



Element–H-Aktivierung an Bis($\eta^5:\eta^1$ -pentafulven)titankomplexen

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

von

Nicolai Lauterbach

geboren am 14. Januar 1983 in Oldenburg

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von November 2009 bis Mai 2014 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller

Tag der Disputation: 25.07.2014

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die Bereitstellung des interessanten Themas, der außerordentlichen guten Betreuung, der optimalen Arbeitsbedingungen sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft.

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

Wolfgang Saak, Marc Schmidtmann und Detlev Haase danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen

Weiterer Dank gilt dem gesamten Analytik-Team des Instituts für Chemie für die Massen- und NMR-Spektren sowie für die Elementaranalysen.

Frau Jaika Dörfler aus dem AK Doye danke ich für die sehr nette und unkomplizierte Zusammenarbeit bei der Durchführung der Hydroaminoalkylierung.

Frau Marion Friedemann und meinen „Lieblings-Azubis“ Denis Lorenz und Kevin Obermann danke ich für die Synthese zahlloser Ausgangsverbindungen, die herzliche Arbeitsatmosphäre und die erfrischende andere Sichtweise auf die Chemie.

Zusätzlich möchte ich mich bei den vielen Forschungspraktikanten für die aktive Hilfe bei der Synthese und Charakterisierung von vielen Verbindungen bedanken. Allen voran: Manfred Manßen, Sabrina Tröndle, Fabian Brockmeyer und Marcel David Fabian.

Ebenso danke ich den gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der anderen Arbeitsgruppen der AC und OC für die ständige Hilfsbereitschaft, die Edukt- bzw. Materialienspenden und die lustigen und unvergesslichen Jahre.

Herzlicher Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Beckhaus, besonders Hanna Ebert, Christian Adler und Carina Wolff, für die tolle Arbeitsatmosphäre, die fachlichen und vor allem die fachfremden Diskussionen, sowie für das Ertragen meiner „speziellen Art“.

Meiner gesamten Familie insbesondere Hanna Ebert danke ich für die liebevolle und anhaltende Unterstützung während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit.

Abkürzungen und Symbole

| | |
|-----------------------|---|
| Å | Ångström |
| Ad | Adamantyl |
| ber. | berechnet |
| BzFv | benzanelliertes Pentafulven (Benzofulven) |
| Cp, Cp* | Cyclopentadienyl, 1,2,3,4,5-Permethylcyclopentadienyl |
| C _{exo/ipso} | exocyclisches bzw. ipso-Kohlenstoffatom |
| Ct | Centroid |
| d | Dublett |
| Fv | Pentafulven |
| gef. | gefunden |
| h | Stunde |
| Hz | Hertz |
| <i>i</i> | Iso |
| Ind | Indenyl |
| IR | Infrarot |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| K | Kelvin |
| L | Ligand |
| m | Multipllett |
| M | Metall |
| Me | Methyl |
| m/z | Masse-zu-Ladungs-Verhältnis |
| NMR | Kernspinresonanzspektroskopie |
| ORTEP | <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i> |
| <i>p</i> | <i>para</i> |
| Ph | Phenyl |
| ppm | parts per million |
| R | organischer Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett |
| T | Temperatur |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Trimethylsilyl |
| xs | Überschuss |
| Zers. | Zersetzung |
| ν | Wellenzahl |
| Δ | Delta |
| δ | chemische Verschiebung |
| η | hapto |

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titankomplexe gegenüber H-aciden Substraten vertieft und darüber hinaus weiter ausgebaut werden. Durch die Umsetzungen mit Halogenwasserstoffen konnte die Reihe an Dihalogeniden der Bis(pentafulven)titankomplexe der Form $(\text{CpCHR}_2)_2\text{TiX}_2$ ($\text{CHR}_2 = \text{Ad}$, $\text{R} = p\text{-Tolyl}$, $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , I) vervollständigt und alle Komplexe strukturell charakterisiert werden. Bei der Reaktion mit primären Aminen konnten eine Vielzahl an neuen Bis(amido)titankomplexen synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Darüber hinaus konnte ein bisher unbekannter Reaktionsverlauf in der Umsetzung von Bis(pentafulven)titankomplexen mit primären Aminen bzw. Hydrazinderivaten beobachtet werden. Aufgrund der Abspaltung eines Fulvenliganden durch zweifache Protonierung konnten zweikernig verbrückende Titanimidokomplexe mit einer zentralen Ti_2N_2 -Einheit erhalten werden. Die Ausweitung der Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titankomplexe auf Umsetzungen mit sekundären Aminen, welche mindestens ein Proton in α -Position zum Stickstoffatom besitzen, eröffnete ein vollkommen neues Forschungsgebiet. Für die Reaktion des aromatisch substituierten Bis(pentafulven)titankomplexes $[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]_2\text{Ti}$ wurde die Ausbildung von Monoamidotitankomplexen beobachtet. Dabei wird ausschließlich ein Pentafulvenligand durch das sekundäre Amin protoniert, auch bei einem Überschuss an eingesetztem Amin. Durch die Reaktion des sterisch anspruchsvolleren Bis(adamantylidenpentafulven)titankomplexes mit *N*-Methylanilin und Derivaten konnte, in nur einem Syntheseschritt durch N–H- und C–H-Aktivierung des sekundären Amins, ein Titanaaziridin generiert werden. Diese doppelte Aktivierung eines sekundären Amins, unter den gewählten Bedingungen, ist bisher in der Literatur vollkommen unbekannt und ermöglicht so einen außerordentlich guten Zugang zu dieser Verbindungsklasse. Die erhaltenden Titanaaziridine besitzen durch die Koordination des Methylenanilins die kleinstmögliche Substitution am Aziridinkohlenstoffatom, wodurch sie ein großes Reaktionspotential bieten. In diesem Zusammenhang wurden eine Vielzahl an Titanaazacyclopentanderivaten synthetisiert, die durch die Insertion von Nitrilen, Aldehyden, Ketonen, Estern, terminalen und internen Alkinen sowie von einem Alken in das Titanaaziridin erhalten werden konnten. Alle Insertionsreaktionen konnten bei sehr milden Bedingungen durchgeführt, die Produkte in exzellenter Regioselektivität isoliert und umfassend charakterisiert werden. Zusätzlich wurden ausgewählte Metallazacyclopentanderivate hydrolysiert, wodurch die dadurch freigesetzten β -funktionalisierten Amine erhalten werden konnten.

Summary

As part of this work, studies on the reaction of the bis(pentafulvene)titanium complexes with H-acidic substrates were deepened and extended. The reactions of the bis(pentafulvene)titanium complexes with hydrogen halides completed the number of substituted titanocene dihalide complexes of the form $(\text{CpCHR}_2)_2\text{TiX}_2$ ($\text{CHR}_2 = \text{Ad}$, $\text{R} = p\text{-Tolyl}$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , I) and all complexes were structurally characterized. By reaction of the bis(pentafulvene)titanium complexes with primary amines a great number of new amido titanium complexes were synthesized and fully characterized. Moreover, a previously unknown reaction mechanism by the reaction of bis(pentafulvene)titanium complexes with primary amines or hydrazine derivatives was observed. Due to the elimination of a fulvene ligand by twofold protonation a dinuclear bridging imido titanium complex with a central Ti_2N_2 unit was obtained. The extension of the studies on the reaction behavior of the bis(pentafulvene)titanium complexes in reactions with secondary amines, which possess at least one proton in α -position to the nitrogen atom, opened up an entirely new field of research. By reaction of the aromatic-substituted bis(pentafulvene)titanium complex $[\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]_2\text{Ti}$ formation of monoamidotitanium complexes was observed. Exclusively one pentafulvene ligand is protonated by the secondary amine, even by an excess of amine. The reaction of the sterically demanding bis(adamantylidenfulvene)titanium with *N*-methylaniline or derivatives yielded in the formation of a titanaaziridine. In an one step synthesis the titanaaziridine could be generated by N–H and C–H activation of the secondary amine. This twofold activation of a secondary amine is completely unknown in literature and enables an exceptionally good access to this class of compounds. The obtained titanaaziridines offer a great reaction potential through the coordination of the *N*-methylenaniline because of the smallest possible substitution of the carbon atom. In this context, a variety of titanaazacyclopentanderivatives were synthesized by the insertion of nitriles, aldehydes, ketones, esters, terminal and internal alkynes and of an alkene into the titanaaziridines. All insertion reactions were carried out under very mild conditions, and the products are isolated in excellent regioselectivity and are comprehensively characterized. In addition, selected metallaazacyclopentanderivatives were hydrolyzed to give the β -functionalized secondary amines.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung..... | 1 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Bis(pentafulven)titankomplexe | 5 |
| 2.2 | η^2 -Iminkomplexe früher Übergangsmetalle | 12 |
| 2.3 | Reaktionsverhalten von Metallaaziridinen der Gruppe 4 | 19 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion | 24 |
| 3.1 | Synthese der Ausgangsverbindungen | 24 |
| 3.2 | Umsetzung der Bis(pentafulven)titankomplexe mit Halogenwasserstoffen | 27 |
| 3.3 | Umsetzung der Bis(pentafulven)titankomplexe mit primären Aminen..... | 35 |
| 3.4 | Umsetzung von (pTolFv) ₂ Ti mit sekundären Aminen | 46 |
| 3.5 | Umsetzung von (AdFv) ₂ Ti mit sekundären Aminen | 52 |
| 3.6 | Insertionsreaktionen in die Titanaaziridine | 60 |
| 3.6.1 | Insertionsreaktionen mit Nitrilen..... | 61 |
| 3.6.2 | Insertionsreaktionen mit Carbonylverbindungen | 70 |
| 3.6.3 | Insertionsreaktionen mit Alkinen | 75 |
| 3.6.4 | Insertionsreaktion mit 1-Hexen | 81 |
| 3.7 | Umsetzung des Titanaaziridins mit p-Toluidin..... | 86 |
| 3.8 | Hydrolyse ausgewählter Titanacyclopentanderivate | 89 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick | 91 |
| 5 | Experimenteller Teil | 97 |
| 5.1 | Spezielle Arbeitstechniken..... | 97 |
| 5.2 | Lösungsmittel und Reagenzien..... | 97 |
| 5.3 | Verwendete Analysemethoden und Geräte | 97 |
| 5.3.1 | NMR-Spektroskopie..... | 97 |
| 5.3.2 | Massenspektrometrie (MS)..... | 98 |
| 5.3.3 | IR-Spektroskopie | 98 |
| 5.3.4 | Schmelzpunktbestimmung..... | 98 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.3.5 | Elementaranalysen | 98 |
| 5.3.6 | Röntgenstrukturanalyse | 98 |
| 5.4 | Präparativer Teil | 99 |
| 5.4.1 | Synthese der Ausgangsverbindungen: | 99 |
| 5.4.2 | Einzelbeschreibung der Versuche | 100 |
| 6 | Kristallographischer Anhang | 142 |
| 7 | Verzeichnis der nummerierten Verbindungen | 158 |
| 8 | Literatur | 161 |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Elementares Titan, titanhaltige Verbindungen und durch Titankatalyse erzeugte Produkte prägen einen Großteil des täglichen Lebens. Verwendung finden diese als Farbpigment für Wandfarben, Lacke und Kunststoffe, aber auch als Zusatzstoff in Lebensmitteln, Arzneimitteln und Kosmetika. Sie werden als Implantate der Medizintechnik, für Schmuck, als Legierungsbestandteil im Stahl und für hochwertige Beschichtungen von Werkzeugwerkstoffen eingesetzt.¹ Einen großen Stellenwert besitzen Titanverbindungen ebenfalls in der präparativen Chemie. Dort wird Titan(IV)-chlorid als Lewis-Säure in der Aldoladdition und der Knoevenagel-Reaktion eingesetzt, während Titan(III)-chlorid für die Pinakol-Kupplung und McMurry-Reaktion verwendet wird.¹⁻⁵

Die cyclopentadienylhaltigen Derivate vom Titan, sowohl Halb-Sandwichkomplexe als auch Titanocenderivate finden ebenfalls vielfältigen Einsatz. Besonders sind hierbei das Tebbe- und das Petasis-Reagenz zu erwähnen, die wichtige Bestandteile für Olefinierungsreaktionen darstellen, sowie Titanocendichlorid, welches nicht nur für die gerade genannten Verbindungen, sondern im Allgemeinen eines der wichtigsten Titanocenkomplexe in der Synthesechemie darstellt.⁶⁻⁹

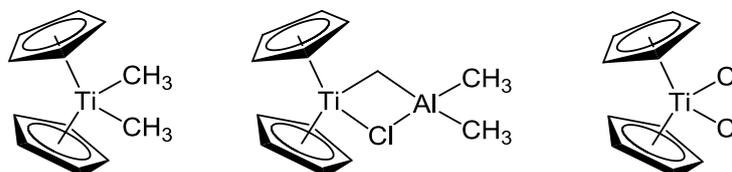


Abbildung 1-1: Ausgewählte Titanocenverbindungen (Petasis-Reagenz, Tebbe-Reagenz, Titanocendichlorid, v.l.n.r.).

Eine herausragende Position nehmen Titanverbindungen in der Niederdruckpolymerisation von Olefinen ein. Die Katalysatoren zeigen außerordentliche hohe Aktivitäten und sind dabei sowohl kostengünstig als auch einfach zugänglich, wodurch eine Rückgewinnung des Katalysators nicht notwendig ist.^{1,10-26}

Aufgrund des Elektronenmangels ist ein freies Titanocen, mit einer ferrocenanalogen Struktur nur mit sterisch anspruchsvollen Liganden zugänglich, die allerdings die Reaktivität der Metallocene herabsetzten und somit für Folgereaktionen nicht immer geeignet sind.^{27,28} Die Generierung von „freiem“ Titanocen erfolgt daher im Allgemeinen ohne vorherige Isolierung, da die erhaltenden freien Metallocene in Lösung nicht lange existent sind. Cyclopentadienyl- oder permethylcyclopentadienylsubstituierte Titanocene

gleichen ihren Elektronenmangel durch C–H-Aktivierungsreaktionen am Cp- bzw. Cp*-Liganden aus.²⁹

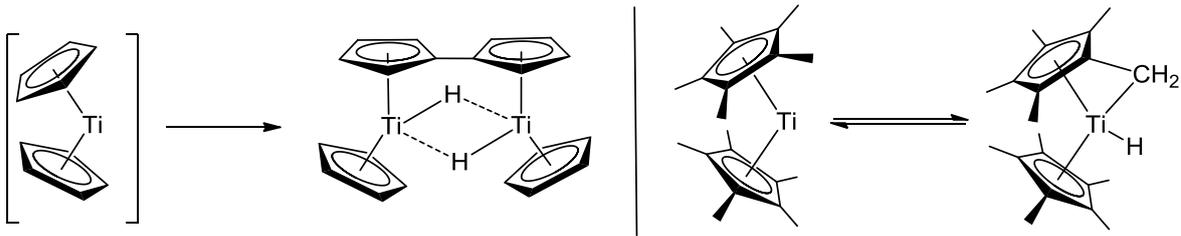


Abbildung 1-2: Folgereaktion von Cp_2Ti - bzw. Cp^*_2Ti -Fragmenten durch C–H-Aktivierung.

Titanocen bildet einen zweikernigen hydrid-verbrückten Fulvalenkomplex, während $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ durch C–H-Aktivierung an einer Methylgruppe des Liganden mit dem Fulvenkomplex im Gleichgewicht steht. Ein vergleichbares Reaktionsmuster tritt bei der Thermolyse von $\text{Cp}^*_2\text{TiMe}_2$ auf. Durch die primäre Eliminierung von Methan wird ein intermediärer Carbenkomplex ($[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$) gebildet, welcher in Abwesenheit geeigneter Abfangreagenzien eine C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des Cp*-Liganden unter Bildung des Fulvenkomplexes ($\text{Cp}^*(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)\text{TiCH}_3$) eingeht.³⁰

Die Chemie von Fulvenmetallkomplexen, besonders die der frühen Übergangsmetalle bildet einen zentralen Forschungsschwerpunkt im AK *Beckhaus*.³¹⁻³⁹ Dabei konnten eine Vielzahl von Mono- als auch Bis(pentafulven)metallkomplexen synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Das variantenreiche Reaktionsmuster der Pentafulvenmetallkomplexe kann sehr gut an den zahlreichen Folgereaktionen abgelesen werden. So konnten die Pentafulvenmetallkomplexe u.a. zur Aktivierung von Distickstoff und Wasserstoff, aber auch als Bausteine für molekulare Architekturen eingesetzt werden.⁴⁰⁻⁴² Das Reaktionsverhalten der Pentafulvenmetallkomplexe wird durch den nucleophilen Charakter des exocyclischen Kohlenstoffatoms bestimmt.

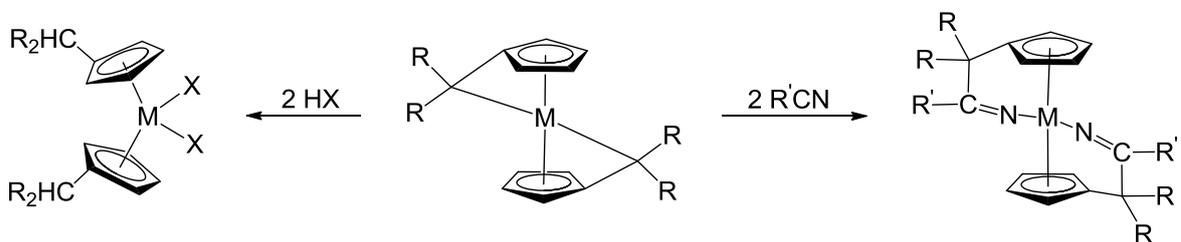


Abbildung 1-3: Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)metallkomplexe gegenüber H-aciden Verbindungen und Nitrilen.

Darüber hinaus zeigen die Bis(pentafulven)titanokomplexe sehr gute Fähigkeiten in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen. Insbesondere der

Bis(benzofulven)titanokomplex zeigt hierbei eine sehr hohe Aktivität.³⁸ Im Laufe von Forschungsarbeiten der titankatalysierten Hydroaminierung wurde die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet, welche über C–H-Aktivierung am sp³-Zentrum in α -Position zur Aminogruppe verläuft und komplexe Folgeprodukte durch C–C-Bindungsknüpfung ermöglicht.⁴³ Diese Reaktion wird als Hydroaminoalkylierung (HAA) bezeichnet und ist eine 100% atomökonomische Reaktion bei der die α -C–H-Bindung eines primären oder sekundären Amins aktiviert und an eine C–C-Doppelbindung des Alkens addiert wird.⁴⁴⁻⁵¹

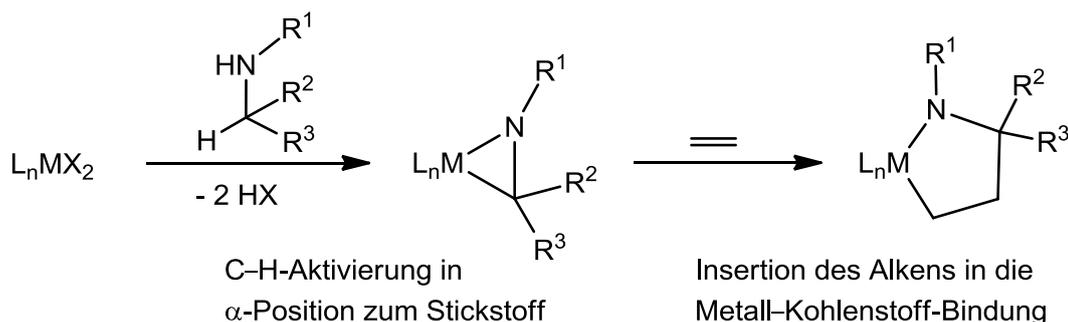


Abbildung 1-4: Hauptsyntheseschritte der Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Mechanistische Studien haben als Schlüsselschritt für die HAA die Ausbildung eines Metallaziridins durch die α -C–H-Aktivierung des Amins bewiesen.⁴⁸ Metallaziridine im Allgemeinen stellen insofern eine interessante Zwischenstufe in der präparativen Chemie dar, da sie vielfältig derivatisiert werden können.⁵²⁻⁵⁶ Im Falle der HAA wird das Metallaziridin mit einem terminalen Alken umgesetzt wodurch das Metallazacyclopentanderivat ausgebildet wird. Allerdings sind die Reaktivitäten nicht auf Alkene beschränkt sondern es können eine Vielzahl an Mehrfachbindungssubstraten eingesetzt werden um den Zugang zu komplex substituierten Verbindungen zu ermöglichen.^{52-54,56-58}

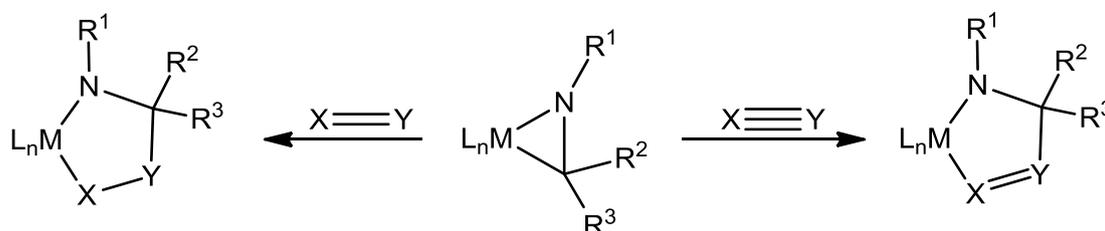


Abbildung 1-5: Reaktionsverhalten von Metallaziridinen gegenüber Doppel- und Dreifachbindungssubstraten.

Die hohe Reaktivität der Bis(pentafulven)titanokomplexe gegenüber H-aciden Verbindungen und die ausgeprägte Tendenz zur C–H-Aktivierung von Titanverbindungen

im Allgemeinen stellen exzellente Rahmenbedingungen für weiterführende Untersuchungen dar. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titan Komplexe gegenüber H-aciden Verbindungen weiter zu vertiefen und auf sekundäre Amine auszuweiten, wobei vor allem die Umsetzungen von sekundären Aminen mit Protonen in α -Position zum Stickstoffatom im Fokus stehen.

2 Grundlagen

2.1 Bis(pentafulven)titankomplexe

Die Synthese und Untersuchung zum Reaktionsverhalten von Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle nimmt seit Jahren einen zentralen Forschungsschwerpunkt im AK *Beckhaus* ein. Zahlreiche metallorganische Komplexe mit einem oder mehr Pentafulvenliganden wurden in dieser Zeit synthetisiert und umfassend charakterisiert.^{33,36,38-42,59-63} Die erste Synthese eines Pentafulventitankomplexes beschreibt *Bercaw* im Jahr 1982.³⁰ Die Thermolyse von $\text{Cp}^*_2\text{TiMe}_2$ in Toluol bei 50°C führt unter Methanabspaltung zur Ausbildung eines Tetramethylfulventitankomplexes. Bei der entsprechenden Temperatur wird zunächst Methan abgespalten und ein Carbenkomplex ausgebildet. Dieser lagert durch H-Shift vom Cp^* -Liganden zur Methylengruppe zum Pentafulventitankomplex um. Eine Aktivierung des zweiten Cp^* -Liganden gelingt auch bei höheren Temperaturen nicht, stattdessen findet die C–H-Aktivierung am gleichen Cp^* -Liganden statt, wie *Teuben* kurze Zeit später berichtete (Abbildung 2-1).⁶⁴

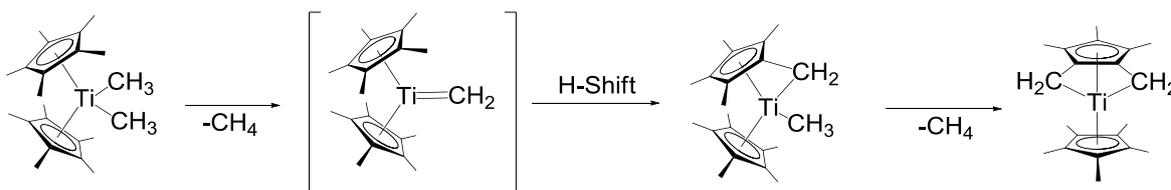


Abbildung 2-1: Synthese des ersten Fulventitankomplexes und Folgereaktion durch Thermolyse.

Die erste Synthese eines Bis(pentafulven)titankomplexes beschreibt *Green* im Jahr 1985.⁶⁵ Durch die Co-Kondensation von Titandampf und Toluol konnte zunächst der Bis(toluol)titan(0)komplex erhalten werden. Dieser lässt sich, bedingt durch die besseren π -Akzeptoreigenschaften des Pentafulvenliganden, durch die Reaktion mit 6,6-Diphenylfulven in den Bis(pentafulven)titankomplex **1a** umwandeln.

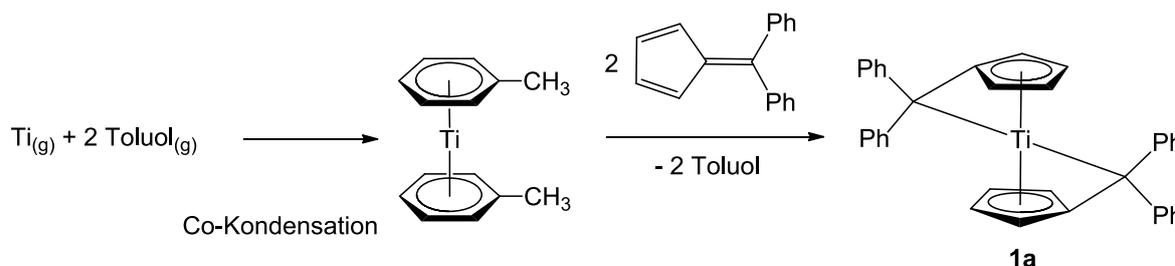


Abbildung 2-2: Syntheschema von Bis(diphenyl)fulventitan (**1a**) nach *Green*.

Die Synthese des Bis(toluol)titan(0)komplexes erfordert allerdings hohen präparativen Aufwand und ist auf geringe Mengen beschränkt, wodurch sich diese Syntheseroute nur für die exemplarische Darstellung des Bis(pentafulven)titan(0)komplexes eignet.

Im AK *Beckhaus* wurde die Synthese der Bis(pentafulven)metallkomplexe durch die Wahl der Startverbindungen und Synthesebedingungen optimiert.^{36,38,59,62,66} Durch die Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ in THF bei Raumtemperatur unter Anwesenheit von zwei Äquivalenten Pentafulven und Magnesium als Reduktionsmittel kann der entsprechend substituierte Bis(pentafulven)titan(0)komplex erhalten werden (Abbildung 2-3).

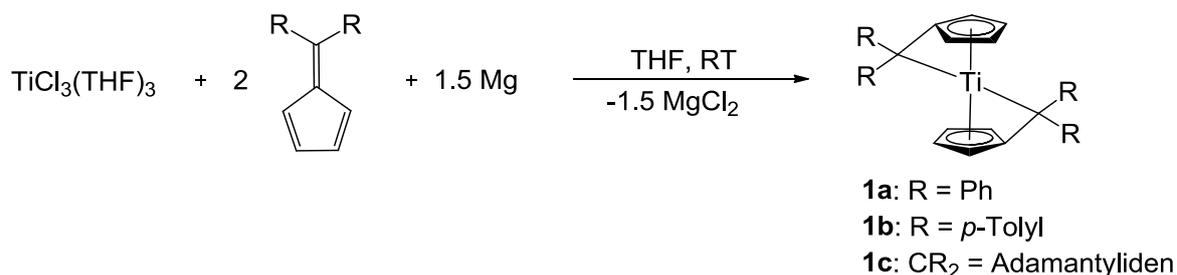


Abbildung 2-3: Syntheseroute zur Darstellung der Bis(pentafulven)titan(0)komplexe **1**.

Bei der Synthese der Bis(pentafulven)titan(0)komplexe **1** können unterschiedlichste Pentafulvenliganden verwendet werden. Entscheidend ist allerdings die Nutzung von raumfüllenden Substituenten an der C_{exo}-Position, um die Bildung von *ansa*-Metalloccenen durch C–C-Kopplung zu unterdrücken.⁶⁷ In diesem Zusammenhang gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung von verschiedenartig substituierten Bis(pentafulven)titan(0)komplexen **1**, sowie die Darstellung von aliphatisch und aromatisch substituierten Bis(benzofulven)titan(0)komplexen **2**. Auch ein gemischter Bis(pentafulven)titan(0)komplex **1d** konnte erfolgreich synthetisiert werden. Dieser Komplex besitzt sowohl einen Adamantylidenfulvenliganden sowie einen *p*-Tolylsubstituierten Fulvenliganden. Die Auswahl des Metalls ist dabei keinesfalls auf Titan beschränkt, so konnten, ebenfalls im AK *Beckhaus*, die ersten Bis(pentafulven)zirconiumkomplexe synthetisiert und charakterisiert werden.⁴⁰ Die Zirconiumkomplexe **3** werden zusätzlich durch einen THF-Liganden koordinativ abgesättigt. In Abbildung 2-4 sind alle im AK *Beckhaus* synthetisierten Bis(pentafulven)metallkomplexe **1-3** zusammengestellt.

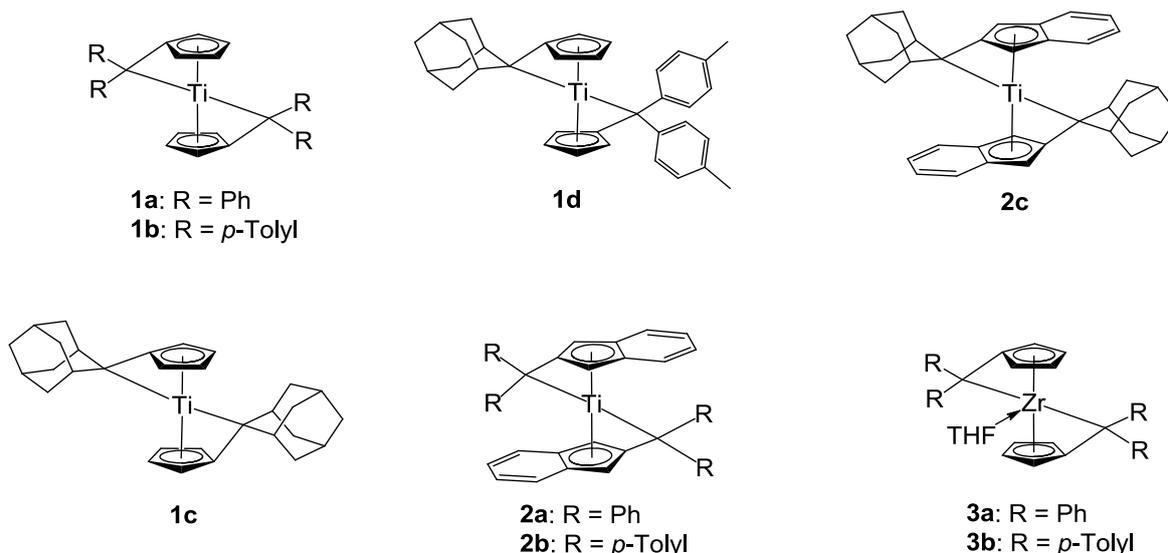


Abbildung 2-4: Zusammenstellung der synthetisierten Bis(pentafulven)metallkomplexe **1-3**.

Die Bindungssituation vom Pentafulven zum Metallzentrum und die daraus resultierende Oxidationsstufe des Metalls kann in zwei Grenzstrukturen beschrieben werden. Wird der Pentafulvenligand als neutraler, olefinischer Ligand betrachtet, ergibt sich eine Titan(0)verbindung. Es kann allerdings auch eine dianionische Grenzstruktur formuliert werden, bei der das Metall eine Oxidationsstufe von +4 besitzt. Die beiden Grenzfälle der Koordination des Pentafulvens können anhand zweier geometrischer Parameter, die aus Einkristall-Strukturanalysen erhalten werden können verglichen werden. Zum einen kann der Abknickwinkel θ , der die Auslenkung des exocyclischen Kohlenstoffatoms (C_{exo}) aus der Ebene des Fünfringes beschreibt, sowie der *Ringslippage* (Δ) herangezogen werden. Der *Ringslippage* (Δ) beschreibt die Verschiebung des Metallzentrums zum *ipso*-Kohlenstoffatom (C_{ipso}) des Fünfringes. Die beiden Grenzstrukturen der Pentafulvenkoordination und eine Skizze der geometrischen Parameter sind in Abbildung 2-5 dargestellt.

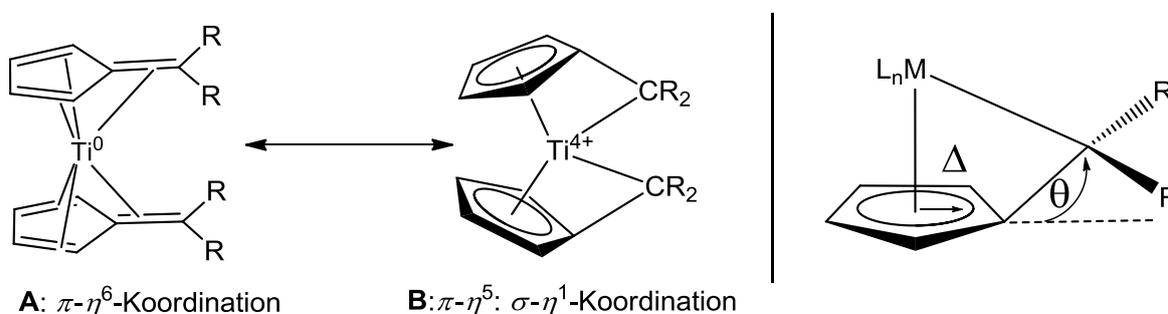


Abbildung 2-5: Grenzstrukturen der Bis(pentafulven)titankomplexe **A** und **B**, Abknickwinkel (θ) und *Ringslippage* (Δ) bei Fulvenliganden an frühen Übergangsmetallen.

Die neutrale Koordination des Pentafulvenliganden an das Übergangsmetall ergibt kleine Abknickwinkel θ , sowie große Werte für die Verschiebung Δ . Dementsprechend wird die dianionische Koordination durch große Abknickwinkel θ und kleine Werte für die Verschiebung Δ charakterisiert. Die genauen Werte der beiden geometrischen Parameter werden zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert, allerdings zeigen die Bis(pentafulven)titanokomplexe einen sehr ausgeprägten dianionischen Charakter, wodurch die Grenzstruktur **B** die Bindungssituation besser beschreibt.

Der dianionische Charakter der Bis(pentafulven)titanokomplexe verleitet dazu sie als anellierte Derivate von Titanocendialkylverbindungen z.B. Titanocendimethyl oder Bis(indenyl)titanodimethyl anzusehen. Das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titanokomplexe unterscheidet sich jedoch gravierend von dem der genannten Titanocendialkylverbindungen. Während Cp_2TiMe_2 und $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ bei Raumtemperatur keinerlei Reaktion mit H-aciden Substraten wie Wasser oder primären Aminen zeigen und auch gegenüber Luftsauerstoff inert sind, zeigen die Bis(pentafulven)titanokomplexe eine außerordentlich hohe Reaktivität gegenüber Wasser und primären Aminen und zersetzen sich an Luftsauerstoff innerhalb kurzer Zeit.^{8,38,62}

Durch die $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordination des Pentafulvens an das frühe Übergangsmetall kommt es zur Ausbildung einer polaren Metall- C_{exo} -Bindung, wodurch das exocyclische Kohlenstoffatom elektrophil und das Metall nucleophil angegriffen werden kann. Diese Umpolung des C_{exo} -Atoms in Bezug auf das „freie“ (nicht koordinierte) Pentafulven prägt das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)metallkomplexe. Umsetzungen der Bis(pentafulven)titanokomplexe mit Carbonylverbindungen oder Nitrilen führen unter Insertion in die Metall- C_{exo} -Bindung zur Ausbildung von Metallacyclen mit zwei $\sigma\text{-}\pi$ -Chelatliganden.^{59,66} Die Reaktion der Bis(pentafulven)titanokomplexe mit H-aciden Substraten führt unter Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffatoms und gleichzeitiger Addition des anionischen Restes an das Metall zur Ausbildung von substituierten Metallocenkomplexen.^{36,38,61,62,66,68-70}

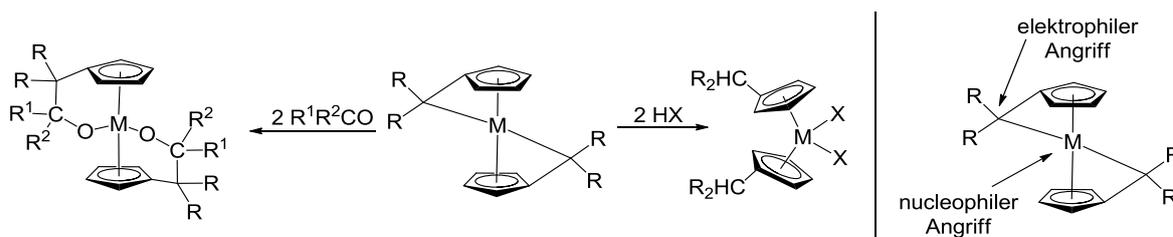


Abbildung 2-6: Allgemeines Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)metallkomplexe.

Besonders die Reaktion von Bis(pentafulven)titanokomplexe mit H-aciden Substraten wurde weitreichend im AK *Beckhaus* untersucht, so konnten primäre Amine, Chlorwasserstoff, Alkohole, Thiole und Carbonsäuren erfolgreich umgesetzt werden.^{36,38,59,62,63,66,69,70} Alle diese Reaktionen können bei Raumtemperatur oder unterhalb von Raumtemperatur durchgeführt werden und verlaufen als salzfreie Additionsreaktion ohne Nebenprodukte. Gerade die genannte salzfreie Reaktionsführung ist von großem Vorteil gegenüber der häufig verwendeten Derivatisierung von Metallocenhalogeniden der Gruppe 4, da eine Abtrennung der entstehenden Salzfracht umgangen werden kann.

Die Umsetzung von primären Aminen und Derivaten wurde von *Janssen, Ovie* und *Kroll* bereits untersucht. Einige dieser Ergebnisse sollen im Einzelnen näher betrachtet werden.^{38,62,68,71}

Bei der Reaktion von primären aromatischen Aminen mit den Bis(pentafulven)titanokomplexen **1b** und **1c** konnten unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie in allen Fällen die entsprechenden Bis(amido)titanokomplexe **4** erhalten werden. Selbst bei einer unterstöchiometrischen Umsetzung konnten als einzige Produkte die Bis(amido)titanokomplexe **4** isoliert werden. Die erfolgten Umsetzungen sind in Abbildung 2-7 zusammengestellt.

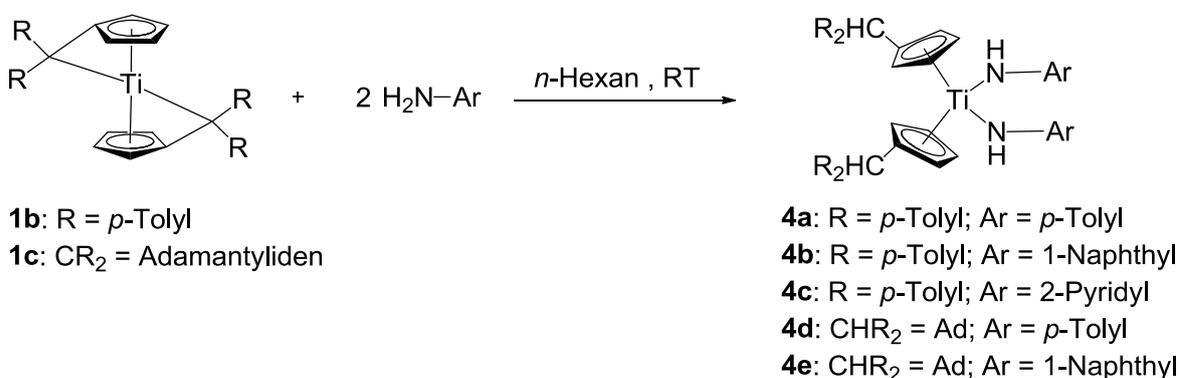


Abbildung 2-7: Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1** gegenüber primären aromatischen Aminen.

Eine 1:1 Reaktion der primären Amine mit den Bis(pentafulven)titanokomplexen zu einem Titanimidokomplex konnte bisher nicht beobachtet werden. Das Vorhandensein einer Titanimidospesies als Zwischenstufe bei der Synthese der Bis(amido)titanokomplexe, kann durch die Eignung der Bis(pentafulven)titanokomplexe als Hydroaminierungskatalysatoren angenommen werden.^{38,62}

Sowohl die Bis(pentafulven)titankomplexe **1b** [(*p*TolFv)₂Ti] und **1c** [(AdFv)₂Ti] als auch das Benzofulvenderivat **2b** [(*p*TolBzFv)₂Ti] sind in der Lage die Hydroaminierung (HA) von primären Aminoalkenen in guten Ausbeuten zu katalysieren. Da der Schlüsselschritt bei der HA die Ausbildung eines Metallimidokomplexes ist, kann angenommen werden, dass die erfolgreichen Katalysatoren **1b**, **1c** und **2b**, auch bei stöchiometrischen Reaktionen mit primären Aminen einen Metallimidokomplex als Zwischenstufe ausbilden.^{38,62,72-76}

Die stöchiometrische Umsetzung des sterisch anspruchsvollen (AdFv)₂Ti (**1c**) mit dem *Thorpe-Ingold*-aktivierten Alkenylamin **5** führte zum Monoamidotitankomplex **6**, bei dem nur ein Pentafulvenligand zum Cyclopentadienyllderivat protoniert wurde. Dieser Komplex besitzt neben dem Cyclopentadienylliganden einen intakten Pentafulvenliganden und wird ebenfalls unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie gebildet.^{38,62} Zusätzlich zeigt die Doppelbindung im Alkenylrest eine Vororientierung zum Metallzentrum und kann damit als Intermediat des Katalysezyklus der Hydroaminierung angesehen werden.^{38,62}

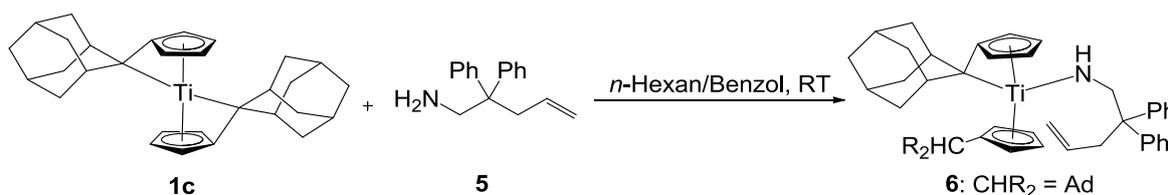


Abbildung 2-8: Umsetzung von (AdFv)₂Ti (**1c**) mit dem katalytisch relevanten Alkenylamin **5**.

Zusätzlich zu den Umsetzungen mit primären Aminen wurden die Bis(pentafulven)titankomplexe mit Hydrazinen umgesetzt.^{38,62} Die Reaktion von *N,N*-Diphenylhydrazin mit **1c** unter Anwesenheit von Pyridin, lieferte unter Protonierung beider C_{exo}-Atome der Pentafulvenliganden den gezeigten Metallocenhydrazidokomplex **7**. Die koordinative Absättigung des Metalls erfolgt über ein zusätzliches Pyridinmolekül und konnte über Einkristalldiffraktometrie nachgewiesen werden. Wird die Stöchiometrie der Reaktion auf 1:2 verändert, kann das Hydrazinderivat **8** generiert werden. Dabei sind sowohl ein Hydrazido- (2-), ein Hydrazido- (1-) und ein neutraler Pyridinligand an das Metall gebunden. Diese Reaktion konnte sowohl beim Einsatz von **1c** und **1b** beobachtet werden.

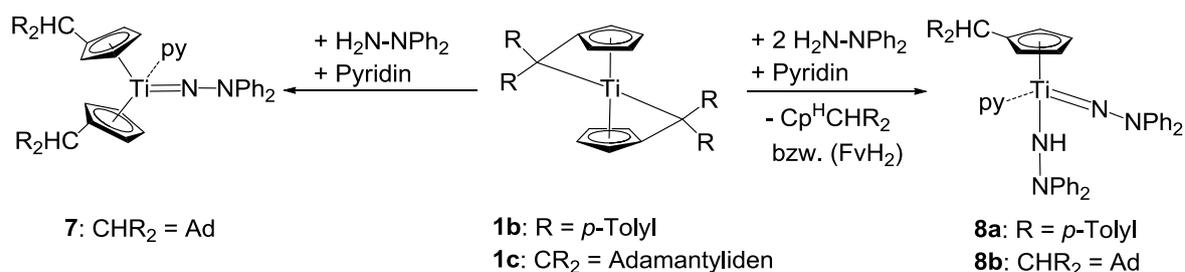


Abbildung 2-9: Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1b-c** mit *N,N*-Diphenylhydrazin und Pyridin.

Die Reaktion zu **8** erfolgt unter Verlust eines Pentafulvenliganden, wobei die Abspaltung in zwei Teilschritten verläuft. Nach der ersten Protonierung am exocyclischen Kohlenstoffatom (C_{exo}), wodurch sich ein substituierter Cp-Ligand ausbildet, wird im zweiten Schritt der Cp-Ligand erneut protoniert und als Cyclopentadienderivat abgespalten. Ein ähnliches Reaktionsmuster konnte *Kroll* bei der Umsetzung von **1b** mit Hydrazin beobachten. Hierbei entstand ein neuartiges Titanitrid in Form eines Ti₆N₆-Clusters **9** ebenfalls unter Abspaltung des doppelt protonierten Fulvendianions **10**, welches als Isomerengemisch nachgewiesen werden konnte.⁷¹

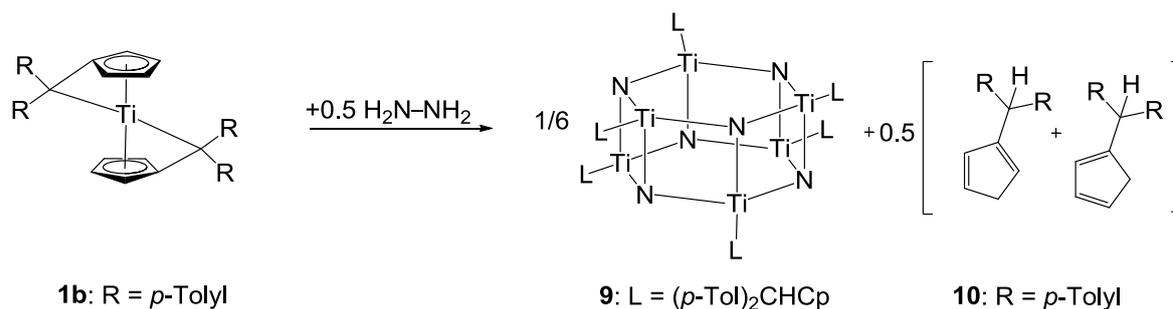


Abbildung 2-10: Reaktion von (*p*TolFv)₂Ti (**1b**) mit Hydrazin zum Titanitrid **9**.

Auch wenn es sich bei dem abgespalteten Liganden formal um ein Cyclopentadienderivat handelt, wird zur besseren Differenzierung gegenüber des Cyclopentadienylliganden, diese Abgangsgruppe im Folgenden als FulvenH₂-Derivat bezeichnet.

2.2 η^2 -Iminkomplexe früher Übergangsmetalle

Die Koordination eines Imins an ein Übergangsmetall kann grundsätzlich auf zwei Arten erfolgen. Zum einen die η^1 -Koordination, bei der ausschließlich das *lone pair* des Stickstoffatoms zur Bindung beiträgt. Zum anderen die η^2 -Koordination, bei der die C=N-Doppelbindung des Imins mit dem Metall wechselwirkt.⁷⁷⁻⁷⁹ Hierbei können wiederum zwei Grenzfälle der η^2 -Koordination unterschieden werden. Das Imin kann als neutraler zwei Elektronendonator mit intakter Doppelbindung angesehen werden oder als vier Elektronendonator. ^{57,77,80} Koordiniert das Imin mit intakter Doppelbindung wird diese Form als η^2 -Imin-Addukt bezeichnet, im Gegensatz zur Metallazacyclopropanform, bei der zwischen dem Metall und dem Imin zwei σ -Bindungen ausgebildet werden.

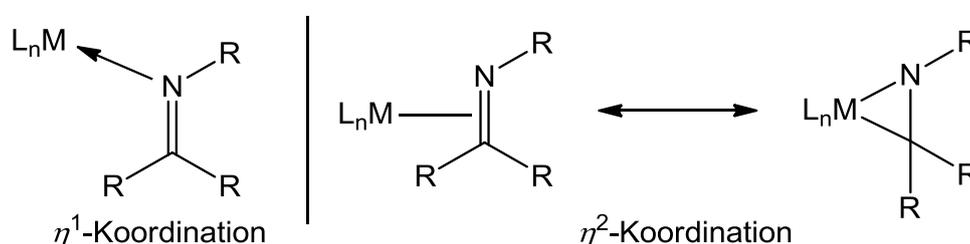


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der η^1 - und η^2 -Koordination eines Imins an ein Übergangsmetall.

Eine detaillierte Beschreibung der Bindungssituation bei Metallaziridinen kann durch das *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* erfolgen.^{81,82} Ursprünglich wurde dieses Modell für Olefin-Metall-Komplexe formuliert, lässt sich allerdings ebenfalls auf Imin-Metall-Komplexe übertragen.⁷⁸ Dabei wird die Bindung vom Imin zum Metall durch eine σ -Donorbindung des besetzten π -Orbitals des Imins in ein leeres d-Orbital des Metalls und eine π -Akzeptorbindung besetzter Metallorbitale in das unbesetzte π^* -Orbital des Imins beschrieben.

Sowohl die σ -Donorbindung, als auch die π -Akzeptorbindung vom Metall zum Liganden schwächen die Doppelbindung des Imins. Diese Schwächung kann bis zur Aufhebung der Doppelbindung und der damit einhergehenden Änderung der Hybridisierung reichen. Als Maß für die beiden unterschiedlichen Grenzformeln kann die Bindungslänge der C–N-Bindung sowie die Winkelsumme der Atome herangezogen werden. Die η^2 -Iminform wird durch eine C=N-Doppelbindung, sowie durch Winkelsummen des N- und C-Atoms von 360° beschrieben. Gerade die Winkelsummen von 360° belegen dabei zweifelsfrei die sp^2 -Hybridisierung. Die Metallaziridinform zeichnet sich durch eine verlängerte C–N-Bindung, sowie durch Winkelsummen der beiden Atome die sich deutlich von 360°

unterscheiden aus. Die Winkelsummen abweichend von 360° zeigen hierbei eindeutig die sp^3 -Hybridisierung der beiden Atome.

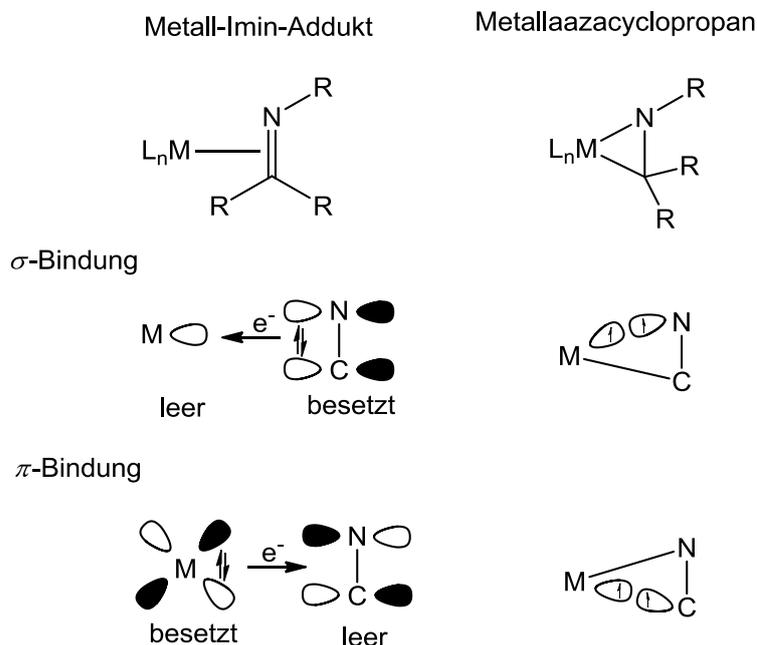


Abbildung 2-12: Dewar-Chatt-Duncanson-Modell der Imin-Koordination an ein Übergangsmetall.

Bereits 1976 formulierte *Bürger* einen Zerfallsmechanismus von Tris(dialkylamido)titanalkylen bei denen durch Thermolyse ein Äquivalent Alkan und eine diamagnetische Titanverbindung erhalten werden konnten (Abbildung 2-13).⁸³ Ebenfalls konnte bereits damals bewiesen werden, dass ein Wasserstoffatom in β -Position zum Metall beteiligt ist.

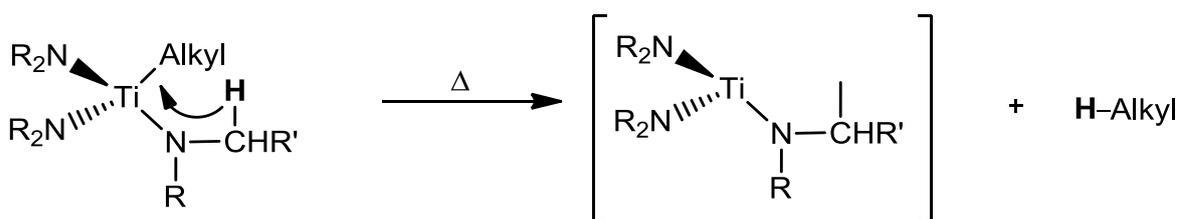


Abbildung 2-13: Zerfallsmechanismus von Tris(dialkylamido)titanalkylen nach *Bürger*.

Auch wenn die Metallaaziridinstruktur nicht explizit formuliert wurde, konnten spätere Untersuchungen die Ausbildung von Metallaaziridinen durch β -H-Eliminierung aus Metallamidokomplexen bestätigen.^{53,83}

Die Ausbildung einer η^2 -Koordination eines Imins an ein Metall konnten 1981 *Klei* und *Teuben* bei der Umsetzung von Cp_2TiMe mit *N*-Benzylidenanilin berichten (Abbildung 2-14).⁸⁰

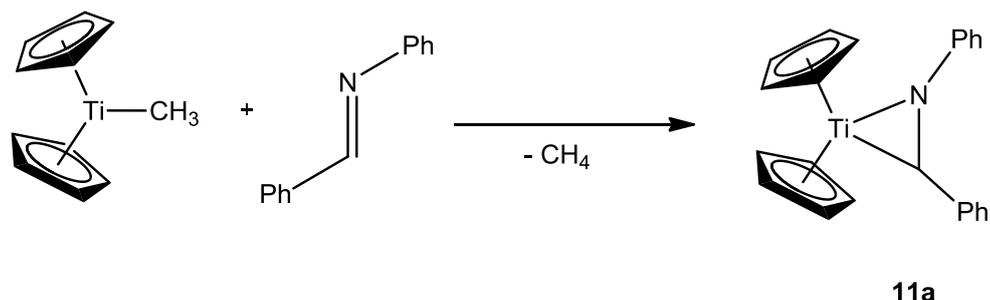


Abbildung 2-14: Synthese des Metallazacyclopropan **11a** nach *Klei* und *Teuben*.

Unter Abspaltung von Methan konnten sie das Metallaziridin **11a** synthetisieren und charakterisieren. Die Frage, ob es sich um eine η^2 -Koordination eines Imins und damit um eine Titan(II)-Verbindung oder um einen Metallacyclopropankomplex mit einer Oxidationsstufe von +4 am Metall handelt, konnten sie aufgrund der fehlenden Einkristallstrukturanalyse nicht einwandfrei klären. Die oben gezeigte Reaktionsgleichung deutet, im Hinblick auf die Wasserstoffbilanz, auf einen komplexeren Reaktionsverlauf hin. Spätere Versuche durch *Kristian*, dieses Ergebnis zu reproduzieren, schlugen fehl.⁵⁵

Das erste kristallographisch nachgewiesene Metallaziridin wurde von *Rothwell* im Jahr 1987 vorgestellt.^{79,84} Durch die Umsetzung des Iminoacylderivates **12** mit 4-Phenylpyridin konnte das Azametallacyclopropanderivat **13** unter Ligand-induzierter Migration der Benzylgruppe erhalten werden (Abbildung 2-15).

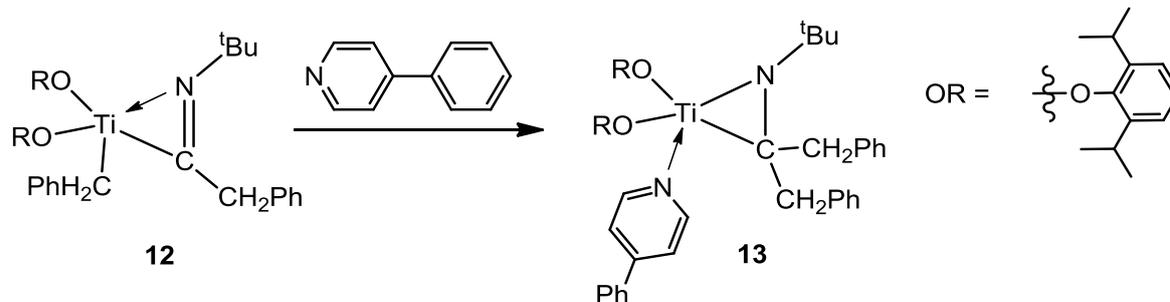


Abbildung 2-15: Umlagerung des Iminoacylderivates **12** zum Metallaziridin **13**.

Die Ausbildung von Metallaziridinen ist dabei keinesfalls auf Titan beschränkt. So konnten ebenfalls η^2 -Imin Komplexe unter Verwendung von Niob, Tantal, Wolfram, Molybdän und Zirconium als Metall dargestellt werden.^{53,57,77,85-87} Intensive Untersuchungen zur Synthese und Folgechemie wurden vor allem bei Zirconiumaziridinen von *Buchwald* und später durch *Norton* angestellt.^{53,54} Die Synthese der Metallaziridine vom Zirconium berichtet *Buchwald* 1989 und ist in Abbildung 2-16 dargestellt.

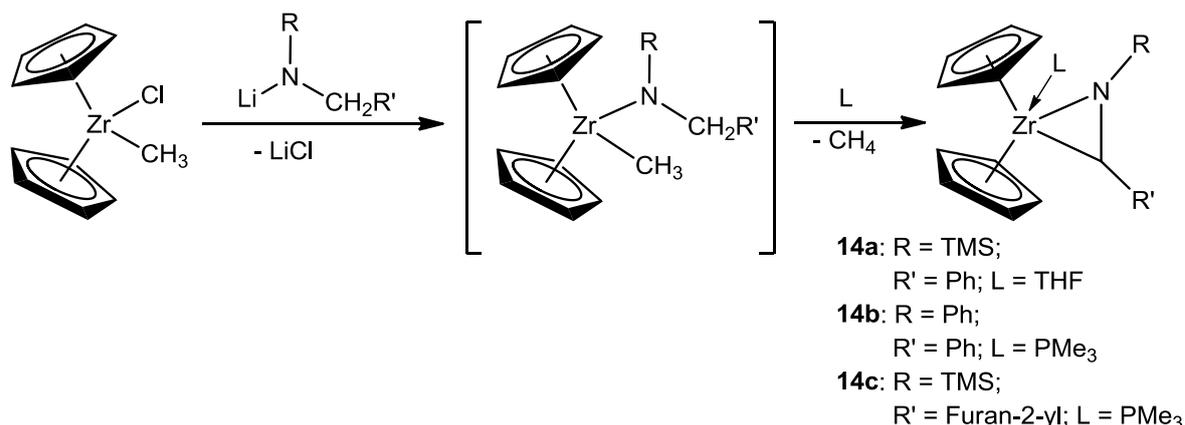


Abbildung 2-16: Darstellung der Zirconaziridine **14** durch β -H-Eliminierung nach *Buchwald*.

Die Umsetzung von Zirconocenmethylchlorid mit einem lithiierten sekundären Amin führt unter Abspaltung von Methan zu den Zirconocenaziridinen **14**. Die hier gezeigte β -H-Eliminierung wurde, wie bereits erwähnt, von *Bürger* als Triebkraft vorausgesagt.⁸³ Auf diesem Wege lassen sich zahlreiche Zirconocenaziridine darstellen.^{53,54}

Im Jahr 2009 konnte von der Arbeitsgruppe um *Schafer* der erste zweikernig-verbrückende Titanaaziridinkomplex **16** dargestellt werden, welcher durch die Umsetzung des Bis(amido)titanokomplexes **15** mit Benzylamin synthetisiert werden konnte (Abbildung 2-17).⁸⁸

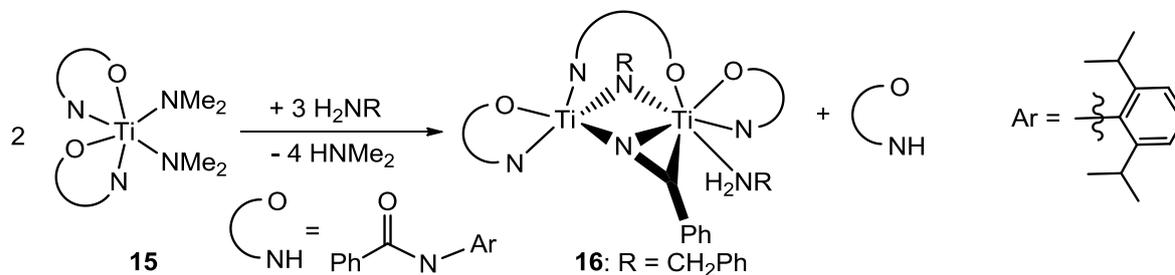


Abbildung 2-17: Reaktionsschema zur Generierung des verbrückenden Aziridins **16**.

Die Synthese eines Metallaaziridins über die Koordination eines Imins an ein Titanocenfragment wurde von der Arbeitsgruppe um *Norton* beschrieben (Abbildung 2-18).^{55,56}

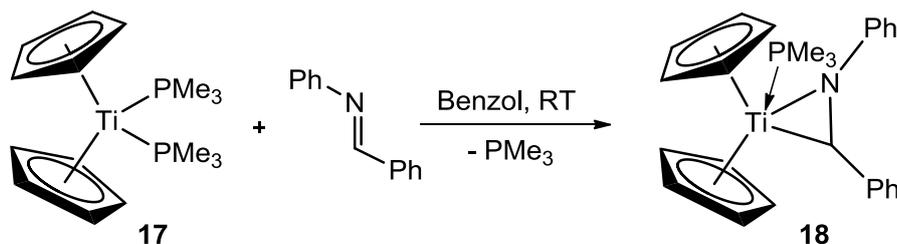


Abbildung 2-18: Synthese des Metallaazacyclopropan **18** nach *Norton*.

Durch die Reaktion des „maskierten“ Titanocens **17** mit einem Äquivalent Imin, konnte das gezeigte Metallocenaziridin **18** erhalten werden. Zusätzlich wird das Titan von einem Trimethylphosphanliganden abgesättigt. Zeitgleich geführte Arbeiten im AK *Beckhaus* konnten dieses Reaktionsmuster, d.h. die Koordination eines Imins an ein Titanocenfragment, sowohl bestätigen als auch weiter ausbauen.⁸⁹⁻⁹¹ *Plettenberg* nutzte als Metallocenquelle den *Rosenthal*'schen Acetylenkomplex **19** und konnte das in Abbildung 2-19 gezeigte Metallaaziridin **11b** vollständig charakterisieren.⁸⁹

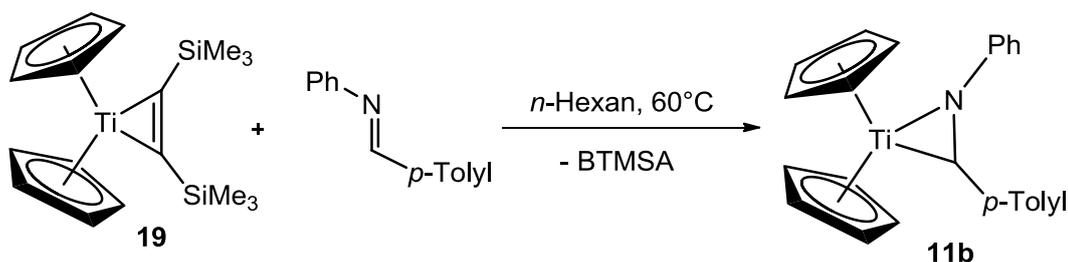


Abbildung 2-19: Synthese des Metallaazacyclopropan **11b** nach *Plettenberg*.

Spätere Untersuchungen von *Loose* und *Schoo* zeigten, dass als Metallocenvorläufer gleichermaßen Cp_2TiCl_2 eingesetzt werden kann. Die η^2 -Komplexierung von arylsubstituierten Iminen konnte dabei ebenfalls kristallographisch nachgewiesen werden. Über diese Syntheseroute gelang die strukturelle Charakterisierung der erstmals von *Klei* und *Teuben* vorgestellten Verbindung **11a**.⁹¹ Beachtenswert ist hierbei, dass die erhaltenen Metallocenaziridine, im Gegensatz zu der von *Norton* vorgestellten Verbindung, keinen zusätzlichen Liganden zur koordinativen Absättigung benötigt. Dadurch zeigen die von *Plettenberg*, *Loose* und *Schoo* synthetisierten Metallaaziridine eine deutlich höhere Reaktivität als das von *Norton* vorgestellte.^{56,89-91}

Insgesamt lassen sich die Darstellungsmethoden von Metallaaziridinen auf drei Syntheserouten zusammenfassen.

