



**Raumfüllende Amide des Titans und
Zirconiums -
Bindungsaktivierungen unter milden
Bedingungen**

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

Christian Adler

geboren am 28.09.1986 in Damme

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit vom Oktober 2011 bis Juli 2014 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller

Tag der Disputation: 19. September 2014

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft sowie die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

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

Den Mitarbeitern der zentralen Analytik der Universität Oldenburg danke ich für massenspektrometrischen Untersuchungen, für die Aufnahme der NMR-Spektren (inklusive aller Sonderwünsche) und für die Messungen der Elementaranalysen.

Insbesondere Wolfgang Saak, Detlev Haase und Marc Schmidtman möchte ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen sowie die Ausbildung zum „Hilfskristallographen“ danken.

Marion Friedemann und unseren Azubis Denis Lorenz und Kevin Obermann danke ich für die zahllosen Synthesen von Ausgangsverbindungen, die gute Atmosphäre im Labor und die vielen abwechslungsreichen Unterhaltungen.

Den aktuellen und allen ehemaligen Mitgliedern des AK Beckhaus, allen voran Nicolai Lauterbach, Hanna Ebert und Carina Wolff, danke ich für die zahllosen fachlichen Gespräche und Anregungen und die fantastische Arbeitsatmosphäre. Ebenso danke ich den Mitgliedern der übrigen AC- und OC-Arbeitsgruppen für die endlosen fachfremden Diskussionen, das ein oder andere Feierabendbier und die teils legendären Partys.

Der aktuellen Besetzung unseres Büros, Manfred Maßßen und Tim Oswald, gilt mein herzlicher Dank dafür, dass sie mir gezeigt haben was Wahnsinn ist.

Meinen beiden Forschungspraktikantinnen, Marie Christin Wolff und Gabriele Tomaschun, gilt mein Dank für die Unterstützung im Labor.

Meiner Familie möchte ich besonders für die anhaltende Unterstützung jeglicher Art danken, die mir das Studium und die anschließende Promotion ermöglicht hat. Meinen Kommilitonen und Freunden danke ich für die unvergessliche Zeit, die ich in Oldenburg hatte.

Abkürzungen und Symbole

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
2-Py	2-Pyridinyl
Å	Angström
Ad	Adamantyl
Bipy	2,2'-Bipyridin
Bn	Benzyl
BuLi	Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DIPP	2,6-Diisopropylphenyl
DMPE	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
EI	Elektronenstoß Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
exo	exocyclische Position bei Pentafulvenen
Fv	Fulven
h	Stunde
<i>i</i>	<i>ipso</i> -Position
IR	Infrarot-Spektroskopie
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption Ionisation
<i>m</i>	<i>meta</i> -Position
<i>m/z</i>	Massen zu Ladungsverhältnis (Massenspektrometrie)
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<i>p</i>	<i>para</i> -Position
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
Tol	Toluol / Tolyl
xs.	Überschuss
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
η	hapto

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dicyclohexylamide des Titans und Zirconiums hinsichtlich ihrer Zugänglichkeit und des Reaktionsverhaltens untersucht. So wurde eine allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Mono(amido)titantrichloriden ($\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NR}^1\text{R}^2)$) aus Titan(IV)chlorid und den Lithiumsalzen der entsprechenden sekundären Amine etabliert. Auf diese Weise war es möglich verschiedene Komplexe dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die Festkörperstrukturen zeigen kurze intramolekulare Abstände zwischen dem Metallzentrum und einem β -Kohlenstoffatom. Dies ist ein Hinweis auf eine attraktive Wechselwirkung. Somit stellen raumfüllende Mono(amido)titantrichloride hervorragende Ausgangsverbindungen für weitere Untersuchungen zu Bindungsaktivierungen dar.

Durch die Reaktion mit neutralen Donorliganden (Pyridin, 2,2'-Bipyridin, TMEDA, DMPE) gelingt es alle Mono(amido)titantrichloride quantitativ in die entsprechenden oktaedrischen Komplexe mit meridionaler Anordnung der Liganden zu überführen. Durch die Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ mit DMPE ergibt sich ein vergleichbar kurzer intramolekularer Abstand zwischen dem Metallzentrum und einem β -ständigen Kohlenstoffatom wie im Edukt.

Die Derivatisierung der Mono(amido)titantrichloride mit weiteren raumfüllenden sekundären Amidoliganden führt zu Bis- bzw. Tris(amido)titan-komplexen. Durch die Umsetzung von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ mit Methyllithium bzw. *n*-Butyllithium werden die alkylierten Titankomplexe erhalten. Diese können als Feststoffe über Monate unter Inertbedingungen gelagert werden. In Lösung findet eine Folgereaktion unter β -C–H-Aktivierung statt. Dabei wird Methan bzw. *n*-Butan abgespalten und ein Titanaaziridin-Intermediat bildet sich aus. Durch die Spaltung der C–N-Bindung im Dreiring wird Cyclohexen freigesetzt und ein dimerer, imido-verbrückter Titankomplex entsteht. Für die methylierte Verbindung kann diese Reaktion zweifelsfrei mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ Experimenten belegt werden. Im Rahmen dieser Arbeit war es ebenfalls möglich die analogen Zirconiumkomplexe $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{ZrMe}$ und $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Zr}^n\text{Bu}$ zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren.

Die Koordination eines Pentafulvenliganden an $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ verkürzt den Abstand zwischen Titan und β -Kohlenstoffatom signifikant. Die Substitution des verbleibenden Chlorids bei $(\eta^5:\eta^1\text{-Adamantylidenpentafulven})\text{Ti}(\text{NCy}_2)\text{Cl}$ durch weitere Amidoliganden führt zur Ausbildung von kleinen Metallacyclen durch C–H-Aktivierung und Übertragung eines Protons auf das exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenliganden. Durch die Reaktion mit LiNCy_2 gelingt es das Titanaaziridin $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ad}})(\eta^2\text{-NCy}_2)\text{TiNCy}_2$ zu synthetisieren, während die Reaktion mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu dem Azatitanacyclobutan-Derivat $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ad}})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3)(\text{NCy}_2)$ führt.

Summary

In this work a general procedure for the synthesis of mono(amido)titanium trichlorides ($\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NR}^1\text{R}^2)$) by the reaction of titanium(IV) chloride with lithium salts of secondary amides was established. Various complexes of this class of compounds were synthesized by this procedure and could be fully characterized. Solid state structures demonstrate close intramolecular contacts between the metal center and a β -carbon atom. This is an indication for an attractive interaction. Thus, mono(amido)titanium trichlorides are excellent starting compounds for further investigations on bond activations.

The mono(amido)titanium trichlorides can be quantitatively converted into the corresponding octahedral complexes with meridional arrangement of the ligands by the reaction with neutral donor ligands (pyridine, 2,2'-bipyridine, TMEDA, DMPE). The coordinative saturation of $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ with DMPE led to a comparable close intramolecular distance between metal and β -carbon atom to the educt.

The derivatisation of the mono(amido)titanium trichlorides with other space-filling secondary amido ligands leads to bis- or tris(amido)titanium complexes, which also exhibit close contacts between the metal center and the β -carbon atoms. The alkylated titanium complexes can be obtained by the reaction of $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ with methyllithium or *n*-butyllithium. These are unsuspected stable and can be stored as solids under inert conditions for months. In solution, a subsequent reaction is initiated by β -C–H activation. Thereby methane respectively *n*-butane is eliminated and a highly reactive titanaaziridine intermediate is formed. Then cyclohexene is released by the cleavage of the C–N-bond of the three-membered ring and a dimeric, imido-bridged titanium complex is formed. This subsequent reaction can be proved by $^1\text{H-NMR}$ experiments for the methylated compound. In this work it was also possible to synthesize and fully characterize the analogous alkylated zirconium complexes $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{ZrMe}$ and $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Zr}^t\text{Bu}$.

The coordination of a pentafulvene ligand to $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ significantly reduces the distance between titanium and a β -carbon atom. The substitution of the remaining chloride of $(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-adamantylidenepentafulvene})\text{Ti}(\text{NCy}_2)\text{Cl}$ with other bulky amido ligands leads to the formation of small metallacycles. A spontaneous C–H-activation occurs and a proton is transferred to the exocyclic carbon atom of the fulvene ligand. According to this procedure the titanaaziridine $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ad}})(\eta^2\text{-NCy}_2)\text{TiNCy}_2$ could be synthesized by the reaction with LiNCy_2 , while the reaction with $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ leads to the azatitanacyclobutane $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ad}})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3)(\text{NCy}_2)$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Agostische Wechselwirkungen C–H→M	4
2.1.1	Agostische Wechselwirkungen in Übergangsmetall-Amido-Komplexen	6
2.2	Amidoliganden in der Organometallchemie	7
2.3	Amidometallverbindungen in der Katalyse	9
2.3.1	„Lebende“ Olefinpolymerisation	9
2.3.2	Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung	10
2.4	η^2 -Imin-Komplexe früher Übergangsmetalle	13
2.4.1	Reaktionsverhalten von Metallaaziridinen der Gruppe IV	19
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Synthese von Mono(amido)titantrichloriden	23
3.2	Oktaedrisch koordinierte Mono(amido)titan Komplexe	28
3.2.1	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin-Komplexe	28
3.2.2	Pyridin-Komplexe	33
3.2.3	2,2'-Bipyridin-Komplexe	36
3.2.4	DPPE- und DMPE-Komplexe	40
3.3	Bis(amido)- und Tris(amido)titan Komplexe	45
3.3.1	Derivatisierung von $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$	45
3.3.2	Derivatisierung von $\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}$	50
3.3.3	Derivatisierung von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$	53
3.3.4	Alkylierung von $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$	62
3.3.5	Synthese und Alkylierung von $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$	71
3.4	(Dicyclohexylamido)titan Komplexe mit Pentafulvenliganden	76
3.4.1	Umsetzung von (η^5 : η^1 -Adamantylidenpentafulven) $\text{Ti}(\text{NCy}_2)\text{Cl}$ mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid	79

3.4.2	Umsetzung von (η^5 : η^1 -Adamantylidenpentafulven)Ti(NCy ₂)Cl mit Lithiumdiphenylamid	82
3.4.3	Umsetzung von (η^5 : η^1 -Adamantylidenpentafulven)Ti(NCy ₂)Cl mit Lithiumdicyclohexylamid	84
3.4.3.1	Untersuchungen zur Folgechemie von (η^5 -Cp ^{Ad})(η^2 -NCy ₂)Ti(NCy ₂)	91
3.4.4	Umsetzung von Cl ₂ Ti(NCy ₂) ₂ mit Di(<i>p</i> -Tolyl)pentafulven	93
3.5	Dicyclohexylamido-Komplexe des Zirconiums	94
4	Zusammenfassung und Ausblick	105
5	Experimenteller Teil	111
5.1	Spezielle Arbeitstechniken	111
5.2	Lösungsmittel und Reagenzien	111
5.3	Verwendete Analysemethoden und Geräte	111
5.3.1	NMR-Spektroskopie	111
5.3.2	Massenspektrometrie (MS)	112
5.3.3	IR-Spektroskopie	112
5.3.4	Schmelzpunktbestimmung	112
5.3.5	ESR-Spektroskopie	112
5.3.6	Elementaranalysen	112
5.3.7	Röntgenstrukturanalyse	113
5.4	Präparativer Teil	113
6	Kristallographischer Anhang	145
7	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	162
8	Literatur	165

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Chemie früher Übergangsmetalle mit Cyclopentadienylliganden ist weit erforscht, insbesondere durch die hohen Aktivitäten von Ziegler-Natta-Katalysatoren in der Olefin-Polymerisation hat dieses Gebiet der Organometallchemie enormes Interesse erfahren.^[1-6] Dem gegenüber stehen Amidometallkomplexe, die erst in den letzten Jahrzehnten eine Renaissance erlebt haben.^[7] Nach fundamentalen Arbeiten zu Unterschieden zwischen Metall-Kohlenstoff- und Metall-Stickstoff-Bindungen in den fünfziger und sechziger Jahren des letzten Jahrhundert, wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Anwendungen für Übergangsmetall-Amido-Komplexe entwickelt.^[7-10] Ein Beispiel ist Tieftemperaturabscheidung von Titanitrid (TiN) im CVD-Verfahren mit Titanamiden als Precursorverbindungen (Abbildung 1.1).^[11,12]

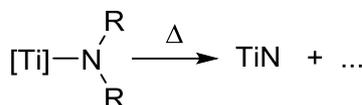


Abbildung 1.1 - Schematische Darstellung der chemischen Gasphasenabscheidung zur Erzeugung von dünnen TiN-Schichten.

Die Verwendung von Amidoliganden in der Organometallchemie hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber klassischen Ligandensystemen, wie Cyclopentadienyl- oder Phosphanliganden. Durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom können elektronenarme Übergangsmetallkomplexe in mittleren und hohen Oxidationsstufen stabilisiert werden.^[7,13] Die zweifache Substituierbarkeit am Amidoliganden eröffnet verschiedene Möglichkeiten zum Liganden- und Komplexdesign.^[14] Die elektronischen Eigenschaften und die sterische Hinderung am Metallzentrum können somit durch geschickte Wahl der Substituenten gezielt beeinflusst werden. Das macht Amidoliganden ebenso vielseitig wie Liganden von Cyclopentadienyl-Typ und ihre Komplexe sind gute Alternativen für verschiedene katalytische Prozesse.

Ein Beispiel für Bindungsaktivierungen an Amidokomplexen wurde von *Gambarotta* und Mitarbeitern beschrieben, welche die Bildung von Vanadaazacyclobutan-Derivaten durch Wasserstoff-Eliminierung aus den korrespondierenden Isopropylamidometallkomplexen beobachteten.^[15] Diese Aktivierungsreaktion ist ein Beweis für eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Übergangsmetallzentrum und einer C-H-Bindung des Liganden.

Im Allgemeinen werden in Organometallverbindungen (**A**) durch C-H-Aktivierungen in α -Position Carben-Komplexe erzeugt. Im Gegensatz dazu führt eine Aktivierung in β -Position zu Olefin-Komplexen (Abbildung 1.2).^[16,17]

In analoger Weise sollte es durch eine β -C-H-Aktivierung bei Titanamiden (**B**) möglich sein η^2 -Imin-Komplexe (**C**) bzw. Titanaaziridine (**D**) zu synthetisieren. Hochreaktive Intermediate von Typ **C** oder **D** stellen Schlüsselverbindungen in der katalytischen Hydroaminoalkylierung von Alkenen dar.^[18-20]

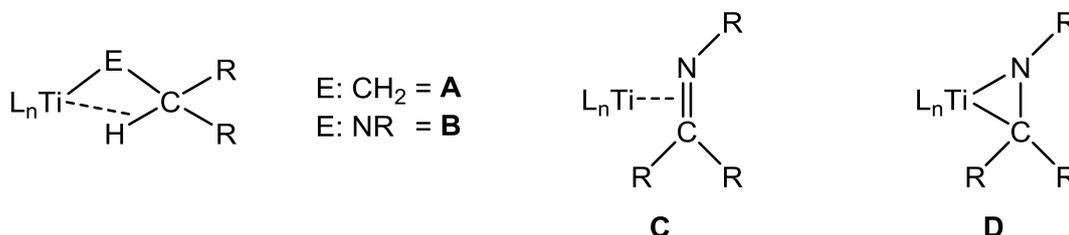


Abbildung 1.2 - Schematische Darstellung von agostischen Wechselwirkungen in Titancomplexen (**A** und **B**) und strukturelle Unterscheidung zwischen η^2 -Imin-Komplexen (**C**) und Titanaaziridinen (**D**).

Eingeleitet werden die C-H-Aktivierungen an Metallalkylen vorzugsweise durch agostische Wechselwirkungen. Diese sind seit knapp 40 Jahren bekannt.^[21-23] Übergangszustände bei Bindungsaktivierungsreaktionen können durch agostische Wechselwirkungen beschrieben werden.^[24] Ein besonders gut untersuchtes Molekül mit agostischen Wechselwirkungen ist das Ethyl-Titan-Derivat $Cl_3TiCH_2CH_3$ (DMPE). Die Kristallstruktur der Verbindung zeigt eine extreme Verzerrung des $Ti-C_\alpha-C_\beta$ -Winkels, die als Beweis für eine attraktive Wechselwirkung zwischen Titan und einer C-H-Bindung in β -Position (Abbildung 1.4) angesehen wird. Bereits bei leicht erhöhten Temperaturen (40 - 50 °C) zersetzt sich Cl_3TiEt (DMPE) unter Freisetzung von Ethen, Ethan und *tert.*-Butylradikalen. Dies spricht für eine Folgereaktion durch eine β -C-H-Aktivierung.^[25-29] Arbeiten von *Bürger* aus dem Jahr 1976 zeigen, dass bei der Thermolyse von alkylierten Titanamidkomplexen durch die Übertragung eines β -ständigen Protons von einem Amidoliganden auf den Alkylrest das entsprechende Alkan eliminiert wird. Obwohl von den Autoren ein titanhaltiges Folgeprodukt nicht charakterisiert werden konnte, ist aus heutiger Sicht die intermediäre Bildung eines Titanaaziridins denkbar (Abbildung 1.3).^[30,31]

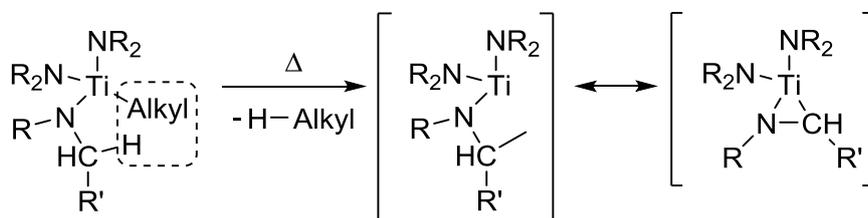


Abbildung 1.3 - Folgeprodukte der Thermolyse von Tris(amido)titanalkylen, teils nicht korrigiert nach *Bürger* übernommen.

Amidotitankomplexe mit dem sterisch anspruchsvollen Dicyclohexylamidoliganden zeichnen sich durch kurze intramolekulare Abstände zwischen dem Metallzentrum und je einem Kohlenstoffatom in 1-Position des Liganden aus.^[32-34] Zusätzlich ist auffällig, dass der entsprechende Winkel $Ti-N-C7$ in Analogie zu dem agostischen Titanalkyl-Komplex

$\text{Cl}_3\text{TiCH}_2\text{CH}_3(\text{DMPE})$ signifikant kleiner ist als erwartet. Der kurze Kontakt sowie die Verzerrung des Ligandensystems sind Indizien für eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Titanzentrum und der C–H-Bindung (Abbildung 1.4).

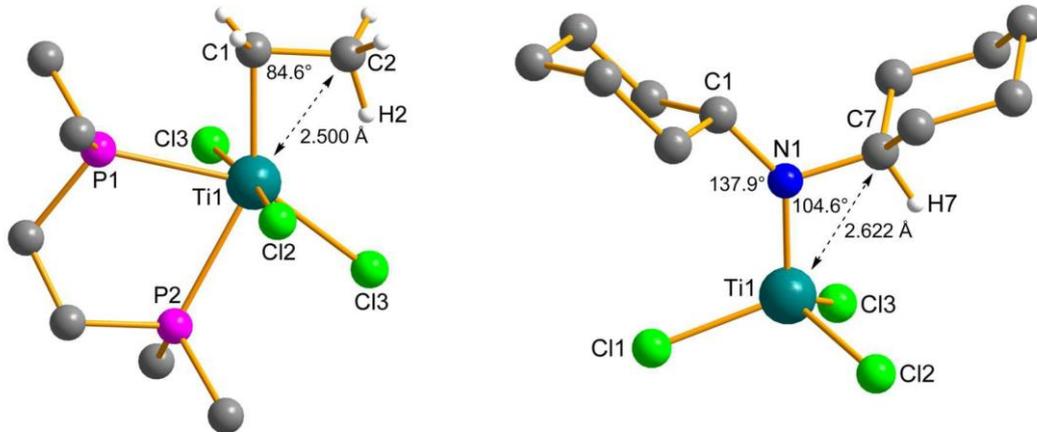


Abbildung 1.4 - Vergleich der Festkörperstrukturen von $\text{Cl}_3\text{TiEt}(\text{DMPE})$ und $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$.

Daher ist ein Ziel dieser Arbeit weitere Untersuchungen zu Bindungsaktivierungsreaktionen an Dicyclohexylamidotitankomplexen durchzuführen, um stabile Titanaaziridine oder weitere Folgeprodukte zu isolieren und zu charakterisieren. Des Weiteren stellt sich die Frage, ob ein analoges Verhalten bei Amidoliganden mit weniger Raumbedarf auftritt und ob ein Wechsel der Koordinationssphäre vom Tetraeder zum Oktaeder Einfluss auf die Eigenschaften der Komplexe hat.

Auf Grund der exzellenten Eigenschaften der Dicyclohexylamidotitankomplexe besteht besonderes Interesse in der Übertragung des Ligandensystems auf das nächste Homologe der Gruppe IV, Zirconium.

2 Grundlagen

2.1 Agostische Wechselwirkungen C–H→M

Die C–H-Bindung wird auf Grund ihrer Stärke und der geringen Polarisierbarkeit oft als chemisch inert angesehen. Dem gegenüber steht die Tatsache, dass insbesondere in Alkylmetallkomplexen der s- und p-Block Metalle deutliche Wechselwirkungen mit C–H-Bindungen von σ -gebundenen Alkylresten gefunden werden. So lässt sich die hexamere Struktur von *n*-BuLi auf attraktive Li \cdots C–H-Wechselwirkungen zurückführen und auch in LiBMe₄ wurden mit Hilfe von Beugungsexperimenten verbrückende Li–CH₃–B-Einheiten identifiziert.^[35-40] Im Verlauf weiterer Studien konnte gezeigt werden, dass Übergangsmetalle ebenfalls mit C–H-Bindungen von Liganden wechselwirken können, wodurch unerwartet kurze M \cdots H-Abstände resultieren.^[41-44] Zu Beginn der achtziger Jahre des letzten Jahrhundert untersuchten *Brookhart* und *Green* diese Wechselwirkungen an dem Beispielverbindungen Cl₃TiCH₂CH₃(DMPE) (**1**) und Cl₃TiCH₃(DMPE) (**2**) und prägten den Begriff „agostisch“ für eine η^2 -artige Bindung von Alkyliganden an ein Übergangsmetallzentrum.^[45-47]

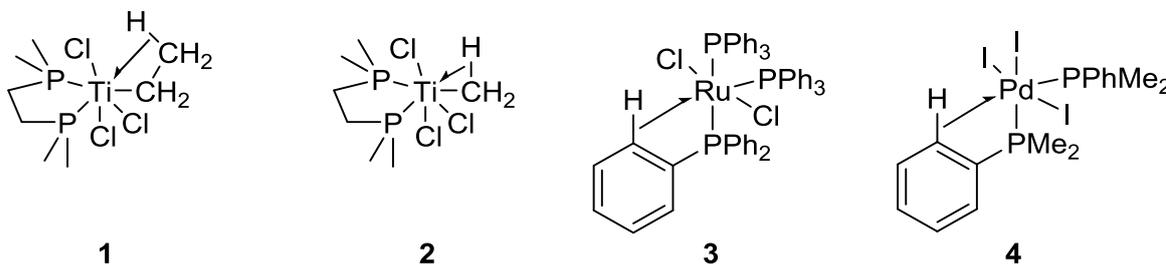


Abbildung 2.1 - Ausgewählte Beispiele für agostische Wechselwirkungen in Übergangsmetallkomplexen.

