 0,80 – 2,67 (m, 14 H, H_{Adamantyl}), 3,35 (m, 1 H, C₅H₄), 4,63 (m, 1 H, C₅H₄), 5,57 (m, 1 H, C₅H₄), 6,47 (m, 1 H, C₅H₄)

¹³C-NMR (125,8 MHz, C₆D₆, 300 K) [ppm]: $\delta = 12,3$ (C₅(CH₃)₅), 28,7, 29,9, 32,8, 36,7, 37,5, 38,4, 38,5, 44,3, 45,2 (C_{Adamantyl}), 44,2 (CH₃), 114,1 (C₅H₄), 116,8 (C₅H₄), 117,1 (C₅H₄), 119,4 (C_{exo} = C_{ipso} in Adamantyl), 119,6 (C₅(CH₃)₅), 120,3 (C₅H₄), 133,1 (C_{ipso} in C₅H₄)

5.4.7.2 Titankomplexe mit zwei verschiedenen Cp-Liganden

Darstellung von 69

In der Handschuhbox werden in einem Reagenzglas 100 mg (126,4 μ mol) **30** und 111,6 mg (252,9 μ mol) N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat vorgelegt und mit 1 mL THF versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion, erkennbar an der Gasentwicklung, wird abgewartet und die Lösung vorsichtig mit 6 mL Cyclohexan überschichtet. Nach einer Nacht können türkise Kristalle von der Lösung abgetrennt werden. Es wird aus THF/Cyclohexan umkristallisiert, mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet.

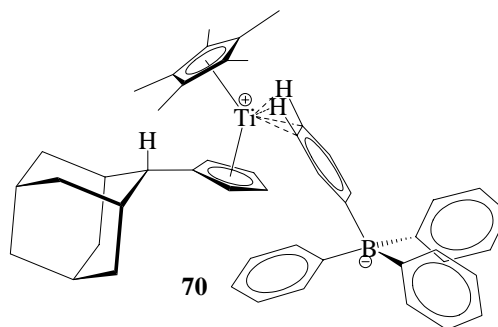


Ausbeute: 203 mg (95 %)

ESI-MS (THF): m/z (%) = 736 (100) [$M^+ - 2$ THF + 2 H₂O + B(C₆H₅)₄],

Darstellung von 70

In der Handschuhbox werden in einem Reagenzglas 100 mg (126,4 μmol) **30** und 111,6 mg (252,9 μmol) N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat vorgelegt und mit 5 mL Toluol versetzt. Die einsetzende Reaktion ist erkennbar an der Gasentwicklung. Nach einigen Tagen werden die entstandenen, hellblauen Kristalle von der überstehenden Lösung getrennt, vorsichtig mit *n*-Pentan gewaschen und getrocknet.



Ausbeute: 92 mg (52 %)

Elementaranalyse: $\text{C}_{49}\text{H}_{54}\text{BTi}$ ($M = 701,63 \text{ g mol}^{-1}$)

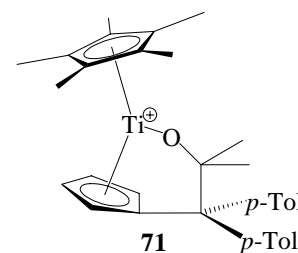
ber.: C 83,88 % H 7,76 %

gef.: C 83,41 % H 7,59 %

5.4.7.3 Titankomplexe mit σ - π -Chelatliganden

Darstellung von 71

In einem Schlenkgefäß werden 300 mg (0,33 μmol) **1** vorgelegt und in 60 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren und 569,8 mg (0,66 μmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gelöst in 16 mL Aceton zugegeben. Die Lösung wird langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 30 Minuten gerührt und dann das Lösungsmittel komplett abgezogen. Der entstandene gelbrote Rückstand wird mehrfach mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet, wobei ein rotbrauner, amorpher Feststoff erhalten wird.



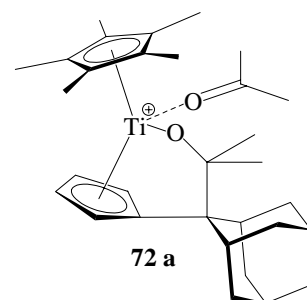
Ausbeute: 722 mg (93 %)

Schmelzpunkt: 95 – 99 $^\circ\text{C}$

ESI-MS (Et_2O): m/z (%) = 499 (100) $[\text{M}^+]$, 441 (40) $[\text{M}^+ - \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$

Darstellung von 72a

In der Handschuhbox werden in einem Reagenzglas 300 mg (0,38 mmol) **30** und 383,3 mg (0,76 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ vorgelegt und mit 2 mL Aceton versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion, erkennbar an der Gasentwicklung, wird abgewartet und die Lösung mit 7 mL *n*-Hexan vorsichtig überschichtet. Nach einigen Tagen ist das Produkt in Form gelber Kristalle auskristallisiert und kann von der Lösung getrennt werden. Es wird aus Aceton umkristallisiert mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet.



Ausbeute: 465 mg (75 %)

Schmelzpunkt: 204 – 206 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{55}\text{H}_{65}\text{BO}_2\text{Ti}$ ($M = 816,78 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 80,88 % H 8,02 %

gef.: C 81,03 % H 8,10 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K) [ppm]: $\delta = 1,36$ (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,58 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,89 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1,29 – 2,54 (m, 14 H, $\text{H}_{\text{Adamantyl}}$), 2,19 (s, 6 H, nicht koordinierendes Aceton), 5,35 (m, 2 H, C_5H_4), 5,75 (m, 1 H, C_5H_4), 6,34 (m, 1 H, C_5H_4), 6,90 (t, 4 H, 7,4 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7,05 (t, 8 H, 7,4 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7,35 (br, 8 H, $\Delta\nu_{1/2} = 15$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,8 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K) [ppm]: $\delta = 12,6$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 27,4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30,4, 32,7, 33,6, 34,3, 34,4, 35,2, 36,7, 37,3, 39,0 ($\text{C}_{\text{Adamantyl}}$), 54,0 ($\text{C}_{\text{exo}} = \text{C}_{\text{ipso}}$ in Adamantyl), 109,5 (C_5H_4), 111,4 (C_5H_4), 113,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 115,0 (C_5H_4), 116,0 (C_5H_4), 127,1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 162,1 (C_{ipso} in C_5H_4), 122,1 (C_{para} $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 126,0 (C_{meta} $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 136,3 (C_{ortho} $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 163,9, 164,3, 164,7, 165,1 (C_{ipso} $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)

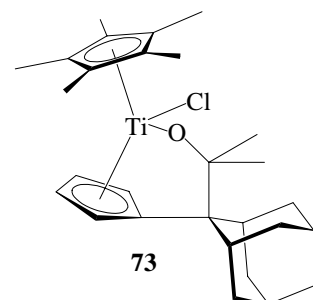
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 1,48$ (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ A), 1,52 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ B), 1,61 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ B), 1,63 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ A), 2,02 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ A), 2,05 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ B), 1,59 – 2,65 (m, 28 H, $\text{H}_{\text{Adamantyl}}$), 2,09 (s, 6 H, nicht koordinierendes Aceton), 5,61 (m, 1 H, C_5H_4 B), 5,66 (m, 1 H, C_5H_4 B), 5,68 (m, 1 H, C_5H_4 A), 5,84 (m, 1 H, C_5H_4 A), 6,36 (m, 1 H, C_5H_4 A), 6,59 (m, 1 H, C_5H_4 B), 6,65 (m, 1 H, C_5H_4 B), 6,67 (m, 1 H, C_5H_4 A), 6,90 (t, 8 H, 7,6 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7,05 (t, 16 H, 7,6 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7,35 (br, 16 H, $\Delta\nu_{1/2} = 13$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,8 MHz, Aceton- d_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 12,2$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ B), 12,4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ A), 27,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$ A), 27,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$ B), 28,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$ A), 28,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$ B), 29,0 B, 30,5 A, 32,7 B, 32,9 A, 33,8 B, 34,0 A, 34,3 A, 34,4 B, 34,8 A/B, 35,6 A, 36,0 B, 37,1 B, 37,3 A, 37,7 A, 37,9 B, 39,5 A, 39,6 B ($\text{C}_{\text{Adamantyl}}$), 54,5 ($\text{C}_{\text{exo}} = \text{C}_{\text{ipso}}$ in Adamantyl B), 54,6 ($\text{C}_{\text{exo}} = \text{C}_{\text{ipso}}$ in Adamantyl A), 110,4 (C_5H_4 B), 110,5 (C_5H_4 A), 111,0 (C_5H_4 B), 111,9 (C_5H_4 A), 113,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$ B), 113,5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$ A), 116,5 (C_5H_4 B), 116,6 (C_5H_4 A), 117,5 (C_5H_4 A), 118,7 (C_5H_4 B), 127,2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ B), 127,4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ A), 161,0 (C_{ipso} in C_5H_4 B), 162,2 (C_{ipso} in C_5H_4 A), 122,2 (C_{para} B(C_6H_5) $_4$), 125,9 (C_{meta} B(C_6H_5) $_4$), 137,0 (C_{ortho} B(C_6H_5) $_4$), 164,4, 164,8, 145,2, 165,6 (C_{ipso} B(C_6H_5) $_4$)

ESI-MS (Aceton): m/z (%) = 497 (50) [M^+], 439 (100) [$\text{M}^+ - \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 381 (23) [$\text{M}^+ - 2 \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$]

Darstellung von 73

In einem Schlenkgefäß werden 100 mg (0,24 mmol) **67** vorgelegt und in 2 mL *n*-Hexan gelöst. Anschließend wird 1 mL Aceton hinzugegeben, 30 Minuten gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Reines **73** wird durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan gewonnen.