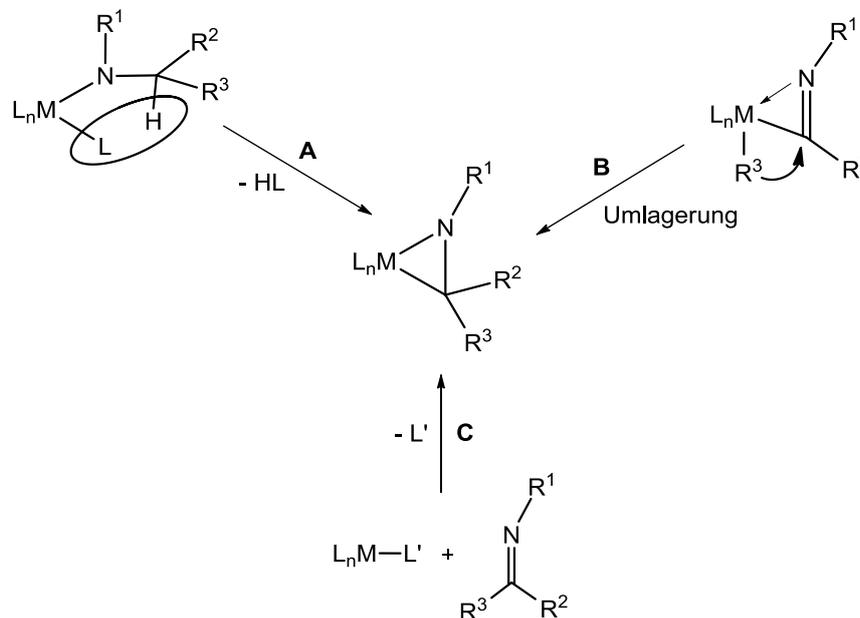


Abbildung 2-20: Allgemeine Syntheserouten zur Darstellung von Metallaaziridinen.

Der erste Syntheseweg (**A**) generiert durch β -H-Eliminierung eine Abgangsgruppe die freigesetzt wird und dadurch das Metallaaziridin ausbildet.^{53,54,83} Die Abgangsgruppe kann dabei sowohl ein Alkan als auch ein Amin sein. Der zweite Syntheseweg (**B**), ist die Umlagerung von Iminoacylverbindungen, bei denen sich das Metallaazacyclopropanderivat durch Wanderung eines Restes vom Metall an das Aziridinkohlenstoffatom ausbildet.^{78,79} Der dritte Syntheseweg (**C**), stellt die Komplexbildung eines Imins an ein Metallocenfragment dar. Hierbei wird aus einer geeigneten Precursorverbindung das freie Metallocen generiert und anschließend vom Imin komplexiert.^{56,89-91}

Aufgrund der vielfältigen Darstellungsmöglichkeiten der Metallaaziridine müssen bei jeder Synthesestrategie verschiedene Aspekte beachtet werden.

Bei Syntheseroute **A** ist vor allem die Eliminierung der Abgangsgruppe von Bedeutung. Diese muss, um eine saubere Reaktion zu gewährleisten, leicht zu eliminieren und abzutrennen sein. Weiterhin sollte sie keinerlei Folgereaktion mit dem ausgebildeten Metallaaziridin eingehen. Dieses beschränkt die Auswahl der Abgangsgruppen und so wird meist Methan, Ethan bzw. Ethen oder ein niedrig substituiertes Amin gewählt.^{53,80,83}

Die Umlagerung eines Iminoacylderivates (Route **B**) gelingt dagegen ohne eine Abspaltung eines Restes. Allerdings ist bei dieser Route die Substitution des Aziridinkohlenstoffatoms der limitierende Faktor und ist bisher auf aromatische Reste beschränkt. Zudem muss im Vorfeld die Synthese des Iminoacylderivates aus dem entsprechend substituierten Isonitril erfolgen.^{78,79}

Bei der Syntheseroute **C**, ist sowohl die Generierung der Metalloceneinheit als auch die Auswahl des Imins entscheidend. Der Metallocenvorläufer muss das Metallocen vollständig und ohne Folgereaktionen freisetzen können. In dem von *Norton* vorgestellten Metallaaziridin **18** verbleibt ein Donorligand am Metallaazacyclopropan und führt dadurch zu einem veränderten Reaktionsverhalten.^{55,56,89-91} Zudem ist **18** nur mit einem Überschuss an PMe_3 in Lösung stabil. Dies steht im Gegensatz zu den von *Plettenberg*, *Loose* und *Schoo* synthetisierten Verbindungen, die ohne Donorliganden in Lösung auskommen und dadurch höhere Reaktivitäten zeigen. Wird, wie im Fall von *Plettenberg*, das Metallocen durch Ligandenaustausch generiert, kann dies nur gelingen, wenn das Imin ein besserer Akzeptorligand als der ursprüngliche Ligand ist. Wird die Metalloceneinheit unter reduktiven Bedingungen generiert, muss die anfallende Salzfracht nach erfolgter Reaktion abgetrennt werden. Weiterhin muss eine Kopplung der eingesetzten Imine am niedervalenten Metallzentrum und die daraus resultierende Fünfringbildung, wie sie von *Lefebber* beschrieben wird und auch als Nebenreaktion im AK *Beckhaus* mehrfach aufgetreten ist, unterbunden werden.^{89,92}

2.3 Reaktionsverhalten von Metallaaziridinen der Gruppe 4

Das Reaktionsverhalten von Metallaaziridinen ist von besonderem Interesse, da sie sich sowohl als katalytische und stöchiometrische Reagenzien in der organischen Synthese eignen.^{46,47,49,50,52-54,56,57,77,93-96} Die Funktionalisierung von Aminen zu komplexer substituierten Derivaten sowie die katalytische C–H-Aktivierung an sp^3 -Zentren in α -Position zum Stickstoffatom sind aktuell wichtige Forschungsschwerpunkte.^{43-45,48,51} Die Reaktivität der Metallaaziridine ist dabei von der polaren Metall–Kohlenstoff-Bindung geprägt. Diese ist prädestiniert für die Insertion von Mehrfachbindungssubstraten. Dabei kommt es unter Ringerweiterung zur Ausbildung eines Metallaazacyclopentanderivates, wie in Abbildung 2-21 gezeigt.

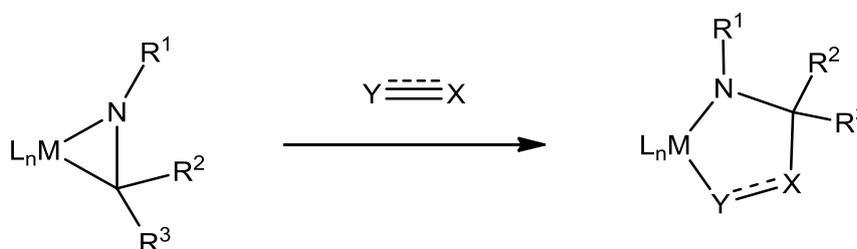


Abbildung 2-21: Schema der Insertionsreaktion von Metallaaziridinen.

Bei der Insertion wird der elektroneivere Rest an das Metall und der elektropositivere Rest an das Aziridinkohlenstoffatom gebunden, wodurch zwei neue Bindungen geknüpft werden. Die Regiochemie der Insertion von heteroatomhaltigen Substraten kann somit einwandfrei vorhergesagt werden. Bei reinen Kohlenwasserstoffen spielen bei der Insertion neben den elektronischen zusätzlich sterische Effekte eine Rolle. Aufgrund der guten Zugänglichkeit der Zirconaaziridine wurden vor allem an diesen Komplexen zahlreiche Untersuchungen zum Reaktionsverhalten durchgeführt. Besonders die Arbeiten von *Buchwald* und *Norton* haben viel zum Verständnis der Reaktivitäten beigetragen.^{53,54} Zahlreiche Metallaazacyclopentanderivate konnten synthetisiert und charakterisiert werden.^{53,54} In Abbildung 2-22 sind einige Insertionsreaktionen zusammengestellt.

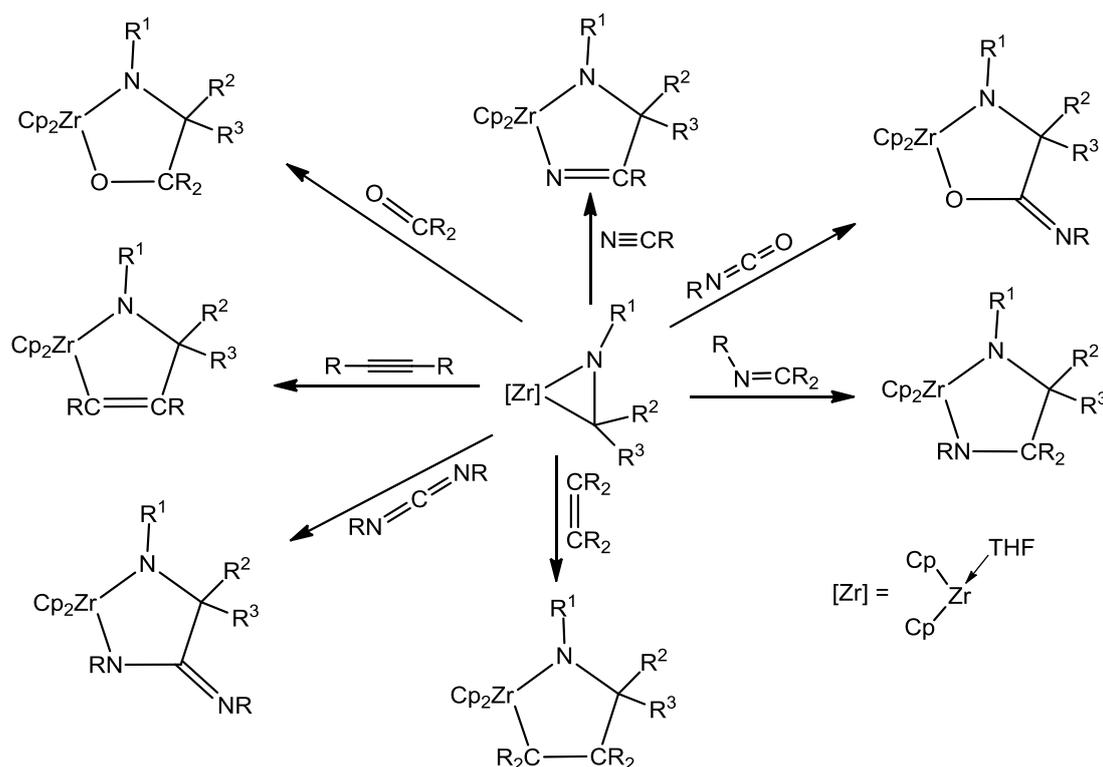


Abbildung 2-22: Bekannte Insertionsreaktionen von Zirconaaziridinen.

Die Palette an Insertionsprodukten ist dabei wie in Abbildung 2-22 dargestellt sehr variabel. So lassen sich Nitrile, Carbonyle, Imine, Isocyanate, Carbodiimide, Alkine und Alkene zu den entsprechenden Zirconaazacyclopentanderivaten umsetzen.^{53,54} Dabei wird unabhängig von den anderen Substituenten, dass Heteroatom des Insertionssubstrates an das Metall gebunden. Bei der Insertion von Alkinen führt ein aromatischer Rest am Aziridinkohlenstoffatom oder am Substrat zur Ausbildung des 3,5-Insertionsproduktes. Eine aliphatische Substitution des Substrates und des Kohlenstoffatoms des Aziridins führt stattdessen zur einer Mischung von 3,4- und 3,5-Regioisomeren. Bei der Insertion von Trialkylsilylalkinen wird die Trialkylsilylgruppe grundsätzlich in Nachbarschaft zum Metall gebunden.⁵³

Die Folgechemie der Titanaaziridine zu Titanaazacyclopentanderivaten ist bisher deutlich weniger untersucht worden. In den wenigen bekannten Beispielen ist das vorherrschende Reaktionsmuster der Austausch des koordinierten Imins durch das Reagenz.⁵⁶ Das von *Rothwell* vorgestellte Aziridin **13** spaltet bereits bei Zugabe von Pyridin das koordinierte Imin ab.⁸⁴ Aber auch das von *Norton* kürzlich vorgestellte Titanocenaaziridin **18** reagiert mit den typischen Insertionssubstraten hauptsächlich unter Abspaltung des Imins.⁵⁶ Einzig die Umsetzung von **18** mit einem Überschuss 1-Octen führte zu einer Mischung von Insertionsprodukten, bei denen ein Titanaazacyclopentanderivat identifiziert werden

konnte.⁵⁶ Die gezielte Isolierung und vollständige Charakterisierung von Titanaazacyclopentanderivaten ist bisher nicht gelungen.

Diese Ergebnisse stehen allerdings im Gegensatz zu denen von *Sato* durchgeführten Reaktionen.^{52,56} Ausgehend vom Titantetraisopropanolat und Isopropylmagnesiumchlorid konnte durch Reaktion mit einem Imin, der gezeigte Titan-Imin-Komplex **20** *in situ* generiert und mit zahlreichen Mehrfachbindungssubstraten umgesetzt werden (Abbildung 2-23). Die Aufarbeitung der erhaltenden Titanacyclen erfolgte ausschließlich auf nasschemischem Wege und die β -funktionalisierten Amine wurden als einzige Produkte isoliert und analysiert.⁵²

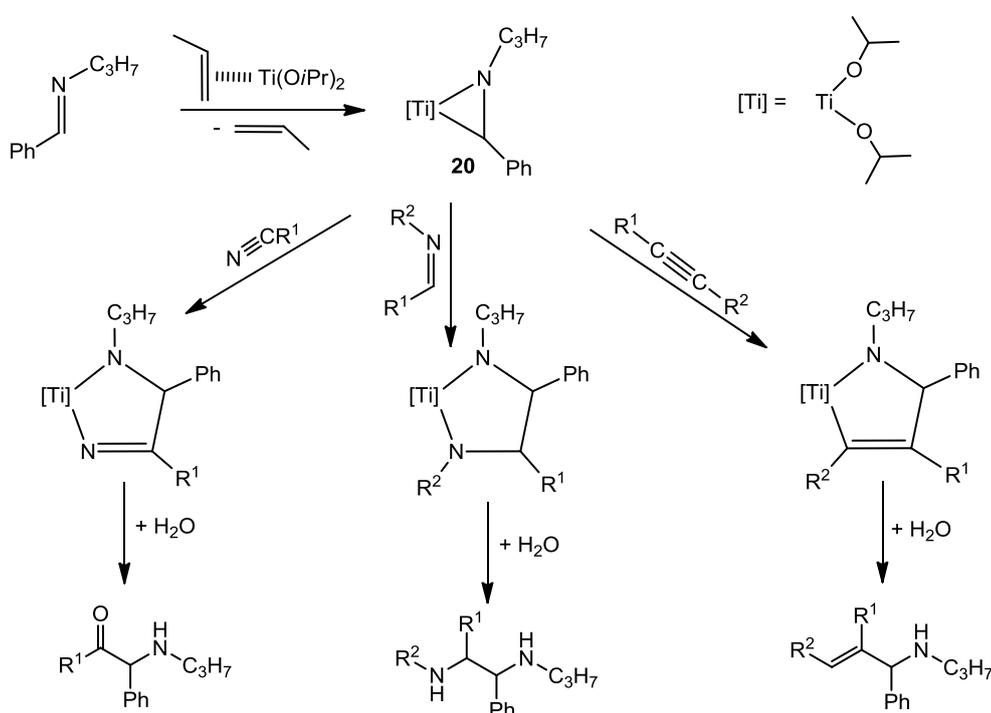


Abbildung 2-23: Synthese und Folgereaktionen des Titanaaziridins **20** von *Sato*.

Das *in situ* generierte Titanaaziridin **20** von *Sato* zeigt dabei eine hohe Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Substraten, die alle erfolgreich in das Metallaaziridin insertieren und als funktionale Amine oder Derivate davon freigesetzt werden konnten.⁵² Die isolierten Produkte können Rückschlüsse über die Regiochemie der Insertion geben, wodurch die nasschemische Aufarbeitung der Metallaazacyclopentanderivate eine gute „screening Methode“ darstellt um Reaktivitäten und Regiochemie zu untersuchen.

Ein weiteres wichtiges Forschungs- und Anwendungsgebiet für Metallaaziridine ist die katalytische C–H-Aktivierung an sp^3 -Zentren in der α -Position zum Stickstoffatom.^{43-51,57,96,97} Die oben vorgestellten Insertionsreaktionen führen alle diese Aktivierung aus,

jedoch als stöchiometrische Reaktion. Eine katalytische Reaktion zu den funktionalisierten Aminen wäre dabei wünschenswert, da Amine in einer Vielzahl von industriellen und pharmakologischen Prozessen eingesetzt werden und daher in großen Mengen benötigt werden.^{43,44,46-54,56,57,93,96,97} Dabei ist sowohl die bereits erwähnte Hydroaminierung (HA) an Alkenen und Alkinen, als auch die Hydroaminoalkylierung (HAA) von Alkenen, nicht nur an der Universität Oldenburg, von besonderen Interesse. Diese 100 % atomökonomisch verlaufenden Reaktionen können dafür genutzt werden, um aus einfachen Aminen über C–N- bzw. C–C-Bindungsknüpfung mit Alkenen bzw. Alkinen stark funktionalisierte Amine zu synthetisieren. Als Schlüsselschritt für die HAA ist die Ausbildung eines Metallaaziridins durch kinetische Studien belegt worden.⁴⁸ Der Mechanismus der HAA ist in Abbildung 2-24 dargestellt.

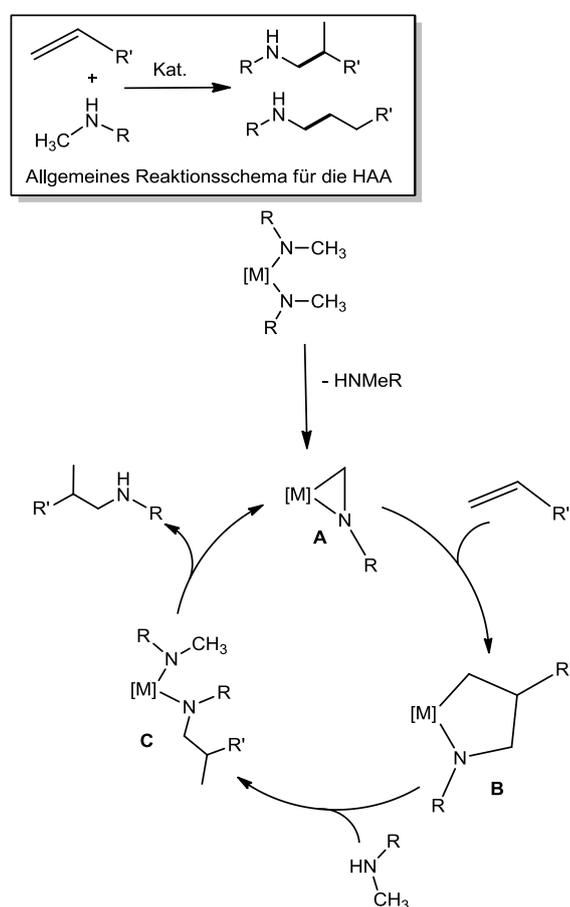


Abbildung 2-24: Schematische Darstellung des Mechanismus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Durch β -H-Eliminierung und die daraus resultierende Abspaltung eines Amins bildet sich ein Metallaaziridin **A** und eröffnet den Katalysezyklus. Die Insertion eines Olefins und die Ausbildung eines Metallaazacyclopentanderivates **B** ist der nächste Schritt der Katalyse. Die Regiochemie dieser Insertion bestimmt die Ausbildung des linearen oder verzweigten

Produktes (gezeigt ist nur das verzweigte Derivat). Durch die Reaktion mit einem weiteren Amin wird der Metallaazacyclopentanring geöffnet und ein Bis(amido)metallkomplex **C** ausgebildet. Dieser reagiert wiederum durch β -H-Eliminierung und gleichzeitiger Freisetzung des funktionalisiertenamins zum Metallaaziridin **A**, welches den Zyklus erneut durchläuft.⁴⁶⁻⁴⁸

Die Hydroaminoalkylierung von Alkenen ist die Addition einesamins an ein Alken, wodurch funktionalisierte sekundäre Amine ausgebildet werden. Aufgrund der variantenreichen Substitution sowohl des Amins als auch des Alkens, lassen sich durch diese einfache Reaktion in nur einem Syntheseschritt komplexe Amine generieren.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1**, abweichend der Synthese von *Green*, wurde bereits von *Bockstiegel* und *Diekmann* beschrieben.^{36,59,65,66} Während bei den aromatisch substituierten Bis(pentafulven)titan Komplexen **1a** und **1b** sowohl $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ als auch $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ als Startmaterial gewählt werden kann, zeigte sich, dass bei **1c** eine erfolgreiche Synthese ausschließlich über $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ als Titanquelle in akzeptablen Ausbeuten möglich ist.^{36,38,66}

Um eine effektive und reproduzierbare Synthese der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1** im Multigramm Maßstab zu gewährleisten, wurde zunächst die Darstellung bzw. die Aufarbeitung der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1** weiter optimiert. Folgende Reaktionsführung und Aufarbeitungsschritte haben sich im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit und Reinheit des Produktes als besonders effektiv herausgestellt.

Die entsprechenden Fulvene werden mit $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ und Magnesium als Reduktionsmittel in THF als Lösungsmittel umgesetzt. Das Rohprodukt wird anschließend mit sauerstoff- und wasserfreiem Sand vermischt und mit *n*-Hexan über eine Umlauffritte extrahiert. Durch die Vermischung mit Sand wird eine gleichmäßige und vollständige Extraktion ohne Zusetzen der Umlauffritte durch die anfallende Salzfracht erreicht. Das Volumen des Extraktionslösungsmittels ist dabei so gewählt, dass ein weiteres Einengen der Extraktionslösung nicht notwendig ist, ohne dabei große Ausbeutenverluste hinzunehmen. Die Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-c** können so in reproduzierbaren Ausbeuten um 80 % in 10 g Maßstäben isoliert werden.

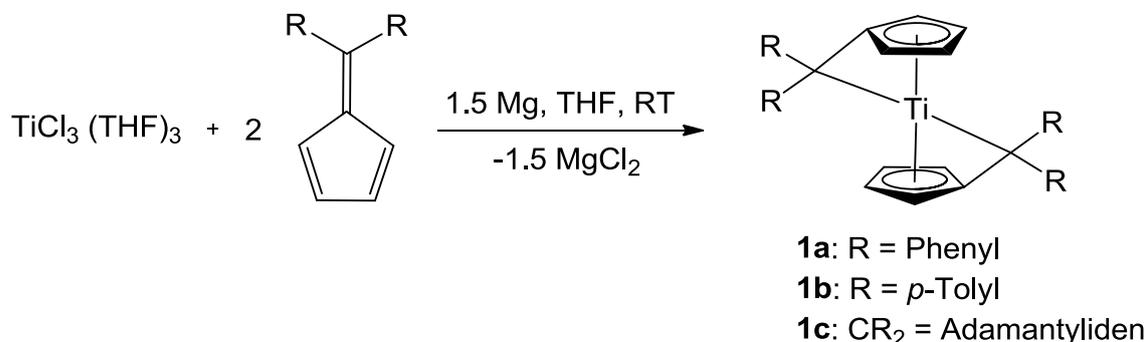


Abbildung 3-1: Syntheschema der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-c**.

Bedingt durch die gute Zugänglichkeit der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1** gelang es eine qualitativ einwandfreie Einkristallstrukturanalyse des $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (**1c**) anzufertigen. Die

Molekülstruktur von **1c** ist in Abbildung 3-2 gezeigt. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit der hier gezeigten Messungen und der zuvor von *Diekmann* erhaltenen wird auf eine erneute detaillierte Strukturdiskussion verzichtet.^{36,66}

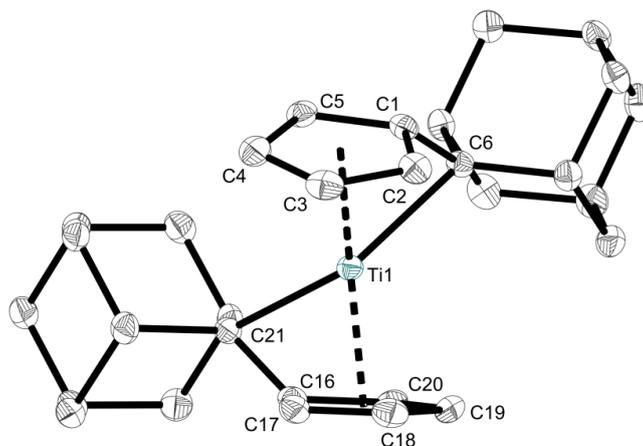


Abbildung 3-2: ORTEP-Darstellung von $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (**1c**) im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.1270(19), Ti1–C2 2.258(2), Ti1–C3 2.407(2), Ti1–C4 2.421(2), Ti1–C5 2.267(2), Ti1–C6 2.310(2), Ti1–C16 2.1281(19), Ti1–C17 2.262(2), Ti1–C18 2.419(2), Ti1–C19 2.430(2), Ti1–C20 2.2680(19), Ti1–C21 2.320(2), Ti1–Ct1 1.955, Ti1–Ct2 1.962 Ct1–Ti1–Ct2 147.9, C6–Ti1–C21 121.01(7) (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

Die für den Vergleich von Fulvenmetallkomplexen wichtigen Parameter können nun mit hoher Bestimmtheit angegeben werden und sind in Tabelle 3-1 gegenübergestellt.^{35-37,65,66,98} Dazu werden die Bis(pentafulven)titanokomplexe **1a-c** mit den Bis(benzofulven)titanderivaten **2a-c** unter Verwendung einiger ausgewählter Strukturparameter verglichen.^{36,59,62,65,66}

Tabelle 3-1: Zusammenstellung der Strukturparameter [Å bzw. °] der Bis(pentafulven)titanokomplexe. Alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet angegeben. Δ = Ringslippage, θ = Abknickwinkel.^{36,59,62,65,66}

| | PhFv_2Ti (1a) | pTolFv_2Ti (1b) | AdFv_2Ti (1c) | PhBzFv_2Ti (2a) | $\text{pTolBzFv}_2\text{Ti}$ (2b) | AdBzFv_2Ti (2c) |
|-------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Ti–C _{exo} | 2.347 | 2.408 | 2.310 | 2.384 | 2.400 | 2.363 |
| | 2.348 | 2.392 | 2.320 | 2.421 | 2.410 | 2.341 |
| C _{ipso} –C _{exo} | 1.446 | 1.453 | 1.454 | 1.454 | 1.456 | 1.447 |
| | 1.458 | 1.453 | 1.451 | 1.445 | 1.425 | 1.458 |
| Δ | 0.28 | 0.28 | 0.30 | 0.31 | 0.31 | 0.32 |
| | 0.29 | 0.27 | 0.32 | 0.35 | 0.35 | 0.37 |
| θ | 36 | 34.1 | 38.3 | 33.9 | 34.6 | 35.4 |
| | 37 | 35.3 | 37.3 | 35.4 | 32.6 | 34.4 |

Die Bindung zwischen Ti-C_{exo} und C_{exo}-C_{ipso} liegen bei allen Bis(pentafulven)titankomplexen **1a-c** und **2a-c** in einem ähnlichen Bereich. Die Ti-C_{exo}-Bindung liegt zwischen 2.310 und 2.421 Å und ist bei den aliphatisch substituierten Verbindungen **1a** bzw. **2a** etwas kürzer als bei den aromatisch substituierten Bis(pentafulven)titankomplexen **1b-c** bzw. **2b-c**. Die C_{exo}-C_{ipso}-Bindungen zeigen Werte von 1.425 bis 1.458 Å und sind im Vergleich zu den freien Pentafulvenen (1.342 bis 1.368 Å) verlängert, liegen aber dennoch unterhalb einer klassischen C_{sp³}-C_{sp²}-Einfachbindungslänge (1.51 Å).^{33,34,36,37,59,65,66,99-101} Dieses unterstreicht die Formulierung der Bis(pentafulven)titankomplexe **1** und **2** durch die beiden Grenzstrukturen **A** und **B** (siehe Kapitel 2), da die C_{exo}-C_{ipso}-Bindung bei diesen Verbindungen zwischen einer C_{sp³}-C_{sp²}-Einfachbindung (1.51 Å) und C_{sp²}-C_{sp²}-Doppelbindung (1.32 Å) liegt.^{62,66,101} Der Abknickwinkel θ des C_{exo}-Atoms aus der Ebene des Fünfringes und die Verschiebung Δ des Titanatoms in Richtung C_{ipso} (*Ringslippage*) liegen in gleichen Größenordnungen. Der *Ringslippage* (Δ) der Verbindungen **1** und **2** umfasst Werte von 0.27 bis 0.37 Å und bestätigt damit die hohe strukturelle Ähnlichkeit der gezeigten Bis(pentafulven)titankomplexe. Am Beispiel von ^{AdBz}Fv₂Ti (**2c**) kann der Einfluss des Packungseffekts auf den *Ringslippage* abgelesen werden, da die beiden Fulvenliganden einen Unterschied von 0.05 Å im Wert des *Ringslippage* zeigen, der nur durch Kristallpackungseffekte hervorgerufen wird. Der Abknickwinkel (θ) von **1a-c** und **2a-c** liegt zwischen 32.6 und 38.3° und umfasst mit 5.7° einen sehr kleinen Bereich. Der Einfluss der Kristallpackung auf diesen Wert wird in einem späteren Kapitel verdeutlicht. Es kann festgehalten werden, dass alle Bis(pentafulven)titankomplexe **1a-c** und **2a-c** einen hohen dianionischen Charakter zeigen und sich strukturell untereinander nur wenig unterscheiden.^{36,62,66} Die durch die verschiedenen Substitutionen einhergehenden Eigenschaften wie Löslichkeit und sterischer Anspruch sind jedoch sehr unterschiedlich und können dadurch Auswirkungen auf die durchgeführten Reaktionen haben.

3.2 Umsetzung der Bis(pentafulven)titankomplexe mit Halogenwasserstoffen

Die Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1** mit Chlorwasserstoff wurde bereits von *Bockstiegel*, *Diekmann* und *Janssen* beschrieben und konnte in einigen Fällen auch strukturell nachgewiesen werden.^{36,59,63,66} Dabei werden, wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, die nucleophilen C_{exo}-Atome protoniert, wodurch ein substituierter Cyclopentadienylligand entsteht und das Halogenid addiert an das elektrophile Titanzentrum.^{38,62,63} Metallocendihalogenide und Derivate finden große Anwendung als Vorstufen für Polymerisationskatalysatoren, als Antitumormittel und sind bedingt durch ihre gute Lagerbarkeit vielgenutzte Edukte für Salzmetathesereaktionen oder zur Erzeugung von Metallocenfragmenten.^{9,10,12,13,17,20,23,102-106} Der enorme Vorteil der Synthese von Metallocendihalogeniden ausgehend von den Bis(pentafulven)titankomplexen **1a-c** ist, dass das Halogen in diesem Fall frei wählbar ist und nicht von den entsprechenden TiX₄-Verbindungen (X = F, Cl, Br, I) ausgegangen oder durch Halogenaustauschreaktionen nachfolgend substituiert werden muss. Gerade die Substitution von Halogenen benötigt in vielen Fällen giftige Substanzen wie BX₃ (X = Br, I) oder Organozinnverbindungen.^{107,108} Eine Ausnahme stellt die Substitution eines Chlorids gegen Fluorid dar, dieses kann durch einfache Reaktion des Metallocendichlorids mit Natriumfluorid oder Ammoniumfluorid erfolgen, und wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben.^{107,109,110} Abbildung 3-3 zeigt das allgemeine Reaktionsschema der Bis(pentafulven)titankomplexe **1a-c** mit Halogenwasserstoffen zu den substituierten Metallocendihalogeniden **1a_x-c**.

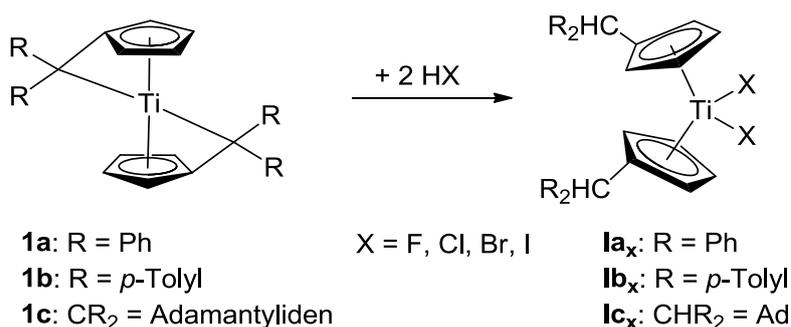


Abbildung 3-3: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der Metallocendihalogenide **1a_x-c**.

Die Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1a-c** mit Halogenwasserstoffen kann über drei verschiedene Syntheserouten erfolgen.⁶³ Der Halogenwasserstoff kann als Gas zu einer Lösung der Bis(pentafulven)titankomplexe zugeführt werden. Diese stellt eine, je nach Reinheit des Gases, sehr saubere Reaktion dar. Zu beachten ist bei dieser Syntheseführung jedoch, dass eine exakte stöchiometrische Reaktion mit

Halogenwasserstoff unter Inertbedingungen bzw. Schlenktechnik einen hohen präparativen Aufwand erfordert. Um eine vollständige Umsetzung der Bis(pentafulven)titan Komplexe zu gewährleisten, muss ein Überschuss an Halogenwasserstoff zugesetzt werden. Dies bietet wiederum die Möglichkeit einer Folgereaktion, bei der das entstehende Metallocendihalogenid **1** durch Protonenüberschuss am Cyclopentadienylring erneut protoniert wird und infolgedessen einen Liganden unter Ausbildung von FulvenH₂ abspaltet. Entsprechende Folgereaktionen mit H-aciden Substraten konnten im AK *Beckhaus* mehrfach beobachtet werden.^{38,71,111} Eine weitere Möglichkeit der Zuführung der Halogenwasserstoffe zu **1** besteht in der Verwendung von gelösten Gasen in organischen Lösungsmitteln. Diese Lösungen bekannter Gas-Konzentration können über den Chemikalienhandel erworben werden und ermöglichen eine stöchiometrische Reaktion von **1** mit dem Halogenwasserstoff. Allerdings ist diese Art der Halogenwasserstoffzugabe auf Chlorwasserstoff beschränkt, da andere Halogenwasserstoffe in organischen Lösungsmitteln nicht käuflich zu erwerben sind. Die dritte Möglichkeit ist die Verwendung von Halogenwasserstoffsäuren. Diese zeichnen sich durch ihre gute Zugänglichkeit aus und ermöglichen zudem, durch bekannte Konzentration, eine stöchiometrische Reaktion. Mögliche Nebenreaktionen wie die Hydrolyse oder die Reaktion der Bis(pentafulven)titan Komplexe mit H₂O kann durch geeignete Reaktionsführung minimiert werden. *Janssen* konnte bereits für die Reaktion von **1c** mit Chlorwasserstoff zeigen, dass alle drei Syntheserouten zum gewünschten Produkt **1c_{Cl}** führten.⁶³ Obwohl die Reaktion der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-c** mit Halogenwasserstoffen bereits seit 2003 bekannt ist, wurden bisher nur die substituierten Metallocendichloride der Bis(pentafulven)titan Komplexe synthetisiert und teilweise strukturell charakterisiert.^{36,59} Deshalb wurde im Laufe dieser Arbeit die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Komplexe **1a-c** weiter ausgebaut. Die Synthese der Metallocendihalogenide **1a-c** ist in Abbildung 3-4 gezeigt, wobei die Dichloride durch eine Reaktion mit etherischer HCl, die Dibromide und Diiodide durch die Verwendung der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren und die Difluoride durch Halogenaustauschreaktion mittels Natriumfluorid aus den jeweiligen Dichloriden erhalten werden konnten.

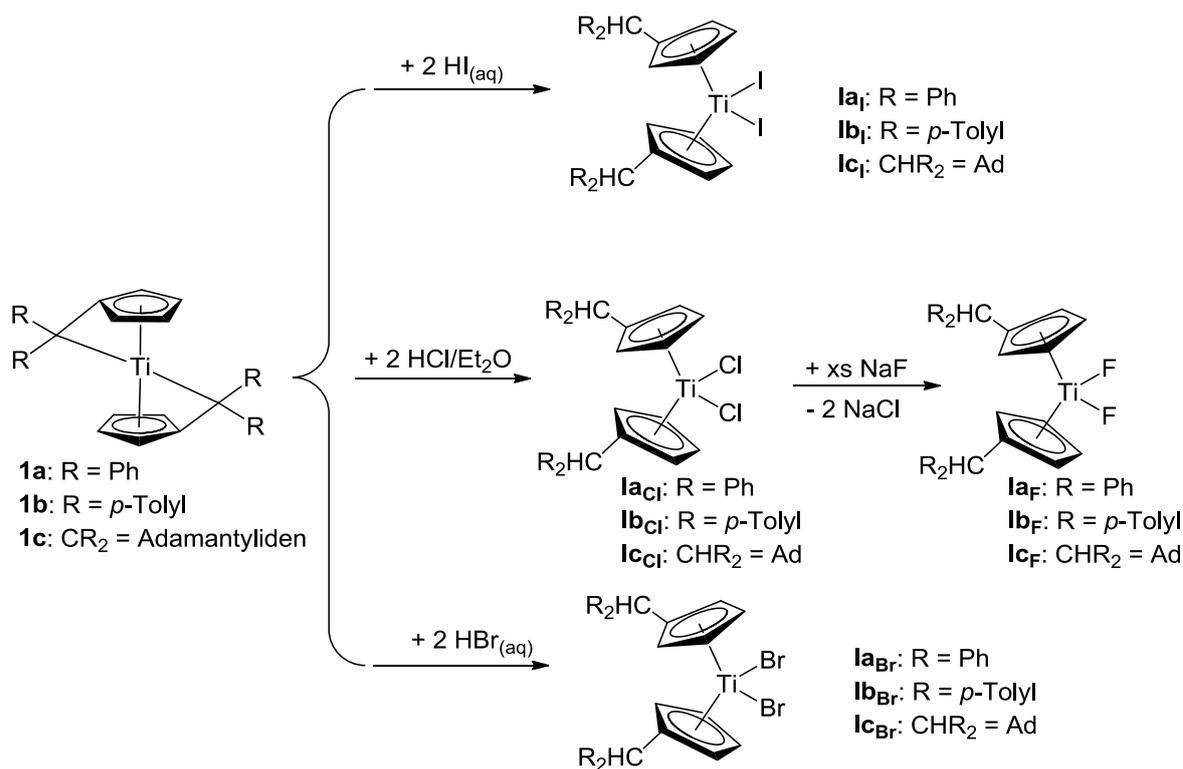


Abbildung 3-4: Syntheschema der substituierten Metallocendihalogenide **Ia-c**.

Es gelang, neben den bereits strukturell bekannten Verbindungen $\text{PhCp}_2\text{TiCl}_2$ (**Ia_{Cl}**) und $\text{}^{\text{pTol}}\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ (**Ib_{Cl}**), die Palette der Titanocendihalogenide der Bis(pentacyclopentadienyl)-titankomplexe **1a-c** zu vervollständigen.^{36,59,66,112}

Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abbildung 3-5 gezeigt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Strukturen untereinander werden nur einige ausgewählte Bindungslängen und Strukturparameter diskutiert und mit denen von literaturbekannten Titanocendihalogeniden verglichen. In Tabelle 3-2 sind diese zusammengestellt und die Metallocendifluoride und -dichloride werden mit den Cyclopentadienyl- bzw. Dekamethylcyclopentadienyl-substituierten Derivaten verglichen.^{36,59,113-118} Da die Dekamethylderivate für die Metallocendibromide und -iodide nicht strukturell bekannt sind wurde das von *Pellny* vorgestellte Dibromid **21** und das trimethylsilyl-substituierte Titanocendiiodid **22** zum Vergleich verwendet.^{119,120}

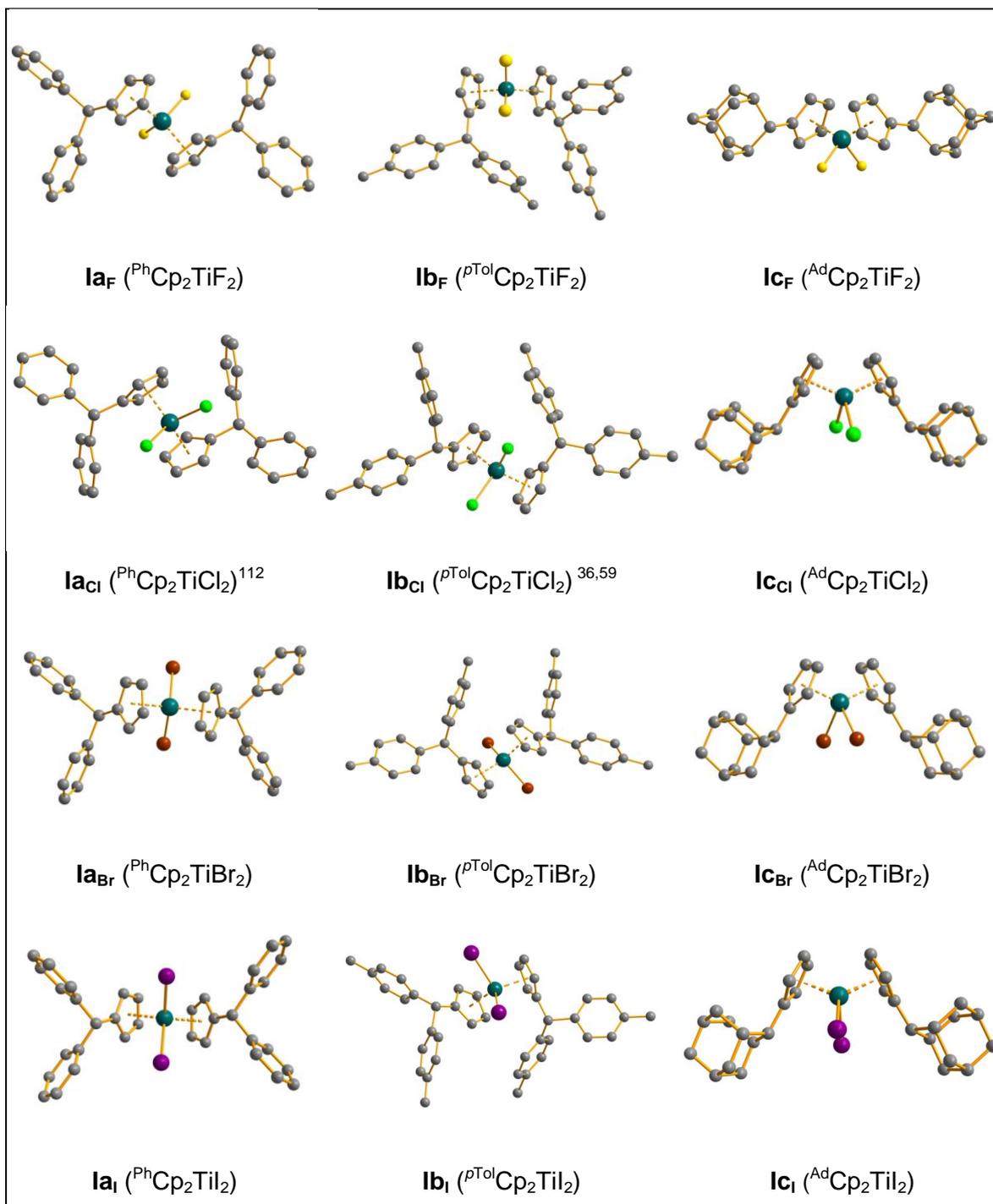


Abbildung 3-5: Durch Einkristallstrukturuntersuchungen bestimmte Molekülstrukturen der Dihalogenide **1a-c**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle H-Atome sowie bei $^{\text{pTol}}\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ und $^{\text{pTol}}\text{Cp}_2\text{TiBr}_2$ jeweils ein halbes Molekül *n*-Hexan nicht abgebildet.

Tabelle 3-2: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Titanocendihalogeniden (alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet angegeben).

| | Ti–X1 | Ti–X2 | Ti–Ct1 | Ti–Ct2 | Ct–Ti–Ct | X–Ti–X |
|--|--------------|--------------|--------------|--------|--------------|-------------|
| Cp_2TiF_2 ¹¹³ | 1.853 | 1.859 | 2.066 | 2.066 | 128.5 | 96.0 |
| $\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$ ¹¹⁵ | 1.850 | 1.855 | 2.097 | 2.091 | 139.8 | 97.0 |
| ^{ptol} Cp_2TiF_2 | 1.862 | 1.913 | 2.071 | 2.086 | 131.5 | 95.3 |
| ^{Ad} Cp_2TiF_2 | 1.876 | 1.876 | 2.068 | 2.068 | 130.8 | 94.7 |
| ^{Ph} Cp_2TiF_2 | 1.861 | 1.861 | 2.077 | 2.077 | 132.2 | 95.4 |
| Cp_2TiCl_2 ¹¹⁷ | 2.364 | 2.364 | 2.060 | 2.056 | 130.9 | 94.4 |
| $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$ ¹¹⁸ | 2.349 | 2.349 | 2.128 | 2.128 | 137.4 | 92.9 |
| ^{ptol} Cp_2TiCl_2 ⁵⁹ | 2.351 | 2.340 | 2.070 | 2.070 | 132.7 | 95.3 |
| ^{Ad} Cp_2TiCl_2 | 2.380 | 2.380 | 2.067 | 2.067 | 131.3 | 94.6 |
| ^{Ph} Cp_2TiCl_2 | 2.353 | 2.347 | 2.070 | 2.072 | 130.4 | 91.4 |
| Cp_2TiBr_2 ¹¹⁴ | 2.491 | 2.489 | 2.046 | 2.049 | 131.2 | 94.7 |
| 21 ¹¹⁹ | 2.516 | 2.522 | 2.154 | 2.134 | 136.4 | 91.1 |
| ^{ptol} Cp_2TiBr_2 | 2.505 | 2.513 | 2.073 | 2.074 | 133.0 | 94.3 |
| ^{Ad} Cp_2TiBr_2 | 2.537 | 2.537 | 2.066 | 2.066 | 132.7 | 94.2 |
| ^{Ph} Cp_2TiBr_2 | 2.509 | 2.506 | 2.072 | 2.078 | 132.6 | 94.0 |
| Cp_2TiI_2 ¹¹⁶ | 2.769 | 2.769 | 2.045 | 2.045 | 132.3 | 92.8 |
| 22 ¹²⁰ | 2.771 | 2.771 | 2.032 | 2.032 | 130.4 | 91.2 |
| ^{ptol} Cp_2TiI_2 | 2.765 | 2.753 | 2.071 | 2.068 | 131.4 | 90.4 |
| ^{Ad} Cp_2TiI_2 | 2.762 | 2.762 | 2.068 | 2.068 | 134.4 | 93.2 |
| ^{Ph} Cp_2TiI_2 | 2.769 | 2.769 | 2.077 | 2.077 | 132.5 | 95.7 |

Erwartungsgemäß folgen die Metall–Halogen-Bindungsabstände der literaturbekannten Reihe Ti–F < Ti–Cl < Ti–Br < Ti–I.¹¹³ Die Bindungsabstände der Ti–F-Bindung liegen im Bereich von 1.850 bis 1.913 Å und zeigen eine geringe Abweichung ($\delta = 0.063$ Å) untereinander und sind somit in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Verbindungen (terminale Ti–F-Bindungen: 1.817 bis 1.923 Å).¹²¹ Die Ti–Cl-Bindungen liegen im Bereich von 2.340 bis 2.380 Å (Abweichung = 0.040 Å) insgesamt dichter beieinander und zeigen keine relevanten Abweichung von literaturbekannten Verbindungen, bei denen Ti–Cl-Bindungslängen zwischen 2.335 und 2.398 Å vorliegen.^{122,123} Die Ti–Br-Bindungen der zusammengestellten Verbindungen liegen zwischen 2.489 und 2.537 Å (Abweichung = 0.048 Å) und sind wie bereits erwähnt länger als die der Metallocendichloride bzw. -difluoride. Die längste Ti–Br-Bindung zeigt hierbei ^{Ad} Cp_2TiBr_2 (**1c_{Br}**) mit 2.537 Å, und reiht sich damit am oberen Ende für Bindungslängen vergleichbarer Metallocendibromide ein.^{124,125} Die Ti–I-Bindungen liegen ebenfalls im erwarteten Bereich mit 2.753 bis 2.771 Å und zeigen mit 0.018 Å die kleinsten Abweichungen untereinander.¹²⁴

Die Ähnlichkeit der Strukturparameter ist weiterhin sehr gut an den Metall–Centroid-Abständen zu beobachten. Die größte Differenz liegt mit 0.122 Å zwischen den Werten von **22** (2.032 Å) und **21** (2.154 Å). Dabei ist zu beobachten, dass die Cp*-Derivate etwas längere Metall–Centroid-Abstände besitzen als die nicht oder nur einfach substituierten Cp-Derivate. Die Abweichung innerhalb von **1a-c** liegt bei nur 0.02 Å und verdeutlicht das die Substitution am Cyclopentadienylliganden keinen Einfluss auf die Koordination oder die Bindungslänge des Cp-Liganden zum Metall hat. Insgesamt betrachtet liegen die Metall–Centroid-Abstände im erwarteten Bereich für Cyclopentadienylliganden am Titan.¹²⁶ Die Winkel Ct–Ti–Ct von **1a-c** liegen in einem 4° Toleranzbereich (130.4° bis 134.4°), und zeigen insgesamt mehr Ähnlichkeit mit dem Cp-substituierten Derivaten als mit denen der dekamethylsubstituierten Derivate, was auf die reine Anzahl der Substituenten am Cyclopentadienylliganden zurückzuführen ist.⁵⁹ Die größte Abweichung der Winkel untereinander zeigen Cp₂TiF₂ und Cp*₂TiF₂ mit 11.3°. Dies bestätigt, dass der Ct–Ti–Ct-Winkel von der Anzahl der Substituenten am Cp-Liganden abhängig ist. Des Weiteren umfassen die Winkel X–Ti–X ebenfalls einen sehr begrenzten Bereich mit 90.4 bis 97.0°, dieses zeigt im Zusammenhang mit den Ct–Ti–Ct-Winkeln die erwartete verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie des Titans.¹²⁷

Neben der vollständigen strukturellen Charakterisierung der Metallocendihalogenide **I** konnten auch umfangreiche NMR-Spektroskopische Untersuchungen vorgenommen werden. Die Protonen-NMR-Spektren der *p*-Tolyl-substituierten Titandihalogenide **1b_x** sind exemplarisch für diese Stoffgruppe in Abbildung 3-6 dargestellt.

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Protonen-Spektren der *p*-Tolyl substituierten Titandihalogenide **1b** nur durch die chemische Verschiebung der Signale, nicht aber im Hinblick auf das Signalmuster. Durch die C_{2v}-Symmetrie ist nur ein Signalsatz für die beiden Cyclopentadienylliganden vorhanden. Neben den für die *p*-Tolyl-Substitution typischen Signalen sind die zwei Signale für die zwei unterschiedlichen Gruppen an Protonen des Cyclopentadienylliganden von Bedeutung. Ein Signal wird von den vier Cp_a-Protonen und ein Signal von den Cp_b-Protonen hervorgerufen. Zusätzlich signifikant ist das Signal für die Protonen der exocyclischen Kohlenstoffatome, welche sehr gut über C–H-Korrelationsspektren zugeordnet werden können. Gerade die ¹³C-Verschiebung des exocyclischen Kohlenstoffatoms, sowie das typische Singulett für die Protonen des C_{exo}-Atoms, dienen als Referenzgrößen für die Protonierung von Fulvenliganden. In Tabelle 3-3 sind charakteristische Signale für die Dihalogenide **1a-c** zusammengestellt und diese werden im Folgendem mit denen von literaturbekannten Titanocendihalogeniden verglichen.^{110,120,128-131} Aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit der Dihalogenide **1c**, war es nur möglich vollständige NMR-Daten von **1c_F** aus

CDCl_3 zu erhalten, während alle anderen Messungen in C_6D_6 bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

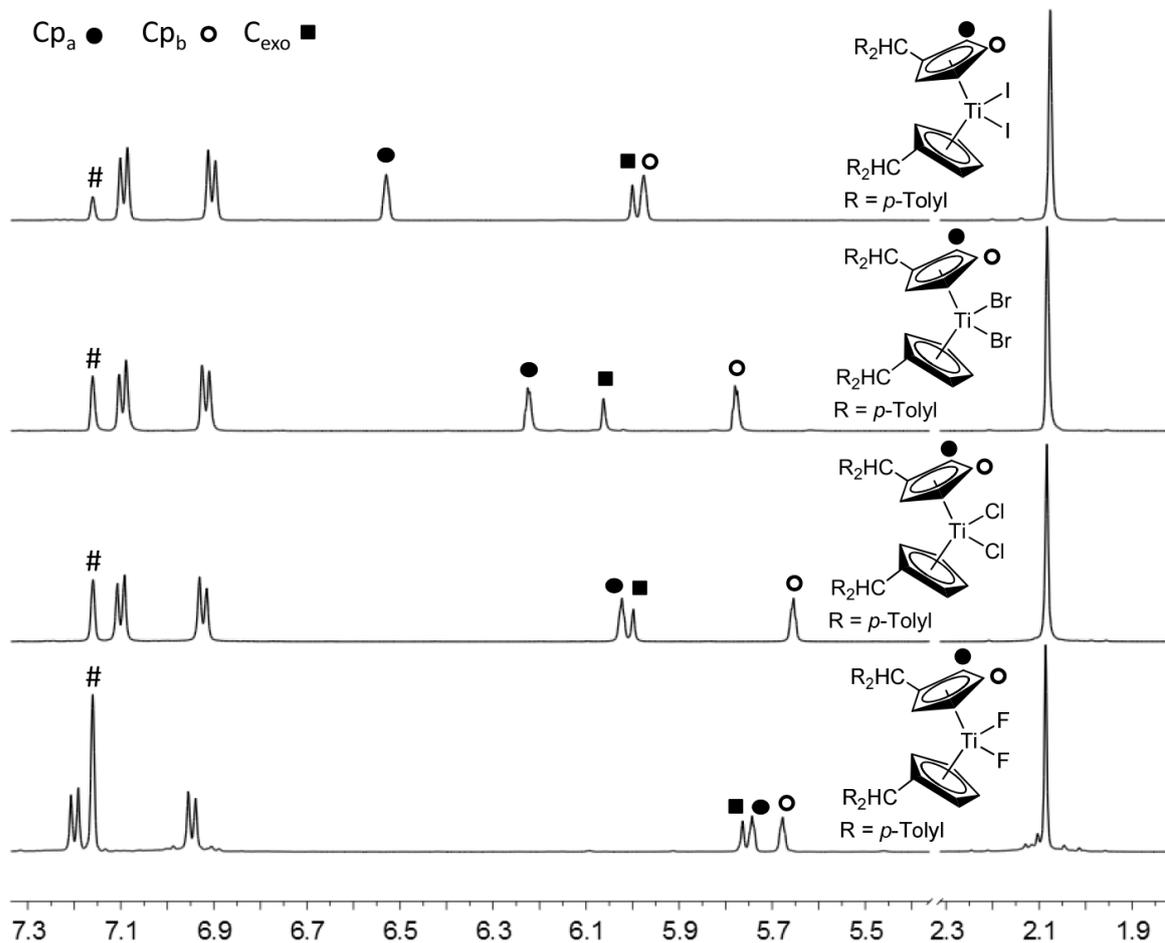


Abbildung 3-6: ^1H -NMR-Spektren der Titandihalogenide **Ib** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Tabelle 3-3: Zusammenstellung ausgewählter ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Metallocendihalogenide **Ia_x-Ic_x** (500 MHz bzw. 125 MHz, RT, C_6D_6 ; [*] Messung erfolgte in CDCl_3).

| | Cp-H_A | Cp-H_B | exo-CH | exo-C | Cp-C_A | Cp-C_B |
|---|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Ia_F ($^{\text{Ph}}\text{Cp}_2\text{TiF}_2$) | 5.62 | 5.66 | 5.74 | 51.9 | 116.5 | 116.8 |
| Ia_{Cl} ($^{\text{Ph}}\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$) | 5.93 | 5.56 | 6.00 | 53.0 | 121.2 | 119.1 |
| Ia_{Br} ($^{\text{Ph}}\text{Cp}_2\text{TiBr}_2$) | 6.13 | 5.70 | 6.06 | 53.7 | 122.1 | 118.9 |
| Ia_I ($^{\text{Ph}}\text{Cp}_2\text{TiI}_2$) | 6.42 | 5.83 | 6.06 | 54.9 | 122.1 | 117.7 |
| Ib_F ($^{p\text{Tol}}\text{Cp}_2\text{TiF}_2$) | 5.74 | 5.68 | 5.76 | 51.3 | 116.5 | 116.8 |
| Ib_{Cl} ($^{p\text{Tol}}\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$) ⁵⁹ | 6.02 | 5.66 | 6.00 | 51.9 | 120.9 | 118.7 |
| Ib_{Br} ($^{p\text{Tol}}\text{Cp}_2\text{TiBr}_2$) | 6.22 | 5.77 | 6.06 | 52.7 | 121.9 | 118.5 |
| Ib_I ($^{p\text{Tol}}\text{Cp}_2\text{TiI}_2$) | 6.53 | 5.98 | 6.00 | 54.3 | 122.3 | 117.8 |
| Ic_F ($^{\text{Ad}}\text{Cp}_2\text{TiF}_2$) ^[*] | 6.11 | 6.40 | 2.97 | 43.5 | 117.2 | 114.5 |

Die Signale für die Protonen des Cyclopentadienylliganden der Dihalogenide **I** liegen im Bereich zwischen 5.56 und 6.53 ppm und zeigen im Allgemeinen eine Tieffeldverschiebung mit zunehmender Ordnungszahl des Halogenides. Dies wird durch die literaturbekannten NMR-Daten der Cp_2TiX_2 -Komplexe ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bestätigt.^{128,131} Die Verschiebung des Protons des C_{exo} -Atoms liegt für die aromatisch substituierten Metallocendihalogenide **la** und **lb** zwischen 5.74 und 6.06 ppm und umfasst mit 0.34 ppm einen sehr begrenzenden Bereich. Die Verschiebung der exocyclischen Kohlenstoffatome dieser Verbindungen liegen im Bereich von 51.3 bis 54.9 ppm ebenfalls sehr dicht beieinander. Für die adamantyl-substituierten Titanocendihalogenide **lc** konnte nur für **lc_F** die NMR-Verschiebung bestimmt werden. Die erhaltenen Werte können anhand ihrer charakteristischen Verschiebung einwandfrei zugeordnet werden. Das C_{exo} -Atom ist bei einer chemischen Verschiebung von 43.5 ppm zu detektieren und kann somit gut von den Kohlenstoffatomen des restlichen Adamantylsystems unterschieden werden. Durch ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektren kann das Proton des C_{exo} -Atoms einwandfrei zugeordnet werden und ist bei 2.97 ppm zu beobachten. Die Verschiebung der Cp-Kohlenstoffatome der Dihalogenide **I** liegen zwischen 116.5 und 122.3 ppm in einem dichten Bereich und sind zusätzlich in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Metallocendihalogeniden. Hierbei werden Werte von 117.8 ppm für $^{\text{TMS}}\text{Cp}_2\text{TiI}_2$ und 120.4 ppm für Cp_2TiCl_2 gefunden.^{110,120,131,132} Die Signale der Cyclopentadienylkohlenstoffatome von **lc_F** liegen bei 114.5 bzw. 117.2 ppm und passen sehr gut zu den anderen genannten Metallocendihalogeniden, obwohl CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet wurde. Der Einfluss des Lösungsmittels kann anhand von Cp_2TiCl_2 abgelesen werden, da für diese Verbindung NMR-Daten sowohl aus C_6D_6 ($\text{H} = 5.91$ ppm; $\text{C} = 120.4$ ppm) als auch CDCl_3 ($\text{H} = 6.59$ ppm; $\text{C} = 120.1$ ppm) verfügbar sind.^{110,131,132} Während die Kohlenstoffatome keine nennenswerte Verschiebung eingehen, werden die Protonen vom Cp_2TiCl_2 um 0.68 ppm ins Tieffeld verschoben.

Als charakteristische Signale sind neben dem durch die Symmetrie hervorgerufenem Signalmuster, vor allem die chemische Verschiebungen des C_{exo} -Atoms und dessen Proton anzusehen. Gerade diese typische Verschiebung des C_{exo} -Atoms und die dadurch resultierende eindeutige Zuordnungsmöglichkeit anhand von Korrelationsspektren ist ein guter Indikator um über eine Protonierung des C_{exo} -Atoms zu entscheiden.

3.3 Umsetzung der Bis(pentafulven)titankomplexe mit primären Aminen

Die Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1** mit primären Aminen, Hydrazin oder einem Hydrazinderivat wurde, wie in Kapitel 2 erwähnt, bereits von *Janssen, Kroll* und *Ovie* beschrieben.^{38,62,68,71} Dabei konnten unterschiedlichste Metallkomplexe isoliert und umfassend charakterisiert werden. Aufgrund des teilweise komplexen Reaktionsspektrums und der guten Zugänglichkeit zu unterschiedlich substituierten Aminen bzw. Hydrazinderivaten, wurden im Laufe dieser Arbeit weitere primäre Amine und Hydrazinderivate mit **1a** und **1c** umgesetzt.

Bei diesen Reaktionen wurde zum einen der Einfluss der Substitution des Aromaten auf die Reaktion untersucht und zum anderen wurde der sterische Anspruch des Amins variiert. Weiterhin wurde eine bisher im AK *Beckhaus* nicht beachtete Analytik, die ¹⁵N-NMR-Untersuchung durchgeführt, um Rückschlüsse auf die Titan–Stickstoffbindung zu erhalten. Die durchgeführten Reaktionen von **1a** und **1c** mit primären aromatischen Aminen sind in Abbildung 3-7 dargestellt.

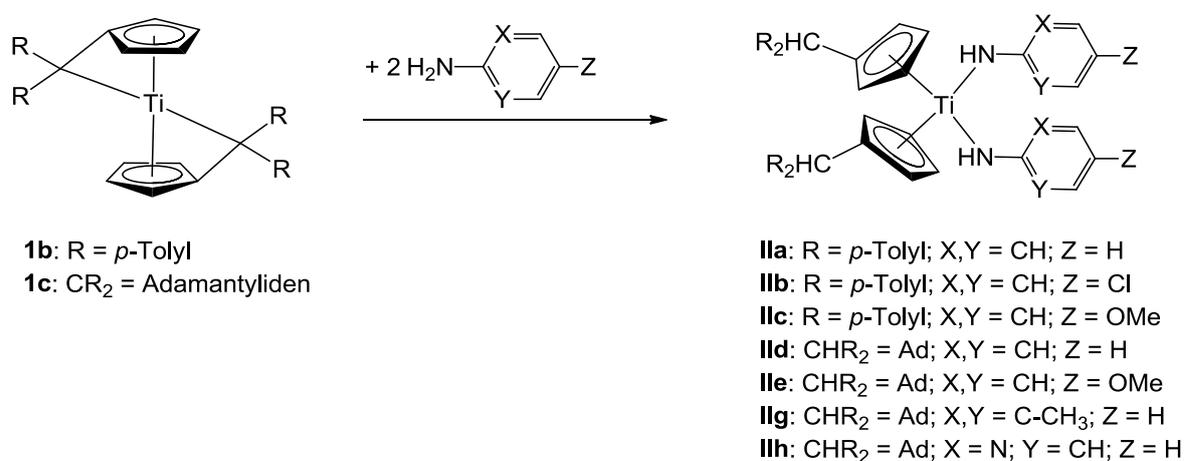


Abbildung 3-7: Umsetzung der Bis(pentafulven)titankomplexe **1a** und **1c** mit primären Aminen.

Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in *n*-Hexan durchgeführt, wobei **1b** bzw. **1c** in *n*-Hexan suspendiert und das Amin direkt in den Reaktionsansatz gegeben wurde. Aufgrund der in früheren Arbeiten erhaltenden Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titankomplexe **1** gegenüber primären aromatischen Aminen, erfolgten die Umsetzungen in einer 1:2 Stöchiometrie.^{38,62,68}

Bei den Umsetzungen mit *p*-substituierten Anilinen sowie 2-Aminopyridin kommt es in allen Fällen zur Ausbildung der Bis(amido)titanokomplexe **II**. Dieses ist in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen und bestätigt den erwarteten Reaktionsverlauf der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1** mit primären aromatischen Aminen.^{38,62,68} Die Darstellung der Bis(amido)titanokomplexe **II** lässt sich über NMR-Spektroskopie einwandfrei nachweisen. Durch die Symmetrie der Produkte ist im ¹H-NMR der Verbindungen nur ein Signalsatz für die beiden Cyclopentadienylliganden sowie für die Protonen des Amidoliganden zu erwarten. Des Weiteren kann das für Bis(amido)titanokomplexe charakteristische N–H-Signal als Singulett im Tieffeld der ¹H-NMR-Spektren herangezogen werden. Andersartige Reaktionsverläufe können zum einen durch die Auswahl der Amine, die Reaktionsführung und zum anderen durch den Vergleich der Integrale von Cp-Protonen zu Amin-Protonen ausgeschlossen werden.^{38,62}

Exemplarisch für diesen Verbindungstyp sind die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **IIb** und **IIe** in Abbildung 3-8 dargestellt.