Im Allgemeinen bezeichnen agostische Wechselwirkungen eine kovalente Wechselwirkung zwischen einem Metallatom und einer C–H-Bindung eines Liganden. Dabei bildet sich eine 3-Zentren/2-Elektronen-Bindung zwischen dem Wasserstoff-, dem Kohlenstoff- und dem Metallatom aus. Diese Wechselwirkungen bewirken strukturelle Verzerrungen metallorganischer Einheiten, wodurch sich C–H-Bindungen des entsprechenden Liganden dem Metallzentren annähern.^[24,40] Das Vorhandensein von agostischen Wechselwirkungen ist essentiell für fundamentale Reaktionen in der Organometallchemie, wie beispielsweise C–H-Aktivierungsreaktionen oder α - und β -Hydrideliminierungen.^[40] Die eindeutige Charakterisierung von agostischen Wechselwirkungen ist oft problematisch. Am häufigsten werden Beugungsexperimente an Einkristallen durchgeführt. Dabei ist besonders die Neutronenbeugung für die genaue Lokalisierung von Wasserstoffatomen und somit für eine genaue Bestimmung von C–H-Bindungslängen und M \cdots H-Abständen geeignet. Allerdings

werden für die Neutronenbeugung ausreichend große Einkristalle benötigt und die Messzeiten sind sehr lang, daher wird stattdessen oft die Verzerrung des Alkyl-Kohlenstoffgerüsts mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten untersucht, um Rückschlüsse auf agostische Wechselwirkungen zu erhalten. Ein kleiner Winkel $M-C_{\alpha}-C_{\beta}$ am Alkylrest ist ein Indiz für eine attraktive Wechselwirkung. Bei der bekannten β -agostischen Verbindung $Cl_3TiCH_2CH_3(DMPE)$ beträgt dieser Winkel 86.3° und bei $[Cp_2ZrCH_2CH_3(PMe_3)]^+$ 84.7° . Bei nicht-agostischen Verbindungen wird ein Winkel im Bereich von 106° bis 126° gemessen.^[45,48,49]

Eine weitere Möglichkeit zur Identifizierung von agostischen Wechselwirkungen stellt die NMR-Spektroskopie dar, denn eine $C-H \rightarrow M$ -Wechselwirkung hat Einfluss auf die chemische Verschiebung der Protonen und auf die Kopplungskonstante der 1H - und ^{13}C -Kerne. Da es sich um schwache Wechselwirkungen handelt fluktuieren nahezu alle agostischen Bindungen auf der NMR-Zeitskala, somit ist es erst bei tiefen Temperaturen möglich statische NMR-Spektren zu beobachten. Ein typischer Effekt bei agostischen Verbindungen ist eine starke Hochfeldverschiebung von beeinflussten Aryl- oder Alkyl-Protonen (-5 ppm bis -15 ppm). Die $C-H$ -Kopplungskonstanten von CH_3 -Gruppen betragen etwa 125 Hz bzw. 160 Hz bei sp^2 -hybridisierten CH_2 -Gruppen. Im Gegensatz dazu sind die Kopplungskonstanten in agostischen Verbindungen mit 70 Hz bis 100 Hz für CH_3 -Gruppen bzw. 120 Hz für sp^2-CH_2 -Gruppen deutlich niedriger.^[24,40,45,50]

Da eine agostische Wechselwirkung zwischen einem Metallzentrum und einer $C-H$ -Bindung eine signifikante Schwächung dieser Bindung bewirkt, ist eine Veränderung der Streckschwingungsfrequenz im IR-Spektrum zu beobachten.^[51,52] Ein weiterer Vorteil der IR-Spektroskopie für die Identifizierung solcher Wechselwirkungen ist die kurze Zeitskala der Schwingungsübergänge, sodass die Probleme der zeitlichen Mittelung, wie bei der NMR-Spektroskopie, vermieden werden. Das Detektieren von $C-H$ -Streckschwingungsbanden in einem Bereich von 2800 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} kann als Indiz für eine $C-H \rightarrow M$ -Wechselwirkung interpretiert werden.^[24,48,53] Für den β -agostischen Komplex $Cl_3TiCH_2CH_3(DMPE)$ (**2**) wird beispielsweise eine Streckschwingungsbande bei 2585 cm^{-1} gefunden.^[27,54]

Generell haben sich agostische Wechselwirkungen in $[Cp_2ZrCH_3]^+$ -Kationen als essentiell für den Ablauf von Olefinpolymerisationen etabliert. Das wohl abgestimmte Maß von agostischer Wechselwirkung und Ausbildung einer $Zr-C$ -Doppelbindung ermöglicht die migratorische Insertion von Olefinen in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung und bildet die Grundlage der Niederdruckolefinpolymerisation.^[24]

2.1.1 Agostische Wechselwirkungen in Übergangsmetall-Amido-Komplexen

Während die β -H-Eliminierung bei Übergangsmetall-Alkyl-Komplexen eine bevorzugte Reaktion ist, wird eine Eliminierung in β -Position bei Amido-Komplexen selten beobachtet und verläuft langsam.^[55] Dennoch wurde von *Pupi* der Amido-Titan-Komplex $\text{CpTi}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{Cl}_2$ (**5**) beschrieben, bei dem durch das Vorhandensein von β -agostischen Wechselwirkungen eine Deformation des Ligandengerüsts erfolgt.^[56]

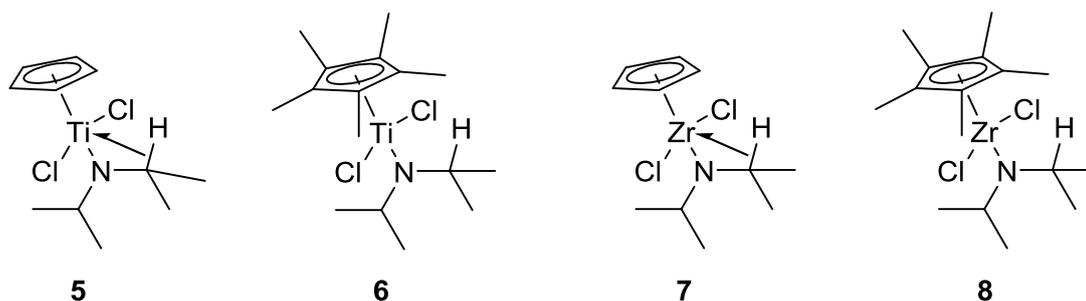


Abbildung 2.2 - Agostische und nicht-agostische Gruppe IV Amido-Komplexe nach *Pupi*.

Ein Vergleich der strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieses Komplexes mit dem Alkyl-Komplex $\text{Cl}_3\text{TiCH}_2\text{CH}_3(\text{DMPE})$ (**2**) als Referenzverbindung von *Roesky* und *Scherer* macht die Unterschiede bei den agostischen Wechselwirkungen deutlich.^[57] Der agostische Amin-Komplex $\text{CpTi}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{Cl}_2$ (**5**) zeichnet sich in Analogie zu dem Alkyl-Komplex durch einen spitzen $\text{M}-\text{N}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ Winkel, der deutlich geringer als der erwartete Winkel von 120° ist, sowie einen kurzen $\text{M}\cdots\text{H}$ -Abstand aus, was als Indikator für eine attraktive Wechselwirkung angesehen werden kann.^[56,58,59] Allerdings wird durch den Doppelbindungscharakter der $\text{Ti}-\text{N}$ -Bindung, wegen der starken $\text{Ti}(d_{\pi})-\text{N}(p_{\pi})$ -Wechselwirkungen, eine hyperkonjugative Delokalisierung der $\text{M}-\text{N}$ -Bindungselektronen gehemmt. Dies stellt allerdings einen entscheidenden Faktor bei der Ausbildung von starken β -agostischen Wechselwirkungen dar.^[40,60] Daraus resultiert eine geringere Aktivierung der $\text{C}-\text{H}$ -Bindung, was auch mit Hilfe von IR-spektroskopischen Experimenten belegt werden kann. Die entsprechende Streckschwingungsbande wird im Amido-Komplex **5** bei 2716 cm^{-1} detektiert, während sie in der Alkyl-Verbindung **2** bei 2585 cm^{-1} beobachtet wird.^[27,54,56] Im Gegensatz dazu findet bei agostischen Amido-Metall-Komplexen jedoch eine leichte Aktivierung der $\text{N}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ -Bindung statt, während bei den Alkyl-Komplexen diese Bindung eher einen olefinischen Charakter hat, also leicht verkürzt ist. Es kann festgehalten werden, dass bei Übergangsmetall-Amido-Komplexen ebenfalls agostische Wechselwirkungen beobachtet werden können. Auf Grund der unterschiedlichen elektronischen Situation bedingt durch den Amido-Liganden sind diese Wechselwirkungen allerdings nicht direkt mit denen in Alkyl-Komplexen vergleichbar.^[57]

2.2 Amidoliganden in der Organometallchemie

Ein zentrales Thema der Organometallchemie ist die Untersuchung und Beeinflussung der Reaktivität von Metall–Kohlenstoff-Bindungen. Insbesondere die Beeinflussung dieser Reaktivitäten durch Variation der Coliganden ist von enormem Interesse für verschiedene Anwendungen, beispielsweise für die homogene Katalyse.^[61] Zur Steuerung der Reaktivitäten haben sich sowohl anionische Liganden vom Cyclopentadienyl-Typ als auch Phosphane als neutrale Donorliganden etabliert. Die Übergangsmetallchemie mit diesen Liganden-Typen ist weit erforscht und eine Vielzahl an Anwendungen wurde entwickelt.^[17] Dennoch gibt es in den letzten Dekaden Bestrebungen neuartige Liganden zur Stabilisierung von elektronenarmen, frühen Übergangsmetallen in mittleren bis hohen Oxidationsstufen zu entwickeln.^[62] Eine Alternative zu den bereits erwähnten Cp-Liganden stellen Alkoxy- und Amidoliganden dar (Abbildung 2.3).



R, R', R'' = Alkyl, Aryl, Silyl

Abbildung 2.3 - Übersicht verschiedener Liganden-Typen in der Organometallchemie.

Ein Vorteil der Amidoliganden ist die zweifache Substituierbarkeit am Donoratom, wodurch verschiedene Möglichkeiten für das Liganden- und Komplex-Design eröffnet werden.^[63] Im Unterschied zu Cyclopentadienyl- oder Alkoxy-Liganden können Amidoliganden maximal vier Elektronen pro Stickstoffatom an ein Metallzentrum donieren, sodass Komplexe mit geringerer Valenzelektronenzahl entstehen.^[24] Ein schematischer Vergleich der Donorfähigkeit ist in Abbildung 2.4 dargestellt.^[64]

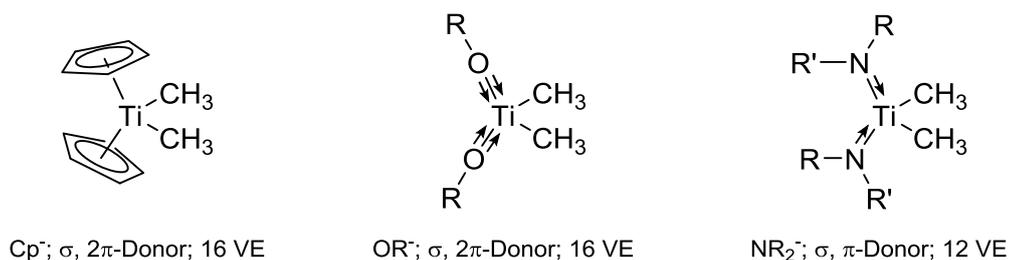


Abbildung 2.4 - Vergleich der maximal donierbaren Elektronen von Cp-, Alkoxy- und Amidoliganden.

Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Amidometallchemie wurden bereits in den sechziger und siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts geleistet. Dabei sind besonders Arbeiten von *Bürger*, *Wannagat*, *Bradley* und *Lappert* hervorzuheben, die zum einen Syntheserouten für Amidometallkomplexe entwickelt und zum anderen grundlegende Untersuchungen zur Reaktivität der Metall–Stickstoff-Bindung durchgeführt haben.^[30,31,65-76] So gelang es Bürger eine allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Dialkylamidokomplexen der Gruppe

IV zu etablieren. Da die direkte Reaktion der Metallhalogenide mit den sekundären Aminen nicht zu den gewünschten Produkten führte, wurden zunächst die entsprechenden Silylamine synthetisiert und diese dann zur Reaktion gebracht. In Abbildung 2.5 ist diese Synthese am Beispiel der Reaktion von Titan(IV)chlorid mit Trimetylsilylaminen dargestellt.^[67]

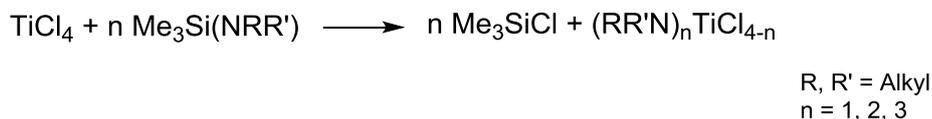


Abbildung 2.5 - Schematische Darstellung der Synthese von Amidotitankomplexen nach *Bürger*.^[67]

Auf diese Art und Weise gelang es eine ganze Reihe von verschiedenen substituierten Mono-, Bis- und Tris(amido)metallhalogeniden der Gruppe IV zu synthetisieren. Spektroskopische Untersuchungen dieser Komplexe zeigten, dass Mono(amido)titantrichloride mit kleinen Alkylresten am sekundären Amidoliganden im Festkörper nicht monomer vorliegen, sondern verbrückte Verbindungen entstehen in denen jedes Titanatom eine Koordinationszahl, die größer als vier ist, besitzt. Die Tendenz zur Assoziation der Komplexe im Festkörper ist bei den analogen Mono(amido)titantribromiden weniger stark ausgeprägt.^[66] Die Reaktion der Amidometallhalogenide mit Lithiumorganyle oder Grignardverbindungen führt zu den entsprechenden Amidometallalkylen, deren Folgereaktionen intensiv untersucht wurden. Die Thermolyse der (Diakylamido)titanalkyle führt zur quantitativen Eliminierung des entsprechenden Alkans sowie einem nicht weiter charakterisierbaren Rückstand, der nur Titanverbindungen in der Oxidationsstufe +IV enthält. Für die Abspaltung des Alkans wird ein Wasserstoffatom benötigt, dieses wird laut mechanistischen Untersuchungen von einem Kohlenstoffatom in α -Position zum Stickstoffatom des Amidoliganden abstrahiert (Abbildung 2.6).^[31,68] Genauere Kenntnisse erbrachten Isotopenmarkierungsexperimente von *Nugent*. Diese belegen die Bildung von Metallaaziridinen bei der Thermolyse von d^0 -Dialkylamidokomplexen früher Übergangsmetalle im Temperaturbereich von 140 bis 180 °C.^[77]

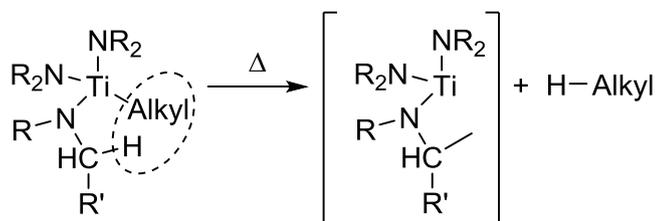


Abbildung 2.6 - Schematische Darstellung der Thermolyse von Tris(dialkylamido)titanalkylen nach *Bürger*.^[31]

Die Beteiligung eines β -ständigen Protons bei der Eliminierung des Alkans ist im Einklang mit analogen Folgereaktionen von Organometallverbindungen. Insbesondere bei länger-kettigen Titan-Alkyl-Verbindungen ist die β -H-Eliminierung unter Olefinabspaltung die

bevorzugte Zerfallsreaktion.^[16,17] Die genaue Zusammensetzung und Struktur des titanhaltigen Folgeproduktes konnte von *Bürger* nicht ermittelt werden. Es kann festgehalten werden, dass im Gegensatz zum Zerfall von Cl_3TiCH_3 und $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ keine Reduktion des Titans beobachtet wird, sondern die Oxidationsstufe +IV beibehalten wird.^[30]

2.3 Amidometallverbindungen in der Katalyse

Nach diesen grundlegenden Arbeiten zur Reaktivität der Metall–Stickstoff-Bindung und Analogien sowie Unterschieden zu Metall–Kohlenstoff-Bindungen in metallorganischen Komplexen, verlagerte sich das Interesse zu der Chemie von Metallocenverbindungen mit vorwiegend η^5 -gebundenen Liganden vom Cyclopentadienyl-Typ.^[7] Insbesondere Metallocenkomplexe mit Metallen der Gruppe IV zeichnen sich, in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO), durch hohe Polymerisationsaktivitäten von α -Olefinen aus.^[78,79] Die Suche nach immer neuen Katalysatoren, um mehr Einfluss auf die Eigenschaften des entstehenden Polymers, höhere Selektivitäten und größere Toleranzen gegenüber funktionellen Gruppen zu erreichen, führte dann wiederum zu Amidometallverbindungen.^[9,62] Diese ermöglichen durch geschicktes Liganden-Design, den Aufbau neuartiger Komplexe mit definierten Reaktionszentren.^[7]

2.3.1 „Lebende“ Olefinpolymerisation

Die Vorteile der Amidoliganden nutzend, gelang es *McConville* ein Cp-freies Katalysatorsystem für die Polymerisation von α -Olefinen auf Basis von sterisch anspruchsvollen, chelatisierenden Bis(amido)liganden zu entwickeln (Abbildung 2.7).^[8]

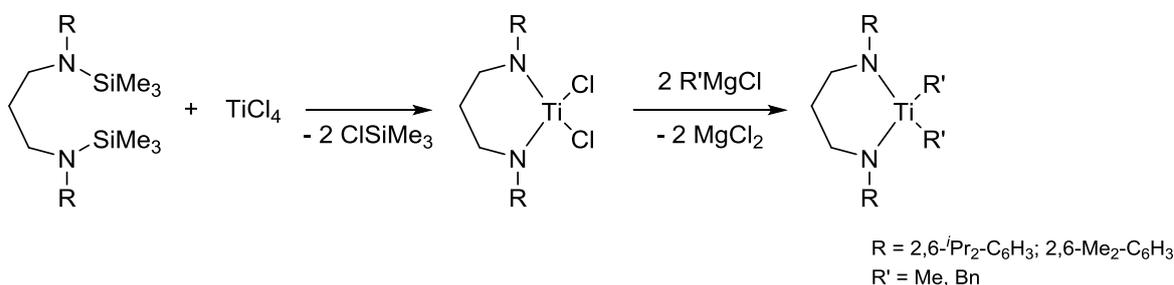


Abbildung 2.7 - Schematische Darstellung der Synthese von Bis(amido)titaniumkatalysatoren.