Ausbeute: 70 mg (61 %)

Schmelzpunkt: 190 – 193 °C

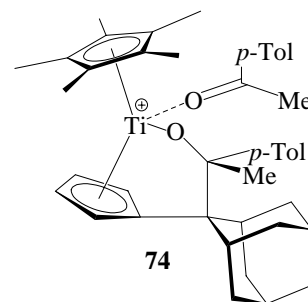
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 1,41$ (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,54 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,81 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1,45 – 3,11 (m, 14 H, $\text{H}_{\text{Adamantyl}}$), 5,07 (m, 1 H, C_5H_4), 5,44 (m, 1 H, C_5H_4), 5,48 (m, 1 H, C_5H_4), 6,49 (m, 1 H, C_5H_4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,8 MHz, C_6D_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 12,5$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 36,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 37,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27,6, 28,0, 28,6, 32,6, 33,3, 33,7, 34,6, 37,4, 39,5 ($\text{C}_{\text{Adamantyl}}$), 53,5 ($\text{C}_{\text{exo}} = \text{C}_{\text{ipso}}$ in Adamantyl), 104,4 (C_5H_4), 109,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 111,5 (C_5H_4), 112,7 (C_5H_4), 120,1 (C_5H_4), 123,6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 156,5 (C_{ipso} in C_5H_4)

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 915 (10) [$\text{MH}^+ + 440$], 475 (40) [MH^+], 440 (100) [$\text{MH}^+ - \text{Cl}$], 418 (10) [$\text{MH}^+ - \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$]

Darstellung von 74

In der Handschuhbox werden in einem Reagenzglas 100 mg (0,13 mmol) **30** und 127,8 mg (0,26 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ vorgelegt und mit 2 mL *para*-Methylacetophenon versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion, erkennbar an der Gasentwicklung, wird abgewartet und die Lösung mit 7 mL Cyclohexan vorsichtig überschichtet. Nach einigen Tagen ist das Produkt in Form gelber Kristallnadeln auskristallisiert und kann von der Lösung getrennt werden. Es wird aus *para*-Methylacetophenon/Cyclohexan umkristallisiert und getrocknet.



Ausbeute: 0,049 g (20 %)

Schmelzpunkt: 196 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{67}\text{H}_{73}\text{BO}_2\text{Ti}$ ($M = 968,97 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 83,05 % H 7,59 %

gef.: C 72,60 % H 7,69 %

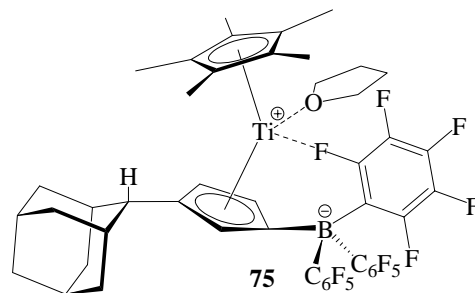
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K) [ppm]: $\delta = 1,73$ (s, 3 H, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))(\text{CH}_3)$), 1,99 (s, 3 H, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))(\text{CH}_3)$), 1,96 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1,29 – 2,76 (m, 14 H, $\text{H}_{\text{Adamantyl}}$), 2,34 (s, 3 H, $\text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))(\text{CH}_3)$ koordinierend), 2,54 (s, 3 H, $\text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))(\text{CH}_3)$ nicht koordinierend), 2,37 (s, 1,5 H, $\text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))(\text{CH}_3)$ nicht koordinierend), 2,48 (s, 1,5 H, $\text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))(\text{CH}_3)$ nicht koordinierend), 5,67 (m, 1 H, C_5H_4), 5,73 (m, 1 H, C_5H_4), 6,18 (m, 1 H, C_5H_4), 6,76 (m, 1 H, C_5H_4), 7,1 – 7,8 (m, 10 H, $\text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))(\text{CH}_3)$ insertiert, koordinierend und nicht koordinierend), 6,71 (t, 4 H, 7,0 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7,05 (t, 8 H, 7,3 Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7,35 (br, 8 H, $\Delta\nu_{1/2} = 15 \text{ Hz}$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)

ESI-MS (THF): m/z (%) = 515 (100) [$\text{M}^+ - \textit{para}$ -Methylacetophenon]

5.4.7.4 Betaine

Darstellung von 75

In der Handschuhbox werden in einem Reagenzglas 100 mg (0,13 mmol) **30** und 129,5 mg (0,26 mmol) Perfluortriphenylboran vorgelegt und mit 1 mL THF versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion, erkennbar an der Gasentwicklung, wird abgewartet und die Lösung mit 6 mL *n*-Hexan vorsichtig überschichtet. Nach einigen Tagen ist das Produkt in Form dunkelblauer Kristalle auskristallisiert und kann von der Lösung getrennt, mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet werden.

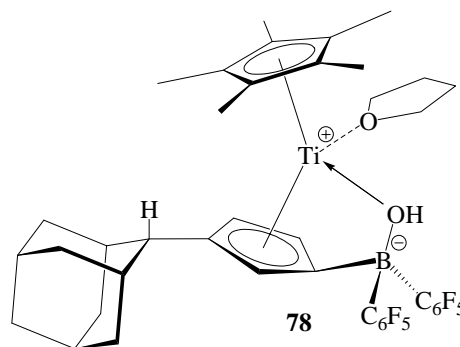


Ausbeute: 136 mg (56 %)

$^{19}\text{F-NMR}$ (282,4 MHz, THF- d_8 , 300K) [ppm]: $\delta = -133,4$ (m, *ortho*- C_6F_5), $-139,8$ (m, *ortho*- C_6F_5), $-140,2$ (m, *ortho*- C_6F_5), $-142,5$ (m, *ortho*- C_6F_5), $-152,5$ (t, *para*- C_6F_5), $-156,4$ (t, *para*- C_6F_5), $-162,8$ (m, *meta*- C_6F_5), $-164,2$ (m, *meta*- C_6F_5), $-164,6$ (m, *meta*- C_6F_5), $-166,3$ (m, *meta*- C_6F_5)

Umsetzung zu 78

Ist bei der Synthese von **75** eine stöchiometrische Menge Wasser zugegen, so werden auf gleiche Weise grüne Kristalle von **78** gewonnen. Die Identifizierung gelang durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls.

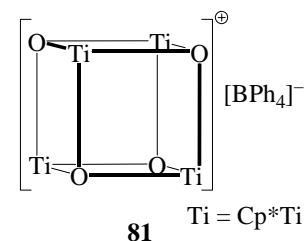


Ausbeute: 93 mg (44 %)

5.4.7.5 Kationisierung unter Fulvenabspaltung

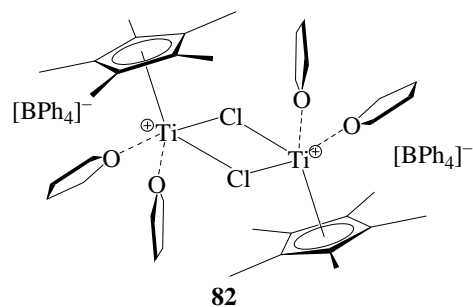
Umsetzung zu **81**

In der Handschuhbox wurden in einem Reagenzglas 100 mg (0,23 mmol) **36 b** und 117,1 mg (0,23 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ vorgelegt und mit 1 mL THF versetzt. Nach 30 Minuten wurde die Lösung mit 6 mL Cyclohexan vorsichtig überschichtet. Verbindung **81** war nach einigen Tagen in Form schwarzer, nadelförmiger Kristalle ausgefallen. Die Identifizierung gelang durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls.



Umsetzung zu **82**

In der Handschuhbox wurden in einem Reagenzglas 100 mg (0,24 mmol) **67** und 121,2 mg (0,24 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ vorgelegt und mit 1 mL THF versetzt. Nach 30 Minuten wurde die Lösung mit 6 mL Cyclohexan vorsichtig überschichtet. Verbindung **82**



wurde nach einigen Wochen in Form brauner, plättchenförmiger Kristalle erhalten. Die Identifizierung gelang durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls.

5.4.8 Arenkomplexe

Versuch der Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^6\text{-HMB})$

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern wurden unter Schutzgas 1,0 g (3,45 mmol) Cp^*TiCl_3 (**28**), 1,12 g (6,91 mmol) Hexamethylbenzol und 125,9 mg (5,18 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und mit 25 mL THF versetzt. Es wurde so lange gerührt, bis alles Magnesium verbraucht war (ca. 48 Stunden). Anschließend wurde das THF am Vakuum abdestilliert, der entstandene grünbraune Rückstand mit 25 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet.

Versuch der Darstellung von Cp*TiCl(η^6 -HMB)

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern wurden unter Schutzgas 500 mg (1,73 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), 280,3 mg (1,73 mmol) Hexamethylbenzol und 794,3 mg (3,45 mmol Na) 10%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 25 mL THF versetzt. Es wurde 48 Stunden gerührt, anschließend filtriert und die THF-Lösung zur Trockene eingeeengt.

Versuch der Darstellung von Cp*TiCl(η^6 -Toluol)

In einem Schlenkgefäß mit Rührkern wurden unter Schutzgas 1,0 g (3,45 mmol) Cp*TiCl₃ (**28**), und 794,3 mg (6,91 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 25 mL THF sowie 3 mL versetzt. Es wurde 16 Stunden gerührt, anschließend filtriert und die Lösung zur Trockene eingeeengt.

Schmelzpunkt: 152 °C

6 Kristallographischer Anhang

Die meisten der folgenden Daten wurden aus Messungen an Einkristallen mit einem STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo K_{α} -Strahlung ($\lambda = 71,071$ pm), Graphitmonochromator) erhalten. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97),^[159] die Verfeinerung gegen F^2 .

Abweichend hiervon wurden die Messungen der Strukturen von **58**, **65 a**, **69** und **70** mit einem Bruker SMART APEX CCD Diffraktometer (Plattform mit vollem Dreikreisgoniometer) durchgeführt, ausgerüstet mit einem 4K CCD Detektor.

Tabelle 6-01: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **30**.

Summenformel	$C_{50}H_{66}N_2Ti_2$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	790,85	
Kristallgröße [mm^3]	0,52 x 0,04 x 0,04	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [$\text{Å}, ^\circ$]	a = 29,2685(18)	$\alpha = 90$
	b = 10,0234(4)	$\beta = 104,619(8)$
	c = 29,713(2)	$\gamma = 90$
Z	8	
Zellvolumen [Å^3]	8434,7(9)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,246	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,415	
F(000)	3392	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2,09 bis 26,06	
Anzahl der gemessenen Reflexe	69268	
Unabhängige Reflexe	15703 [R(int) = 0,2310]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	5786	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9836; 0,8131	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	15703 / 0 / 973	
Goodness-of-fit an F^2	0,601	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0494, wR 2 = 0,0946	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1626, wR 2 = 0,1392	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{Å}^{-3}$]	0,307; -0,280	

Tabelle 6-02: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **31**.