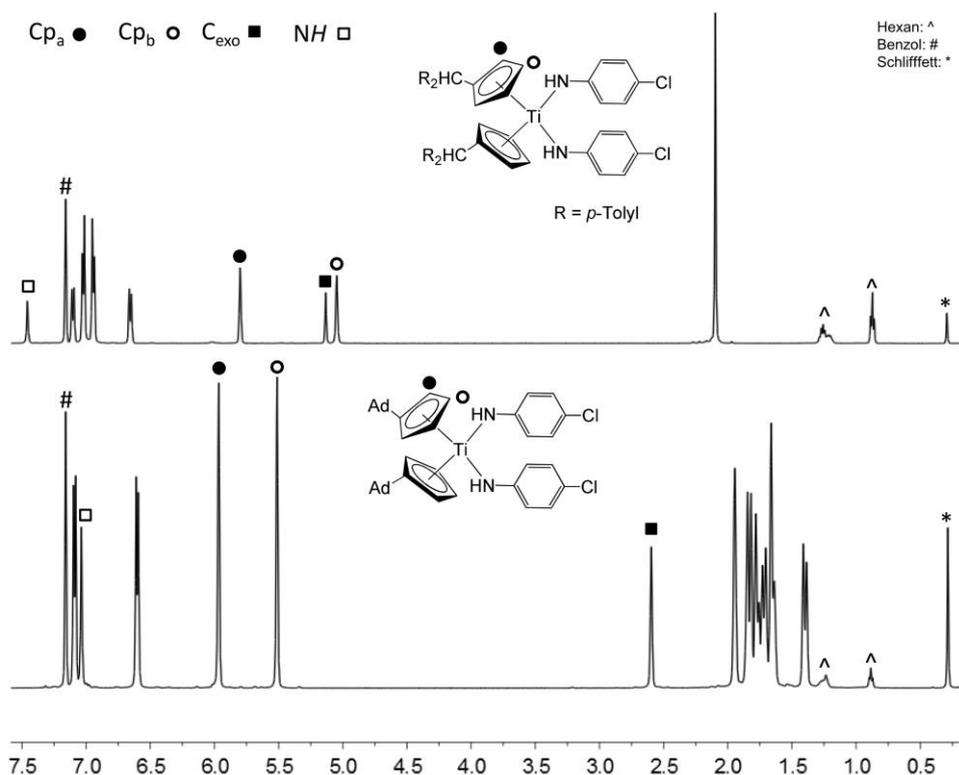


Abbildung 3-8: ¹H-NMR-Spektren von **IIb** (oben) und **IIe** (unten) (C₆D₆, 500 MHz, RT).

Neben den für die jeweilige Substitution des Cyclopentadienylliganden typischen Signalen ist im Tieffeld der Spektren ein Singulett zu erkennen, welches über ¹H,¹⁵N-Korrelationspektren eindeutig als N–H-Signal identifiziert werden konnte. Beide Verbindungen zeigen die charakteristischen Verschiebungen für die Protonen der exocyclischen Kohlenstoffatome bei ca. 5,1 bzw. 2,6 ppm. Dieses untermauert zusätzlich

die Ausbildung eines Metallocenkomplexes. Anhand der Größe der Integrale zueinander kann eindeutig belegt werden, dass die gezeigten Verbindungen als Bis(amido)titanokomplexe vorliegen. Eine Übersicht der relevanten NMR-Verschiebungen der Verbindungen **II** sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst und werden mit literaturbekannten Verbindungen von *Janssen* und *Ovie* verglichen.^{38,62,68}

Tabelle 3-4: Ausgewählte ¹H-, ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Daten der Bis(amido)titanokomplexe (Lösungsmittel: C₆D₆, weitere Angaben zur Messung siehe Kapitel 5.3.1).

| | exo-CH | exo-C | Cp _a -H | Cp _b -H | Cp _a -C | Cp _b -C | N-H | ¹⁵ N |
|-------------------------|-------------|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|-----------------|
| IIa | 5.28 | 52.5 | 5.88 | 5.14 | 115.1 | 111.4 | 7.81 | 215.7 |
| IIb | 5.13 | 52.4 | 5.80 | 5.05 | 115.4 | 111.5 | 7.46 | 211.1 |
| IIc | 5.33 | 52.6 | 5.89 | 5.18 | 119.5 | 114.8 | 7.79 | 215.1 |
| 4a ³⁸ | 5.30 | | 5.88 | 5.13 | | | 7.84 | |
| 4b ³⁸ | 5.42 | 52.2 | 6.06 | 5.61 | | | 8.72 | |
| 4c ⁶⁸ | 5.58 | 51.5 | 5.89 | 4.99 | 115.0 | 112.0 | 8.35 | 216.4 |
| IIId | 2.76 | 44.9 | 6.05 | 5.61 | 112.7 | 111.3 | 7.36 | 210.6 |
| IIe | 2.60 | 44.9 | 5.97 | 5.51 | 112.8 | 111.6 | 7.04 | 206.3 |
| IIIf | 2.79 | 44.6 | 6.06 | 5.64 | 112.0 | 110.6 | 7.36 | 210.0 |
| IIh | 2.89 | 44.6 | 6.12 | 5.79 | 113.4 | 112.6 | 7.69 | 208.9 |
| 4d ³⁸ | 2.77 | 44.5 | 6.06 | 5.64 | | | 7.39 | |
| 4e ³⁸ | 2.96 | 44.0 | 6.10 | 5.70 | | | 8.30 | |

Die chemische Verschiebungen für C_{exo} und das dazugehörige Proton liegen für die adamantyl-substituierten Verbindungen **IIId-f**, **IIh**, **4d** und **4e** zwischen 44.0 und 44.9 ppm bzw. für das Proton zwischen 2.60 und 2.96 ppm. Für die *p*-Tolyl-substituierten Verbindungen **IIa-c** und **4a-c** liegen diese Werte zwischen 5.13 und 5.58 ppm bzw. 51.5 und 52.6 ppm. Die Messwerte der in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen sind in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Komplexen und sehr gut vergleichbar mit denen der substituierten Titanocen-Dihalogenide **I**.^{38,62,68} Dieses unterstreicht nochmals die Eignung der NMR-Daten von C_{exo} und C_{exo-H} für eine Metallocen-ausbildende Reaktion. Die Signale für die Protonen und Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylliganden die neben der Substitution liegen (Cp_a-H bzw. Cp_a-C) umfassen mit 5.80 bis 6.12 ppm bzw. 112.0 bis 119.5 ppm einen begrenzten Raum und zeigen im Vergleich zu den Protonen bzw. Kohlenstoffatomen die weiter entfernt von der Substitution liegen (Cp_b-H (4.99 bis 5.79 ppm) bzw. Cp_b-C (110.6 bis 114.8 ppm)) eine Tieffeldverschiebung. Die Signale der N-H-Protonen sind im Bereich von 7.04 bis 8.72 ppm zu finden und können aus den ¹H,¹⁵N-Korrelationspektren eindeutig zugeordnet werden. Ebenso können die ¹⁵N-Signale für die Bis(amido)titanokomplexe **II** und **4c** ermittelt werden. Diese liegen zwischen 206 und

216 ppm und zeigen, in Anbetracht der insgesamt großen Verschiebungsbreite von ^{15}N -NMR-Spektren nur eine geringfügige Abweichung untereinander. Die aromatisch substituierten Bis(amido)komplexe **IIa-c** und **4c** zeigen gegenüber den entsprechenden aliphatisch substituierten Metallkomplexen **II d-f** und **IIh** eine stärkere Tieffeldverschiebung des Stickstoffatoms in den ^{15}N -Spektren.

Für Verbindung **IIg**, die Umsetzung von $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (**1c**) mit 2,6-Dimethylanilin, konnte keine eindeutige NMR-Auswertung vorgenommen werden, da die Verbindung in Benzol mehr als die erwarteten Signale liefert. Es wird angenommen, dass Verbindung **IIg** in Benzol eine Folgereaktion bzw. Umlagerung eingeht, auf die später in diesem Kapitel Bezug genommen wird.

Zusätzlich zu den umfangreichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden von einigen Verbindungen Einkristallstrukturanalysen durchgeführt, um die Ausbildung der Bis(amido)titanokomplexe strukturell zu bestätigen. Im Falle von **IIg** kann darüber die Ausbildung des Bis(amido)komplexes einwandfrei nachgewiesen werden. In Abbildung 3-9 bis Abbildung 3-12 sind alle Molekülstrukturen zusammengefasst.

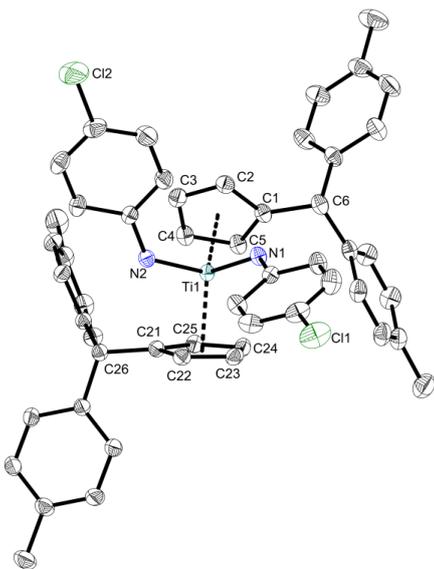


Abbildung 3-9: ORTEP-Darstellung von **IIb** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti1–N1 2.0096(9), Ti1–N2 2.0085(10), Ti1–C1 2.4909(11), Ti1–C2 2.4573(12), Ti1–C3 2.3978(11), Ti1–C4 2.3566(11), Ti1–C5 2.4274(11), Ti1–C21 2.4798(11), Ti1–C22 2.4428(11), Ti1–C23 2.3933(11), Ti1–C24 2.3671(12), Ti1–C25 2.4447(11), N1–C41 1.3852(14), N2–C47 1.3888(15), C1–C6 1.5152(16), C21–C26 1.5159(15), N2–Ti1–N1 94.74(4), C41–N1–Ti1 135.79(8), C47–N2–Ti1 132.48(8), Ti–Ct1 2.108, Ti–Ct2 2.107, Ct1–Ti–Ct2 128.0 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C21–C25).

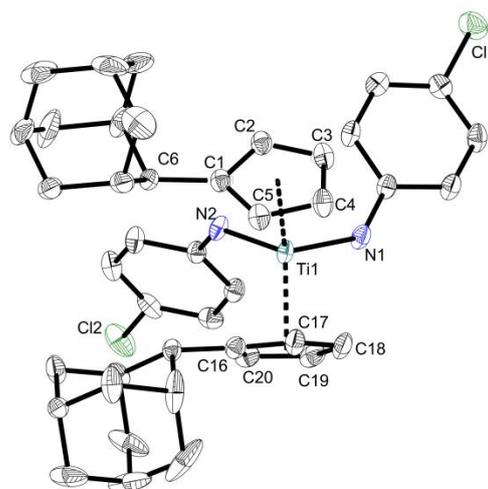


Abbildung 3-10: ORTEP-Darstellung von **IIe** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti1–N1 2.0218(16), Ti1–N2 2.0142(16), Ti1–C1 2.4933(17), Ti1–C2 2.4640(19), Ti1–C3 2.410(2), Ti1–C4 2.3611(19), Ti1–C5 2.4261(18), Ti1–C16 2.4462(19), Ti1–C17 2.4233(19), Ti1–C18 2.3932(19), Ti1–C19 2.4214(19), Ti1–C20 2.4376(19), N1–C31 1.384(2), N2–C37 1.383(2), C1–C6 1.518(2), C6–C21 1.514(2), N2–Ti1–N1 97.30(7), C31–N1–Ti1 136.34(13), C37–N2–Ti1 135.66(13), Ti1–Ct1 2.114, Ti1–Ct2 2.107, Ct1–Ti–Ct2 129.4 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

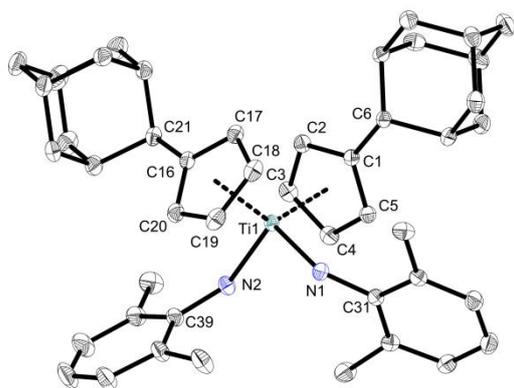


Abbildung 3-11: ORTEP-Darstellung von **IIg** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0379(8), Ti1–N2 2.0463(8), Ti1–C1 2.4756(8), Ti1–C2 2.4484(9), Ti1–C3 2.4016(9), Ti1–C4 2.4070(9), Ti1–C5 2.4418(8), Ti1–C16 2.4453(9), Ti1–C17 2.4263(9), Ti1–C18 2.4044(9), Ti1–C19 2.4236(9), Ti1–C20 2.4400(9), C1–C6 1.5131(12), C16–C21 1.5152(12), N1–C31 1.4041(11), N2–C39 1.4036(12), N1–Ti1–N2 101.32(3), C31–N1–Ti1 137.70(6), C39–N2–Ti1 141.05(6), Ti1–Ct1 2.118, Ti1–Ct2 2.108, Ct1–Ti–Ct2 128.9 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C17–C21).

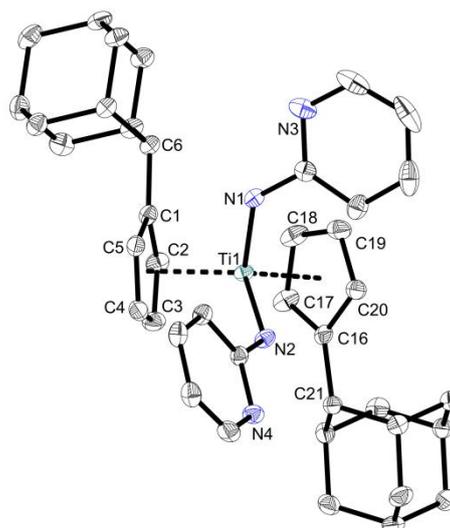


Abbildung 3-12: ORTEP-Darstellung von **IIh** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0227(14), Ti1–N2 2.0233(14), Ti1–C1 2.4527(16), Ti1–C2 2.4253(17), Ti1–C3 2.3688(17), Ti1–C4 2.4068(16), Ti1–C5 2.4346(16), Ti1–C16 2.4955(13), Ti1–C17 2.4205(17), Ti1–C18 2.3446(17), Ti1–C19 2.3930(18), Ti1–C20 2.4525(16), N1–C31 1.374(2), N2–C36 1.378(2), C1–C6 1.517(2), C16–C21 1.514(2), N1–Ti1–N2 96.46(6), C31–N1–Ti1 133.82(12), C36–N2–Ti1 134.40(11), Ti–Ct1 2.099, Ti–Ct2 2.105, Ct1–Ti–Ct2 128.2 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

Aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Strukturen untereinander und der guten Vergleichbarkeit dieser Verbindungen in Bezug auf die von *Janssen* erhaltenden Strukturen **4a-d**, werden diese zusammen diskutiert.^{38,62} Eine Übersicht über signifikante Bindungsparameter sind in Tabelle 3-5 zusammengestellt.

Tabelle 3-5: Zusammenstellung ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Bis(amido)titanokomplexe.

| | Ti–N1 | Ti–N2 | Ti–Ct1 | Ti–Ct2 | Ct–Ti–Ct | N–Ti–N | Ti–N1–C | Ti–N2–C |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|--------------|
| IIb | 2.010 | 2.009 | 2.108 | 2.107 | 128.0 | 94.7 | 135.8 | 132.5 |
| IIe | 2.022 | 2.014 | 2.114 | 2.107 | 129.4 | 97.3 | 136.3 | 135.7 |
| IIg | 2.038 | 2.046 | 2.118 | 2.108 | 129.0 | 101.3 | 137.7 | 141.1 |
| IIh | 2.023 | 2.023 | 2.099 | 2.105 | 128.2 | 96.5 | 133.8 | 134.4 |
| 4a ³⁸ | 2.008 | 2.015 | 2.122 | 2.125 | 128.5 | 96.5 | 132.8 | 133.8 |
| 4b ³⁸ | 2.021 | 2.027 | 2.116 | 2.113 | 127.6 | 94.5 | 136.5 | 134.6 |
| 4c ³⁸ | 2.041 | 2.041 | 2.102 | 2.102 | 128.6 | 98.2 | 133.7 | 133.7 |
| 4d ³⁸ | 2.010 | 2.013 | 2.122 | 2.127 | 128.2 | 95.3 | 133.3 | 135.2 |

Die Ti–N-Bindungslängen der Verbindungen **II** und **4** liegen im Bereich zwischen 2.008 und 2.046 Å und belegen die erwartete Einfachbindungslänge.^{26,133-139} Die Titan-Centroid-Abstände liegen mit ca. 2.1 Å ebenfalls im typischen Bereich für Titanocenderivate.¹²⁷ Die Winkel Ct–Ti–Ct mit einer Spanne von 127.6 bis 129.4 ° und N–Ti–N die zwischen 94.5 und 101.3 ° liegen, zeigen deutlich, dass das Titanzentrum verzerrt tetraedrisch koordiniert ist.^{105,127,140} Die Größe der Winkel stimmt hierbei sowohl mit literaturbekannten Titanamidokomplexen als auch mit den zuvor vorgestellten Titanocendihalogeniden **I** sehr gut überein.^{25,138,139,141-143} Bedingt durch den größeren sterischen Anspruchs des Amins ist der N–Ti–N-Winkel von **IIg** mit 101.3° der Größte der hier gezeigten Bis(amido)titanokomplexe **II** und **4**. Die Ti–N–C-Winkel liegen im Bereich zwischen 132.5 und 141.1° und sind damit in guter Überstimmung mit bekannten Amidotitanokomplexen.^{25,38,62,138} Den maximalen Wert besitzt hierbei wiederum **IIg**. Insgesamt zeigen die Verbindungen eine sehr hohe Übereinstimmung in ihren Strukturparameter, was durch die große Ähnlichkeit der Verbindungen **II** und **4** nicht anders zu erwarten ist.

Neben den gerade beschriebenen Bis(amido)titanokomplexen **II** konnte bei der Umsetzung der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1a** und **1b** mit primären Aminen bzw. Hydrazinderivaten ein bisher unbekannter Reaktionsverlauf beobachtet werden. In Abbildung 3-13 ist das Reaktionsschema der Umsetzungen abgebildet.

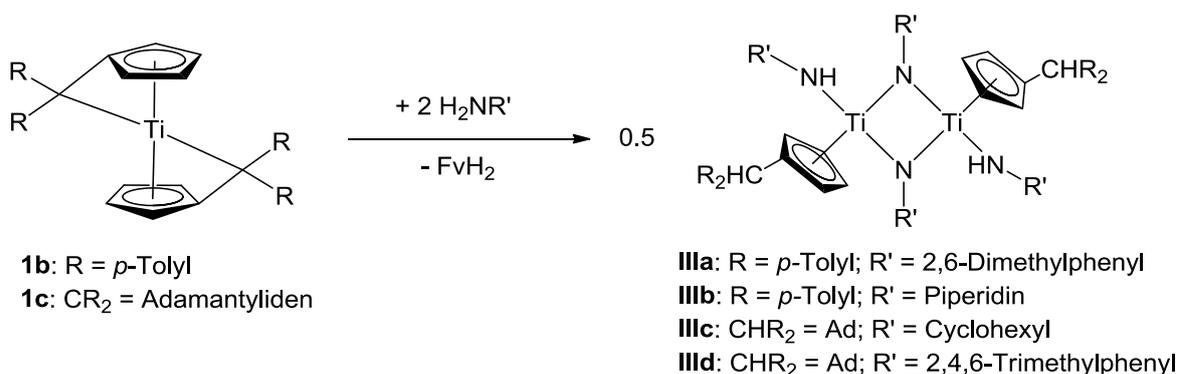


Abbildung 3-13: Umsetzung der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1a** und **1c** mit primären Aminen.

Die Umsetzungen von (AdFv)₂Ti (**1c**) mit Cyclohexylamin oder 2,4,6-Trimethylanilin, sowie die Reaktion von **1b** mit 2,6-Dimethylanilin oder 1-Aminopiperidin, führen unter Abspaltung eines FulvenH₂-Liganden zur Ausbildung der gezeigten Imido-Amido-Titanokomplexe **III**.

Die Imido-Amido-Titankomplexe **IIIa-d** können ebenfalls durch Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1b-c** mit den genannten primären Aminen oder 1-Aminopiperidin in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden. Im Falle von **IIIa** und **IIIb** wurde sowohl eine 1:1 Stöchiometrie als auch eine 1:2 Stöchiometrie gewählt. Beide Ansätze lieferten als isolierbares Produkt ausschließlich den gezeigten Komplex **IIIa** bzw. **IIIb**, wodurch für nachfolgende Reaktionen nur die 1:2 Stöchiometrie genutzt wurde um die Ausbeute zu erhöhen. Dies bestätigt wieder einmal, dass sich die erhaltenden Produkte bei der Umsetzung von Bis(pentafulven)titankomplexe mit primären Aminen und Hydrazinderivaten unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie ausbilden.^{38,62,68}

Bei der Reaktion von **1b** und **1c** zu **III** wird ein Fulvenligand als „FulvenH₂-Ligand“ abgespalten, wodurch es zur Ausbildung des zweikernigen imdioverbrückten Titankomplexes kommt. Die Abspaltungen eines Fulvenliganden in Form von „FvH₂“ konnten bereits *Kroll* und *Janssen* bei Umsetzungen mit Hydrazinen beobachten.^{38,62,71} Im ersten Schritt wird das C_{exo}-Atom durch das H-acide Substrat protoniert, wodurch sich ein Cyclopentadienylligand ausbildet. Eine erneute Protonierung führt unter Ausbildung und Abspaltung des FulvenH₂-Liganden zum Produkt. Dabei ist jedes Titanzentrum von einem Cyclopentadienylliganden, einem Amidoliganden und einem verbrückenden Imidoliganden umgeben. Zur strukturellen Charakterisierung der Komplexe **III** wurden Einkristalle röntgenographisch untersucht. Dabei konnten geeignete Einkristalle von **IIIb** und **IIIc** direkt aus dem Reaktionsansatz isoliert werden, während für die Komplex **IIIa** und **IIId** geeignete Einkristalle aus der Mutterlauge bei 6°C erhalten werden konnten. Die Molekülstrukturen von Verbindung **IIIa-d** sind in Abbildung 3-14 bis Abbildung 3-17 zusammengestellt.

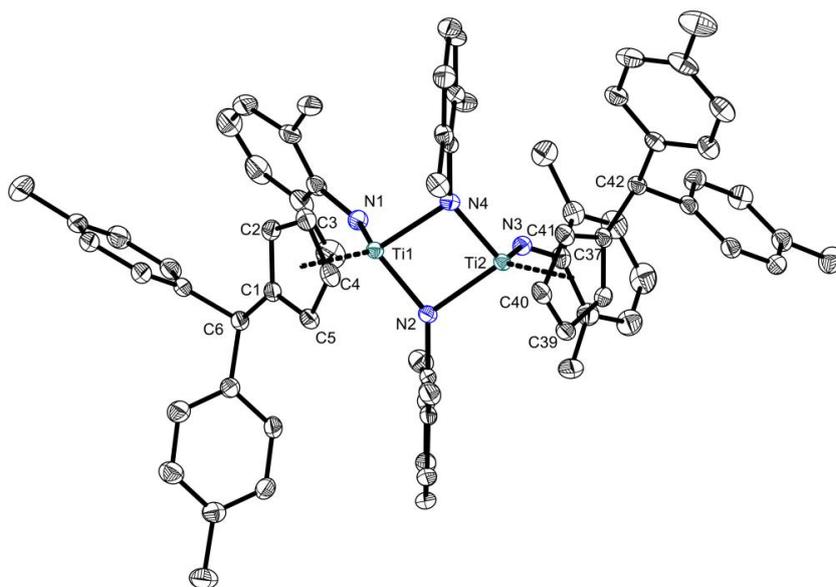


Abbildung 3-14: ORTEP-Darstellung von **IIIa** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, alle H-Atome und ein Molekül *n*-Hexan entfernt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9656(14), Ti1–N2 1.8714(13), Ti1–N4 2.0538(13), Ti2–N2 2.0397(13), Ti2–N3 1.9829(14), Ti2–N4 1.8703(13), Ti1–Ti2 2.8554(4), Ti1–C1 2.4743(16), Ti1–C2 2.4089(16), Ti1–C3 2.3570(16), Ti1–C4 2.3553(16), Ti1–C5 2.4236(16), Ti2–C37 2.4396(15), Ti2–C38 2.4024(16), Ti2–C39 2.3711(16), Ti2–C40 2.3672(16), Ti2–C41 2.4015(16), C1–C6 1.527(2), C37–C42 1.523(2), N1–C21 1.410(2), N2–C29 1.418(2), N3–C57 1.408(2), N4–C65 1.4197(19), N2–Ti1–N1 106.09(6), N1–Ti1–N4 100.67(5), N2–Ti1–N4 85.53(5), N3–Ti2–N2 102.41(6), N4–Ti2–N2 85.96(5), N4–Ti2–N3 106.14(6), Ti1–Ct1 2.083, Ti2–Ct2 2.074, Ct1–Ti1–N1 113.3, Ct1–Ti1–N2 116.3, Ct1–Ti1–N4 130.2, Ct2–Ti2–N2 126.2, Ct2–Ti2–N3 114.5, Ct2–Ti2–N4 117.1 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C37–C41).

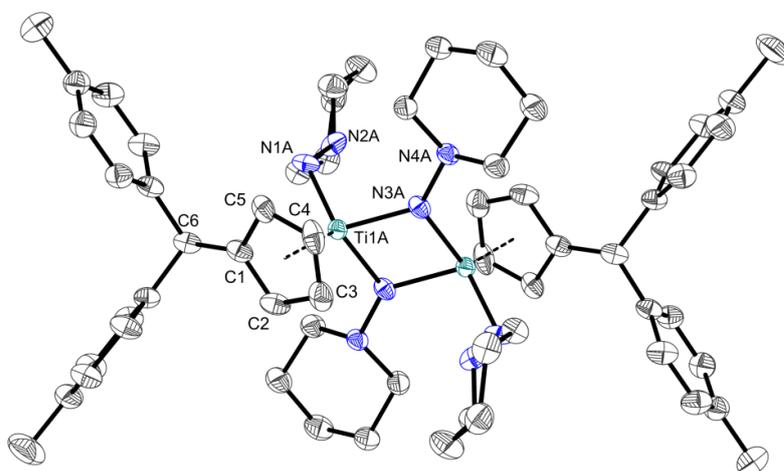


Abbildung 3-15: ORTEP-Darstellung von **IIIb** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und nur eine Orientierung gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1A–N1A 1.890(17), Ti1A–N3A 1.954(4), Ti1A–N3A#1 1.910(3), Ti1A–C1 2.3580(19), Ti1A–C2 2.334(2), Ti1A–C3 2.405(2), Ti1A–C4 2.466(2), Ti1A–C5 2.4162(19), C1–C6 1.518(2), N1A–N2A 1.489(19), N3A–N4A 1.427(4), N1A–Ti1A–N3A#1 102.8(5), N1A–Ti1A–N3A 122.1(5), N3A–Ti1A–N3A# 79.0, Ti1A–N3A–Ti1A# 101.0, Ti1A–Ct 2.077 (Ct = Centroid von C1–C5).

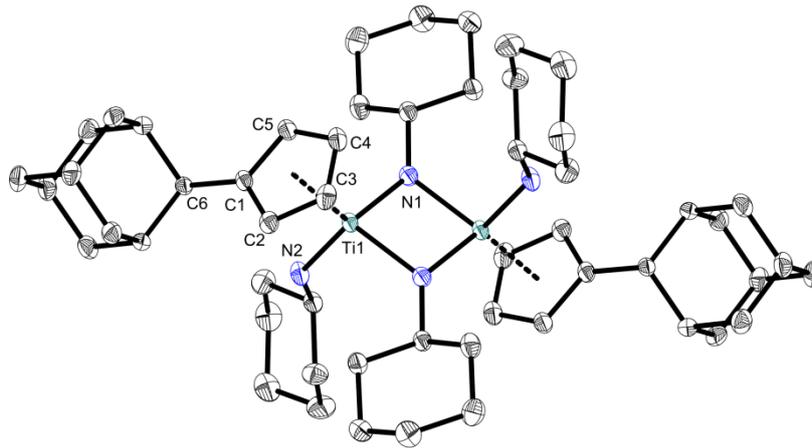


Abbildung 3-16: ORTEP-Darstellung von **IIIc** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome nur eine Orientierung des Adamantylrestes gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8911(8), Ti1–N2 1.9247(8), Ti1–N1#1 1.9655(8), Ti1–Ti1#1 2.8224(3), Ti1–C1 2.5148(9), Ti1–C2 2.4124(9), Ti1–C3 2.3447(9), Ti1–C4 2.3722(9), Ti1–C5 2.4569(10), C1–C6 1.5200(13), N1–C16 1.4643(12), N2–C22 1.4580(12), Ct–Ti1 2.100, N1–Ti1–N2 109.00(4), N1–Ti1–N1#1 85.94(4), N2–Ti1–N1#1 103.61(4), Ti1–N1–Ti1#1 94.06(4), Ct–Ti1–N1 118.1, Ct–Ti1–N2 111.4, Ct–Ti1–N1# 125.6 (Ct = Centroid von C1–C5).

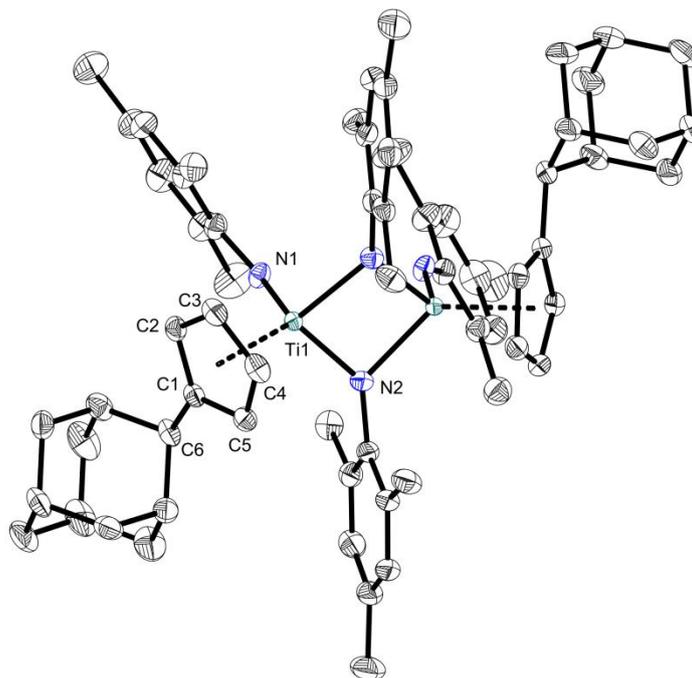


Abbildung 3-17: ORTEP-Darstellung von **IIIId** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9861(15), Ti1–N2 1.8691(15), Ti1–N2# 2.0350(14), Ti1–Ti1# 2.8106(6), Ti1–C1 2.4204(16), Ti1–C2 2.3750(17), Ti1–C3 2.3545(17), Ti1–C4 2.3666(17), Ti1–C5 2.4047(17), C1–C6 1.522(2), N1–C16 1.389(2), N2–C25 1.426(2), N2–Ti1–N1 104.84(6), N2–Ti1–N2# 86.02(6), N1–Ti1–N2# 100.11(6), N1–Ti1–Ti1# 96.68(4), N2–Ti1–Ti1# 46.35(4), C16–N1–Ti1 146.65(12), C25–N2–Ti1 137.78(11), C25–N2–Ti1# 130.14(11), Ti1–N2–Ti1# 91.99(6), Ti1–Ct 2.059, Ct–Ti1–N1 114.6, Ct–Ti1–N2 115.4, Ct–Ti1–N2# 130.6 (Ct = Centroid von C1–C5).

Die Verbindungen **IIIa**, **IIIc** und **IIId** sind insofern von Bedeutung, da eine FulvenH₂-Abspaltung durch primäre Amine bisher nicht beobachtet wurde, sondern wie bereits erwähnt, nur für Hydrazin oder Hydrazinderivate bekannt war.^{38,62,71} Besondere Beachtung gilt hierbei **IIId** in Bezug auf den oben erwähnten Bis(amido)titanokomplex **IIg**. In beiden Fällen wurde **1c** unter identischen Reaktionsbedingungen mit einem sterisch anspruchsvollen primären aromatischen Amin umgesetzt. Wird 2,6-Dimethylanilin als Amin bei der Reaktion mit **1c** eingesetzt, kann einzig der Bis(amido)komplex **IIg** isoliert werden, während die Umsetzung mit 2,4,6-Trimethylanilin ausschließlich zu **IIId** führt. Der sterische Anspruch desamins wird durch die beiden Methylgruppen in *o*-Position hervorgerufen und ist demnach bei beiden Aminen gleichgroß. Der Unterschied bei den Aminen ist nur die im 2,4,6-Trimethylanilin zusätzlich vorhandene Methylgruppe in *p*-Position. Der Einfluss dieser Methylgruppe auf die Reaktion der Aminogruppe bei der Umsetzung mit einem Bis(pentafulven)titanokomplex ist zu vernachlässigen. Das, die Substitution in *p*-Position keinen merklichen Einfluss auf die Reaktion des primären aromatischenamins mit **1c** hat, konnte im oberen Abschnitt des Kapitels eindeutig gezeigt werden. Der Unterschied dieser beiden Reaktionen ist demnach ausschließlich durch die Löslichkeit der entstehenden Produkte gegeben. Während **IIg** direkt aus dem Reaktionsansatz isoliert werden konnte, wurde **IIId** nach einigen Tagen aus der Mutterlauge der Umsetzung erhalten. Die bessere Löslichkeit der Verbindung **IIId** in Bezug auf **IIg** führt zur Ausbildung des gezeigten Komplexes **IIId**. NMR-Untersuchungen von **IIId** und **IIg** zeigen hohe Übereinstimmung in ihren Signalen und beide Verbindungen besitzen eine Vielzahl von Signalen die nicht den Produkten zugeordnet werden können. Dies deutet auf ein komplexes System in Lösung hin, bei dem eine Mehrzahl an Spezies nebeneinander existieren, dies konnte für vergleichbare Reaktionen bestätigt werden.¹⁴³

Zum strukturellen Vergleich der Metallkomplexe **III** wird zum einem der von *Kaleta* erhaltende dinucleare Komplex **23** und zum anderen der von *Hughes* synthetisierte Komplex **24** verwendet.^{142,144,145} Die Grundstruktur des Ti₂N₂-Kernes wurde schon häufiger in der Literatur beschrieben, allerdings zeigen die Komplexe **23** und **24** sowohl aufgrund ihrer Cyclopentadienylsubstitution, als auch an der Substitution der stickstoffhaltigen Liganden die größte strukturelle Ähnlichkeit zu den in dieser Arbeit erhaltenden Verbindungen.^{18,142-157} Die beiden Komplexe **23** und **24** sowie ein Schema der vergleichbaren Grundstruktur sind in Abbildung 3-18 dargestellt.

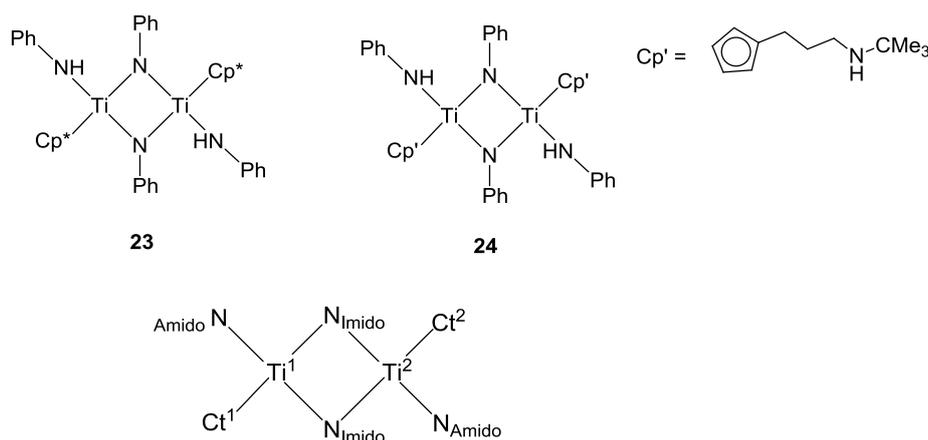


Abbildung 3-18: Dinucleare Ti_2N_2 -Komplexe **23** und **24** sowie Schema der Grundstruktur.

In Tabelle 3-6 sind signifikante Bindungsparameter der Imido-Amido-Titankomplexe zusammengestellt und werden mit den literaturbekannten Verbindungen **23** und **24** verglichen.^{142,144,145}

Tabelle 3-6: Vergleich der Bindungsparameter [\AA bzw. $^\circ$] der Imido-Amido-Titankomplexe, Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

| | IIIa | IIIb | IIIc | IIId | 23 ¹⁴⁵ | 24 ¹⁴² |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| Ti1–N1 _{Im} | 1.870 | 1.954 | 1.891 | 1.869 | 2.030 | 2.010 |
| Ti1–N2 _{Im} | 2.040 | 1.910 | 1.966 | 2.035 | 1.866 | 1.892 |
| Ti1–N3 _{Am} | 1.983 | 1.890 | 1.925 | 1.986 | 1.968 | 1.966 |
| Ti2–N1 _{Im} | 2.054 | 1.910 | 1.966 | 2.035 | 1.866 | 1.892 |
| Ti2–N2 _{Im} | 1.872 | 1.954 | 1.891 | 1.869 | 2.030 | 2.010 |
| Ti2–N3 _{Am} | 1.966 | 1.910 | 1.925 | 1.986 | 1.968 | 1.966 |
| Ti1–Ct | 2.074/2.083 | 2.077 | 2.100 | 2.060 | 2.067 | 2.057 |
| Ti···Ti | 2.855 | 2.844 | 2.822 | 2.811 | 2.854 | 2.864 |
| N _{Im} –Ti–N _{Im} | 85.5 | 79.0 | 85.9 | 86.0 | 85.9 | 85.6 |
| Ti–N _{Im} –Ti | 93.6 | 101.0 | 94.1 | 92.0 | 94.1 | 94.5 |

Die zentrale Einheit der Imido-Amido-Titankomplexe ist der Ti_2N_2 -Vierring, der von den beiden verbrückenden Imidoliganden und den beiden Titanatomen ausgebildet wird. Das Titanzentrum ist zudem von einem Cyclopentadienylliganden und einem Amidoliganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Imidoeinheit ist asymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren koordiniert und zeigt dadurch unterschiedlich lange Bindungslängen für die Metall-Stickstoff-Bindung.^{142-145,152,153} Der Bereich für die Bindungslängen der verbrückenden Imidoeinheit variiert von 1.866 bis 2.054 \AA .^{142,144,145} Die Amidoliganden besitzen Bindungslängen zwischen die 1.890 und 1.986 \AA , liegen damit im erwarteten Bereich für eine Ti–N-Einfachbindung.^{26,38,62,133-139} Die Cyclopentadienylliganden sind

zwischen 2.057 und 2.100 Å vom Metall entfernt und zeigen keine Besonderheit.^{38,62,126,140} Die beiden Titanzentren besitzen einen Abstand von mindestens 2.811 Å und sind somit deutlich außerhalb der Summe der kovalenten Radien (2.64 Å), wodurch eine Metall-Metall-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann.^{133,144,145,149,157-159}

Mit Ausnahme von Verbindung **IIIa** kristallisieren die anderen Imido-Amido-Titankomplexe mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, wodurch sich identische Bindungslängen für die beiden Hälften des Moleküls ergeben.^{142,144,145} Während **IIIb**, **IIIc**, **23** und **24** einen planaren Ti₂N₂-Vierring besitzen, ist die zentrale Ti₂N₂-Einheit bei **IIIa** und **IIIId** um 9.8 bzw. 15.6° verdreht.^{142,144,145}

3.4 Umsetzung von (pTolFv)₂Ti mit sekundären Aminen

Nachdem das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titankomplexe **1** gegenüber primären Aminen, Hydrazin und seinen Derivaten umfangreich untersucht und eine Vielzahl an verschiedenen Produkten umfassend charakterisiert werden konnten, wurden die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten auch auf sekundäre Amine ausgeweitet.^{38,62,68,71}

Im Fokus stand eine mögliche C–H-Aktivierung in α-Position zum Stickstoffatom des Amins. Wie bereits in Kapitel 2 gezeigt, stellt die α-C–H-Aktivierung des sekundären Amins den Startschritt der Hydroaminoalkylierung (HAA) dar.^{38,45-51,75,96,97,160} Ein geeigneter Katalysator für die HAA sollte demnach in der Lage sein, mit einem sekundären Amin in einer stöchiometrischen Reaktion, ein Metallaaziridin auszubilden. Bei der Auswahl der sekundären Amine wurden ausschließlich Amine mit mindestens einem Wasserstoffatom am α-Kohlenstoffatom gewählt. Zunächst soll die Umsetzung von **1b** mit sekundären Aminen betrachtet werden. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3-19 gezeigt.

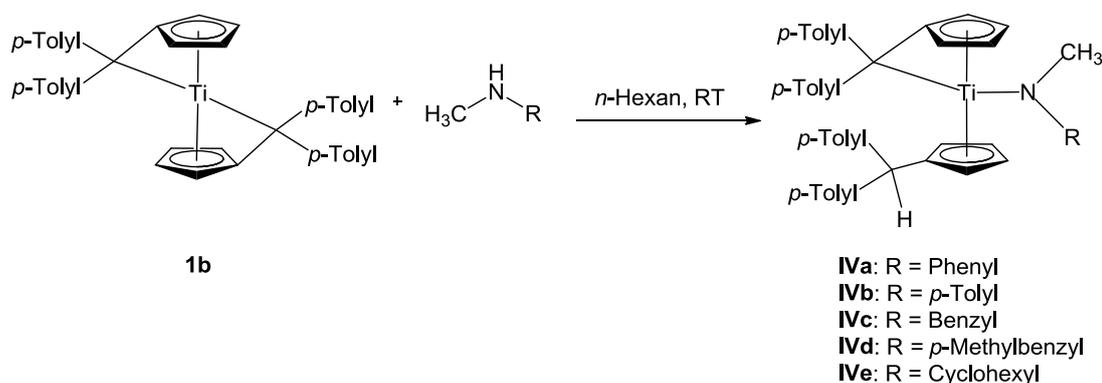


Abbildung 3-19: Umsetzung des Bis(pentafulven)titankomplexes **1b** mit sekundären Aminen.

Die Reaktionen wurden in einer 1:1 Stöchiometrie in *n*-Hexan bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei **1b** zuerst im Lösungsmittel suspendiert und anschließend das Amin zugegeben wurde. Die stattfindende Reaktion war durch einen sofortigen Farbwechsel von grün nach dunkelrot zu erkennen. Die gezeigten Produkte konnten nach vollständiger Reaktion als Feststoffe isoliert werden. Anhand von NMR-Spektroskopie konnte die Ausbildung der Monoamido-Monofulven-Komplexe **IV** einwandfrei nachgewiesen werden. Die Protonen-Spektren der Verbindungen **IV** sind in Abbildung 3-20 zusammengestellt.

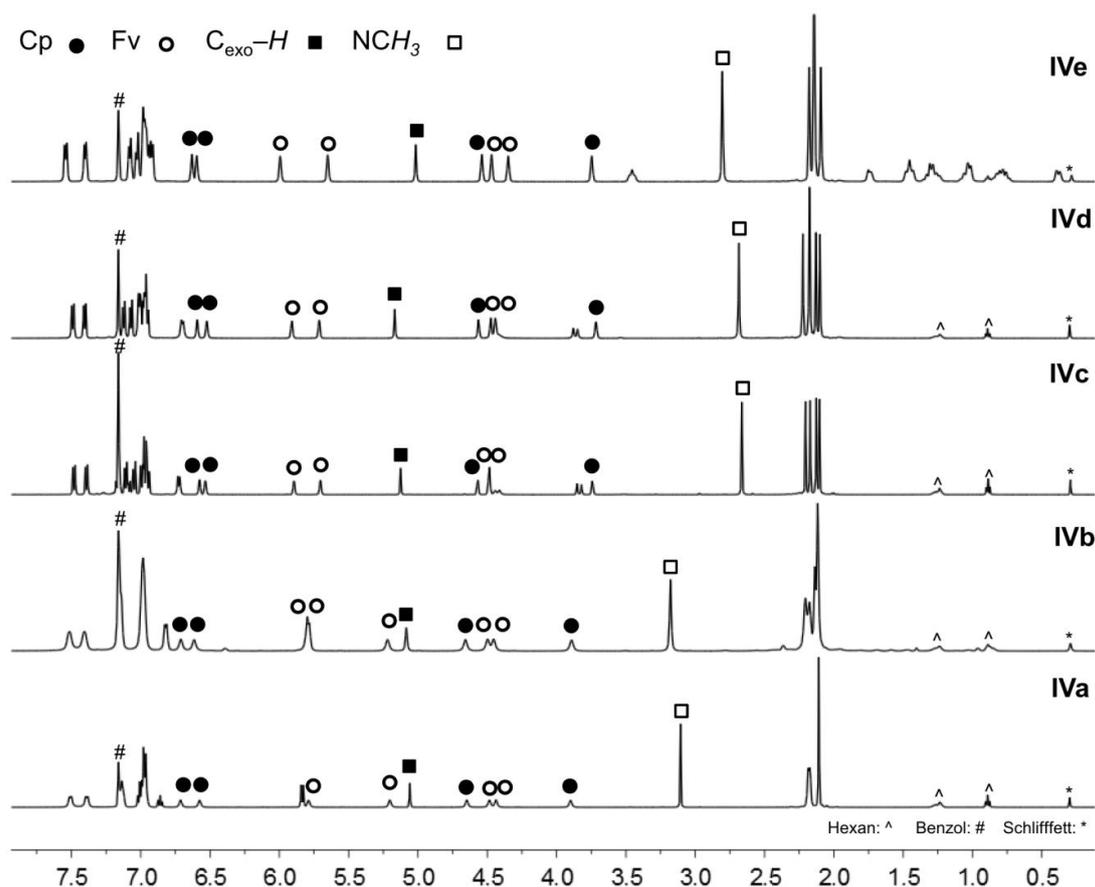


Abbildung 3-20: ^1H -NMR-Spektren der Titanamidokomplexe **IVa-e** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Die Ausbildung der Monoamido-Monofulven-Titankomplexe **IV** kann eindeutig aus den Protonenspektren abgelesen werden. Durch die N–H-Aktivierung wird nur einer der beiden Fulvenliganden an der C_{exo} -Position protoniert, wodurch ein Cyclopentadienylligand entsteht, der sowohl über seine charakteristische Protonen- als auch Kohlenstoffverschiebung identifiziert werden kann. Durch das unterschiedliche Ligandensystem am Titanzentrum werden die für diese Verbindungsklasse signifikanten acht einzelnen Signale für die acht Fünfring-Protonen ausgebildet.^{38,62} Die einheitliche Reihenfolge von Cp- und Fulvenprotonen in allen Verbindungen unterstreicht die strukturelle Verwandtschaft der Komplexe. Besonders markant ist das Singulett der

Methylgruppe des Amidoliganden ($N-CH_3$) im Protonen-NMR, welches sich sehr gut anhand der chemischen Verschiebung von den Methylgruppen der *p*-Tolyl-Substitution unterscheidet. Das Singulett für die $N-CH_3$ -Protonen kann zusätzlich durch $^1H,^{15}N$ -Korrelationsspektren einwandfrei zugeordnet werden. Über eine Integration der Signale kann eine abweichende Reaktion als die oben dargestellte ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Darstellung der Komplexe **IV** erfolgt hierbei unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie. So konnte auch durch eine 1:2 Stöchiometrie der Reaktion, ausschließlich der entsprechende Monoamidokomplex **IV** erhalten werden. Die NMR-Verschiebungen einiger Signale von **IV** sind in Tabelle 3-7 zusammengestellt.

Tabelle 3-7: Ausgewählte 1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Daten der Titanamidokomplexe **IV** (Lösungsmittel: C_6D_6 , weitere Angaben zur Messung siehe Kapitel 5.3.1).

| | Exo-H | Exo-C | Fv-Exo-C | N-CH ₃ | N-CH ₃ | ¹⁵ N |
|------------|-------------|-------------|--------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| IVa | 5.06 | 52.6 | 114.6 | 3.11 | 54.8 | 234.6 |
| IVb | 5.08 | 52.7 | 114.5 | 3.18 | 55.6 | 237.2 |
| IVc | 5.13 | 52.3 | 113.8 | 2.66 | 51.8 | 227.0 |
| IVd | 5.17 | 52.2 | 113.6 | 2.68 | 51.8 | 228.7 |
| IVe | 5.02 | 52.6 | 112.4 | 2.80 | 44.5 | 258.3 |

Insgesamt unterscheiden sich die Verbindungen **IVa-e** untereinander nicht gravierend. Tabelle 3-7 zeigt nochmals deutlich die charakteristische chemische Verschiebung des Protons des exocyclischen Kohlenstoffatoms im Bereich von 5.02 bis 5.17 ppm, welches über Korrelationsspektren zugeordnet werden konnte. Das Signal des C_{exo} -Atoms liegt im Bereich von 52.2 bis 52.7 ppm und ist, wie bereits erwähnt, ein guter Indikator um eine Protonierung des C_{exo} zu bestätigen. Aufgrund der chemischen Verschiebung von ca. 52 ppm kann dieses Signal gut über $^1H,^{13}C$ -Korrelationsspektren zugeordnet werden. Besonders im Vergleich zum Signal des C_{exo} -Atoms des Fulvenliganden, bei denen die chemische Verschiebung bei 112.4 bis 114.6 ppm liegt. Die Protonen der *N*-Methyl-Gruppe zeigen ein Singulett zwischen 2.66 und 3.18 ppm und geben gut den Einfluss der Amidoligandensubstitution auf die Verschiebung der Signale wieder. Die Anilinderivate liefern eine Hochfeldverschiebung, die Benzylaminderivate eine Tieffeldverschiebung, während das Cyclohexylaminderivat in der Mitte dieser Werte liegt. Gleiches ist bei den Signalen des Kohlenstoffatoms der *N*-Methylgruppe zu beobachten.

Die ^{15}N -Verschiebung der Verbindungen liegen im Bereich von 227 bis 258 ppm und sind damit weiter tieffeldverschoben, in Bezug auf die Bis(amido)titanokomplexe **II**.

Zusätzlich zur umfangreichen NMR-Analytik der Verbindungen wurden Einkristallstrukturanalysen angefertigt. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abbildung 3-21 bis Abbildung 3-23 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und Bindungsparameter zusammen mit bekannten Verbindungen in Tabelle 3-8 abgebildet. Dabei eignet sich sowohl der Vergleich mit der Monoamidotitanverbindung **6** von Janssen, als auch die Gegenüberstellung zum jeweiligen Edukt.^{38,62}

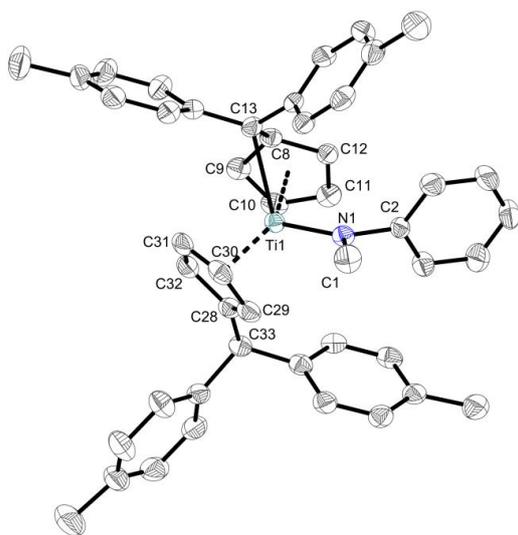


Abbildung 3-21: ORTEP-Darstellung von **IVa** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.983(2), Ti1–C8 2.176(2), Ti1–C9 2.303(3), Ti1–C10 1.427(3), Ti1–C11 2.436(2), Ti1–C12 2.297(2), Ti1–C13 2.451(2), Ti1–C28 2.395(3), Ti1–C29 2.381(3), Ti1–C30 2.381(3), Ti1–C31 2.387(3), Ti1–C32 2.406(3), N1–C1 1.472(3), N1–C2 1.445(3), C8–C13 1.447(3), C28–C33 1.520(4), C1–N1–Ti1 127.76(17), C2–N1–Ti1 126.77(15), C2–N1–C1 105.4(2), Ti1–Ct1 1.995, Ti1–Ct2 2.069, Ct1–Ti1–Ct2 133.1 (Ct1 = Centroid von C8–C12; Ct2 = Centroid von C29–C33).

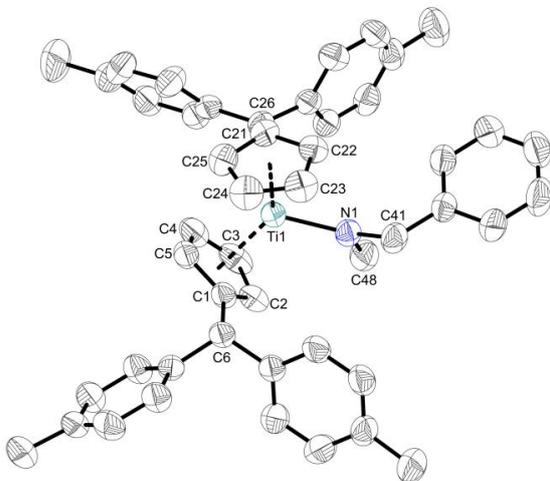


Abbildung 3-22: ORTEP-Darstellung von **IVc** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9820(18), Ti1–C1 2.401(2), Ti1–C2 2.401(2), Ti1–C3 2.392(2), Ti1–C4 2.405(2), Ti1–C5 2.414(2), Ti1–C21 2.162(2), Ti1–C22 2.294(2), Ti1–C23 2.453(2), Ti1–C24 2.442(2), Ti1–C25 2.296(2), Ti1–C26 2.453(2), N1–C41 1.472(3), N1–C48 1.464(3), C1–C6 1.518(3), C21–C26 1.448(3), C41–N1–Ti1 129.45(14), C48–N1–Ti1 122.61(14), C48–N1–C41 106.79(17), Ti1–Ct1 2.087, Ti1–Ct2 1.999, Ct1–Ti1–Ct2 132.8 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C21–C25).

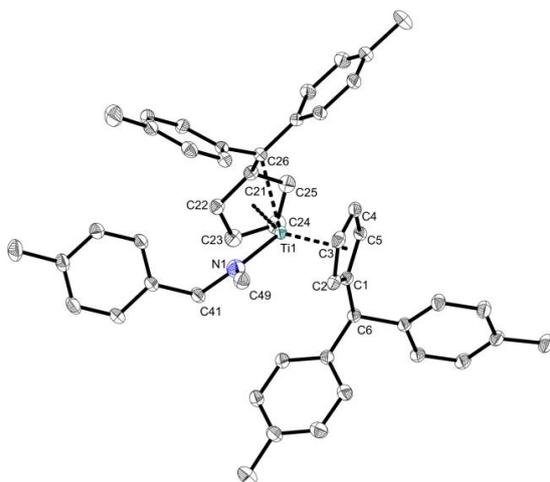


Abbildung 3-23: ORTEP-Darstellung von **IVd** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9892(8), Ti1–C1 2.4096(9), Ti1–C2 2.4119(9), Ti1–C3 2.3989(9), Ti1–C4 2.4060(9), Ti1–C5 2.4145(9), Ti1–C21 2.1755(9), Ti1–C22 2.3062(9), Ti1–C23 2.4635(9), Ti1–C24 2.4508(10), Ti1–C25 2.3130(10), Ti1–C26 2.4482(9), N1–C41 1.4659(12), N1–C49 1.4657(13), C1–C6 1.5136(12), C21–C26 1.4489(12), C41–N1–Ti1 128.69(7), C49–N1–Ti1 123.04(6), C49–N1–C41 107.22(8), Ti1–Ct1 2.086, Ti1–Ct2 2.009, Ct1–Ti–Ct2 132.82 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C21–C25).

Tabelle 3-8: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Monofulventitanamidokomplexe **IV** und **6** im Vergleich zu **1b** und **1c**. Alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

| | 1c | 1b ³⁶ | IVa | IVc | IVd | 6 ³⁸ |
|--|-------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------------------|
| Ti–N | | | 1.983 | 1.982 | 1.989 | 1.939 |
| Ti–Ct _{Cp} | | | 2.069 | 2.087 | 2.086 | 2.058 |
| Ti–C _{exo} Fv | 2.320 | 2.408 | 2.451 | 2.453 | 2.448 | 2.403 |
| Ringslippage Δ | 0.30/0.32 | 0.27/0.28 | 0.30 | 0.32 | 0.31 | 0.31 |
| Theta θ | 38.3/37.3 | 34.8/36.1 | 33.4/7.8 | 31.9/8.9 | 32.9/7.9 | 34.5/1.5 |
| C _{ipso} –C _{exo} Cp | | | 1.520 | 1.518 | 1.514 | 1.514 |
| C _{ipso} –C _{exo} Fv | 1.451/1.455 | 1.453 | 1.447 | 1.448 | 1.449 | 1.434 |
| Ti–N–C _{sp²} | | | 126.8 | 129.5 | 128.7 | 141.3 |

Die synthetisierten Monoamidotitankomplexe **IV** zeigen bedingt durch ihre strukturelle Ähnlichkeit nur geringe Abweichungen untereinander. Die Ti–N-Bindungen liegen mit 1.98 bis 1.99 Å im erwarteten Einfachbindungsbereich und liegen nur wenig oberhalb der Bindungslänge von der von *Janssen* synthetisierten Verbindung **6**.^{26,38,62,133-139} Die anderen Bindungslängen und Bindungsparameter unterscheiden sich weiterhin nur gering untereinander und zeigen bei dem Ti–N–C_{sp²}-Winkel die größte Abweichung zu der bereits bekannten Struktur **6**.^{38,62} Aufgrund der aromatischen Substitution des Fulven- bzw. Cyclopentadienylliganden und des Amidoliganden besitzen die Komplexe **IV** gegenüber **6** einen veränderten sterischen Anspruch, der die Differenz der Winkel erklären kann. Im Bezug zu den zuvor diskutierten Bis(amido)titanokomplexen **II** und **4**, die Ti–N–C_{sp²}-Winkel im Bereich um 134° aufzeigen, besitzen die Verbindungen **IVa**, **IVc** und **IVd** minimal kleinere Winkel.^{38,62} Im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen stellen diese Winkel allerdings keine Extremwerte dar.^{143,161} Anhand der C_{ipso}–C_{exo}-Bindungslängen der beiden Liganden kann sehr gut das unterschiedliche Ligandensystem erkannt werden.

Während die Cyclopentadienylliganden eine $C_{\text{ipso}}-C_{\text{exo}}$ -Bindungslänge von 1.51 bis 1.52 Å aufweisen, liegt die gleiche Bindung in den Fulvenliganden bei 1.43 bzw. 1.45 Å und somit zwischen einer Einfach- und Doppelbindung.^{33,35,36,38,39,62,66} Die beiden geometrischen Parameter Δ und θ zum Vergleich der Fulvenliganden, variieren ebenfalls nur minimal im Vergleich zum Edukt oder der Vergleichsstruktur **6**.^{36,38,62} Beachtenswert ist hierbei der Abknickwinkel für den Cyclopentadienylliganden der Monoamidotitankomplexe **IV**, der zwischen 1.5 und 8.9° liegt und nur auf Packungseffekte in der Molekülstruktur zurückzuführen ist. Hieran kann die Größenordnung der Veränderung dieses Winkels durch Packungseffekte abgeleitet werden, da die Abwinklung nicht durch eine Metall-Kohlenstoff-Bindung hervorgerufen werden kann.

Die Darstellung der Komplexe **IV** erfolgt als Additionsreaktion bei der selektiv nur ein Fulvenligand protoniert wird. Der zweite Fulvenligand bleibt unter den gewählten Bedingungen intakt. Bei den Umsetzungen mit *N*-Methylanilin und *N*-Methyl-*p*-Toluidin zu **IVa** und **IVb** kann in einem polarerem Lösungsmittel als *n*-Hexan allerdings eine Folgereaktion beobachtet werden. Diese lässt sich gut im zeitlichen Verlauf des Protonen-Spektrums von **IVb** nachvollziehen, welche in Abbildung 3-24 zusammengestellt sind.

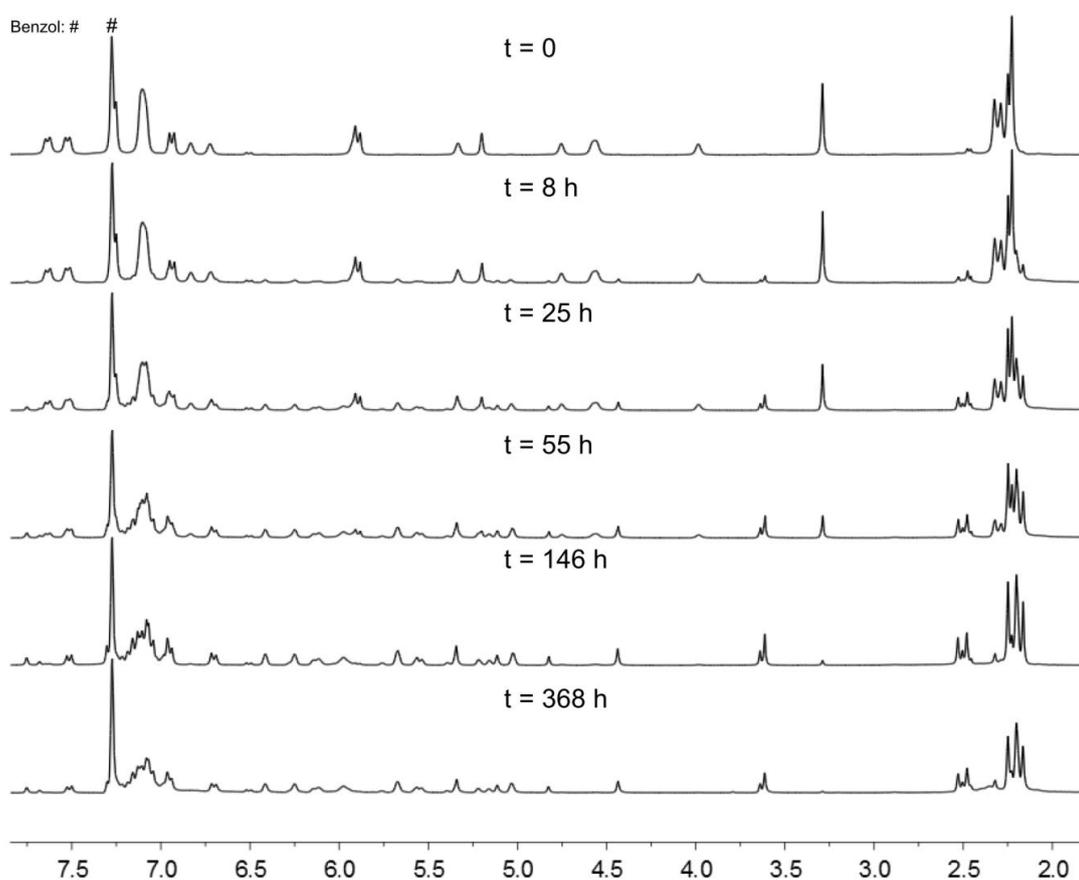


Abbildung 3-24: ^1H -NMR-Spektren von **IVb** im zeitlichen Verlauf (C_6D_6 , 300 MHz, RT).

Die Protonenspektren von **IVb** wurden in Benzol bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von etwa zwei Wochen aufgenommen. Die Folgereaktion der Verbindung beginnt dabei schon nach wenigen Stunden. Dieses kann sehr gut an den zusätzlich entstehenden Signalen beobachtet werden. Besonders deutlich kann die Folgereaktion an der Methylgruppe des Amidoliganden abgelesen werden. Das Singulett bei einer Verschiebung von 3.25 ppm nimmt mit zunehmender Zeit an Intensität ab und ist nach 368 h vollständig abgebaut. Eine Abnahme der Intensität durch Ausfällung der Verbindung kann ausgeschlossen werden, da keinerlei Feststoff am Boden des NMR-Röhrchens zu beobachten war. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine H-Abstraktion an der Methylgruppe des eingesetzten Anilins stattfindet, allerdings ist eine Charakterisierung der gebildeten Verbindung bislang nicht möglich. Die Vielzahl an Signalen in Bereich zwischen 4.0 und 7.0 ppm, die chemische Verschiebung in der die Protonen der Fulven- bzw. Cyclopentadienylliganden zu erwarten sind, deutet auf eine Mehrzahl an vorliegenden Verbindungen hin. Zusätzlich untermauern die Signale für die Methylgruppe der *p*-Tolylreste, die zwischen 2.0 und 2.7 ppm zu sehen sind und unterschiedliche Intensitäten aufweisen, dass eine komplexere Folgereaktion stattfinden muss. Zusätzliche Untersuchungen dieser Folgereaktion wurden unternommen, allerdings konnte weder durch Variation des Reaktionsmediums noch durch Anpassung der Reaktionstemperatur und -dauer eine zu identifizierende Verbindung außer **IVa** bzw. **IVb** erhalten werden. Im Feststoff oder in Lösungen in *n*-Hexan sind **IVa** und **IVb** unter Inertgas stabil und über Monate lagerfähig.

Die Benzyl- oder cyclohexylsubstituierten Monoamido-Monofulventitankomplexe **IVc-e** zeigen unter identischen Bedingungen keinerlei Anzeichen für eine Folgereaktion. Die Monoamidotitankomplexe **IV** können als Feststoffe unter Inertgas über Monate ohne Anzeichen von Folgereaktion oder Zersetzung gelagert werden.

3.5 Umsetzung von $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ mit sekundären Aminen

Nach erfolgreicher Reaktion von $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ (**1b**) mit sekundären Aminen zu den Titanamiden **IVa-e** wurde nachfolgend das Reaktionsverhalten von $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (**1c**) gegenüber sekundären Aminen untersucht.

Die Reaktionen wurden ebenfalls in *n*-Hexan bei Raumtemperatur in einer 1:1 Stöchiometrie durchgeführt. Dazu wurde das $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (**1c**) in *n*-Hexan suspendiert und das Amin direkt zum Reaktionsansatz gegeben. Ein sofortiger Farbwechsel von blau nach

dunkelrot belegt nochmals die hohe Reaktivität der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1** gegenüber H-aciden Verbindungen.^{36-38,40,59,61-63,66,68-71,111,162} Nach kurzer Reaktionszeit entstand eine gelbe Suspension aus der nach vollständiger Reaktion die erhaltenden Produkte in Form von gold-gelben Feststoffen in bis zu 98 % Ausbeute isoliert werden konnten. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3-25 zu sehen.