Diese Systeme weisen nach Aktivierung durch Lewis-saure Cokatalysatoren bereits bei Raumtemperatur und bei Aktivierung durch MAO bei 68 °C sehr hohe Aktivitäten bei der Polymerisierung von 1-Hexen auf.^[9,10]

Ein weiteres System für die Polymerisation von Alkenen auf Basis von Amidoliganden wurde von *Schrock* entwickelt. Die Synthese des Präkatalysators ist in Abbildung 2.8

gezeigt. Der protonierte „NON“-Ligand reagiert mit Tetrakis(dimethylamido)zirconium unter Amineliminierung und koordiniert an das Metall. Die Dimethylamidoliganden werden durch Iodierung und anschließende Umsetzung mit zwei Äquivalenten Grignard-Reagenz gegen Methylgruppen substituiert. Durch Zugabe von Lewis-sauren Cokatalysatoren zu dem Präkatalysator entsteht ein kationischer Zirconiumkomplex, der hohe Aktivitäten bei der Polymerisation von Ethylen und 1-Hexen zeigt.^[7,80]

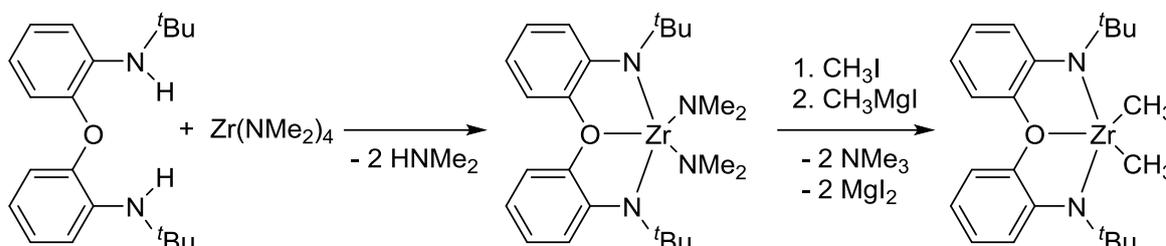


Abbildung 2.8 - Schematische Darstellung der Synthese eines Präkatalysators für die Alken-Polymerisation nach Schrock.^[80]

Im Gegensatz zu Katalysatoren der Gruppe IV auf Basis von Metallocenen, sind Amidoliganden in der Lage die β -H-Eliminierung als Kettenabbruchreaktion so gut zu unterbinden, dass eine „lebende“ Polymerisation, das heißt eine Polymerisation ohne Abbruchreaktionen, ermöglicht wird.^[81,82] Diese Art von Polymerisationen ist von großem Interesse, da sie einen Zugang zu Polymeren mit definierten Blockstrukturen verschiedener Längen ermöglicht. Dies stellt einen großen Vorteil der Amidoliganden gegenüber den klassischen Metallocenkatalysatoren dar.^[7]

2.3.2 Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung

Neben der vielversprechenden Anwendung in der Polymerisation von α -Olefinen, entwickelte Odom Cp-freie Katalysatoren für die Hydroaminierung von Alkinen auf Basis von Amidometallkomplexen der Gruppe IV (Abbildung 2.9).^[83-85]

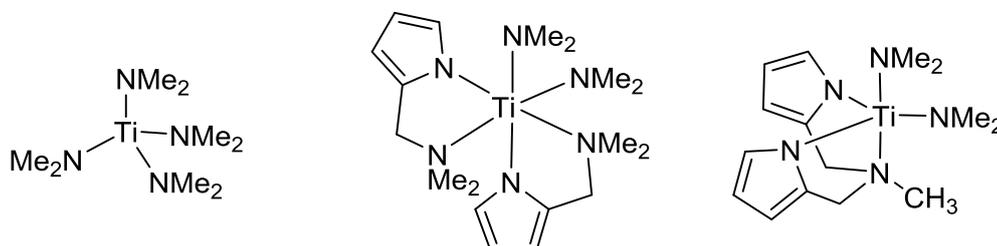


Abbildung 2.9 - Amidometallkomplexe als Katalysatoren für die Hydroaminierung von Alkinen.^[83-85]

Die Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen im Allgemeinen beschreibt die katalytische Addition einer N–H-Bindung an eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Mehrfachbindung.^[86] Diese Reaktion stellt einen atomeffizienten Syntheseweg zu Aminen und Iminen dar, welche insbesondere im industriellen Maßstab meist über Mehrstufensynthesen hergestellt werden.^[20] Bereits das kommerziell erhältliche Tetrakis(dimethylamido)titan eignet sich für

diese Reaktion als Katalysator. Im Vergleich zu metallocenbasierten Katalysatoren zeigt sich eine veränderte Regioselektivität zu Gunsten des Markovnikov-Produktes (Abbildung 2.10). Die Modifikation der Amidometallkomplexe durch Pyrolylliganden erhöht die katalytische Aktivität in der Hydroaminierung von Alkinen mit primären Aminen und erlaubt es weiteren Einfluss auf die Regioselektivität zu nehmen.^[83]

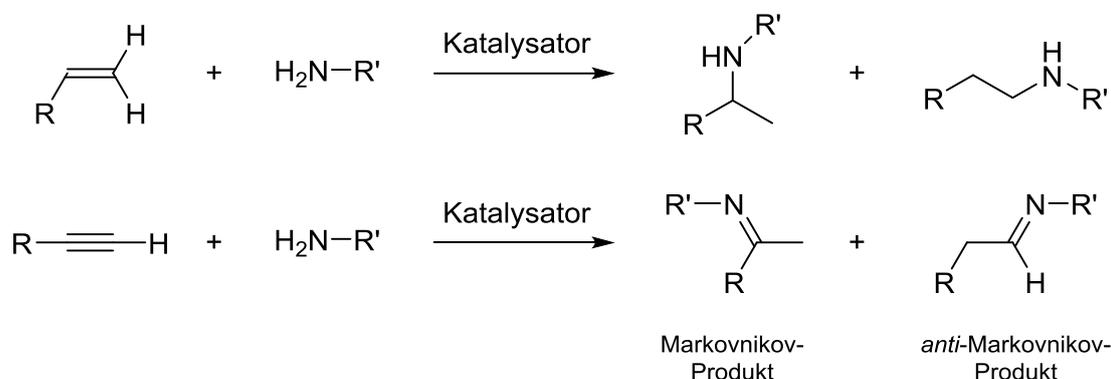


Abbildung 2.10 - Allgemeines Reaktionsschema der katalytischen Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen.^[86]

Eine weitere vielversprechende Strategie zur effizienten und nachhaltigen Synthese von verzweigten Alkylaminen ist die katalytische Hydroaminoalkylierung von Alkenen. Bei dieser Synthese wird eine C–H-Bindung in α -Position zum Amin-Stickstoffatom an eine Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung eines Alkens addiert (Abbildung 2.11).^[87,88]

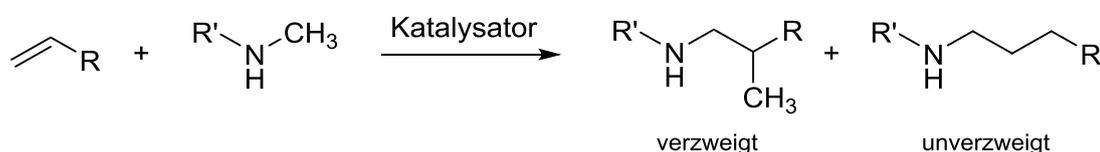


Abbildung 2.11 - Allgemeines Reaktionsschema der katalytischen Hydroaminoalkylierung von Alkenen.^[87,88]

Bereits in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts beschrieben *Maspero* und *Nugent* die α -Alkylierung von Dimethylamin in der Anwesenheit von homoleptischen Dimethylamido-Komplexen des Tantal, Niob und Wolfram.^[77,89] Allerdings waren die erzielten Ausbeuten niedrig und erst in den letzten Jahren rückte die Hydroaminoalkylierung wieder in das Interesse der Forschung.^[20] Durch Variation der Reaktionsbedingungen und Optimierung der Katalysatoren konnte die Reaktion bezüglich Reaktionszeit, Regioselektivität und Ausbeuten stark verbessert werden.^[87,88] Als besonders aktive Katalysatoren erwiesen sich wiederum Amidometallkomplexe früher Übergangsmetalle und deren Derivate. Während *Hartwig* die Hydroaminoalkylierung auf Basis von Bis(amido)tantal-komplexen untersucht, konnte an der Universität Oldenburg von *Doye* gezeigt werden, dass auch Titanamide als Katalysatoren geeignet sind (Abbildung 2.12).^[19,87]

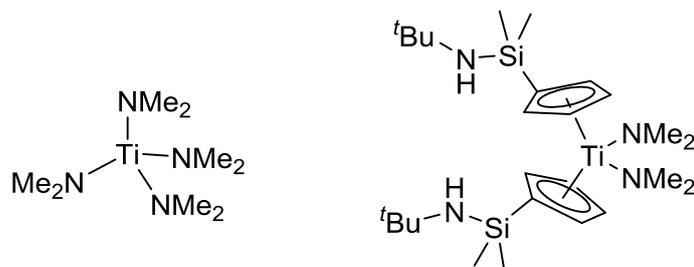


Abbildung 2.12 - Amidotitankomplexe als Katalysatoren für die Hydroaminoalkylierung von Alkenen.^[19]

Erste mechanistische Studien zum Katalysezyklus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen deuten auf die Bildung eines Azametallacyclopropans aus den eingesetzten Metallamiden als Schlüsselschritt hin.^[77]

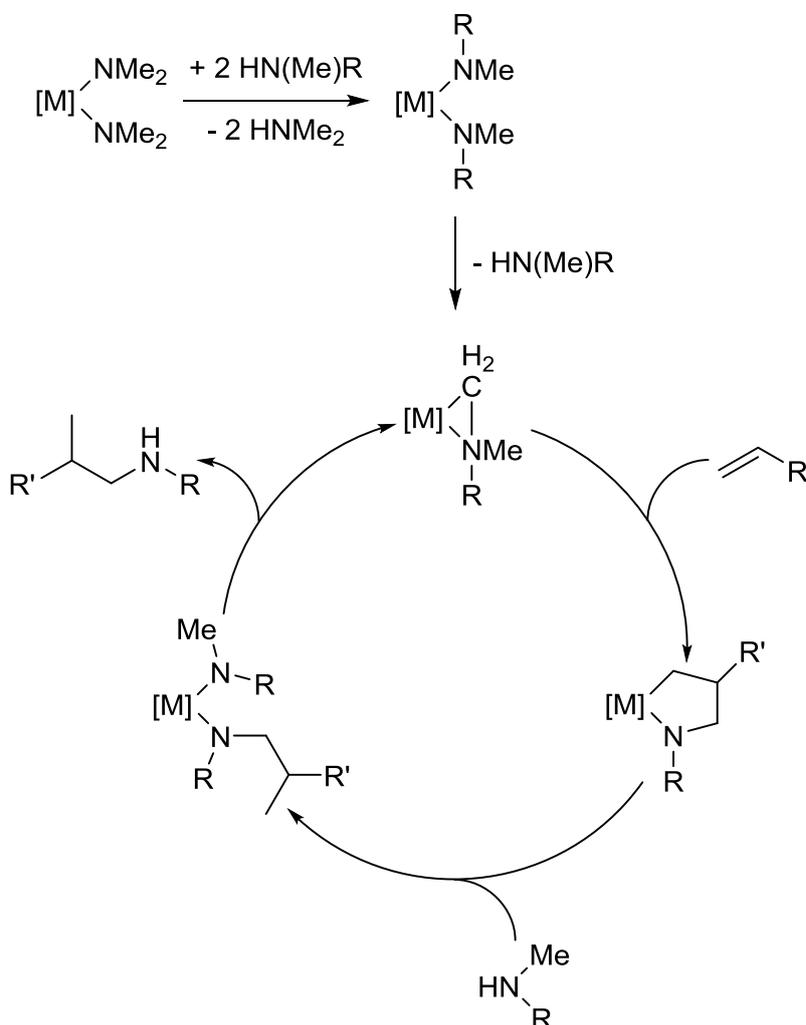


Abbildung 2.13 - Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen nach Doye.^[18]

Diese Annahme konnte von Doye mit Hilfe von kinetischen Messungen und DFT-Studien belegt werden. Der vereinfachte Reaktionsmechanismus, der aus diesen Untersuchungen abgeleitet wurde, ist in Abbildung 2.13 dargestellt.^[18]

Der vorgeschlagene Mechanismus macht noch einmal die Schlüsselrolle des Metallaaziridins deutlich. Dieses wird zunächst durch C–H-Aktivierung des Bis(amido)metallkomplexes generiert und reagiert mit dem Alken unter Ringerweiterung zu einem Metallacyclopentan-Derivat. Der Ring wird durch Aminolyse mit einem weiteren Äquivalent des sekundären Amins wieder geöffnet. Aus dem entstandenen Bis(amido)komplex wird durch erneute β -H-Aktivierung das Produkt abgespalten und das hochreaktive Metallaaziridin gebildet, welches den Katalysezyclus erneut durchläuft.^[18,20]

2.4 η^2 -Imin-Komplexe früher Übergangsmetalle

Ein Metallaaziridin kann formal als η^2 -Imin-Komplex eines Metalls beschrieben werden. Im Allgemeinen sind zwei verschiedene Koordinationsmodi von Iminen an frühe Übergangsmetalle zu unterscheiden. Wenn das Imin ausschließlich über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom an das Metall gebunden ist, handelt es sich um eine η^1 -Koordination. Im Gegensatz dazu wird eine Wechselwirkung zwischen der Stickstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung mit dem Metall als η^2 -Koordination bezeichnet.^[90-92] Bei der η^2 -Koordination können wiederum zwei Grenzformen unterschieden werden. Zum einen die Koordination als η^2 -Imin-Addukt, bei der das Imin als zwei Elektronendonoren angesehen werden kann und die Doppelbindung intakt bleibt. Zum anderen die Grenzstruktur eines Metallacyclopropans. Dabei werden zwei σ -Bindungen ausgebildet und das Imin fungiert als vier Elektronendonoren (Abbildung 2.14).^[90,93,94]

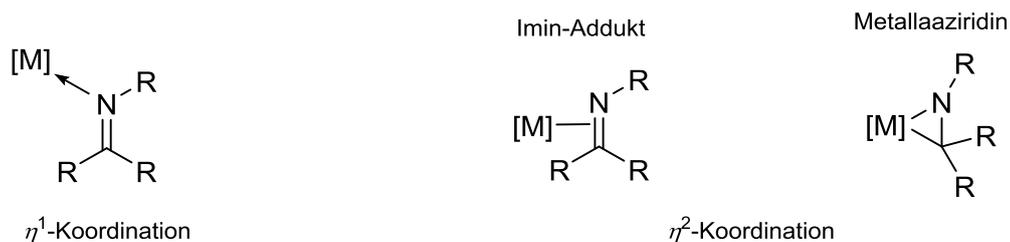


Abbildung 2.14 - Schematische Darstellung der verschiedenen Koordinationsmodi eines Imins an ein Metallatom.

Die Bindungssituation bei Metallaaziridinen kann mit Hilfe des *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modells beschrieben werden. Obwohl dieses Modell ursprünglich für die Beschreibung von Olefin-Metall-Komplexen formuliert wurde, kann es auf η^2 -Imin-Komplexe übertragen werden.^[91,95,96] Die Koordination des Imins kann durch eine σ -Donorbindung aus einem besetzten π -Orbital in ein leeres d -Orbital des Metalls sowie eine π -Akzeptorbindung aus besetzten d -Orbitalen des Metalls in das unbesetzte π^* -Orbital des Imins beschrieben werden (Abbildung 2.15). Durch diese beiden Effekte wird die Doppelbindung des Imins

geschwächt. Für den Grenzfall des Imin-Adduktes bleibt die Doppelbindung allerdings erhalten und somit auch die sp^2 -Hybridisierung des Stickstoff- und des Kohlenstoffatoms. Bei der Grenzform des Metallaziridins wird die Koordination durch zwei σ -Einfachbindungen zwischen Metall und Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatom formuliert. Damit einher geht die Aufhebung der Doppelbindung, sodass eine sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms vorliegt.

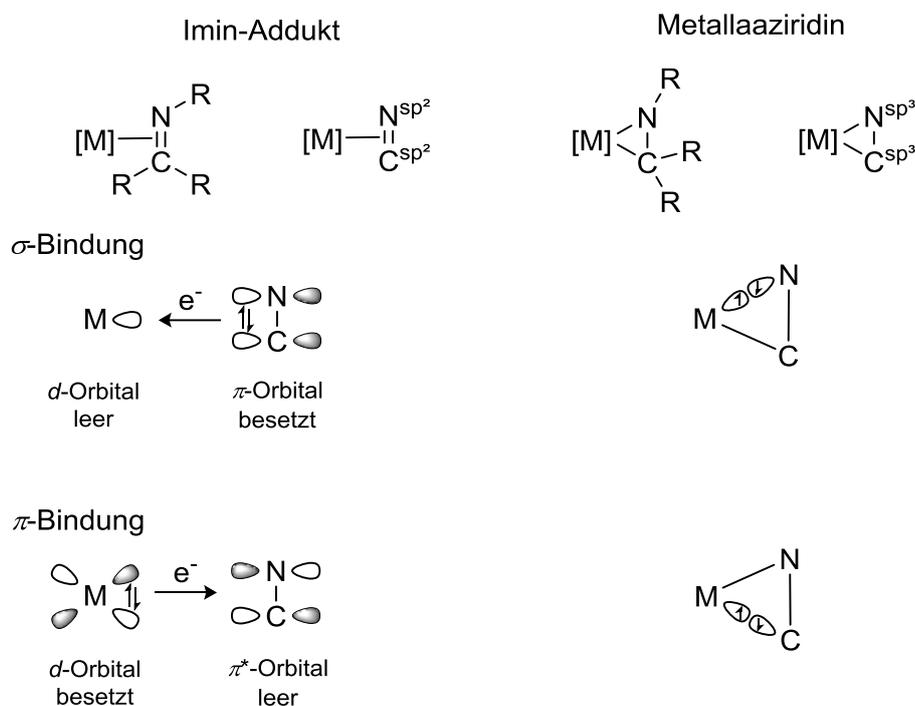


Abbildung 2.15 - Schematische Darstellung der Imin-Koordination an ein Metallzentrum.

Als Maß für die Beschreibung der Bindungssituation eignen sich daher zum einen die Bindungslänge der Kohlenstoff–Stickstoff-Bindung des Liganden und die Winkelsumme des N- bzw. C-Atoms, welche zweifelsfrei Rückschlüsse auf die Hybridisierung gibt. Eine kurze C–N-Bindung und Winkelsummen von 360° deuten auf eine Doppelbindung und sp^2 -Hybridisierung und somit auf die η^2 -Imin-Addukt-Grenzform hin. Im Gegensatz dazu sprechen eine verlängerte C–N-Bindung und deutlich von 360° abweichende Winkelsummen für sp^3 -Hybridisierung und die Metallaziridin-Form.^[24]

Eine η^2 -Koordination eines Imins an ein frühes Übergangsmetall der Gruppe IV wurde erstmal 1981 von *Klei* und *Teuben* beobachtet. Bei der Reaktion von Cp_2TiMe mit *N*-Benzylidenanilin kommt es bei Raumtemperatur zur Abspaltung der Methylgruppe und gleichzeitig zur Koordination des Imins (Abbildung 2.16). Die Ursache, der von den Autoren formulierten Methanbildung (unausgeglichene H-Bilanz), wird nicht näher beleuchtet.^[93]

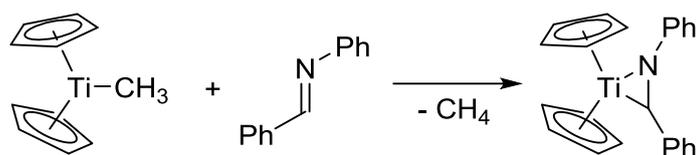


Abbildung 2.16 - Schematische Darstellung der Metallaaziridinsynthese von *Klei* und *Teuben*.

Die genaue Bestimmung des Koordinationsmodus war in Ermangelung einer Einkristallstrukturanalyse bzw. einer umfassenden NMR-Analytik nicht möglich. Die Untersuchung der Folgereaktionen gab keinen eindeutigen Hinweis, ob die η^2 -Imin-Addukt-Grenzform mit Titan in der Oxidationsstufe +II oder ein Metallaaziridin mit Titan in der Oxidationsstufe +IV vorliegt.

Der erste kristallographische Nachweis für ein Metallaaziridin gelang *Rothwell* im Jahr 1987. Durch die Reaktion des Iminoacryl-Komplexes mit 4-Phenylpyridin wird die Migration einer Benzylgruppe induziert und das Titanaaziridin **9** wird gebildet.^[92,97]

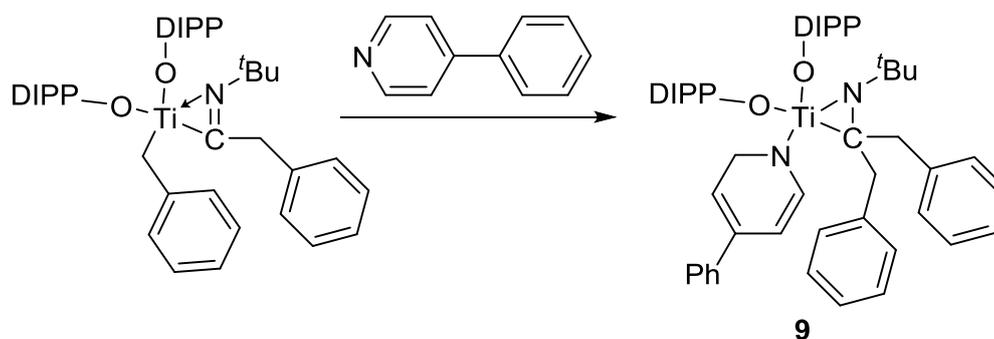


Abbildung 2.17 - Schematische Darstellung der ligandinduzierten Umlagerung zu einem Metallaaziridin (**9**) nach *Rothwell*.

Untersuchungen von *Buchwald* zeigten, dass eine weitere effiziente Methode zur Synthese von Metallaaziridinen die β -H-Eliminierung bei Amidometallkomplexen darstellt.

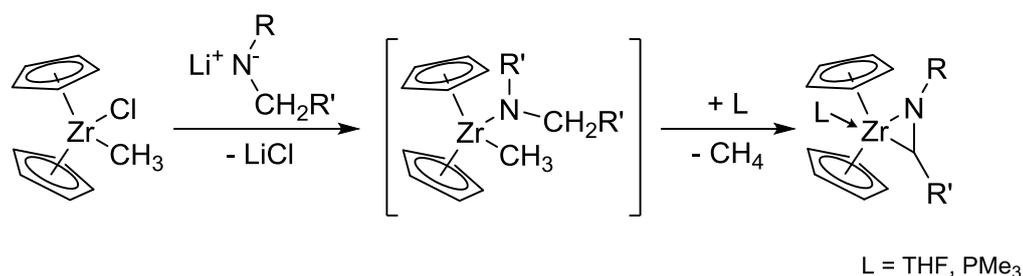


Abbildung 2.18 - Schematische Darstellung der Synthese von Zirconaaziridinen durch β -H-Eliminierung nach *Buchwald*.

Die Reaktion von Zirconocenmethylchlorid mit Lithiumsalzen verschieden substituierter sekundärer Amine führt unter spontaner Abspaltung von Methan zu den entsprechenden Zirconaaziridinen, die allerdings zur Stabilisierung einen weiteren Donorliganden benötigen (Abbildung 2.18).^[98] An dem von *Buchwald* vorgestellten System wurden intensive

Reaktivitätsstudien und Untersuchungen zur Folgechemie durchgeführt, welche von *Norton* weiter vertieft werden konnten.^[98,99]

Unter dem Aspekt der Bildung von η^2 -Imin-Komplexen bzw. Metallacyclopropanen sind die Beobachtungen von *Bürger* zur Folgechemie von alkylierten Tris(amido)komplexen neu zu bewerten (siehe 2.2).^[30,31] Da neben der quantitativen Abspaltung eines Alkans von der Bildung einer diamagnetischen Titanverbindung berichtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass durch β -H-Eliminierung zumindest intermediär ein Metallaaziridin gebildet wurde.

Die Synthese von Metallaaziridinen aus Amidometallkomplexen ohne weitere Coliganden von Cyclopentadienyltyp durch β -H-Eliminierung wurde 1995 von *Gambarotta* bewiesen. Die Umsetzung von $\text{NbCl}_4(\text{THF})_2$ mit drei Äquivalenten Lithiumdicyclohexylamid führte nicht zu dem erwarteten Tris(dicyclohexylamido)niobchlorid, sondern durch eine spontane Wasserstoff-Abspaltung wird das entsprechende Niobaziridin **10** generiert (Abbildung 2.19).^[100]

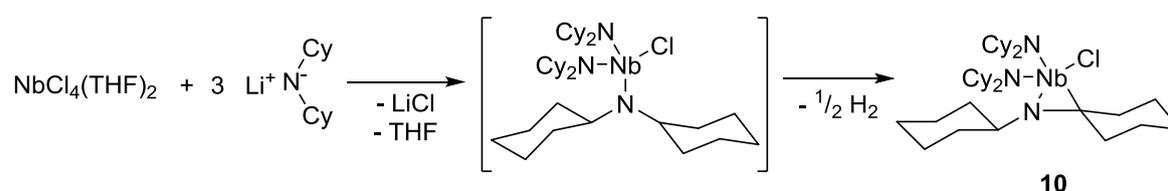


Abbildung 2.19 - Schematische Darstellung der Synthese eines Niobaziridines (**10**) durch β -H-Eliminierung nach *Gambarotta*.