Summenformel	$C_{50}H_{70}N_2Ti_2$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	794,88	
Kristallgröße [mm^3]	0,45 x 0,07 x 0,03	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [\AA , °]	$a = 14,0464(5)$	$\alpha = 90$
	$b = 11,4583(3)$	$\beta = 96,498(8)$
	$c = 28,3408(12)$	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [\AA^3]	4532,1(9)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,165	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,386	
F(000)	1712	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,29 bis 26,00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	35142	
Unabhängige Reflexe	8861 [R(int) = 0,1120]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4543	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9885; 0,8453	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	8861 / 0 / 482	
Goodness-of-fit an F^2	0,844	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,0530$, $wR2 = 0,1077$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0,1213$, $wR2 = 0,1264$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,830; -0,334	

Tabelle 6-03: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **33**.

Summenformel	$C_{25}H_{38}Cl_2Ti$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	457,35	
Kristallgröße [mm^3]	0,28 x 0,04 x 0,04	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $I4mm$	
Gitterkonstanten [\AA , °]	$a = 27,181(2)$	$\alpha = 90$
	$b = 27,181(2)$	$\beta = 90$
	$c = 7,0589(5)$	$\gamma = 90$
Z	8	
Zellvolumen [\AA^3]	5215,1(7)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,165	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,541	
F(000)	1952	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,12 bis 26,01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21674	
Unabhängige Reflexe	2741 [R(int) = 0,3675]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	801	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9787; 0,8633	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	2741 / 7 / 89	
Goodness-of-fit an F^2	0,778	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,0752$, $wR2 = 0,1511$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0,2379$, $wR2 = 0,2054$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,643; -0,302	

Tabelle 6-04: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **38**.

Summenformel	C ₄₀ H ₆₀ O ₄ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	796,48	
Kristallgröße [mm ³]	0,52 x 0,27 x 0,11	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10,937(14)	α = 82,929(19)
	b = 11,0361(18)	β = 82,498(17)
	c = 18,359(3)	γ = 66,620(16)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2010,5(5)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,316	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,803	
F(000)	840	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,02 bis 25,92	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19070	
Unabhängige Reflexe	7212 [R(int) = 0,0843]	
Beobachtete Reflexe (I > 2 σ (I))	4397	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9169; 0,6803	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	7212 / 0 / 433	
Goodness-of-fit an F ²	1,029	
Endgültige R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0,0872, wR 2 = 0,2388	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1296, wR 2 = 0,2634	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	1,116; -0,894	

Tabelle 6-05: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **42**.

Summenformel	C ₃₆ H ₄₅ O ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	557,62	
Kristallgröße [mm ³]	0,52 x 0,48 x 0,29	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 16,1186(5)	α = 90
	b = 9,7749(4)	β = 109,733(3)
	c = 20,9210(5)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	3102,69(18)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,194	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,305	
F(000)	1196	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,07 bis 26,03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	27788	
Unabhängige Reflexe	5877 [R(int) = 0,0438]	
Beobachtete Reflexe (I > 2 σ (I))	4781	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9167; 0,8574	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5877 / 0 / 352	
Goodness-of-fit an F ²	1,061	
Endgültige R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0,0410, wR 2 = 0,1176	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0510, wR 2 = 0,1230	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0,407; -0,350	

Tabelle 6-06: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **44**.

Summenformel	$C_{60}H_{68}O Ti_2$
Molmasse [$g mol^{-1}$]	900,94
Kristallgröße [mm^3]	0,41 x 0,38 x 0,20
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pca2_1$
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 16,375(3) $\alpha = 90$ b = 9,4515(11) $\beta = 90$ c = 32,009(14) $\gamma = 90$
Z	4
Zellvolumen [\AA^3]	4953,9(14)
Berechnete Dichte [$g cm^{-3}$]	1,208
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,362
F(000)	1920
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,15 bis 26,03
Anzahl der gemessenen Reflexe	41170
Unabhängige Reflexe	9680 [R(int) = 0,0718]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	8021
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0,9311; 0,8657
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	9680 / 1 / 568
Goodness-of-fit an F^2	0,961
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0447, wR 2 = 0,0934
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0556, wR 2 = 0,0978
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0,329; -0,307

Tabelle 6-07: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **46**.

Summenformel	$C_{40}H_{40}$
Molmasse [$g mol^{-1}$]	520,72
Kristallgröße [mm^3]	0,55 x 0,09 x 0,04
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 6,373(4) $\alpha = 91,006(10)$ b = 10,5880(9) $\beta = 97,288(9)$ c = 22,8045(19) $\gamma = 95,631(9)$
Z	2
Zellvolumen [\AA^3]	1502,6(2)
Berechnete Dichte [$g cm^{-3}$]	1,151
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,065
F(000)	560
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,11 bis 25,96
Anzahl der gemessenen Reflexe	17506
Unabhängige Reflexe	5452 [R(int) = 0,1092]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2522
Absorptionskorrektur	keine
Transmission (max.; min.)	0,9974; 0,9654
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5452 / 0 / 361
Goodness-of-fit an F^2	0,908
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0820, wR 2 = 0,2116
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1533, wR 2 = 0,2402
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0,416; -0,261

Tabelle 6-08: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **47**.

Summenformel	$C_{68}H_{80}O_4Ti_2$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1057,12	
Kristallgröße [mm^3]	0,20 x 0,15 x 0,08	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 11,7427(7)	$\alpha = 81,154(6)$
	b = 15,4304(9)	$\beta = 76,407(6)$
	c = 16,9106(7)	$\gamma = 85,151(7)$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	2939,1(3)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,195	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,319	
F(000)	1128	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,18 bis 26,00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	36261	
Unabhängige Reflexe	10745 [R(int) = 0,1547]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4525	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9750; 0,9390	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	10745 / 7 / 632	
Goodness-of-fit an F^2	0,781	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0565, wR 2 = 0,1004	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1534, wR 2 = 0,1227	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,577; -0,460	

Tabelle 6-09: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **48**.

Summenformel	$C_{79}H_{88}O_4Ti_2$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1197,29	
Kristallgröße [mm^3]	0,25 x 0,12 x 0,12	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 17,5163(7)	$\alpha = 90$
	b = 9,7771(3)	$\beta = 105,113(5)$
	c = 20,0530(8)	$\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	3315,5(2)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,199	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,290	
F(000)	1276	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,10 bis 26,01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	28075	
Unabhängige Reflexe	6487 [R(int) = 0,0779]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3930	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9660; 0,9309	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6487 / 0 / 395	
Goodness-of-fit an F^2	0,887	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0466, wR 2 = 0,0986	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0898, wR 2 = 0,1105	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,498; -0,235	

Tabelle 6-10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **54**.

Summenformel	C ₆₀ H ₆₆ TeTi ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1010,53	
Kristallgröße [mm ³]	0,30 x 0,16 x 0,14	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11,9354(7)	α = 74,222(6)
	b = 12,6983(7)	β = 88,547(7)
	c = 18,3680(10)	γ = 81,575(7)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2649,7(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,267	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,876	
F(000)	1044	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,06 bis 25,91	
Anzahl der gemessenen Reflexe	32570	
Unabhängige Reflexe	9631 [R(int) = 0,1445]	
Beobachtete Reflexe (I > 2 σ (I))	4479	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,8871; 0,7790	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	9631 / 0 / 568	
Goodness-of-fit an F ²	0,965	
Endgültige R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0,0964, wR 2 = 0,2528	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1626, wR 2 = 0,2931	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	2,889; -0,657	

Tabelle 6-11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **55**.

Summenformel	C ₇₄ H ₁₀₆ Te ₈ Ti ₆	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2303,79	
Kristallgröße [mm ³]	0,12 x 0,08 x 0,07	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/m	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13,2615(6)	α = 90
	b = 17,9701(6)	β = 95,457(5)
	c = 16,5833(7)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	3934,1(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,945	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,526	
F(000)	2196	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,27 bis 26,01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20409	
Unabhängige Reflexe	3982 [R(int) = 0,0641]	
Beobachtete Reflexe (I > 2 σ (I))	2646	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,7904; 0,6770	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3982 / 0 / 158	
Goodness-of-fit an F ²	0,891	
Endgültige R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0,0348, wR 2 = 0,0773	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0632, wR 2 = 0,0842	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	1,317; -0,933	

Tabelle 6-12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **56**.

Summenformel	$C_{68}H_{108,67}Se_8Ti_6$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1845,30	
Kristallgröße [mm^3]	0,48 x 0,05 x 0,03	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/m	
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 13,7103(4)	$\alpha = 90$
	b = 38,5733(12)	$\beta = 93,321(4)$
	c = 21,7298(8)	$\gamma = 90$
Z	6	
Zellvolumen [\AA^3]	11472,5(8)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,603	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4,440	
F(000)	5524	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,09 bis 25,94	
Anzahl der gemessenen Reflexe	50354	
Unabhängige Reflexe	10770 [R(int) = 0,1296]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4116	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,8783; 0,2244	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	10770 / 9 / 509	
Goodness-of-fit an F^2	0,754	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0443, wR 2 = 0,0687	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1428, wR 2 = 0,0866	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	1,173; -0,489	

Tabelle 6-13: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **57**.

Summenformel	$C_{81}H_{92}Te_4Ti_2$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1671,75	
Kristallgröße [mm^3]	0,62 x 0,43 x 0,34	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 13,5805(3)	$\alpha = 90$
	b = 11,5840(3)	$\beta = 92,000(3)$
	c = 22,8128(5)	$\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	3586,64(15)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,548	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,860	
F(000)	1660	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,31 bis 26,03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	41943	
Unabhängige Reflexe	6952 [R(int) = 0,0384]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6164	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,5705; 0,3918	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6952 / 2 / 371	
Goodness-of-fit an F^2	1,045	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0215, wR 2 = 0,0558	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0257, wR 2 = 0,0569	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	1,056; -0,975	

Tabelle 6-14: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **58**.

Summenformel	0,51(C ₅₀ H ₆₆ N ₂ Ti ₂ *C ₅ H ₁₂) + 0,49(C ₅₀ H ₆₈ Ti ₂ *C ₅ H ₁₂)	
Molmasse [g mol ⁻¹]	862,97 bzw. 837,0	
Kristallgröße [mm ³]	0,20 x 0,15 x 0,065	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13,4122(9)	α = 79,361(1)
	b = 13,4712(9)	β = 75,469(1)
	c = 13,8910(9)	γ = 77,158(1)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2346,6(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,203	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,377	
F(000)	920	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,17 bis 26,01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18440	
Unabhängige Reflexe	9056 [R(int) = 0,0563]	
Beobachtete Reflexe (F ₀ >4 σ (F ₀))	5825	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9759; 0,8976	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	9056 / 0 / 818	
Goodness-of-fit an F ²	1,015	
Endgültige R-Werte (F ₀ >4 σ (F ₀))	R1 = 0,0623, wR 2 = 0,1374	
R-Werte (für alle Daten)		
Restelektronendichte (max.; min.)[e.Å ⁻³]	0,32(6); -0,37	

Tabelle 6-15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **61**.