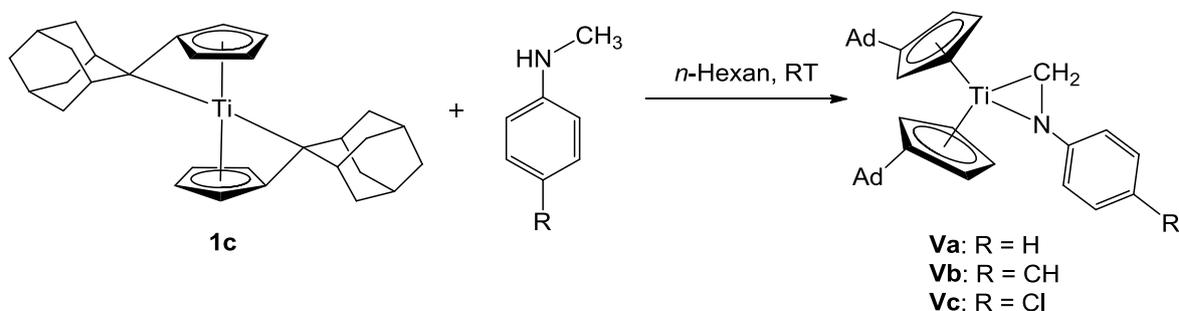


Abbildung 3-25: Reaktion des Bis(pentafulven)titan Komplexes **1c** mit sekundären Aminen zu den Titanaaziridinen **Va-c**.

Anders als bei **1b**, reagiert das $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (**1c**) mit den ausgewählten sekundären Aminen unter spontaner N–H- und C–H-Aktivierung zu den gezeigten Titanaaziridinen **V**. Diese doppelte Aktivierung eines sekundären Amins unter den gewählten Bedingungen ist bisher in der Literatur unbekannt und stellt somit eine vollkommen neuartige Synthese von Titanaaziridinen im Allgemeinen dar. Bemerkenswerterweise verläuft diese Reaktion bei Raumtemperatur und unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie, so wird auch bei Überschuss von Amin selektiv das entsprechende Titanaaziridin **V** gebildet.

Die 1:1 Reaktion von **1c** mit den Anilinderivaten wird durch massenspektroskopische Untersuchungen bestätigt. Von allen Titanaaziridinen **V** konnte ein M^+ -Signal detektiert werden. Die Ausbildung der Titanaaziridine **Va-c** kann eindeutig aus den NMR-Spektren der Verbindungen bewiesen werden. Die Protonenspektren der Verbindungen **Va**, **Vb** und **Vc** in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur sind in Abbildung 3-26 dargestellt.

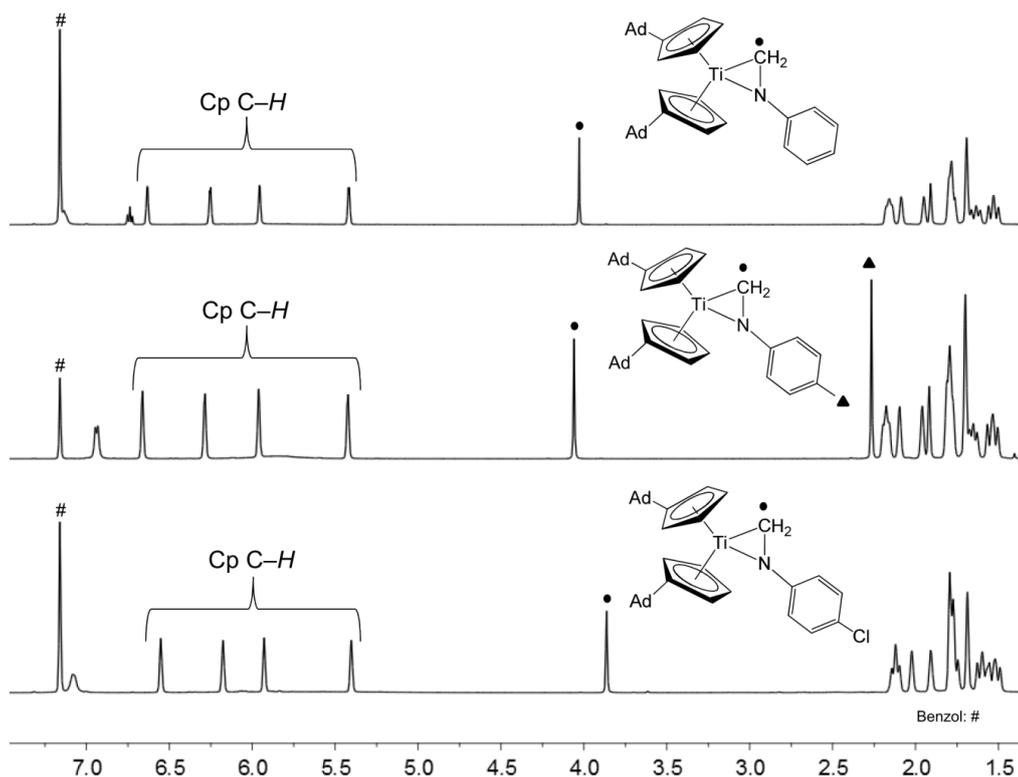


Abbildung 3-26: ^1H -NMR-Spektren der Titanaaziridine **Va-c** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **Va-c** zeigen im Hochfeldbereich die charakteristischen Signale der Adamantylsubstitution. Die Ausbildung einer Metalloceneinheit kann an den vier einzelnen Signalen der Cyclopentadienylprotonen zwischen 5.25 bis 6.75 ppm abgelesen werden. Ein ungleiches Ligandensystem, d.h. die Ausbildung eines Cyclopentadienylliganden und eines Fulvenliganden würde zu acht einzelnen Signalen führen (siehe Kapitel 3.4).^{38,62} Über $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Korrelationsspektren kann eine chemische Äquivalenz der Protonen beider Cp-Ringe bestätigt werden. Eine Protonierung der beiden exocyclischen Kohlenstoffatome kann anhand von $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren belegt werden. Das scharfe Singulett bei ca. 4 ppm kann über Integration, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und DEPT-135 Experimente als Methylengruppe identifiziert und einwandfrei zugeordnet werden. Auffällig ist, dass bei Raumtemperatur nicht alle Protonen der aromatischen Substitution des Liganden sichtbar sind. Die genaue Ursache für dieses Verhalten konnte bisher nicht gefunden werden. Es ist davon auszugehen, dass die Ausbildung des Titanaazapropanderivates **V** eine eingeschränkte Rotation des aromatischen Restes des Liganden verursacht, wodurch die Signale für die Protonen extrem verbreitert werden und somit bei Raumtemperatur nicht detektiert werden können. Dass dies ein temperaturabhängiges Phänomen ist, konnte durch Hoch- bzw. Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Wird die Temperatur herabgesetzt,

kann die Rotation des aromatischen Restes soweit eingeschränkt werden das alle C–H-Protonen für den Aromaten als einzelne Signale detektiert werden können. Die Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **Va-c** sind in Abbildung 3-27 dargestellt.

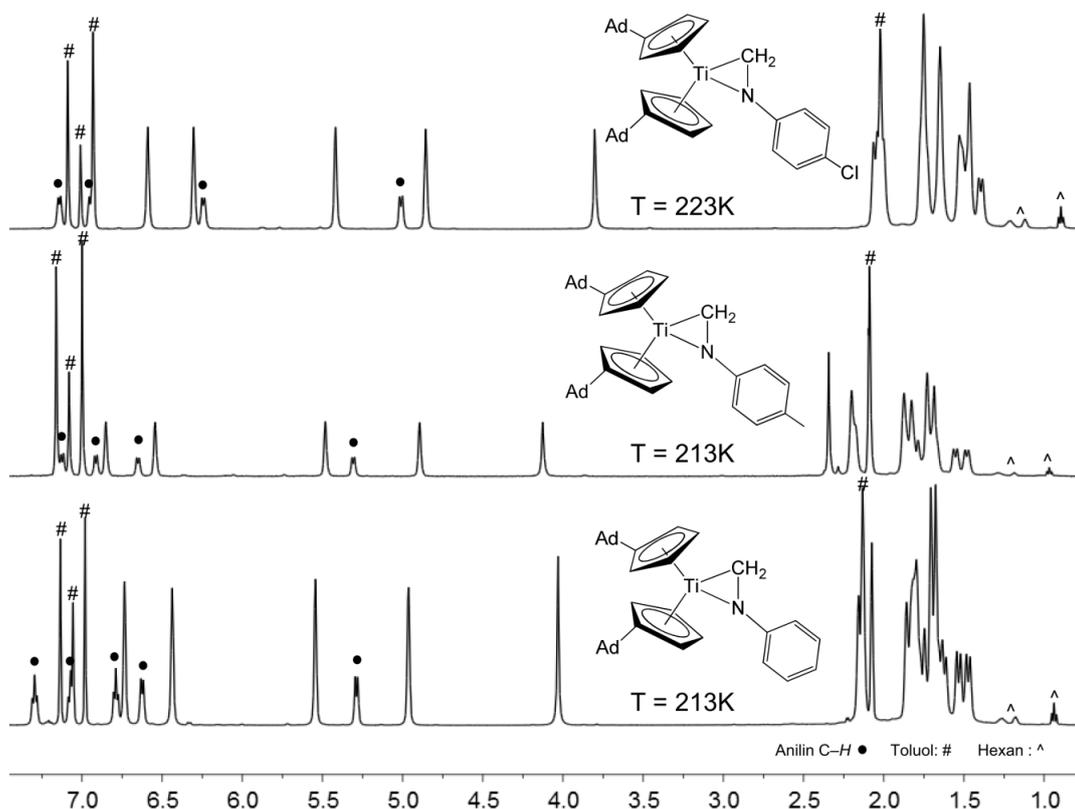


Abbildung 3-27: Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren der Titanaaziridine **Va-c** (500 MHz, Toluol- d_8).

An den drei NMR-Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die veränderte Temperatur nur Einfluss auf die Protonen des aromatischen Restes hat, die anderen Signale bleiben am Signalmuster bis auf eine minimale Änderung der chemischen Verschiebung unverändert. Durch die Signale der Restprotonen des Lösungsmittels sind teilweise C–H-Signale des Phenylliganden überlagert. Durch ^1H , ^{13}C -Korrelationsspektren können die überlagerten Protonen zweifelsfrei dem aromatischen Rest zugeordnet werden. Die ^{15}N -Verschiebung der Aziridine **V** liegt in Benzol zwischen 217 und 225 ppm und in Toluol zwischen 210 und 220 ppm und liegen damit zwischen den Bis(amido)titanokomplexen **II** und den Monoamidotitanokomplexen **IV**.

Für die Verbindung **Vb** wurde zusätzlich ein Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 3-28 dargestellt ist.

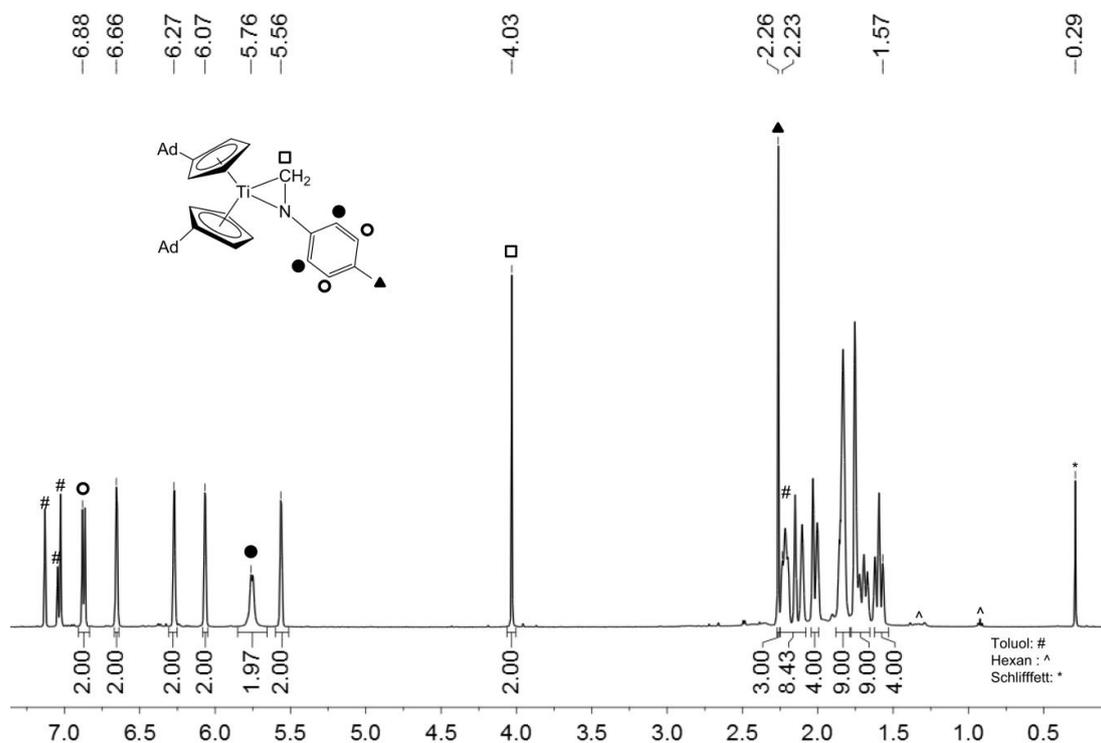


Abbildung 3-28: Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Vb** (Toluol- d_8 , 500 MHz, 353K).

Bei 353 K Messtemperatur zeigt sich das für die Struktur erwartete $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Im Hochfeld des Spektrums sind die Signale der Protonen des Adamantylliganden zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von 2.26 ppm ist die Methylgruppe des *p*-Tolylrestes zu beobachten. Die Protonen der C_{exo} -Kohlenstoffatome liegen innerhalb der Adamantylsignale, können aber anhand ihrer charakteristischen Kohlenstoffverschiebung aus C,H-Korrelationsspektren zugeordnet werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.03 ppm ist die Methylengruppe als scharfes Singulett zu identifizieren. Die vier C–H-Signale für die beiden Cyclopentadienylliganden sind bei 5.56, 6.07, 6.27 und 6.66 ppm zu erkennen. Die beiden Dubletts für die C–H-Protonen des Aromaten sind bei 353 K Messtemperatur bei einer chemischen Verschiebung von 5.76 und 6.88 ppm einwandfrei zu identifizieren. Das Signal für die vorderen C–H-Protonen des Aromaten, ist im Gegensatz zur Raumtemperaturmessung erst bei Hochtemperaturmessungen zu detektieren. Durch weitere Erhöhung der Messtemperatur zeigt **Vb** Anzeichen für eine Zersetzung, daher wurde für die anderen Titanaaziridine **Va** und **Vc** keine Hochtemperaturmessung durchgeführt.

Die erhaltenen und vorgestellten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Titanaaziridine **V** zeigen eindeutig, dass sich bei allen eingesetzten *N*-Methylanilinderivaten die Metallazacyclopropanderivate **Va-c** ausbilden und die Substitution in *p*-Position des Aromaten keinen Einfluss auf die Reaktion hat.

Zusätzlich zur aufwendigen NMR-Analytik der Titanaaziridine **V** wurde von **Vc** eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt. Geeignete Einkristalle konnten aus einem stark verdünnten Reaktionsansatz aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur von **Vc** ist in Abbildung 3-29 dargestellt.

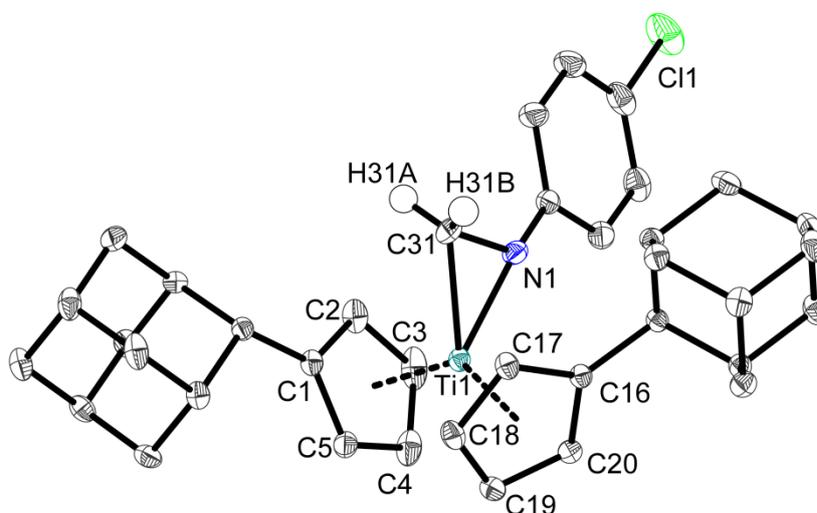


Abbildung 3-29. ORTEP-Darstellung von **Vc** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H31A und H31B) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9692(9), Ti1–C31 2.1322(11), Ti1–C1 2.4136(10), Ti1–C2 2.4215(11), Ti1–C3 2.3664(12), Ti1–C4 2.3188(12), Ti1–C5 2.3587(10), Ti1–C16 2.4444(10), Ti1–C17 2.3799(11), Ti1–C18 2.3623(11), Ti1–C19 2.4041(11), Ti1–C20 2.4098(10), N1–C31 1.4070(14), C31–H31A 0.953(16), C31–H31B 0.992(17), Ti1–Ct1 2.053, Ti1–Ct2 2.076, Ct1–Ti1–Ct2 135.6 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

Das Titanaaziridin **Vc** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Ti1–N1-Bindung ist mit 1.969 Å eine typische Einfachbindung, wie im Vergleich zu den bereits diskutierten Strukturen der Bis(amido)titan Komplexe **II** und **4** bzw. der Titan Komplexe **IV** zu erkennen ist.^{26,38,134-139} Die Ti1–C31-Bindung liegt mit 2.132 Å im erwarteten Bereich und wird durch literaturbekannte Verbindungen bestätigt.^{9,163-166} Die N1–C31-Bindung ist mit 1.407 Å deutlich aufgeweitet in Bezug auf die C–N-Abstände in freien Iminen (ca. 1.28 Å).¹⁰¹ Durch die Summe der Winkel um das Stickstoffatom wird die vorliegende Pyramidalisierung verdeutlicht, da die Winkelsumme

mit 347° merklich von 360° abweicht. Beide Wasserstoffatome an C31 wurden frei verfeinert. Tabelle 3-9 stellt wichtige Bindungslängen und -winkel des Titanaaziridins im Vergleich mit literaturbekannten Titanaaziridinen zusammen.^{56,89,91} Die Verbindungen **11a**, **11b**, **18** (Abbildung 3-30) und **Vc** sind die einzigen Vertreter von Cp₂-substituierten Titanaaziridinen die strukturell charakterisiert wurden.^{56,89,91} Andere kristallographisch untersuchte Titanaaziridine eignen sich aufgrund ihrer Substitution nicht für einen strukturellen Vergleich der Bindungslängen und -winkel.

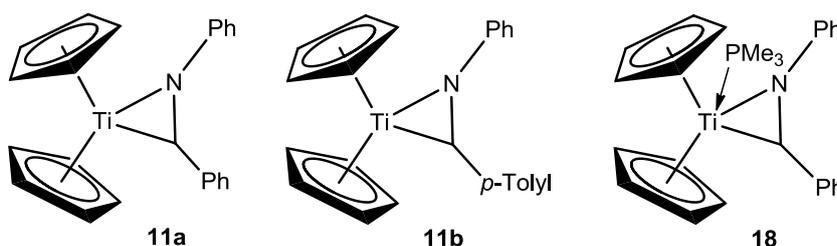


Abbildung 3-30: Zusammenstellung der strukturverwandten Titanaaziridine **11a**, **11b** und **18**.

Tabelle 3-9: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Metallaaziridine **11a**, **11b**, **18** und **Vc**, alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

| | Ti1–N1 | Ti1–C | N–C | Ti–Ct | C–Ti–N | Ct–Ti–Ct | Σ Winkel N |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------------|--------|----------|------------|
| Vc | 1.969 | 2.132 | 1.407 | 2.053/2.076 | 39.9 | 135.6 | 346.9 |
| 11b ⁸⁹ | 1.987 | 2.185 | 1.403 | 2.055/2.056 | 38.9 | 135.4 | 339.2 |
| 11a ⁹¹ | 2.010 | 2.161 | 1.393 | 2.052/2.056 | 38.8 | 134.7 | 337.0 |
| 18 ⁵⁶ | 1.992 | 2.302 | 1.381 | 2.085/2.119 | 36.6 | 128.3 | 359.9 |

Die Ti–N-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 1.969 und 2.01 Å, wobei **Vc** die kürzeste Bindung aufweist. Alle Bindungslängen entsprechen Ti–N-Einfachbindungen.^{38,62} Anhand der Bindungsunterschiede von **11a** und **11b** kann die Größenordnung von Packungseffekten abgelesen werden, da sich beide Verbindungen strukturell nur durch die Substitution des einen aromatischen Restes unterscheiden. Die Metall-Kohlenstoffbindungen liegen für **Vc**, **11b** und **11a** zwischen 2.132 und 2.185 Å und entsprechen den erwarteten Einfachbindungen.¹²⁷ Die Bindungslänge vom Metall zum Aziridinkohlenstoffatom in **18** liegt mit 2.301 Å deutlich oberhalb der drei Vergleichsstrukturen. Zusätzlich besitzt diese Verbindung mit 1.381 Å die kürzeste C–N-Bindung, womit eine C–N-Doppelbindung als Beschreibung der Bindungssituation besser geeignet ist als eine Einfachbindung.⁹¹ Die Summe der Winkel um das Stickstoffatom mit 359.9° unterstützt die sp²-Hybridisierung, womit eine η¹-Koordination des Imins wahrscheinlicher ist. Das Metallzentrum wird durch den Phosphan-Liganden koordinativ

abgesättigt. Dieser erwies sich als essentiell notwendig da **18** ohne Überschuss an Trimethylphosphan in Lösung nicht stabil ist.⁵⁶

Die Summe der Winkel um das Stickstoffatom der Verbindungen **11a**, **11b** und **Vc** weicht deutlich von 360° ab, womit die Pyramidalisierung des Stickstoffatoms bestätigt wird. Die Winkel C–Ti–N und Ct–Ti–Ct liegen in diesen drei Verbindungen ebenfalls sehr eng beieinander, zeigen jedoch gerade beim Ct–Ti–Ct-Winkel wiederum eine deutliche Abweichung zu Komplex **18**. Diese Abweichung ist durch die Koordination des zusätzlichen Phosphanliganden in **18** zu erklären. Die Adamantylsubstitution des Cyclopentadienylliganden in **Vc** hat auf diese Bindungsparameter keinen merklichen Einfluss, wie die sehr gute Übereinstimmung der Messdaten zeigt.

Die Metallaaziridine **Va-c** sind die ersten Vertreter einer vollkommen neuen Klasse an Titanaaziridinen, da das Aziridin-Kohlenstoffatom nur Protonen als Substituenten trägt. Eine Darstellung eines solchen Metallaaziridins über die Koordination des Imins ist in diesem Fall unmöglich, da ein *N*-Methylenanilin in monomerer Form nicht existiert.¹⁶⁷ Auch die *in situ* Generierung des *N*-Methylenanilins aus dem Trimer und anschließender Koordination an ein Metallocenfragment gelingt nicht.⁸⁹ Die Adamantylidensubstitution ist dabei essentiell notwendig wie die analoge Reaktion mit **1b** und *N*-Methylanilin und Derivaten zeigt. Durch diese kleinstmögliche Substitution des Aziridin-Kohlenstoffatoms ist für die gezeigten Titanaaziridine **V** eine hohe Reaktivität in Folgereaktionen zu erwarten, da keine Abstoßung zwischen Aziridin und Reaktionspartner auftreten kann. Die Insertionsreaktionen der Titanaaziridine **Va-c** werden im Folgenden ausführlicher behandelt.

3.6 Insertionsreaktionen in die Titanaaziridine

Nach erfolgreicher Synthese der Titanaaziridine **Va-c** wurde anschließend deren Reaktionsverhalten näher untersucht.

Die Folgereaktionen von Metallaaziridinen im Allgemeinen wurden bereits im Grundlagenteil (Kapitel 2) angesprochen. Die Metall-Kohlenstoffbindung der Aziridine ist prädestiniert für die Insertion von Mehrfachbindungssubstraten. Der schematische Reaktionsverlauf für die Insertion in die Titanaaziridine **V** ist in Abbildung 3-31 dargestellt.

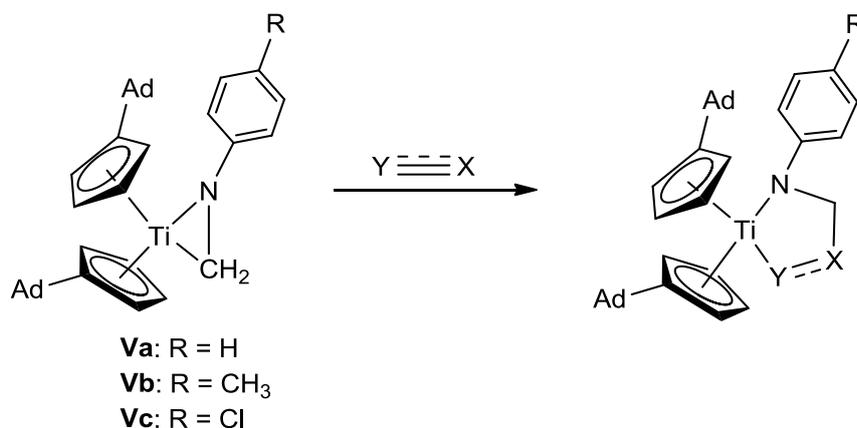


Abbildung 3-31: Allgemeines Reaktionsschema zur Insertion von Mehrfachbindungssubstraten in die Titanaaziridine **Va-c**

Dabei wird das elektronegravere Atom (in den meisten Fällen das Heteroatom) an das Titan gebunden, während das elektropositivere Atom eine Bindungsknüpfung mit dem Aziridin-Kohlenstoffatom eingeht. Je nach Substrat liegt zwischen den Atomen „X“ und „Y“ eine Einfach- oder Doppelbindung vor. Allerdings spielen bei der Regiochemie der Insertion nicht nur elektronische Faktoren eine Rolle, sondern auch der sterische Anspruch der Substrate.⁵²⁻⁵⁶

Aufgrund der extrem kleinen Substitution der Titanaaziridine **Va-c** ist von einer hohen Reaktivität auszugehen, da keine sperrigen Liganden eine Insertion verhindern können. Das Reaktionsverhalten der Titanaaziridine **Va-c** gegenüber Mehrfachbindungssubstraten wird im Folgenden näher betrachtet.

3.6.1 Insertionsreaktionen mit Nitrilen

Als erste Derivatisierung der Titanaaziridine **V** wurde die Insertion von Nitrilen getestet. Wie erwähnt sollte bei einer Insertion, dass Stickstoffatom des Nitrils an das Metall gebunden werden und eine neue C–C-Bindung zwischen dem Aziridin-Kohlenstoffatom und dem Nitril-Kohlenstoffatom geknüpft werden. Alle Titanaaziridine **Va-c** wurden mit Nitrilen umgesetzt um anhand dieser Beispielreaktion zu zeigen, dass alle drei Verbindungen gleichermaßen identische Folgereaktionen eingehen und die veränderte Substitution des Anilins keinen Einfluss auf die Reaktivität ausübt. Die Umsetzung der Metallaziridine **Va-c** mit Nitrilen ist in Abbildung 3-32 dargestellt.

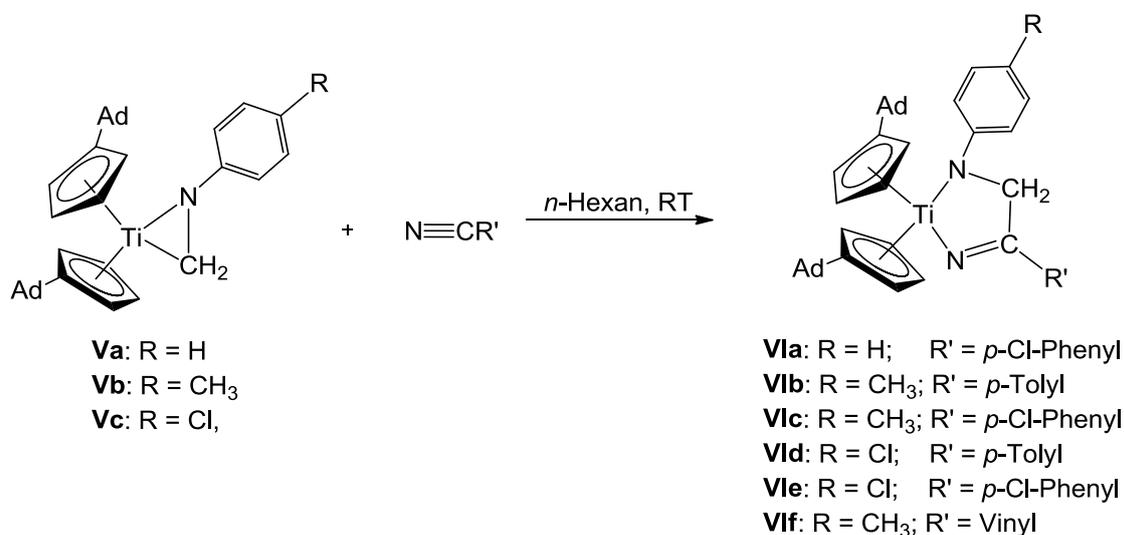


Abbildung 3-32: Reaktion der Titanaaziridine **V** mit Nitrilen zu den Titanacyclen **VI**.

Die Titanacyclen **V** wurden in *n*-Hexan suspendiert und in einer stöchiometrischen 1:1 Reaktion mit dem entsprechenden Nitril bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Vervollständigung der Reaktion und entsprechender Aufarbeitung, konnten die fünfgliedrigen Insertionsprodukte **Vla-f** in Form von roten Feststoffen in bis zu 91% Ausbeute erhalten werden. Neben der charakteristischen roten Farbe für die Insertionsprodukte, welche auf eine Titan(IV)-Verbindung hindeutet, konnte von allen Produkten in massenspektrometrischen Untersuchungen ein Molekülionenpeak detektiert werden, wodurch die erfolgreiche Insertionsreaktion bestätigt wird.

Zudem wurden die Diazatitanacyclopentene **VI** NMR-spektroskopisch analysiert und charakterisiert. Die Protonenspektren der Insertionsprodukte mit aromatisch substituierten Nitrilen **Vla-e** sind in Abbildung 3-33 zusammengestellt.

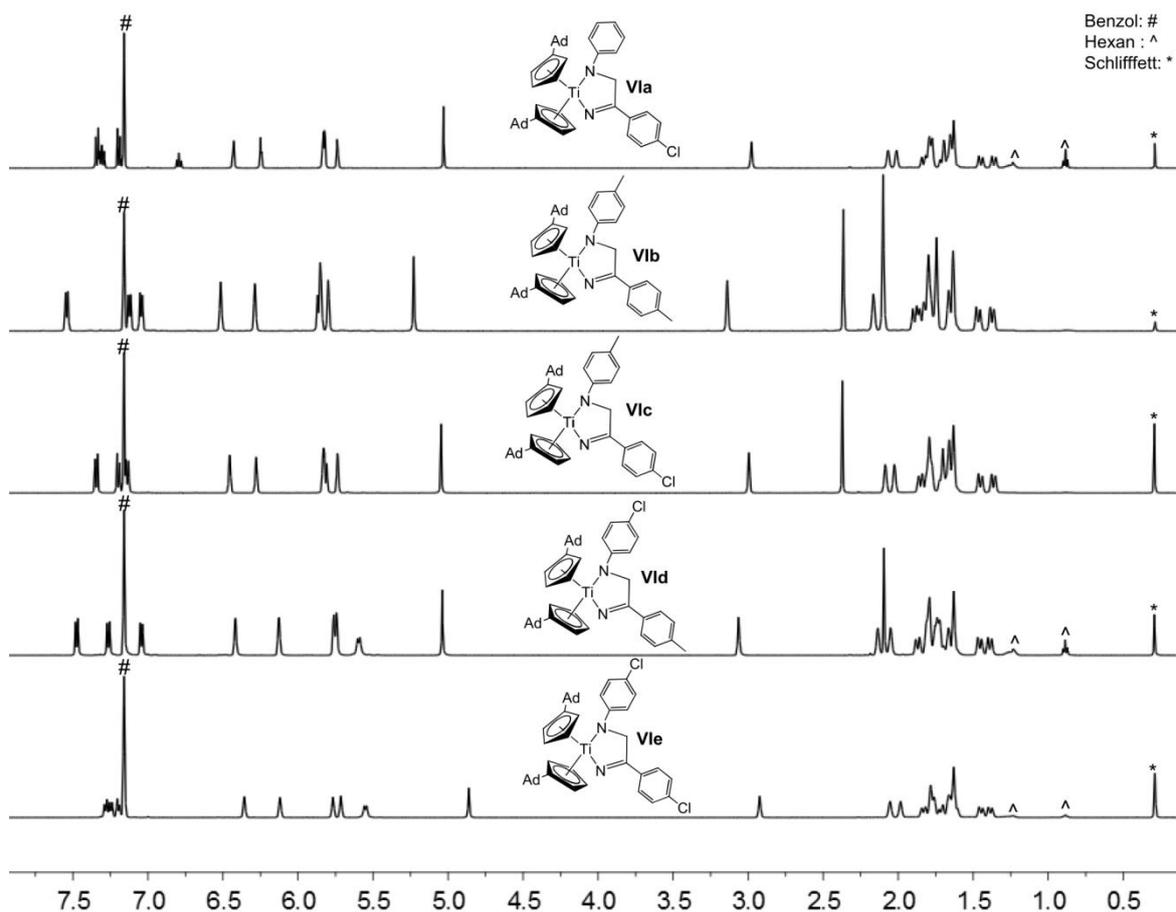


Abbildung 3-33: ^1H -NMR-Spektren der Titanacyclen **VIa-e** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Die Titanacyclen **VI** wurden bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 vermessen und zeigen im Gegensatz zu den Titanaaziridinen **Va-c** einen vollständigen Signalsatz. Dies deutet auf eine Ringerweiterung und ungehinderte Rotation der aromatischen Reste hin. Im Hochfeldbereich (1.4 – 2.1 ppm) des Spektrums sind die Signale für die Protonen des Adamantylidengruppen zu erkennen. Die Singulets für die Protonen der *p*-Tolylgruppe des insertierten Nitrils bei **VIb** und **VIc** fallen ebenfalls in diesen Bereich des Spektrums. Die Methylgruppe in *p*-Position des Amidoliganden bei **VIb** und **VIc** liegt bei ca. 2.4 ppm und kann gut detektiert werden. Die Protonen der exocyclischen Kohlenstoffatome sind bei einer chemischen Verschiebung von ca. 3 ppm deutlich zu identifizieren und können über ^1H , ^{13}C -Korrelationsspektren einwandfrei zugeordnet werden. In Bezug auf die Titanaaziridine **V** (Kapitel 3.5) werden die C_{exo} -Protonen über 1 ppm ins Tieffeld verschoben. Die Protonen der Methylengruppe des Fünfrings sind als scharfes Signal bei ca. 5 ppm zu erkennen und ebenfalls in Bezug auf die Edukte ca. 1 ppm ins Tieffeld verschoben. Im Bereich von 5 bis 6.5 ppm sind die vier einzelnen Signale für die Protonen der Cyclopentadienylliganden zu erkennen. Bedingt durch die unterschiedliche Substitution des Titans werden, wie bei den Titanaaziridinen **Va-c**, vier einzelne Signale für die vier Protonen eines Cp-Liganden erhalten. Die Cp-Liganden besitzen

untereinander dieselbe chemische Verschiebung, dieses kann über $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Korrelationsspektren eindeutig belegt werden. Die Signale für die Protonen in *o*-Position des Amidoliganden sind bei ca. 5.5 ppm zu finden, werden allerdings teilweise durch die Signale der Cp-Protonen überlagert. Des Weiteren sind im Tieffeld des Spektrums die Signale für die restlichen Protonen der Aromaten zu erkennen. Über $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -Korrelationsspektren lassen sich die chemischen Verschiebungen für beide Stickstoffatome auswerten. Durch die Kopplung der Methylengruppe des Fünfringes mit beiden Stickstoffatomen, wird die C–C-Bindungsknüpfung zusätzlich bewiesen. In Tabelle 3-10 sind die ^{15}N -Verschiebungen der Komplexe **VI** zusammengestellt.

Tabelle 3-10: Zusammenstellung der ^{15}N -NMR Verschiebungen der Titanacyclen **VI** (C_6D_6 , 51 MHz, RT, ppm).

| | Vla | Vlb | Vlc | Vld | Vle | Vlf |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $N\text{-CH}_2$ | 144.2 | 145.5 | 146.5 | 139.6 | 140.1 | 147.1 |
| $N\text{=C}$ | 161.1 | 161.2 | 160.3 | 163.0 | 162.1 | 173.9 |

Die ^{15}N -Verschiebungen für das Stickstoffatom des eingesetzten Anilins ($N\text{-CH}_2$) liegen zwischen 139.6 und 147.1 ppm. Die *p*-Chlorsubstitution zeigt bei **Vld** bzw. **Vle** die niedrigsten Werte ($\delta = 139.6$ bei **Vld** bzw. $\delta = 140.1$ bei **Vle** ppm) für die chemische Verschiebung, während die Methylsubstitution die Werte ins Tieffeld (verschiebt). Insgesamt betrachtet sind die Unterschiede der ^{15}N -chemischen Verschiebung von $N\text{-CH}_2$ untereinander mit insgesamt 7.5 ppm jedoch gering. Das Stickstoffatom des insertierten Nitrils ($N\text{=C}$) kann bei einer chemischen Verschiebung von 160.3 bis 173.9 ppm detektiert werden, wobei **Vlf** bedingt durch seine stark abweichende Substitution hierbei die größte Tieffeldverschiebung zeigt. Ein merklicher Einfluss der unterschiedlichen Substitution auf die chemische Verschiebung von $N\text{=C}$ ist nicht zu erkennen und wäre aufgrund der sehr geringen Abweichung der Werte untereinander ($\delta = 13.6$ ppm) auch vernachlässigbar. Die chemische Verschiebung des Stickstoffatoms des eingesetzten Anilins ($N\text{-CH}_2$) der Titanadiazacyclen **VI** liegt mit durchschnittlich 144 ppm deutlich unterhalb der Titanaaziridine **V** (ca. 222 ppm) und der Bis(amido)titan Komplexe **II** (ca. 210 ppm) und ist damit rund 60 ppm ins Hochfeld verschoben.

Zusätzlich zur umfangreichen NMR-Analytik der Titanacyclen **VI** wurde von einigen Verbindungen auch eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abbildung 3-34 bis Abbildung 3-36 zu sehen. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3-11 zusammengestellt.

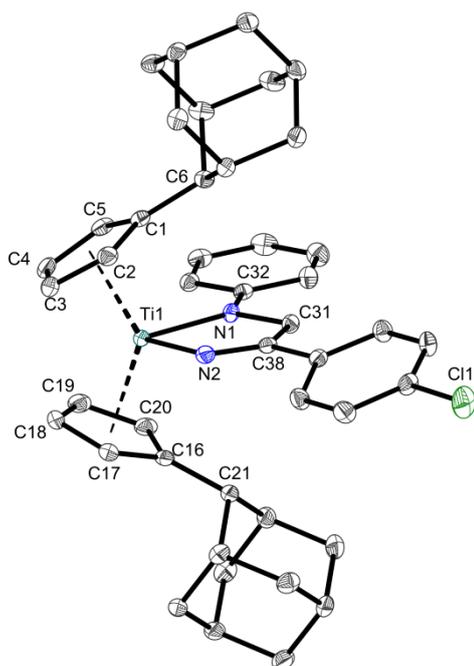


Abbildung 3-34: ORTEP-Darstellung von **VIa** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0895(12), Ti1–N2 1.9412(12), Ti1–C1 2.4909(14), Ti1–C2 2.4303(15), Ti1–C3 2.3638(15), Ti1–C4 2.3760(14), Ti1–C5 2.4290(14), Ti1–C16 2.4877(14), Ti1–C17 2.4220(14), Ti1–C18 2.3767(15), Ti1–C19 2.3598(15), Ti1–C20 2.4237(15), C1–C6 1.5064(19), C16–C21 1.5096(19), N1–C31 1.4603(17), N1–C32 1.3733(18), N2–C38 1.2716(18), C31–C38 1.510(2), N2–Ti1–N1 79.64(5), C31–N1–Ti1 113.56(9), C32–N1–Ti1 130.96(9), C38–N2–Ti1 120.13(10), Ti1–Ct1 2.098, Ti1–Ct2 2.094, Ct1–Ti1–Ct2 133.4 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

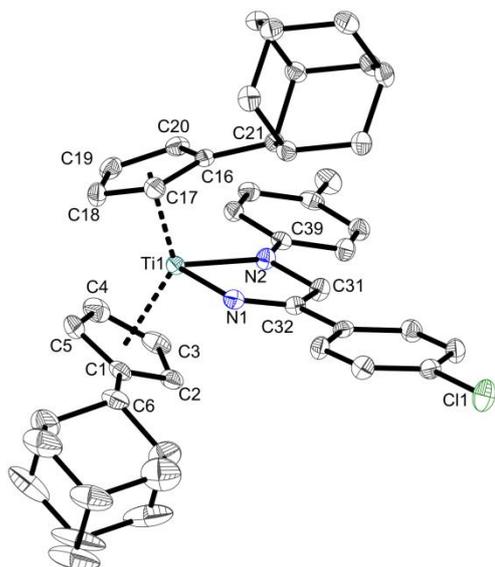


Abbildung 3-35: ORTEP-Darstellung von **VIc** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9502(16), Ti1–N2 2.0779(16), Ti1–C1 2.449(2), Ti1–C2 2.400(2), Ti1–C3 2.383(2), Ti1–C4 2.383(2), Ti1–C5 2.412(2), Ti1–C16 2.4865(19), Ti1–C17 2.431(2), Ti1–C18 2.375(2), Ti1–C19 2.372(2), Ti1–C20 2.429(2), C1–C6 1.515(3), C16–C21 1.508(3), N1–C32 1.270(2), N2–C31 1.456(2), N2–C39 1.381(2), C31–C32 1.506(3), N1–Ti1–N2 79.90(6), C32–N1–Ti1 119.23(13), C39–N2–Ti1 131.34(12), C31–N2–Ti1 113.17(12), Ti1–Ct1 2.085, Ti1–Ct2 2.099, Ct1–Ti1–Ct2 135.0 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

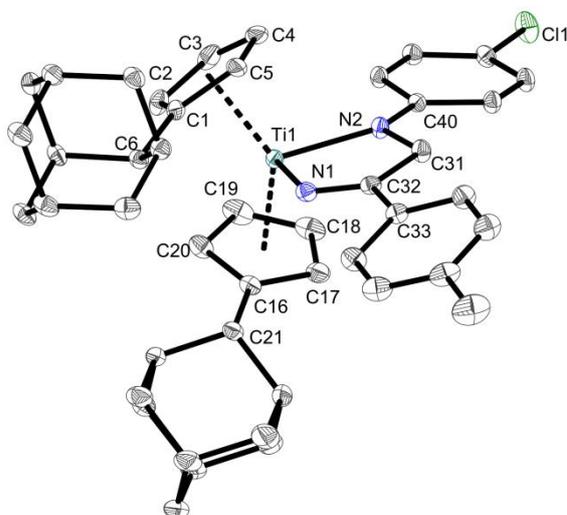


Abbildung 3-36: ORTEP-Darstellung von **VIId** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9463(8), Ti1–N2 2.0805(8), Ti1–C1 2.4173(9), Ti1–C2 2.4341(10), Ti1–C3 2.4075(10), Ti1–C4 2.3914(10), Ti1–C5 2.3852(10), Ti1–C16 2.4583(9), Ti1–C17 2.4392(10), Ti1–C18 2.4115(11), Ti1–C19 2.3661(11), Ti1–C20 2.3833(10), C1–C6 1.5151(12), C16–C21 1.5109(13), N1–C32 1.2733(12), N2–C31 1.4545(12), C31–C32 1.5149(12), N1–Ti1–N2 78.88(3), C32–N1–Ti1 120.99(6), C40–N2–Ti1 126.79(6), Ti1–Ct1 2.085, Ti1–Ct2 2.090, Ct1–Ti1–Ct2 133.3 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

Tabelle 3-11: Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Vla**, **Vlc** und **Vld**; alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

| | Ti–N _A | Ti–N _N | Ti–Ct | C _A –C _N | N _N –C _N | Ct–Ti–Ct | N–Ti–N |
|------------|-------------------|-------------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|--------|
| Vla | 2.089 | 1.941 | 2.098/2.094 | 1.510 | 1.272 | 133.4 | 79.6 |
| Vlc | 2.079 | 1.950 | 2.099/2.085 | 1.506 | 1.269 | 135.0 | 79.9 |
| Vld | 2.081 | 1.946 | 2.085/2.090 | 1.515 | 1.273 | 133.3 | 78.9 |

Die oben gezeigten Titanacyclen sind die ersten strukturell untersuchten Vertreter von titanocenhaltigen Diazametallacyclopent-2-enen. *Rothwell* konnte durch Austauschreaktionen an Titanaazacyclopentanen ebenfalls Diazatitanacyclopent-2-ene synthetisieren und strukturell charakterisieren, aufgrund der unterschiedlichen Substitution ist ein detaillierter Vergleich der Strukturparameter nicht sinnvoll.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰

Durch ihre hohe strukturelle Ähnlichkeit zeigen die Titanacyclen **Vla**, **Vlc** und **Vld** untereinander keinerlei nennenswerte Abweichungen. Dies belegt zum wiederholten Mal, dass die Substitution in *p*-Position des Anilins keinen Einfluss auf die Ausbildung des Titanaaziridins und auf Folgereaktionen hat. Die Veränderung der Substitution kann stattdessen genutzt werden um die Löslichkeit der Verbindungen zu beeinflussen und so eine Kristallisation und Züchtung von Einkristallen zu erleichtern.

Die Ti–N-Bindung von **Vla**, **Vlc** und **Vld** für die Bindung des Metalls zum Stickstoffatom des Amidoliganden liegt zwischen 2.079 und 2.089 Å und belegt die erwartete Einfachbindung.^{136,137,171} Die Bindung vom Metall zum Stickstoffatom des insertierten Nitrils ist mit ca. 1.946 Å etwas kürzer aber in guter Übereinstimmung mit Ti–N-Einfachbindungen.^{136,137,171} Dabei ist auffällig, dass diese beiden Bindungen eine gewisse Abhängigkeit voneinander zeigen. Die längste Bindung vom Metall zum Stickstoffatom des Amidoliganden, resultiert in der kürzesten Bindung vom Metall zum insertierten Nitril und andersherum. Dies deutet auf eine gewisse Flexibilität dieser beiden Bindungen hin. Die Abstände zwischen Metall und Cyclopentadienylligand liegen zwischen 2.085 und 2.099 Å, wobei beide Extremwerte in einer Verbindung auftreten und die strukturelle Gleichheit der Verbindungen nochmals bestätigt. Die neu geknüpfte C–C-Bindung zeigt mit ca. 1.51 Å eine typische C_{sp³}–C_{sp²}-Einfachbindungslänge, während die C=N-Bindung mit ca. 1.27 Å, wie erwartet eine Doppelbindung darstellt.¹⁰¹ Das Metall ist allen Verbindungen verzerrt tetraedrisch umgeben, dies wird durch die Ct–Ti–Ct-Winkel mit ca. 134° und N–Ti–N-Winkel mit durchschnittlich 79.5° verdeutlicht.¹²⁷ Der Ct–Ti–Ct-Winkel ist dabei in guter Übereinstimmung mit den zuvor erwähnten Bis(amido)titanokomplexen **II** und **4**, während der N–Ti–N-Winkel etwa 15° verkleinert ist, was auf die Ausbildung des Diazatitanacyclopentenliganden zurückzuführen ist.

Wie in Abbildung 3-32 gezeigt, wurde das Titanaaziridin **Vb** ebenfalls mit Acrylnitril umgesetzt. Acrylnitril wurde als bifunktionales Reagenz eingesetzt um die Reaktivität der Metallaazacyclopropanderivate **V** weiter zu untersuchen. Bei einer Insertionsreaktion mit Acrylnitril kann die Reaktion zum 2,5-Diazatitanacyclopenten oder zum Titanaazacyclopentan erfolgen, wobei im letzteren Fall die Cyanofunktion erhalten bleibt. Diese Reaktion kann also als Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten für eine Nitril- oder Alkeninsertion dienen. Wie Abbildung 3-32 zeigt bildet sich bei der Umsetzung ausschließlich das 2,5-Diazatitanacyclopentenderivat **Vlf**. Zum Beweis der Synthese des Diazatitanacyclopentens **Vlf** ist das Protonenspektrum der Verbindung in Abbildung 3-37 dargestellt.

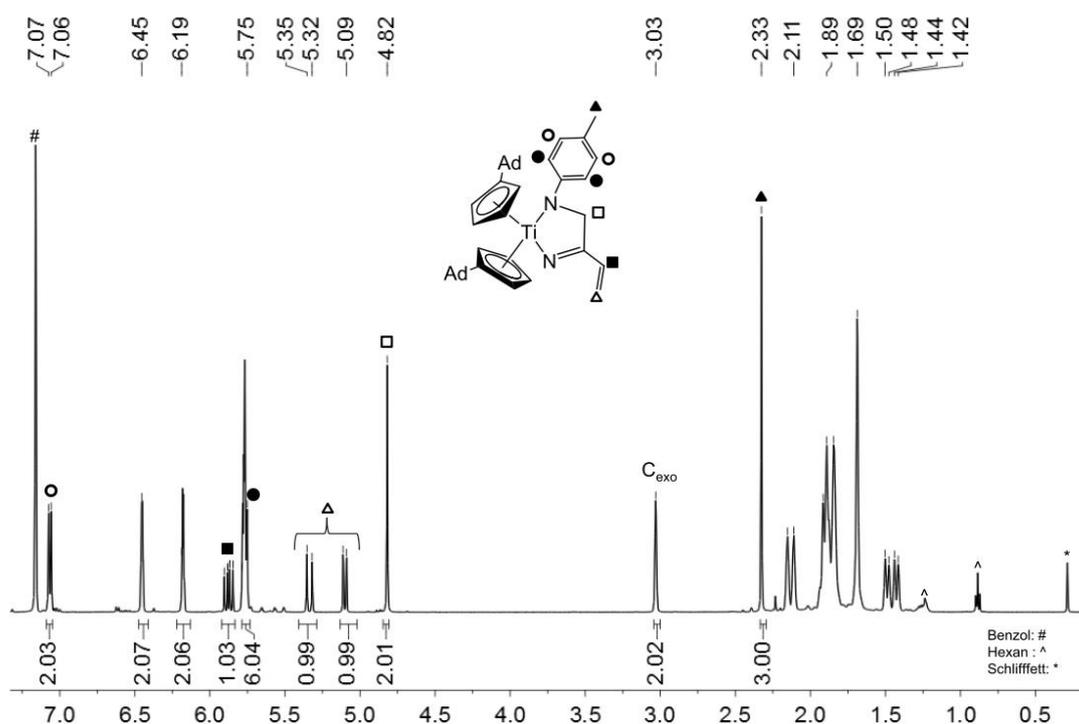


Abbildung 3-37: ^1H -NMR-Spektrum von **Vlf** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Im Hochfeld des Spektrums sind die Signale für die Protonen der Adamantyl-Substitution und der Methylgruppe des Aromaten zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.03 ppm sind die C_{exo} -Protonen zu identifizieren. Das scharfe Singulett für die Methylengruppe des Fünfringes ist bei 4.82 ppm zu erkennen. Im Tieffeld des Spektrums können die Signale für die Cp-Liganden sowie die Signale für die Protonen des aromatischen Liganden detektiert werden, wobei diese teilweise überlagern. Insgesamt zeigt das Spektrum, wie erwartet hohe Übereinstimmung mit den zuvor betrachteten 2,5-Diazatitanacyclopenten **VI**, was zudem durch die ^{15}N -Verschiebungen aus Tabelle 3-10 hervorgeht. Die beiden Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 5.09 und

5.34 ppm sowie das Dublett vom Dublett bei etwa 5.88 ppm zeigen deutlich, dass die Vinylgruppe nach der Insertion in das Titanaaziridin **Vb** erhalten bleibt. Es kann also anhand dieser Reaktion gezeigt werden, dass die Metallacyclopropanderivate **V** bevorzugt mit der Nitrilfunktion reagieren.

Allerdings können im Protonenspektrum von **Vif** zusätzliche Signale detektiert werden, die weder zur gezeigten Verbindung gehören, noch als Verunreinigungen identifiziert werden können. Besonders deutlich werden diese zusätzlichen Signale bei ca. 5.6 ppm. Wird dieselbe NMR-Probe zu einem späteren Zeitpunkt ein weiteres Mal vermessen, nimmt die Intensität der Signale zu. Es kann angenommen werden, dass das 2,5-Diazatitanacyclopenten **Vif** sich in Lösung umwandelt. Dieses Verhalten konnte auch *Rothwell* bei den von ihm dargestellten 2,5-Diazatitanacyclopent-2-enderivaten beobachten, die über Tage in Lösung zu 2,5-Diazatitanacyclopent-3-enen umlagern.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Während dieser Imin-Enamin-Tautomerie, wird ein Proton auf das Stickstoffatom des insertierten Nitrils übertragen, wodurch es gleichzeitig zu einer Verschiebung der Doppelbindung kommt (Abbildung 3-38).

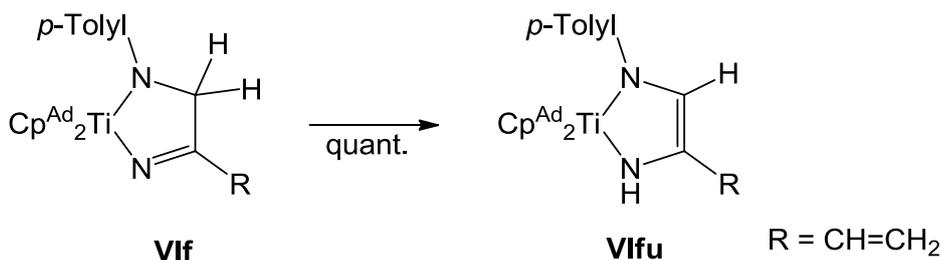


Abbildung 3-38: Imin-Enamin-Tautomerie von **Vif** in polaren Lösungsmitteln.

Die Umlagerung von **Vif** zum 2,5-Diazatitanacyclopent-3-enderivat **Vifu** ist nach ca. 21 Tagen abgeschlossen. Das Protonenspektrum von **Vif** nach 21 Tagen ist in Abbildung 3-39 zusammen mit dem Startspektrum abgebildet.

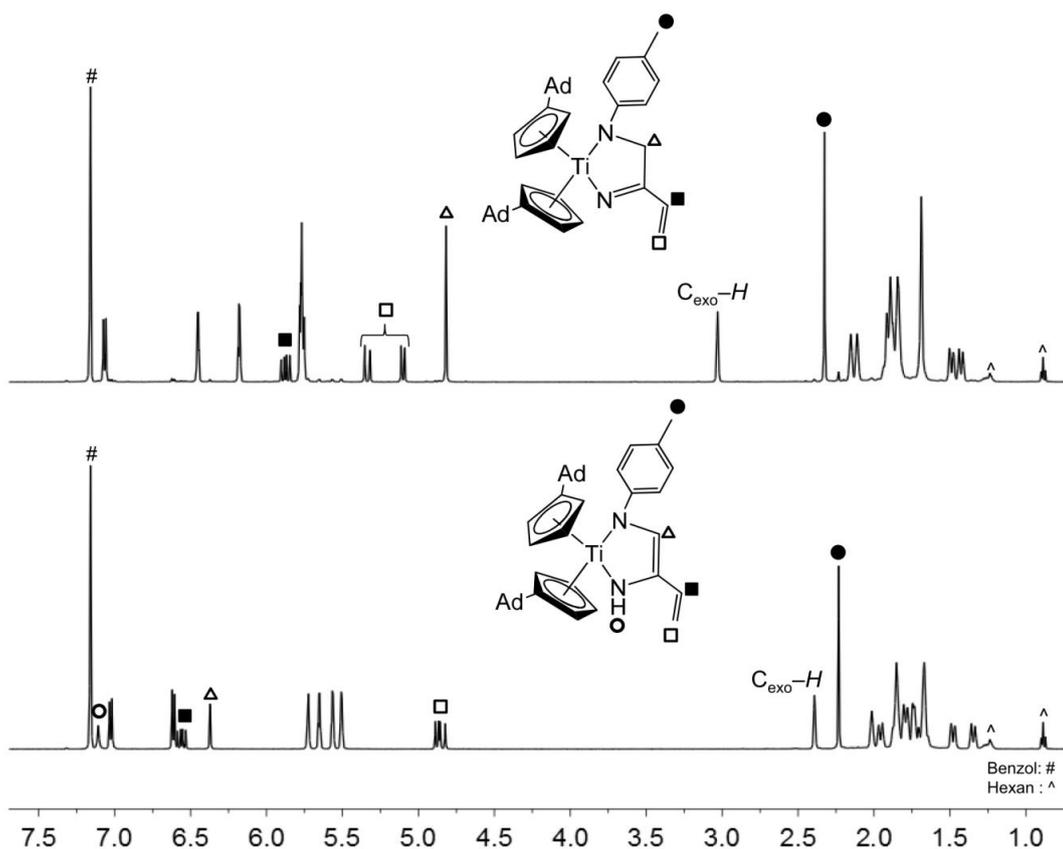


Abbildung 3-39: ^1H -NMR-Spektren von **Vif** (oben) und von **Vifu** (unten) (500 MHz, C_6D_6 , RT).

Während die Signale im Hochfeld des Spektrums näher zusammenrücken, ist besonders zu beachten, dass die Methylengruppe des Fünfringes bei 4.82 ppm vollständig abgebaut worden ist und nun als Singulett bei 6.37 ppm erscheint. Bei einer chemischen Verschiebung von 7.11 ppm wird das Singulett der N–H-Funktion detektiert, welches über ^1H , ^{15}N -Korrelationspektren einwandfrei identifiziert werden kann. Die beiden Dubletts des Amidoliganden sind im Tieffeld des Spektrums ebenfalls gut zu erkennen, wobei die *m*-Protonen deutlich ins tiefere Feld verschoben werden. Die Vinylgruppe bleibt bei dieser Umwandlung erhalten, wobei das Dublett vom Dublett des einzelnen Protons etwas ins Tieffeld verschoben wird. Die Protonen des Cp-Liganden können bei einer chemischen Verschiebung von 5.5 bis 6.0 ppm als vier einzelne Signale beobachtet werden. Diese sind im Vergleich zur Startverbindung ebenfalls deutlich weniger separiert.

Insgesamt betrachtet verläuft die Umlagerung der Verbindung **Vif** sehr selektiv und ohne sichtbare Zersetzung oder andere Nebenreaktionen. Dies war Anlass auch die Insertionsprodukte der aromatischen Nitrile auf eine mögliche Umlagerung hin zu untersuchen. Auch hierbei konnte die Umlagerung zum 2,5-Diazatitanacyclopent-3-enderivat exemplarisch am Beispiel von **Vld** beobachtet werden. Die Verbindung benötigt

allerdings drei Monate bis die Umlagerung in Benzol vollständig abgelaufen ist. Das Protonenspektrum von **VId** vor und nach der Umlagerung ist in Abbildung 3-40 dargestellt.

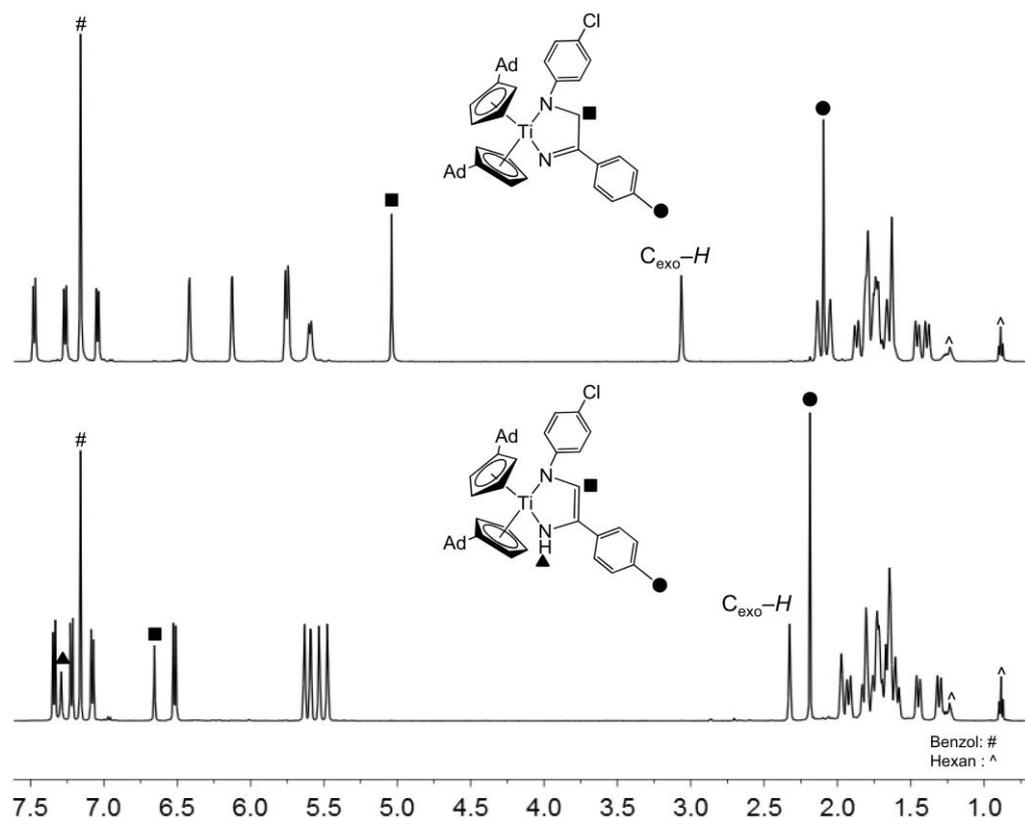


Abbildung 3-40: ^1H -NMR-Spektren von **VId** vor und nach der Umlagerung (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Bei der Betrachtung des Protonenspektrums im Vergleich zum Pent-2-enderivat fällt ebenfalls eine Stauchung der Signale ins Hoch- bzw. Tieffeld auf. Die Methylengruppe ist vollständig zur Methingruppe umgewandelt worden und kann bei einer chemischen Verschiebung von ca. 6.65 ppm als Singulett beobachtet werden. Die Umwandlung der Methylengruppe zur Methingruppe kann anhand von ^1H , ^{13}C -Korrelationspektren sowie DEPT-135-Messungen gut verfolgt werden. Die N–H-Funktion kann als Singulett bei ca. 7.3 ppm detektiert und über Korrelationspektren einwandfrei zugeordnet werden. Zusätzlich zu erwähnen ist, dass auch diese Umlagerung extrem selektiv abläuft, was durch die Reinheit des Spektrums bestätigt wird. Keinerlei Anzeichen für eine Zersetzung oder abweichende Folgereaktion können über den Zeitraum von drei Monaten in Lösung beobachtet werden.

Diese Umlagerung läuft in *n*-Hexan nicht, bzw. nur extrem langsam ab. Dies kann durch die oben vorgestellten Molekülstrukturen, die aus *n*-Hexan erhalten werden konnten, bestätigt werden. Eine Beschleunigung der Umlagerung bzw. eine direkte Synthese der 2,5-Diazatitanacyclopent-3-ene kann durch Zugabe von polaren Lösungsmitteln wie

Tetrahydrofuran (THF) erfolgen. Wird das Titanaaziridin **Vb** mit Acrylnitril in THF für 16 h bei Raumtemperatur umgesetzt, wird direkt das Pent-3-enderivat erhalten. Demzufolge kann durch die Wahl des Lösungsmittels die Ausbildung des Produktes beeinflusst werden.

3.6.2 Insertionsreaktionen mit Carbonylverbindungen

Neben den bereits erwähnten Insertionsreaktionen von Nitrilen wurden auch Carbonylverbindungen mit den Titanaaziridinen **V** umgesetzt. Die Insertion der C=O-Funktion in die Metall-Kohlenstoffbindung der Titanaaziridine **V** führt zu den entsprechend substituierten Titanaoxazolidinen **VII**. Die Reaktionsskizze der durchgeführten Reaktionen ist in Abbildung 3-41 gezeigt.

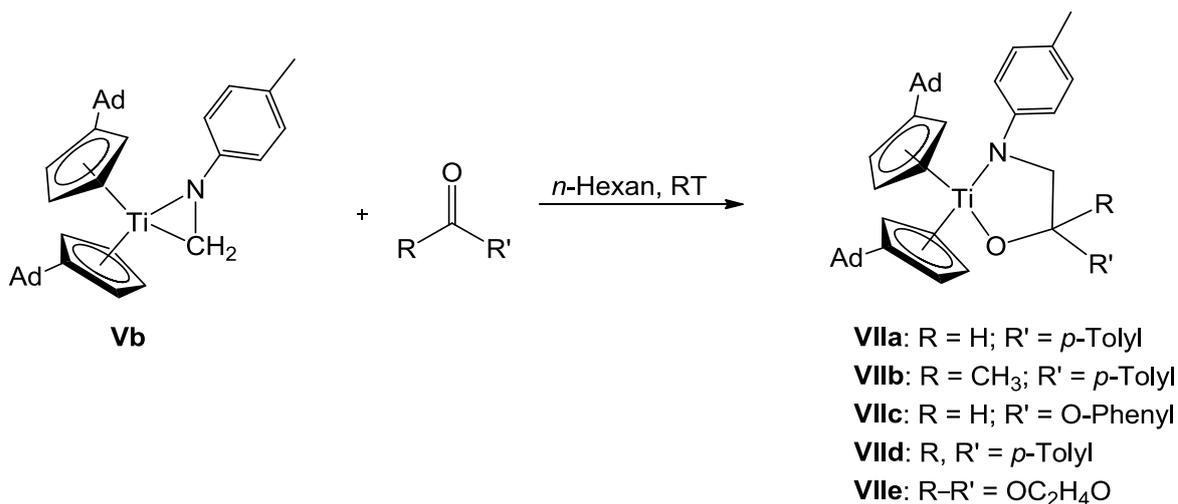


Abbildung 3-41: Reaktion der Titanaaziridine **Va-c** mit Carbonylverbindungen.