Die Synthese von Titanaaziridinen und Untersuchungen zu deren Reaktivität sind ein Forschungsschwerpunkt im Arbeitskreis *Beckhaus*. So gelang es *Plettenberg* 2011 durch die Umsetzung des *Rosenthal*'schen Titanocen-BTMSA-Komplexes mit einem Imin das Titanaaziridin **11** zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren (Abbildung 2.20).^[101]

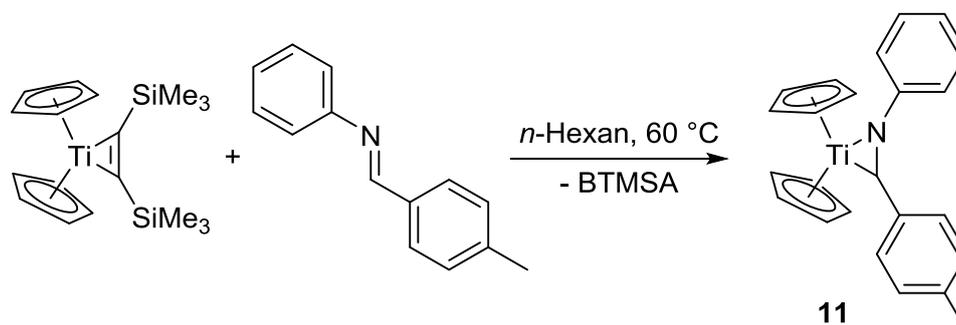


Abbildung 2.20 - Schematische Darstellung der Aziridinsynthese nach *Plettenberg*.

In nachfolgenden Untersuchungen konnten *Loose* und *Schoo* zeigen, dass die Komplexierung eines Imins ebenfalls unter reduktiven Bedingungen möglich ist. Die Umsetzung von Titanocendichlorid mit verschiedenen aromatisch substituierten Iminen in Anwesenheit von Magnesium als Reduktionsmittel führt gleichermaßen zu den

entsprechenden Titanaaziridinen, welche wiederum vollständig charakterisiert werden konnten.^[102,103] Problematisch bei der reduktiven Komplexierung sind allerdings zum einen die entstehende Salzfracht, die abgetrennt werden muss und zum anderen die unerwünschte Kopplungsreaktion der verwendeten Imine am niedervalenten Metallzentrum. Diese Nebenreaktion führt zur Bildung von Metallacyclopentan-Derivaten, wie sie bereits von *Lefebvre* beschrieben wurde.^[104,105]

Eine weitere elegante salzfreie Titanaaziridinsynthese wurde von *Lauterbach* beschrieben. Bei der Umsetzung von Bis(adamantylidenpentafulven)titan mit *N*-Methyl-anilin findet bei Raumtemperatur zunächst eine N–H-Aktivierung statt. Dabei wird das Anilin-Wasserstoffatom auf eine exocyclische Position eines Pentafulvenliganden übertragen. Durch eine direkt anschließende C–H-Aktivierung an der Methylgruppe bildet sich das Titanaaziridin **12** und die exocyclische Position des zweiten Fulvenliganden wird protoniert (Abbildung 2.21).^[106]

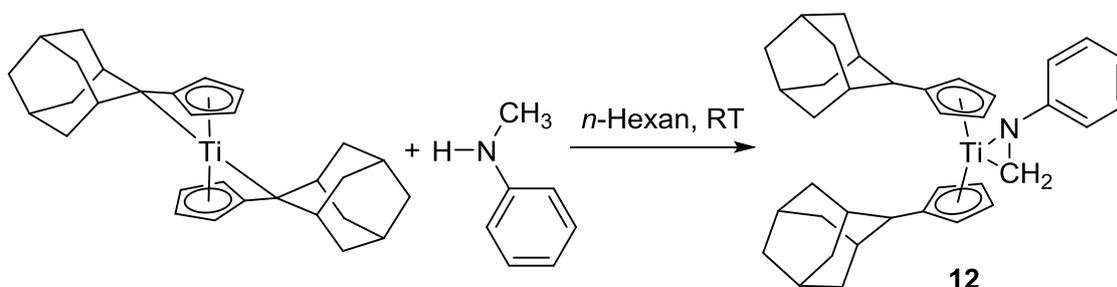


Abbildung 2.21 - Schematische Darstellung der Aziridinsynthese nach *Lauterbach*.

Diese in einem Schritt abfolgende N–H- und C–H-Aktivierung an sekundären Aminen stellt einen völlig neuen Zugang zu Metallaaziridinen dar und ermöglicht des Weiteren die kleinstmögliche Substitution am Aziridin-Kohlenstoffatom. Entsprechende Imine mit Methylengruppe sind in monomerer Form nicht stabil, somit ist die Synthese über eine reduktive Komplexierung oder Ligandenaustausch nicht möglich.^[106]

Die literaturbekannten Synthesen von Metallaaziridinen verschiedener Übergangsmetalle (Titan, Zirconium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram), die zweifelsfrei charakterisiert wurden, lassen sich in vier generelle Methoden unterteilen (Abbildung 2.22).^[90,92-94,97,98,100,101,106-108]

Wie bereits erläutert haben die verschiedenen Synthesestrategien für Metallaaziridine Vor- und Nachteile. Die Umlagerung (**B**) ist zwar eine Reaktion ohne Abspaltung von Liganden, allerdings ist sie bislang auf Iminoacryl-Derivate als Ligand angewiesen, welche aus dem entsprechend substituierten Isonitrilen synthetisiert werden müssen. Eine erfolgreiche Umlagerung zum Aziridin wurde bislang nur bei aromatischer Substitution am Aziridin-Kohlenstoffatom beobachtet.^[91,92]

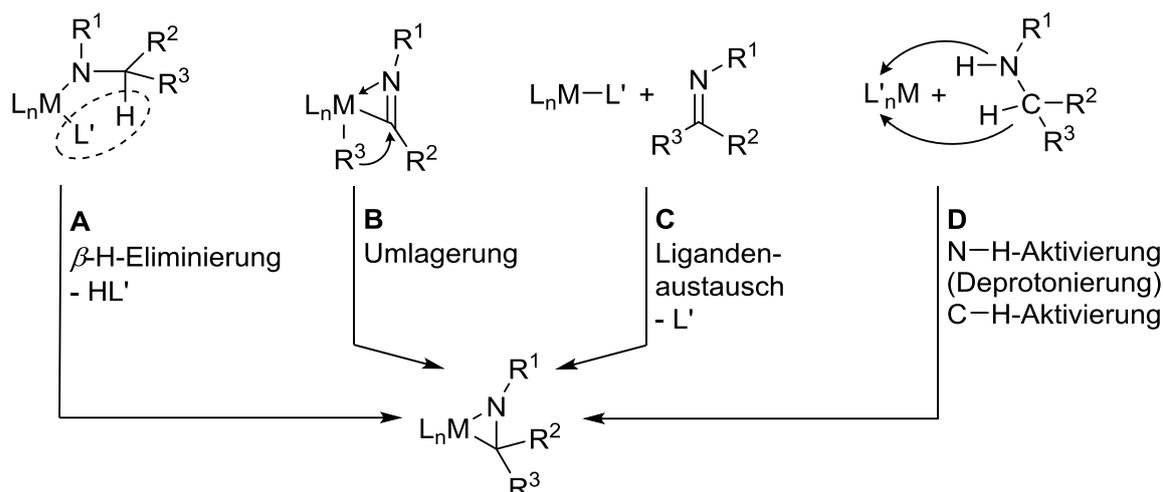


Abbildung 2.22 - Schematische Darstellung der verschiedenen Syntheserouten für Metallaziridine.

Bei der Ligandenaustauschreaktion (**C**) muss zunächst aus geeigneten Precursorverbindungen die reaktive Spezies generiert werden, die in der Lage ist das entsprechende Imin zu komplexieren. In dem von *Plettenberg* beschriebenen System wird der BTMSA-Ligand durch ein Imin ausgetauscht, dazu muss das eingesetzte Imin allerdings einen besseren Akzeptorliganden als das Acetylen-Derivat darstellen.^[101] Wird die reaktive Spezies durch Reduktion *in situ* hergestellt, wie von *Loose* und *Schoo* beschrieben, muss zum einen die entstehende Salzfracht abgetrennt werden und zum anderen muss die Kopplung der Imine am niedervalenten Metallzentrum unterbunden werden.^[102,103]

Des Weiteren muss beim Ligandenaustausch gewährleistet werden, dass alle Donorliganden abgespalten werden. Das Titanaaziridin **13** von *Norton* trägt nach der Austauschreaktion einen zusätzlichen Donorliganden, der zu einem veränderten Reaktionsverhalten, im Vergleich zu analogen donorfreien Aziridinen, führt (Abbildung 2.23).^[109,110]

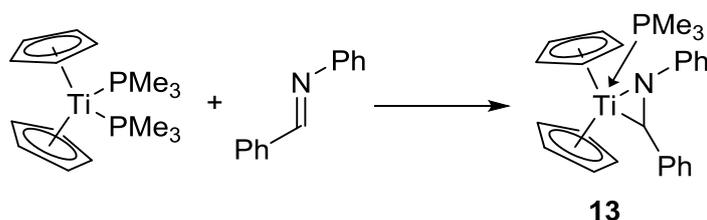


Abbildung 2.23 - Schematische Darstellung der Titanaaziridin-Synthese nach *Norton*.

Eine weitere elegante Methode (**D**) durch β -H-Aktivierung ohne Abspaltung von Abgangsgruppen wurde von *Lauterbach* beschrieben. Die verwendeten Pentafulvenliganden stellen exzellente Protonen-Akzeptoren dar, sodass die aktivierten Wasserstoffatome auf die exocyclischen Positionen der Fulvenliganden übertragen werden können. Die entstehenden substituierten Cyclopentadienylliganden stabilisieren das

Titanaaziridin zusätzlich. Allerdings ist diese Variante bislang auf *N*-Methylanilin und einige Derivate beschränkt.^[106]

Für die Generierung von Metallaaziridinen aus Amidometallverbindungen ist die β -H-Eliminierung (**A**) die geeignete Methode. Für eine erfolgreiche Synthese ist es wichtig, dass eine Abgangsgruppe gewählt wird, die sich leicht eliminieren und gut abtrennen lässt. Die Abspaltung von kleinen Alkanen und Alkinen, insbesondere Methan, Ethan und Ethen sowie niedrig substituierten Aminen hat sich etabliert.^[30,31,93,98]

Die Kombination der Methoden **A** und **D**, das heißt eine β -H-Aktivierung an einem Amidoliganden unter Übertragung des Protons auf einen Pentafulvenliganden, ist bislang nicht bekannt, stellt aber eine weitere potentielle Möglichkeit zur Aziridinsynthese dar.

2.4.1 Reaktionsverhalten von Metallaaziridinen der Gruppe IV

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben eignen sich Metallaaziridine als Katalysatoren in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen und somit zur Darstellung von β -funktionalisierten Aminen. Auf Grund der polaren Bindung zwischen dem Metall und dem Aziridin-Kohlenstoffatom, sind Metallaaziridine der Gruppe IV außerdem hervorragend für die Insertion von Mehrfachbindungssubstraten geeignet. Dabei werden in einer Ringerweiterungsreaktion Metallaazacyclopentan-Derivate erzeugt. Die von *Buchwald* vorgestellte Synthese von Zirconaaziridinen eröffnet einen sehr guten Zugang zu diesen Verbindungen. Daher war es möglich an diesen Komplexen umfangreiche Untersuchungen zu der Folgechemie durchzuführen, welche von *Norton* noch weiter vertieft wurden.^[98,99]

Die polare Metall–Kohlenstoff-Bindung bestimmt maßgeblich die Reaktivität der Metallaaziridine. Bei Insertionsreaktionen von Substraten mit Heteroatomen in diese Bindung wird stets der elektronegativere Rest an das Metall gebunden, während der elektropositivere Rest an das Aziridin-Kohlenstoffatom gebunden wird. Daher ist es möglich die Regiochemie der Ringerweiterungsreaktionen vorherzusagen. Wird die Polarität des Mehrfachbindungssubstrats nicht durch Heteroatome beeinflusst, wie bei Alkenen und Alkinen, haben zusätzlich sterische Effekte einen Einfluss auf die Regiochemie. Mit Hilfe der beschriebenen Ringerweiterungsreaktionen konnte eine Reihe von Metallaazacyclopentan-Derivaten synthetisiert und charakterisiert werden.^[98,99]

Abbildung 2.24 verdeutlicht noch einmal, dass bei Mehrfachbindungssubstraten mit Heteroatom, wie Nitrilen, Carbonylen, Iminen, Isocyanaten oder Carbodiiminen, unabhängig von der Substitution stets das Heteroatom an das Metall gebunden wird. Bei der Insertion von Alkinen hat die Substitution am Aziridin-Kohlenstoffatom oder am Substrat einen Einfluss auf die Regiochemie. So führt eine aromatische Substitution zu den 3,5-

Produkten, während bei aliphatischer Substitution eine Mischung der 3,4- und 3,5-Insertionsprodukte beobachtet wird. Eine Substitution des Alkins mit einer Trialkylsilylgruppe führt dazu, dass der silylsubstituierte Rest in Nachbarschaft zum Metall gebunden wird.^[98,99]

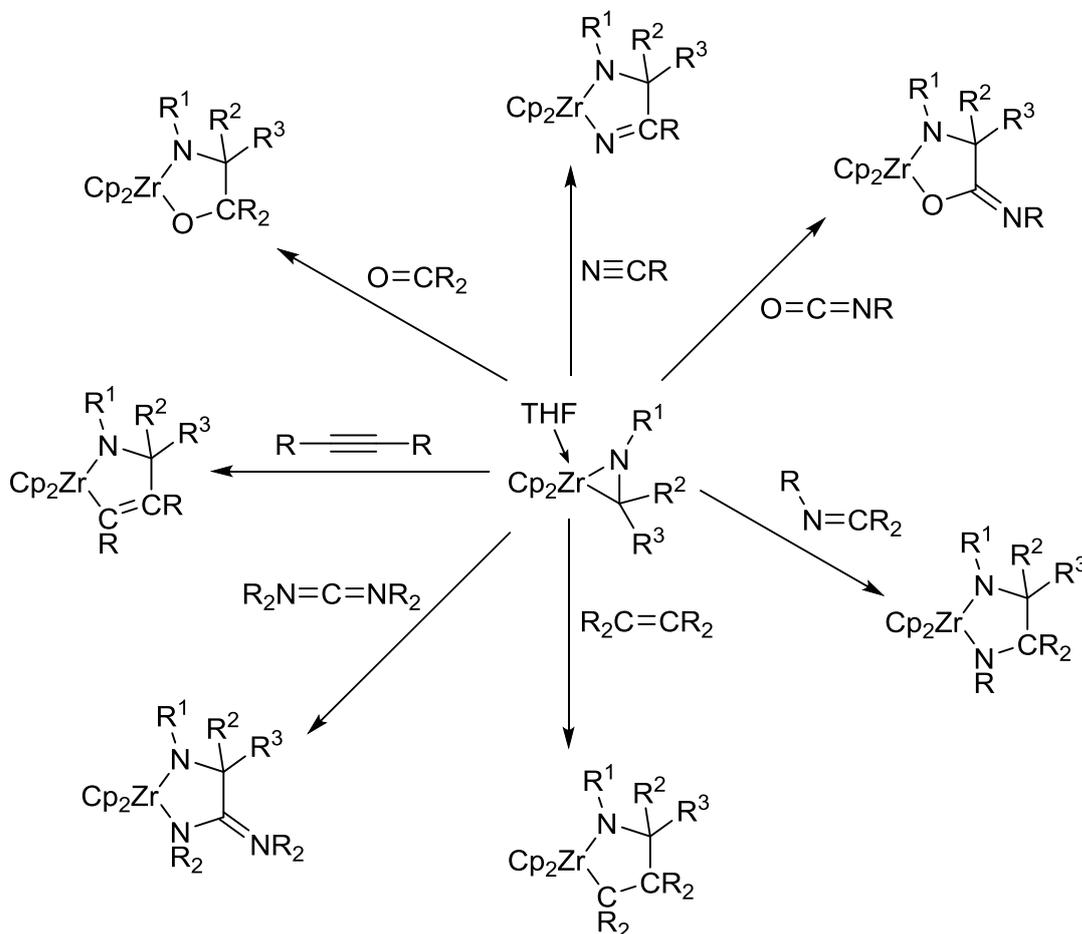


Abbildung 2.24 - Schematische Darstellung einiger bekannter Insertionsreaktionen von Zirconaaziridinen.

Im Gegensatz zu den umfassend untersuchten Zirconaaziridinen war zur Folgechemie von Titanaaziridinen bislang wenig bekannt. Eine Reihe von Insertionsreaktionen in ein *in situ* generiertes Titanaaziridin wurden von Sato durchgeführt (Abbildung 2.25).^[111] Allerdings wurden weder die primären Titanaaziridine, noch die Titanaazacyclopentan-Derivate isoliert und charakterisiert, sondern nasschemisch aufgearbeitet, um die β -funktionalisierten Amine zu erhalten. Das Titanaaziridin zeigt eine hohe Reaktivität gegenüber verschiedenen Mehrfachbindungssubstraten und die isolierten Amine liefern Rückschlüsse über die Regiochemie der Ringerweiterungsreaktionen.^[111]

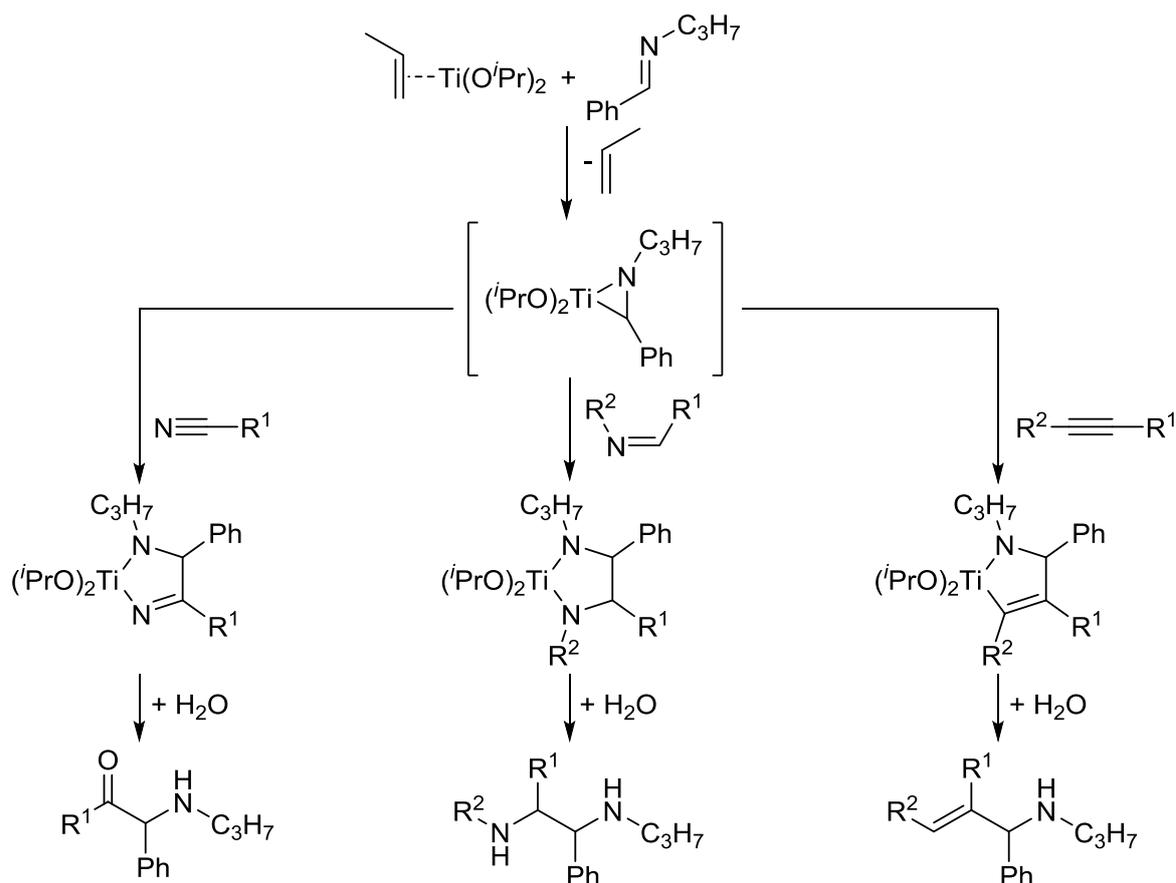


Abbildung 2.25 - Synthese und Folgechemie des Sato-Titanaaziridins.

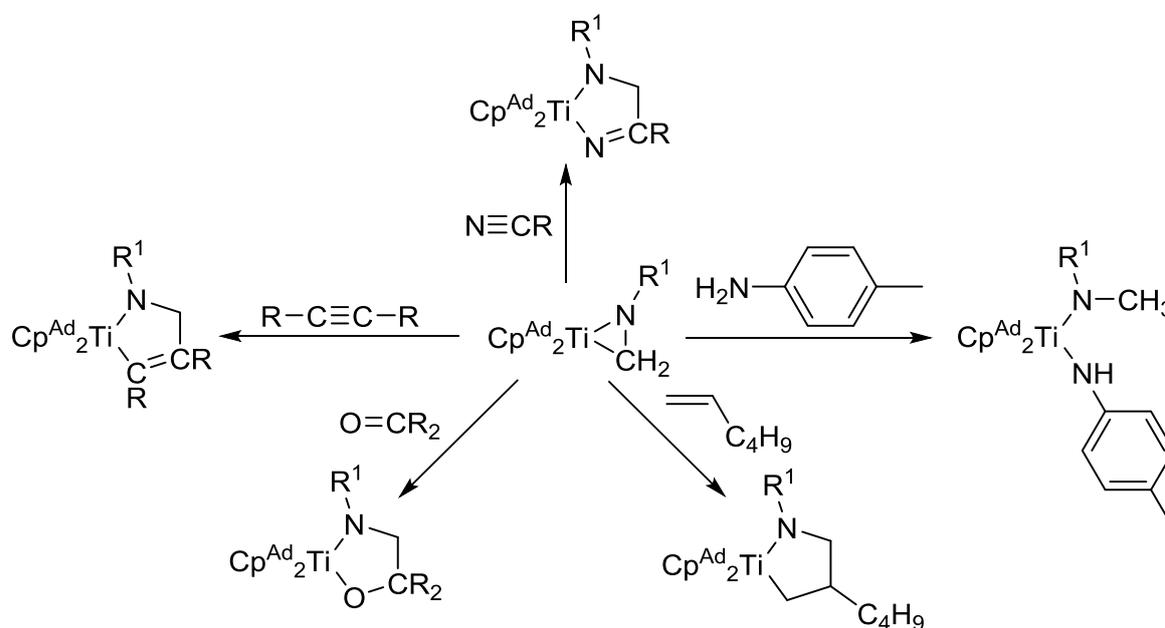


Abbildung 2.26 - Schematische Darstellung einiger Insertionsreaktionen von Titanaaziridinen.