Summenformel	C ₅₀ H ₆₆ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	762,83	
Kristallgröße [mm ³]	0,18 x 0,15 x 0,03	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10,4235(14)	α = 90
	b = 9,8709(7)	β = 92,063(16)
	c = 19,646(2)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2020,0(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,254	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,429	
F(000)	820	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,31 bis 25,94	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17606	
Unabhängige Reflexe	3906 [R(int) = 0,2205]	
Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I))	1684	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9872; 0,9267	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3906 / 0 / 217	
Goodness-of-fit an F ²	0,999	
Endgültige R-Werte (I>2 σ (I))	R1 = 0,1187, wR 2 = 0,2895	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,2199, wR 2 = 0,3320	
Restelektronendichte (max.; min.)[e.Å ⁻³]	1,272; -1,112	

Tabelle 6-16: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **63**.

Summenformel	$C_{86}H_{116}Ti_2$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1245,59	
Kristallgröße [mm^3]	0,30 x 0,23 x 0,06	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [\AA , °]	$a = 16,7927(12)$	$\alpha = 90$
	$b = 16,3735(6)$	$\beta = 96,061(9)$
	$c = 12,8302(9)$	$\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	3508,0(4)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,179	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,273	
F(000)	1352	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,02 bis 26,06	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30000	
Unabhängige Reflexe	6451 [R(int) = 0,2203]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3000	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9838; 0,9227	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6451 / 5 / 389	
Goodness-of-fit an F^2	1,441	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,1954$, $wR2 = 0,4788$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0,2660$, $wR2 = 0,5003$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	2,909; -0,780	

Tabelle 6-17: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **65 a**.

Summenformel	$C_{64}H_{83}B\ O_3\ Ti$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	958,98	
Kristallgröße [mm^3]	0,48 x 0,22 x 0,21	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [\AA , °]	$a = 11,7758(8)$	$\alpha = 90$
	$b = 22,193(2)$	$\beta = 99,080(1)$
	$c = 21,726(2)$	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [\AA^3]	5606,7(8)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,136	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,196	
F(000)	2072	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,54 bis 21,02	
Anzahl der gemessenen Reflexe	39473	
Unabhängige Reflexe	9881 [R(int) = 0,0517]	
Beobachtete Reflexe ($F_O > 4\sigma(F_O)$)	6372	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9599; 0,8176	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	9881 / 0 / 627	
Goodness-of-fit an F^2	1,022	
Endgültige R-Werte ($F_O > 4\sigma(F_O)$)	$R1 = 0,0588$, $wR2 = 0,1699$	
R-Werte (für alle Daten)		
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,30(4); -0,29	

Tabelle 6-18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **67**.

Summenformel	C ₂₅ H ₃₃ ClTi	
Molmasse [g mol ⁻¹]	416,86	
Kristallgröße [mm ³]	0,45 x 0,30 x 0,23	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11,9442(4)	α = 112,906(4)
	b = 12,3237(5)	β = 91,906(4)
	c = 15,8577(6)	γ = 93,567(4)
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	2141,77(14)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,293	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,532	
F(000)	888	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,14 bis 26,01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	27472	
Unabhängige Reflexe	7851 [R(int) = 0,0424]	
Beobachtete Reflexe (I > 2 σ (I))	6138	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,8875; 0,7959	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	7851 / 0 / 685	
Goodness-of-fit an F ²	0,939	
Endgültige R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0,0289, wR 2 = 0,0696	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0412, wR 2 = 0,0727	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0,366; -0,285	

Tabelle 6-19: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **69**.

Summenformel	C ₆₆ H ₈₈ B O ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	972,07	
Kristallgröße [mm ³]	0,34 x 0,19 x 0,055	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13,0986(6)	α = 78,727(1)
	b = 14,7326(6)	β = 69,475(1)
	c = 15,9679(7)	γ = 69,452(1)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2693,0(2)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,199	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,204	
F(000)	1054	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,53 bis 28,99	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22352	
Unabhängige Reflexe	11141 [R(int) = 0,0349]	
Beobachtete Reflexe (F _O > 4 σ (F _O))	8030	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9889; 0,9160	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	11141 / 0 / 911	
Goodness-of-fit an F ²	1,068	
Endgültige R-Werte (F _O > 4 σ (F _O))	R1 = 0,0569, wR 2 = 0,1578	
R-Werte (für alle Daten)		
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0,94(6); -0,56	

Tabelle 6-20: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **70**.

Summenformel	C _{52,5} H ₅₈ B Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	747,73	
Kristallgröße [mm ³]	0,25 x 0,25 x 0,055	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11,0183(5)	α = 90
	b = 19,4775(9)	β = 95,452(1)
	c = 18,3684(8)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	3924,2(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,266	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,255	
F(000)	1600	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2,32 bis 26,30	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37685	
Unabhängige Reflexe	9627 [R(int) = 0,0471]	
Beobachtete Reflexe (F ₀ >4σ(F ₀))	7339	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9863; 0,9341	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	9627 / 0 / 676	
Goodness-of-fit an F ²	1,033	
Endgültige R-Werte (F ₀ >4σ(F ₀))	R1 = 0,0492, wR 2 = 0,1323	
R-Werte (für alle Daten)		
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0,44(7); -0,26	

Tabelle 6-21: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **72 a**.

Summenformel	C ₅₀ H ₆₅ B O ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	816,78	
Kristallgröße [mm ³]	0,60 x 0,50 x 0,31	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11,8432(4)	α = 90
	b = 13,8397(4)	β = 91,215(5)
	c = 26,9482(11)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	4416,0(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,229	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,236	
F(000)	1752	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2,26 bis 26,04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	36510	
Unabhängige Reflexe	8650 [R(int) = 0,0515]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	6960	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9305; 0,8714	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	8650 / 0 / 532	
Goodness-of-fit an F ²	1,022	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0,0344, wR 2 = 0,0913	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0452, wR 2 = 0,0954	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å ⁻³]	0,316; -0,253	

Tabelle 6-22: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **73**.

Summenformel	$C_{28}H_{39}ClO Ti$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	474,94
Kristallgröße [mm^3]	0,45 x 0,37 x 0,09
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 9,8007(6) $\alpha = 90$ b = 13,8442(8) $\beta = 90$ c = 17,5437(11) $\gamma = 90$
Z	4
Zellvolumen [\AA^3]	2380,4(2)
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,325
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,490
F(000)	1016
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,32 bis 26,00
Anzahl der gemessenen Reflexe	20727
Unabhängige Reflexe	4629 [R(int) = 0,0841]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3417
Absorptionskorrektur	keine
Transmission (max.; min.)	0,9572; 0,8096
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4629 / 0 / 433
Goodness-of-fit an F^2	0,932
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0455, wR 2 = 0,0983
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0685, wR 2 = 0,1061
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,285; -0,236

Tabelle 6-23: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **74**.

Summenformel	$C_{167}H_{188}B_2O_7 Ti_2$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	2424,59
Kristallgröße [mm^3]	0,45 x 0,34 x 0,11
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 17,1150(9) $\alpha = 113,025(5)$ b = 20,5449(7) $\beta = 101,082(6)$ c = 21,6048(10) $\gamma = 92,122(5)$
Z	2
Zellvolumen [\AA^3]	6808,1(5)
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,183
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,176
F(000)	2600
Gemessener Θ -Bereich [°]	2,10 bis 26,07
Anzahl der gemessenen Reflexe	84883
Unabhängige Reflexe	24986 [R(int) = 0,0994]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	11608
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0,9809; 0,9249
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	24986 / 18 / 1263
Goodness-of-fit an F^2	0,875
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0846, wR 2 = 0,2137
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1577, wR 2 = 0,2468
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,940; -0,786

Tabelle 6-24: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **75**.

Summenformel	C ₅₁ H ₄₉ B F ₁₅ O ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1037,61	
Kristallgröße [mm ³]	0,60 x 0,43 x 0,31	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 30,0821(17)	α = 90
	b = 13,4214(4)	β = 115,070(6)
	c = 25,5905(14)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [Å ³]	9358,6(8)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,473	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,284	
F(000)	4264	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2,05 bis 26,04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40486	
Unabhängige Reflexe	8835 [R(int) = 0,0550]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	6493	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9171; 0,8481	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	8835 / 14 / 577	
Goodness-of-fit an F ²	1,045	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0,0589, wR 2 = 0,1642	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0783, wR 2 = 0,1760	
Restelektronendichte (max.; min.)[e.Å ⁻³]	0,927; -0,714	

Tabelle 6-25: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **78**.