Alle Insertionsreaktionen wurden in *n*-Hexan bei Raumtemperatur in einer 1:1 Stöchiometrie durchgeführt. Dazu wurde das entsprechende Titanaaziridin **V** in *n*-Hexan suspendiert und die Carbonylverbindung direkt zur Reaktionssuspension zugegeben. Eine sofortige Farbänderung der Reaktionssuspension deutet auf eine schnelle Reaktion hin. Nach Vervollständigung der Reaktion, konnten die Insertionsprodukte in Form der hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoffe **VIIa-e** erhalten werden.

Die erfolgreiche Insertion der Carbonylverbindungen in das Titanaaziridin wird durch massenspektrometrische Untersuchungen belegt. Von allen Titanaoxazolidinen **VII** konnte ein Molekülionensignal detektiert werden.

Zur weiteren Analyse der Titanaoxazolidine **VII** wurden auch Kernresonanzspektren aller Verbindungen aufgenommen. Die Protonenspektren von **VIIa-d** sind in Abbildung 3-42 zusammengestellt.

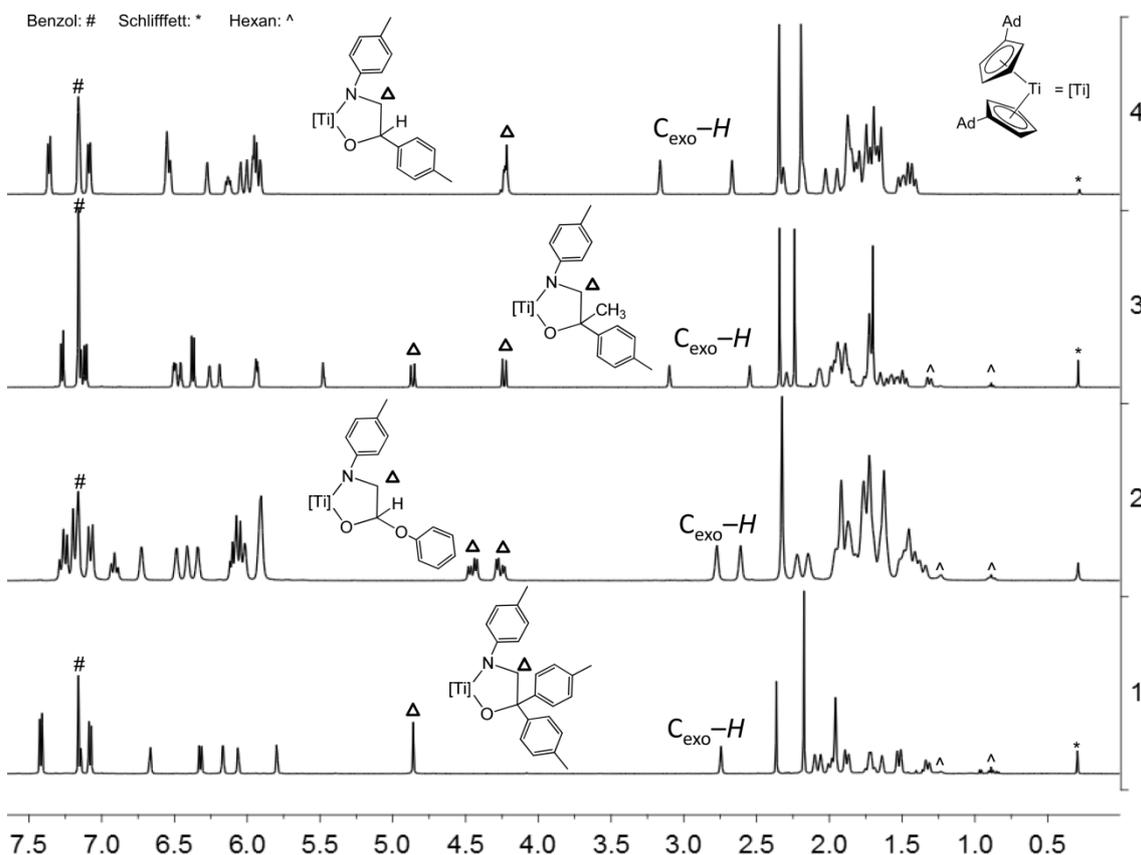


Abbildung 3-42: ^1H -NMR-Spektren der Titanaoxazolidine **VIIa-d** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Alle NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 . Neben den charakteristischen Signalen für die jeweilige Substitution unterscheiden sich die Spektren von **VIIa-c** (Spektren „2 bis 4“) von dem Protonenspektrum von **VII d** (Spektrum „1“) durch die Aufspaltung der Methylengruppe des neu gebildeten Fünfringes sowie durch die einzelnen acht Signale für die Protonen der Cyclopentadienylliganden. Die Verbindungen **VIIa-c** besitzen durch die neu geknüpfte C–C-Bindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, wodurch die Protonen der benachbarten Methylengruppe diastereotop zueinander sind. Diese Diastereotopizität verursacht die mehr oder minder ausgeprägte Aufspaltung der beiden Protonen. Zusätzlich zeigen diese Verbindungen verschiedene Signale für die Protonen der beiden Cyclopentadienylliganden und der beiden C_{exo} -Protonen, wodurch diese als einzelne Signale detektiert werden können. Es kann zudem angenommen werden, dass auch die

restlichen Protonen der beiden Adamantylliganden unterschiedliche chemische Verschiebungen besitzen, aufgrund der Komplexität dieser Signale kann dies jedoch nicht einwandfrei belegt werden. Neben diesen erwähnten Anomalien zeigen die Protonenspektren der Titanaoxazolidine **VIIa-d** keinerlei Besonderheiten. Im Hochfeldbereich des Spektrums können die Signale für die Protonen der Adamantylsubstitution sowie die Protonen der *p*-Tolyl-Gruppen detektiert werden. Die Methylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoff von **VIIb** kann bei ca. 1.6 ppm als Singulett beobachtet werden. In allen Spektren kann die Methylgruppe des Amidoliganden als Signal bei ca. 2.25 ppm detektiert werden. Direkt im Anschluss an dieses Signal sind die Protonen des exocyclischen Kohlenstoffatoms, als einfaches oder doppeltes Singulett zu beobachten. Die Zuordnung des Signals für das Proton des C_{exo} kann bei allen Spektren durch ¹H,¹³C-Korrelationsspektren anhand der charakteristischen Verschiebung des C_{exo}-Atoms erfolgen. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.0 bis 5.0 ppm ist die Methylengruppe des neugebildeten Fünfringes zu finden und wie bereits erwähnt spaltet diese bei **VIIa-c** unterschiedlich stark auf. Im Tieffeldbereich des Spektrums können die Protonen der Cyclopentadienylliganden sowie die aromatischen Protonen der jeweiligen Liganden detektiert werden. In den Spektren von **VIIa** und **VIIc** kann das einzelne Proton des asymmetrischen Kohlenstoffatoms bei 6.0 bzw. 7.0 ppm als Triplett identifiziert werden. Die Zuordnung der jeweiligen Protonen erfolgte hierbei über ¹H,¹³C-Korrelationsspektren. Neben den ¹H- und ¹³C-NMR-Analysen wurden für die Titanacyklen **VII** ¹⁵N-NMR-Untersuchungen unternommen. Die Werte sind in Tabelle 3-12 zusammengestellt.

Tabelle 3-12: Zusammenstellung der ¹⁵N-NMR Verschiebung der Titanaoxazolidine **VII** (C₆D₆, 51 MHz, RT, ppm).

| | VIIa | VIIb | VIIc | VIIId | VIIe |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| ¹⁵ N | 171.5 | 209.4 | 183.5 | 178.5 | 186.7 |

Bei den ¹⁵N-Verschiebungen der Titanaoxazolidine fällt besonders Verbindung **VIIb** mit einem stark abweichenden Wert auf. Bedingt durch die strukturelle Ähnlichkeit mit **VIIa** und **VIIId** sollte die ¹⁵N-Verschiebung im Bereich um etwa 175 ppm zu erwarten sein. Stattdessen weicht die chemische Verschiebung um ca. 30 ppm von diesen Werten ab. Der Grund für die starke Tieffeldverschiebung von **VIIb** konnte im Laufe dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Da diese Verbindung allerdings eine Sonderstellung einnimmt, ist schon durch die grüne Farbe des Feststoffes rein optisch auszumachen. Die anderen Titanaoxazolidine **VIIa** und **VIIc-e** besitzen die für Titan(IV)-Verbindungen typische rote

Farbe, welche in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Diazatitanacyclopentenen **VI** ist.

Zusätzlich zur NMR-Analytik aller Verbindungen wurde von **VIIa**, **VIIc** und **VIIId** eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt. Die Molekülstrukturen der Verbindungen und eine Tabelle (Tabelle 3-13) mit charakteristischen Bindungslängen und -winkeln sind im Folgenden dargestellt (Abbildung 3-43 bis Abbildung 3-45).

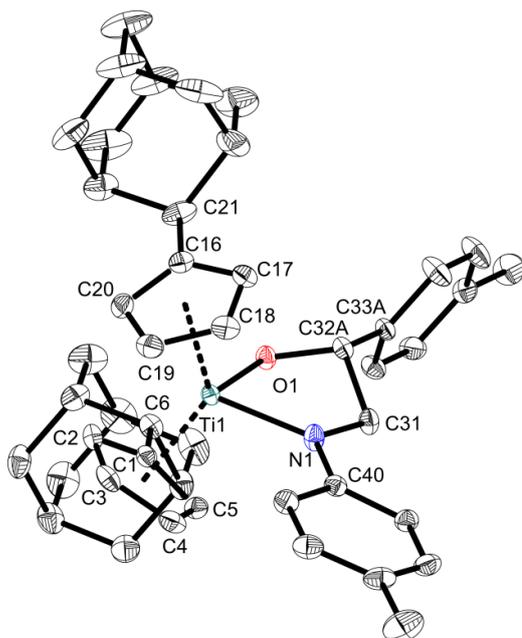


Abbildung 3-43: ORTEP-Darstellung von **VIIa** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und nur eine Orientierung abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0613(8), Ti1–O1 1.8798(7), Ti1–C1 2.4848(9), Ti1–C2 2.4145(9), Ti1–C3 2.3727(10), Ti1–C4 2.3809(10), Ti1–C5 2.4326(10), Ti1–C16 2.4609(9), Ti1–C17 2.4780(10), Ti1–C18 2.4483(10), Ti1–C19 2.3868(10), Ti1–C20 2.3911(10), O1–C32A 1.4022(13), N1–C40 1.3754(12), N1–C31 1.4652(12), C31–C32A 1.5469(15), C32A–C33A 1.5092(16), C1–C6 1.5070 (13), C16–C21 1.5121 (14), O1–Ti1–N1 81.56(3), C32A–O1–Ti1 115.10(6), C31–N1–Ti1 110.22(6), C40–N1–Ti1 131.46(6), Ti1–Ct1 2.098, Ti1–Ct1–Ct2 2.117, Ct1–Ti1–Ct2 131.5 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

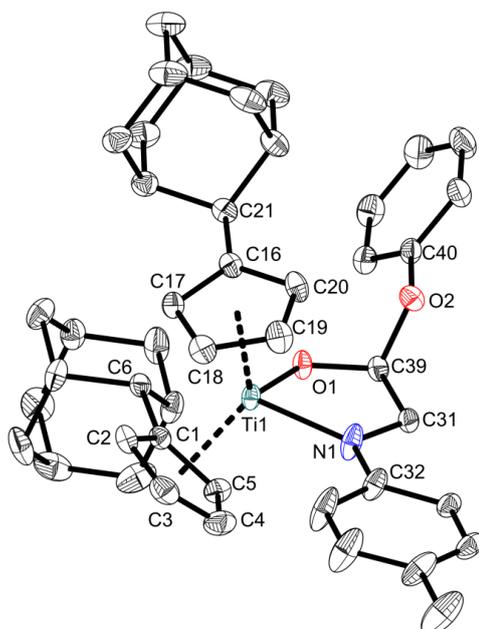


Abbildung 3-44: ORTEP-Darstellung von **VIIc** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0438(11), Ti1–O1 1.9046(9), Ti1–C1 2.4284(12), Ti1–C2 2.4076(12), Ti1–C3 2.3647(13), Ti1–C4 2.3932(14), Ti1–C5 2.4188(13), Ti1–C16 2.4720(12), Ti1–C17 2.4144(12), Ti1–C18 2.3781(12), Ti1–C19 2.3929(13), Ti1–C20 2.4199(13), C1–C6 1.5105(17), C16–C21 1.5048(17), O1–C39 1.3760(14), O2–C39 1.4451(14), O2–C40 1.3781(15), N1–C31 1.4494(16), N1–C32 1.3781(16), C31–C39 1.5224(17), O1–Ti1–N1 81.52(4), C32–N1–Ti1 130.71(9), C31–N1–Ti1 113.18(8), C39–O1–Ti1 119.54(7), C40–O2–C39 115.78(9), Ti1–Ct1 2.080, Ti1–Ct2 2.096, Ct1–Ti1–Ct2 131.3 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

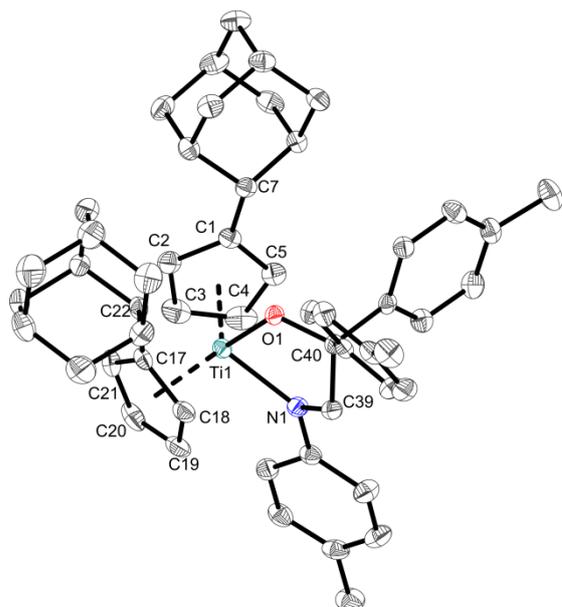


Abbildung 3-45: ORTEP-Darstellung von **Vlld** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0443(17), Ti1–O1 1.8815(14), Ti1–C1 2.484(2), Ti1–C2 2.412(2), Ti1–C3 2.400(2), Ti1–C4 2.418(2), Ti1–C5 2.451(2), Ti1–C17 2.474(2), Ti1–C18 2.447(2), Ti1–C19 2.398(2), Ti1–C20 2.373(2), Ti1–C21 2.427(2), C1–C7 1.504(3), C17–C22 1.509(3), O1–C40 1.423(2), N1–C32 1.388(3), N1–C39 1.469(3), C39–C40 1.534(3), O1–Ti1–N1 82.38(6), C40–O1–Ti1 119.47(12), C32–N1–Ti1 133.60(14), C39–N1–Ti1 107.09(12), Ti1–Ct1 2.117, Ti1–Ct2 2.108, Ct1–Ti–Ct2 131.2 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C17–C22).

Tabelle 3-13: Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Titanaoxazolidine **VII**, alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

| | Ti–N | Ti–O | Ti–Ct | C–C | C–O | Ct–Ti–Ct | N–Ti–O |
|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|----------|--------|
| VIIa | 2.061 | 1.879 | 2.117/2.098 | 1.547 | 1.402 | 131.5 | 81.6 |
| VIIc | 2.044 | 1.905 | 2.096/2.080 | 1.522 | 1.376 | 131.3 | 81.5 |
| Vlld | 2.044 | 1.882 | 2.117/2.108 | 1.534 | 1.423 | 131.2 | 82.4 |

Die Titan–Stickstoffbindungen liegen mit 2.044 bzw. 2.061 Å im Bereich für eine typische Einfachbindung und sind in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten und zuvor gezeigten Metallocenverbindungen.^{38,134-139} Die Metall–Sauerstoffbindungen liegen ebenfalls im erwarteten Bereich für eine Einfachbindung, die längste Bindung ist in **VIIc** mit 1.905 Å zu finden.^{170,172} Die Titan–Centroid–Abstände umfassen einen Bereich von 2.080 bis 2.117 Å und liegen damit insgesamt leicht unterhalb der Abstände der Bis(amido)titanokomplexe **II** und **4**.^{38,62} Die neu geknüpften C–C-Bindungen liegen im Bereich von 1.522 bis 1.547 Å und entsprechen somit einer C_{sp³}–C_{sp³}-Einfachbindung (1.53 Å), wobei hier **VIIc** den kürzesten Wert liefert.¹⁰¹ Ebenfalls bei den C–O-Bindungen zeigt **VIIc** mit 1.376 Å einen deutlich geringen Abstand im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen (1.402 bzw. 1.423 Å). Das Titanatom ist in allen drei Strukturen verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Ct–Ti–Ct-Winkel mit ca. 131° und die N–Ti–O-Winkel mit ca. 82° untereinander sehr identisch und insgesamt in guter Übereinstimmung zu den bereits diskutierten Diazatitanacyclopenten **VI** sind.

3.6.3 Insertionsreaktionen mit Alkinen

Neben den bereits erwähnten Umsetzungen der Titanaaziridine **Va-c** mit Nitrilen und Carbonylverbindungen, wurde das Reaktionsverhalten gegenüber Alkinen untersucht. Zum Einsatz kamen dabei Phenylacetylen, 2-Butin, 1-Phenyl-1-propin, sowie 1-Trimethylsilylpropin (MeTMSA). Ziel war es terminale, interne, symmetrische sowie unsymmetrische Alkine in das Metallaziridin **V** zu insertieren. Bei der Umsetzung mit einem terminalen Alkin steht die Insertionsreaktion in Konkurrenz mit einer Protonierung des Aziridinkohlenstoffatoms durch das acide Proton des Alkins. Bei den internen Alkinen ist die Möglichkeit der Konkurrenzreaktion nicht gegeben, stattdessen ist die Umsetzung mit 2-Butin insofern von Bedeutung, da keine Polarisierung der Mehrfachbindung in diesem Substrat erfolgt. Bei den unsymmetrischen internen Alkinen ist die Frage der Regiochemie der Insertion von besonderem Interesse. Das Reaktionsschema für die Umsetzung der Titanaaziridine **V** mit den genannten Alkinen ist in Abbildung 3-46 dargestellt.

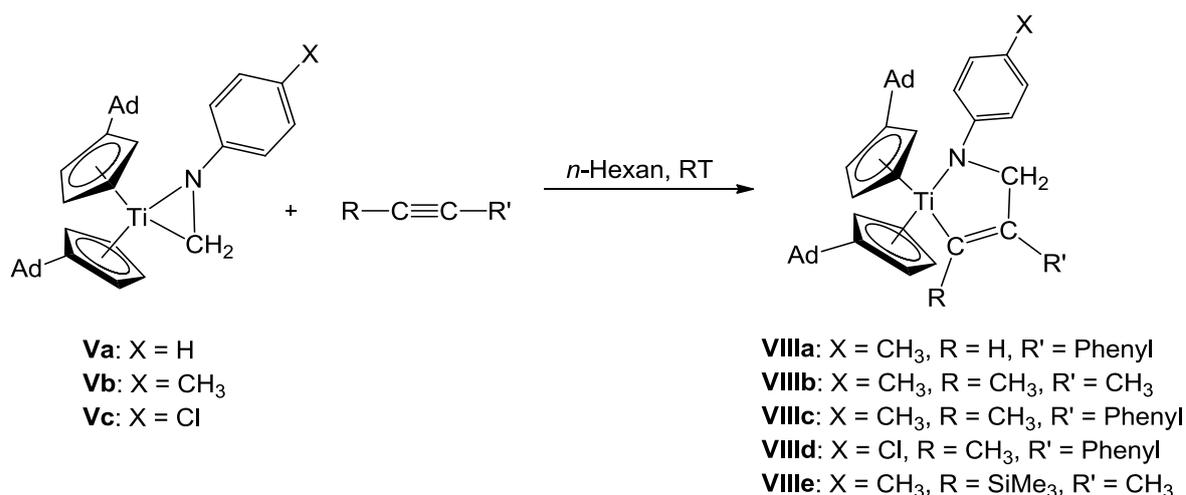


Abbildung 3-46: Reaktion der Titanaaziridine **V** mit Alkinen.

Die Insertionsreaktionen der Alkine wurden in *n*-Hexan bei Raumtemperatur in einer 1:1 Stöchiometrie durchgeführt. Dazu wurde das entsprechende Titanaaziridin **V** in *n*-Hexan suspendiert und das jeweilige Alkin direkt zur Suspension gegeben. Anders als bei den zuvor betrachteten Umsetzungen war bei diesen Reaktionen nur bei der Zugabe des terminalen Alkins eine direkte Farbänderung zu beobachten. Die Umsetzungen mit internen Alkinen zeigen erst nach Vervollständigung der Reaktion eine leichte Farbänderung der Suspension. Dieser Umstand deutet, im Vergleich zu den zuvor besprochenen Umsetzungen der Titanaaziridine **V**, auf eine deutlich langsamere Reaktion hin. Die Insertionsprodukte **VIIa-e** können nach entsprechender Aufarbeitung als gelb-orange Feststoffe in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

Die erfolgreiche Additionsreaktion kann durch massenspektroskopische Untersuchungen bestätigt werden, da von allen Titanaazacyclopentenderivaten **VIII** ein Molekülionensignal detektiert werden konnte.

Zudem wurden die erhaltenen Produkte NMR-spektroskopisch untersucht um sowohl die Insertion als auch die Regiochemie und Regioselektivität der Reaktion zu überprüfen. Die Protonenspektren der Verbindungen **VIII** sind in Abbildung 3-47 zusammengestellt.

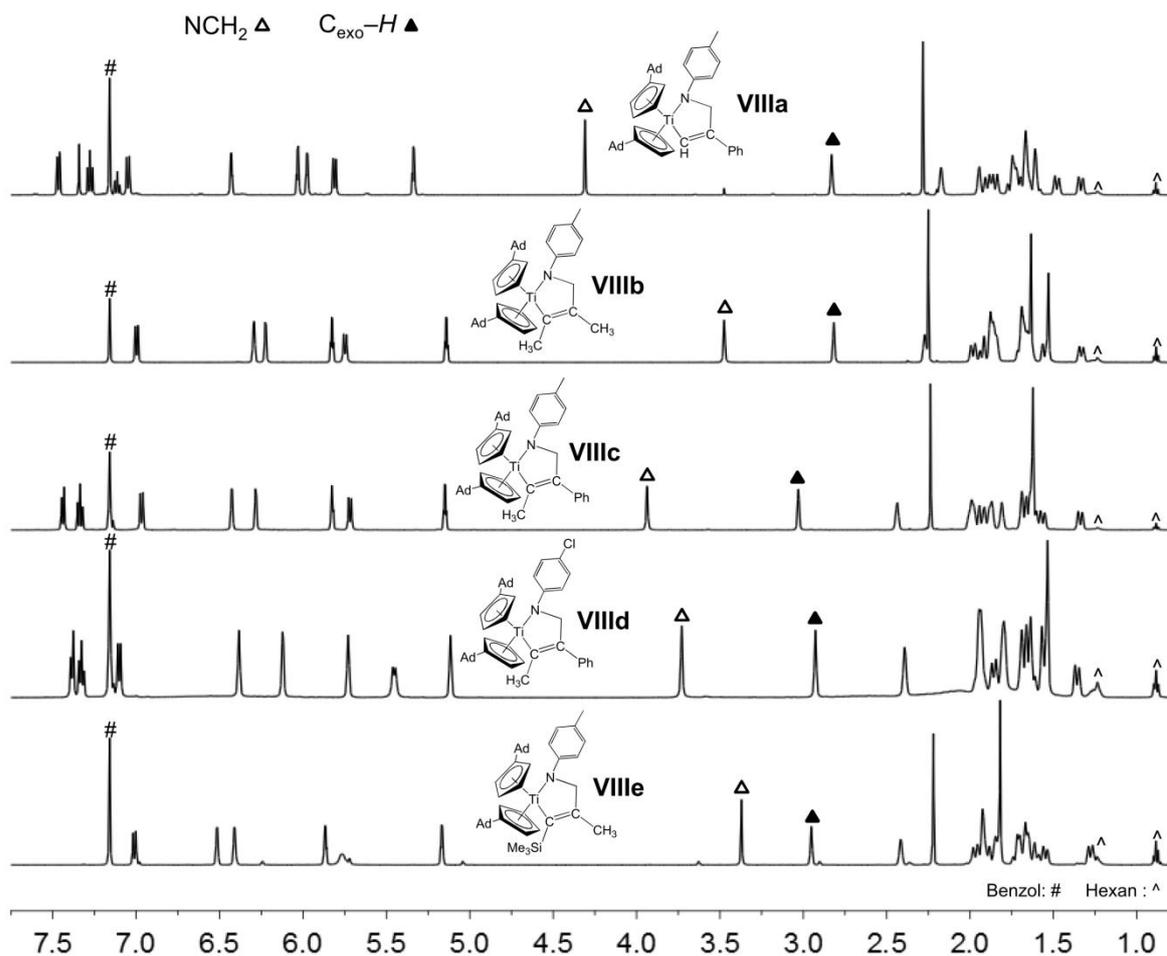


Abbildung 3-47: ^1H -NMR-Spektren der Titanaazacyclopentenderivate **VIII** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Alle NMR-Spektren der Verbindungen **VIIIa-e** wurden in C_6D_6 bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Zuordnung der Signale erfolgt über ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektren. Im Hochfeld sind die Signale für die Protonen der Adamantylsubstitution sowie die Signale für die jeweilige Substitution der Verbindung zu erkennen. In den Spektren von **VIIIa-c** und **VIIIe** kann bei ca. 2.25 ppm das markante Singulett für die Methylgruppe in *p*-Position des Amidoliganden beobachtet werden. Bei der chemischen Verschiebung von ca. 3.00 ppm sind die Protonen des exocyclischen Kohlenstoffatoms zu erkennen. Die Methylengruppe des Fünfringes ($\text{N}-\text{CH}_2$) kann als scharfes Singulett identifiziert und

einwandfrei über Korrelationsspektren anhand der Kohlenstoffverschiebung zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung der Methylengruppe liegt hierbei zwischen 3.37 ppm für **VIIIe** und 4.31 ppm für **VIIIa**. Im Tieffeld der Spektren können die vier Signale für die acht C–H-Protonen der beiden Cyclopentadienylliganden, sowie die beiden Signale für die aromatischen Protonen des Amidoliganden beobachtet werden. Zusätzlich sind in den Spektren von **VIIIa**, **VIIIc** und **VIII d** die Protonen der Phenylreste zu sehen, welche teilweise vom Lösungsmittel überlagert werden. Im Spektrum von **VIIIa** kann bei einer chemischen Verschiebung von 7.34 ppm das Singulett für das Proton der C–H-Gruppe, die an das Metallzentrum gebunden ist, detektiert werden. ^1H , ^{13}C -Korrelationsspektren bestätigen dies, zudem kann dieses Kohlenstoffatom durch seine Tieffeldverschiebung (191.2 ppm) sehr leicht identifiziert werden.

Anhand der oben abgebildeten Protonenspektren kann zum einen die erfolgreiche Insertion des entsprechenden Alkins in das Titanaaziridin **V** bestätigt werden, zusätzlich ist die hohe Regioselektivität der Reaktion zu erkennen. Nur bei der Insertion von MeTMSA (**VIIIe**) können neben den Signalen für das Hauptisomer zusätzliche Signale gefunden werden, die anhand ihrer chemischen Verschiebung auf ein Regioisomer hindeuten. Durch Integration der Signale kann ein Isomerenverhältnis von 95:5 gefunden werden. Allerdings reicht die Signalintensität, besonders in ^{13}C -NMR-Messungen nicht für eine komplette Charakterisierung der Verbindung aus, sodass das zweite Regioisomer nicht einwandfrei nachgewiesen werden kann. Alle anderen Insertionsreaktionen zeigen ausschließlich ein Regioisomer bzw. das andere Isomer befindet unterhalb der NMR-Nachweisgrenze. Der Phenylrest der Alkine befindet sich in den Insertionsprodukten an der vom Metall abgewandten Seite, während die Alkylgruppe bzw. die C–H-Gruppe in Nachbarschaft zum Metall gebunden wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den von *Buchwald* vorgestellten Insertionsreaktionen an Zirconaaziridinen (siehe Kapitel 2).⁵³ Bei der Insertion von MeTMSA wird die Trialkylsilylgruppe in Nachbarschaft zum Titan gebunden, allerdings erfolgt diese Insertion, im Gegensatz zu der von *Buchwald* berichteten, nicht vollständig regioselektiv.⁵³ Zu beachten sind hierbei allerdings die strukturellen Unterschiede der eingesetzten Metallaaziridine. Während die von *Buchwald* vorgestellten Zirconaaziridine eine Substitution am Aziridin-Kohlenstoffatom von mindestens einem Alkyl- oder Arylrest aufweisen, ist der sterische Anspruch der Titanaaziridine (**V**) deutlich geringer.⁵³ Es kann festgestellt werden, dass sowohl elektronische als auch sterische Effekte die Regioselektivität der Insertion beeinflussen und deshalb, anders als bei Heteroatom-mehrfachbindungssubstraten, eine Voraussage der Regioselektivität der Insertion nicht zweifelsfrei erfolgen kann. Weitere Einflüsse auf die Regioselektivität der Reaktion, wie z.B. die Polarität des Lösungsmittels oder die Reaktionstemperatur wurden im Laufe dieser Arbeit nicht untersucht.

Auch für die Titanaazacyclopentene **VIII** wurden ^{15}N -NMR-Messungen in Form von $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -Korrelationsspektren angefertigt, die Messungen sind in Tabelle 3-14 zusammengestellt.

Tabelle 3-14: Zusammenstellung der ^{15}N -NMR-Verschiebungen der Titanaazacyclopentene **VIII** (C_6D_6 , 51 MHz, RT).

| | VIIIa | VIIIb | VIIIc | VIIIId | VIIIe |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| ^{15}N -Verschiebung [ppm] | 173.0 | 174.5 | 179.0 | 171.8 | 167.1 |

Die chemische Verschiebung für das Stickstoffatom der Titanacyclen **VIII** zeigt, wie die zuvor besprochenen Insertionsprodukte, eine Hochfeldverschiebung in Bezug auf die eingesetzten Titanaaziridine **V**. Die Werte liegen dabei mit durchschnittlich 173 ppm etwa auf dem Niveau der Titanaoxazolidine **VII** (ca. 175 ppm) und deutlich über den der 2,5-Diazatitanacyclopenten **VI** (ca. 142 ppm). Die Verbindung **VIIIe** zeigt mit 167.1 ppm den niedrigsten und **VIIIc** mit 179.0 ppm den höchsten Wert der Titanaazacyclopentene **VIII**. Insgesamt betrachtet sind die Unterschiede der Komplexe **VIII** untereinander (Abweichung = 11.9 ppm) recht gering im Vergleich zur Messkala der Stickstoffverschiebungen, und zeigt den geringen Einfluss der Substitution des Alkins auf die chemische Verschiebung des Stickstoffatoms.

Um die erfolgreiche Insertion der Alkine in die Titanaaziridine **V** zusätzlich zu untermauern, wurden sowohl die Insertion des terminalen Alkins, als auch die Insertion eines internen Alkins röntgenographisch untersucht. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **VIIIa** und **VIIIId** sind in Abbildung 3-48 und Abbildung 3-49 zu betrachten.

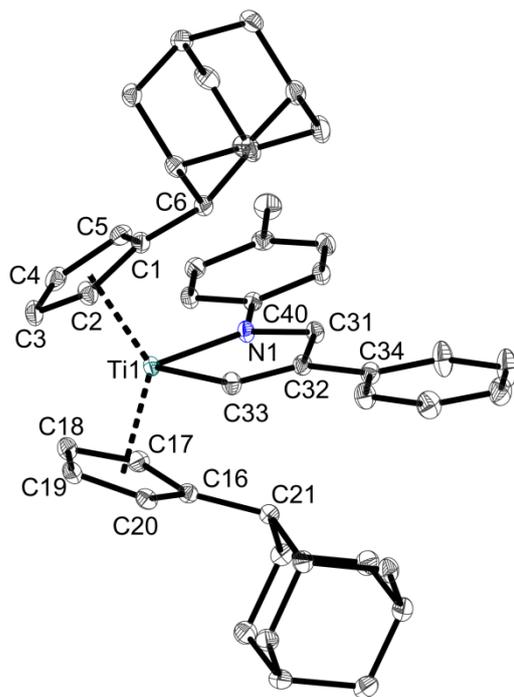


Abbildung 3-48: ORTEP-Darstellung von **VIIIa** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0340(7), Ti1–C33 2.1165(9), Ti1–C1 2.5074(9), Ti1–C2 2.4501(9), Ti1–C3 2.4093(10), Ti1–C4 2.3505(9), Ti1–C5 2.4176(9), Ti1–C16 2.4839(9), Ti1–C17 2.4271(9), Ti1–C18 2.3724(9), Ti1–C19 2.3779(9), Ti1–C20 2.4218(9), N1–C31 1.4596(11), N1–C40 1.3784(11), C1–C6 1.5045(12), C16–C21 1.5088(12), C31–C32 1.5053(12), C32–C33 1.3480(12), C32–C34 1.4888(12), N1–Ti1–C33 80.59(3), C40–N1–Ti1 128.77(6), C31–N1–Ti1 115.70(5), C32–C33–Ti1 113.81(6), Ti1–Ct1 2.108, Ti1–Ct2 2.095, Ct1–Ti1–Ct2 133.3 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

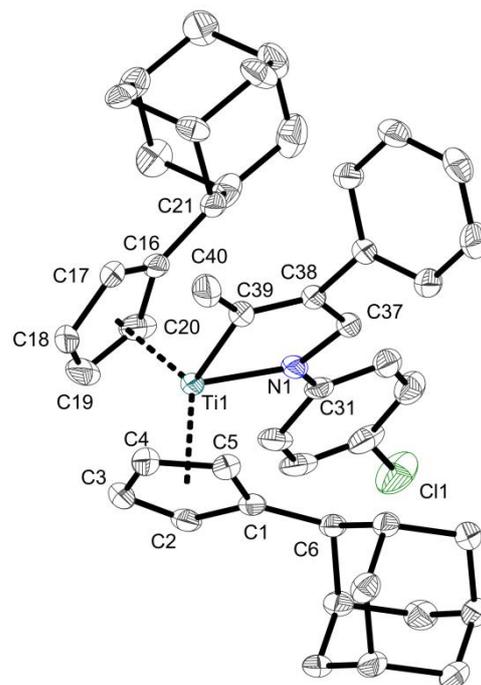


Abbildung 3-49: ORTEP-Darstellung von **VIIIId** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0421(12), Ti1–C39 2.1386(15), Ti1–C1 2.4705(13), Ti1–C2 2.4224(13), Ti1–C3 2.4117(15), Ti1–C4 2.3782(18), Ti1–C5 2.4067(15), Ti1–C16 2.4895(14), Ti1–C17 2.4101(14), Ti1–C18 2.3521(16), Ti1–C19 2.3615(16), Ti1–C20 2.4399(17), N1–C31 1.371(2), N1–C37 1.4622(16), C37–C38 1.505(2), C38–C39 1.3456(18), C38–C41 1.4912(17), C39–C40 1.513(2), C1–C6 1.5105(18), C16–C21 1.5110(19), N1–Ti1–C39 82.59(5), C31–N1–Ti1 130.12(9), C37–N1–Ti1 113.84(9), C38–C39–Ti1 109.91(11), C40–C39–Ti1 127.44(10), Ti1–Ct1 2.098, Ti1–Ct2 2.092, Ct1–Ti1–Ct2 132.9 (Ct1 = Centroid von C1–C5; Ct2 = Centroid von C16–C20).

Von beiden Verbindungen konnten geeignete Einkristalle durch Umkristallisation aus *n*-Hexan erhalten werden. Dazu wurde die jeweilige Verbindung in *n*-Hexan suspendiert und im leichten Unterdruck durch Wärmezufuhr in Lösung gebracht. Durch langsames Abkühlen konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. In Tabelle 3-15 sind charakteristische Bindungslängen und -winkel der Titanaazacyclopentene zusammengestellt.

Tabelle 3-15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **VIIIa** und **VIIIId**, alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

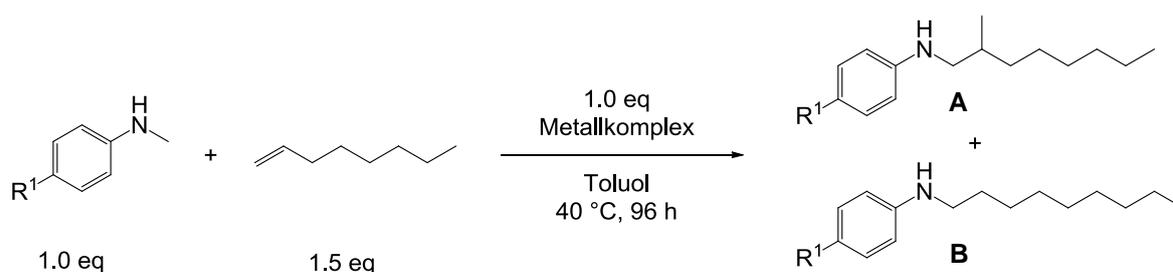
| | Ti–N | Ti–C | Ti–Ct | C–C | C=C | Ct–Ti–Ct | N–Ti–C |
|---------------|-------|-------|-------------|-------|-------|----------|--------|
| VIIIa | 2.034 | 2.116 | 2.108/2.095 | 1.505 | 1.348 | 133.3 | 80.6 |
| VIIIId | 2.042 | 2.139 | 2.092/2.098 | 1.505 | 1.346 | 132.9 | 82.6 |

Die Titan-Stickstoffbindungen der Titanaazacyclopentene **VIIIa** und **VIIIId** liegen mit 2.034 bzw. 2.042 Å im typischen Bereich einer Einfachbindungen und sind insgesamt etwas kürzer als die Ti–N-Bindungslängen der bereits vorgestellten Carbonyl- oder Nitrilinsertionsprodukte.^{38,134-139} Die Bindung Ti–C-Bindung des neu gebildeten Fünfringes beträgt 2.116 bzw. 2.139 Å und beweist die Ausbildung einer Titan-Kohlenstoff-Einfachbindung.^{78,163,165,166,173} Die Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für eine Ti–C_{sp²}-Bindung wie literaturbekannte Verbindungen zeigen (Cp*₂Ti(CH=CH₂)(OR) 2.141Å; Cp*₂Ti(CH=CH₂)F 2.098 Å; Cp₂Ti(C-Ph=CMe₂)Cl 2.239 Å).¹⁶⁴ Die Abstände vom Metall zum Centroiden des Cyclopentadienylliganden liegen zwischen 2.092 und 2.108 Å und damit in guter Übereinstimmung mit den bereits besprochenen Ti(IV)-Metallocenverbindungen.^{38,62} Die neu geknüpfte C–C-Einfachbindung liegt in beiden Verbindungen bei 1.505 Å und reiht sich damit am unteren Ende der C–C-Bindungen des Fünfringes ein, die zuvor diskutiert wurden.¹⁰¹ Die C=C-Doppelbindung des Cyclopentenliganden zeigt eine Länge von 1.346 bzw. 1.348 Å und liegt damit in erwarteten Bereich für eine C_{sp²}=C_{sp²}-Doppelbindung (1.32 Å).¹⁰¹ Das Titan ist in beiden Strukturen verzerrt tetraedrisch umgeben, dies wird durch die Ct–Ti–Ct-Winkel mit ca. 133° und die N–Ti–C-Winkel mit 80.6 bzw. 82.6° bestätigt.¹²⁷ Diese Werte passen gut mit den zuvor betrachteten Insertionsprodukten der Titanaaziridine **VI** und **VII** zusammen und unterstreichen die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen untereinander.

3.6.4 Insertionsreaktion mit 1-Hexen

Die Insertion eines Alkens in ein Metallaaziridin stellt eine Schlüsselreaktion in der Hydroaminoalkylierung (HAA) dar. Wie im Grundlagenteil (Kapitel 2) besprochen bilden sowohl das Metallaaziridin als auch das Metallaazacyclopentanderivat die entscheidenden Intermediate im Zyklus der HAA. Nach der erfolgreichen Insertion der Carbonylverbindungen, der Nitrile sowie der Alkine in die Metallaaziridine **V** wurde auch die Insertion von Alkenen untersucht. Dazu wurde in Analogie der bereits besprochenen Insertionsreaktionen das entsprechende Alken in einer 1:1 stöchiometrischen Reaktion bei Raumtemperatur in *n*-Hexan mit dem Titanaaziridin **Vb** umgesetzt. Als Alkene kamen sowohl aktivierte als auch nicht aktivierte Alkene zum Einsatz, d.h. Allyl-phenyl-ether, Methylmethacrylat, Allyltrimethylsilan, Styrol und 1-Hexen wurden auf ihre Fähigkeit zur Insertion getestet. Allerdings war keines der genannten Alkene unter den gewählten Reaktionsbedingungen in der Lage in die Metallaaziridine **Vb** zu insertieren und das Titanaazacyclopentanderivat auszubilden. Dies steht im Gegensatz zu den von *Doye* erhaltenden Ergebnissen bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der HAA die Ausbildung der Titanaaziridinspezies ist und die Insertion des Alkens somit ungehindert stattfinden sollte.⁴⁸

Parallel zu den Insertionsreaktionen der Titanaaziridine **V** wurden im AK *Doye* sowohl das Titanaaziridin **Vb** sowie das (AdFv)₂Ti (**1c**) in einer standardisierten HAA-Reaktion getestet. Bei katalytischen Umsätzen von **1c** mit *N*-Methylanilin und 1-Octen bei 40°C in Toluol konnte das β -funktionalisierte Amin nach der Reaktion in stöchiometrischer Ausbeute erhalten werden. Dies bedeutet, dass eine stöchiometrische Reaktion der Titanaaziridine **V** mit terminalen Alkenen möglich sein muss. Aus diesem Grund wurden zusätzlich stöchiometrische Reaktionen im AK *Doye* durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-50 zusammengestellt.



| R ¹ | Metallkomplex | Ausbeute A + B (%) | Selektivität A/B |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| H | 1c | 78 | 94:6 |
| CH ₃ | 1c | 80 | 98:2 |
| CH ₃ | Ind ₂ TiMe ₂ | – | – |
| Kein Amin | Vb | 81 | 97:3 |

Abbildung 3-50: Übersicht der HAA-Untersuchungen von **1c**, **Vb** und Ind₂TiMe₂.

Bei den Untersuchungen der stöchiometrischen HAA wurde **1c** mit einem Äquivalent *N*-Methylanilin bzw. *N*-Methyl-*p*-Toluidin und 1.5 Äquivalenten 1-Octen in Toluol bei 40 °C für 96 h umgesetzt und anschließend organisch aufgereinigt. Bei der Verwendung des Titanaaziridins **Vb**, konnte auf die Zugabe eines Amins verzichtet werden. Zusätzlich wurde Ind₂TiMe₂ als bekannter HAA-Katalysator unter gleichen Reaktionsbedingungen getestet. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf beide Isomere die nach der säulenchromatischen Aufarbeitung erhalten wurden. Die Regioselektivität der Reaktion wurde mittels Gaschromatographie vor der Säulenreinigung bestimmt. Der Ind₂TiMe₂-Komplex zeigt unter den gewählten Bedingungen erwartungsgemäß keinerlei Umsatz, da dieser nur bei deutlich höherer Temperatur katalytisch aktiv ist. Anhand der Ausbeuten, die für **1c** und **Vb** auf gleichem Niveau liegen (ca. 80%), kann sehr gut die quantitative Ausbildung des Titanaaziridins **Vb** aus **1c** und dem sekundären Amin bewiesen werden. Ebenfalls kann gezeigt werden, dass die Substitution in *p*-Position des Amins keinen Einfluss auf die Ausbildung des Metallacyclopropanderivates hat. Die Insertionsreaktion verläuft hierbei hochgradig regioselektiv. Es bildet sich bevorzugt das verzweigte Kopplungsprodukt, bei dem auf der Titanaazacyclopentanstufe der Alkylrest vom Metallzentrum abgewandt vorliegt. Weitere stöchiometrische Umsetzungen ergaben, dass auch Styrol unter denselben Bedingungen regioselektiv zum HAA-Produkt umgesetzt werden kann, allerdings mit deutlich geringerer Ausbeute. Diese Reaktionen zeigen deutlich, dass die Titanaaziridine **V** in der Lage sind mit Olefinen Insertionsreaktionen einzugehen, da das entsprechende Kopplungsprodukt nach organischer Aufarbeitung erhalten werden konnte. Die stöchiometrischen Insertionsreaktionen und die stöchiometrischen Umsetzungen in der HAA liefern demnach unterschiedliche Ergebnisse. Der wesentliche Unterschied dieser beiden Reaktionen ist neben der

organischen Aufarbeitung nach der HAA, dass im Falle der HAA das Olefin im Überschuss (1.5 eq.) eingesetzt wurde. Aus diesem Grund wurde nun auch bei den Insertionsreaktionen ein Überschuss an Olefin eingesetzt. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3-51 dargestellt.

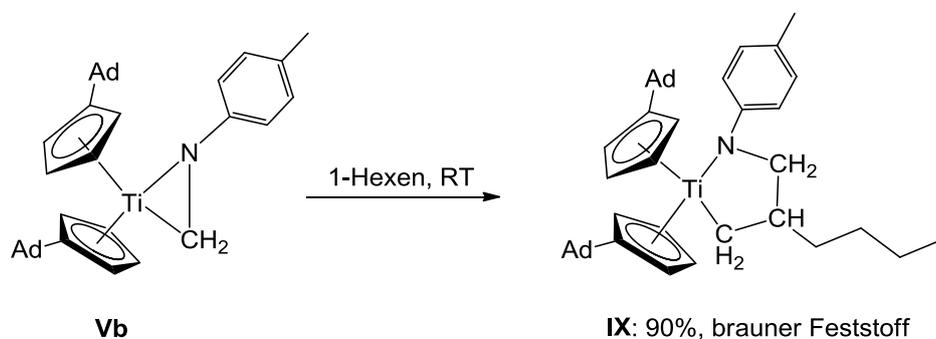


Abbildung 3-51: Reaktion des Titanaaziridins **Vb** mit 1-Hexen.

Bei dieser Insertionsreaktion wurde das Titanaaziridin **Vb** direkt in 1-Hexen für 96 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Die eingesetzte Menge an 1-Hexen (15 ml, 10.05 g) entspricht einem 135-fachen Überschuss. Dieser extreme Überschuss an Olefin wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit von **Vb** in unpolaren Lösungsmitteln gewählt, zumal eine Folge- oder Nebenreaktion durch zusätzliches Olefin nicht wahrscheinlich war. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts von 1-Hexen war von einer vollständigen Abtrennung des überschüssigen Olefins auszugehen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung vollständig im Vakuum eingeeengt und zur Entfernung des überschüssigen 1-Hexens, mehrfach mit *n*-Hexan versetzt und wiederholt bis zur Trockne eingeeengt. Das Titanaazacyclopentanderivat **IX** konnte in Form eines braunen Feststoffes mit einer Ausbeute von 90% isoliert werden.

Die erfolgreiche Insertion bzw. die Ausbildung des Titanaazacyclopentans **IX** kann durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden. Die gefundene Masse beträgt $m/z = 649.8 (\pm 0.5)$ und stimmt mit der gesuchten exakten Masse (649.4) überein. Der Molekülpeak des Massenspektrums von **IX**, das Isotopenmuster der Verbindung sowie das berechnete Isotopenmuster sind in Abbildung 3-52 dargestellt.

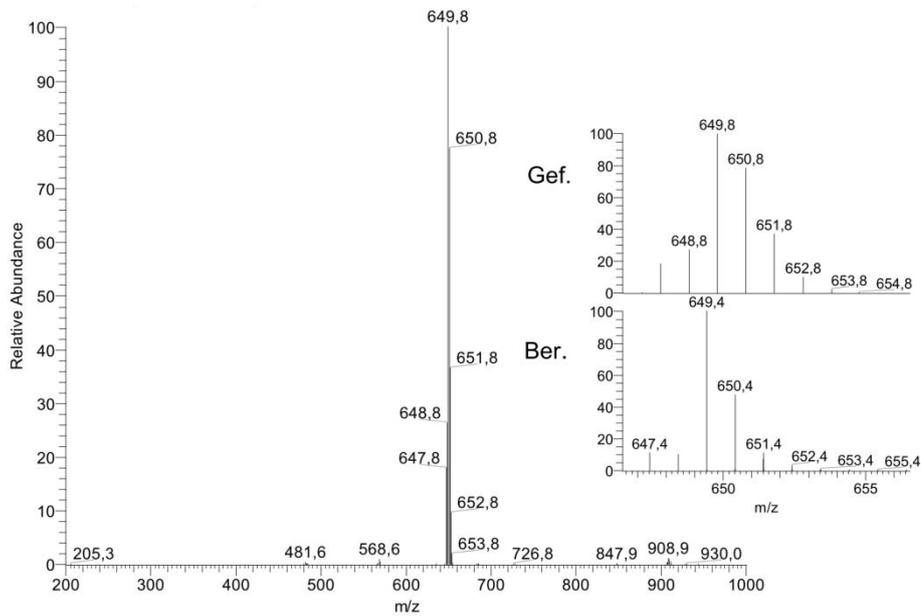


Abbildung 3-52: LIFDI-Massenspektrum des Titanaazacyclopentans **IX** und Isotopenmuster.

Zusätzlich wurde **IX** NMR-spektroskopisch untersucht. Das Protonenspektrum des Titanaazacyclopentans ist in Abbildung 3-53 dargestellt.

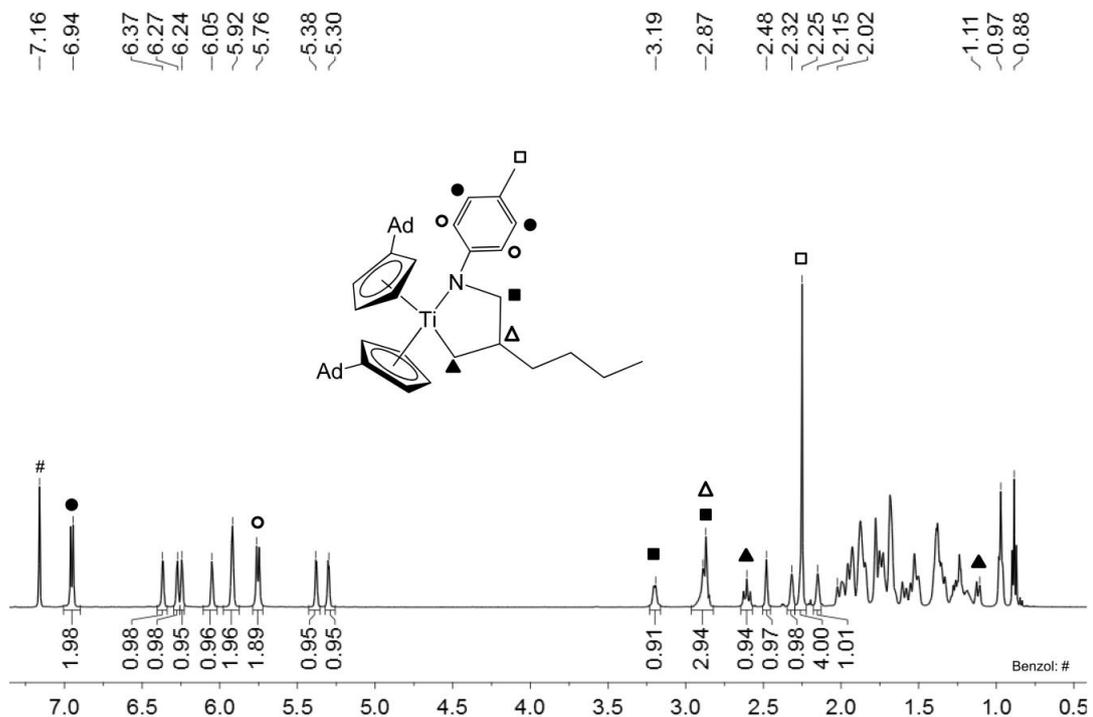


Abbildung 3-53: ^1H -NMR-Spektrum des Titanaazacyclopentans **IX** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Das Protonenspektrum von **IX** zeigt im Hochfeldbereich (0.5 – 2.1 ppm) ein sehr komplexes Bild an Signalen. Bedingt durch den Alkylrest des insertierten 1-Hexens und durch die unterschiedlichen Signale für die beiden Adamantylliganden überlagern sich einige Signale im Hochfeld des Spektrums. Wie bei den Insertionen der unsymmetrischen Carbonylverbindungen, werden durch das asymmetrische Kohlenstoffatom die benachbarten Gruppen, in diesem Fall die beiden CH₂-Gruppen, diastereotop. Die Methylengruppe benachbart zum Stickstoffatom kann aufgrund ihrer Kohlenstoffverschiebung von 61.7 ppm gut von den anderen Signalen unterschieden werden. Die Protonen dieser Methylengruppe spalten in zwei Signale auf und kann eindeutig den Protonensignalen bei einer chemischen Verschiebung von 2.87 und 3.19 ppm zugeordnet werden. Das Signal bei 2.87 ppm mit einem Integral von drei setzt sich aus einem Proton der besagten Methylengruppe benachbart zum Stickstoffatom, einem Proton eines C_{exo}-Kohlenstoffatoms sowie dem Proton des asymmetrischen Kohlenstoffatoms zusammen. Die exocyclischen Kohlenstoffatome können anhand ihrer charakteristischen chemischen Verschiebung von 44.3 und 44.6 ppm sehr gut detektiert werden und beweisen, dass beide Liganden unterschiedliche chemische Verschiebungen besitzen. Das Proton des zweiten exocyclischen Kohlenstoffatoms kann bei 2.50 ppm als Singulett detektiert werden. Die Methylengruppe benachbart zum Metallatom kann ebenfalls einwandfrei anhand der Kohlenstoffverschiebung von 66.2 ppm zugeordnet werden. Auch diese beiden Protonen spalten in zwei Signale auf und können bei einer chemischen Verschiebung von 1.13 und 2.62 ppm gefunden werden. Die Methylgruppe in *p*-Position des Anilins kann als markantes Signal bei 2.25 ppm beobachtet werden. Das entsprechende Kohlenstoffatom kann anhand von Korrelationsspektren zweifelsfrei zugeordnet werden. Im Protonenspektrum von **IX** wird das Integral auf vier vergrößert, da ein C–H-Signal eines Adamantylliganden mit diesem Singulett zusammenfällt. Das Tieffeld des Spektrums zeigt einen übersichtlichen und separierten Signalsatz. Die beiden Dubletts für die aromatischen C–H-Protonen des *p*-Tolylrestes sind bei 5.76 und 6.95 ppm zu erkennen. Die acht Protonen der beiden Cp-Liganden ergeben insgesamt sieben einzelne Signale wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.92 ppm sowohl über das Integral als auch durch Korrelationsspektren eindeutig als zwei überlagerte Signale von Cp^R-Protonen identifiziert werden kann.

Obwohl das Protonenspektrum von **IX** relativ komplex ist, konnte gezeigt werden, dass das Titanaazacyclopentanderivat **IX** in hoher Reinheit erhalten werden konnte und keinerlei Spuren an überschüssigem 1-Hexen zeigt. Die hohe Regioselektivität der Reaktion wird durch das Protonen-NMR-Spektrum zusätzlich bestätigt. Das Protonenspektrum zeigt, dass nur das Hauptisomer detektiert werden kann und das zweite Regioisomer unterhalb der NMR-Nachweisgrenze liegen muss.

Die ^{15}N -Verschiebung von **IX** liegt bei 191 ppm und zeigt damit die erwartete Hochfeldverschiebung, wie sie auch bei allen anderen Insertionsreaktionen stattfindet. Mit 191 ppm liegt die chemische Verschiebung oberhalb der Carbonylverbindungen (ca. 180 ppm) sowie der Insertion von Alkinen (ca. 175 ppm).

Die Insertion des 1-Hexens in das Titanaaziridin **Vb** konnte abschließend geklärt und bewiesen werden. Die Tatsache, dass diese Reaktion nur im Überschuss des Olefins abläuft, konnte noch nicht hinreichend aufgeschlüsselt werden. Eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Aziridinstufe **Vb** und Metallacyclopentanstufe **IX** ist auszuschließen, da ansonsten eine vollständige Entfernung des überschüssigen 1-Hexens und Isolierung des Metallacyclus **IX** nicht möglich wäre. Aufgrund der extrem guten Löslichkeit des Titanaazacyclopentans **IX** ist eine Gleichgewichtsverschiebung durch Ausfällung der Titankomponente **IX** ebenfalls keine Erklärung für diesen Reaktionsverlauf. Die Ausbildung des Titanaazacyclopentans **IX** ist gegenüber dem Metallazacyclopropanderivat **Vb** bevorzugt, da keine Rückreaktion durch Entfernung des überschüssigen Olefins beobachtet werden konnte. Es kann angenommen werden, dass die Insertion des Alkens eine sehr langsame Reaktion ist. Daher steigt die Reaktionsgeschwindigkeit erst durch Erhöhung der Stöchiometrie des Olefins soweit an, dass nach angemessener Reaktionszeit das Produkt isoliert werden konnte.

3.7 Umsetzung des Titanaaziridins mit *p*-Toluidin

Nachdem eine Vielzahl von Mehrfachbindungssubstraten erfolgreich in die Titanaaziridine **V** insertiert werden konnten, wurde abschließend das Metallacyclopropanderivat **Vb** mit einem H-aciden Substrat umgesetzt. Das acide Proton wird dabei auf das nucleophile Aziridin-Kohlenstoffatom übertragen, wodurch sich der Metallazacyclopropanring von **Vb** öffnet und ausschließlich über das Stickstoffatom an das Metall gebunden wird. Der nucleophile Rest des H-aciden Substrates wird ebenfalls an das Metall gebunden. Bei der Wahl des H-aciden Substrates wurde aufgrund des guten Kenntnisstandes, durch vorherige Reaktionen, ein primäres Amin ausgewählt.^{62,63,68} Die erfolgreiche Reaktion des Titanaaziridins **Vb** mit dem primären Amin liefert in diesem Fall ein Bis(amido)titanocen mit einem primären und einem sekundären Amin als Liganden. Das Reaktionsschema der Umsetzung von **Vb** mit *p*-Toluidin ist in Abbildung 3-54 dargestellt.

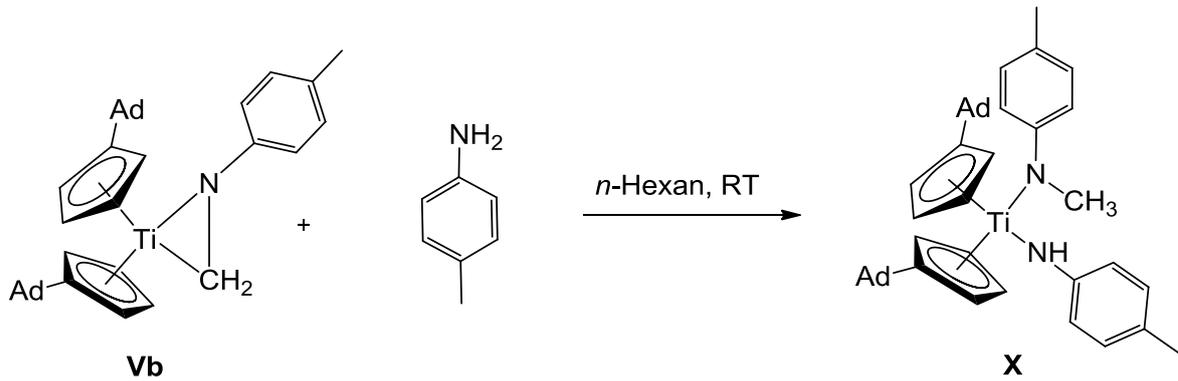


Abbildung 3-54: Umsetzung des Titanaaziridins **Vb** mit *p*-Toluidin zum Bis(amido)titaniumkomplex **X**.

Die Umsetzung von **Vb** mit *p*-Toluidin wurde in einer stöchiometrischen Reaktion in *n*-Hexan bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurde **Vb** in *n*-Hexan suspendiert und das primäre Amin direkt zur Suspension gegeben. Es konnte ein sofortiger Farbwechsel von gelb nach dunkelrot beobachtet werden. Dies unterstreicht die hohe Reaktivität des Metallaziridins **Vb** gegenüber aciden Substraten. Nach Vervollständigung der Reaktion konnte **X** in Form eines schwarzen Feststoffes mit 67 % Ausbeute isoliert werden. Die Ausbildung des Bis(amido)titaniumkomplexes **X** kann zweifelsfrei durch NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Das Protonenspektrum von **X** ist in Abbildung 3-55 dargestellt.

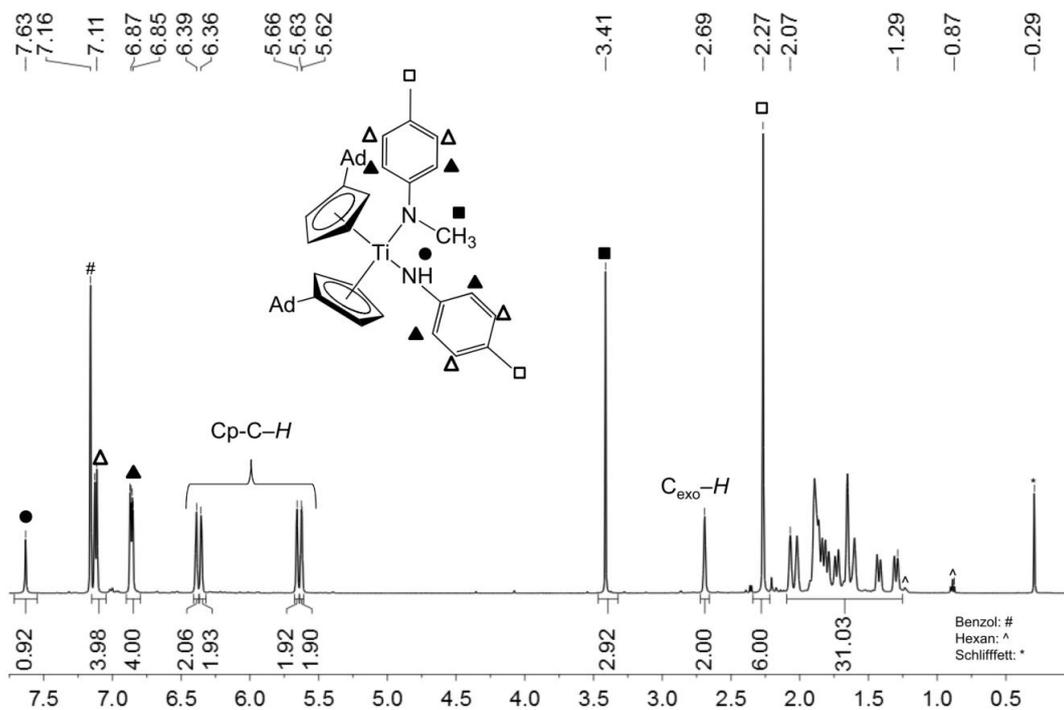


Abbildung 3-55: ^1H -NMR-Spektrum des Bis(amido)titaniumkomplexes **X** (C_6D_6 , 500 MHz, RT).

Die NMR-Analytik erfolgte bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 als Lösungsmittel. Im Hochfeld des Spektrums können die Signale für die Protonen des Adamantylsystems beobachtet werden. Insgesamt zeigt das Protonenspektrum ein sehr geordnetes Signalmuster, wodurch eine hohe Symmetrie des Komplexes **X** zu erwarten ist. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.27 ppm besitzt ein Integral von sechs und kann somit den Protonen der beiden *p*-Tolylgruppen zugeordnet werden. Die beiden exocyclischen Protonen sind bei 2.69 ppm als gemeinsames Signal zu erkennen und bestätigen die chemische Äquivalenz der beiden substituierten Cyclopentadienylliganden. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.41 ppm kann die Methylgruppe des sekundären Amidoliganden detektiert und über $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -Koorelationsspektren eindeutig zugeordnet werden. Über ^{13}C -DEPT-Messungen kann die Umwandlung der Methylengruppe von **Vb** zu einer Methylgruppe in **X** einwandfrei bestätigt werden. Die acht Protonen der beiden Cyclopentadienylliganden sind als vier einzelne Signale zwischen 5.5 und 6.5 ppm zu erkennen. $^1\text{H},^1\text{H}$ -Korrelationsspektren belegen, dass die vier Signale für die Protonen an einem Fünfring lokalisiert sind, wodurch klar belegt ist, dass beide Cp-Liganden die gleiche chemische Umgebung besitzen. Die Signale für die aromatischen Protonen der beiden Amine können bei einer chemischen Verschiebung von 6.86 und 7.11 ppm beobachtet werden. Die Signale überlagern sich stark, können aber über Korrelationsspektren eindeutig den verschiedenen Aminen zugeordnet werden. Die Protonen bei 6.86 ppm sind in der *o*-Position der aromatischen Liganden lokalisiert, dies kann über $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMBC-Experimente belegt werden. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 7.63 ppm kann ebenfalls über $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -Korrelationsspektren als N–H-Signal identifiziert werden. Die ^{15}N -Verschiebungen des Bis(amido)titanokomplexes **X** liegen bei 212.1 ppm für das Stickstoffatom des primären Amidoliganden (N–H) und 225.7 ppm für das Stickstoffatom des sekundären Amidoliganden (N–CH₃). Die Verschiebung von 212.1 ppm für das Stickstoffatom N–H liegt exakt in dem Bereich für die zuvor vorgestellten Bis(amido)titanokomplexe **II** (206 - 216 ppm; siehe Kapitel 3.3). Die Verschiebung für das Stickstoffatom N–CH₃ (225.7 ppm) ist nahezu gleich mit der Verschiebung des Titanaaziridins **Vb**, welches ein Signal bei 225.1 ppm besitzt. Die Ausbildung des Bis(amido)titanokomplexes **X** aus dem Metallacyclopropan **Vb** hat demnach nur einen verschwindend geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung des Stickstoffatoms des sekundären Amidoliganden. Dies steht im Gegensatz zur Insertion von Mehrfachbindungssubstraten, bei denen die Hochfeldverschiebung des Stickstoffatoms im ^{15}N -NMR-Spektrum deutlich signifikanter war.