Die effiziente Synthese verschiedener Titanaaziridine von *Lauterbach* im Arbeitskreis *Beckhaus* ermöglichte genauere Untersuchungen zu Insertionsreaktionen von Mehrfach-

bindungssubstraten in die polare Metall–Kohlenstoff-Bindung eines Titanaaziridins (Abbildung 2.26).^[106] Die erhaltenen Titanaazacyclopentan-Derivate konnten eindeutig NMR-spektroskopisch und größtenteils röntgenographisch charakterisiert werden. Die Studien zeigen wiederum, dass bei heteroatomhaltigen Substraten stets das Heteroatom an das Metall gebunden wird, während bei Alkenen und Alkinen sterische Faktoren sowie die Substituenten am Substrat einen Einfluss auf die Regioselektivität haben. Diese Ergebnisse stehen mit denen von *Buchwald* und *Norton* zur Folgechemie der Zirconaaziridine im Einklang.^[98,99] Besonders hervorzuheben ist die Insertion eines α -Olefins, da dies den Startschritt im Katalysezyklus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen darstellt.^[18] Die Reaktion des Titanaaziridins mit einem primären Amin führt hingegen zu einer Ringöffnung, bei der das Aziridin-Kohlenstoffatom protoniert wird und sich ein Bis(amido)titanKomplex ausbildet.^[106]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von Mono(amido)titantrichloriden

Bereits 2003 wurde im Arbeitskreis *Beckhaus* bei der Untersuchung von Cp-freien frühen Übergangsmetallkomplexen für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol, Dicyclohexylamin als sterisch anspruchsvoller Ligand verwendet. *Bekurdt's* etablierte eine Syntheseroute die, ausgehend von Basischemikalien, einen sehr guten Zugang zu Dicyclohexylamidotitantrichlorid ($\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$) (**14**) ermöglicht (Abbildung 3.1).^[32,33]

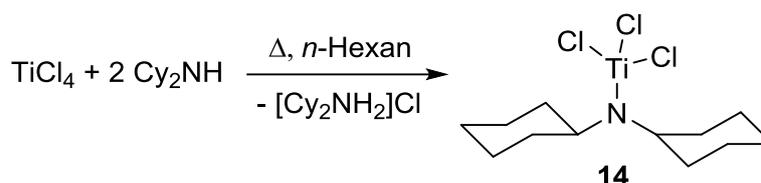


Abbildung 3.1 - Schematische Darstellung der Synthese von Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**14**).^[32,33]

Bei der Reaktion von Titan(IV)chlorid mit Dicyclohexylamin in *n*-Hexan als Lösungsmittel wird erwartungsgemäß HCl abgespalten und mit einem weiteren Äquivalent Amin unter Bildung des entsprechenden Hydrochlorids abgefangen. Da das Produkt **14** sehr gut in siedendem *n*-Hexan löslich ist, kann das Hydrochlorid einfach durch Filtration abgetrennt werden, sodass selektiv $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) erhalten wird. In der Festkörperstruktur von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) ist zu erkennen, dass sich ein kurzer intramolekularer Abstand zwischen dem Metallzentrum und einem Kohlenstoffatom in 1-Position des Cyclohexylrestes ausbildet. Dieser kurze Abstand kann als Indiz für eine attraktive Wechselwirkung angesehen werden, sodass $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) eine interessante Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierungen darstellt. Ein weiterer Vorteil dieser Verbindung ist die charakteristische Verschiebung der Signale der Protonen am Kohlenstoffatom in 1-Position des Liganden im NMR, die in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Diese sind von hohem diagnostischem Wert, da sie in Abhängigkeit der Substitution am Titanzentrum variieren. Des Weiteren zeigt sich, dass Metallkomplexe mit Dicyclohexylamidoliganden hervorragende Kristallisations-eigenschaften besitzen. Auf Grund der positiven Eigenschaften dieses Amidoliganden sollte die Synthese auf weitere sekundäre Amine übertragen werden. Die direkte Umsetzung von Dimethylamin, *N*-Methylcyclohexylamin, *N*-Methylanilin und 2-(Methylamino)pyridin mit Titan(IV)chlorid in *n*-Hexan führt nicht zu den entsprechenden Mono(amido)titantrichloriden. Daher wurde die Synthese der Produkte durch Salzmetathesereaktionen der entsprechenden Lithiumsalze und Titan(IV)chlorid untersucht. Durch die Umsetzung mit *n*-Butyllithium können die Lithiumsalze aller zuvor beschriebenen Amine quantitativ dargestellt werden (Abbildung 3.2).

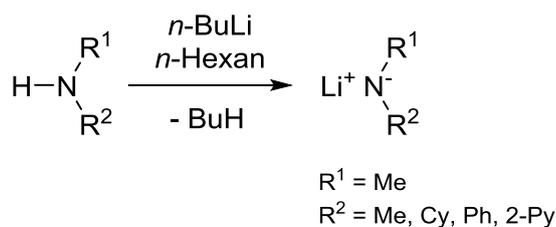


Abbildung 3.2 - Schematische Darstellung der Synthese von Lithiumsalzen sekundärer Amine mit *n*-Butyllithium.

Die anschließende Reaktion der Lithiumsalze LiNR^1R^2 ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Me, Cy, Ph, 2-Py}$) mit Titan(IV)chlorid führt zu den verschiedenen substituierten Mono(amido)titantrichloriden, welche durch Extraktion mit *n*-Hexan, bzw. Benzol im Fall von Dimethylamidotitantrichlorid (**15a**), gereinigt und in hohen Ausbeuten isolierten werden können (Abbildung 3.3).

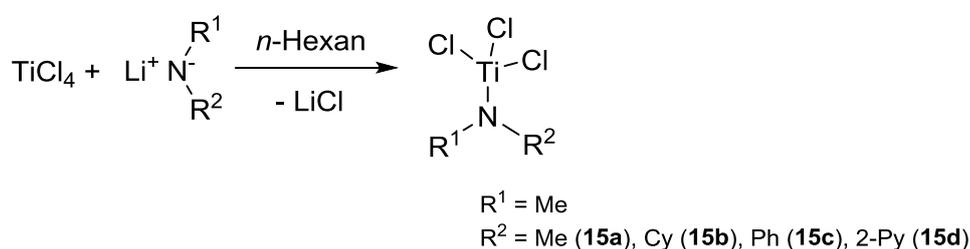


Abbildung 3.3 - Schematische Darstellung der Synthese der Mono(amido)titantrichloride **15a** - **15d**.

Alle synthetisierten Mono(amido)titantrichloride konnten umfassend NMR-spektroskopisch untersucht und charakterisiert werden. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte dabei teilweise über zweidimensionale ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimente. Eine Übersicht der ^1H -NMR Spektren ist in Abbildung 3.4 dargestellt. In den Spektren ist die charakteristische Tieffeldverschiebung der Protonen in α -Position zum Stickstoffatom zu erkennen. Im Fall von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) werden diese Signale bei einer chemischen Verschiebung von 3.53 ppm detektiert. Bei $\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}$ (**15b**) ist die Verschiebung noch ausgeprägter, sodass das entsprechende Signal bei 4.43 ppm gemessen wird. Das Signal der Methylgruppe des Amidoliganden wird bei 3.10 ppm gefunden. $\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2$ (**15a**) ist schlecht löslich in Benzol, dennoch zeigt sich für die Methylgruppen ein breites Singulett bei 3.21 ppm. Bei der arylsubstituierten Verbindung $\text{Cl}_3\text{TiNMePh}$ (**15c**) wird das charakteristische Signal der Methylgruppe bei 3.37 ppm detektiert. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Verbindungen ist $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$ (**15d**) extrem schlecht löslich, daher wurde für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen THF- d_8 als Lösungsmittel verwendet. Das Singulett der Methylgruppe hat eine chemische Verschiebung von 3.86 ppm, wegen der Variation des Lösungsmittels ist diese allerdings nicht mit den Daten der übrigen Mono(amido)titantrichloride vergleichbar.

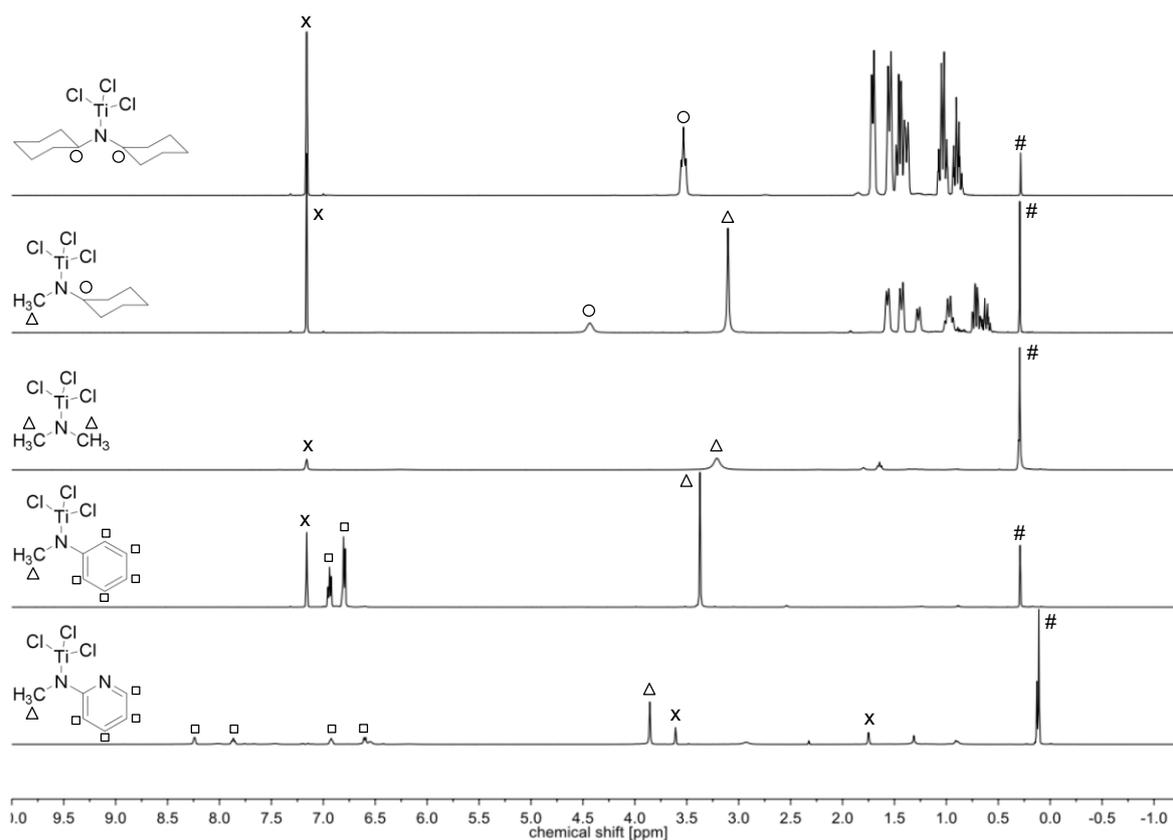


Abbildung 3.4 - $^1\text{H-NMR}$ Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von **14**, **15b**, **15a**, **15c** und **15d** (in $\text{THF-}d_6$) (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Neben den NMR-spektroskopischen Analysen, konnten die Mono(amido)titantrichloride **15b** ($\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}$) und **15d** ($\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$) auch röntgenographisch untersucht werden, da es möglich war bei 0°C geeignete Einkristalle aus gesättigten *n*-Hexan Lösungen zu erhalten. Die Molekülstrukturen von **14** ($\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$) sowie **15a** ($\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2$) sind bereits literaturbekannt.^[32,33,112] Zum besseren Vergleich der Festkörperstrukturen sind diese in Abbildung 3.5 bis Abbildung 3.8 jedoch nochmals abgebildet. Dabei zeigt sich, dass mit Abnahme des sterischen Anspruchs am sekundären Amin, die Verbindungen im Festkörper nicht mehr in monomerer Form vorliegen, sondern assoziieren und Dimere oder Polymere ausbilden. Die Einkristallstrukturanalyse der monomeren Verbindung **14** zeigt den charakteristischen kurzen Abstand zwischen dem Titanzentrum und einem Kohlenstoffatom in β -Position ($\text{Ti1}\cdots\text{C7}$ 2.623 Å). Ein Vergleich der kurzen Abstände findet sich in Tabelle 3.1. Um ein Maß für die Länge der entsprechenden Kontakte zu definieren, wird der kurze Abstand (D) von der Summe der van-der-Waals Radien von Titan und Kohlenstoff ($\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ti}, \text{C})$) subtrahiert. Die Substitution einer Cyclohexylgruppe durch eine Methylgruppe (**15b**) ändert die Festkörperstruktur grundlegend. Entlang der kristallographischen a -Achse bilden sich Ketten, die über jeweils zwei Chloride verknüpft sind. Abbildung 3.6 zeigt einen Ausschnitt aus dieser Kettenstruktur. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Erwartungsgemäß sind die Titan–Chlor-Bindungslängen zu den

verbrückenden Chloriden (Ti1–Cl1 2.3399(3) Å, Ti1–Cl2 2.4278(3) Å) im Vergleich zu den terminalen Chloriden (Ti1–Cl3 2.2601(4) Å) aufgeweitet.^[113,114]

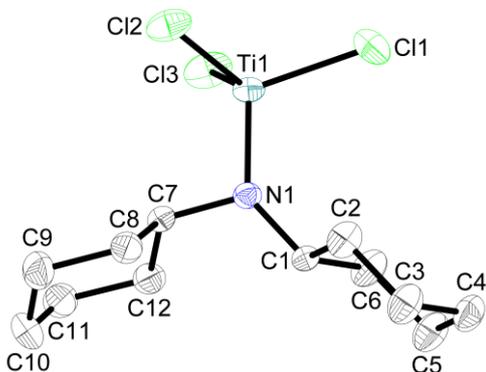


Abbildung 3.5 - Molekülstruktur von **14** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide).^[33] Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.813(2), Ti1–Cl1 2.1919(10), Ti1–Cl2 2.2294(10), Ti1–Cl3 2.2253(10), N1–C1 1.482(3), N1–C7 1.491(3), N1–Ti1–Cl1 108.17(8), N1–Ti1–Cl2 109.83(8), N1–Ti1–Cl3 109.45(8), Cl1–Ti1–Cl2 109.24(4), Cl1–Ti1–Cl3 109.88(4), Cl2–Ti1–Cl3 110.24(4), C1–N1–C7 117.5(2), C1–N1–Ti1 137.85(19), C7–N1–Ti1 104.61(17).

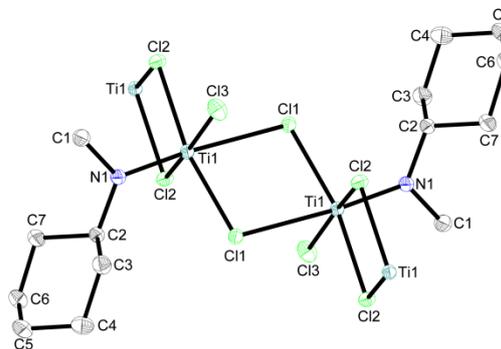


Abbildung 3.6 - Ausschnitt der Molekülstruktur von **15b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.8546(10), Ti1–Cl1 2.3399(3), Ti1–Cl2 2.4278(3), Ti1–Cl3 2.2601(4), N1–C1 1.4723(15), N1–C2 1.4806(15), N1–Ti1–Cl1 97.12(3), N1–Ti1–Cl2 98.75(3), N1–Ti1–Cl3 98.31(3), C1–N1–C2 115.78(9), C1–N1–Ti1 118.86(8).

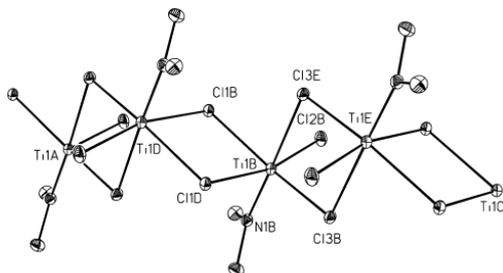


Abbildung 3.7 - Molekülstruktur von **15a** im Kristall.^[112] Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1B–Cl1B 2.438(1), Ti1B–Cl3B 2.351(1), Ti1B–Cl2B 2.251(1), Ti1B–Cl1D 2.495(1), Ti1B–Cl3E 2.681(1), Ti1B–N1B 1.859(3), Cl1B–Ti1B–Cl3B 162.82(4), Cl1B–Ti1B–Cl2B 89.56(4), Cl1B–Ti1B–Cl1D 80.46(4), Cl1B–Ti1B–Cl2E 84.87(3), Cl1B–Ti1B–N1B 96.5(1), Cl3B–Ti1B–Cl2B 1003.(4).

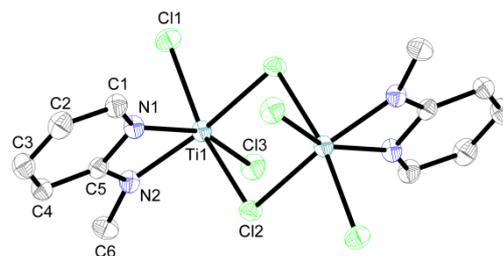


Abbildung 3.8 - Molekülstruktur von **15d** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 2.1694(16), Ti1–N2 1.9180(16), Ti1–Cl1 2.2830(6), Ti1–Cl2 2.4783(6), Ti1–Cl3 2.2363(6), N2–C5 1.87(2), N2–C6 1.447(2), N1–Ti1–N2 64.70(6), N1–Ti1–Cl1 92.44(5), N1–Ti1–Cl2 83.42(5), N1–Ti1–Cl3 159.45(5).

Durch die Polymer-Struktur ist die Flexibilität des Komplexes eingeschränkt, dennoch zeigen sich kurze Kontakte sowohl zum Kohlenstoffatom in 1-Position des Cyclohexylrestes als auch zu der Methylgruppe (Ti1···C1 2.871 Å, Ti1···C2 2.968 Å). Der Trend zur Polymerisation im Festkörper setzt sich fort, wenn auch der zweite Cyclohexylrest gegen eine Methylgruppe substituiert wird. In Analogie zu **15b** bildet auch Cl₃TiNMe₂ (**15a**) im Festkörper eine polymere Kettenstruktur aus, bei der die monomeren Einheiten über je zwei Chloratome verbrückt sind. Ein weiteres interessantes Koordinationsmotiv zeigt sich bei

Cl₃TiNMePy (**15d**). Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*n*. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass das Donoratom im aromatischen Rest eine dative Bindung zum Titanzentrum ausbildet. Da der sterische Anspruch der Reste am sekundären Amin im Vergleich zu **14** verringert ist, bildet sich wiederum eine dimere Struktur im Festkörper aus.

Tabelle 3.1 - Kurze intramolekulare Abstände in Verbindungen **14**, **15b** und **15d**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	Σ _{vdw} (Ti, C) – D [Å]
Cl ₃ TiNCy ₂ (14)	Ti1...C7	2.623	1.077
Cl ₃ TiNMeCy (15b)	Ti1...C1	2.871	0.829
	Ti1...C2	2.968	0.732
Cl ₃ TiNMePy (15d)	Ti1...C6	3.163	0.537

Dabei sind die monomeren Einheiten wiederum über zwei Chloratome verknüpft, diese Bindungen sind im Vergleich zu den terminalen Ti–Cl-Bindungen verlängert (Ti1–Cl1 2.2830(6) Å, Ti1–Cl3 2.2363(6) Å, Ti1–Cl2 2.4783(6) Å).^[113,114] Wegen der koordinativen Absättigung durch den zusätzlichen Donor bilden sich allerdings keine Kettenstrukturen, wie bei den aliphatisch substituierten Derivaten aus. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Festkörperstrukturen, der untersuchten Mono(amido)-titantrichloride große Ähnlichkeiten aufweisen. Die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 3.2 vergleichend aufgeführt.

Tabelle 3.2 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] der Komplexe **14**, **15b**, **15a**, **15d**.

	Cl ₃ TiNCy ₂ ^[32,33] (14)	Cl ₃ TiNMeCy (15b)	Cl ₃ TiNMe ₂ ^[112] (15a)	Cl ₃ TiNMePy (15d)
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
Ti–N _{Amin}	1.8138(2)	1.8546(10)	1.859(3)	1.9180(16)
Ti–Cl1	2.1919(10)	2.3399(3)	2.438(1)	2.2830(6)
Ti–Cl2	2.2294(10)	2.4278(3)	2.251(1)	2.4783(6)
Ti–Cl3	2.2253(10)	2.2601(4)	2.351(1)	2.2363(6)
Ti–N _{Aromat}	-	-	-	2.1694(16)

Die Titan–Stickstoff-Bindungen liegen in einem Bereich von 1.8138(2) Å (Cl₃TiNCy₂ (**14**)) und 1.9180(16) Å (Cl₃TiNMePy (**15d**)). Diese Bindungslängen sind im Vergleich zu einer typischen Ti–N-Einfachbindung verkürzt (1.96 Å - 1.97 Å)^[115,116]. Des Weiteren ist bei allen diskutierten Verbindungen das Stickstoffatom des sekundären Amidoliganden trigonal

planar koordiniert (Winkelsumme annähernd 360°). Dies spricht für starke $N(p_\pi)$ – $Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkungen, sodass sich ein partieller Doppelbindungs-charakter ausbildet. Dieses Phänomen wird bei vergleichbaren Verbindungen ebenfalls beobachtet.^[113,114]

In Fall von $Cl_3TiNMePy$ (**15d**) ist das weitere Donoratom des aromatischen Restes an das Metallzentrum gebunden. Die Bindungslänge beträgt $2.1694(10)$ Å und liegt damit im Bereich von vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen.^[117] Wegen der zusätzlichen Elektronendichte am Titanzentrum werden die $N(p_\pi)$ – $Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkungen geschwächt, daher ist die $Ti1$ – $N2$ -Bindung bei **15d** verlängert. Die terminalen Titan–Chlor-Bindungen weisen keine Besonderheiten auf und liegen im erwarteten Bereich. Die verbrückenden Ti – Cl -Bindungen sind erwartungsgemäß, und wie in vergleichbaren literaturbekannten Komplexen bereits beobachtet, aufgeweitet.^[113,114]

Die Syntheseroute für die Herstellung von Cl_3TiNCy_2 (**14**) aus dem sekundären Amin und Titan(IV)chlorid konnte zwar nicht auf andere sekundäre Amine übertragen werden, aber es gelang eine allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Mono(amido)titantrichloriden aus $TiCl_4$ und den Lithiumsalzen von sekundären Aminen zu etablieren. So wurden verschieden substituierte Komplexe erhalten, die umfassend charakterisiert werden konnten. Die verschiedenen Mono(amido)titantrichloride **14**, **15a**, **15b**, **15c** und **15d** stellen hervorragende Ausgangsverbindungen für weitere Derivatisierungen dar.