Summenformel	C ₄₄ H ₄₉ B F ₁₀ O ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	858,54	
Kristallgröße [mm ³]	0,50 x 0,34 x 0,16	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10,6991(6)	α = 93,487(8)
	b = 13,3313(8)	β = 100,261(8)
	c = 16,2735(11)	γ = 112,212(6)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2093,5(2)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,362	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,285	
F(000)	892	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2,11 bis 25,97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25751	
Unabhängige Reflexe	7614 [R(int) = 0,0625]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4914	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9558; 0,8706	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	7614 / 9 / 519	
Goodness-of-fit an F ²	0,925	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0,0571, wR 2 = 0,1479	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,0892, wR 2 = 0,1625	
Restelektronendichte (max.; min.)[e.Å ⁻³]	0,656; -0,407	

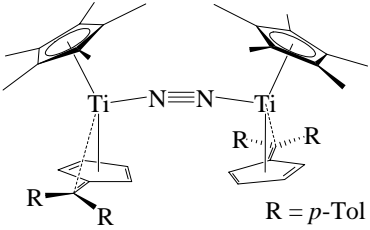
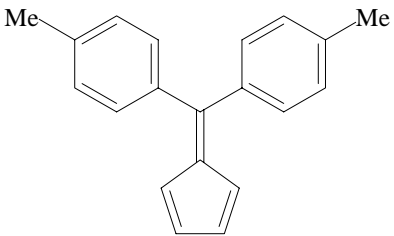
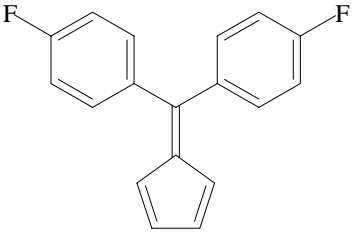
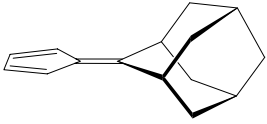
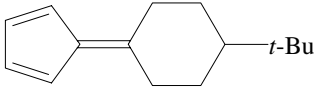
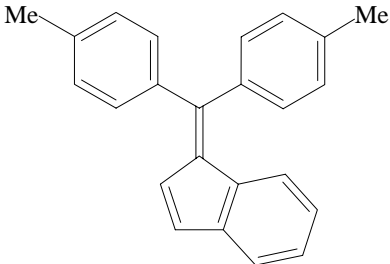
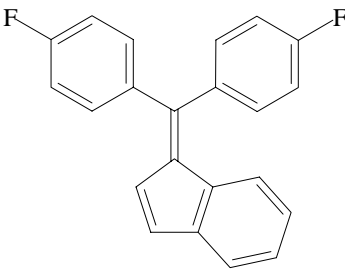
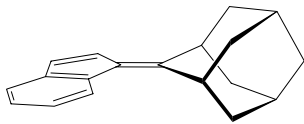
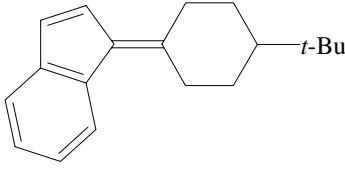
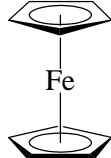
Tabelle 6-26: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **81**.

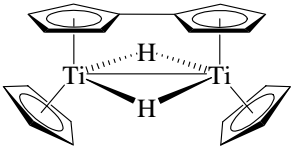
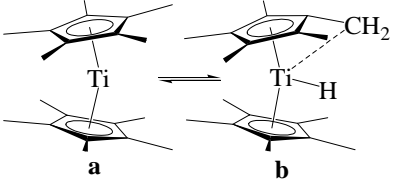
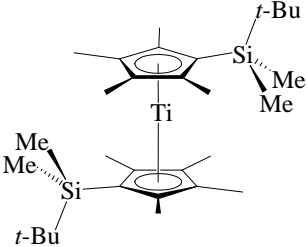
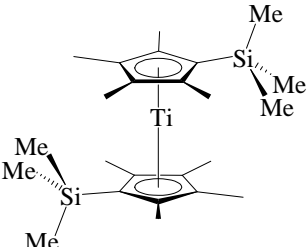
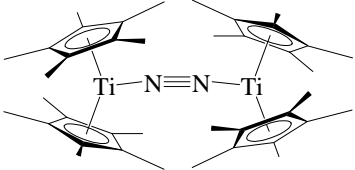
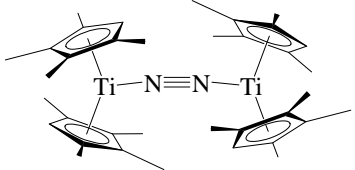
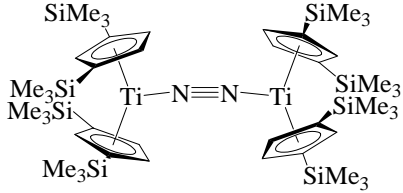
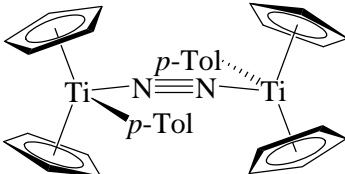
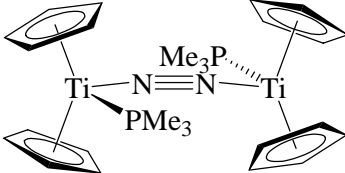
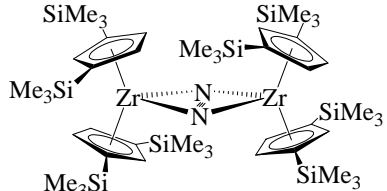
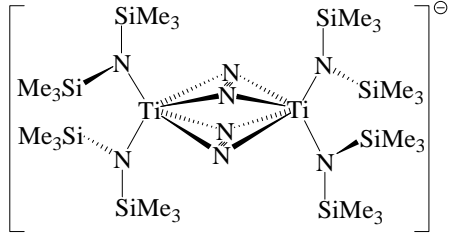
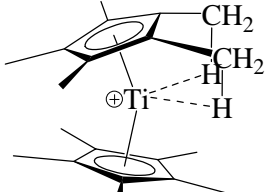
Summenformel	$C_{74}H_{100}B O_5 Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1271,95	
Kristallgröße [mm^3]	1,15 x 0,11 x 0,03	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, \circ$]	$a = 14,524(2)$	$\alpha = 88,586(13)$
	$b = 15,773(2)$	$\beta = 84,704(16)$
	$c = 16,9600(16)$	$\gamma = 71,327(17)$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	3665,0(8)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,153	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,465	
F(000)	1354	
Gemessener Θ -Bereich [\circ]	2,13 bis 26,04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	45140	
Unabhängige Reflexe	13382 [R(int) = 0,2552]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2884	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9862; 0,6168	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	13382 / 11 / 471	
Goodness-of-fit an F^2	0,760	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0988, wR 2 = 0,2209	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,3021, wR 2 = 0,3034	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,571; -0,624	

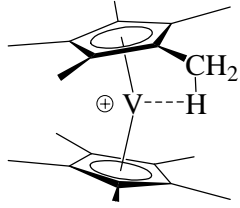
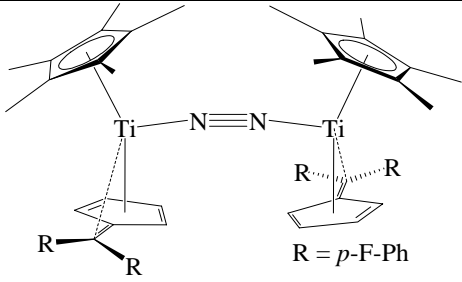
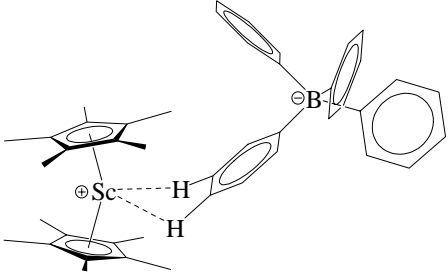
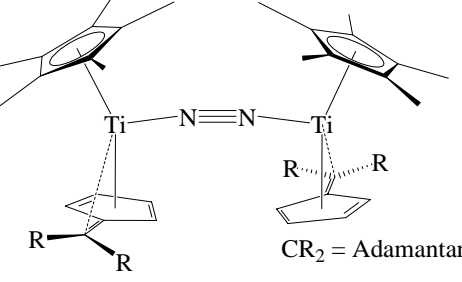
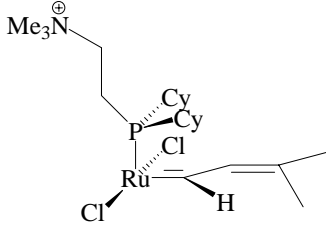
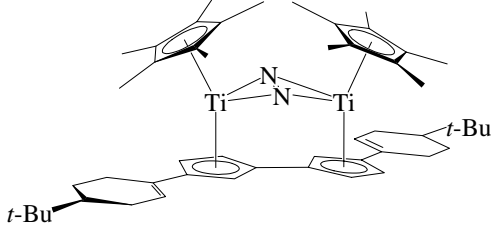
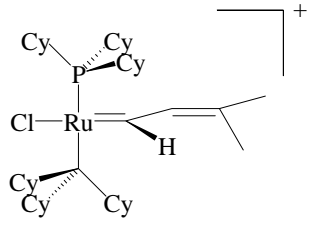
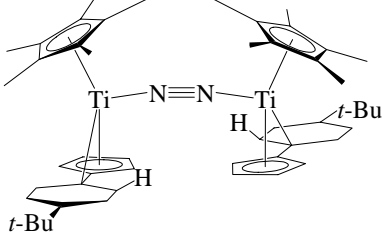
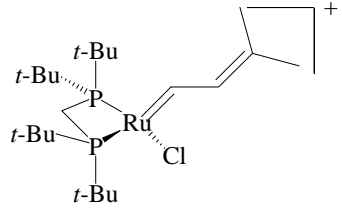
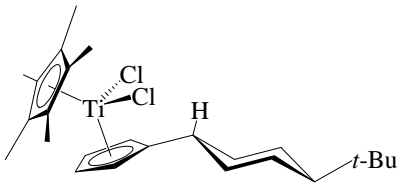
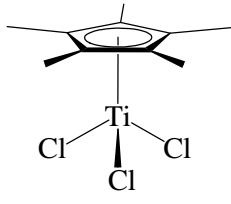
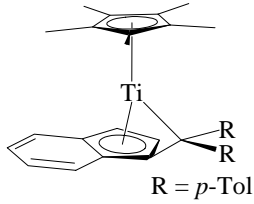
Tabelle 6-27: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **82**.