3.8 Hydrolyse ausgewählter Titanacyclopentanderivate

In den Kapiteln zuvor wurde die erfolgreiche Insertion von Mehrfachbindungssubstraten in die Titanaaziridine **V** beschrieben. Durch die bei der Insertion neu geknüpfte C–C-Bindung des Metallaziridins und des Substrates wurde das entsprechende Amin in β -Position funktionalisiert. Die Stoffgruppe der Amine bzw. Derivate, stellen einen enorm wichtigen Anteil an Substanzen für das tägliche Leben dar und werden z.B. in pharmazeutischen Produkten sowie in der Agrar-, Farbstoff- und Kunststoffindustrie vielseitig eingesetzt.^{75,95,97,160} Eine effiziente Synthese von komplexen und hoch funktionalisierten Aminen ist dementsprechend von großer Bedeutung.^{45,48,49,51} Die Titanacyclopentanderivate **VI**, **VII**, **VIII** und **IX** stellen die Zwischenstufe in der HAA der jeweiligen Substrate dar und wie für die Insertion mit 1-Hexen bereits beschrieben kann eine Hydrolyse des Insertionsproduktes erfolgen, die das β -funktionalisierte Amin freisetzt. Aus diesem Grund wurden die Titanaazacyclopentanderivate **VI**, **VII** und **VIII** hydrolysiert und die damit einhergehende Freisetzung der derivatisierten sekundären Amine untersucht. Die Generierung der funktionalisierten Amine kann dabei mit oder ohne vorherige Isolierung des Titanaaziridins bzw. des Titanacyclopentanderivates erfolgen. In der Literatur sind viele Beispiele bekannt bei denen die Isolierung der Zwischenstufen nicht erfolgte, sondern direkt die Hydrolyse der metallorganischen Verbindungen durchgeführt wurde.⁵²⁻⁵⁴ Diese Methode ist für „screening-Experimente“ durchaus zu empfehlen, da hierbei eine Vielzahl an Substraten in kurzer Zeit umgesetzt und die erfolgreiche Insertion über die Charakterisierung der funktionalisierten Amine bewiesen werden kann. Diese können somit Aufschluss über die Regioselektivität der Insertionsreaktionen geben. In Abbildung 3-56 sind die für die Hydrolyse ausgewählten Titanacyclopentanderivate, sowie ihre funktionalisierten Amine dargestellt. Dabei wurde bei den Verbindungen **XIa**, **XIb** und **XId** das zuvor isolierte und charakterisierte Titanacyclopentanderivat **VIb**, **VIIb** und **VIIIe** hydrolysiert. Im Fall der Verbindung **XIc** wurde auf die Isolierung der Cyclopentanzwischenstufe **VIIe** verzichtet.

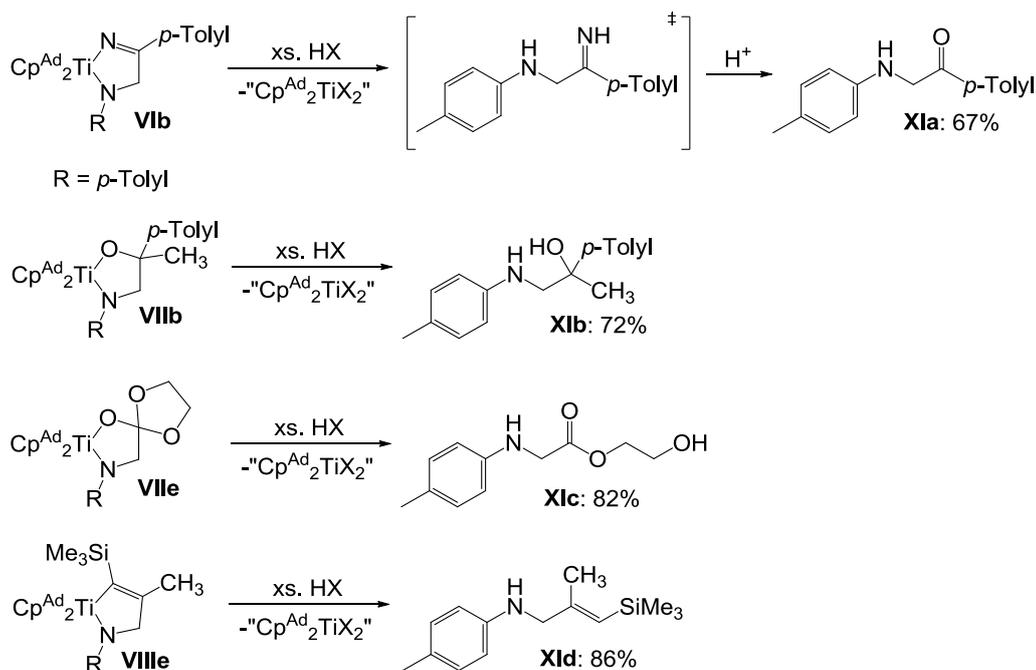


Abbildung 3-56: Hydrolyse der Titanacyclen zu β -funktionalisierten Aminen.

Die dargestellten Insertionsprodukte **Vib**, **VIIb**, **VIIc** und **VIIIe** wurden als jeweilige Stellvertreter ihrer Gruppe an Insertionsverbindungen gewählt um zu zeigen, dass die Hydrolyse bei allen im Laufe dieser Arbeit dargestellten Insertionsprodukten möglich ist und zu β -funktionalisierten Aminen führt. Bei der Hydrolyse der Titanacyclopentanderivate, wird formal die Bindung zur Metalloceneinheit durch ein Proton ersetzt. Bei Verbindung **Vib** wird das intermediär gebildete Ketimin nicht isoliert, sondern es erfolgt die literaturbekannte Hydrolyse zur entsprechenden Ketoverbindung.⁵² Die Hydrolyse von **VIIc**, dem Insertionsprodukt von Ethylencarbonat, führt zur Generierung des β -Hydroxyesters **XIc**. Dieser Verlauf der Hydrolyse ist ebenfalls literaturbekannt und wurde vor allem an Zirconiumaziridinen weitreichend untersucht.⁵⁴ Diese Umsetzung ist insofern von Bedeutung, da Ethylencarbonat als Kohlenstoffdioxid-Synthon in der präparativen Chemie eingesetzt wird. Das gebildete Produkt **XIc** kann weiter zur entsprechenden Carbonsäure hydrolysiert werden, wodurch das Metallaziridin formal mit CO₂ zur Reaktion gebracht wurde.

Die Insertion von Mehrfachbindungssubstraten in das Titanaaziridin **Vb** und die nachfolgende Hydrolyse dieser Titanacyclen zu den entsprechenden β -funktionalisierten Aminen gelingt in guten Ausbeuten und hoher Reinheit. Durch die in Abbildung 3-56 dargestellten Reaktionen kann einwandfrei gezeigt werden, dass eine Vielzahl an funktionellen Gruppen toleriert wird, wodurch eine breite Palette an funktionalisierten Aminen zugänglich ist, die wiederum für Folgereaktionen genutzt werden können.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Element–H-Aktivierungsverhalten der Bis(η^5 : η^1 -pentafulven)titan Komplexe **1a-c** zu vertiefen und auszubauen, wobei der besondere Fokus auf einer möglichen C–H-Aktivierung von sekundären Aminen lag.

Zunächst wurde die Synthese der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-c** überarbeitet. Durch die Optimierung der Eduktsynthesen und der Aufarbeitungsschritte, gelingt es nun die Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-c** in sehr gut reproduzierbaren Syntheseschritten mit Ausbeuten um 80 % in 10 g Maßstäben zu isolieren.

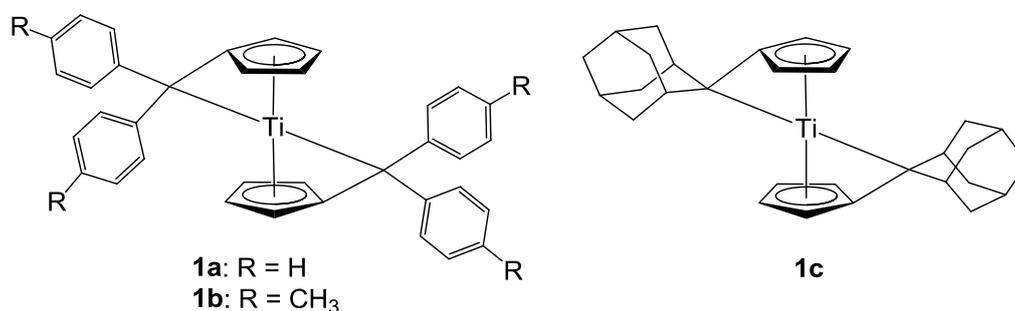


Abbildung 4-1: Übersicht der eingesetzten Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-c**.

Darüber hinaus wurde das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-c** gegenüber Halogenwasserstoffen weiter ausgebaut. Neben der bereits literaturbekannten Reaktion mit Chlorwasserstoff gelang es die Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-c** in die entsprechend substituierten Titanocendifluoride **1a_F-1c_F**, -dibromide **1a_{Br}-1c_{Br}** und -diiodide **1a_I-1c_I** zu überführen und strukturell zu charakterisieren (Abbildung 4-2).³⁶ Ebenfalls konnte die erfolgreiche Darstellung von ^{Ad}Cp₂TiCl₂ (**1c_{Cl}**) durch Einkristallstrukturanalyse belegt werden.⁶³

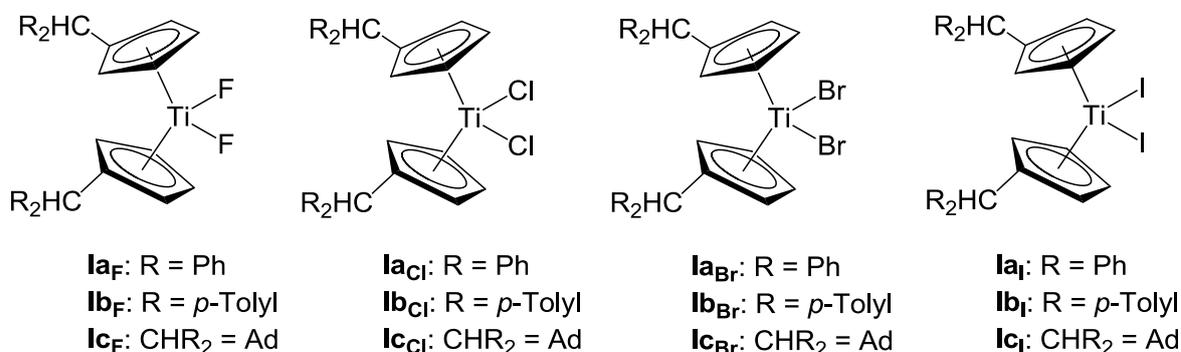
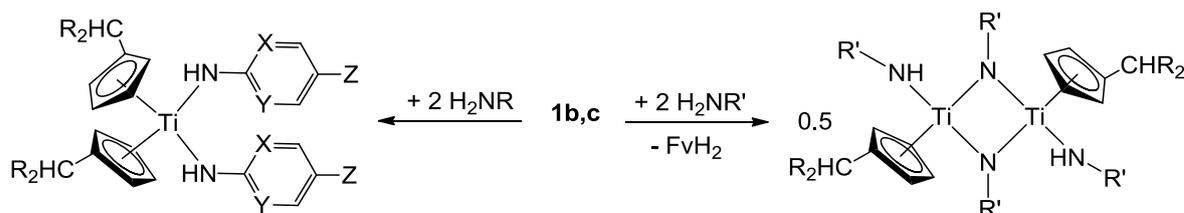


Abbildung 4-2: Übersicht der strukturell untersuchten Titanocendihalogenide.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titankomplexe **1b-c** gegenüber primären Aminen und Hydrazinderivaten weiter vertieft. Dabei konnte zum einem das erwartete Synthesemuster zu Bis(amido)titankomplexen erweitert werden und zum anderen eine bisher für die Bis(pentafulven)titankomplexe **1** unbekannte Reaktionssequenz etabliert werden.^{38,62} So gelang die Synthese und Charakterisierung der verbrückten zweikernigen Imidotitankomplexe **IIIa-d** (Abbildung 4-3).



IIa: R = *p*-Tolyl; X,Y = CH; Z = H
IIb: R = *p*-Tolyl; X,Y = CH; Z = Cl
IIc: R = *p*-Tolyl; X,Y = CH; Z = OMe
II d: CHR₂ = Ad; X,Y = CH; Z = H
IIe: CHR₂ = Ad; X,Y = CH; Z = Cl
II f: CHR₂ = Ad; X,Y = CH; Z = OMe
II g: CHR₂ = Ad; X,Y = C-CH₃; Z = H
II h: CHR₂ = Ad; X = N; Y = CH; Z = H

IIIa: R = *p*-Tolyl; R' = 2,6-Dimethylphenyl
IIIb: R = *p*-Tolyl; R' = Piperidin
IIIc: CHR₂ = Ad; R' = Cyclohexyl
III d: CHR₂ = Ad; R' = 2,4,6-Trimethylphenyl

Abbildung 4-3: Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1b-c** mit primären Aminen und Hydrazinderivaten zu Bis(amido)titankomplexen **II** und Imidotitankomplexen **III**.

Trotz der gefundenen vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Pentafulvenkomplexe **1b** und **1c** gegenüber primären Aminen, sind die Umsetzungen stets durch eine hohe Selektivität charakterisiert. In keiner der untersuchten Reaktionen wurden Produktgemische gefunden, auch dann nicht, wenn der sterische Anspruch des eingesetzten Amins nahezu identisch war, wie ein Vergleich der Umsetzung zu **IIg** und **IIId** zeigt. Es wird entweder der Bis(amido)titankomplex **IIg** oder der Imidokomplex **IIId** isoliert.

Der Hauptteil der Forschungsarbeit lag auf der Ausweitung der Reaktivitätsuntersuchungen der Bis(pentafulven)titankomplexe **1** gegenüber sekundären Aminen. Hierbei stand vor allem die mögliche C–H-Aktivierung am Kohlenstoffatom in α -Position zum Stickstoff unter besonderer Beobachtung.

Im Hinblick darauf wurden die Bis(pentafulven)titankomplexe **1b-c** mit sekundären Aminen umgesetzt, die mindestens ein α -C–H-Atom besitzen. Dabei zeigte sich, dass **1b**

in der Reaktion mit den sekundären Aminen selektiv die Monoamido-Monofulven-Titankomplexe **IV** ausbildet. Die Reaktion verläuft als Additionsreaktion in *n*-Hexan bei Raumtemperatur, bei der unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie ausschließlich ein Fulvenligand am C_{exo} durch das sekundäre Amin protoniert wird, während ein Fulvenligand intakt bleibt.

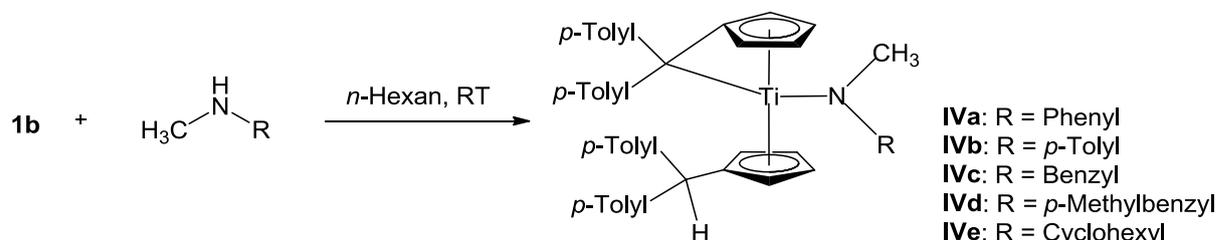


Abbildung 4-4: Reaktion des Bis(pentafulven)titankomplexes **1b** mit sekundären Aminen zu Monopentafulventitankomplexe **IV**.

Alle Monoamido-Monofulven-Titankomplexe **IV** konnten zweifelsfrei durch mehrdimensionale NMR-spektroskopische Methoden und ausgewählte Beispiele durch Einkristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. Die phenylsubstituierten Komplexe **IVa-b** zeigen im Gegensatz zu den anderen isolierten Verbindungen **IVc-e** eine Besonderheit. Während in *n*-Hexan selektiv die besprochene N–H-Aktivierungsreaktion stattfindet, die zu den Monoamido-Monofulven-Titankomplexen **IVa-b** führt, wird in polaren Lösungsmitteln die Methylgruppe des Amidoliganden sukzessive eliminiert. Diese Tatsache wird sehr gut durch die Protonenspektren von **IVa** und **IVb** im zeitlichen Verlauf verdeutlicht (siehe Abbildung 3-24). Der Reaktionsverlauf deutet zudem auf eine komplexe Folgereaktion hin, wodurch eine Isolierung und Analysierung eines Folgeproduktes im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Die Umsetzung des sterisch anspruchsvolleren Bis(adamantylidenfulven)titankomplexes (**1c**) mit *N*-Methylanilin oder Derivaten, führte dagegen in nur einem Syntheseschritt zur Ausbildung der Titanaaziridine **Va-c** (Abbildung 4-5). Dabei wird sowohl das Proton des sekundären Amins, als auch ein zum Stickstoffatom in α -Position befindliches Wasserstoffatom auf die exocyclischen Kohlenstoffatome von **1c** übertragen.

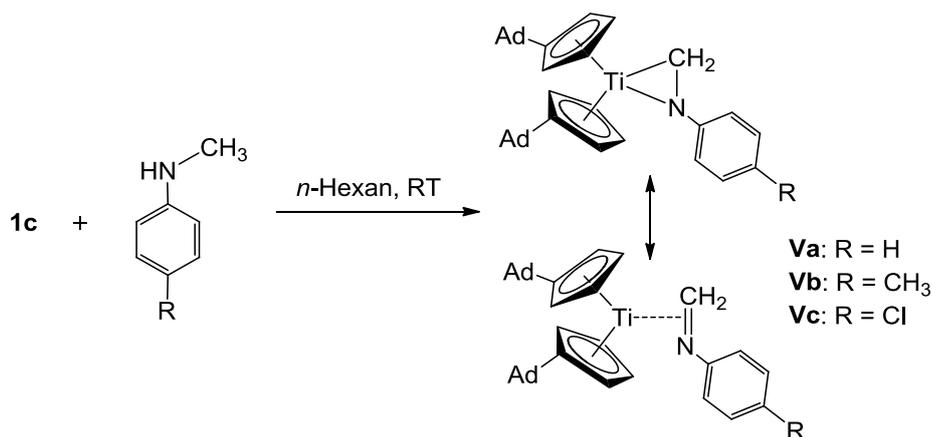


Abbildung 4-5: Reaktion des Bis(pentafulven)titanokomplexes **1c** zu den Titanaaziridinen **Va-c** und Grenzformeln der Imin-Koordination.

Die N–H- und C–H-Aktivierung des sekundärenamins findet bei Raumtemperatur statt und liefert die gezeigten Titanaaziridine **Va-c** in quantitativer Ausbeute. Im Hinblick auf die Untersuchungen der Reaktion von **1b** mit sekundären Aminen, ist von einem zweistufigen Reaktionsverlauf auszugehen, wobei zuerst die N–H-Aktivierung stattfindet und im zweiten Schritt die C–H-Aktivierung der Methylgruppe des Anilins. Diese doppelte Aktivierung eines sekundärenamins ist bisher in der Literatur unbekannt und liefert in Hinblick auf die beiden Koordinationsmodifikationen von Metallaaziridinen, die ersten isolierten Komplexe des Methylenanilins. Die C–N-Bindungslänge des Titanaaziridins **Vc** zeigt mit 1.407 Å im Vergleich zu C–N-Abständen in freien Iminen (1.28 Å) eine deutliche Aufweitung.¹⁰¹

Besonders hervorzuheben ist die Substitution des Aziridinkohlenstoffatoms der Titanaaziridine **V** in Bezug auf literaturbekannte Titanaaziridine. Die Verbindungen **Va-c** besitzen die kleinstmögliche Substitution am Aziridinkohlenstoffatom, während alle bisher bekannten und isolierten Metallaaziridine deutlich höher substituiert sind.^{31,52,53,56,80} Diese extrem kleine Substitution des Titanaaziridins **V** ist insbesondere für Folgereaktionen von großer Bedeutung, da das reaktive Zentrum, das Aziridinkohlenstoffatom, nicht durch sperrige Liganden abgeschirmt wird. Diese Tatsache ließ auf eine hohe Reaktivität der Titanaaziridine **V** gegenüber Insertionsreaktionen schließen.

Infolge der hochselektiv verlaufenden doppelten Aktivierung des *N*-Methylanilins war es möglich die Titanaaziridine **V** in hoher Reinheit und Ausbeute zu erhalten. Durch die einstufige Syntheseführung ist darüber hinaus der Zugang der Titanaaziridine **V** im Multigrammaßstab gegeben, wodurch weitreichende Untersuchungen der Folgereaktionen möglich waren.

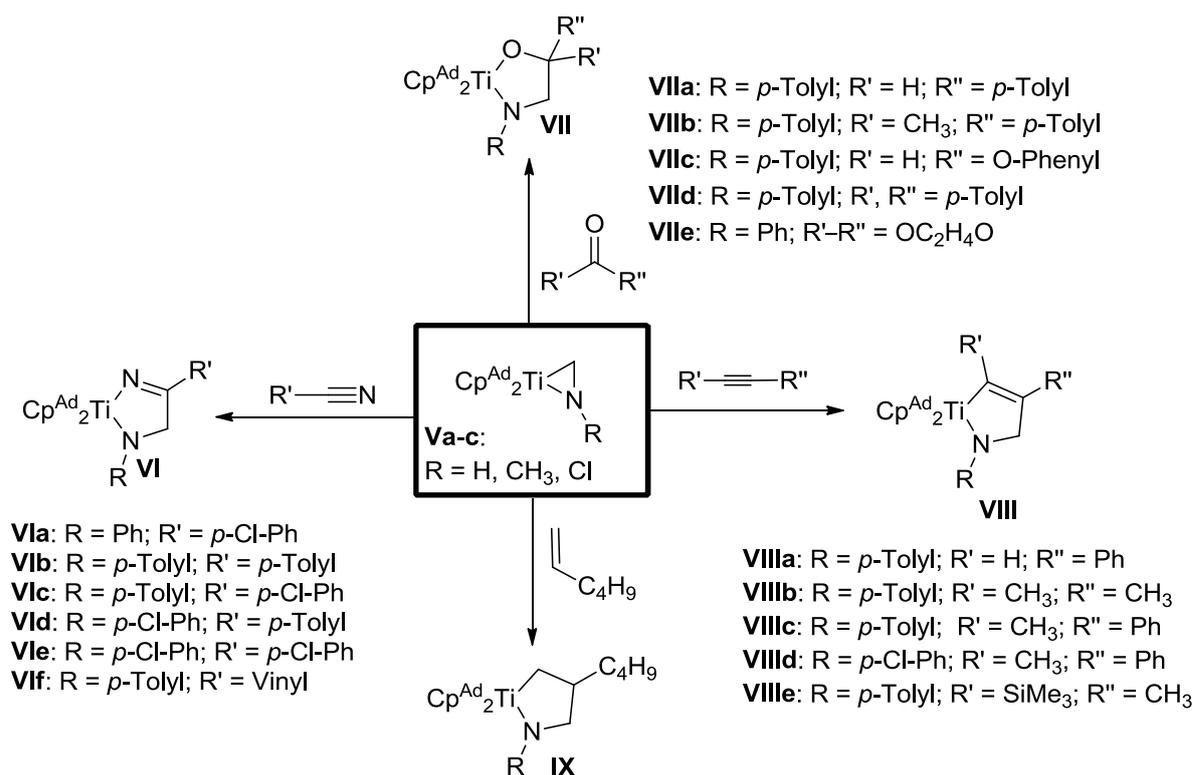


Abbildung 4-6: Übersicht der Insertionsreaktionen in die Titanaaziridine **Va-c**.

Die Reaktivität der Titanaaziridine **Va-c** wurde in einer Vielzahl an Insertionsreaktionen gegenüber verschiedenster Mehrfachbindungssubstrate umfassend untersucht. So gelang die Insertion von unterschiedlichen Stoffgruppen wie Ketonen, Aldehyden, Estern, Nitrilen, terminalen und internen Alkinen sowie eines terminalen Alkens. Die entsprechenden Titanaacyclen **VI**, **VII**, **VIII** und **IX** wurden in hervorragenden Ausbeuten und Regioselektivität erhalten. Dabei konnten, mit Ausnahme des terminalen Alkens, alle Insertionsreaktionen bei Raumtemperatur in einer 1:1 stöchiometrischen Reaktion durchgeführt werden. Die erhaltenden Metallaazacyclopentanderivate **VI-IX** wurden durch mehrdimensionale NMR-Experimente einwandfrei strukturell charakterisiert und ausgewählte Beispiele durch Einkristallstrukturanalyse analysiert.

Besonders hervorzuheben ist hierbei die Umsetzung des Titanaaziridins **Vb** mit einem terminalen Alken. Durch die Verwendung von 1-Hexen als Überschusskomponente konnte bei Raumtemperatur das entsprechend substituierte Metallaazacyclopentanderivat **IX** in hoher Ausbeute und Reinheit isoliert werden. Somit konnte im Laufe dieser Forschungsarbeit mit den Titanaaziridinen **Va-c** die Startverbindung und mit dem erwähnten Metallaazacyclopentanderivat **IX** die erste Folgestufe der Hydroaminoalkylierung von Alkenen synthetisiert und isoliert werden.⁴⁸

Darüber hinaus wurden ausgewählte Titanaazacyclopentanderivate hydrolysiert, wodurch die dadurch freigesetzten β -funktionalisierten Amine erhalten werden konnten. Dabei wurde aus jeder Stoffgruppe mindestens ein Metallaazacyclopentanderivat ausgewählt, wodurch eindrucksvoll gezeigt werden konnte, dass die Freisetzung und Isolierung des funktionalisierten sekundärenamins in allen Fällen gelingt. In diesem Zusammenhang wurde u.a. 4-Methyl-*N*-(2-methyloctyl)anilin (**Xle**) isoliert, welches als Hydroaminoalkylierungsprodukt von besonderem Interesse ist.^{43,44,48,50,51}

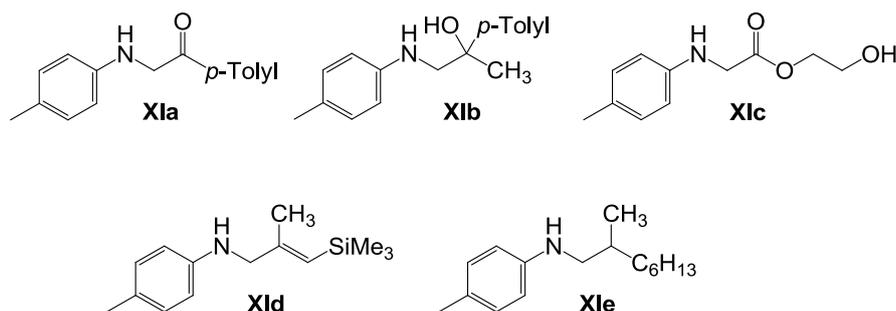


Abbildung 4-7: Zusammenstellung der isolierten sekundären Amine durch Hydrolyse.

Die erhaltenden β -funktionalisierten Amine können je nach hydrolysiertem Metallaazacyclopentanderivat zusätzliche reaktive Gruppen besitzen, die für nachfolgende Derivatisierung zur Verfügung stehen, wodurch hochkomplexe sekundäre Amine zugänglich sind.

Bedingt durch die hochselektiv verlaufende N–H- und C–H-Aktivierung des *N*-Methylanilins bei Raumtemperatur, die zur Ausbildung der Titanaaziridine **Va-c** führt, können diese Metallaazacyclopropankomplexe als exzellente Startverbindungen für Insertionsreaktionen dienen. Die kleinstmögliche Substitution des Aziridinkohlenstoffatoms führt zu einer bedeutenden Steigerung des Reaktionsverhaltens im Gegensatz zu literaturbekannten Titanaaziridinen.^{56,84} Die Reaktionen der Titanaaziridine **V** mit weiteren funktionellen Gruppen, sowie die Umsetzung mit ausgewählten bifunktionalen Substraten, würden die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten abschließen.

Darüber hinaus wäre die Erweiterung dieses Reaktionsmotives auf andere sekundäre Amine wünschenswert, um die Allgemeingültigkeit der zweifachen Aktivierung an Bis(pentafulven)titankomplexen zu untermauern.

5 Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken

Alle Reaktionen und Messungen wurden, wenn nicht anders beschreiben, unter rigorosen Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt, indem Schlenktechniken mit einer Stickstoffatmosphäre (Reinheit 5.0, 200 mbar Überdruck) oder Handschuhboxtechniken mit einer Argonatmosphäre (Reinheit 5.0, 8 mbar Überdruck) verwendet wurden. Alle Glasgeräte wurden vor Benutzung mehrfach im Vakuum ausgeheizt und mit Schutzgas gespült. Das Einwiegen und Abfüllen bzw. Überführen von luftempfindlichen Substanzen wurde entweder in der Handschuhbox vorgenommen oder mit Hilfe von Einwegspritzen und Teflonkanülen durch ein Septum durchgeführt. Sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in NMR-Röhrchen mit Glasschliff und -stopfen (NS 5/13) oder in einem abgeschmolzenen Glasrohr (4 mm) in einem NMR-Röhrchen vermessen.

5.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Alle verwendeten Chemikalien haben, wenn nicht anders erwähnt, die Qualität „rein“ oder eine vergleichbare und wurden über den üblichen Chemikalienhandel bezogen bzw. über allgemein bekannte Synthesewege dargestellt. Alle verwendeten Lösungsmittel und flüssige Edukte wurden nach Standardprozedur getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre per Destillation gereinigt.

5.3 Verwendete Analysemethoden und Geräte

5.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 500.1 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 125.8 MHz, $^{15}\text{N-NMR}$: 50.8 MHz) aufgenommen. Die Messungen erfolgten, wenn nicht anders beschrieben, bei Raumtemperatur. Das Signal der Restprotonen des Lösungsmittel ($^1\text{H-NMR}$) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels ($^{13}\text{C-NMR}$) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ werden gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die chemischen Verschiebungen im $^{15}\text{N-NMR}$ werden durch $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -Korrelationsspektren ermittelt und gegen Nitromethan als externen Standard (378.9 ppm) angegeben. Zur strukturellen Charakterisierung der Verbindungen

werden zweidimensionale NMR-Messungen sowie DEPT-Messungen durchgeführt. Zur einfacheren Beschreibung der Signale der Insertionsprodukte, wird die Nomenklatur der jeweiligen Edukte weiterverwendet.

5.3.2 Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden auf einem *Finnigan MAT 212* gemessen. Die zugeführten Proben wurden als Feststoff in Metalltiegel abgefüllt. Bei der Messung wurden Elektronenstoß- (EI) oder chemische Ionisation (CI) verwendet. Die Massenspektren, die mittels LIFDI-Methode (*liquid injection field desorption ionisation*) vermessen wurden, wurden auf einem *Finnigan MAT 95* mit dem Steuerungs- und Datenbearbeitungsprogramm ICIS 8.03 aufgenommen. Die Proben wurden als Lösungen in Toluol gemessen. Es werden nur für die jeweilige Verbindung charakteristische Signale und deren Masse zu Ladungsverhältnis (m/z) als dimensionslose Zahlen angegeben.

5.3.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem *Bruker Tensor 27 Spektrometer* unter Verwendung der ATR-Technik („attenuated total reflection“) aufgenommen. Hierbei wurden die Feststoffe als Reinsubstanz direkt auf den Diamantmesskopf aufgetragen.

5.3.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen der Verbindungen wurde mit dem Gerät „Mel-Temp“ der Firma *Laboratory Devices, Cambridge* durchgeführt. Oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in abgeschmolzenen Kapillaren gemessen.

5.3.5 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden auf einem *EuroEA 3000 Elemental Analyser* durchgeführt.

5.3.6 Röntgenstrukturanalyse

Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *Bruker AXS X8 Apex II Diffraktometer* mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) als Röntgenquelle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97 bzw. SHELXS-2013) und es wurde gegen F^2 verfeinert. Kristalldaten und Angaben zur Messung sowie zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang in Kapitel 6.

5.4 Präparativer Teil

5.4.1 Synthese der Ausgangsverbindungen:

Diphenylfulven

Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.¹⁷⁴

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 80 ml abs. Ethanol und 3.44 g (0.149 mol) Natrium vorgelegt. Nach Verbrauch des Natriums werden 12 ml (0.149 mol) monomeres Cyclopentadien sowie 27.23 g (0.149 mol) Benzophenon bei 0°C zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene orange Suspension wird über eine „P3“-Fritte abgenutscht und mit kaltem Ethanol (ca. 50 ml) gewaschen. Der orange Feststoff wird anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 26.5 g (0.155 mmol, 77%)

TiCl₃(THF)₃

Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.¹⁷⁵

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 2.7 g (0.1 mol) zerkleinerte Aluminium-Folie (Melitta-Toppits mit Kraftwaben oder ähnliche Qualität) vorgelegt. Nach Ausheizen der Apparatur werden ca. 250 ml THF in den auf 0°C gekühlten Reaktionskolben gegeben. Dann wird mit einer Spritze 5 ml (44.81 mmol) Titantetrachlorid zu der Lösung gegeben. Die Reaktionssuspension wird über Nacht gerührt. Die blaue Suspension wird dann auf ca. 65°C erwärmt, wobei das Produkt langsam in Lösung geht. Die warme Lösung wird über eine „P2“-Fritte filtriert und das Filtrat über Nacht bei -20°C gelagert. Die Mutterlauge wird abgetrennt, die türkis-blauen Kristalle werden mit wenig THF gewaschen (ca. 25 ml) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.88 g (37.45 mmol) 82%

(Ph₂Fv)₂Ti (**1a**), (pTol₂Fv)₂Ti (**1b**) und (AdFv)₂Ti (**1c**)

Alle Verbindungen werden nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert.^{36,66}

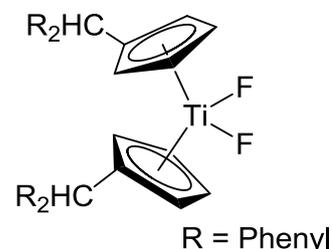
54 mmol des entsprechenden Fulvens, 10 g (27 mmol) TiCl₃(THF)₃ und 984 mg (40.5 mmol) Magnesiumspäne werden in 150 ml THF bei RT gerührt bis das Magnesium verbraucht ist (ca. 16 h). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff mit etwa dem gleichen Volumen ausgeheiztem Sand vermischt und mit 120 ml *n*-Hexan über eine „P3-Umlauffritte“ extrahiert. Die Mutterlauge wird dekantiert und der grüne bzw. blaue Feststoff im Vakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion erhalten werden.

Ausbeute: 80% für (PhFv)₂Ti (**1a**), 79% für (pTolFv)₂Ti (**1b**) und 84% für (AdFv)₂Ti (**1c**).

5.4.2 Einzelbeschreibung der Versuche

$\text{PhCp}_2\text{TiF}_2$ **Ia_F** **NL257**

500 mg $\text{PhCp}_2\text{TiCl}_2$ (**Ia_{Cl}**) (0.983 mmol) und ein Überschuss an Natriumfluorid werden in einer Mischung aus 10 ml THF und 5 ml H_2O bei RT gerührt bis die Farbe der Reaktionslösung nach gelb umschlägt. Die gelbe Lösung wird im Vakuum getrocknet mit wenig DCM aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abgetrennt und das DCM im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus einer Mischung aus *n*-Hexan/Chloroform umkristallisiert.



Ausbeute: 220 mg (0.40 mmol, 41%)

Schmelzpunkt: 223°C (Zers.)

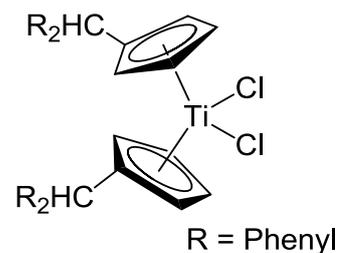
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3112, 3027, 1598, 1488, 1450, 1420, 1076, 1040, 1030, 859, 843, 816, 788, 749, 738, 694 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 5.62 (m, 4H, C_5H_4), 5.66 (m, 4H, C_5H_4), 5.74 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 7.01 (m, 4H, Phenyl CH), 7.08 (m, 8H, Phenyl CH), 7.21 (m, 8H, Phenyl CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 52.0 (C_{exo}), 116.5, 116.8 (C_5H_4), 127.1, 129.0, 130.2 (Phenyl CH), 143.6 (C_{ipso}), 144.4 (C-C_{exo}) ppm.

$\text{PhCp}_2\text{TiCl}_2$ **Ia_{Cl}** **DPHCPCL2**

1000 mg (1.966 mmol) $(\text{PhFv})_2\text{Ti}$ in 20 ml THF werden mit 3.9 ml (3.932 mmol) 1M etherischer HCl versetzt. Die Reaktionslösung wird ca. 5 min bei RT gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 820 mg (1.41 mmol, 72%)

Schmelzpunkt: 188°C (Zers.)

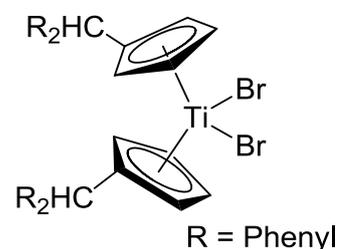
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3130, 3059, 3027, 1598, 1488, 1450, 1424, 1075, 1045, 1030, 823, 747, 733, 700, 667, 631 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 5.56 (m, 4H, C_5H_4), 6.00 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.93 (m, 4H, C_5H_4), 7.00 (m, 4H, Phenyl CH), 7.06 (m, 4H, Phenyl CH), 7.12 (m, 8H, Phenyl CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 53.0 (C_{exo}), 119.1, 121.2 (C_5H_4), 127.2, 129.0, 130.0 (Phenyl CH), 140.1 (C_{ipso}), 144.2 (C-C_{exo}) ppm.

$^{\text{Ph}}\text{Cp}_2\text{TiBr}_2$ Ia_{Br} NL256

1000 mg (1.966 mmol) $(\text{PhFv})_2\text{Ti}$ werden in 20 ml THF mit 0.5 ml (4.385 mmol) 48%iger HBr versetzt und 15 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum getrocknet, das Rohprodukt mit *n*-Hexan aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.



Ausbeute: 800 mg (1.19 mmol, 61%)

Schmelzpunkt: 210°C (Zers.)

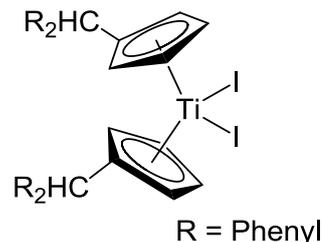
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3109, 3020, 1606, 1509, 1480, 1448, 1416, 1378, 1260, 1186, 1110, 1040, 1021, 806, 760, 645 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 5.70 (m, 4H, C_5H_4), 6.06 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 6.13 (m, 4H, C_5H_4), 6.99-7.07 (m, 12H, Phenyl CH), 7.12 (m, 8H, Phenyl CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 53.7 (C_{exo}), 118.9, 122.1 (C_5H_4), 127.3, 129.1, 129.9 (Phenyl CH), 139.2 (C_{ipso}), 144.1 (C-C_{exo}) ppm.

^{Ph}Cp₂TiI₂ Ia₁ NL 258

1070 mg (PhFv)₂Ti (2.104 mmol) werden in 15 ml THF mit 0.7 ml (5.32 mmol) 57%iger HI versetzt und ca. 10 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum getrocknet, das Rohprodukt mit *n*-Hexan aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.



Ausbeute: 910 mg (1.190 mmol, 57%)

Schmelzpunkt: 217°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3123, 3082, 3026, 1598, 1490, 1451, 1279, 1178, 1154, 1139, 969, 940, 842, 827, 747, 737, 725, 697 cm⁻¹.

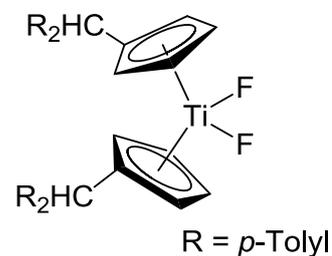
¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 5.83 (m, 4H, C₅H₄), 6.06 (s, 2H, C_{exo}H), 6.42 (m, 4H, C₅H₄), 6.97-7.05 (m, 12H, Phenyl CH), 7.12 (m, 8H, Phenyl CH) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 54.9 (C_{exo}), 117.7, 122.1 (C₅H₄), 127.3, 129.2, 129.9 (Phenyl CH), 138.0 (C_{ipso}), 144.1 (C-C_{exo}) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 584 (33) [M-HF]⁺, 564 (8) [M- 2 HF]⁺, 345 (69) [M- *p*-Tol₂-Cp]⁺, 326 (32) [M- *p*-Tol₂-Cp - HF]⁺, 260 (39) [*p*-Tol₂-Cp]⁺.

^{p-Tol}Cp₂TiF₂ Ib_F CPT2TiF2

1000 mg ^{p-Tol}Cp₂TiCl₂ (1.57 mmol) und ein Überschuss an Natriumfluorid werden in einer Mischung aus 15 ml THF und 5 ml H₂O bei RT gerührt bis die Farbe der Reaktionslösung zu gelb umschlägt. Die gelbe Lösung wird im Vakuum getrocknet mit wenig DCM aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abgetrennt und das DCM im Hochvakuum entfernt.



Ausbeute: 770 mg (1.27 mmol, 81%)

Schmelzpunkt: 202°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3020, 2963, 2918, 1509, 1485, 1448, 1412, 1260, 1185, 1092, 1020, 805, 762, 706, 575, 562 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 2.09 (s, 12H, C- CH_3), 5.76 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.74, 5.68 (m, 8H, C_5H_4) 6.94 (d, J = 7.9 Hz, 8H, p -Tolyl CH), 7.20 (d, J = 7.8 Hz, 8H, p -Tolyl CH) ppm.

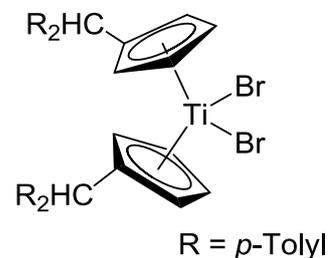
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 21.3 (p -Tolyl CH_3), 51.3 (C_{exo}), 116.5, 116.8 (C_5H_4), 129.7, 130.1 (p -Tolyl CH), 136.3 (C- CH_3), 141.8 (C- C_{exo}) 144.1 (C_{ipso}), ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 584 (33) $[\text{M-HF}]^+$, 564 (8) $[\text{M}-2\text{HF}]^+$, 345 (69) $[\text{M}-p\text{-Tol}_2\text{-Cp}]^+$, 326 (32) $[\text{M}-p\text{-Tol}_2\text{-Cp}-\text{HF}]^+$, 260 (39) $[p\text{-Tol}_2\text{-Cp}]^+$

$p\text{-TolCp}_2\text{TiCl}_2$ (**lb_{Cl}**) wurde nach der literaturbekannten Vorschrift von *Bockstiegel*⁶⁹ und *Diekmann*³⁶ synthetisiert.

$p\text{-TolCp}_2\text{TiBr}_2$ **lb_{Br}** **NL185**

500 mg ($p\text{TolFv}$)₂Ti (0.885 mmol) in 20 ml THF werden mit 0.3 ml 48%iger HBr (2.63 mmol) versetzt, wobei ein direkter Farbwechsel von grün zu rot beobachtet wird. Die Reaktionslösung wird im Vakuum getrocknet, das Rohprodukt mit *n*-Hexan aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.



Ausbeute: 390 mg (0.58 mmol, 66%)

Schmelzpunkt: 185°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3019, 2918, 1509, 1481, 1447, 1259, 1186, 1039, 1021, 806, 759, 647, 592, 575 cm^{-1} .

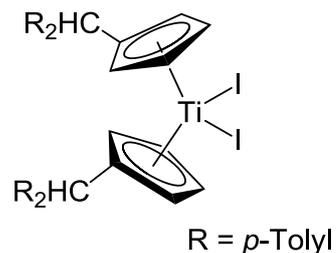
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 2.08 (s, 12H, C- CH_3), 6.06 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.77, 6.22 (m, 8H, C_5H_4) 6.92 (d, J = 7.6 Hz, 8H, p -Tolyl CH), 7.10 (d, J = 7.3 Hz, 8H, p -Tolyl CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 20.9$ ($p\text{-Tolyl CH}_3$), 52.7 (C_{exo}), 118.4, 121.9 (C_5H_4), 129.4, 129.5 ($p\text{-Tolyl CH}$), 136.2 (C-CH_3), 139.4 (C_{ipso}), 141.3 (C-C_{exo}) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 644 (37) $[\text{M-HBr}]^+$, 467 (90) $[(p\text{-Tol-Cp})_2\text{TiBr}]^+$, 388 (100) $[\text{M-} p\text{-Tol}_2\text{-Cp - Br}]^+$, 260 (41) $[p\text{-Tol}_2\text{-Cp}]^+$

$p\text{-Tol}$ Cp_2TiI_2 Ib_1 **NL239**

1099 mg ($p\text{TolFv}$) $_2\text{Ti}$ (1.946 mmol) werden in 20 ml THF mit 0.6 ml (4.56 mmol) 57%iger HI versetzt und ca. 10 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum getrocknet, das Rohprodukt mit *n*-Hexan aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.



Ausbeute: 860 mg (1.048 mmol, 54%)

Schmelzpunkt: 198°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3018, 2918, 2861, 1509, 1482, 1446, 1376, 1217, 1185, 1109, 1059, 1038, 1021, 805, 759, 574 \text{ cm}^{-1}$.

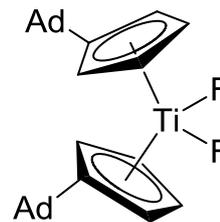
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 2.08$ (s, 12H, C-CH_3), 6.00 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.98, 6.53 (s, 8H, C_5H_4) 6.91 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 8H, $p\text{-Tolyl CH}$), 7.10 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 8H, $p\text{-Tolyl CH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 21.3$ ($p\text{-Tolyl CH}_3$), 54.3 (C_{exo}), 117.9, 122.3 (C_5H_4), 129.8, 129.9 ($p\text{-Tolyl CH}$), 136.7 (C-CH_3), 138.6 (C_{ipso}), 141.5 (C-C_{exo}) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 693 (100) $[\text{M-I}]^+$, 566 (27) $[(p\text{-Tol-Cp})_2\text{Ti}]^+$, 561 (21) $[\text{M-} p\text{-Tol}_2\text{-Cp}]^+$, 434 (41) $[p\text{-Tol}_2\text{-CpTiI}]^+$.

^{Ad}Cp₂TiF₂ Ic_F NL189

1000 mg ^{Ad}Cp₂TiCl₂ (1.93 mmol) und ein Überschuss an Natriumfluorid werden in einer Mischung aus 50 ml DCM, 15 ml THF und 20 ml H₂O bei RT gerührt bis die Farbe der Reaktionssuspension zu gelb umschlägt. Die gelbe Lösung wird im Vakuum getrocknet mit wenig DCM aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet.



Das Magnesiumsulfat wird abgetrennt und das DCM im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 808 mg (1.67 mmol, 87%)

Schmelzpunkt: 237°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084, 2887, 2902, 2883, 2848, 1484, 1466, 1450, 1389, 1351, 1329, 1315, 1260, 1226, 1099, 1061, 1019, 977, 955, 937, 910, 897, 867, 830, 800, 766, 701, 658, 645, 606, 594, 558 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.46-2.19 (m, 28H, Adamantyl), 3.30 (s, 2H, C_{exo}H), 5.92, 5.95 (m, 8H, C₅H₄) ppm.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 1.51-2.15 (m, 28H, Adamantyl), 2.97 (s, 2H, C_{exo}H), 6.11, 6.40 (m, 8H, C₅H₄) ppm.

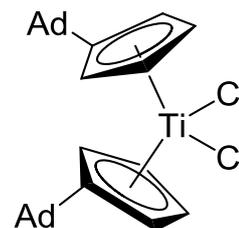
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 27.9, 28.0, 32.0, 32.8, 38.0, 38.6 (Adamantyl), 43.5 (C_{exo}), 114.6, 117.2 (C₅H₄), 144.7 (C_{ipso}) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = -156.7 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 464 (100) [M-HF]⁺, 285 (33) [M-AdCp]⁺, 200 (26) [AdCpH]⁺.

C, H-Analyse: C₃₀H₃₈F₂Ti: % ber.: C 74.37, H 7.91; gef.: C 74.39, H 7.98.

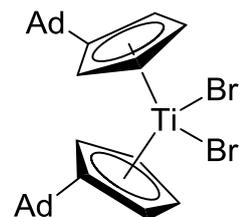
^{Ad}Cp₂TiCl₂ Ic_{Cl} NL320 wurde nach der Literaturvorschrift von *Janssen*⁶³ synthetisiert. Einkristalle konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von ^{Ad}Cp₂TiCl₂ aus Brombenzol erhalten werden.



C, H-Analyse: C₃₀H₃₈Cl₂Ti: % ber.: C 69.64, H 7.40; gef.: C 69.34, H 7.59.

$\text{AdCp}_2\text{TiBr}_2$ Ic_{Br} NL186

1000 mg $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (2.25 mmol) in 20 ml THF werden mit 0.7 ml 48 %iger wässriger HBr (6.14 mmol) versetzt, und 15 min bei RT gerührt. Der rot-braune Feststoff wird abgetrennt und mit ca. 5 ml THF und 15 ml *n*-Hexan gewaschen.



Ausbeute: 930 mg (1.53 mmol, 68%)

Schmelzpunkt: >300°C

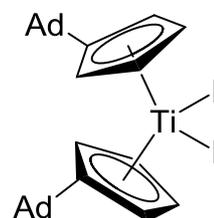
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3108, 2900, 2849, 1483, 1468, 1450, 1418, 1389, 1351, 1322, 1234, 1101, 1075, 1059, 1033, 972, 953, 907, 892, 876, 866, 853, 814, 800, 779, 639 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 525 (100) $[\text{M-HBr}]^+$, 444 (21) $[(\text{AdCp})_2\text{Ti}]^+$, 404 (10) $[\text{M-AdCp}]^+$, 326 (19) $[\text{AdCpTiBr}]^+$

C, H-Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{Ti}$: % ber.: C 59.43, H 6.32; gef.: C 59.43, H 6.22.

 $\text{AdCp}_2\text{TiI}_2$ Ic_1 NL337

1000 mg $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (2.249 mmol) werden in 20 ml THF mit 0.6 ml (4.56 mmol) 57 %iger HI versetzt und ca. 10 min bei RT gerührt. Der braun-schwarze Feststoff wird abgetrennt und mit ca. 10 ml THF gewaschen.



Ausbeute: 1.156 g (1.65 mmol, 73%)

Schmelzpunkt: 288°C (Zers.)

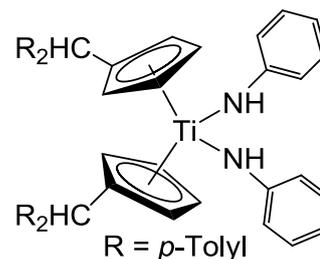
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3110, 3102, 2900, 2848, 1479, 1468, 1449, 1415, 1390, 1351, 1234, 1101, 1075, 1058, 1033, 952, 905, 891, 873, 848, 817, 778, 705, 639, 585 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 573 (100) $[(\text{AdCp})_2\text{TiI}]^+$, 501 (100) $[\text{AdCpTiI}_2]^+$, 446 (23) $[(\text{AdCp})_2\text{Ti}]^+$, 374 (5) $[\text{AdCpTiI}]^+$

C, H-Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{I}_2\text{Ti}$: % ber.: C 51.45, H 5.47; gef.: C 51.46, H 5.51.

Ila STR8A

250 mg (0.443 mmol) $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ wurden in 10 ml *n*-Hexan vorgelegt und 80 μl (0.886 mmol) Anilin hinzugegeben, wobei sich die Lösung von grün nach rot färbte. Die Reaktionslösung wurde 3 Tage bei RT gerührt, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Nach dem Dekantieren der Mutterlauge, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im Vakuum wurde ein roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 208 mg (0.277 mmol, 63%)

Schmelzpunkt: 157°C (Zersetzung)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3366, 2989, 1590, 1509, 1484, 1456, 1251, 1186, 1043, 829, 812, 752, 693 \text{ cm}^{-1}$.

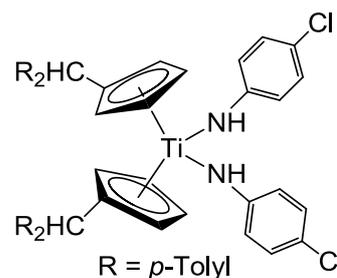
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.09$ (s, 12H, C- CH_3), 5.14 (s, 4H, C_5H_4), 5.28 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.88 (s, 4H, C_5H_4), 6.77 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, Anilin CH), 6.93 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 8H, *p*-Tolyl CH), 6.98 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 4H, Anilin CH), 7.07 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 8H, *p*-Tolyl CH), 7.16 (m, 2H, Anilin CH, unterhalb Benzol), 7.81 (s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.3$ (C- CH_3), 52.5 (C_{exo}), 111.4, 115.1 (C_5H_4), 118.9, 119.1, 129.3 (Anilin CH), 127.7 (C_{ipso}), 129.6, 129.7 (*p*-Tolyl CH), 136.7 (C- CH_3), 142.2 (C- C_{exo}), 158.6 (C-NH) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (51 MHz, C_6D_6): $\delta = 215.7$ ppm.

Ilb NL293

500 mg (0.885 mmol) $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ und 225.9 mg *p*-Chloranilin (1.77 mmol) werden in 15 ml *n*-Pentan bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der rote Feststoff mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der rote Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 575 mg (0.701 mmol, 79%)

Schmelzpunkt: 119°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3369, 3018, 2952, 2920, 2856, 1580, 1509, 1478, 1427, 1378, 1285, 1262, 1215, 1187, 1167, 1110, 1088, 1058, 1021, 852, 815, 758, 679, 639, 576 cm^{-1} .

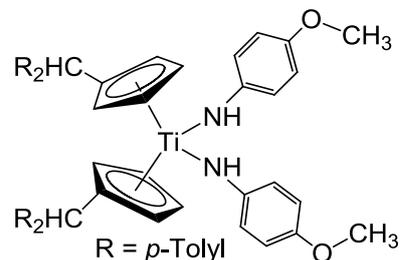
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 2.10 (s, 12H, CH_3), 5.05, 5.80 (m, 8H, C_5H_4), 5.13 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 6.65 (d, J = 8.3 Hz, 4H, Anilin CH), 6.94 (d, J = 7.6 Hz, 8H, p -Tolyl CH), 7.01 (d, J = 7.7 Hz, 8H, p -Tolyl CH), 7.10 (d, J = 8.4 Hz, 4H, Anilin CH), 7.46 (s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 21.3 (CH_3), 52.4 (C_{exo}), 111.5, 115.4 (C_5H_4), 119.7 (Anilin, CH), 127.8 (C_{ipso}), 123.9 (C-Cl), 129.2 (Anilin, CH), 129.5, 129.8 (p -Tolyl CH), 137.0 (C- CH_3), 141.9 (QC- C_{exo}), 156.8 (Anilin, NC) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 211.2 (NH) ppm.

IIc STR10A

500 mg (0.886 mmol) $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ wurden in 25 ml n -Hexan vorgelegt und 218 mg (1.772 mmol) p -Methoxyanilin hinzugegeben, wobei sich die Lösung von grün nach rot färbte. Die Reaktionslösung wurde 4 Tage lang bei RT gerührt, wobei ein rot-violetter Feststoff ausfiel. Nach Dekantieren der Mutterlauge, Waschen mit n -Hexan und Trocknen im Vakuum wurde ein rot-violetter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 507 mg (0.625 mmol, 71%)

Schmelzpunkt: 102°C (Zersetzung)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3373, 2954, 2922, 2856, 1495, 1465, 1435, 1237, 1215, 1181, 1102, 1042, 814, 757, 577, 537 cm^{-1} .

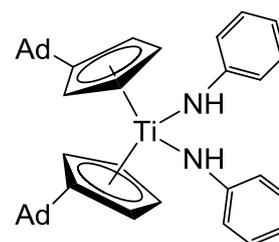
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 2.10 (s, 12H, C- CH_3), 3.42 (s, 6H, O- CH_3), 5.18 (s, 4 H, C_5H_4), 5.33 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.89 (s, 4H, C_5H_4), 6.78 (d, J = 8.8 Hz, 4H, Anilin CH), 6.93-6.96 (m, 12H, p -Tolyl CH, Anilin CH), 7.12 (d, J = 8.0 Hz, 8H, p -Tolyl CH), 7.79 (s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.3$ (C- CH_3), 52.6 (C_{exo}), 55.6 (O- CH_3), 110.9, 114.7 (C_5H_4), 114.8, 119.5 (Anilin CH), 127.3 (C_{ipso}), 129.7, 129.7 (*p*-Tolyl CH), 136.7 (C- CH_3), 142.4 (C- C_{exo}), 153.3 (C-NH), 153.7 (C-O) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (51 MHz, C_6D_6): $\delta = 215.1$ ppm.

II d STR 8B

250 mg (0.562 mmol) $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ wurden in 10 ml *n*-Hexan vorgelegt und 102 μl (1.124 mmol) Anilin hinzugegeben. Die Lösung färbte sich von blau nach rot und es fiel nach kurzer ein Feststoff aus. Nach dem Dekantieren der Mutterlauge und Trocknen im Vakuum wurde ein roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 286.1 mg (0.454 mmol, 81%)

Schmelzpunkt: 185°C (Zersetzung)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3367, 2905, 2848, 1589, 1484, 1463, 1264, 1099, 1006, 994, 852, 825, 814, 754, 697, 636, 561, 507 \text{ cm}^{-1}$.

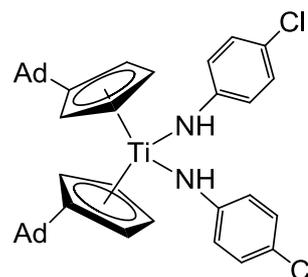
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.39\text{-}2.03$ (m, 28H, Adamantyl), 2.76 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.61 (s, 4H, C_5H_4), 6.05 (s, 4H, C_5H_4), 6.74 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, Anilin CH), 6.90 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, Anilin CH), 7.16 (m, 2H, Anilin CH, unterhalb Benzol), 7.36 (s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.4, 28.5, 32.6, 33.1, 38.4, 39.4$ (Adamantyl), 44.9 (C_{exo}), 111.3, 112.7 (C_5H_4), 119.0, 128.85, 129.2 (Anilin CH), 130.0 (C_{ipso}), 158.9 (C-NH) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (51 MHz, C_6D_6): $\delta = 210.6$ ppm.

Ile NL 295

500 mg (1.125 mmol) (AdFv)₂Ti und 287 mg *p*-Chloranilin (2.25 mmol) werden in 15 ml *n*-Hexan bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der rote Feststoff mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der rote Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 532 mg (0.760 mmol, 68%)

Schmelzpunkt: 185°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3373, 2899, 2846, 1581, 1479, 1448, 1431, 1354, 1289, 1269, 1217, 1169, 1098, 1087, 1063, 1046, 1034, 953, 887, 853, 814, 779, 679, 642, 568 cm⁻¹.

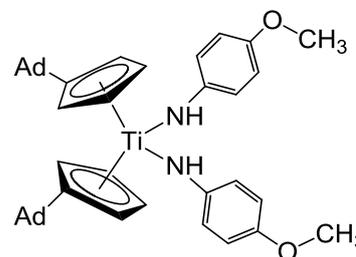
¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.24-1.95 (m, 28H, Adamantyl), 2.60 (s, 2H, C_{exo}H), 5.51, 5.97 (m, 8H, C₅H₄), 6.60 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH), 7.04 (s, 1H, NH), 7.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 28.3, 28.4, 32.5, 33.1, 38.3, 39.3 (Adamantyl), 44.9 (C_{exo}), 111.6, 112.8 (C₅H₄), 119.8, 129.1 (Anilin, CH), 123.6 (C-Cl), 130.4 (C_{ipso}), 157.1 (Anilin C-NH) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 206.3 ppm.

Ilf STR10B

250 mg (0.562 mmol) (AdFv)₂Ti wurden in 8 ml *n*-Hexan vorgelegt und 138 mg (1.124 mmol) *p*-Methoxyanilin hinzugegeben. Die Lösung färbte sich von blau nach schwarz und es fiel nach kurzer Zeit ein Feststoff aus. Nach Dekantieren der Mutterlauge und Trocknen im Vakuum wurde ein dunkel-roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 275.5 mg (0.399 mmol, 71%)

Schmelzpunkt: 95°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3359, 2899, 2847, 1494, 1465, 1448, 1261, 1177, 1099, 1036, 860, 810, 757 cm^{-1} .

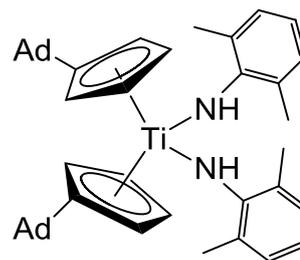
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.41-2.07 (m, 28H, Adamantyl), 2.79 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 3.39 (s, 6H, O-CH_3), 5.64 (s, 4H, C_5H_4), 6.06 (s, 4H, C_5H_4), 6.80 (d, J = 8.9 Hz, 4H, Anilin CH), 6.87 (d, J = 8.9 Hz, 4H, Anilin CH), 7.36 (s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ = 28.08, 28.23, 32.25, 32.78, 38.14, 39.08 (Adamantyl), 44.59 (C_{exo}), 55.22 (O-CH_3), 110.63, 112.01 (C_5H_4), 114.37, 119.23 (Anilin CH), 128.82 (C_{ipso}), 153.15 (C-O), 153.30 (C-NH) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (51 MHz, C_6D_6): δ = 210.0 ppm.

IIg STR9

Variante A: 250 mg (0.562 mmol) $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ wurden in 6 ml *n*-Hexan vorgelegt und 69 μl (0.562 mmol) 2,6-Dimethylanilin hinzugegeben. Die Lösung färbte sich von blau über grün zu rot. Aus der Reaktionslösung konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Mutterlauge wurde eingeeengt und der daraus erhaltene Feststoff getrocknet und isoliert.



Variante B: 800 mg (1.8 mmol) $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ wurden in 20 ml *n*-Hexan vorgelegt und 445 μl (3.6 mmol) 2,6-Dimethylanilin zugegeben. Die Lösung färbte sich von blau über grün nach rot. Nach 12 Stunden rühren konnte ein roter Feststoff isoliert werden. Dieser wurde auf einer Schlenkfritte mit ca. 30 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend getrocknet.

Ausbeute: Variante B: 719.4 mg (1.05 mmol, 58%)

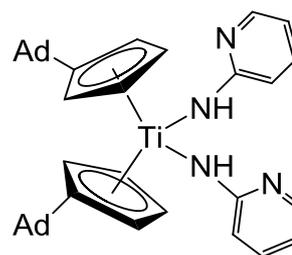
Schmelzpunkt: 116°C (Zersetzung)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3371, 2904, 2847, 1586, 1451, 1417, 1281, 1249, 1218, 1097, 890, 810, 756, 743, 562 cm^{-1} .

NMR: keine auswertbaren Signale, Anzeichen von Folgereaktion siehe III d.

IIh NL294

500 mg (1.12 mmol) $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ und 212 mg 2-Aminopyridin (2.24 mmol) werden in 15 ml *n*-Pentan bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der rote Feststoff mit 7 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 445 mg (0.703 mmol, 63%)

Schmelzpunkt: 137°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3345, 2887, 2849, 1585, 1555, 1484, 1462, 1451, 1429, 1350, 1295, 1262, 1214, 1186, 1145, 1113, 1099, 1080, 1061, 980, 954, 891, 869, 852, 826, 814, 787, 751, 652, 615, 597 cm^{-1} .

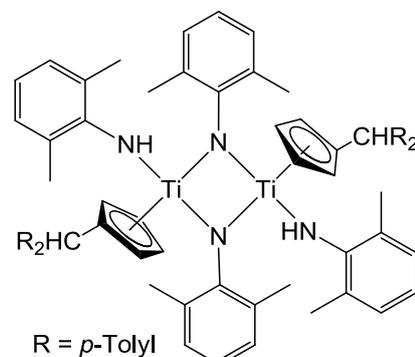
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.40-2.10 (m, 28H, Adamantyl), 2.89 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.79, 6.12 (m, 8H, C_5H_4), 6.34 (t, J = 5.8 Hz, 2H, Pyridin CH), 6.73 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Pyridin CH), 7.07 (t, J = 7.6 Hz, 2H, Pyridin CH), 7.69 (s, 2H, NH), 8.26 (d, J = 2.8 Hz, 2H, Pyridin CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 28.5, 28.5, 32.7, 32.9, 38.4, 39.2 (Adamantyl), 44.6 (C_{exo}), 112.6, 113.4 (C_5H_4), 113.2, 113.2, 136.9, 148.4 (Pyridin CH), 134.0 (C_{ipso}), 167.9 (Pyridin C-NH) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 208.9 (NH), 278.8 (Pyridin N) ppm.