3.2 Oktaedrisch koordinierte Mono(amido)titankomplexe

Bei den Untersuchungen der synthetisierten Mono(amido)titantrichloriden wurden Anzeichen für attraktive Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Titanatom und einer β -ständigen C–H-Bindung gefunden. Wie in Kapitel 2.1 bereits erwähnt ist der oktaedrisch koordinierte Komplex $Cl_3TiCH_2CH_3(DMPE)$ (**2**) ein sehr gut erforschtes Beispiel für eine Verbindung mit β -agostischen Wechselwirkungen.^[25,28,29] Aus diesem Grund wurden die in Kapitel 3.1 beschriebenen Verbindungen **14**, **15a**, **15b**, **15c** und **15d** mit Lewis-Basen sowie chelatisierenden N,N -bzw. P,P -Liganden umgesetzt, um die korrespondierenden oktaedrisch koordinierten Komplexe zu erhalten.

3.2.1 N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin-Komplexe

Zunächst wurde die Umsetzung mit N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (TMEDA) untersucht. Alle oktaedrisch koordinierten TMEDA-Komplexe wurden nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift synthetisiert (Abbildung 3.9).

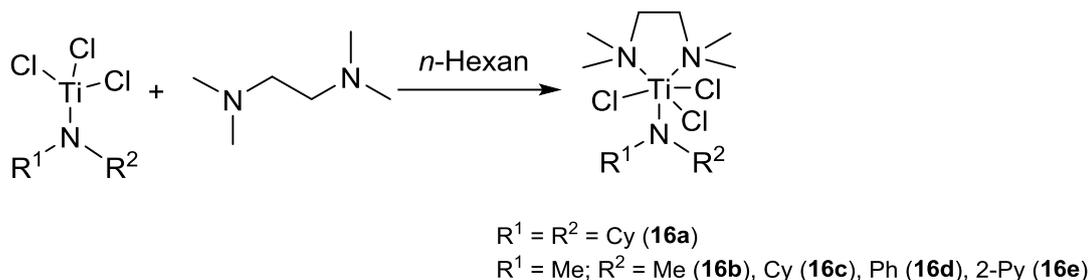


Abbildung 3.9 - Schematische Darstellung der Synthese der TMEDA Komplexe **16a** - **16e**.

Dabei wurde das entsprechende Mono(amido)titantrichlorid in *n*-Hexan gelöst bzw. suspendiert und TMEDA zugegeben. Direkt nach der Zugabe ist ein Farbwechsel zu beobachten, die Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die TMEDA-Komplexe zeichnen sich durch eine sehr schlechte Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch moderater Löslichkeit in Aromaten und Ethern aus. Die Ausnahme ist der Komplex $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}(\text{TMEDA})$ (**16e**), der in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich ist. Daher konnte dieser Komplex nicht umfassend NMR-spektroskopisch untersucht werden. Es kann allerdings durch das ^1H -NMR gezeigt werden, dass sich der oktaedrische Komplex **16e** gebildet hat.

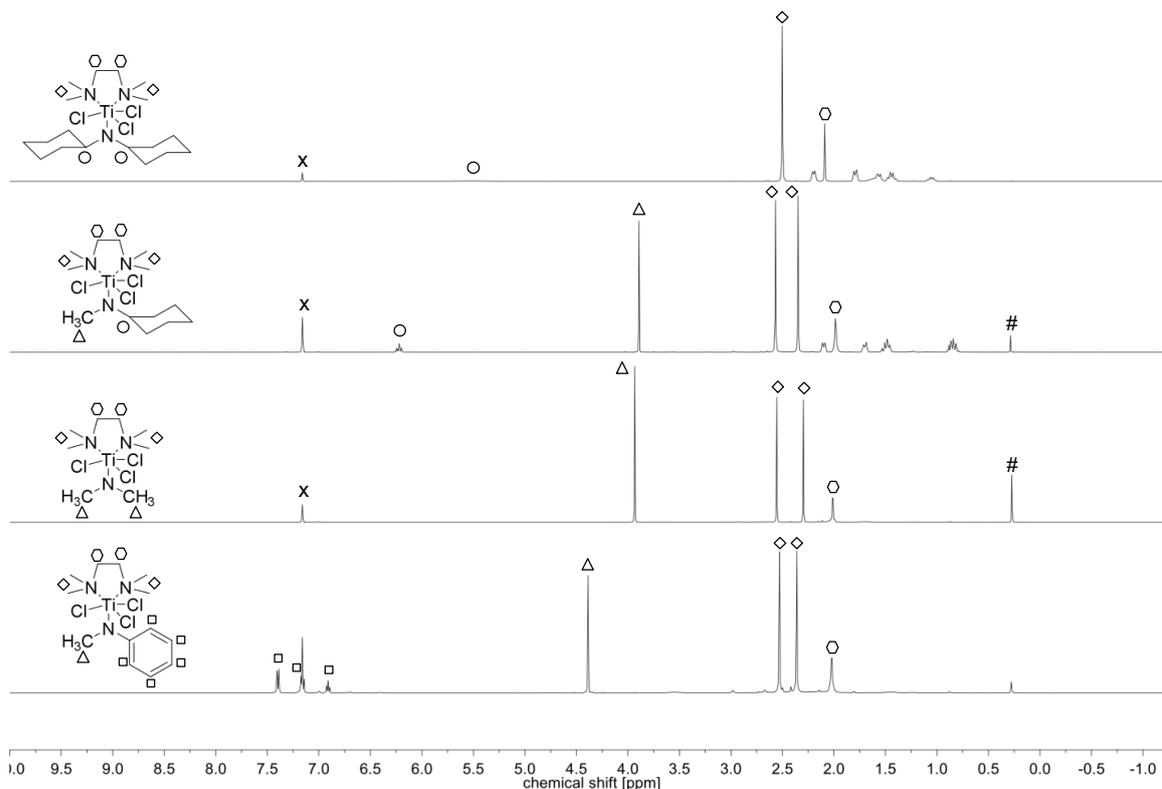


Abbildung 3.10 - ^1H NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von **16a**, **16b**, **16c**, **16d** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Die Verbindungen $(\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2(\text{TMEDA}))$ (**16a**), $\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}(\text{TMEDA})$ (**16c**), $\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2(\text{TMEDA})$ (**16b**), $\text{Cl}_3\text{TiNMePh}(\text{TMEDA})$ (**16d**) konnten NMR-spektroskopisch

untersucht und charakterisiert werden. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte dabei teilweise über zweidimensionale $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Korrelationsexperimente. Ein Vergleich der ^1H -NMR Spektren ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die dominanten Signale im ^1H -NMR Spektrum sind die Singulets der CH_3 - und CH_2 -Gruppen des TMEDA-Liganden im Hochfeld. Auffällig ist, dass beim Dicyclohexylamido-Derivat (**16a**) nur ein Singulett mit einem Integral von zwölf für die CH_3 -Gruppen des TMEDA-Liganden detektiert wird, während bei den übrigen Verbindungen keine chemische Äquivalenz zu erkennen ist, da zwei Singulets mit Integralen von jeweils sechs gefunden werden. Weiterhin ist bei den Verbindungen mit Cyclohexylresten eine starke Tieffeldverschiebung der Protonensignale (5.55 ppm (**16a**), 6.22 ppm (**16c**)) am β -Kohlenstoffatom detektierbar. Für Komplex **16a** ist das Signal dieser Protonen außerdem extrem breit, welches somit erst bei starker Vergrößerung des Spektrums deutlich zu erkennen ist. Im Vergleich zu den tetraedrischen Komplexen (**14**: 3.53 ppm, **15b**: 4.43 ppm) stellt dies also eine Verschiebung von etwa 2 ppm in das tiefe Feld dar. Der weitere Vergleich (Tabelle 3.3) zwischen den tetraedrischen und oktaedrischen Komplexen zeigt, dass die Signale der Methylgruppen ebenfalls tieffeldverschoben sind. Dabei ist die größte Verschiebung bei dem phenylsubstituierten Derivat **16d** (etwa 1 ppm) zu sehen, während bei den alkylsubstituierten Verbindungen eine Tieffeldverschiebung von etwa 0.7 ppm beobachtet wird.

Tabelle 3.3 - Vergleich der chemischen Verschiebungen der Methylgruppen am Amidoliganden der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Komplexe im ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K).

oktaedrische Komplexe	δ [ppm]	tetraedrische Komplexe	δ [ppm]
16c	3.89	15b	3.10
16b	3.93	15a	3.21
16d	4.39	15c	3.37

Zusätzlich zu den ausführlichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten die Verbindungen ($\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2(\text{TMEDA})$ (**16a**), $\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}(\text{TMEDA})$ (**16c**), $\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2(\text{TMEDA})$ (**16b**), $\text{Cl}_3\text{TiNMePh}(\text{TMEDA})$ (**16d**)) röntgenographisch untersucht werden. Von allen Verbindungen konnten aus stark verdünnten Reaktionsansätzen in *n*-Hexan Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die ORTEP-Darstellungen der Komplexe sind in Abbildung 3.11 bis Abbildung 3.14 gezeigt. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit der TMEDA-Komplexe werden diese im Folgenden zusammen diskutiert und verglichen (Tabelle 3.4). Die Molekülstrukturen der Komplexe zeigen, dass sich bei allen Derivaten eine meridionale Anordnung der Liganden ausbildet. Dabei sind die Komplexe verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die gefundenen Winkel weichen bis zu 10° von den idealen Oktaederwinkeln (90° bzw. 180°) ab.

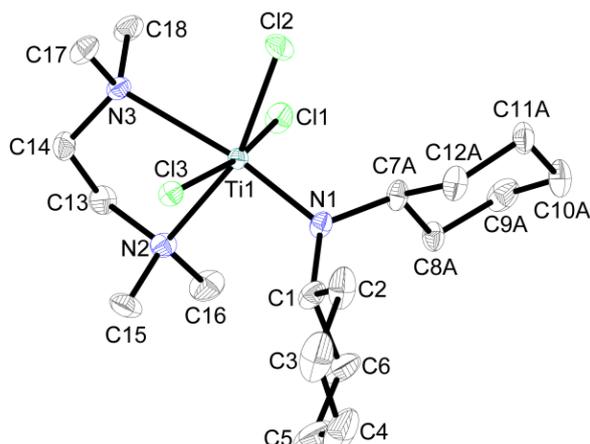


Abbildung 3.11 - Molekülstruktur von **16a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht und die Fehlordnung nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Cl1 2.3381(4), Ti1–Cl2 2.3118(4), Ti1–Cl3 2.3485(4), Ti1–N1 1.8996(11), Ti1–N2 2.3425(11), Ti1–N3 2.4703(11), N1–C1 1.4860(17), N1–C7A 1.495(3), N1–Ti1–N2 97.18(4), N1–Ti1–N3 171.86(4), N1–Ti1–Cl1 97.49(3), N1–Ti1–Cl2 101.73(4), N1–Ti1–Cl3 93.47(3), C1–N1–C7A 122.38(17).

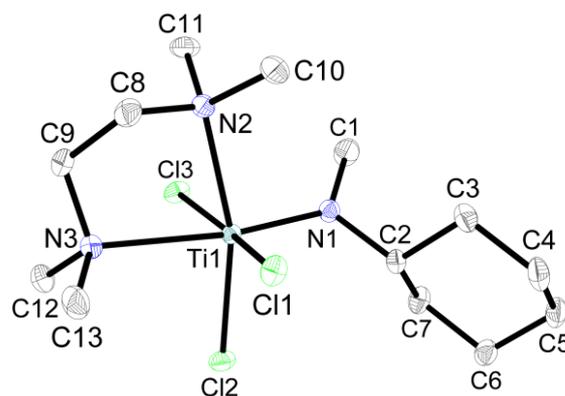


Abbildung 3.12 - Molekülstruktur von **16c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.8795(7), Ti1–N2 2.3503(7), Ti1–N3 2.4440(7), Ti1–Cl1 2.3286(2), Ti1–Cl2 2.3211(2), Ti1–Cl3 2.3508(2), N1–C1 1.4661(11), N1–C2 1.4896(10), N1–Ti1–N2 96.67(3), N1–Ti1–N3 172.02(3), N1–Ti1–Cl1 96.59(2), N1–Ti1–Cl2 100.41(2), N1–Ti1–Cl3 91.66(2), C1–N1–C2 113.71(6), C1–N1–Ti1 127.60(6).

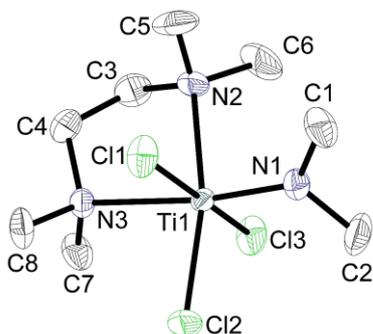


Abbildung 3.13 - Molekülstruktur von **16b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und der zweite Teil der asymmetrischen Einheit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.8911(17), Ti1–N2 2.3127(18), Ti1–N3 2.3943(16), Ti1–Cl1 2.3172(6), Ti1–Cl2 2.3232(6), Ti1–Cl3 2.3417(6), N1–C1 1.456(3), N1–C2 1.461(3), N1–Ti1–N2 95.80(8), N1–Ti1–N3 172.60(7), N1–Ti1–Cl1 91.52(6), N1–Ti1–Cl2 99.94(6), N1–Ti1–Cl3 94.41(6), C1–N1–C2 109.6(2), C1–N1–Ti1 130.14(16).

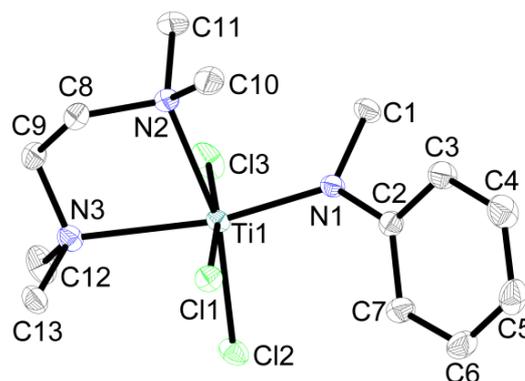


Abbildung 3.14 - Molekülstruktur von **16d** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9351(17), Ti1–N2 2.3250(18), Ti1–N3 2.4045(17), Ti1–Cl1 2.3091(6), Ti1–Cl2 2.3414(6), Ti1–Cl3 2.3154(6), N1–C1 1.483(2), N1–C2 1.428(3), N1–Ti1–N2 92.53(6), N1–Ti1–N3 169.68(7), N1–Ti1–Cl1 94.13(5), N1–Ti1–Cl2 102.20(5), N1–Ti1–Cl3 93.06(5), C1–N1–C2 111.28(15), C1–N1–Ti1 123.31(12).

Die Bindungslängen zum Amidoliganden (Ti1–N1) liegen in einem Bereich von 1.8795(7) Å bis 1.9351(17) Å. Damit sind diese Bindungen deutlich kürzer als eine Titan–Stickstoff-Einfachbindung.^[115–117] Wegen positiver N(p_π)–Ti(d_π)-Wechselwirkungen haben die Ti–N-Bindungen zum Amidoliganden einen partiellen Doppelbindungscharakter.^[13,118] Ein weiteres interessantes Merkmal fällt beim Vergleich der dativen Titan–Stickstoff-Bindungen zum TMEDA-Liganden auf. Die Ti–N-Bindungen, die *trans* zu

einem Chloratom stehen sind mit 2.3127(18) Å bis 2.3503(7) Å deutlich kürzer als die Ti–N-Bindungen, die trans zu dem Stickstoffatom des Amidoliganden stehen (2.3943(16) Å bis 2.4703(11) Å).

Tabelle 3.4 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der TMEDA-Komplexe **16a**, **16b**, **16c**, **16d**.

	16a	16c	16b	16d
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
Ti1–N1	1.8996(1)	1.8795(7)	1.8911(17)	1.9351(17)
Ti1–N2	2.3425(11)	2.3503(7)	2.3127(18)	2.3250(18)
Ti1–N3	2.4703(11)	2.4440(7)	2.3943(16)	2.4045(17)
N1–Ti1–Cl1	97.49(3)	96.59(2)	91.52(6)	94.13(5)
N1–Ti1–Cl2	101.73(4)	100.41(2)	99.94(6)	102.20(5)
N1–Ti1–Cl3	93.47(3)	91.66(2)	94.41(6)	93.06(5)
N1–Ti1–N2	97.18(4)	96.67(3)	95.80(8)	92.53(6)
N1–Ti1–N3	171.86(4)	172.02(3)	172.60(7)	169.68(7)

Somit ist ein signifikanter *trans*-Effekt zu erkennen, da ein elektronegativer Ligand *trans* zu einer dativen Bindung diese deutlich verkürzt. Analog zu den tetraedrisch koordinierten Komplexen sind auch bei den TMEDA-Addukten in der Einkristallstrukturanalyse kurze Kontakte zwischen dem Metallzentrum und Kohlenstoffatomen in β -Position zu erkennen. In Tabelle 3.5 sind diese vergleichend aufgelistet.

Tabelle 3.5 - Kurze intramolekulare Abstände in Verbindungen **16a**, **16b**, **16c**, **16d**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	$\Sigma_{vdW}(\text{Ti}, \text{C}) - D$ [Å]
16a	Ti1...C1	2.976	0.724
	Ti1...C7	2.864	0.836
16c	Ti1...C1	3.007	0.693
	Ti1...C2	2.904	0.796
16b	Ti1...C1	3.041	0.659
	Ti1...C2	2.915	0.785
16d	Ti1...C1	3.015	0.685

Wie zu erkennen ist, sind in allen Verbindungen, die mittels Einkristallstrukturanalyse, untersucht wurden charakteristische kurze Kontakte zu beobachten, die wesentlich kürzer sind, als die Summe der van-der-Waals Radien von Titan und Kohlenstoff.

3.2.2 Pyridin-Komplexe

Als weiterer Ligand, um oktaedrisch koordinierte Komplexe zu synthetisieren, wurde die Lewis-Base Pyridin untersucht. Alle oktaedrisch koordinierten Pyridin-Komplexe wurden nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift synthetisiert (Abbildung 3.15).

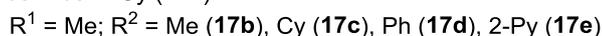
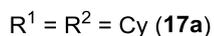
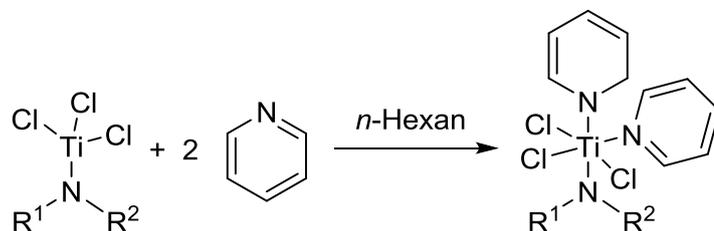


Abbildung 3.15 - Schematische Darstellung der Synthese der Pyridin-Komplexe **17a** - **17e**.

Zunächst wird das entsprechende Mono(amido)titantrichlorid in *n*-Hexan gelöst bzw. suspendiert. Direkt nach Zugabe von zwei Äquivalenten Pyridin wird eine Farbänderung beobachtet. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die oktaedrisch koordinierten Pyridin-Komplexe zeichnen sich durch sehr schlechte Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie mäßiger Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern aus. Die Ausnahme sind die Komplexe $\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2(\text{Py})_2$ (**17b**) und $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}(\text{Py})_2$ (**17e**), die wesentlich schlechter löslich sind. Es kann anhand des ¹H-NMR Spektrums eindeutig gezeigt werden, dass sich die oktaedrisch koordinierten Komplexe gebildet haben. Die übrigen Pyridin-Komplexe konnten ausführlich NMR-spektroskopisch untersucht und charakterisiert werden. Bei dem Komplex **17e** musste für die NMR-Untersuchungen THF-*d*₈ als Lösungsmittel gewählt werden. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte dabei teilweise über zweidimensionale ¹H,¹³C-Korrelationsexperimente. Ein Vergleich der ¹H-NMR Spektren ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Im Tieffeld der Spektren sind die Protonensignale der Pyridin-Liganden zu erkennen. Dabei erfährt das Signal der *o*-Protonen die stärkste Verschiebung. Dieses Signal wird bei einer chemischen Verschiebung von etwa 9 ppm detektiert. Des Weiteren wird wiederum eine Tieffeldverschiebung der Protonen an den *β*-ständigen Kohlenstoffatomen beobachtet. Sowohl die Signale der Protonen in 1-Position der Cyclohexylreste als auch die Signale der Methylgruppen am Amidoliganden sind im Vergleich zu den tetraedrisch koordinierten Komplexen signifikant verschoben. Eine Ausnahme bildet dabei der Komplex **17e** mit einem 2-Pyridinyl-Rest am Amidoliganden. Bei dieser Verbindung ist kein Unterschied in der chemischen Verschiebung der Methylgruppe zwischen tetraedrischer und oktaedrischer Koordination festzustellen.

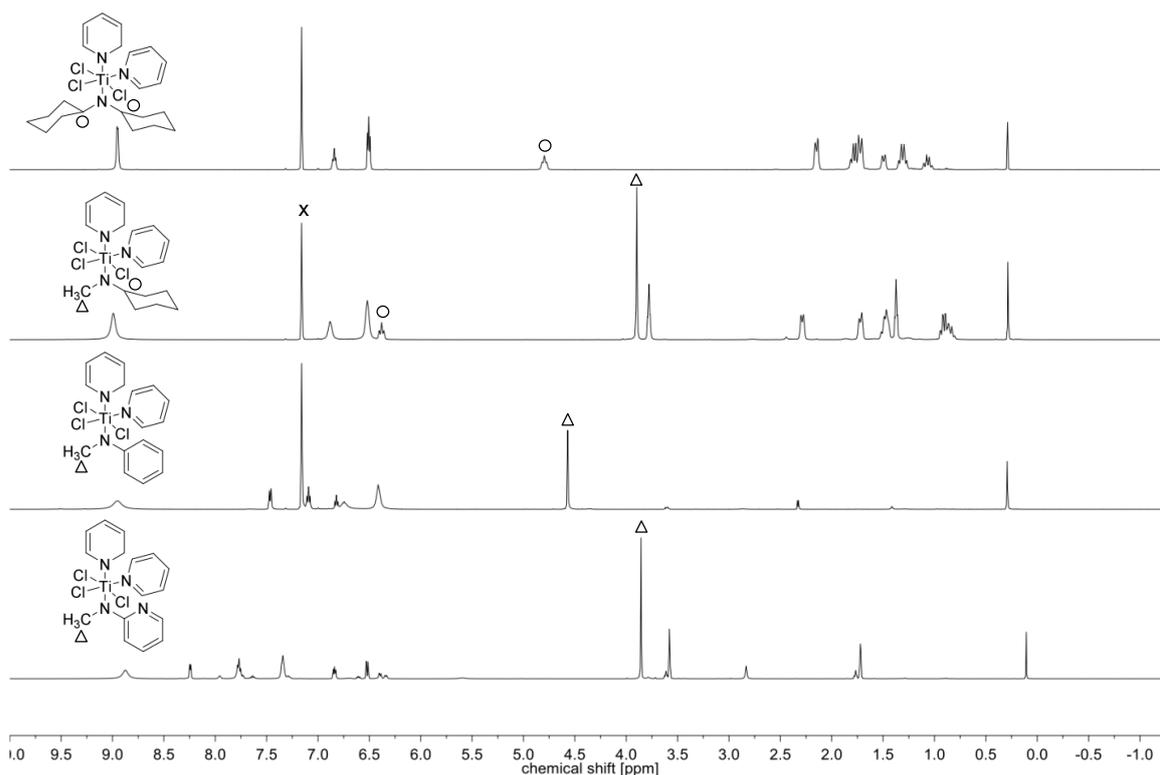


Abbildung 3.16 - ^1H NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von **17a**, **17c**, **17d**, **17e** (in $\text{THF-}d_8$) (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Tabelle 3.6 - Vergleich der chemischen Verschiebungen der charakteristischen Signale im ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K).[* = $\text{THF-}d_8$] zwischen den tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Komplexen.

oktaedrischer Komplex	Signal	δ [ppm]	tetraedrischer Komplex	Signal	δ [ppm]
17a	N-CHR ₂	4.80	14	N-CHR ₂	3.53
17c	N-CHR ₂	6.38	15b	N-CHR ₂	4.43
	N-CH ₃	3.90		N-CH ₃	3.10
17d	N-CH ₃	4.57	15c	N-CH ₃	3.37
17e*	N-CH ₃	3.86	15d*	N-CH ₃	3.86

Zusätzlich zu den NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten von den Komplexen **17a**, **17c**, **17d** geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Einkristalle konnten in allen Fällen aus stark verdünnten Reaktionslösungen (*n*-Hexan) erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abbildung 3.17 bis

Abbildung 3.19 dargestellt.