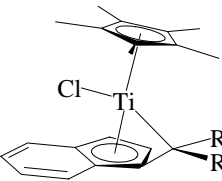
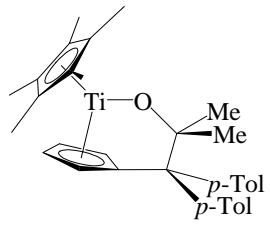
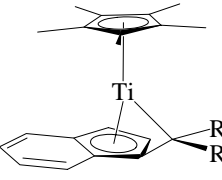
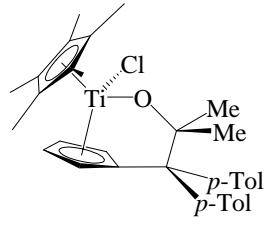
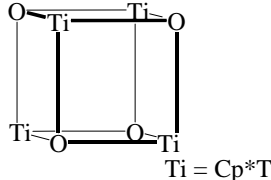
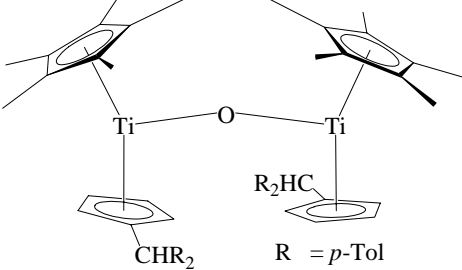
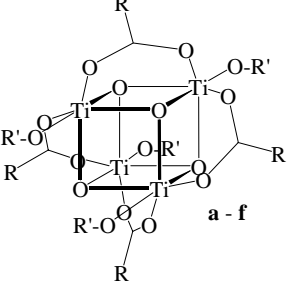
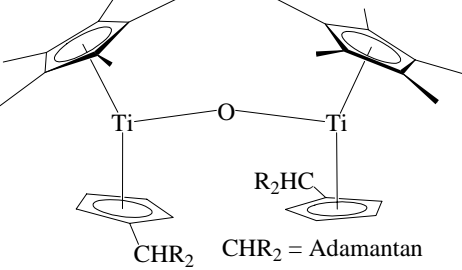
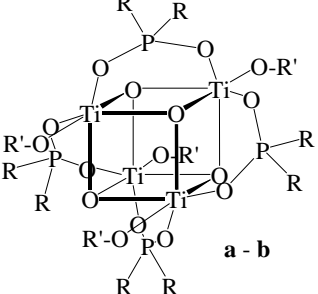
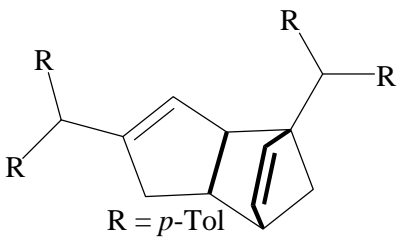
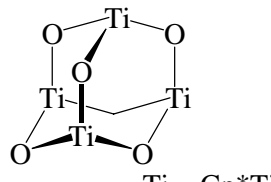
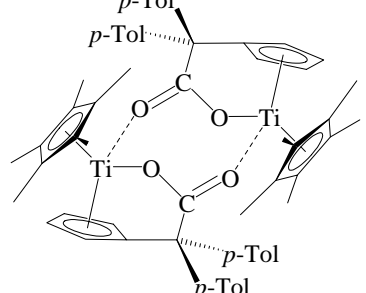
Summenformel	$C_{87}H_{108}B_2 Cl_2 O_5 Ti_2$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1422,05	
Kristallgröße [mm^3]	0,49 x 0,17 x 0,04	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, \circ$]	$a = 12,6283(15)$	$\alpha = 71,289(15)$
	$b = 13,2778(19)$	$\beta = 65,718(12)$
	$c = 13,7991(16)$	$\gamma = 73,601(15)$
Z	1	
Zellvolumen [\AA^3]	1967,1(4)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1,200	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,321	
F(000)	758	
Gemessener Θ -Bereich [\circ]	2,21 bis 26,09	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16491	
Unabhängige Reflexe	7229 [R(int) = 0,1681]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2384	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9873; 0,8585	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	7229 / 0 / 352	
Goodness-of-fit an F^2	0,758	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0706, wR 2 = 0,1341	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,2088, wR 2 = 0,1760	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0,915; -0,481	

7 Legende der nummerierten Verbindungen

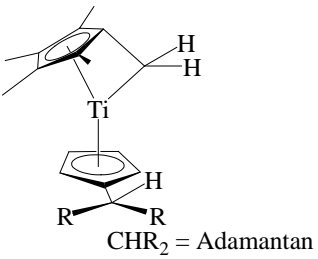
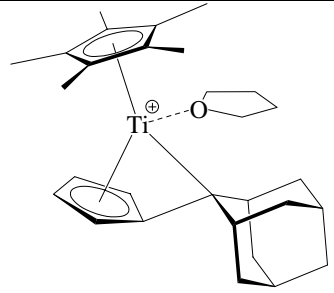
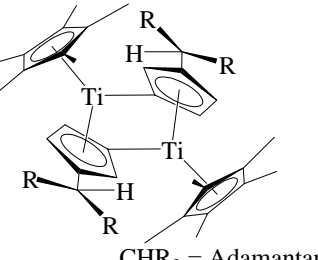
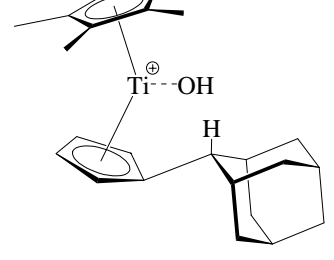
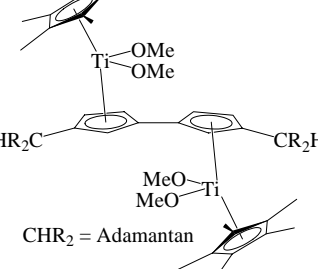
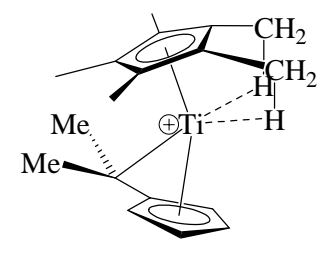
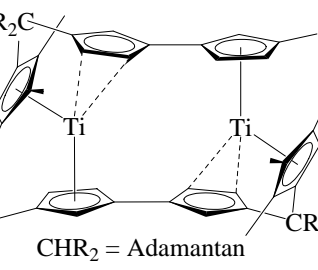
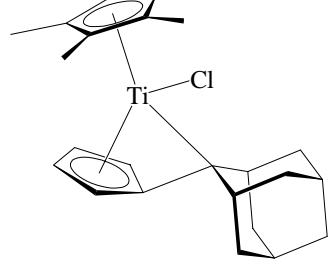
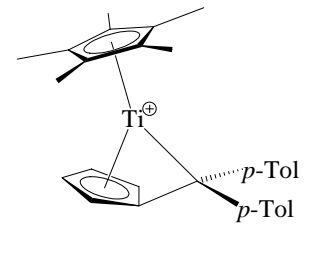
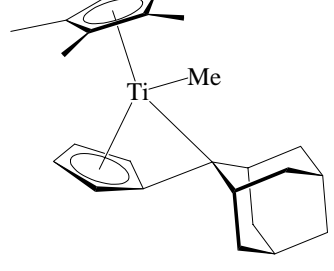
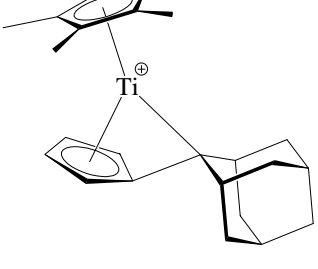
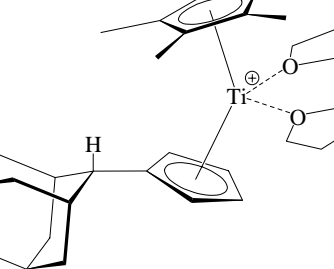
1	 <p>R = <i>p</i>-Tol</p>
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	

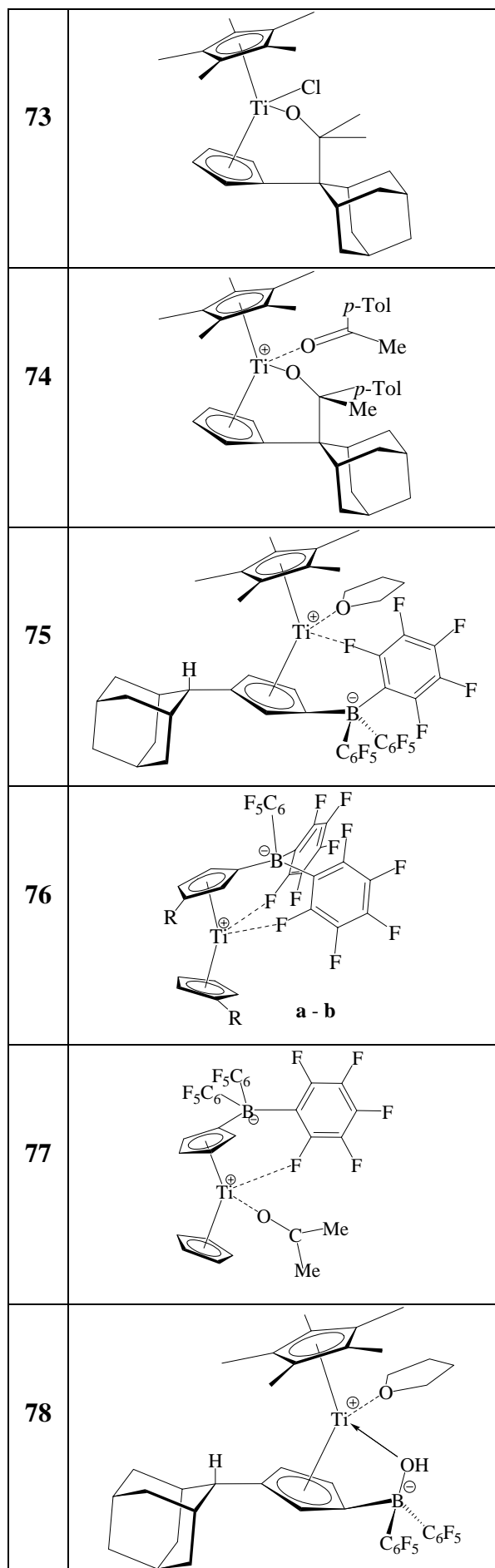
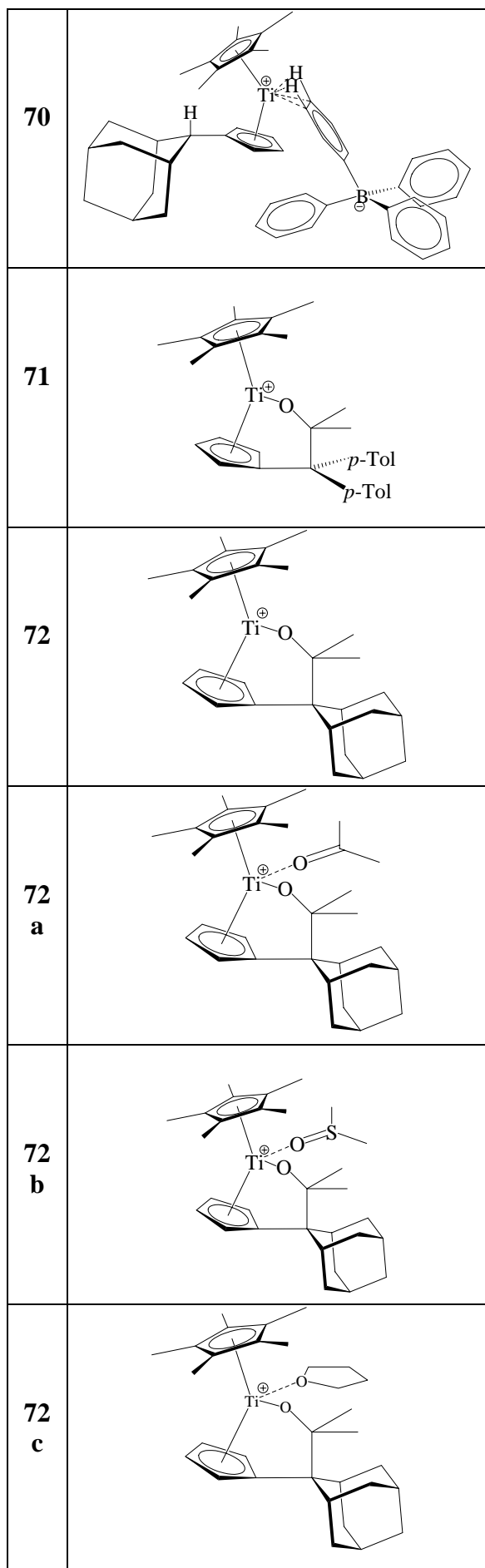
<p>11</p>	
<p>12</p>	
<p>13</p>	
<p>14</p>	
<p>15</p>	
<p>16</p>	
<p>17</p>	
<p>18</p>	
<p>19</p>	
<p>20</p>	
<p>21</p>	
<p>22</p>	