IIIa STR28

250 mg (0.443 mmol) $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ wurden in 6 ml *n*-Hexan vorgelegt und 55 μl (0.443 mmol) 2,6-Dimethylanilin hinzugegeben. Die Lösung färbte sich langsam von grün zu rot-braun. Die Reaktionslösung wurde mehrere Tage bei RT gerührt, die Mutterlauge abgetrennt und der rote Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge konnten nach wenigen Tagen bei 6°C geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.



Ausbeute: 146 mg (0.128 mmol, 58%)

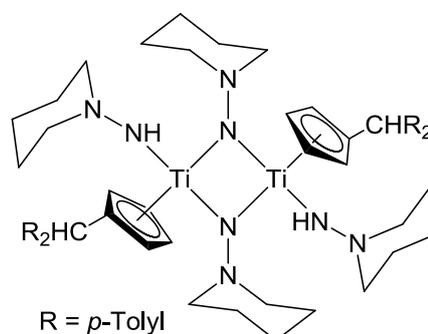
Schmelzpunkt: 134°C (Zersetzung)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3389, 3321, 3019, 2965, 2917, 2853, 1619, 1588, 1509, 1475, 1443, 1377, 1260, 1211, 1186, 1094, 1037, 1021, 807, 759, 734, 707, 574 cm^{-1} .

NMR: keine auswertbaren Signale, Anzeichen von Folgereaktion

IIIb NLFB4

Variante A: 14.2 mg (0.142 mmol) 1-Aminopiperidin werden in 2 ml *n*-Hexan gelöst und zu einer Lösung von 80.0 mg (0.142 mmol) $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ in 25 ml *n*-Hexan gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei RT gerührt und anschließend 15 ml Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Durch weiteres langsames Einengen der Reaktionslösung mittels



eines Aktivkohle-Diffusions-Ansatzes konnte **IIIb** in Form von rot-brauner Kristalle erhalten werden.

Variante B: 300 mg (0.533 mmol) $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ und 106.8 mg 1-Aminopiperidin (1.065 mmol) werden in 15 ml *n*-Hexan bei RT für 15 min gerührt. Dabei färbt sich die Lösung dunkel rot. Das Reaktionsgemisch wird anschließend ohne zu rühren bei RT gelagert. Das Lösungsmittel wird dekantiert und die entstandenen Kristalle im Hochvakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge kann bei 0°C eine zweite Fraktion erhalten werden.

Ausbeute: Variante B: 118 mg (0.117 mmol, 44%)

Schmelzpunkt: 187°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3002, 2840, 2771, 1509, 1439, 1259, 1110, 1069, 1051, 1032, 856, 803, 784, 776, 761, 656, 630, 607, 572 cm^{-1} .

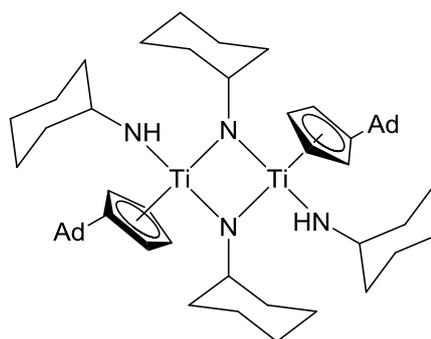
¹H-NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.20-1.65, 2.20-3.18 (m, 20H, CH_2), 2.13 (s, 12H, CH_3), 5.36 (s, 2H, NH), 6.07 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.96-5.99, 6.13-6.16 (m, 8H, C_5H_4), 7.02 (d, J = 8.0 Hz, 8H, *p*-Tolyl CH), 7.48 (d, J = 8.0 Hz, 8H, *p*-Tolyl CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 20.99 (CH_3), 24.3, 24.4, 26.1, 26.7, 60.0, 61.1 (CH_2), 51.4 (C_{exo}), 108.2, 110.8 (C_5H_4), 129.2, 129.8 (*p*-Tolyl CH), 130.1 (C_{ipso}), 135.5 (C-CH_3), 143.6 (C-C_{exo}) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 257.6 (NH), 101.8 ($\text{N-(CH}_2)_2$) ppm.

IIIc STR33

Variante A: 250 mg (0.562 mmol) (AdFv) $_2\text{Ti}$ wurden in 10 ml *n*-Hexan vorgelegt und 130 μl (1.214 mmol) Cyclohexylamin hinzugegeben, wobei sich die Lösung von blau nach rot färbte. Die Reaktionslösung wurde 3 Tage gerührt, wobei sich die Lösung gelb-grün färbte und sich Feststoff bildete. Nach Dekantieren der Mutterlauge, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im Vakuum wurde ein grüner Feststoff erhalten.



Variante B (Kristallisationsansatz): 250 mg (0.562 mmol) (AdFv) $_2\text{Ti}$ wurden in 30 ml *n*-Hexan vorgelegt und 130 μl (1.214 mmol) Cyclohexylamin hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min gerührt, und dann bei RT stehen gelassen. Über Nacht bildeten sich Kristalle, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 77 mg (0.120 mmol, 21%)

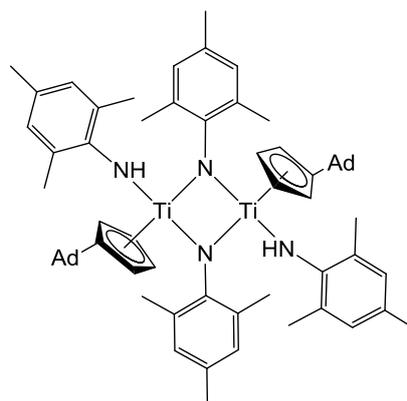
Schmelzpunkt: 205°C (Zersetzung)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3316, 2903, 2847, 1449, 1088, 845, 788, 687, 616 cm^{-1} .

NMR: unlöslich in allen gängigen NMR-Lösungsmitteln.

III d NLML34

250 mg (0.562 mmol) $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ wurden in 10 ml *n*-Hexan vorgelegt und 158 μl (1.124 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin hinzugegeben. Die Lösung färbte sich von blau über grün nach rot. Nach kurzer Zeit fiel ein feinkristalliner Feststoff aus. Die Lösung wurde 12 Stunden gerührt und die Mutterlauge dekantiert. Nach dem Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im Hochvakuum wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten. Aus der Mutterlauge konnten nach einigen Tagen bei 6°C Einkristalle die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, isoliert werden.



Ausbeute: 300 mg (0.420 mmol, 75%)

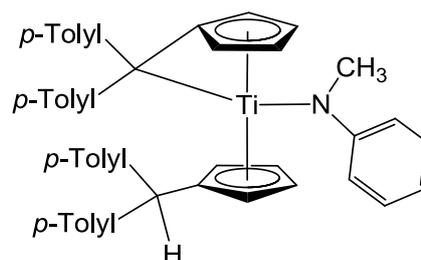
Schmelzpunkt: 121°C (Zersetzung)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3362, 2895, 2846, 1470, 1450, 1294, 1225, 1158, 1099, 852, 804, 511 cm^{-1} .

NMR: unlöslich in allen gängigen NMR-Lösungsmitteln.

IV a TBFVMA

1.00 g $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ (1.77 mmol) und 191 μl (189 mg; 1.77 mmol) *N*-Methylanilin werden in 15 ml *n*-Hexan für 16h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird abgetrennt und der grüne Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.05 g (1.56 mmol; 88%)

Schmelzpunkt: 133°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3013, 2919, 2845, 1588, 1561, 1506, 1481, 1453, 1430, 1405, 1377, 1226, 1184, 1168, 1110, 1057, 1011, 884, 817, 803, 777, 761, 706, 670, 660, 651, 631, 601, 573 cm^{-1} .

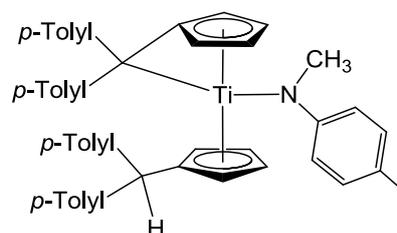
¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 2.11 (s, 6H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 3.11 (s, 3H, NCH₃), 3.90, 4.65, 6.58, 6.71 (m, 4H, C₅H₄ Cp), 4.44, 4.48, 5.20, 5.79 (m, 4H, C₅H₄ Fv), 5.06 (s, 1H, C_{exo}H), 5.84 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Anilin CH), 6.86 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Anilin CH) 6.96-7.02 (m, 8H, *p*-Tolyl CH & 2H, Anilin CH), 7.14-7.17 (m, 4H, *p*-Tolyl CH), 7.39 (d, J = 6.9 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.51 (d, J = 7.0 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 21.3 (CH₃), 52.6 (C_{exo}), 54.8 (NCH₃), 107.4, 108.7, 113.4, 118.6 (C₅H₄ Cp), 111.9, 112.9, 114.6, 121.4 (C₅H₄ Fv), 114.6 (C_{exo} Fv), 123.0 (Anilin, CH), 123.6 (C_{ipso} Fv), 123.8 (C_{ipso} Cp), 125.4 (Anilin CH), 127.7 (*p*-Tolyl CH), 127.9 (Anilin CH), 128.6, 129.2, 129.3, 129.5, 129.6, 129.7, 130.7 (*p*-Tolyl CH), 134.6, 135.1, 136.3, 136.4, (C-CH₃), 142.9, 143.5, 144.1, 144.2 (C-C_{exo}), 165.61 (C-NCH₃) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 234.6 (NCH₃) ppm.

IVb NL198

1000mg (1.771 mmol) (*p*TolFv)₂Ti und 287 mg *N*-Methyl-*p*-Methylanilin (1.771 mmol) werden in 10 ml *n*-Hexan bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der grüne Feststoff mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 791 mg (1.153 mmol, 65%)

Schmelzpunkt: 147°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3013, 2919, 2841, 2773, 1606, 1507, 1495, 1454, 1405, 1378, 1222, 1185, 1133, 1109, 1056, 1035, 1009, 848, 838, 807, 762, 739, 729, 658, 572, 557 cm⁻¹.

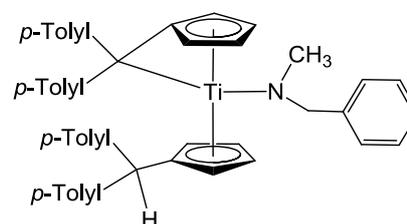
¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 2.12, 2.14, 2.18, 2.21 (s, 15H, CH₃), 3.18 (s, 3H, NCH₃), 3.89, 4.66, 6.62, 6.71 (m, 4H, C₅H₄ Cp), 4.45, 4.50, 5.22, 5.80 (m, 4H, C₅H₄ Fv), 5.08 (s, 1H, C_{exo}H), 5.80 (m, 2H, Anilin CH), 6.82 (d, J = 6.8 Hz, 2H, Anilin CH) 6.98 (m, 10H, *p*-Tolyl CH), 7.16 (m, 4H, *p*-Tolyl CH), 7.41 (m, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.51 (m, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 21.2, 21.3 (CH₃), 52.7 (C_{exo}), 55.6 (NCH₃), 107.3, 108.5, 113.4, 118.8 (C₅H₄ Cp), 111.9, 112.6, 114.6, 121.6 (C₅H₄ Fv), 114.5 (C_{Exo} Fv), 123.5 (C_{ipso} Fv), 123.6 (C_{ipso} Cp), 125.3, 128.7 (Anilin CH), 127.7, 128.5, 129.2, 129.3, 129.5, 129.6, 129.7, 130.3, 130.9 (*p*-Tolyl CH), 132.1, 134.5, 135.0, 136.3, 136.5 (C-CH₃), 142.9, 143.6, 144.2, 144.4 (C-C_{exo}), 163.4 (C-NCH₃) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 237.2 (NCH₃) ppm.

IVc NL166

1g (1.77 mmol) (*p*TolFv)₂Ti und 0.228 ml (1.77 mmol) und *N*-Methylbenzylamin werden in 20 ml *n*-Hexan bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der Feststoff mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Der grüne Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.2 g (1.75 mmol, 99%)

Schmelzpunkt: 175°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3104, 3012, 2966, 2917, 2872, 2826, 2796, 2767, 1506, 1489, 1457, 1447, 1402, 1377, 1335, 1296, 1282, 1256, 1189, 1162, 1116, 1104, 1084, 1069, 1051, 1043, 1021, 979, 938, 916, 897, 885, 875, 848, 819, 795, 766, 756, 733, 699, 952, 573, 555 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 2.10, 2.13, 2.17, 2.21 (s, 12H, CH₃), 2.66 (s, 3H, NCH₃), 3.84 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H, Benzyl CH), 4.43 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H, Benzyl CH), 3.74, 4.57, 6.54, 6.57 (m, 4H, C₅H₄ Cp), 4.48, 5.71, 5.90 (m, 4H, C₅H₄ Fv), 5.13 (s, 1H, C_{exo}H), 6.73 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, Anilin CH), 6.94- 7.18 (m, 15H, Anilin & *p*-Tolyl CH), 7.39 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

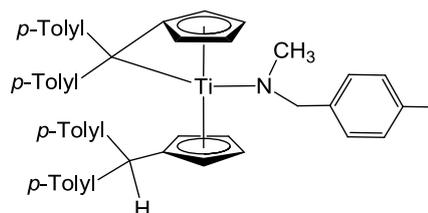
¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 21.3, 21.3, 21.5 (CH₃), 51.8 (N-CH₃), 52.3 (C_{exo}), 70.0 (Benzyl CH), 107.4, 108.1, 113.9, 118.7 (C₅H₄-Cp), 112.0, 112.6, 114.7, 118.6 (C₅H₄-Fv), 113.8 (C_{exo} Fv), 122.9 (C_{ipso} Cp), 123.2 (C_{ipso} Fv), 126.6, 127.3, 127.8, 128.7, 128.9, 129.2, 129.5, 129.7, 129.7 (Anilin & *p*-Tolyl CH), 131.0 (*p*-Tolyl CH), 134.3, 134.9, 136.1, 136.4, (C-CH₃), 142.8, 143.6, 144.4, 144.75 (C-C_{exo}), 143.4 (C-CH₂) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): $\delta = 227.0$ (NCH_3) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 685.5 (100) $[\text{M}]^+$.

IVd NL212

500mg (0.885 mmol) $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ und 119.56 mg (130.5 μl , 0.885 mmol) *N*-Methyl-*p*-Methylbenzylamin werden in 10 ml *n*-Hexan bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der grüne Feststoff mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der grüne Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 412 mg (0.600mmol; 68%)

Schmelzpunkt: 174°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3012, 2915, 2869, 2826, 2795, 2764, 1506, 1457, 1410, 1326, 1297, 1190, 1104, 1080, 1054, 1043, 1020, 988, 971, 948, 922, 883, 847, 821, 807, 794, 766, 756, 741, 652, 623, 572 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 2.10, 2.13, 2.18, 2.22$ (s, 15H, CH_3), 2.68 (s, 3H, NCH_3), 3.87 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H, Benzyl CH), 4.44 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, Benzyl CH), 3.71, 4.56, 6.52, 6.59 (m, 4H, C_5H_4 Cp), 4.44, 4.47, 5.71, 5.91 (m, 4H, C_5H_4 Fv), 5.17 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 6.70 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, Anilin CH), 6.95- 7.01 (m, 10H, Anilin & *p*-Tolyl CH), 7.07 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.41 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.49 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

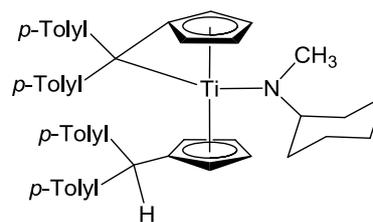
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 21.3, 21.4, 21.5, 21.5$ (CH_3), 51.8 (NCH_3), 52.2 (C_{exo}), 69.8 (Benzyl CH), 107.4, 108.0, 113.8, 118.8 (C_5H_4 Cp), 112.0, 112.5, 114.6, 118.6 (C_5H_4 Fv), 113.6 (C_{exo} Fv), 122.8 (C_{ipso} Cp), 123.2 (C_{ipso} Fv), 127.2, 127.9, 128.7, 128.8, 129.2, 129.4, 129.6, 129.7, 129.7, 131.1 (Anilin & *p*-Tolyl CH), 134.2, 134.9, 135.8, 136.1, 136.4 (C-CH_3), 140.3 (C-CH_2), 142.8, 143.7, 144.4, 144.8 (C-C_{exo}) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): $\delta = 228.7$ (NCH_3) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 699.5 (100) $[\text{M}]^+$, 564.4 (82) $[(\text{M}) - \text{Anilin}]^+$.

IVe NL164

1000mg (1.771 mmol) $(p\text{TolFv})_2\text{Ti}$ und 199.5 mg *N*-Methylcyclohexylamin (232 μl ; 1.771 mmol) werden in 10 ml *n*-Hexan bei RT über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und der schwarz-grüne Feststoff mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der schwarze Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.062 g (1.566mmol, 88%)

Schmelzpunkt: 127°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3014, 2920, 2845, 2778, 1608, 1506, 1456, 1403, 1378, 1366, 1345, 1184, 1110, 1080, 1055, 1038, 1020, 989, 933, 881, 865, 840, 803, 761, 738, 676, 571 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 0.78-1.75 (m, 10H, Cyclohexyl), 2.09, 2.14, 2.18 (s, 12H, CH_3), 2.80 (s, 3H, NCH_3), 3.46 (m, 1H, $\text{C}_{\text{IpsO}}\text{H}$ Amin), 3.75, 4.54, 6.60, 6.63 (m, 4H, C_5H_4 Cp), 4.35, 4.47, 5.66, 6.00 (m, 4H, C_5H_4 Fv), 5.02 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 6.91-6.98 (m, 8H, *p*-Tolyl CH), 7.02 (d, J = 7.3 Hz, 2H *p*-Tolyl CH), 7.08 (d, J = 7.4 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.40 (d, J = 7.3 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.54 (d, J = 7.4 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

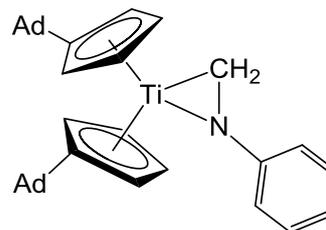
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 21.3, 21.4 (CH_3), 26.9, 27.0, 27.8, 31.3, 34.1 (Cyclohexyl), 44.5 (NCH_3), 52.6 (C_{exo}), 72.3 (C_{IpsO} Amin) 106.9, 107.6, 113.5, 118.6 (C_5H_4 Cp), 112.4, 112.8, 114.2, 116.5 (C_5H_4 Fv), 112.4 (C_{exo} Fv), 122.9 (C_{IpsO} Fv), 122.1 (C_{IpsO} Cp), 127.5, 128.4, 129.1, 129.2, 129.4, 129.6, 129.8, 130.6, (*p*-Tolyl CH), 134.2, 134.7, 136.1, 136.4 (C-CH_3), 143.1, 143.7, 144.6, 145.1 (C-C_{exo}) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 258.3 (NCH_3) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 677.5 (62) $[\text{M}]^+$, 564.4 (100) $[(\text{M}) - \text{Anilin}]^+$.

Va NL174

1000 mg (2.25 mmol) (AdFv)₂Ti und 241 mg (243 µl; 2.25 mmol) *N*-Methylanilin werden in 15 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Die Mutterlauge wird abgetrennt, der gelbe Feststoff mit ca. 15 ml *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 961 mg (1.742 mmol; 77%)

Schmelzpunkt: 115°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064, 2897, 2847, 1584, 1560, 1477, 1449, 1325, 1315, 1279, 1262, 1168, 1097, 1072, 1058, 1033, 1020, 988, 817, 807, 797, 778, 750, 693, 668, 657, 645 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.50-2.17 (m, 30H, Adamantyl), 4.03 (s, 2H, NCH₂), 5.42, 5.95, 6.25, 6.63 (m, 8H, C₅H₄), 6.74 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, Anilin CH), 7.14 (d, 2H, Anilin CH unterhalb Benzol) ppm.

Anilin Signal (2x CH) fehlt bei RT.

¹H-NMR (Toluol-*d*₈, 233K, 500 MHz): δ = 1.49-2.13 (m, 30H, Adamantyl), 4.02 (s, 2H, NCH₂), 5.03 (m, 2H, C₅H₄), 5.27 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, Anilin CH), 5.60 (m, 2H, C₅H₄), 6.41 (m, 2H, C₅H₄), 6.59 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, Anilin CH), 6.71 (m, 2H, C₅H₄), 6.75 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H, Anilin CH), 7.03 (m, 1H, Anilin CH), 7.26 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, Anilin CH) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 28.5, 28.7, 32.5, 32.7, 33.1, 33.2, 38.5, 39.1, 39.3 (Adamantyl), 45.3 (C_{exo}), 95.3 (NCH₂), 111.9, 112.1, 112.2, 117.8 (C₅H₄), 118.0 129.3 (Anilin CH), 137.1 (C_{ipso}), 160.3 (CN) ppm.

Anilin Signal (2x CH) fehlt bei RT.

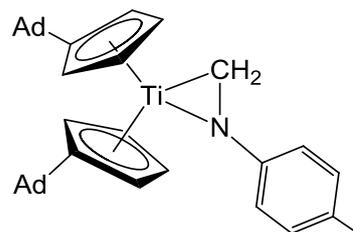
¹³C-NMR (Toluol-*d*₈, 233K, 125 MHz): δ = 28.3, 28.6, 31.9, 32.1, 32.8, 33.0, 38.3, 38.8, 39.1 (Adamantyl), 45.0 (C_{exo}), 94.3 (NCH₂), 110.8, 111.0, 112.4, 118.7 (C₅H₄), 113.5, 117.3, 117.8, 129.6, 129.9 (Anilin CH), 136.8 (C_{ipso}), 160.7 (CN) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 222.3 (NCH₂) ppm.

¹⁵N-NMR (Toluol-*d*₈, 233K, 51 MHz): δ = 217.1 (NCH₂) ppm.

Vb NL207

4.00 g (8.99 mmol) (AdFv)₂Ti und 1.09 g (1.14 ml; 8.99 mmol) *N*-Methyl-*p*-Toluidin werden in 80 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Die Mutterlauge wird abgetrennt, der gelbe Feststoff mit ca. 30 ml *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 5.00 g (8.84 mmol; 98%)

Schmelzpunkt: 135°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064, 3009, 2903, 2846, 1600, 1496, 1496, 1446, 1322, 1272, 1098, 1059, 1034, 876, 800, 752, 643 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.50-2.20 (m, 30H, Adamantyl), 2.27 (s, 3H, CH₃), 4.06 (s, 2H, NCH₂), 5.42, 5.96, 6.28, 6.66 (m, 8H, C₅H₄), 6.94 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, Anilin CH) ppm. Anilin Signal (2x CH) fehlt bei RT.

¹H-NMR (Toluol-*d*₈, 353K, 500 MHz): δ = 1.57-2.23 (m, 30H, Adamantyl), 2.26 (s, 3H, CH₃), 4.03 (s, 2H, NCH₂), 5.56 (m, 2H, C₅H₄), 5.75 (m, 2H, Anilin CH), 6.07 (m, 2H, C₅H₄), 6.27 (m, 2H, C₅H₄), 6.66 (m, 2H, C₅H₄), 6.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

¹H-NMR (Toluol-*d*₈, 243K, 500 MHz): δ = 1.44-2.14 (m, 30H, Adamantyl), 2.26 (s, 3H, CH₃), 4.02 (s, 2H, NCH₂), 5.04 (m, 2H, C₅H₄), 5.17-5.18 (m, 1H, Anilin CH), 5.62 (m, 2H, C₅H₄), 6.38 (m, 2H, C₅H₄), 6.50-6.51 (m, 1H, Anilin CH), 6.70 (m, 2H, C₅H₄), 6.80-6.82 (m, 1H, Anilin CH), 7.01 (m, 1H, Anilin CH) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 21.1 (C-CH₃), 28.5, 28.7, 32.5, 32.6, 33.1, 33.1, 38.5, 39.1, 39.3 (Adamantyl), 45.3 (C_{exo}), 96.2 (NCH₂), 111.8, 112.0, 112.1, 118.0 (C₅H₄), 126.7 (C-CH₃), 129.8 (Anilin CH), 136.9 (C_{ipso}), 158.3 (CN) ppm.

Anilin Signal (2x CH) fehlt bei RT

¹³C-NMR (Toluol-*d*₈, 243K, 125 MHz): δ = 21.3 (C-CH₃), 28.4, 28.6, 32.0, 32.2, 32.9, 33.1, 38.4, 38.9, 39.1 (Adamantyl), 45.1 (C_{exo}), 95.4 (NCH₂), 110.9, 110.1, 112.3, 118.7 (C₅H₄), 113.1, 117.3, 125.8 (Anilin CH), 126.4 (C-CH₃), 128.7 (Anilin CH), 136.6 (C_{ipso}), 158.6 (CN) ppm.

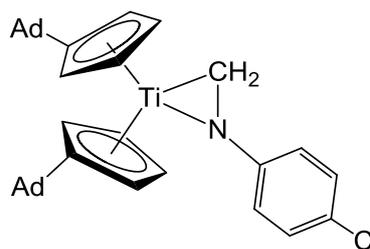
$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): $\delta = 225.1$ (NCH_2) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (Toluol- d_8 , 243K, 51 MHz): $\delta = 220.1$ (NCH_2) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 566 (100) [M] $^+$.

Vc NL298

Durchführung analog zu **Va** mit 500 mg (1.125 mmol) $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ und 159 mg (136 μl ; 1.125 mmol) *N*-Methyl-*p*-Chloranilin in 15 ml *n*-Hexan.



Ausbeute: 535 mg (0.913 mmol; 81%)

Schmelzpunkt: 147°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3062, 3016, 2897, 2847, 1587, 1476, 1449, 1346, 1326, 1263, 1160, 1098, 1085, 1059, 1035, 951, 876, 801, 724, 688, 657, 646$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 1.49\text{-}2.12$ (m, 30H, Adamantyl), 3.86 (s, 2H, NCH_2), 5.40, 5.93, 6.18, 6.55 (m, 8H, C_5H_4), 7.08 (m, 2H, Anilin CH) ppm.

Anilin Signal (2x CH) fehlt bei RT.

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , 213K, 500 MHz): $\delta = 1.38\text{-}2.06$ (m, 30H, Adamantyl), 3.80 (s, 2H, NCH_2), 4.84 (m, 2H, C_5H_4), 5.01 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Anilin CH), 5.41 (m, 2 H, C_5H_4), 6.24 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Anilin CH), 6.31 (m, 2H, C_5H_4), 6.59 (m, 2H, C_5H_4), 6.95 (d, 1H, Anilin CH, verdeckt), 7.14 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Anilin CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 28.5, 28.7, 32.5, 32.7, 33.1, 33.1, 38.4, 39.1, 39.2$ (Adamantyl), 45.3 (C_{exo}), 93.4 (NCH_2), 112.1, 112.3, 112.4, 117.8 (C_5H_4), 122.1 (C-Cl), 129.1 (Anilin CH), 137.4 (C_{ipso}), 158.8 (CN) ppm.

Anilin Signal (2x CH) fehlt bei RT.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_8 , 213K, 125 MHz): $\delta = 28.2, 28.4, 31.6, 31.8, 32.6, 32.9, 38.1, 38.6, 38.9$ (Adamantyl), 44.9 (C_{exo}), 93.1 (NCH_2), 110.6, 111.0, 112.6, 118.8 (C_5H_4), 114.8, 118.1 (Anilin CH), 121.4 (C-Cl), 128.6, 129.6 (Anilin CH), 136.8 (C_{ipso}), 159.4 (CN) ppm.

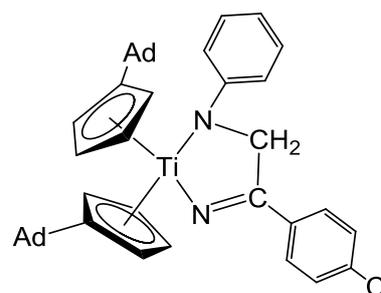
$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): $\delta = 217.0$ (NCH_2) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (Toluol- d_8 , 213K, 51 MHz): $\delta = 210.6$ (NCH₂) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 586 (100) [M]⁺.

Via NL331

250 mg **Va** (0.453 mmol) und 62.34 mg (0.453 mmol) *p*-Chlorbenzonnitril, werden in 10 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der rote Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 284 mg (0.412 mmol, 91%)

Schmelzpunkt: 163°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3089, 3073, 3049, 3019, 2895, 2847, 2771, 1614, 1586, 1567, 1554, 1487, 1447, 1431, 1397, 1303, 1216, 1184, 1167, 1097, 1062, 1046, 1030, 1012, 995, 980, 897, 872, 826, 811, 794, 779, 746, 703, 692, 639, 627, 605, 565$ cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆, 500 MHz): $\delta = 1.35\text{-}2.07$ (m, 28H, Adamantyl), 2.98 (s, 2H, C_{exo}H), 5.03 (s, 2H, NCH₂), 5.73, 5.82, 6.25, 6.43 (m, 8H, C₅H₄), 5.82 (d, 2H, Anilin CH, überlagert von Cp), 6.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, Anilin CH), 7.20 (m, 2H, Nitril CH), 7.30 (m, 2H, Anilin CH), 7.34 (m, 2H, Nitril CH) ppm.

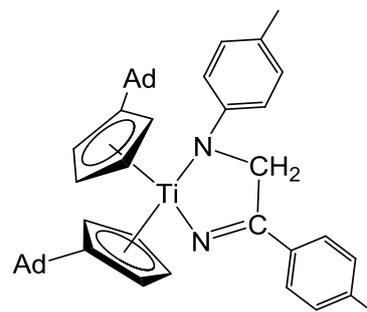
$^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆, 125 MHz): $\delta = 28.6, 32.2, 33.1, 32.9, 33.0, 38.4, 39.4, 39.5$ (Adamantyl), 44.9 (C_{exo}), 74.6 (NCH₂), 109.7, 113.4, 115.1, 118.5 (C₅H₄), 112.1, 114.8, 129.1 (Anilin CH), 128.1, 129.1 (Nitril CH), 134.9 (C-Cl), 135.9 (C=N), 140.8 (C_{ipso}), 156.5 (CN), 159.8 (C-C=N) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C₆D₆, 51 MHz): $\delta = 144.2$ (N-Anilin), 161.1 (N-Nitril) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 689 (100) [M]⁺.

V1b NL262

500 mg **Vb** (0.884 mmol) und 103 mg (0.884 mmol; 105 μ l) *p*-Tolunitril in werden in ca. 10 ml *n*-Hexan bei RT für 16h gerührt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der orange-rote Feststoff mit ca. 10 ml *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 411 mg (0.602 mmol; 68%)

Schmelzpunkt: 147°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3080, 3015, 2900, 2847, 2736, 1605, 1503, 1466, 1448, 1428, 1297, 1233, 1214, 1189, 1174, 1121, 1098, 1088, 1060, 1035, 1001, 900, 872, 864, 822, 795, 746, 652, 637, 581, 567, 557 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.35-2.16 (m, 28H, Adamantyl), 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.37 (s, 3H, CH_3), 3.14 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.23 (s, 2H, NCH_2), 5.80, 5.85, 6.29, 6.52 (m, 8H, C_5H_4), 5.86 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Anilin CH), 7.05 (d, J = 7.7 Hz, 2H, Nitril CH), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Anilin CH), 7.55 (d, J = 7.9 Hz, 2H, Nitril CH) ppm.

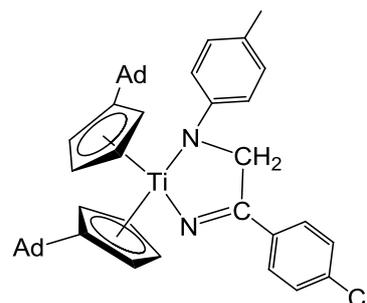
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 21.1, 21.7 (C-CH_3), 28.7, 28.7, 32.3, 33.2, 33.0, 33.1, 38.5, 39.5, 39.6 (Adamantyl), 44.9 (C_{exo}), 75.6 (NCH_2), 109.5, 113.3, 114.3, 118.0 (C_5H_4), 112.0, 129.6 (Anilin CH), 122.9, 139.6 (C-CH_3), 126.9, 129.7 (Nitril CH), 134.4 (C=N), 140.4 (C_{ipso}), 154.6 (C-N), 161.9 (C-C=N) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 145.5 (*N*-Anilin), 161.2 (*N*-Nitril) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 683 (100) $[\text{M}]^+$.

V1c NL319

250 mg (0.44 mmol) **Vb** und 60.8 mg (0.44 mmol) *p*-Chlorbenzonitril werden in 10 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der rote Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 210 mg (0.30 mmol; 68%)

Schmelzpunkt: 153°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084, 3017, 2900, 3846, 2816, 2733, 2668, 1613, 1590, 1568, 1504, 1485, 1467, 1448, 1428, 1398, 1299, 1230, 1215, 1188, 1168, 1121, 1099, 1086, 1061, 1035, 999, 899, 872, 823, 797, 780, 770, 698, 635, 627, 601, 578, 563 cm^{-1} .

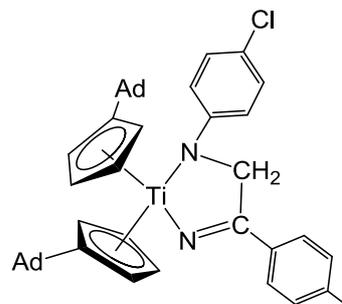
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.35-2.09 (m, 28H, Adamantyl), 2.37 (s, 3H, CH_3), 2.99 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.05 (s, 2H, NCH_2), 5.74 (m, 2H, C_5H_4), 5.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Anilin CH), 5.82, (m, 2H, C_5H_4), 6.28 (m, 2H, C_5H_4), 6.46 (m, 2H, C_5H_4), 7.14 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Anilin CH), 7.20 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Nitril CH), 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Nitril CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 21.1 (CH_3), 28.6, 32.2, 32.9, 33.1, 38.4, 39.4, 39.5 (Adamantyl), 44.9, (C_{exo}), 74.7 (NCH_2), 109.6, 113.4, 114.9, 118.3 (C_5H_4), 112.0, 129.7 (Anilin CH), 128.1, 129.1 (Nitril CH), 123.2 (C-CH_3), 135.0 (C-Cl), 135.8 (C=N), 140.6 (C_{ipso}), 154.3 (CN), 159.9 (C-C=N) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 146.5 (N-Anilin), 160.3 (N-Nitril) ppm.

Vld NL305

350 mg **Vc** (0.597 mmol) und 69.96 mg (71.31 μl , 0.597 mmol) *p*-Tolunitril werden in 15 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der orange-rote Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 361 mg (0.531 mmol, 86%)

Schmelzpunkt: 175°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082, 3026, 2890, 2846, 2792, 2769, 1602, 1587, 1483, 1448, 1420, 1307, 1266, 1230, 1215, 1098, 1073, 1060, 1046, 1034, 998, 820, 799, 760, 681, 645, 613, 572 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.38-2.14 (m, 28H, Adamantyl), 2.09 (s, 3H, CH_3), 3.06 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 5.04 (s, 2H, NCH_2), 5.60 (d, J = 8.1 Hz, 2H, Anilin CH), 5.74, 5.76, 6.13, 6.42

(m, 8H, C₅H₄), 7.05 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Nitril CH), 7.27 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Anilin CH), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Nitril CH) ppm.

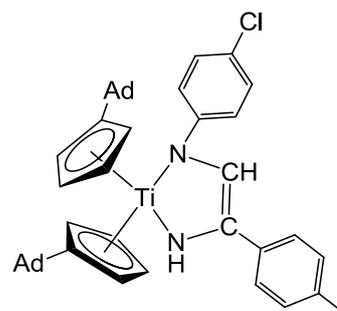
¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 21.7 (C-CH₃), 28.6, 28.6, 32.2, 32.9, 33.0, 33.1, 38.4, 39.4, 39.5 (Adamantyl), 44.9 (C_{exo}), 76.0 (NCH₂), 109.6, 113.1, 114.6, 118.4 (C₅H₄), 112.9, 128.9 (Anilin CH), 118.7 (C-Cl), 126.9, 129.6 (Nitril CH), 139.9 (C-CH₃), 134.0 (C=N), 140.8 (C_{ipso}), 155.0 (C-N), 161.6 (C-C=N) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 139.6 (N-Anilin), 163.0 (N-Nitril) ppm.

MS (LIFDI): *m/z* (%) = 703 (100) [M]⁺.

Vid NL305 UMLAGERUNG im NMR-Röhrchen

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.30-1.97 (m, 28H, Adamantyl), 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 2H, C_{exo}H), 5.48, 5.53, 5.59, 5.63 (m, 8H, C₅H₄), 6.52 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Anilin CH), 6.65 (s, 2H, NCH), 7.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Nitril CH), 7.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Anilin CH), 7.29 (s, 1H, NH), 7.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Nitril CH) ppm.

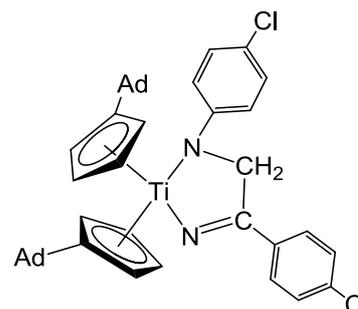


¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 21.5 (CH₃), 28.6, 28.7, 32.4, 32.7, 32.8, 32.9, 38.6, 39.1, 39.5 (Adamantyl), 44.5 (C_{exo}), 103.0, 125.3 (Nitril CH), 103.1, 106.3, 107.9, 108.7 (C₅H₄), 120.8 (NCH), 122.4, 128.9 (Anilin CH), 127.4 (C-Cl), 131.6 (C_{ipso}), 135.5 (C-C-NH), 136.8 (C-CH₃), 141.3 (C-NH), 153.3 (C-N) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 235.7 (NH), 251.2 (N-Anilin) ppm.

Vle NL299

150 mg **Vc** (0.256 mmol) und 35.2 mg (0.256 mmol) *p*-Chlorbenzonitril werden in 10 ml *n*-Hexan bei RT für 16 h gerührt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der orange-rote Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute : 103 mg (0.142 mmol; 56%)

Schmelzpunkt: 132°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3013, 2900, 2846, 1615, 1586, 1483, 1448, 1423, 1353, 1307, 1262, 1215, 1182, 1169, 1115, 1097, 1085, 1061, 1036, 1011, 1000, 898, 860, 824, 802, 712, 668, 643, 627, 599, 565 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.40-2.05 (m, 28H, Adamantyl), 2.92 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 4.86 (s, 2H, NCH_2), 5.55 (d, J = 8.1 Hz, 2H, Anilin CH), 5.71, 5.77, 6.12, 6.36 (m, 8H, C_5H_4), 7.19 (d, J = 7.7 Hz, 2H, Nitril CH), 7.25 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH), 7.28 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Nitril CH) ppm.

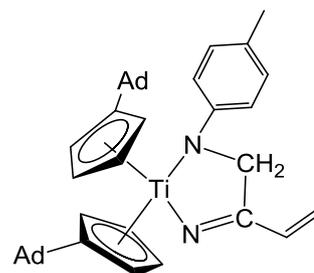
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 28.6, 32.2, 33.1, 32.9, 33.0, 38.3, 39.4, 39.5 (Adamantyl), 45.0 (C_{exo}), 75.1 (NCH_2), 109.8, 113.4, 115.1, 118.6 (C_5H_4), 112.9, 129.1 (Anilin CH), 119.1, 134.7 (C-Cl), 128.1, 128.9 (Nitril CH), 136.1 (C=N), 141.0 (C_{ipso}), 154.9 (C-N), 159.7 (C-C=N) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 140.1 (N-Anilin), 162.1 (N-Nitril) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 723 (100) $[\text{M}]^+$.

Vif MM3

500 mg (0.88 mmol) **Vb** und 48 mg (60 μl ; 0.88 mmol) Acrylnitril werden in 10 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 430 mg (0.70 mmol; 79%)

Schmelzpunkt: 108°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2897, 2845, 1610, 1588, 1503, 1466, 1448, 1299, 1098, 1076, 954, 919, 872, 795, 773 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.42-2.15 (m, 28H, Adamantyl), 2.33 (s, 3H, C- CH_3), 3.03 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 4.82 (s, 2H, NCH_2), 5.09 (d, J = 10.9 Hz, 1H, C= CH_2), 5.32 (d, J = 17.9 Hz,

^1H , $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.77 (m, 6H, Anilin CH & C_5H_4), 5.87 (dd, $J = 17.9$ Hz, $J = 10.9$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.18 (m, 2H, C_5H_4), 6.45 (m, 2H, C_5H_4), 7.07 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

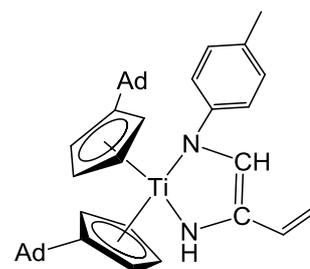
^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.04$ ($\text{C}-\text{CH}_3$), 28.68, 28.77, 32.31, 33.06, 33.10, 33.22, 38.54, 39.60, 39.65 (Adamantyl), 44.89 (C_{exo}), 74.38 (NCH_2), 109.68 (C_5H_4), 111.92 (Anilin CH), 113.42 (C_5H_4), 114.10 (C_5H_4), 117.57 (C_5H_4), 118.29 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 122.99 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 129.65 (Anilin CH), 135.05 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 140.14 (C_{ipso}), 154.39 ($\text{N}-\text{C}$), 163.36 ($\text{N}=\text{C}$) ppm.

^{15}N -NMR (51 MHz, C_6D_6): $\delta = 147.1$ (N -Anilin), 173.8 (N -Nitril) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 618 (30) $[\text{M}]^+$, 481 (25), 446 (90) $[(\text{AdCp})_2\text{Ti}]^+$, 200 (100) $[\text{AdCp}]^+$.

Vifu MM3-Umlagerung:

500 mg (0.88 mmol) **Vb** und 60 μl (0.88 mmol) Acrylnitril werden in 10 ml THF für 16 h gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der tiefrote Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 517 mg (0.83 mmol, 95%)

Schmelzpunkt: 135°C

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2897, 2847, 1600, 1507, 1491, 1447, 1406, 1354, 1305, 1237, 1188, 1099, 1061, 863, 794, 781$ cm^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.24$ -2.01 (m, 28H, Adamantyl), 2.33 (s, 3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.39 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 4.82 (d, $J = 17.1$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.84 (d, $J = 10.6$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.50 (m, 2H, C_5H_4), 5.56 (m, 2H, C_5H_4), 5.65 (m, 2H, C_5H_4), 5.72 (m, 2H, C_5H_4), 6.37 (s, 1H, NCH), 6.53 (dd, $J = 17.1$ Hz, $J = 10.6$ Hz, 1H; $\text{C}=\text{CH}$), 6.61 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Anilin CH), 7.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Anilin CH), 7.11 (br. s, 1H, NH) ppm.

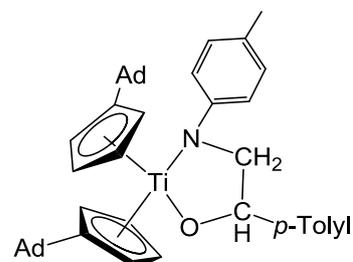
^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.14$ ($\text{C}-\text{CH}_3$), 28.67, 28.74, 32.48, 32.62, 32.81, 32.95, 38.67, 39.27, 39.56 (Adamantyl), 44.47 (C_{exo}), 103.22 (C_5H_4), 106.69 (C_5H_4), 107.86 (C_5H_4), 108.13 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 109.19 (C_5H_4), 121.56 (Anilin CH), 127.87 (NCH), 129.56 (Anilin CH), 131.77 (C_{ipso}), 131.86 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 132.04 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 138.71 ($\text{NH}-\text{C}$), 152.76 ($\text{N}-\text{C}$) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (51 MHz, C_6D_6): $\delta = 255.3$ (*N*-Anilin), 229.7 (NH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 446 (22) $[(\text{AdCp})_2\text{Ti}]^+$, 200 (100) $[\text{AdCp}]^+$.

VIIa NL235

1000 mg (1.77 mmol) **Vb** und 212 mg (208 μl ; 1.77 mmol) *p*-Tolylaldehyd werden in 20 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der rot-orange Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 793 mg (1.16 mmol; 65%)

Schmelzpunkt: 181°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3081, 3017, 2897, 2848, 2668, 1606, 1502, 1467, 1448, 1353, 1303, 1274, 1185, 1110, 1100, 1059, 1034, 1002, 939, 889, 827, 797, 780, 754, 720, 653, 634, 577$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 1.43\text{-}2.31$ (m, 28H, Adamantyl), 2.19 (s, 3H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.67 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 3.16 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 4.23 (m, 2H, NCH_2), 5.91-5.96 (m, 4H, C_5H_4 & *p*-Tolyl CH), 6.00 (m, 1H, C_5H_4), 6.04 (m, 1H, C_5H_4), 6.13 (m, 1H, O-CH), 6.27 (m, 1H C_5H_4), 6.54 (m, 3H, C_5H_4), 7.08 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.17 (2H, *p*-Tolyl CH, überlagert von Benzol), 7.34 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

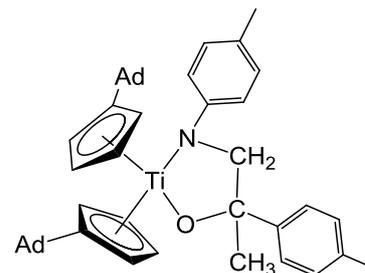
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 21.1$ (CH_3), 21.6 (CH_3), 28.5, 28.6, 28.7, 32.2, 32.3, 32.7, 32.9, 33.0, 33.1, 33.2, 38.4, 38.5, 39.0, 39.2, 39.2, 39.3 (Adamantyl), 44.2, 44.4 (C_{exo}), 75.7 (CH_2), 83.4 (C-O), 110.3, 110.9, 111.8, 113.8, 114.3, 116.6, 119.5, 119.8 (C_5H_4), 112.9, 129.7 (Anilin CH), 125.9, 129.4 (*p*-Tolyl CH), 123.9, 136.6, (C- CH_3), 140.5, 144.4 (C_{ipso}), 143.6 (C-CH-O), 155.2 (CN) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): $\delta = 171.5$ ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 686 (100) $[\text{M}]^+$.

VIIb MM2

500 mg (0.88 mmol) **Vb** und 118 mg (117 μ l; 0.88 mmol) 4-Methylacetophenon werden in 10 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der grüne Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 511 mg (0.73 mmol; 83%)

Schmelzpunkt: 132°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2900, 2847, 1601, 1498, 1449, 1355, 1295, 1269, 1177, 1098, 1066, 1032, 805, 787, 767, 719 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.30-2.29 (m, 28H, Adamantyl), 1.70 (s, 3H, O-C- CH_3), 2.24 (s, 3H, C- CH_3), 2.34 (s, 3H, C- CH_3), 2.55 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 3.10 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 4.22 (d, J = 12.7 Hz, 1H, N CH_2), 4.85 (d, J = 12.7 Hz, 1H, N CH_2), 5.48 (m, 1H, C_5H_4), 5.93 (m, 2H, C_5H_4), 6.19 (m, 1H, C_5H_4), 6.26 (m, 1H, C_5H_4), 6.36 (d, J = 8.3 Hz, 2H; Anilin CH), 6.45 (m, 1H, C_5H_4), 6.49 (m, 2H, C_5H_4), 7.10 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH), 7.14 (d, J = 8.1 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

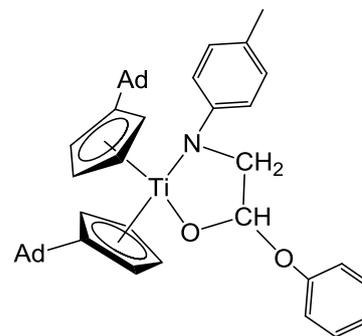
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ = 21.17 (C- CH_3), 21.51 (C- CH_3), 28.56, 28.71, 31.70 (Adamantyl), 31.93 (O-C- CH_3), 32.63, 32.77, 32.80, 32.95, 33.07, 33.23, 33.32, 38.52, 38.59, 39.04, 39.13, 39.34, 39.56 (Adamantyl), 44.09 (C_{exo}), 44.22 (C_{exo}), 75.86 (N CH_2), 94.76 (C-O), 105.80 (C_5H_4), 109.73 (C_5H_4), 112.33 (C_5H_4), 114.53 (C_5H_4), 115.68 (C_5H_4), 117.99 (Anilin CH), 118.06 (C_5H_4), 122.87 (C_5H_4), 125.47 (*p*-Tolyl CH), 127.65 (C- CH_3), 129.26 (Anilin CH), 129.58 (*p*-Tolyl CH), 134.04 (C_{ipso}), 135.91 (C- CH_3), 142.96 (C_{ipso}), 148.89 (O-C-C), 158.27 (NC) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (51 MHz, C_6D_6): δ = 209.36 ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 699.7 (100) $[\text{M}]^+$.

VIIc NL329

250 mg (0.44 mmol) **Vb** und 53.9 mg (48.2 μ l; 0.44 mmol) Phenylformiat werden in 10 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der rote Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 212 mg (0.31 mmol; 70%)

Schmelzpunkt: 132°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3117, 3071, 3018, 2901, 2847, 2669, 1609, 1598, 1585, 1504, 1494, 1448, 1353, 1290, 1270, 1236, 1187, 1176, 1120, 1099, 1075, 1062, 1030, 1000, 981, 954, 890, 870, 828, 802, 779, 752, 690, 656, 644, 628, 573, 561 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.23-2.15 (m, 28H, Adamantyl), 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.61 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 2.77 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 4.27 (dd, J = 4.9 Hz, J = 12.7 Hz, 1H, NCH_2), 4.45 (dd, J = 5.5 Hz, J = 12.7, 1H, NCH_2), 5.91, 5.93, 6.03, 6.34, 6.42, 6.47, 6.72 (m, 8H, C_5H_4), 6.06 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Anilin CH), 6.10, (t, J = 5.2 Hz, 1H, O- C-H), 6.91 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Phenyl CH), 7.06 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Anilin CH), 7.18 (d, J = 7.7 Hz, 2H, Phenyl CH), 7.26 (m, 2H, Phenyl CH) ppm.

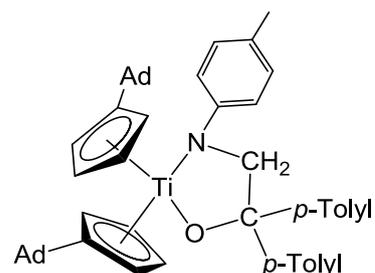
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 21.1 (C- CH_3), 28.6, 28.6, 32.3, 32.4, 32.7, 33.0, 33.1, 33.3, 38.4, 38.5 (Adamantyl), 44.3, 44.6 (C_{exo}), 72.1 (NCH_2), 103.6 (O- CH), 110.2, 110.9, 113.1, 114.1, 114.7, 119.1, 120.1, 120.7 (C_5H_4), 114.9, 129.7 (Anilin CH), 117.4, 121.5, 129.9 (Phenyl CH), 125.9 (C- CH_3), 142.1, 143.3 (C_{ipso}), 155.8 (CN), 159.4 (C-O) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 183.5 ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 688 (100) $[\text{M}]^+$, 594 (90) $[(\text{M}) - \text{PhOH}]^+$.

VIIId NL211:

500 mg (0.88 mmol) **Vb** und 185 mg (0.88 mmol) 4,4'-Dimethylbenzophenon werden in 20 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der orange Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 530 mg (0.68 mmol; 78%)

Schmelzpunkt: 217°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3015, 2902, 2847, 2814, 1609, 1504, 1449, 1295, 1247, 1217, 1188, 1082, 1063, 1032, 1017, 971, 955, 939, 904, 825, 802, 763, 658, 637, 584 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.24-2.10 (m, 28H, Adamantyl), 2.17 (s, 6H, CH_3), 2.36 (s, 3H, CH_3), 2.74 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 4.86 (s, 2H, NCH_2), 5.80, 6.06, 6.16 (m, 6H, C_5H_4), 6.32 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Anilin CH), 6.67 (m, 2H, C_5H_4), 7.08 (d, J = 8.0 Hz, 4H, *p*-Tolyl CH), 7.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Anilin CH), 7.42 (d, J = 8.0 Hz, 4H, *p*-Tolyl CH) ppm.

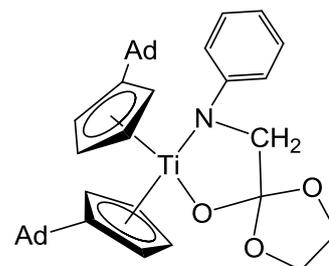
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 21.1 (CH_3), 21.5 (CH_3), 28.45, 28.64, 31.77, 32.65, 32.83, 33.00, 38.45, 39.03, 39.48 (Adamantyl), 44.25 (C_{exo}), 71.32 (NCH_2), 93.15 (C-O), 109.11, 112.75 (C_5H_4), 114.51, 130.01 (Anilin CH), 117.2, 123.1 (C_5H_4), 127.1, 129.15 (*p*-Tolyl CH), 125.34 (C- CH_3), 136.12 (C- CH_3), 139.74 (C_{ipso}), 147.86 (O-C-C), 155.49 (CN) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 178.5 (NCH_3) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 776 (100) [M] $^+$.

VIIe MM4

500 mg (0.91 mmol) **Va** und 80 mg (0.91 mmol) Ethylencarbonat werden in 7 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der dunkelrote Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Zusätzlich wurde **Vb** mit Ethylencarbonat umgesetzt, dieser Ansatz wurde jedoch direkt hydrolysiert und säulenchromatographisch aufgereinigt. Genaue Durchführung der Hydrolyse siehe **XIc**.



Ausbeute: 315 mg (0.49 mmol; 56%)

Schmelzpunkt: 83°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2898, 2846, 1661, 1609, 1501, 1447, 1288, 1209, 1100, 1083, 1035, 955, 912, 798, 780, 728 cm^{-1} .

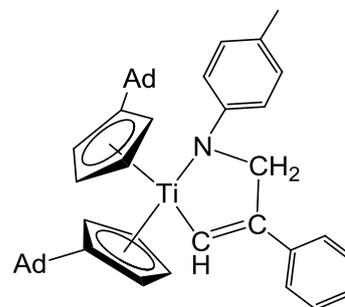
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.24-2.40 (m, 28H, Adamantyl), 2.79 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 3.68 (m, 2H, O- CH_2), 3.81 (m, 2H, O- CH_2), 4.60 (s, 2H, N CH_2), 5.89 (m, 2H, C_5H_4), 6.03 (m, 2H, C_5H_4), 6.15 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Anilin CH), 6.38 (m, 2H, C_5H_4), 6.72 (m, 2H, C_5H_4), 6.80 (t, J = 7.2 Hz, 1H, Anilin CH), 7.21 (t, J = 7.8 Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 28.65, 28.72, 32.24, 32.28, 33.06, 33.23, 38.57, 39.39, 39.46 (Adamantyl), 44.42 (C_{exo}), 64.12 (O CH_2), 73.36 (N CH_2), 110.63 (C_5H_4), 113.90 (C_5H_4), 115.69 (Anilin CH), 117.49 (Anilin CH), 118.47 (C_5H_4), 120.14 (C_5H_4), 126.19 (O-C-O), 129.04 (Anilin CH), 143.03 (C_{ipso}), 158.18 (NC) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 186.7 ppm.

VIIIa NL317/NL316

500 mg (0.88 mmol) **Vb** und 90.28 mg (97 μl ; 0.88 mmol) Phenylacetylen werden in 10 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der gelb-orange Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 342 mg (0.51 mmol; 58%)

Schmelzpunkt: 207°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3045, 3013, 2898, 2848, 2804, 2777, 1611, 1504, 1491, 1466, 1448, 1290, 1119, 1099, 1079, 1061, 1027, 895, 875, 826, 799, 779, 763, 741, 687, 658, 642, 582 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.24-2.17 (m, 28H, Adamantyl), 2.28 (s, 3H, CH_3), 2.83 (s, 2H, Adamantyl), 4.31 (s, 2H, N CH_2), 5.34 (m, 2H, C_5H_4), 5.81 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Anilin CH), 5.98 (m, 2H, C_5H_4), 6.03 (m, 2H, C_5H_4), 6.43 (m, 2H, C_5H_4), 7.06 (d, J = 8.1 Hz, 2H,

Anilin *CH*), 7.11 (m, 1H, Phenylacetylen *CH*), 7.28 (m, 2H, Phenylacetylen *CH*), 7.34 (s, 1H, =C-*H*), 7.47 (m, 2H, Phenylacetylen *CH*) ppm.

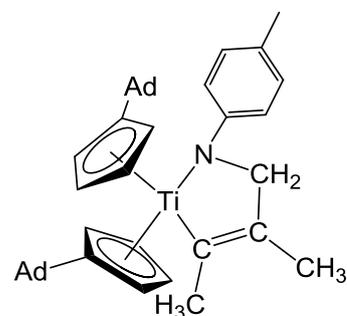
¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 21.1 (CH₃), 28.56, 28.67, 32.49, 32.88, 32.99, 33.10, 38.45, 39.33, 39.43 (Adamantyl), 44.83 (C_{exo}), 58.9 (NCH₂), 110.3, 110.8 (C₅H₄), 112.2 (Anilin CH), 115.1, 116.2 (C₅H₄), 124.6 (Anilin CH), 125.2 (Phenyl CH), 126.6 (Phenyl CH), 129.0 (Phenyl CH), 129.7 (Anilin CH), 135.2 (Phenyl C=C), 138.9 (C_{ipso}), 141.2 (C=CH), 153.2 (CN), 191.2 (Ti-CH) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 173.0 (NCH₃) ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 668 (100) [M]⁺.

VIIIb NL318

500mg **Vb** (0.884 mmol) und 47.8 mg (69.29 µl, 0.884 mmol) 2-Butin werden in 20 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der gelbe Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 372 mg (0.600 mmol, 68%)

Schmelzpunkt: 212°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3081, 3015, 2988, 2899, 2845, 2781, 2749, 1610, 1504, 1447, 1353, 1292, 1214, 1181, 1121, 1098, 1074, 1061, 1035, 954, 887, 874, 809, 795, 774, 644, 560 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.32-2.27 (m, 28H, Adamantyl), 1.53 (s, 3H, CH₃), 1.63 (s, 3H, CH₃), 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.82 (s, 2H, C_{exo}H), 3.47 (s, 2H, NCH₂), 5.15, 5.83, 6.23, 6.30 (m, 8H, C₅H₄), 5.76 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH), 6.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

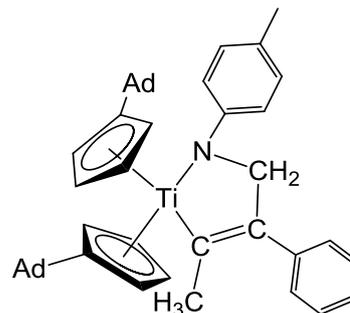
¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 17.2, 21.1, 23.7 (C-CH₃), 28.7, 28.8, 32.5, 32.9, 33.2, 33.3, 38.5, 39.5, 39.8 (Adamantyl), 44.9 (C_{exo}), 58.5 (NCH₂), 108.7, 110.5, 113.4, 116.3 (C₅H₄), 112.0, 129.6 (Anilin CH), 124.2 (C-CH₃), 124.5 (C=C-CH₃), 140.1 (C_{ipso}), 152.9 (CN), 193.2 (C-Ti) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 174.5 ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 620 (100) [M]⁺.

VIIIc NL334

500 mg **Vb** (0.884 mmol) und 102.66 mg (110.64 μ l, 0.884 mmol) 1-Phenyl-1-Propin werden in 15 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der orange-rote Feststoff mit 5 ml *n*-Hexan waschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 436 mg (0.639 mmol, 73%)

Schmelzpunkt: 195°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3083, 3050, 3010, 2990, 2899, 2846, 2768, 1611, 1504, 1489, 1466, 1287, 1217, 1122, 1099, 1071, 1061, 1033, 954, 878, 829, 809, 800, 779, 760, 747, 698, 655, 641, 581 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.24-2.44 (m, 28H, Adamantyl), 1.62 (s, 3H, C- CH_3), 2.24 (s, 3H, C- CH_3), 3.03 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 3.94 (s, 2H, NCH_2), 5.15, 5.82, 6.29, 6.43 (m, 8H, C_5H_4), 5.71 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Anilin CH), 6.96 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH), 7.15 (t, 1H, Phenyl CH, unterhalb Benzol), 7.32 (m, 2H, Phenyl CH), 7.44 (d, J = 6.7 Hz, 2H, Phenyl CH) ppm.

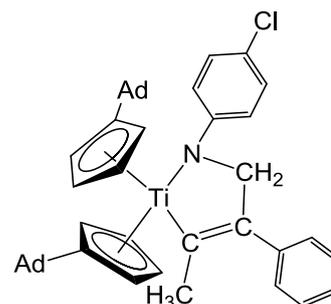
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 21.1 (C- CH_3), 25.2 (C- CH_3), 28.6, 28.7, 32.4, 33.4, 32.9, 33.3, 38.5, 39.1, 39.5 (Adamantyl), 44.5 (C_{exo}), 59.2 (NCH_2), 109.4, 110.7, 112.7, 117.6 (C_5H_4), 112.2, 129.6 (Anilin CH), 124.7 (C- CH_3), 126.9, 128.9, 129.1 (Phenyl CH), 131.6 (C=C- CH_3), 140.9 (C_{ipso}), 143.4 (C-C=C), 152.7 (CN), 195.0 (Ti-C) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 179.0 ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 682 (100) $[\text{M}]^+$.

VIII d NL352

250 mg **Vc** (0.426 mmol) und 49.55 mg (53.39 μ l, 0.426 mmol) 1-Phenyl-1-Propin werden in 7 ml *n*-Hexan für 72 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der orange-rote Feststoff mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 210 mg (0.299 mmol, 70%)

Schmelzpunkt: 181°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3094, 3021, 2899, 2846, 2765, 1585, 1547, 1483, 1448, 1353, 1295, 1262, 1176, 1115, 1098, 1060, 1035, 971, 953, 933, 878, 806, 780, 763, 700, 690, 656 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.35-1.95, 2.39 (m, 28H, Adamantyl), 1.53 (s, 3H, CH_3), 2.93 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 3.73 (s, 2H, NCH_2), 5.12, 5.73, 6.12, 6.38 (m, 8H, C_5H_4), 5.44 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Anilin CH), 7.11 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Anilin CH), 7.16 (t, 1H, Phenyl CH, unterhalb Benzol), 7.33 (t, J = 7.4 Hz, 2H, Phenyl CH), 7.39 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Phenyl CH) ppm.

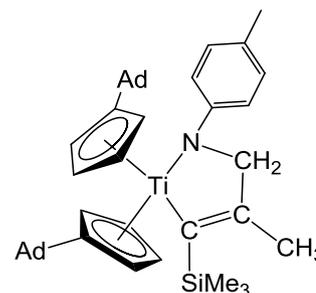
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 25.0 (CH_3), 28.6, 28.7, 32.4, 33.4, 32.9, 33.2, 38.4, 39.1, 39.5 (Adamantyl), 44.6 (C_{exo}), 59.2 (NCH_2), 109.6, 111.0, 112.9, 118.1 (C_5H_4), 113.0, 128.8 (Anilin CH), 120.3 (C-Cl), 127.0, 129.0, 129.1 (Phenyl CH), 130.9 (C- CH_2N), 141.4 (C_{ipso}), 143.2 (C-C=C), 153.3 (C-N), 195.2 (Ti-C) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): δ = 171.8 ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 702 (100) $[\text{M}]^+$.

VIII e MM1

500 mg (0.88 mmol) **Vb** und 98.77 mg (130 μ l; 0.88 mmol) 1-(Trimethylsilyl)propin werden in 10 ml *n*-Hexan für 16 h bei RT gerührt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 522 mg (0.77 mmol; 87%)

Schmelzpunkt: 178°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2899, 2846, 2774, 1610, 1503, 1448, 1288, 1245, 1099, 1084, 1061, 1034, 832, 797, 777 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.16 (s, 9H, Si- CH_3), 1.27-2.42 (m, 28H, Adamantyl), 1.82 (s, 3H, =C- CH_3), 2.22 (s, 3H, C- CH_3), 2.95 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 3.37 (s, 2H, NCH_2), 5.16 (m, 2H, C_5H_4), 5.77 (m, 2H, Anilin CH), 5.87 (m, 2H, C_5H_4), 6.41 (m, 2H, C_5H_4), 6.51 (m, 2H, C_5H_4), 7.00 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ = 2.52 (Si- CH_3), 21.05 (C- CH_3), 24.64 (=C- CH_3), 28.67, 28.71, 31.79, 32.80, 33.29, 34.13, 38.37, 39.63, 39.79 (Adamantyl), 44.87 (C_{exo}), 59.00 (NCH_2), 107.58 (C_5H_4), 110.38 (C_5H_4), 112.37 (Anilin CH), 114.42 (C_5H_4), 116.83 (C_5H_4), 124.19 (C- CH_3), 129.58 (Anilin CH), 140.37 (=C- CH_3), 140.44 (C_{ipso}), 153.14 (NC), 208.04 (Ti-C) ppm.

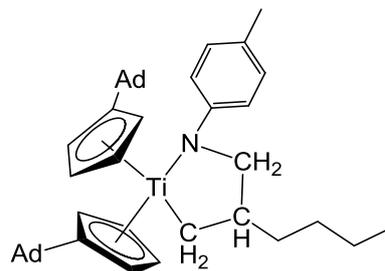
$^{15}\text{N-NMR}$ (51 MHz, C_6D_6): δ = 167.1 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ = -15.84 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 677 (20) $[\text{M}]^+$, 446 (100) $[(\text{AdCp})_2\text{Ti}]^+$, 200 (47) $[\text{AdCp}]^+$.