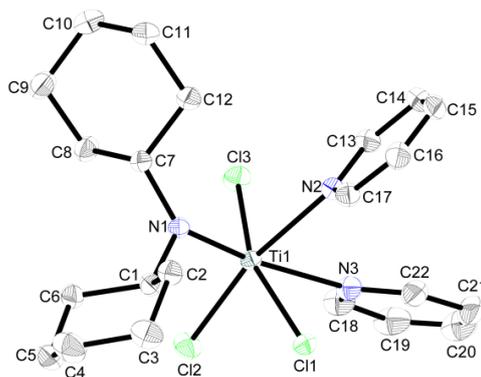


Abbildung 3.17 - Molekülstruktur von **17a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Cl1 2.3653(5), Ti1–Cl2 2.3393(5), Ti–Cl3 2.3023(5), Ti1–N1 1.8808(15), Ti1–N2 2.2910(15), Ti1–N3 2.4007(16), N1–C1 1.503(2), N1–C7 1.481(2), N1–Ti1–Cl1 102.31(5), N1–Ti1–Cl2 97.66(5), N1–Ti1–Cl3 95.77(5), N1–Ti1–N2 93.44(6), N1–Ti1–N3 173.12(6), C1–N1–C7 112.81(13).

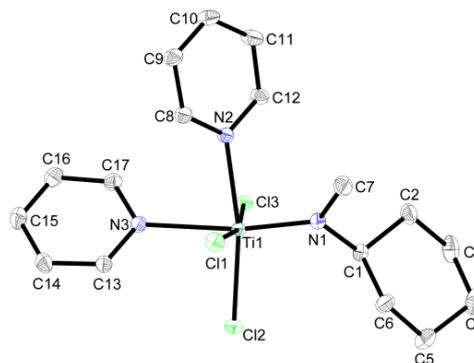


Abbildung 3.18 - Molekülstruktur von **17c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.8750(10), Ti1–N2 2.2450(10), Ti1–N3 2.3419(10), Ti1–Cl1 2.3428(4), Ti1–Cl2 2.3209(4), Ti1–Cl3 2.3709(4), N1–C1 1.4854(15), N1–C7 1.4645(16), N1–Ti1–N2 89.91(4), N1–Ti1–N3 170.70(4), N1–Ti1–Cl1 93.34(3), N1–Ti1–Cl2 100.87(3), N1–Ti1–Cl3 96.26(3), C1–N1–C7 115.03(10), C1–N1–Ti1 119.33(8).

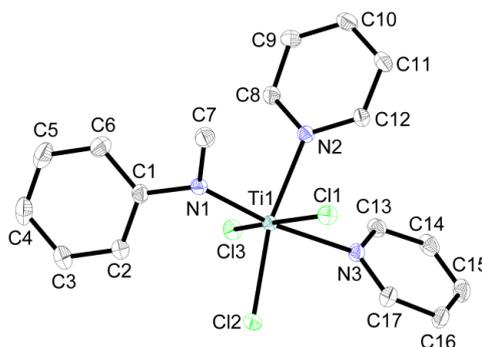


Abbildung 3.19 - Molekülstruktur von **17d** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9333(16), Ti1–N2 2.2495(16), Ti1–N3 2.3207(15), Ti1–Cl1 2.3186(5), Ti1–Cl2 2.3313(5), Ti1–Cl3 2.3168(5), N1–C1 1.423(3), N1–C7 1.480(2), N1–Ti1–N2 89.81(6), N1–Ti1–N3 170.23(6), N1–Ti1–Cl1 98.14(5), N1–Ti1–Cl2 101.97(5), N1–Ti1–Cl3 93.25(5), C1–N1–C7 113.16(15), C7–N1–Ti1 118.73(12).

Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit der Festkörperstrukturen werden diese gemeinsam diskutiert und verglichen. Die Molekülstrukturen zeigen, dass sich verzerrt oktaedrisch koordinierte Komplexe mit einer meridionalen Anordnung der Liganden gebildet haben. Die Bindungswinkel weichen maximal 10° von den idealen Oktaederwinkeln ab. Die Titan–Stickstoff-Bindungen zum Amidoliganden sind in einem Bereich von 1.8808(15) Å bis 1.9333(16) Å. Damit sind die Bindungen im Vergleich zu einer Ti–N-Einfachbindung verkürzt.^[115] Aufgrund der attraktiven $N(p_\pi)$ – $Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkungen sind diese eher als eine Doppelbindung zu beschreiben. Ein weiteres Indiz für den Doppelbindungscharakter ist die trigonal planare Koordination des Amin-Stickstoffatoms. Die Winkelsumme beträgt bei allen untersuchten Verbindungen nahezu 360° , auch wenn die einzelnen Winkel vom

idealen 120° Winkel abweichen (**17a**: 359.9°, **17c**: 360°, **17d**: 359.1°). Wie bei den vorher beschriebenen TMEDA-Komplexen ist auch bei den oktaedrischen koordinierten Pyridin-Komplexen ein ausgeprägter *trans*-Effekt zu beobachten. Die Ti–N-Bindungen des Pyridin-Liganden, die *trans* zu einem Chlorid stehen (2.2450(10) Å bis 2.2910(15) Å), sind signifikant kürzer als die Ti–N-Bindungen, die *trans* zu dem Stickstoffatom des Amidoliganden stehen (2.3207(15) Å bis 2.4007(16) Å).

Tabelle 3.7 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Pyridin-Komplexe **17a**, **17c**, **17d**.

	17a	17c	17d
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1$
Ti1–N1	1.8808(15)	1.8750(10)	1.9333(16)
Ti1–N2	2.2910(15)	2.2450(10)	2.2495(16)
Ti1–N3	2.4007(16)	2.3419(10)	2.3207(15)
N1–Ti1–Cl1	102.31(5)	93.34(3)	98.14(5)
N1–Ti1–Cl2	97.66(5)	100.87(3)	101.97(5)
N1–Ti1–Cl3	95.77(5)	96.26(3)	93.25(5)
N1–Ti1–N2	93.44(6)	89.91(4)	89.81(6)
N1–Ti1–N3	173.12(6)	170.70(4)	170.23(6)

Tabelle 3.8 - Kurze intramolekulare Abstände in Verbindungen **17a**, **17c** und **17d**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	$\Sigma_{vdW}(\text{Ti, C}) - D$ [Å]
17a	Ti1...C1	2.798	0.902
17c	Ti1...C1	2.907	0.793
	Ti1...C7	2.977	0.723
17d	Ti1...C7	2.946	0.754

Bei den Komplexen dieser Verbindungsklasse konnten mithilfe der Einkristallstrukturanalyse wiederum auffällig kurze intramolekulare Abstände zwischen dem zentralen Metallatom und β -ständigen Kohlenstoffatomen detektiert werden. Diese sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst und sind ein Indiz für eine mögliche Aktivierung einer C–H-Bindung am β -Kohlenstoffatom.

3.2.3 2,2'-Bipyridin-Komplexe

Nachdem Pyridin erfolgreich als Neutralligand zur Synthese von oktaedrisch koordinierten Mono(amido)titan-komplexen eingesetzt wurde, sollte auch 2,2'-Bipyridin als zweizähliger,

chelatisierender Ligand etabliert werden. Alle oktaedrisch koordinierten 2,2'-Bipyridin-Komplexe wurden nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift synthetisiert (Abbildung 3.20).

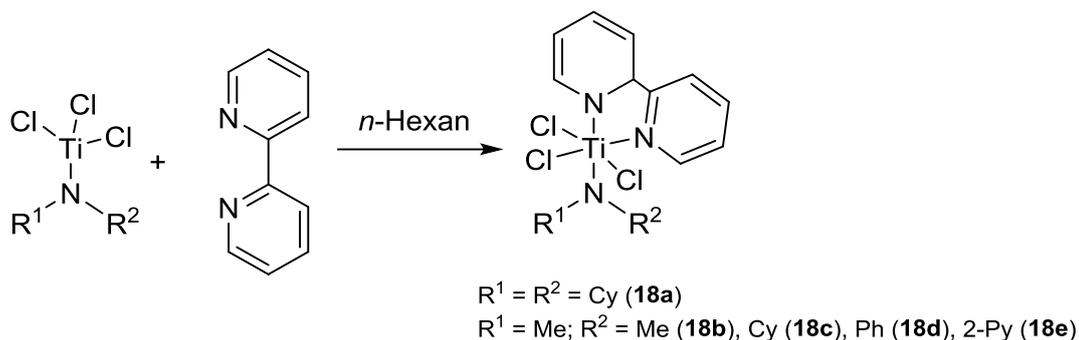


Abbildung 3.20 - Schematische Darstellung der 2,2'-Bipyridin-Komplexe **18a** - **18e**.

Ein Feststoffgemisch des entsprechenden Mono(amido)titantrichlorids und 2,2'-Bipyridin wird in *n*-Hexan suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandenen Produkte zeichnen sich durch äußerst schlechte Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus. Die alkylsubstituierten Derivate **18a**, **18b** und **18c** sind mäßig in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern löslich, während die arylsubstituierten Verbindungen **18d** und **18e** extrem unlöslich sind, sodass keine auswertbaren NMR-Spektren in C_6D_6 und $\text{THF-}d_8$ erhalten werden konnten. Der Vergleich mit den Spektren der tetraedrischen Ausgangsverbindungen zeigt allerdings, dass sich die entsprechenden oktaedrischen Komplexe gebildet haben. Abbildung 3.21 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Verbindungen **18a**, **18b** und **18c** im Vergleich. Im Tieffeld der Spektren sind einzeln aufgelöst die acht Signale des chelatisierenden 2,2'-Bipyridin-Liganden zu erkennen. Besonders stark tieffeldverschoben sind dabei die Signale der Protonen in direkter Nachbarschaft zu den Haftatomen. Analog zu den anderen untersuchten oktaedrischen Komplexen ist, insbesondere bei den Derivaten mit Cyclohexylresten, eine signifikante Verschiebung der Protonen der β -ständigen Kohlenstoffatome detektierbar. So haben die Protonen in 1-Position des Cyclohexylrestes in Komplex **18a** eine chemische Verschiebung von 6.01 ppm. Verbindung **18c** kann aufgrund des veränderten Lösungsmittels nicht exakt mit dem entsprechenden tetraedrischen Komplex verglichen werden, dennoch zeigt sich für das Proton in 1-Position des Cyclohexylrestes eine Verschiebung von 6.16 ppm und somit wiederum ein starker Shift in das tiefe Feld. Das Dimethylamido-Derivat (**18b**) ist ebenfalls nicht exakt mit dem Edukt (**15a**) zu vergleichen, da unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden. Das Signal der Methylgruppen wird bei einer chemischen Verschiebung von 4.16 ppm beobachtet. Dies ist ein signifikanter Unterschied zu dem tetraedrischen Komplex (**15a**), der nicht allein durch den Lösungsmittelwechsel erklärt werden kann. Der Wechsel der Koordinationssphäre hat also einen Einfluss auf die chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$.

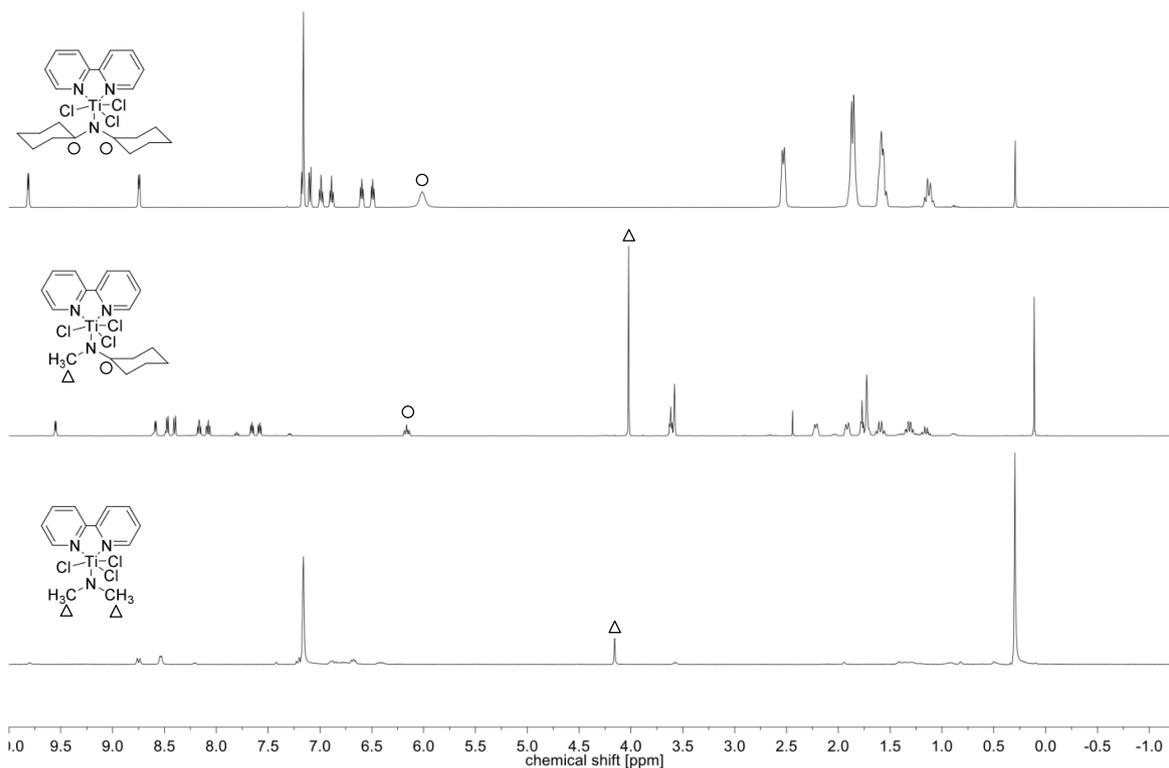


Abbildung 3.21 - $^1\text{H-NMR}$ Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von **18a**, **18c** (in $\text{THF-}d_6$) und **18b** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Neben den ausführlichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten von den Komplexen **18a** und **18c** aus stark verdünnten Reaktionsansätzen (*n*-Hexan) Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die ORTEP-Darstellungen der beiden Verbindungen sind in Abbildung 3.22 und Abbildung 3.23 gezeigt. Wegen der großen strukturellen Ähnlichkeit der Komplexe werden diese im Folgenden gemeinsam diskutiert. Wie bereits bei den zuvor diskutierten oktaedrisch koordinierten Komplexen zeigt sich auch bei den 2,2'-Bipyridin-Komplexen eine meridionale Anordnung der Liganden. Des Weiteren liegt eine verzerrte oktaedrische Koordination vor. Die gefundenen Winkel weichen bis zu 20° von den idealen Oktaederwinkeln von 90° bzw. 180° ab. Damit ist der Verzerrung des Koordinationspolyeders bei den 2,2'-Bipyridin-Komplexen deutlich ausgeprägter als bei den vergleichbaren Pyridin-Komplexen. Dieser Effekt kann mit der Starrheit des Chelatliganden erklärt werden. In Tabelle 3.9 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel vergleichend aufgeführt. Die Titan–Stickstoff-Bindung zum Amidoliganden ist mit $1.883(2)$ Å (**18a**) bzw. $1.8770(10)$ Å (**18c**) signifikant kürzer als eine Ti–N-Einfachbindung.^[115] Wegen der attraktiven $\text{N}(p_\pi)\text{--Ti}(d_\pi)$ -Wechselwirkungen haben diese Bindung einen deutlichen Doppelbindungscharakter.^[13,118] Ein weiterer Beweis dafür ist die nahezu trigonal planare Koordination des Amin-Stickstoffatoms, das eine Winkelsumme von 359.8° (**18a**) bzw. 359.5° (**18c**) aufweist.

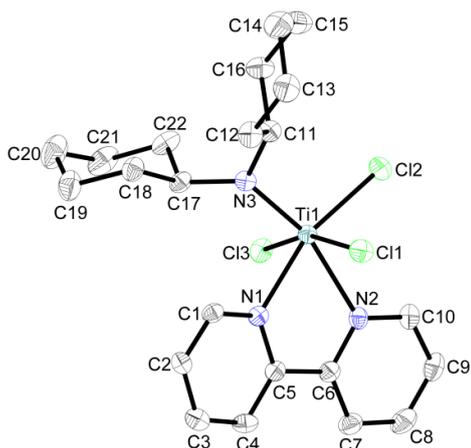


Abbildung 3.22 - Molekülstruktur von **18a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und der zweite Teil der asymmetrischen Einheit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Cl1 2.3521(8), Ti1–Cl2 2.3248(8), Ti–Cl3 2.3464(8), Ti1–N1 2.206(2), Ti1–N2 2.303(2), Ti1–N3 1.883(2), N3–C11 1.494 (3), N3–C17 1.491(3), N1–Ti1–Cl1 81.97(6), N1–Ti1–Cl2 163.82(6), N1–Ti1–Cl3 86.32(6), N1–Ti1–N2 71.49(8), N1–Ti1–N3 94.39(8), C11–N3–C17 126.69(17).

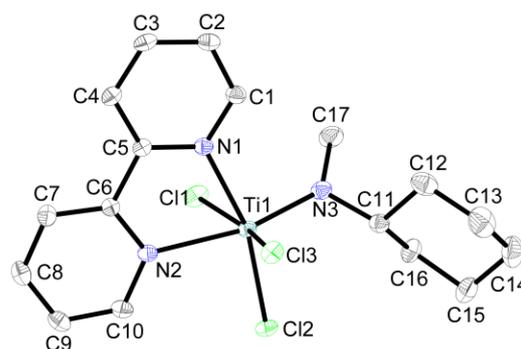


Abbildung 3.23 - Molekülstruktur von **18c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 2.2089(9), Ti1–N2 2.2632(9), Ti1–N3 1.8770(10), Ti1–Cl1 2.3717(3), Ti1–Cl2 2.3090(3), Ti1–Cl3 2.3461(3), N3–C17 1.4610(15), N3–C11 1.4878(14), N1–Ti1–N2 72.28(3), N1–Ti1–N3 96.54(4), N1–Ti1–Cl1 84.25(2), N1–Ti1–Cl2 163.64(3), N1–Ti1–Cl3 83.57(2), C11–N3–C17 114.55(9), C17–N3–Ti1 130.10(8).

Tabelle 3.9 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der 2,2'-Bipyridin-Komplexe **18a** und **18c**.

	18a	18c
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Ti1–N1	2.206(2)	2.2089(9)
Ti1–N2	2.3248(8)	2.2632(9)
Ti1–N3	1.883(2)	1.8770(10)
N1–Ti1–Cl1	81.97(6)	84.25(2)
N1–Ti1–Cl2	163.82(6)	163.64(3)
N1–Ti1–Cl3	86.32(6)	93.57(2)
N1–Ti1–N2	71.49(8)	72.28(3)
N1–Ti1–N3	94.39(8)	96.54(4)

Ein weiteres Merkmal der Verbindungen ist wiederum ein *trans*-Effekt bei den dativen Ti–N-Bindungen zum 2,2'-Bipyridin-Liganden. Die dative Bindung, die *trans* zu einem Chloratom steht, ist signifikant kürzer (2.206(2) Å (**18a**), 2.2089(9) Å (**18c**)), als die Bindung die *trans* zum Amidoliganden steht (2.3248(8) Å (**18a**), 2.2632(9) Å (**18c**)). Dabei ist dieser Effekt beim Dicyclohexylamido-Derivat **18a** deutlich ausgeprägter, sodass ein Unterschied der Bindungslängen von etwa 0.12 Å zu erkennen ist. Wie es für diese Verbindungsklasse

typisch ist, werden erneut kurze intramolekulare Abstände zwischen dem Metallzentrum und Kohlenstoffatomen in β -Position detektiert. Die kurzen Abstände sind in Tabelle 3.10 aufgeführt und reihen sich gut in den Bereich der beobachteten kurzen Abstände bei den übrigen oktaedrisch koordinierten Komplexen ein (Ti \cdots C im Bereich von 2.798 Å bis 3.041 Å).

Tabelle 3.10 - Kurze intramolekulare Abstände in den Verbindungen **18a** und **18c**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	$\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ti, C}) - D$ [Å]
18a	Ti1 \cdots C11	2.806	0.894
18c	Ti1 \cdots C11	2.844	0.856

Zusammenfassend kann für die oktaedrisch koordinierten Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden festgehalten werden, dass stets eine meridionale Anordnung der Liganden beobachtet wird. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt charakteristische kurze Kontakte zwischen Metall und β -Kohlenstoffatomen und im $^1\text{H-NMR}$ werden teils starke Tieffeldverschiebung von Signalen, im Vergleich zu den korrespondierenden tetraedrischen Verbindungen, detektiert. Allerdings zeigen diese analytischen Daten keinen Hinweis auf tatsächliche β -agostische Wechselwirkungen oder eine C–H-Aktivierung in den untersuchten Verbindungen.