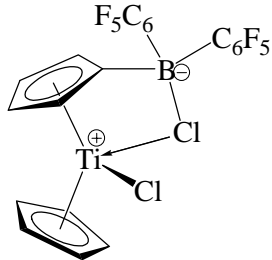
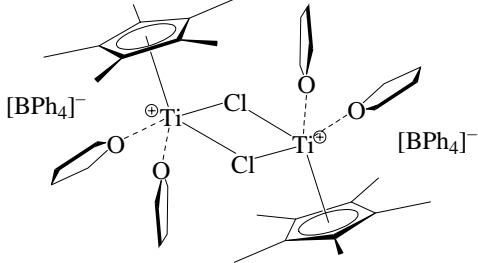
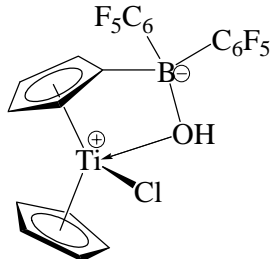
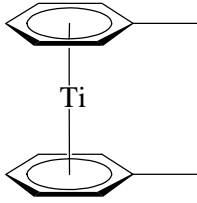
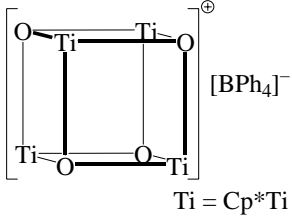
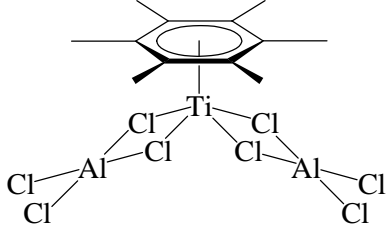
23		29	 <p>R = <i>p</i>-F-Ph</p>
24		30	 <p>CR₂ = Adamantan</p>
25		31	
26		32	
27		33	
28		34	 <p>R = <i>p</i>-Tol</p>

<p>35 - 37</p>	 <p>35 a (mit 7) 36 a (mit 8) 37 a (mit 9)</p>	<p>42</p>	
<p>35 - 37</p>	 <p>35 b (mit 7) 36 b (mit 8) 37 b (mit 9)</p>	<p>43</p>	
<p>38</p>	 <p>Ti = Cp*Ti</p>	<p>44</p>	 <p>R = p-Tol</p>
<p>39</p>	 <p>a - f</p>	<p>45</p>	 <p>CHR₂ = Adamantan</p>
<p>40</p>	 <p>a - b</p>	<p>46</p>	 <p>R = p-Tol</p>
<p>41</p>	 <p>Ti = Cp*Ti</p>	<p>47</p>	

48	<p>CHR₂ R = <i>p</i>-Tol</p>
49	<p>R</p>
50	<p>R</p>
51	<p>R</p>
52	<p>52 a E = S 52 b E = Se 52 c E = Te</p> <p>R</p>
53	<p><i>p</i>-Tol</p>
54	<p><i>p</i>-Tol</p>
55	<p>Ti = Cp*Ti</p>
56	<p>Ti = Cp*Ti</p>
57	<p>CHR₂ R = <i>p</i>-Tol</p>
58	<p>R₂HC CHR₂ = Adamantan</p>
59	<p>CHR₂ = Adamantan</p>

<p>60</p>	 <p>CHR₂ = Adamantan</p>	<p>65 a</p>	
<p>61</p>	 <p>CHR₂ = Adamantan</p>	<p>65 b</p>	
<p>62</p>	 <p>CHR₂ = Adamantan</p>	<p>66 -2</p>	
<p>63</p>	 <p>CHR₂ = Adamantan</p>	<p>67</p>	
<p>64</p>		<p>68</p>	
<p>65</p>		<p>69</p>	



<p>79</p>		<p>82</p>	
<p>80</p>		<p>83</p>	
<p>81</p>	 <p>Ti = Cp*Ti</p>	<p>84</p>	

8 Literaturverzeichnis

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 541-547.
- [2] P. Jutzi, F. Edelmann, J. E. Bercaw, R. Beckhaus, E. Negishi, P. Royo, J. Okuda, R. L. Halterman, C. Janiak, A. H. Hoveyda, A. Togni, I. Manners in *Metallocenes* (Eds.: R. L. Halterman, A. Togni), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [3] M. E. Volpin, V. B. Shur, *Nature*, **1966**, *209*, 1236.
- [4] R. R. Schrock, *Chem. Commun.*, **2003**, 2389-2391.
- [5] R. Baumann, W. M. Stumpf, M. W. Davis, L.-C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7822-7832.
- [6] W. J. Evans, G. Kociok-Köhn, J. W. Ziller, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1114-1115; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 1081-1082.
- [7] W. J. Evans, G. Zucchi, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10-11.
- [8] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 385-402.
- [9] J. D. Cohen, M. D. Fryzuk, T. M. Loehr, M. Mylvaganam, S. J. Rettig, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 112-119.
- [10] S. Gambarotta, J. Scott, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 5412-5422; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5293-5295.
- [11] S. Gambarotta, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 117-126.
- [12] J. D. Zeinstra, J. H. Teuben, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *170*, 39-50.
- [13] J. M. deWolf, R. Blaauw, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. Gyepes, V. Varga, K. Mach, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics*, **1996**, *15*, 4977-4983.
- [14] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14688-14689.
- [15] T. E. Hanna, I. Keresztes, E. Lobkovsky, W. H. Bernskoetter, P. J. Chirik, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3448-3458.
- [16] A. Scherer, *Diplomarbeit, Universität Oldenburg*, **2001**, 1-96.
- [17] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, 1039-1040.
- [18] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 2125-2126.

- [19] L. E. Orgel, J. D. Dunitz, *Nature*, **1953**, *171*, 121-122.
- [20] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 4971.
- [21] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer in *Moderne Anorganische Chemie* (Ed.: E. Riedel), Walter de Gruyter, Berlin New York, **1999**, p. 1.
- [22] S. I. Troyanov, H. Antropiusova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *427*, 49-55.
- [23] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5087-5095.
- [24] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10264-10265.
- [25] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3572-3578.
- [26] M. Bochmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II; Titanium Complexes in Oxidation States +2 and +3* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Elsevier Science Ltd, Oxford, **1995**, vol. 4, p. 221.
- [27] D. Cozak, M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.*, **1986**, *14*, 53-99.
- [28] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1729-1742.
- [29] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*(4), 263-272.
- [30] A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett*, **1996**, 111-118.
- [31] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics*, **2003**, *22*, 884-900.
- [32] U. Rosenthal, V. V. Burlakov in *Organometallic Chemistry of Titanocene and Zirconocene Complexes with Bis(trimethylsilyl)acetylene as the Basis for Applications in Organic Synthesis* (Ed.: I. Marek), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, chapter 10, p. 355.
- [33] R. D. Sanner, D. M. Duggan, T. C. McKenzie, R. F. Marsh, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 8358-8365.
- [34] P. G. Wilkinson, N. B. Houk, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 528.
- [35] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science*, **1997**, *275*, 1445-1447.
- [36] C. M. Kozak, P. Mountford, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 1206-1209; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1186-1189.
- [37] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *200*, 379-409.

- [38] D. H. Berry, L. J. Procopio, P. J. Carroll, *Organometallics*, **1988**, *7*, 570-572.
- [39] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2241-2251.
- [40] R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8986-8988.
- [41] R. Poli, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 509-551.
- [42] J. Schellenberg, N. Tomotsu, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27*, 1925-1982.
- [43] J. Stroot, *Dissertation, Universität Oldenburg*, **2001**, 1-210.
- [44] M. Kilner, G. Parkin, A. G. Talbot, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 34-35.
- [45] M. Kilner, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *302*, 181-192.
- [46] K. Mikami, Y. Matsumoto, T. Shiono, *Science of Synthesis*, **2003**, *2*, 457-679.
- [47] J. E. Ellis, S. R. Frerichs, B. K. Stein, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1048-1057.
- [48] J. E. Ellis, B. K. Stein, S. R. Frerichs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4066-4075.
- [49] G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, *68*, 396-403.
- [50] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 545-553.
- [51] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.*, **1980**, *92*, 396-402; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, *19*, 390-396.
- [52] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, *18*, 99-149.
- [53] R. E. Campbell, T. H. Newman, M. T. Malanga, *Macromol. Symp.*, **1995**, *97*, 151-160.
- [54] R. Po, N. Cardì, *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, *21*, 47-88.
- [55] A. Bekurdt, *Dissertation, Universität Oldenburg*, **2003**, 1-160.
- [56] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4971-4984.
- [57] C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6465-6474.
- [58] M. Watanabi, C. N. McMahon, C. F. Harlan, A. R. Barron, *Organometallics*, **2001**, *20*, 460-467.
- [59] B. Richter, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 2270-2273; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2166-2169.
- [60] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7410-7411.
- [61] R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1718-1719.