IX NL346

500 mg (0.88 mmol) **Vb** werden bei RT in 15 ml 1-Hexen für 96 h gerührt. Anschließend wird das überschüssige 1-Hexen entfernt, und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 514 mg (0.79 mmol; 90%)

Schmelzpunkt: 72°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3013, 2899, 2847, 1607, 1500, 1466, 1448, 1354, 1269, 1217, 1183, 1116, 1099, 1062, 1034, 973, 955, 872, 851, 798, 771, 708, 642, 578 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 0.84\text{-}3.22$ (m, 37H, Adamantyl & Butyl), 1.13 (m, 1H, Ti- CH_2), 2.25 (s, 3H, CH_3), 2.50 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 2.62 (m, 1H, Ti- CH_2), 2.87-2.89 (m, 3H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$, NCH_2 , Ti- $\text{CH}_2\text{-CH}$), 3.22 (m, 1H, NCH_2), 5.30, 5.38, 5.92, 6.05, 6.24, 6.27, 6.38 (m, 8H, C_5H_4), 5.76 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Anilin CH), 6.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

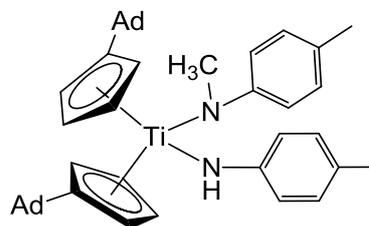
$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 14.8, 21.2$ (CH_3), 23.9, 28.6, 28.6, 28.7, 28.7, 30.7, 32.3, 32.6, 32.7, 32.8, 32.9, 33.0, 33.0, 33.1, 38.6, 38.6, 39.0, 39.1, 39.4 (Adamantyl & Butyl), 40.5 ($\text{CH-CH}_2\text{N}$), 41.0 (Adamantyl & Butyl), 44.3, 44.6 (C_{exo}), 61.7 (NCH_2), 66.2 (Ti- CH_2), 107.1, 110.3, 111.3, 114.1, 114.2, 115.9, 116.1, 118.4 (C_5H_4), 113.8, 129.1 (Anilin CH), 125.5 (C-CH_3), 134.9, 136.7 (C_{ipso}), 154.4 (CN) ppm.

$^{15}\text{N NMR}$ (C_6D_6 , 51 MHz): $\delta = 191.0$ ppm.

MS (LIFDI): m/z (%) = 650 (100) $[\text{M}]^+$.

X NL333

250 mg **Vb** (0.442 mmol) und 47.36 mg (0.442 mmol) *p*-Toluidin werden in 15 ml *n*-Hexan über Nacht bei RT gerührt, wobei ein grün-schwarzer Feststoff entsteht. Die Mutterlauge wird dekantiert und der Feststoff mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 198 mg (0.294 mmol, 67%)

Schmelzpunkt: 155°C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3379, 3081, 3005, 2895, 2845, 2772, 2669, 1603, 1496, 1465, 1446, 1400, 1355, 1300, 1267, 1213, 1173, 1133, 1099, 1079, 1062, 1046, 1033, 1007, 973, 955, 931, 898, 887, 853, 827, 807, 794, 767, 722, 653, 641, 585, 570$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 1.29\text{-}2.07$ (m, 28H, Adamantyl), 2.27 (s, 6H CH_3), 2.69 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 3.41 (s, 3H, NCH_3), 5.62, 5.66, 6.36, 6.39 (m, 8H, C_5H_4), 6.86 (m, 4H, Anilin CH), 7.12 (m, 4H, Anilin CH), 7.63 (s, 1H, NH) ppm.

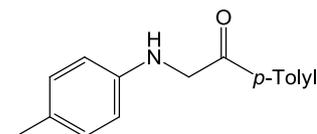
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 21.3, 21.4$ (CH_3), 28.3, 28.5, 32.3, 33.4, 32.4, 32.7, 38.4, 39.3, 39.4 (Adamantyl), 44.7 (C_{exo}), 55.4 (NCH_3), 104.4, 111.8, 112.6, 118.0 (C_5H_4),

119.1, 124.9 (Anilin CH), 129.8 (Anilin CH), 127.1, 131.1 (C-CH₃), 131.3 (C_{ipso}), 156.7, 164.2 (CN) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 51 MHz): δ = 212.2 (NCH₃), 225.7 (NH) ppm.

XIa NL262-OC

150 mg (0.22 mmol) **VIb** werden in 10 ml DCM für 15 min hydrolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/MTBE 10:1). Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.



Ausbeute: 36 mg (0.15 mmol, 67%)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3408, 2964, 2907, 2852, 1683, 1607, 1577, 1521, 1450, 1413, 1357, 1319, 1261, 1226, 1212, 1180, 1096, 1020, 801, 736, 709 cm⁻¹.

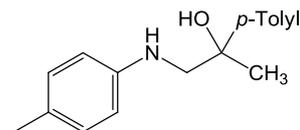
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 4.55 (s, 2H, NCH₂), 6.63 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH), 7.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH), 7.28 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH), 7.89 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 20.61 (CH₃), 21.94 (CH₃), 50.93 (NCH₂), 113.56 (Anilin CH), 127.37 (C-CH₃), 128.09 (*p*-Tolyl CH), 129.76 (*p*-Tolyl CH), 130.08 (Anilin CH), 132.81 (C-C=O), 144.96 (C-CH₃), 145.12 (CN), 195.06 (CO) ppm.

¹⁵N-NMR (CDCl₃, 51 MHz): δ = 51.71 ppm.

XIb MM2-OC

150 mg (0.21 mmol) **VIIb** werden in 10 ml DCM für 15 min hydrolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/MTBE 2:1). Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.



Ausbeute: 39 mg (0.15 mmol, 72%)

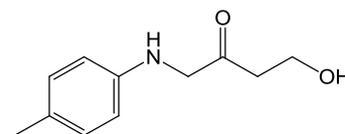
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 1.60 (s, 3H, CH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 3.42 (q, J = 12.4 Hz, 2H, NCH₂), 6.70 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Anilin CH), 6.97 (d, J = 8.3 Hz, 2H; Anilin CH), 7.16 (d, J = 8.1 Hz, 2H; *p*-Tolyl CH), 7.35 (d, J = 8.1 Hz, 2H, *p*-Tolyl CH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 20.67 (CH₃), 21.17 (CH₃), 28.42 (HO-C-CH₃), 57.72 (NCH₂), 73.88 (C-OH), 115.74 (Anilin CH); 125.08 (*p*-Tolyl CH), 129.39 (*p*-Tolyl CH), 129.80 (C-CH₃), 130.05 (Anilin CH), 137.00 (C-CH₃), 142.91 (C-C-OH), 144.23 (N-C) ppm.

¹⁵N-NMR (CDCl₃, 51 MHz): δ = 58.33 ppm.

XIc MM4-OC

300 mg (0.46 mmol) **VIIc** werden für 15 min in 10 ml Methanol hydrolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt



säulenchromatographisch gereinigt. (DCM/MeOH 100:1) Man erhält das Produkt als gelbes Öl.

Ausbeute: 80 mg (0.38 mmol, 82%)

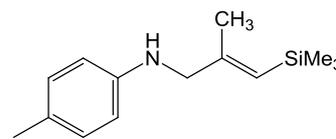
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 2.25 (s, 3H, CH₃), 3.83 (m, 2H, CH₂-OH), 3.96 (s, 2H, NCH₂), 4.32 (m, 2H, CH₂-CO), 6.56 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Anilin CH), 7.02 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 20.59 (CH₃), 46.48 (NCH₂), 61.15 (CH₂-OH), 66.84 (CH₂-CO), 113.44 (Anilin CH), 127.96 (C-CH₃), 130.07 (Anilin CH), 144.91 (N-C), 171.84 (C=O) ppm.

¹⁵N-NMR (CDCl₃, 51 MHz): δ = 53.95 ppm.

Xld MM1-OC

200 mg (0.30 mmol) **Ville** werden in 10 ml DCM für 15 min hydrolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt



säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/MTBE 30:1). Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 61 mg (0.26 mmol, 86%)

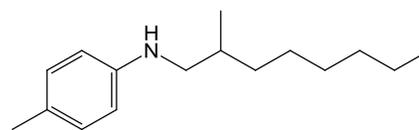
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.12 (s, 9H, Si-CH₃), 1.83 (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, CH₃), 3.65 (s, 2H, NCH₂), 5.52 (s, 1H, CH), 6.52 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Anilin CH), 6.97 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Anilin CH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 0.23 (Si-CH₃), 19.88 (=C-CH₃), 20.58 (C-CH₃), 53.99 (NCH₂), 113.29 (Anilin CH), 123.22 (CH), 126.68 (C-CH₃), 129.84 (Anilin CH), 146.34 (CN), 151.65 (=C-CH₃) ppm.

¹⁵N-NMR (CDCl₃, 51 MHz): δ = 62.17 ppm.

Xle 4-Methyl-N-(2-Methyloctyl)Anilin

596 mg (1.0 mmol) **Vb** und 168 mg (1.5 mmol) 1-Octen werden in 1 ml Toluol bei 40°C für 96 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das



Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/EtOAc, 40:1). Man erhält das Produkt als gelb-braunes Öl.

Vor der Säulenchromatographie wurde ein Isomerenverhältnis von 98:2 bestimmt.

Das Hauptregioisomer wurde mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie als 4-Methyl-N-(2-Methyloctyl)Anilin identifiziert. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^{43,44}

Ausbeute: 187 mg (0.80 mmol, 81%)

6 Kristallographischer Anhang

Tabelle 6-1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **1c** (NL223).

| | | |
|--|---------------------------|---------------|
| Summenformel | C30 H36 Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 444.49 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.35 x 0.16 x 0.04 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 7.8928(4) | α = 90 |
| | b = 20.1825(10) | β = 91.537(3) |
| | c = 28.6696(13) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 4565.3(4) | |
| Z | 8 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.293 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.390 | |
| F(000) | 1904 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.42 bis 29.10 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 79425 | |
| Unabhängige Reflexe | 12214 [R(int) = 0.0786] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 7696 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9853 und 0.8758 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 12214 / 0 / 559 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.008 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0460, wR2 = 0.0881 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.1019, wR2 = 0.1063 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.395 und -0.409 | |

Tabelle 6-2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **1a_F** (DPHCPF2).

| | | |
|--|---------------------------|------------------|
| Summenformel | C36 H30 F2 Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 548.50 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.39 x 0.14 x 0.03 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>C2/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 17.3745(3) | α = 90 |
| | b = 5.86450(10) | β = 108.1230(10) |
| | c = 27.4264(5) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 2655.92(8) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.372 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.36 | |
| F(000) | 1144 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 3.13 bis 30.08 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 28512 | |
| Unabhängige Reflexe | 3883 [R(int) = 0.0750] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 2639 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9885 und 0.8715 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 3883 / 0 / 177 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.965 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0470, wR2 = 0.1261 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0895, wR2 = 0.1546 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.408 und -0.560 | |

Tabelle 6-3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **la_{Cl}** (DPHCPCL2).

| | | |
|--|---------------------------|------------------|
| Summenformel | C36 H30 Cl2 Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 581.40 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.49 x 0.42 x 0.26 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 13.3972(4) | α = 104.505(2) |
| | b = 14.0856(4) | β = 100.143(2) |
| | c = 17.7073(8) | γ = 111.2570(10) |
| Zellvolumen [Å ³] | 2879.95(18) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.341 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.507 | |
| F(000) | 1208 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.84 bis 35.15 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 85619 | |
| Unabhängige Reflexe | 25358 [R(int) = 0.0344] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 19895 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.8804 und 0.7886 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 25358 / 0 / 703 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.013 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0353, wR2 = 0.0890 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0527, wR2 = 0.0991 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.497 und -0.305 | |

Tabelle 6-4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **la_{Br}** (DPCPTIBr).

| | | |
|--|---|-----------------|
| Summenformel | C36 H30 Br2 Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 670.32 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.44 x 0.13 x 0.10 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i> | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 6.6600(2) | α = 90 |
| | b = 19.1197(5) | β = 97.7420(10) |
| | c = 22.9895(6) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 2900.73(14) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.535 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 3.074 | |
| F(000) | 1352 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.78 bis 34.95° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 60484 | |
| Unabhängige Reflexe | 12697 [R(int) = 0.0431] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 9366 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.7527 und 0.3442 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 12697 / 0 / 361 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.001 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0320, wR2 = 0.0689 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0570, wR2 = 0.0779 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.639 und -0.381 | |

Tabelle 6-5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ia_I** (NLKO17).

| | | |
|--|---|---------------|
| Summenformel | C ₃₆ H ₃₀ I ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 764.30 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.240 x 0.100 x 0.010 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>C 2/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 27.0024(9) | α = 90 |
| | b = 7.0401(2) | β = 98.874(2) |
| | c = 15.9951(5) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3004.27(16) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.690 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.364 | |
| F(000) | 1496 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.527 bis 34.970 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 52897 | |
| Unabhängige Reflexe | 6621 [R(int) = 0.0380] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 5532 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9918 und 0.6800 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 6621 / 0 / 177 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.034 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0227, wR2 = 0.0463 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0339, wR2 = 0.0498 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.879 und -0.783 | |

Tabelle 6-6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ib_F** (CPT2TIF2).

| | | |
|--|---|--------|
| Summenformel | C ₄₀ H ₃₈ F ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 604.60 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.28 x 0.16 x 0.10 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Orthorhombisch, <i>Pbcn</i> | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 26.5840(5) | α = 90 |
| | b = 21.1385(4) | β = 90 |
| | c = 11.4051(2) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 6409.0(2) | |
| Z | 8 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.253 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.305 | |
| F(000) | 2544 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.99 bis 30.04 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 113236 | |
| Unabhängige Reflexe | 9355 [R(int) = 0.0786] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 6068 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9713 und 0.9199 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 9355 / 0 / 392 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.024 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0499, wR2 = 0.1115 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0977, wR2 = 0.1378 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 1.179 und -0.433 | |

Tabelle 6-7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ib_{Br}** (NL185).

| | | |
|--|--|-----------------|
| Summenformel | C ₄₃ H ₄₅ Br ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 769.51 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.33 x 0.16 x 0.09 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 10.9651(5) | α = 71.202(2) |
| | b = 11.8250(4) | β = 80.9530(10) |
| | c = 16.6520(5) | γ = 62.665(2) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1815.62(12) | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.408 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.466 | |
| F(000) | 790 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.09 bis 27.48 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 27711 | |
| Unabhängige Reflexe | 8050 [R(int) = 0.0532] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 5413 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.8068 und 0.4940 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 8050 / 0 / 420 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.042 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0476, wR2 = 0.0875 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0895, wR2 = 0.0985 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.658 und -0.535 | |

Tabelle 6-8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ib_I** (NL239).

| | | |
|--|---|----------------|
| Summenformel | C ₄₀ H ₃₈ I ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 820.40 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.22 x 0.16 x 0.05 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 12.8180(5) | α = 102.785(2) |
| | b = 16.7981(7) | β = 106.812(2) |
| | c = 16.9015(7) | γ = 90.493(2) |
| Zellvolumen [Å ³] | 3387.0(2) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.609 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.103 | |
| F(000) | 1624 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.39 bis 30.14 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 88687 | |
| Unabhängige Reflexe | 19804 [R(int) = 0.1042] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 13229 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.8985 und 0.6491 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 19804 / 0 / 783 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.980 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0445, wR2 = 0.0881 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0860, wR2 = 0.1032 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.927 und -0.717 | |

Tabelle 6-9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **lc_F** (NL189).

| | | |
|--|---------------------------|------------------|
| Summenformel | C30 H38 F2 Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 484.50 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.95 x 0.13 x 0.08 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, C2/c | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 32.3084(8) | α = 90 |
| | b = 6.2362(2) | β = 112.4350(10) |
| | c = 12.3782(3) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 2305.22(11) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.396 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.405 | |
| F(000) | 1032 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 3.29 bis 31.52 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 25674 | |
| Unabhängige Reflexe | 3689 [R(int) = 0.0636] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 2973 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9676 und 0.7008 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 3689 / 0 / 207 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.045 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0446, wR2 = 0.1289 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0582, wR2 = 0.1384 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 1.653 und -0.365 | |

Tabelle 6-10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **lc_{Cl}** (NL320mt).

| | | |
|--|---------------------------|-----------------|
| Summenformel | C30 H38 Cl2 Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 517.40 | |
| Temperatur [K] | 200(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.220 x 0.120 x 0.080 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, C2/c | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 12.2193(3) | α = 90 |
| | b = 6.6339(2) | β = 90.0260(10) |
| | c = 30.3333(8) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 2458.87(12) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.398 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.583 | |
| F(000) | 1096 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.343 bis 30.031 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 36470 | |
| Unabhängige Reflexe | 3606 [R(int) = 0.0298] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 3549 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9886 und 0.8955 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 3606 / 0 / 151 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.168 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0318, wR2 = 0.0840 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0322, wR2 = 0.0843 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.839 und -0.451 | |

Tabelle 6-11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IC_{Br}** (NL186).

| | | |
|--|--|---------------|
| Summenformel | C ₃₀ H ₃₈ Br ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 606.32 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.17 x 0.13 x 0.08 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, C2/c | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 12.2988(2) | α = 90 |
| | b = 6.75610(10) | β = 91.909(2) |
| | c = 30.1686(7) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 2505.38(8) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.607 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 3.549 | |
| F(000) | 1240 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 3.44 bis 26.99 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 18027 | |
| Unabhängige Reflexe | 2704 [R(int) = 0.0556] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 2204 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.7548 und 0.5887 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 2704 / 0 / 150 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.119 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0395, wR2 = 0.0700 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0570, wR2 = 0.0739 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.840 und -1.408 | |

Tabelle 6-12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IC_I** (NL337_5).

| | | |
|--|---|-----------------|
| Summenformel | C ₃₀ H ₃₈ I ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 700.3 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.200 x 0.080 x 0.050 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, C2/c | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 12.5882(4) | α = 90 |
| | b = 7.0135(2) | β = 98.0940(10) |
| | c = 30.2324(10) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 2642.55(14) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.760 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.678 | |
| F(000) | 1384 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.722 bis 30.025 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 5114 | |
| Unabhängige Reflexe | 5114 [R(int) = ?] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 4641 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 1.000000 und 0.896876 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 5114 / 0 / 151 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.113 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0198, wR2 = 0.0463 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0240, wR2 = 0.0472 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.535 und -0.587 | |

Tabelle 6-13: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IIb** (NL293).

| | | |
|--|---------------------------|------------------|
| Summenformel | C76 H72 Cl2 N2 Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 1132.16 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.24 x 0.20 x 0.10 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 11.9613(3) | α = 110.512(2) |
| | b = 15.6797(5) | β = 95.987(2) |
| | c = 19.1006(8) | γ = 109.0590(10) |
| Zellvolumen [Å ³] | 3072.94(18) | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.224 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.272 | |
| F(000) | 1196 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.48 bis 33.73 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 144647 | |
| Unabhängige Reflexe | 24566 [R(int) = 0.0359] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 18219 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 1.0000 und 0.9425 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 24566 / 120 / 850 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.026 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0482, wR2 = 0.1248 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0719, wR2 = 0.1408 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.977 und -0.959 | |

Tabelle 6-14: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IIe** (NL295).

| | | |
|--|---------------------------|-----------------|
| Summenformel | C43.75 H50 Cl2 N2 Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 722.66 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.20 x 0.12 x 0.12 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 12.5106(3) | α = 85.934(2) |
| | b = 17.7229(5) | β = 76.613(2) |
| | c = 17.8040(5) | γ = 69.6470(10) |
| Zellvolumen [Å ³] | 3600.36(17) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.333 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.421 | |
| F(000) | 1530 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.23 bis 30.03 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 100368 | |
| Unabhängige Reflexe | 21033 [R(int) = 0.0447] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 15267 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9762 und 0.9217 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 21033 / 0 / 900 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.026 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0479, wR2 = 0.1087 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0770, wR2 = 0.1222 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 1.005 und -0.813 | |

Tabelle 6-15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IIg** (STR9).

| | | |
|--|---|----------------|
| Summenformel | C ₄₆ H ₅₈ N ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 686.84 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.28 x 0.24 x 0.12 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 14.3150(7) | α = 90 |
| | b = 21.3174(11) | β = 109.462(2) |
| | c = 12.7187(6) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3659.5(3) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.247 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.269 | |
| F(000) | 1480 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.51 bis 33.73 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 116804 | |
| Unabhängige Reflexe | 14606 [R(int) = 0.0265] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 12539 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9843 und 0.9410 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 14606 / 0 / 454 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.027 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0390, wR2 = 0.1048 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0469, wR2 = 0.1103 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 1.537 und -0.426 | |

Tabelle 6-16: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IIh** (NL294).

| | | |
|--|---|--------|
| Summenformel | C ₄₀ H ₄₈ N ₄ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 632.72 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.46 x 0.16 x 0.04 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Orthorhombisch, <i>Pca2(1)</i> | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 24.6174(11) | α = 90 |
| | b = 10.2683(4) | β = 90 |
| | c = 12.6637(5) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3201.1(2) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.313 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.303 | |
| F(000) | 1352 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.65 bis 30.14 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 66629 | |
| Unabhängige Reflexe | 8859 [R(int) = 0.0510] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 7455 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9892 und 0.8735 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 8859 / 1 / 414 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.029 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0350, wR2 = 0.0717 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0503, wR2 = 0.0777 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.284 und -0.333 | |

Tabelle 6-17: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IIIa** (STR28).

| | | |
|--|---------------------------|-----------------|
| Summenformel | C75 H83 N4 Ti2 | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 1136.25 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.40 x 0.33 x 0.12 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, C2/c | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 25.1389(4) | α = 90 |
| | b = 14.3789(2) | β = 96.6490(10) |
| | c = 33.8204(6) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 12142.8(3) | |
| Z | 8 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.243 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.310 | |
| F(000) | 4840 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.63 bis 30.11 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 95410 | |
| Unabhängige Reflexe | 17700 [R(int) = 0.0448] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 12519 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9637 und 0.8869 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 17700 / 0 / 751 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.010 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0452, wR2 = 0.0994 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0791, wR2 = 0.1129 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.500 und -0.355 | |

Tabelle 6-18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IIIb** (NLFB4).

| | | |
|--|---------------------------|---------------|
| Summenformel | C60 H80 N8 Ti2 | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 1009.12 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.63 x 0.56 x 0.06 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Triklin, P-1 | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 10.6172(3) | α = 63.361(2) |
| | b = 11.9713(4) | β = 73.550(2) |
| | c = 12.4049(4) | γ = 84.994(2) |
| Zellvolumen [Å ³] | 1350.18(7) | |
| Z | 1 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.241 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.342 | |
| F(000) | 540 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.51 bis 30.24 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 33902 | |
| Unabhängige Reflexe | 7978 [R(int) = 0.0270] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 5544 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9798 und 0.8137 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 7978 / 0 / 453 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.068 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0411, wR2 = 0.1025 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0742, wR2 = 0.1273 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.361 und -0.294 | |

Tabelle 6-19: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IIIc** (STR33).

| | | |
|--|---------------------------|----------------|
| Summenformel | C54 H84 N4 Ti2 | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 885.05 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.25 x 0.25 x 0.20 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 10.9517(3) | α = 90 |
| | b = 21.4918(6) | β = 114.318(2) |
| | c = 11.0990(4) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 2380.60(13) | |
| Z | 2 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.235 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.376 | |
| F(000) | 960 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.90 bis 34.97 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 90452 | |
| Unabhängige Reflexe | 10460 [R(int) = 0.0350] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 8775 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 1.0000 und 0.9428 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 10460 / 0 / 316 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.043 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0393, wR2 = 0.1035 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0500, wR2 = 0.1103 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.869 und -0.196 | |

Tabelle 6-20: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IIIId** (NLML34).

| | | |
|--|---------------------------|-----------------|
| Summenformel | C66 H84 N4 Ti2 | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 1029.17 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.240 x 0.160 x 0.080 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>I2/a</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 20.942(2) | α = 90 |
| | b = 11.2327(5) | β = 92.2240(10) |
| | c = 23.1843(12) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 5449.6(6) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.254 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.338 | |
| F(000) | 2208 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.758 bis 30.031 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 72653 | |
| Unabhängige Reflexe | 7970 [R(int) = 0.0469] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 6448 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 1.0000 und 0.9630 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 7970 / 1 / 340 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.059 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0483, wR2 = 0.1231 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0631, wR2 = 0.1332 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.684 und -0.383 | |

Tabelle 6-21: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IVa** (TBFVMA).

| | | |
|--|---|--------|
| Summenformel | C ₄₇ H ₄₅ N Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 671.74 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.28 x 0.21 x 0.04 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Orthorhombic, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 8.6572(2) | α = 90 |
| | b = 18.3541(4) | β = 90 |
| | c = 23.1244(5) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3674.35(14) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.214 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.267 | |
| F(000) | 1424 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.75 bis 28.07 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 43587 | |
| Unabhängige Reflexe | 8885 [R(int) = 0.0850] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 5641 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9899 und 0.9282 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 8885 / 0 / 447 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 0.998 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0465, wR2 = 0.0816 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.1057, wR2 = 0.0990 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.232 und -0.243 | |

Tabelle 6-22: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IVc** (NL166).

| | | |
|--|--|----------------|
| Summenformel | C ₄₈ H ₄₇ N Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 685.77 | |
| Temperatur [K] | 296(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.44 x 0.40 x 0.39 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 12.960(3) | α = 90 |
| | b = 17.433(4) | β = 91.599(14) |
| | c = 16.575(4) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3743.3(15) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.217 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.263 | |
| F(000) | 1456 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.72 bis 28.57 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 63365 | |
| Unabhängige Reflexe | 9359 [R(int) = 0.0586] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 5437 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9051 und 0.8919 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 9359 / 0 / 456 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.012 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0445, wR2 = 0.1028 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.1021, wR2 = 0.1322 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.183 und -0.370 | |

Tabelle 6-23: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **IVd** (NL212).

| | | |
|--|--------------------------------------|-----------------|
| Summenformel | C ₄₉ H ₄₉ N Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 699.79 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.22 x 0.22 x 0.22 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 13.3420(4) | α = 90 |
| | b = 17.3146(5) | β = 90.3000(10) |
| | c = 16.3202(5) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3770.10(19) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.233 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.262 | |
| F(000) | 1488 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 2.29 bis 36.32 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 155302 | |
| Unabhängige Reflexe | 18262 [R(int) = 0.0372] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 14102 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 1.0000 und 0.9248 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 18262 / 0 / 466 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.053 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0415, wR2 = 0.1111 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0611, wR2 = 0.1245 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.694 und -0.349 | |

Tabelle 6-24: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Vc** (NL298).

| | | |
|--|---|----------------|
| Summenformel | C ₃₇ H ₄₄ Cl N Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 586.08 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.45 x 0.10 x 0.05 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å,°] | a = 18.9089(6) | α = 90 |
| | b = 6.6071(2) | β = 102.953(2) |
| | c = 23.6542(7) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 2879.99(15) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.352 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.418 | |
| F(000) | 1248 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.77 bis 36.31 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 55975 | |
| Unabhängige Reflexe | 13922 [R(int) = 0.0379] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 10035 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 1.0000 und 0.9014 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 13922 / 0 / 369 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.021 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0416, wR2 = 0.1005 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0697, wR2 = 0.1140 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 1.131 und -0.970 | |

Tabelle 6-25: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Vla** (NL331).

| | | |
|--|--|---------------|
| Summenformel | C ₄₄ H ₄₉ Cl N ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 689.20 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.49 x 0.21 x 0.04 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 22.8166(7) | α = 90 |
| | b = 11.6712(4) | β = 94.487(2) |
| | c = 12.8544(4) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3412.60(19) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.341 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.365 | |
| F(000) | 1464 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.79 bis 29.57 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 119204 | |
| Unabhängige Reflexe | 9563 [R(int) = 0.0576] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 7762 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9848 und 0.8414 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 9563 / 0 / 433 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.065 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0412, wR2 = 0.0888 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0591, wR2 = 0.0955 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.396 und -0.385 | |

Tabelle 6-26: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Vlc** (NL319).

| | | |
|--|--|----------------|
| Summenformel | C ₄₅ H ₅₁ Cl N ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 703.23 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.24 x 0.18 x 0.03 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 21.584(2) | α = 90 |
| | b = 13.8279(14) | β = 105.905(5) |
| | c = 12.6069(12) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3618.7(6) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.291 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.346 | |
| F(000) | 1496 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.77 bis 28.70 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 70244 | |
| Unabhängige Reflexe | 9339 [R(int) = 0.0554] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 6961 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 1.0000 und 0.9141 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 9339 / 0 / 443 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.049 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0475, wR2 = 0.1012 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0740, wR2 = 0.1108 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.718 und -0.344 | |

Tabelle 6-27: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **VId** (NL305).

| | | |
|--|--|---------------|
| Summenformel | C ₄₅ H ₅₁ Cl N ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 703.23 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.35 x 0.30 x 0.20 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 11.4440(5) | α = 94.220(2) |
| | b = 15.8735(7) | β = 99.144(2) |
| | c = 19.8842(9) | γ = 93.990(2) |
| Zellvolumen [Å ³] | 3544.4(3) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.318 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.353 | |
| F(000) | 1496 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.29 bis 33.73 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 211809 | |
| Unabhängige Reflexe | 28147 [R(int) = 0.0360] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 23498 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9405 und 0.9014 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 28147 / 0 / 885 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.051 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0357, wR2 = 0.0900 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0466, wR2 = 0.0959 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.562 und -0.390 | |

Tabelle 6-28: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **VIIa** (NL235).

| | | |
|--|--|------------------|
| Summenformel | C ₄₆ H ₅₅ N O Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 685.81 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.24 x 0.20 x 0.12 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P</i> 2(1)/c | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 14.1035(3) | α = 90 |
| | b = 12.7383(3) | β = 108.0690(10) |
| | c = 21.7387(5) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3712.85(15) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.227 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.267 | |
| F(000) | 1472 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.52 bis 33.73 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 131007 | |
| Unabhängige Reflexe | 14830 [R(int) = 0.0418] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 11532 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9778 und 0.9304 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 14830 / 0 / 559 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.053 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0391, wR2 = 0.0937 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0591, wR2 = 0.1026 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.452 und -0.357 | |

Tabelle 6-29: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **VIIc** (NL329).

| | | |
|--|---|------------------|
| Summenformel | C ₄₅ H ₅₃ N O ₂ Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 687.78 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.33 x 0.26 x 0.13 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Triklin, <i>P</i> -1 | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 13.0616(2) | α = 96.2100(10) |
| | b = 16.2101(3) | β = 105.4180(10) |
| | c = 19.4144(3) | γ = 112.1440(10) |
| Zellvolumen [Å ³] | 3569.03(10) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.280 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.280 | |
| F(000) | 1472 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.39 bis 30.03 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 126348 | |
| Unabhängige Reflexe | 20906 [R(int) = 0.0372] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 17255 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9635 und 0.9131 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 20906 / 0 / 885 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.040 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0391, wR2 = 0.0987 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0506, wR2 = 0.1039 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.485 und -0.336 | |

Tabelle 6-30: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **VIIId** (NL211).

| | | |
|--|---|-----------------|
| Summenformel | C ₅₃ H ₆₁ N O Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 775.93 | |
| Temperatur [K] | 153(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.83 x 0.18 x 0.04 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 15.8630(3) | α = 90 |
| | b = 21.3630(5) | β = 92.3680(10) |
| | c = 11.9473(3) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 4045.26(16) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.274 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.253 | |
| F(000) | 1664 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 3.14 bis 29.10 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 41335 | |
| Unabhängige Reflexe | 10609 [R(int) = 0.0948] | |
| Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)) | 6447 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9909 und 0.8168 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 10609 / 0 / 508 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.004 | |
| Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0561, wR2 = 0.1038 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.1185, wR2 = 0.1261 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.314 und -0.424 | |

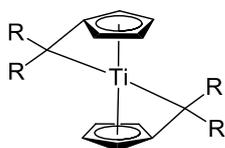
Tabelle 6-31: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **VIIIa** (NL317).

| | | |
|--|--------------------------------------|---------------|
| Summenformel | C ₄₆ H ₅₃ N Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 667.79 | |
| Temperatur [K] | 120(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.20 x 0.14 x 0.10 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 21.0828(13) | α = 90 |
| | b = 13.2911(8) | β = 96.166(3) |
| | c = 12.3252(7) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3433.7(4) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.292 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.284 | |
| F(000) | 1432 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.81 bis 34.97 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 167504 | |
| Unabhängige Reflexe | 15075 [R(int) = 0.0474] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 11958 | |
| Absorptionskorrektur | Halbempirisch | |
| Transmission (max.; min.) | 1.0000 und 0.9463 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 15075 / 0 / 434 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.052 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0373, wR2 = 0.0939 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0545, wR2 = 0.1025 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.518 und -0.360 | |

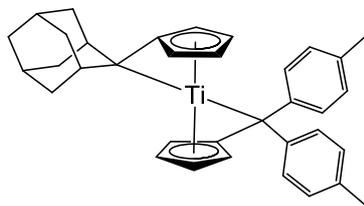
Tabelle 6-32: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **VIIIId** (NL352).

| | | |
|--|---|-----------------|
| Summenformel | C ₄₆ H ₅₂ Cl N Ti | |
| Molmasse [g·mol ⁻¹] | 702.23 | |
| Temperatur [K] | 150(2) | |
| Kristallgröße [mm ³] | 0.300 x 0.300 x 0.080 | |
| Kristallsystem, Raumgruppe | Monoklin, <i>P2(1)/c</i> | |
| Gitterkonstanten [Å, °] | a = 23.2648(8) | α = 90 |
| | b = 12.1263(4) | β = 96.0320(10) |
| | c = 12.8673(5) | γ = 90 |
| Zellvolumen [Å ³] | 3610.0(2) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] | 1.292 | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.346 | |
| F(000) | 1496 | |
| Gemessener Θ-Bereich [°] | 1.760 bis 32.032 | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 137738 | |
| Unabhängige Reflexe | 12554 [R(int) = 0.0316] | |
| Beobachtete Reflexe (I>2σ(I)) | 10132 | |
| Absorptionskorrektur | Numerisch | |
| Transmission (max.; min.) | 0.9795 und 0.9074 | |
| Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl | 12554 / 0 / 443 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.083 | |
| Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) | R1 = 0.0471, wR2 = 0.1167 | |
| R-Werte (für alle Daten) | R1 = 0.0615, wR2 = 0.1270 | |
| Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³] | 0.945 und -1.362 | |

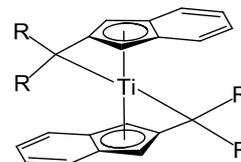
7 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



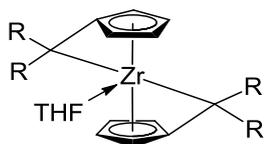
1a: R = Ph
1b: R = *p*-Tolyl
1c: CR₂ = Adamantyliden



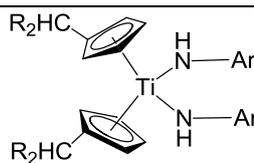
1d



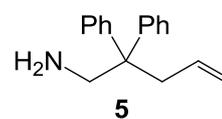
2a: R = Ph
2b: R = *p*-Tolyl
2c: CR₂ = Adamantyliden



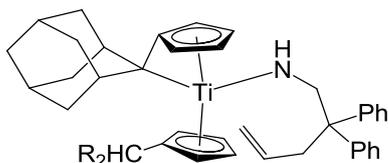
3a: R = Ph
3b: R = *p*-Tolyl



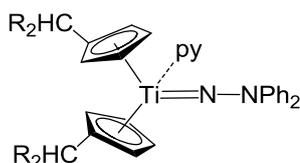
4a: R = *p*-Tolyl; Ar = *p*-Tolyl
4b: R = *p*-Tolyl; Ar = 1-Naphthyl
4c: R = *p*-Tolyl; Ar = 2-Pyridyl
4d: CHR₂ = Ad; Ar = *p*-Tolyl
4e: CHR₂ = Ad; Ar = 1-Naphthyl



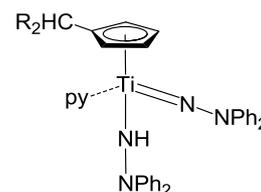
5



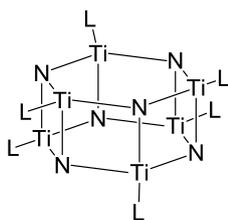
6: CHR₂ = Ad



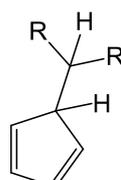
7: CHR₂ = Ad



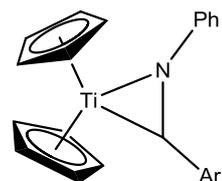
8a: R = *p*-Tolyl
8b: CHR₂ = Ad



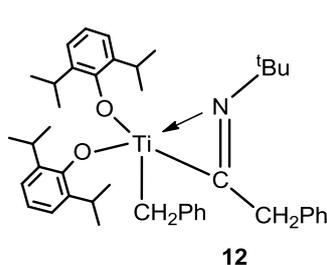
9: L = CpCH(*p*-Tolyl)₂



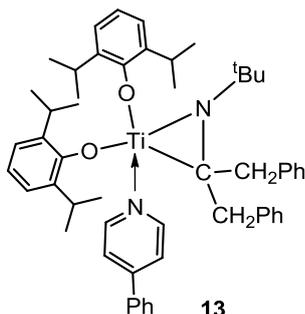
10: R = *p*-Tolyl



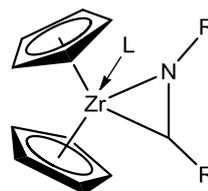
11a: Ar = Ph
11b: Ar = *p*-Tolyl



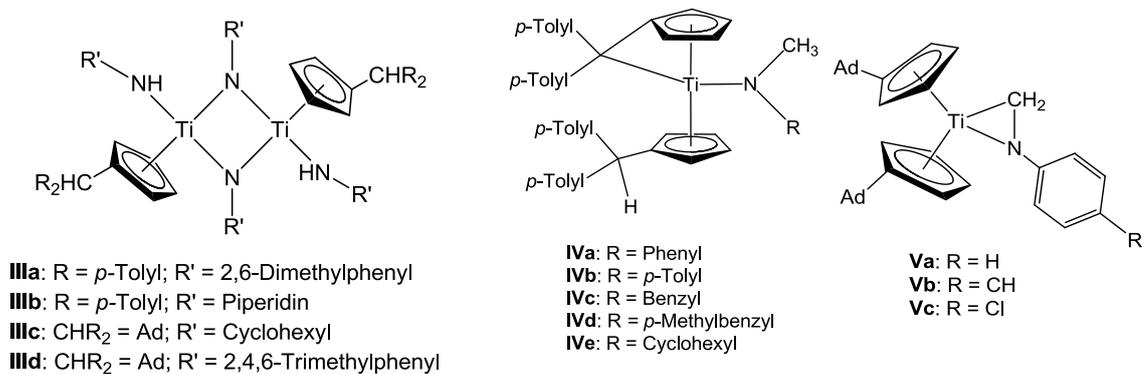
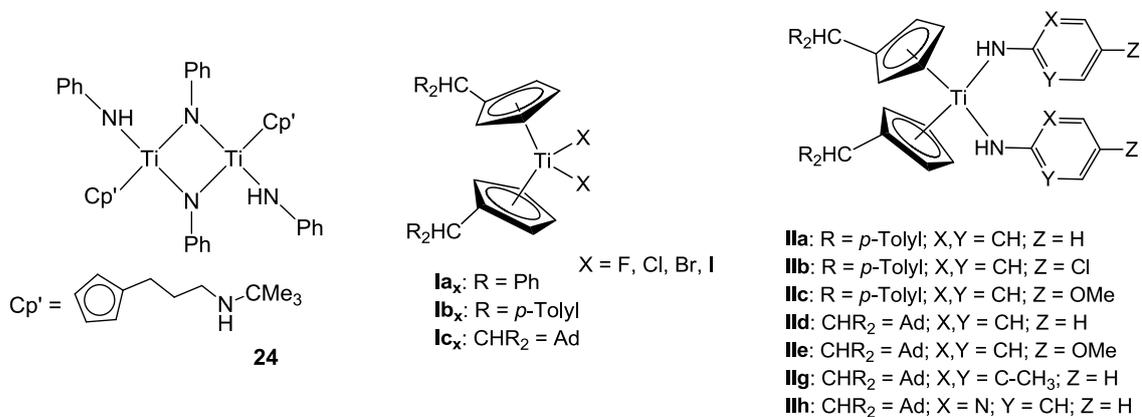
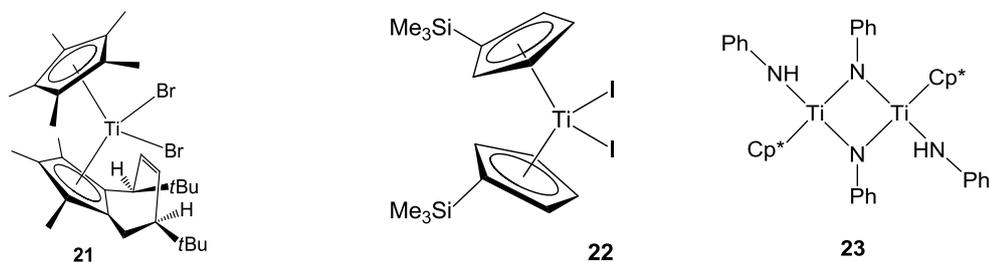
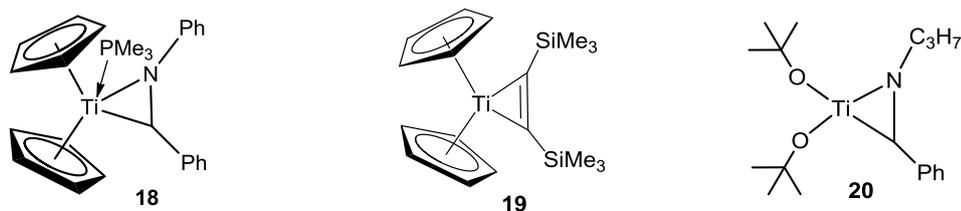
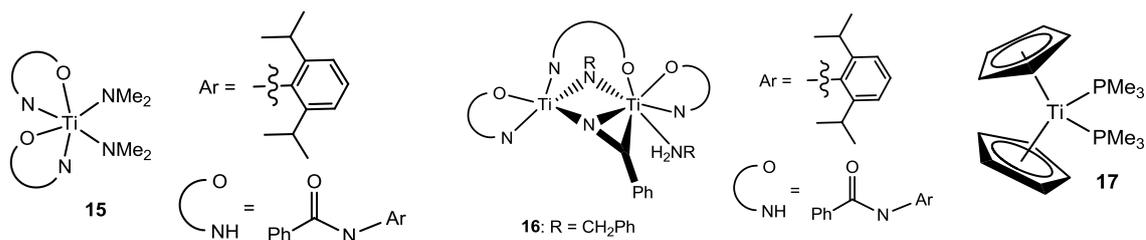
12

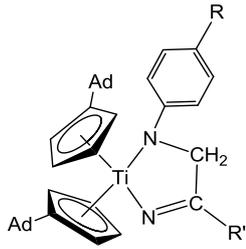


13

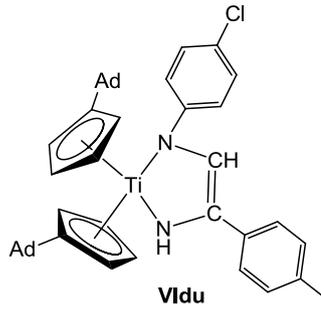


14a: R = TMS; R' = Ph; L = THF
14b: R = Ph; R' = Ph; L = PMe₃
14c: R = TMS; R' = Furan-2-yl; L = PMe₃

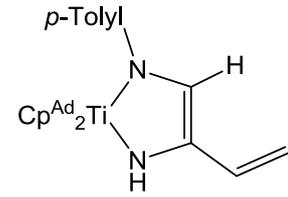




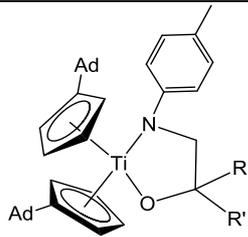
- Vla:** R = H; R' = *p*-Cl-Phenyl
Vlb: R = CH₃; R' = *p*-Tolyl
Vlc: R = CH₃; R' = *p*-Cl-Phenyl
Vld: R = Cl, R' = *p*-Tolyl
Vle: R = Cl, R' = *p*-Cl-Phenyl
Vlf: R = CH₃; R' = Vinyl



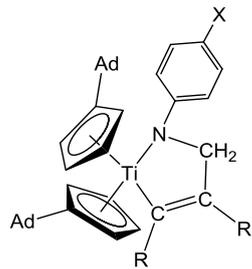
Vldu



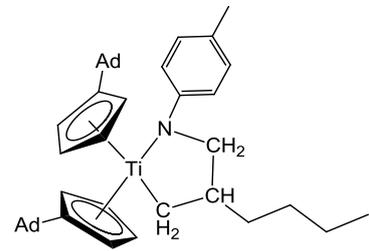
Vlfu



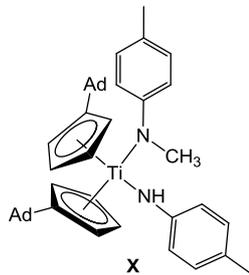
- VIIa:** R = H; R' = *p*-Tolyl
VIIb: R = CH₃; R' = *p*-Tolyl
VIIc: R = H; R' = *O*-Phenyl
VII d: R, R' = *p*-Tolyl
VIIe: R-R' = OC₂H₄O



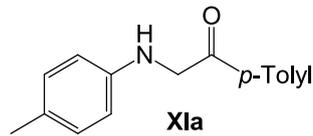
- VIIIa:** X = CH₃, R = H, R' = Phenyl
VIIIb: X = CH₃, R = CH₃, R' = CH₃
VIIIc: X = CH₃, R = CH₃, R' = Phenyl
VIII d: X = Cl, R = CH₃, R' = Phenyl
VIIIe: X = CH₃, R = SiMe₃, R' = CH₃



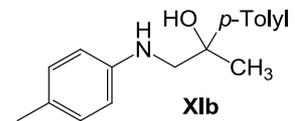
IX



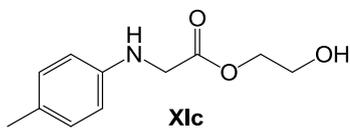
X



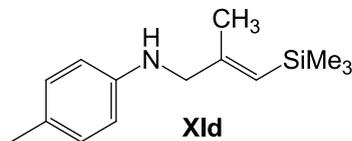
Xla



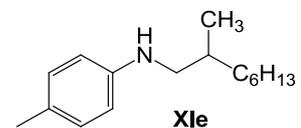
Xlb



Xlc



Xld



Xle

8 Literatur

- (1) Tarselli, M. A. *Nat Chem* **2013**, 5, 546.
- (2) Lange, J.; Kanabus-Kamińska, J. M.; Kral, A. *Synthetic Communications* **1980**, 10, 473.
- (3) Lehnert, W. *Tetrahedron* **1973**, 29, 635.
- (4) McMurry, J. E.; Fleming, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708.
- (5) Mukaiyama, T.; Sato, T.; Hanna, J. *Chemistry Letters* **1973**, 2, 1041.
- (6) Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.
- (7) Thompson, R.; Nakamaru-Ogiso, E.; Chen, C.-H.; Pink, M.; Mindiola, D. J. *Organometallics* **2013**, 33, 429.
- (8) Siebeneicher, H.; Doye, S. *Journal für Praktische Chemie* **2000**, 342, 102.
- (9) Burlakov, V. V.; Polyakov, A. V.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; Shur, V. B.; Vol'pin, M. E.; Rosenthal, U.; Goerls, H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, 197.
- (10) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81.
- (11) Clauss, K.; Bestian, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 654, 8.
- (12) Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.
- (13) Bochmann, M. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1996**, 255.
- (14) Kim, Y.; Koo, B. H.; Do, Y. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 155.
- (15) Sinnema, P.-J.; van der Veen, L.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1997**, 16, 4245.
- (16) Duda, L.; Erker, G.; Froehlich, R.; Zippel, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153.
- (17) Alt, H. G.; Köppl, A. *Chemical Reviews* **2000**, 100, 1205.
- (18) Li, Z.; Huang, J.; Yao, T.; Qian, Y.; Leng, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 339.
- (19) Polo, E.; Barbieri, A.; Traverso, O. *New J. Chem.* **2004**, 28, 652.
- (20) Bryliakov, K. P.; Babushkin, D. E.; Talsi, E. P.; Voskoboynikov, A. Z.; Gritzo, H.; Schröder, L.; Damrau, H.-R. H.; Wieser, U.; Schaper, F.; Brintzinger, H. H. *Organometallics* **2005**, 24, 894.
- (21) Pinkas, J. Ā.; LyĀ• ka, A.; Ā indelĀĵĀ™, P.; Gyepes, R. b.; Varga, V.; KubiĀĵta, J. Ā.; HorĀĵĀ• ek, M.; Mach, K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 257, 14.
- (22) Weiß, T.; Völkening, S.; Ruffer, T.; Meichel, E.; Sachse, H.; Rheinwald, G.; Lang, H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2007**, 633, 2242.
- (23) Chirik, P. J. *Organometallics* **2010**, 29, 1500.
- (24) Dureen, M. A.; Brown, C. C.; Morton, J. G. M.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2861.
- (25) Liu, K.; Wu, Q.; Gao, W.; Mu, Y.; Ye, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 1901.
- (26) Tao, X.; Wu, Q. L.; Huo, H.; Gao, W.; Mu, Y. *Organometallics* **2013**, 32, 4185.
- (27) Horáček, M.; Kupfer, V.; Thewalt, U.; Štěpnička, P.; Polášek, M.; Mach, K. *Organometallics* **1999**, 18, 3572.
- (28) Hitchcock, P. B.; Kerton, F. M.; Lawless, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10264.
- (29) Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5087.
- (30) McDade, C.; Green, J. C.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1982**, 1, 1629.
- (31) Adler, C.; Bekurdt, A.; Haase, D.; Saak, W.; Schmidtman, M.; Beckhaus, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 1289.
- (32) Ebert, H.; Timmermann, V.; Oswald, T.; Saak, W.; Schmidtman, M.; Friedemann, M.; Haase, D.; Beckhaus, R. *Organometallics* **2014**, 33, 1440.
- (33) Scherer, A.; Kollak, K.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1003.
- (34) Stroot, J.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Saak, W.; Beckhaus, R. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, 628, 797.

- (35) Koch, R.; Bölter, E.; Stroot, J.; Beckhaus, R. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4539.
- (36) Diekmann, M.; Bockstiegel, G.; Luetzen, A.; Friedemann, M.; Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R. *Organometallics* **2006**, 25, 339.
- (37) Beckhaus, R.; Lutzen, A.; Haase, D.; Saak, W.; Stroot, J.; Becke, S.; Heinrichs, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2056.
- (38) Janssen, T.; Severin, R.; Diekmann, M.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Doye, S.; Beckhaus, R. *Organometallics* **2010**, 29, 1806.
- (39) Scherer, A.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R. d.; Meetsma, A.; Bouwkamp, M. W. *Organometallics* **2009**, 28, 6969.
- (40) Ebert, H. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2014**.
- (41) Oslage, A. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2010**.
- (42) Kraft, S. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2004**.
- (43) Kubiak, R.; Prochnow, I.; Doye, S. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1173.
- (44) Kubiak, R.; Prochnow, I.; Doye, S. *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2683.
- (45) Doye, S. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3455.
- (46) Herzon, S. B.; Hartwig, J. F. *J Am Chem Soc* **2008**, 130, 14940.
- (47) Herzon, S. B.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6690.
- (48) Prochnow, I.; Zark, P.; Müller, T.; Doye, S. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6525.
- (49) Roesky, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4892.
- (50) Eisenberger, P.; Schafer, L. L. *Pure and Applied Chemistry* **2010**, 82, 1503.
- (51) Dörfler, J.; Doye, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 1806.
- (52) Gao, Y.; Yoshida, Y.; Sato, F. *Synlett* **1997**, 12, 1353.
- (53) Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Wannamaker, M. W.; Dewan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4486.
- (54) Gately, D. A.; Norton, J. R.; Goodson, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 986.
- (55) Kristian, K. E. *Ph. D. Thesis, Columbia University* **2009**, 1.
- (56) Li, L.; Kristian, K. E.; Han, A.; Norton, J. R.; Sattler, W. *Organometallics* **2012**, 31, 8218.
- (57) Lauzon, J. M. P.; Schafer, L. L. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11539.
- (58) Reichard, H. A.; Micalizio, G. C. *Chemical Science* **2011**, 2, 573.
- (59) Bockstiegel, G. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2003**.
- (60) Jung, T.; Beckhaus, R.; Kluener, T.; Hoefener, S.; Klopper, W. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 2044.
- (61) Jung, T. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2011**.
- (62) Janssen, T. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2010**.
- (63) Janssen, T. *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2006**.
- (64) Pattiasina, J. W.; Hissink, C. E.; De Boer, J. L.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Spek, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7758.
- (65) Bandy, J. A.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K.; Green, J. C.; Davies, C. E.; Green, M. L. H.; Hazel, N. J.; Izquierdo, A.; Martin-Polo, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037.
- (66) Diekmann, M. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2006**.
- (67) Eisch, J. J.; Shi, X.; Owuor, F. A. *Organometallics* **1998**, 17, 5219.
- (68) Ovie, M. *Bachelorarbeit, Universität Oldenburg* **2009**.
- (69) Oswald, T. *Bachelorarbeit, Universität Oldenburg* **2012**.
- (70) Manßen, M. *Bachelorarbeit, Universität Oldenburg* **2012**.
- (71) Clarissa, K. *Masterarbeit, Universität Oldenburg* **2011**.
- (72) Mueller, C.; Koch, R.; Doye, S. *Chem.--Eur. J.* **2008**, 14, 10430.
- (73) Pohlki, F.; Doye, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2305.
- (74) Bexrud, J. A.; Beard, J. D.; Leitch, D. C.; Schafer, L. L. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1959.
- (75) Chong, E.; Qayyum, S.; Schafer, L. L.; Kempe, R. *Organometallics* **2013**.
- (76) Johnson, J. S.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2923.
- (77) Mayer, J. M.; Curtis, C. J.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2651.
- (78) Durfee, L. D.; Hill, J. E.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **1990**, 9, 75.

- (79) Chamberlain, L. R.; Durfee, L. D.; Fanwick, P. E.; Kobriger, L.; Latesky, S. L.; McMullen, A. K.; Rothwell, I. P.; Folting, K.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 390.
- (80) Klei, E.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 53.
- (81) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2939.
- (82) Chatt, J.; Duncanson, L. A.; Venanzi, L. M. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1955**, 4456.
- (83) Bürger, H.; Kluess, C. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 69.
- (84) Durfee, L. D.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P.; Folting, K.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4720.
- (85) Bazinet, P.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Organometallics* **2001**, *20*, 4129.
- (86) Berno, P.; Gambarotta, S. *Organometallics* **1995**, *14*, 2159.
- (87) Brunner, H.; Schwägerl, H.; Wachter, J. *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2079.
- (88) Bexrud, J. A.; Eisenberger, P.; Leitch, D. C.; Payne, P. R.; Schafer, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2116.
- (89) Plettenberg, I. *Masterarbeit, Universität Oldenburg* **2011**.
- (90) Loose, F. *Masterarbeit, Universität Oldenburg* **2012**.
- (91) Schoo, C. *Forschungsbericht* **2013**.
- (92) Lefeber, C. *Dissertation, Universität Rostock* **1996**.
- (93) Nugent, W. A.; Ovenall, D. W.; Holmes, S. J. *Organometallics* **1983**, *2*, 161.
- (94) Airoidi, C.; Bradley, D.; Vuru, G. *Transition Met Chem* **1979**, *4*, 64.
- (95) Hultzsck, K. C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367.
- (96) Payne, P. R.; Garcia, P.; Eisenberger, P.; Yim, J. C. H.; Schafer, L. L. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2182.
- (97) Reznichenko, A. L.; Hultzsck, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3300.
- (98) Bölter, E. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2008**.
- (99) Bolte, M.; Amon, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *C53*, 1354.
- (100) Garcia, J. G.; McLaughlin, M. L.; Fronczek, F. R. *Acta Crystallographica Section C* **1989**, *45*, 1099.
- (101) March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 6 ed.; John Wiley & Sons: New York, **2007**.
- (102) Miyake, S.; Henling, L. M.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1998**, *17*, 5528.
- (103) Burger, P.; Diebold, J.; Gutmann, S.; Hund, H. U.; Brintzinger, H. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 1319.
- (104) Leclerc, M. K.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 964.
- (105) Beauchamp, A. L.; Cozak, D.; Mardhy, A. *Inorganica Chimica Acta* **1984**, *92*, 191.
- (106) Rosenthal, U.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 884.
- (107) Druce, P. M.; Kingston, B. M.; Lappert, M. F.; Spalding, T. R.; Srivastava, R. C. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 2106.
- (108) Herzog, A.; Liu, F.-Q.; Roesky, H. W.; Demsar, A.; Keller, K.; Noltemeyer, M.; Pauer, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1251.
- (109) Chandra, K.; Sharma, R. K.; Garg, B. S.; Singh, R. P. *Inorganica Chimica Acta* **1979**, *37*, 125.
- (110) Adler, C. *Bachelorarbeit, Universität Oldenburg* **2009**.
- (111) Lasar, C. *Bachelorarbeit, Universität Oldenburg* **2011**.
- (112) Heinrichs, J. *Dissertation, RWTH Aachen* **1999**.
- (113) Koleros, E.; Stamatatos, T. C.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C. P.; Perlepes, S. P.; Klouras, N. *Bioinorganic Chemistry and Applications* **2010**, 2010.
- (114) Klouras, N.; Nastopoulos, V.; Demakopoulos, I.; Leban, I. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1993**, *619*, 1927.
- (115) Nuss, H.; Jansen, M. *Z. Kristallogr. NCS* **2006**, 206.
- (116) Strunkina, L. I.; Minacheva, M. K.; Lyssenko, K. A.; Burlakov, V. V.; Baumann, W.; Arndt, P.; Strunin, B. N.; Shur, V. B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 557.

- (117) Clearfield, A.; Warner, D. K.; Saldarriaga-Molina, C. H.; Ropal, R.; Bernal, I. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622.
- (118) McKenzie, T. C.; Sanner, R. D.; Bercaw, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 457.
- (119) Pellny, P.-M.; Burlakov, V. V.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Horáček, M.; Štěpnička, P.; Mach, K.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2000**, *19*, 2816.
- (120) Drew, M. G. B.; Delgado, E.; Hernandez, E.; Baker, P. K.; Mansilla, N. *Acta Crystallographica Section C* **1996**, *52*, 2168.
- (121) Sotoodeh, M.; Leichtweis, I.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 913.
- (122) Kessler, M.; Hansen, S.; Godemann, C.; Spannenberg, A.; Beweries, T. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 6350.
- (123) Sassmannshausen, J.; Baumgartner, J. *Organometallics* **2008**, *27*, 1996.
- (124) Edwards, A. J.; Burke, N. J.; Dobson, C. M.; Prout, K.; Heyes, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4637.
- (125) Qian, Y.; Huang, J.; Ding, K.; Zhang, Y.; Huang, Q.; Chen, X. P.; Chan, A. S. C.; Wong, W. T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 59.
- (126) Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- (127) Cozak, D.; Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *74*, 53.
- (128) Druce, P. M.; Kingston, B. M.; Lappert, M. F.; Spalding, T. R.; Srivastava, R. C. *J. Chem. Soc. A* **1969**, *14*, 2106.
- (129) Bruce, M. R. M.; Sclafani, A.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2546.
- (130) Albrecht, C.; Krüger, T.; Wagner, C.; Ruffer, T.; Lang, H.; Steinborn, D. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 2495.
- (131) Bruce, M. R. M.; Kenter, A.; Tyler, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 639.
- (132) Gómez, R.; Cuenca, T.; Royo, P.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 103.
- (133) Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 12770.
- (134) Schwarz, A. D.; Nielson, A. J.; Kaltsoyannis, N.; Mountford, P. *Chemical Science* **2011**, *3*, 819.
- (135) Schweizer, P. D.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Organometallics* **2013**, *32*, 3697.
- (136) Haehnel, M.; Ruhmann, M.; Theilmann, O.; Roy, S.; Beweries, T.; Arndt, P.; Spannenberg, A.; Villinger, A.; Jemmis, E. D.; Schulz, A.; Rosenthal, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15979.
- (137) Feldman, J.; Calabrese, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1042.
- (138) Zhang, L.; Waheed, A.; Jones, R.; Lynch, V. *J. Chem. Crystallogr* **2005**, *35*, 673.
- (139) Giolando, D. M.; Kirschbaum, K.; Graves, L. J.; Bolle, U. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3887.
- (140) C. Dunn, S.; Mountford, P.; A. Robson, D. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, *0*, 293.
- (141) Pupi, R. M.; Coalter, J. N.; Petersen, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 17.
- (142) Hughes, A. K.; Marsh, S. M. B.; Howard, J. A. K.; Ford, P. S. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 195.
- (143) Lorber, C.; Vendier, L. *Dalton Trans.* **2013**.
- (144) Kaleta, K. *Dissertation, Universität Rostock* **2012**.
- (145) Kaleta, K.; Arndt, P.; Beweries, T.; Spannenberg, A.; Theilmann, O.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2010**, *29*, 2604.
- (146) Abarca, A.; Gomez-Sal, P.; Martin, A.; Mena, M.; Poblet, J. M.; Yelamos, C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 642.
- (147) Cheng, F.; Kelly, S. M.; Clark, S.; Young, N. A.; Archibald, S. J.; Bradley, J. S.; Lefebvre, F. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5594.
- (148) Cosham, S. D.; Johnson, A. L.; Molloy, K. C.; Kingsley, A. J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12053.
- (149) Cummins, C. C.; Schaller, C. P.; Van Duyne, G. D.; Wolczanski, P. T.; Chan, A. W. E.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985.

- (150) Duan, X.-E.; Yuan, S.-F.; Tong, H.-B.; Bai, S.-D.; Wei, X.-H.; Liu, D.-S. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9460.
- (151) E. Collier, P.; J. Blake, A.; Mountford, P. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 2911.
- (152) Lorber, C.; Choukroun, R.; Vendier, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4503.
- (153) Lorber, C.; Vendier, L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9927.
- (154) Ovehinnikov, Y. E.; Ustinov, M. V.; Igonin, V. A.; Struchkov, Y. T.; Kalikhman, I. D.; Voronkov, M. G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 75.
- (155) Hemmer, R.; Thewalt, U.; Hughes, D. L.; Leigh, G. J.; Walker, D. G. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C29.
- (156) Bai, Y.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Witt, M. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 825.
- (157) Thorn, D. L.; Nugent, W. A.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 357.
- (158) Nugent, W. A.; Haymore, B. L. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123.
- (159) Lubben, T. V.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 424.
- (160) Garcia, P.; Lau, Y. Y.; Perry, M. R.; Schafer, L. L. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, n/a.
- (161) Feldman, J.; Calabrese, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1042.
- (162) Harzmann, G. *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2010**.
- (163) van Bolhuis, F.; de Boer, E. J. M.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 299.
- (164) Beckhaus, R.; Sang, J.; Oster, J.; Wagner, T. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 179.
- (165) Bassi, I. W.; Allegra, G.; Scordamaglia, R.; Chioccola, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3787.
- (166) Davies, G. R.; Jarvis, J. A. J.; Kilbourn, B. T. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1971**, 1511.
- (167) Verardo, G.; Cauci, S.; Giumanini, A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1787.
- (168) Thorn, M. G.; Hill, J. E.; Waratuke, S. A.; Johnson, E. S.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8630.
- (169) Hill, J. E.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **1992**, *11*, 1775.
- (170) Thorn, M. G.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 4442.
- (171) Haehnel, M.; Hansen, S.; Spannenberg, A.; Arndt, P.; Beweries, T.; Rosenthal, U. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 10457.
- (172) Tonks, I. A.; Meier, J. C.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2013**, *32*, 3451.
- (173) Scholz, J.; Rehbaum, F.; Thiele, K.-H.; Goddard, R.; Betz, P.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 93.
- (174) Thiele, J.; Balhorn, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 348.
- (175) Wagner, M. *Dissertation, Universität Oldenburg* **1999**.

Eidesstattliche Erklärung

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

Datum, Unterschrift

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Vorträge

„Spontaneous C–H and N–H Activation of Secondary Amines by Bis(η^5 : η^1 -pentafulvene)titanium Complexes”

16. NDDK, Bremen, 2013.

„Spontane C–H und N–H-Aktivierungen sekundärer Amine an Bis(η^5 : η^1 -pentafulven)titankomplexen“

Tag der Chemie, Oldenburg, 2013.

Poster

„Spontane C–H und N–H-Aktivierungen sekundärer Amine an Bis(η^5 : η^1 -pentafulven)titankomplexen“

NiKaS, Göttingen, 2012.

„Spontaneous C–H and N–H Activation of Secondary Amines by Bis(η^5 : η^1 -pentafulvene)titanium Complexes”

16. NDDK, Bremen, 2013.

Lebenslauf

Persönliche Daten

| | |
|---------------------|-------------------------|
| Name | Nicolai Lauterbach |
| Geburtsdatum / -ort | 14.01.1983 in Oldenburg |
| Staatsangehörigkeit | deutsch |
| Familienstand | ledig |

Ausbildung

| | |
|---------------|---|
| seit 12/09 | Doktorarbeit an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Anleitung: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus |
| 05/09 - 11/09 | Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus mit dem Thema „Aromatische und antiaromatische Hexaazatrinaphthylene“ |
| 10/03 - 11/09 | Studium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Studiengang Diplom Chemie, Vordiplom: 03.06.06 |
| 1995 – 2002 | Gymnasium Cäcilien Schule (Oldenburg) Abitur |
| 1995 - 1993 | Orientierungsstufe am Flötenteich (Oldenburg) |
| 1995 - 1991 | Grundschule Etzhorn (Oldenburg) |

Praktische Tätigkeiten

| | |
|------------|---|
| seit 12/09 | Wissenschaftliche Hilfskraft in der anorganischen Chemie im Arbeitskreis Beckhaus an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg |
| seit 10/11 | Mitglied im Ausschuss für Studium und Lehre des Instituts für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg |

Dienstzeiten

| | |
|---------------|--------------------------------|
| 07/02 – 04/03 | Zivildienst beim KfH Oldenburg |
|---------------|--------------------------------|