- [62] W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1953-1957.
- [63] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 81-86.
- [64] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7219-7221.
- [65] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1391-1434.
- [66] W. D. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 3991-3995.
- [67] M. W. Bouwkamp, J. de Wolf, I. del Hierro Morales, J. Gercama, A. Meetsma, S. I. Troyanov, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12956-12957.
- [68] M. J. Bouwkamp, *PhD Thesis, Rijksuniversiteit Groningen*, **2004**, 1-125.
- [69] T. K. Hollis, W. Odenkirk, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron*, **1993**, *49*(25), 5415-5430.
- [70] O. R. Allen, L. Croll, A. L. Gott, R. J. Knox, P. C. McGowan, *Organometallics*, **2004**, *23*, 288-292.
- [71] M. E. Bier, A. P. Bruins, I. V. Chernushevich, P. F. Crain, W. Ens, C. L. Gatlin, Y. Ho, P. Kebarle, B. S. Larsen, D. A. Laude, J. A. Loo, R. R. Ogorzalek Loo, C. N. McEwen, Y. Ohashi, G. K. Poon, J. M. Robinson, J. C. Schwartz, J. C. Severs, R. D. Smith, K. G. Standing, E. Stevenson, F. Turecek, G. J. van Berkel, R. D. Voyksner, G. Wang in *Electrospray Ionization Mass Spectrometry - Fundamentals Instrumentation & Applications* (Ed.: R. B. Cole), John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Weinheim, **1997**, p. 1.
- [72] C. Adlhart, M. A. O. Volland, P. Hofmann, P. Chen, *Helv. Chim. Acta*, **2000**, *83*, 3306-3311.
- [73] J. Stroot, M. Friedemann, A. Lützen, W. Saak, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 797-802.
- [74] J. G. Garcia, M. L. McLaughlin, F. R. Fronczek, *Acta Cryst.*, **1989**, *C45*, 1099-1100.
- [75] R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2112-2115; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2056-2058.
- [76] J. M. Fischer, W. E. Piers, V. G. Jr. Young, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2410-2412.
- [77] R. Beckhaus in *Titanocenes* (Eds.: R. L. Halterman, A. Togni), VCH, Weinheim, **1998**, chapter 4, p. 153.

- [78] R. D. Rogers, M. M. Benning, L. K. Kurihara, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *293*, 51-60.
- [79] S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, U. Thewalt, V. Varga, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *447*, 221-225.
- [80] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. Van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1004-1010.
- [81] N. Beydoun, R. Duchateau, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 244-246.
- [82] S. M. Mullins, A. P. Duncan, R. G. Bergman, J. Arnold, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6952-6963.
- [83] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, E. Rosenberg, A. M. Shiller, K. L. Williamson, S. I. Chan, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3078-3083.
- [84] M. B. Abrams, J. C. Yoder, C. Loeber, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1389-1401.
- [85] W. Küppers, *Dissertation, Universität Oldenburg*, **2003**, 1-126.
- [86] G. P. Pez, P. Apgar, R. K. Crissey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 482-490.
- [87] J. Stroot, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Z. Kristallogr. NCS*, **2002**, *217*, 49-50.
- [88] M. J. Calhorda, C. A. Gamelas, C. C. Romão, L. F. Veiros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 331-340.
- [89] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 307-318.
- [90] P. N. Riley, J. R. Parker, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3579-3583.
- [91] V. Kupfer, U. Thewalt, I. Tislerova, P. Stepnicka, R. Gyepes, J. Kubista, M. Horacek, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *620*, 39-50.
- [92] H. Shimomura, X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics*, **1997**, *24*, 5302-5311.
- [93] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3779-3781.
- [94] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5289-5301.
- [95] G. Guerrero, M. Mehring, P. H. Mutin, F. Dahan, A. Vioux, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1537-1538.
- [96] D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3917-3923.

- [97] J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 5829-5831.
- [98] L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 858-859.
- [99] T. Dube, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3967-3973.
- [100] T. Dube, S. Conoci, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1182-1185.
- [101] J. W. Guan, T. Dube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4820-4827.
- [102] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2552-2559.
- [103] J. Stroot, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1729-1737.
- [104] B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H. G. Alt, L. B. Kool, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *314*, 105-111.
- [105] W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3440-3443.
- [106] Q. Ren, Z. Chen, J. Ren, H. Wei, W. Feng, L. Zhang, *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, *106*, 6161-6166.
- [107] M. Neuenschwander in *Chapter 16. Fulvenes* (Ed.: S. Patai), John Wiley Sons Ltd, Chichester, **1989**, vol. 2, p. 1131.
- [108] M. Diekmann, *Diplomarbeit, Universität Oldenburg*, **2002**, 1-72.
- [109] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1767-1775.
- [110] F. Bottomley, I. J. B. Lin, M. Mukaida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5238-5242.
- [111] E. Klei, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *214*, 53-64.
- [112] V. Christou, S. P. Wuller, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*(23), 10545-52.
- [113] C. Lefeber, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *501*, 179-188.
- [114] A. Spannenberg, T. Zippel, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. NCS*, **2000**, *215*, 367-368.

- [115] V. V. Burlakov, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, U. Rosenthal, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 241-247.
- [116] F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 339-396.
- [117] F. Bottomley, *Polyhedron*, **1992**, 11(14), 1707-1731.
- [118] F. Bottomley, S.-K. Goh, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3045-3069.
- [119] P. Mountford, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 528, 15-18.
- [120] J. M. Fischer, W. E. Piers, T. Ziegler, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1221-1229.
- [121] F. Bottomley, G. O. Egharevba, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4353-4354.
- [122] D. Fenske, A. Grissinger, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b, 1309-1313.
- [123] W.-W., Lange, L., Karsch, H. H., Peters, E. M., von Schnering, H. G. du Mont, *Chem. Ber.*, **1988**, 121, 11-14.
- [124] E. G. Perevalova, I. F. Urantzowski, D. A. Lemenovskii, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 289, 319-329.
- [125] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3361-3367.
- [126] A. Davison, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 3017-3018.
- [127] G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 8072-8078.
- [128] Gaussian 98, Revision A.11.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002. D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics*, **1991**, 10, 825-826.
- [129] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652;

- C. Lee, W. Yang., R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1988**, *37*, 785-789.
- [130] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *28*, 213-222;
W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5039-5048.
- [131] J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn, J. O. Metzger, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 2863-2866; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2738-2742.
- [132] J. S. Merola, K. S. Campo, R. A. Gentile, M. A. Modrick, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *165*, 87-90.
- [133] A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *520*, 241-244.
- [134] W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1440-1444.
- [135] C. E. Plecnik, F. C. Liu, S. M. Liu, J. P. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3599-3606.
- [136] N. N. Ho, R. Bau, C. Plecnik, S. G. Shore, X. Wang, A. J. Schultz, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *654*, 216-220.
- [137] W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6745-6752.
- [138] V. V. Burlakov, S. I. Troyanov, A. V. Letov, L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, G. G. Furin, U. Rosenthal, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *598*, 243-247.
- [139] V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, A. V. Letov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, V. B. Shur, *Organometallics*, **2001**, *20*, 4072-4079.
- [140] N. A. Barnes, A. K. Brisdon, I. R. Crossley, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Organometallics*, **2004**, *23*, in press.
- [141] H. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.*, **2000**, 2485-2486.
- [142] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8702-8710.
- [143] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10581-10590.

- [144] S. J. Lancaster, S. Al-Benna, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1599-1608.
- [145] A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lammanna, J. C. Huffman, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1491-1492.
- [146] P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 1455-1458; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*.
- [147] Y. You, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4655-4657.
- [148] A. V. Firth, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4726-4731.
- [149] S. I. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *475*, 139-147.
- [150] S. Troyanov, A. Pisarevsky, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *494*, C4-C7.
- [151] F. Calderazzo, I. Ferri, G. Pampaloni, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *518*, 189-196.
- [152] H. Bönemann, B. Korall, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1506-1508; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 1490-1492.
- [153] S. Pasynkiewicz, R. Giezyński, S. Dzierżowski, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *87*, 295-299.
- [154] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2037-2049.
- [155] S. Becke, J. Lohrenz, *persönliche Mitteilung*, BAYER AG, **1998**.
- [156] C. A. Willoughby, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *497*, 11-15.
- [157] G. Hidalgo, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano in *(Pentamethylcyclopentadienyl)titanium, -zirconium, and -hafnium Trihalides - M[η^5 -C₅(CH₃)₅]X₃ (M= Ti, X = Cl, Br, I; M = Zr, Hf, X = Cl)* (Ed.: W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, vol. 1, p. 95.
- [158] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *243*, 119-121.
- [159] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **1990**, *A46*, 467-473.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig 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.

Aus dieser Arbeit sind die folgenden Veröffentlichungen hervorgegangen:

Zeitschriften:

A. Scherer, K. Kollak, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus: Low-Valent Titanium-Pentafulvene Complexes – Formation of Dinuclear Titanium-Nitrogen Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1003 – 1010.

Poster:

A. Scherer, W. Saak, M. Friedemann, R. Beckhaus: Fulvenkomplexe des Titans in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, *JCF-Frühjahrssymposium Euregionale*, Aachen, **2002**.

A. Scherer, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus: [(Cp*Ti)₆Te₈] A novel tellurium-titanium-cluster, *JCF-Frühjahrssymposium Euregionale*, Heidelberg, **2004**.

Vorträge:

A. Scherer, W. Saak, M. Friedemann, R. Beckhaus: Zur Chemie von Fulventitankomplexen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, *5. norddeutsches Doktorandenkolloquium*, Osterholz-Scharmbeck, **2002**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Axel Scherer
Geburtsdatum/-ort: 19. Juli 1976 in Verden (Aller)
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: Ledig

Schulbildung

08/82 – 06/86 Grundschole am Sachsenhain, Verden
08/86 – 06/88 Orientierungsstufe II Jahnschule, Verden
08/88 – 06/95 Domgymnasium Verden, Abitur: 17. Mai 1995

Wehrdienst

07/95 – 04/06 Grundwehrdienst in Hildesheim und Schwanewede

Hochschulausbildung

10/96 – 09/01 Chemiestudium an der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg, Vordiplom: 12. Oktober 1998, Diplom: 1. Oktober 2001
03/99 – 07/99 Auslandssemester an der Universität Uppsala, Schweden
03/01 – 09/01 Diplomarbeit, Thema: Zur Chemie von Fulventitankomplexen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen
10/01 – 04/05 Promotion im Fach Chemie an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg

Berufliche Tätigkeiten

Seit 10/01 Wissenschaftlicher Angestellter der Universität Oldenburg