3.2.4 DPPE- und DMPE-Komplexe

Die literaturbekannte und umfassend untersuchte β -agostische Verbindung $\text{Cl}_3\text{TiEt}(\text{DMPE})$ (**2**) enthält einen phosphorhaltigen Chelatliganden.^[25,28,29] In Analogie zu diesem Komplex wurden Reaktionen von ähnlichen Liganden mit Mono(amido)-titantrichloriden untersucht. Dabei wurde zunächst das besser verfügbare und leicht handzuhabende Derivat 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) untersucht. Eine direkte Umsetzung mit den Mono(amido)titantrichloriden ($\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**), $\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}$ (**15b**), $\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2$ (**15a**), $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$ (**15c**), $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$ (**15d**)) nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften für die stickstoffhaltigen Liganden führte nicht zu den oktaedrisch koordinierten Verbindungen. Da auch Variationen der Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel keinen Erfolg hatten, wurde zunächst Titan(IV)chlorid in Toluol mit DPPE umgesetzt (Abbildung 3.24).

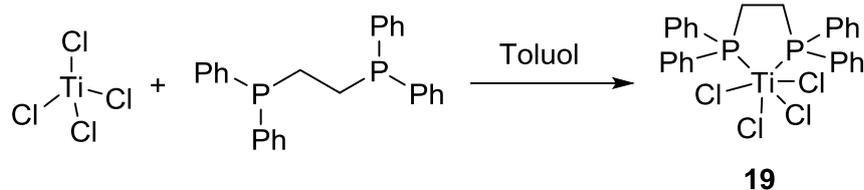


Abbildung 3.24 - Schematische Darstellung der Synthese von $\text{Cl}_4\text{Ti}(\text{DPPE})$ (**19**).

Sofort nach der Zugabe von Titan(IV)chlorid zu einer Toluol-Lösung von DPPE fällt das Produkt in quantitativer Ausbeute als leuchtend roter Feststoff aus, der sich durch schlechte Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch moderater Löslichkeit in Ethern und guter Löslichkeit in chlorierten Kohlenwasserstoffen auszeichnet. Aus einer gesättigten Toluol-Lösung von **19** konnten bei 0 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit zwei Molekülen Toluol pro Elementarzelle. Die ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 3.25 gezeigt.

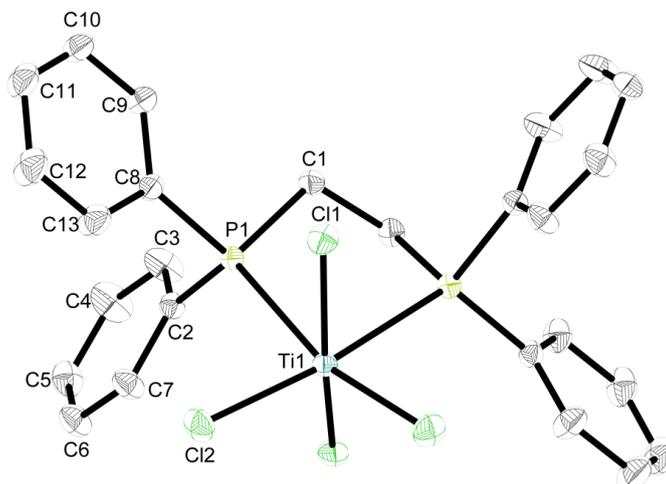


Abbildung 3.25 - Molekülstruktur von **19** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Cl1 2.2807(2), Ti1–Cl2 2.2634(3), Ti1–P1 2.6663(3), P1–C1 1.8282(8), P1–C2 1.8215(8), P1–C8 1.8231(8), Cl1–Ti1–Cl2 98.545(9), Cl1–Ti1–P1 78.128(8), Cl2–Ti1–P1 90.351(8), C1–P1–C2 106.38(4), C2–P1–C8 103.26(4).

Der Komplex ist leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert (die Winkel weichen bis zu 10° von den idealen Oktaederwinkeln ab), was auf den sterischen Anspruch der Phenylreste an den Phosphoratomen zurückzuführen ist. Ansonsten können in der Molekülstruktur keine Besonderheiten festgestellt werden. Die Titan–Chlor Bindungslängen (Ti1–Cl1 2.2807(2) Å, Ti1–Cl2 2.2634(3) Å) sind im erwarteten Bereich und im Einklang mit vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen.^[25,28,29,116] Die Ti–P-Bindung ist mit 2.6663(3) Å eindeutig eine dative Bindung.^[116]

Die weitere Umsetzung von Komplex **19** mit den Lithiumsalzen aller verwendeten sekundären Amine führt allerdings ebenfalls nicht zu den oktaedrisch koordinierten Amidotitankomplexen. Es kann lediglich die Ausgangsverbindung zurückgewonnen

werden. Es ist davon auszugehen, dass der große Raumbedarf des DPPE-Liganden dafür sorgt, dass kein weiterer sekundärer Amidoligand an das Titanzentrum binden kann. Daher wurde 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (DMPE) als phosphorhaltiger Chelatligand mit weniger sterischem Anspruch untersucht. Dieser Ligand ist, wie bereits erwähnt, in der β -agostischen Verbindung $\text{Cl}_3\text{TiCH}_2\text{CH}_3(\text{DMPE})$ (**2**) enthalten, allerdings weniger gut verfügbar als das phenylsubstituierte Derivat. Da in den Molekülstrukturen der tetraedrischen Komplexe der kürzeste intramolekulare Abstand bei $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) gefunden wurde, erfolgte eine Umsetzung dieser Verbindung mit DMPE. Eine Suspension von **14** in *n*-Hexan wurde mit der äquimolaren Menge DMPE versetzt (Abbildung 3.26). Direkt nach Zugabe fiel das Produkt (**20**) als rot-brauner Feststoff aus.

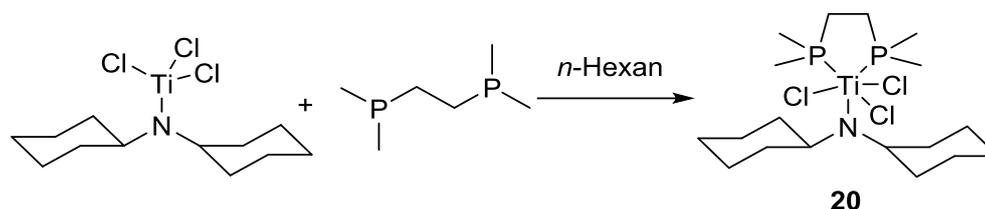


Abbildung 3.26 - Schematische Darstellung der Synthese von **20**.

Aus einer stark verdünnten Reaktionslösung (*n*-Hexan) konnten nach kurzer Zeit Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Komplex **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Der Komplex ist verzerrt oktaedrisch koordiniert (Winkel weichen etwa 10° von den idealen Oktaederwinkeln ab) und die Liganden liegen in einer meridionalen Anordnung vor. In Analogie zu übrigen Amidotitankomplexen ist die Ti–N-Bindung mit $1.9001(10)$ Å, im Vergleich zu einer Einfachbindung, deutlich verkürzt und das Amin-Stickstoffatom ist trigonal planar umgeben (Winkelsumme: 359.9°).^[28,119] Die einzelnen Winkel weichen jedoch signifikant von 120° ab. Diese Abweichung zeigt sich deutlich bei dem Winkel Ti1–N1–C13 mit $107.57(7)^\circ$. Im Unterschied zu dem sehr ähnlichen TMEDA-Komplex **16a** ist bei den dativen Titan–Phosphor-Bindungen kein trans-Effekt zu beobachten, denn beide Bindungen sind von ähnlicher Länge (Ti1–P1 $2.6836(4)$ Å, Ti1–P2 $2.6500(4)$ Å). Die Molekülstruktur zeigt wiederum einen kurzen intramolekularen Kontakt. Der $\text{Ti1}\cdots\text{C13}$ Abstand ist mit 2.745 Å um 0.955 Å kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Titan und Kohlenstoff. Damit ist dieser Kontakt der kürzeste, der bei den oktaedrisch koordinierten Titankomplexen beobachtet wird und liegt in einem Bereich, der mit den tetraedrischen Verbindungen vergleichbar ist.

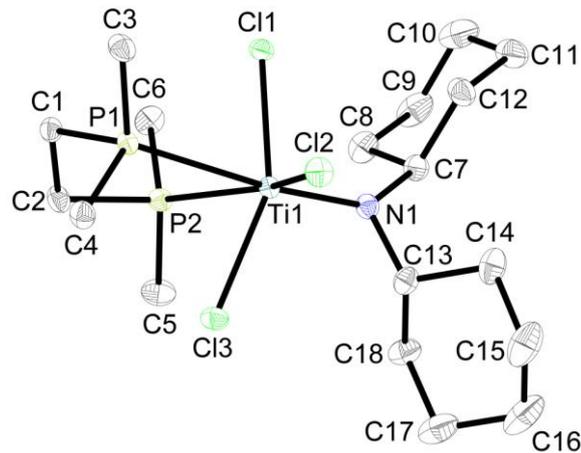


Abbildung 3.27 - Molekülstruktur von **20** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Cl1 2.3442(4), Ti1–Cl2 2.3343(3), Ti1–Cl3 2.3616(3), Ti1–N1 1.9001(10), Ti1–P1 2.6836(4), Ti1–P2 2.6500(4), N1–C7 1.4819(15), N1–C13 1.4894(17), N1–Ti1–P1 172.07(3), N1–Ti1–P2 100.17(3), N1–Ti1–Cl1 94.42(3), N1–Ti1–Cl2 101.63(3), N1–Ti1–Cl3 103.68(3), C7–N1–C13 113.35(10), C7–N1–Ti1 139.02(9), C13–N1–Ti1 107.57(7).

Neben zu der Einkristallstrukturanalyse wurde Komplex **20** auch NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden für die einwandfreie Zuordnung der Signale zusätzlich zweidimensionale ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimente durchgeführt. In Abbildung 3.28 ist das ^1H -NMR Spektrum von **20** dargestellt.

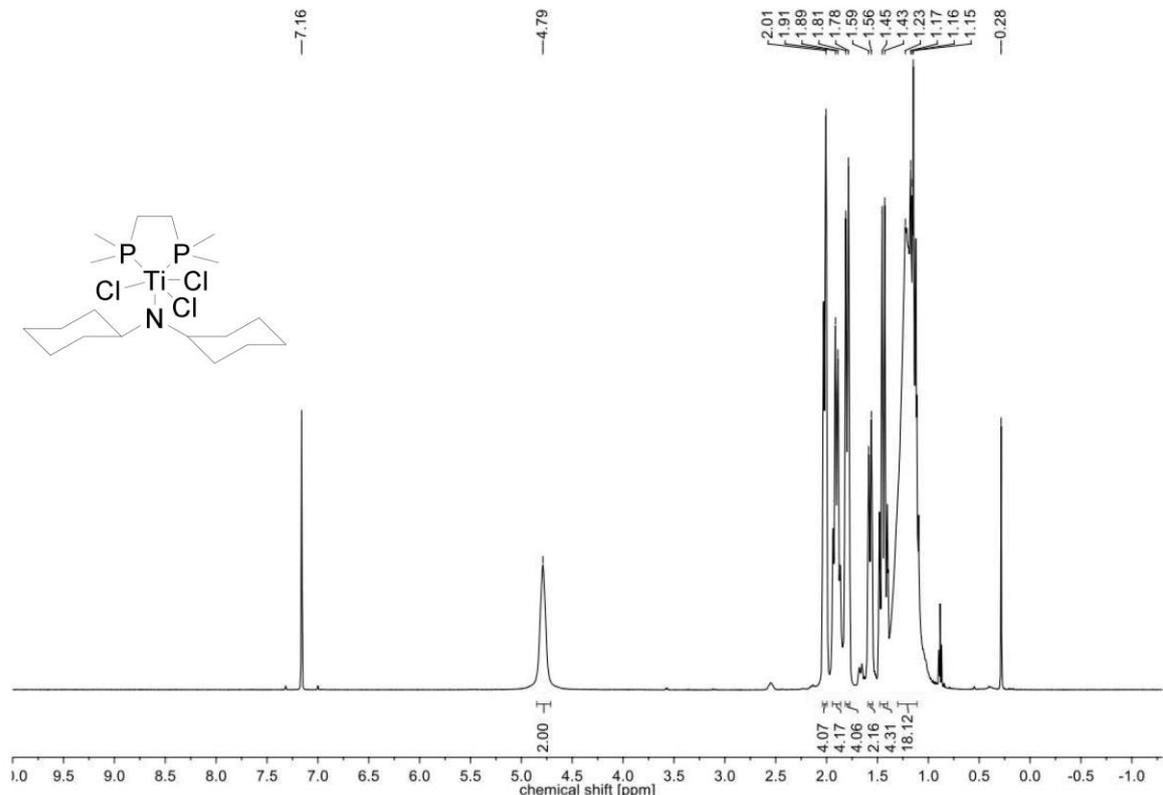


Abbildung 3.28 - ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von **20** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Im Hochfeld des Spektrums sind die Signale der Cyclohexylprotonen zu erkennen, diese überlagern die Signale der CH_3 - und CH_2 -Gruppen des DMPE-Liganden, welche jedoch

durch die Korrelationsexperimente identifiziert und zugeordnet werden können. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.79 ppm wird das Signal der Protonen in 1-Position der Cyclohexylreste detektiert. Dieses Signal ist wiederum, im Vergleich zur Ausgangsverbindung (3.53 ppm), deutlich in das tiefe Feld verschoben. Im ^{31}P -NMR Spektrum der Verbindung sind zwei Singulets bei einer Verschiebung von 13.6 ppm und 10.8 ppm zu erkennen, die den beiden Haftatomen des Liganden zugeordnet werden können. Der kurze intramolekulare Abstand zwischen dem Titanzentrum und einem β -Kohlenstoffatom sowie die signifikante Verschiebung im Protonenspektrum werden als Indizien für eine mögliche agostische Wechselwirkung zu einer β -C–H-Bindung gewertet. Da die Effekte einer solchen Wechselwirkung bei literaturbekannten Verbindungen im NMR erst bei niedrigen Temperaturen gezeigt werden können, wurden von Verbindung **20** Tieftemperatur-NMR-Messungen durchgeführt. Die Spektren von vier ausgewählten Temperaturen sind in Abbildung 3.29 dargestellt.

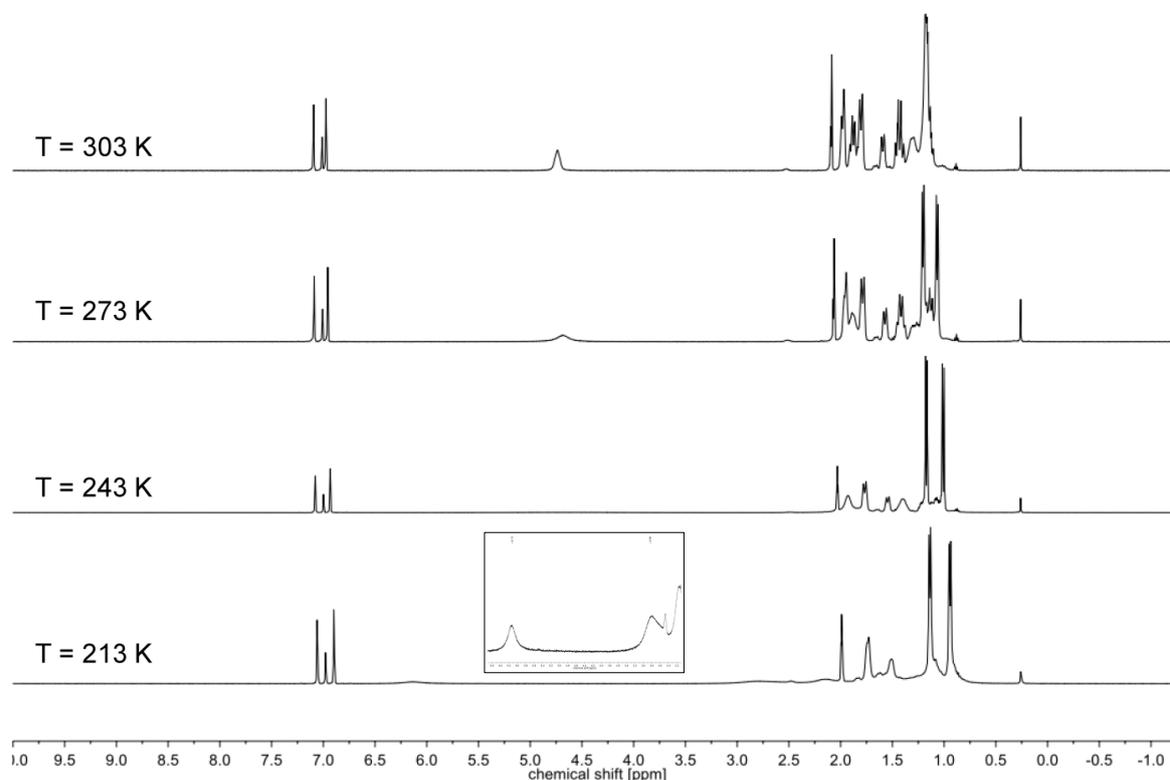


Abbildung 3.29 - Tieftemperatur- ^1H -NMR-Messungen von Komplex **20** (500 MHz, ToI-d_8) (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Bei 303 K ist zu erkennen, dass die Protonen in 1-Position der Cyclohexylreste ein breites Singulett bei 4.74 ppm geben, es liegt also chemische Äquivalenz beider 1-Positionen vor. Beim weiteren Abkühlen auf 273 K wird dieses Signal deutlich breiter, bis es bei einer Temperatur von 243 K nicht mehr detektierbar ist. Durch Abkühlen auf 213 K sind bei starker Vergrößerung des Spektrums zwei neue sehr breite Singulets bei chemischen Verschiebungen von 6.12 ppm und 2.84 ppm zu erkennen. Es kann keine Aussage darüber

getroffen werden, ob die Rotation um die Titan–Stickstoff-Bindung soweit verlangsamt wurde, dass die chemische Äquivalenz der Protonen in 1-Position aufgehoben wird, da eine Wechselwirkung zwischen dem Titanzentrum und der C–H-Bindung vorliegt: Eine weitere Erklärung für das Aufspalten des Signals ist die Aufhebung des Konformationswechsels der Cyclohexylreste bei der Messtemperatur.^[120,121]

Charakteristisch für eine β -agostische Wechselwirkung ist eine starke Hochfeldverschiebung des Protons der entsprechenden C–H-Bindung. Eine solche starke Verschiebung ist bei Komplex **20** nicht zu beobachten. Eine Messung bei noch tieferen Temperaturen war apparativ nicht möglich, daher kann keine eindeutige Aussage über das Vorhandensein von β -agostischen Wechselwirkungen in **20** getroffen werden. Für die oktaedrisch koordinierten Komplexe mit phosphorhaltigen Chelatliganden kann festgehalten werden, dass sich DPPE wegen seines hohen sterischen Anspruchs nicht eignet, um oktaedrische Mono(amido)titan Komplexe zu synthetisieren. Im Gegensatz dazu zeigt die Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2(\text{DMPE})$ einen sehr kurzen intramolekularen Abstand zwischen Titan und einem β -ständigen Kohlenstoffatom, der zu den kürzesten in dieser Arbeit beobachteten Abständen zählt. Tieftemperatur NMR-Experimente liefern jedoch keinen eindeutigen Beweis für eine β -agostische Wechselwirkung.

3.3 Bis(amido)- und Tris(amido)titan Komplexe

Wie bereits erwähnt stellen, die in Kapitel 3.1 beschriebenen, Mono(amido)titantrichloride interessante Ausgangsverbindungen für weitere Derivatisierungen dar. Neben dem Wechsel der Koordinationssphäre durch Lewis-Basen und Chelatliganden, können durch weitere Reaktionen mit Lithiumsalzen von sekundären Aminen verschiedene Bis(amido)- und Tris(amido)titan Komplexe erhalten werden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Folgechemie von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**), zunächst wird jedoch auf die Derivatisierung der Verbindungen **15d** ($\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$) und **15b** ($\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}$) eingegangen.

3.3.1 Derivatisierung von $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$

Die Molekülstruktur des Mono(amido)titantrichlorids $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$ (**15d**) zeigt eine ungewöhnlich Koordination des Amidoliganden an das Metallzentrum, da sich eine zusätzliche dative Bindung von dem Stickstoffatom im Pyridinylrest zu dem Metallzentrum ausbildet. Wegen des geringen sterischen Anspruchs des Liganden liegt **15d** im Festkörper als Dimer vor. Diese beiden Aspekte sorgen dafür, dass ein vergleichsweise großer Abstand zwischen Titan und β -Kohlenstoffatom gefunden wird. Dennoch ist dieser Abstand

signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Titan und Kohlenstoff. Daher wurde untersucht, inwiefern sich die Struktur der Verbindung ändert, wenn weitere Methyl(pyridin-2-yl)amidoliganden eingeführt werden.

Die Reaktion $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$ (**15d**) mit einem oder zwei Äquivalenten Lithiummethyl(pyridin-2-yl)amid in *n*-Hexan führt zu den entsprechenden Bis(amido)- (**21**) und Tris(amido)titanokomplexen (**22**) (Abbildung 3.30).

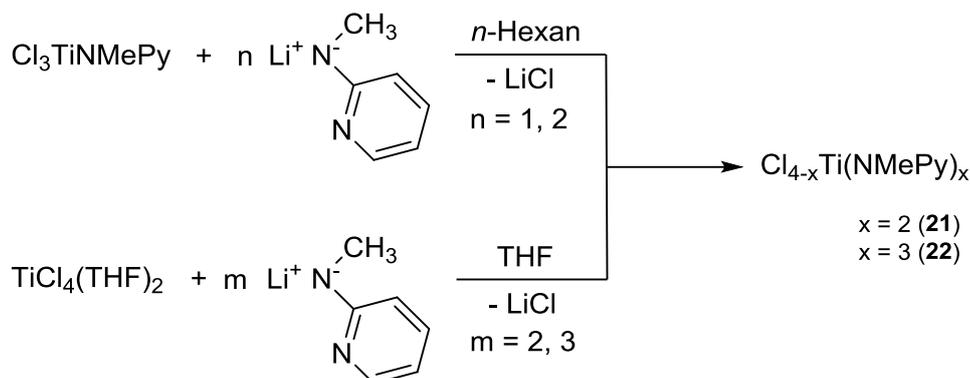


Abbildung 3.30 - Schematische Darstellung der Synthese von **21** und **22**.

Durch die Umsetzung von $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ mit zwei bzw. drei Äquivalenten LiNMePy in THF konnten nach weiterer Aufarbeitung die Komplexe **21** und **22** in verbesserten Ausbeuten erhalten werden. Weiterhin war es möglich aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle von **21** für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Die ORTEP-Darstellung des Komplexes ist in Abbildung 3.31 gezeigt. Die Molekülstruktur von **22** wurde bereits 1996 von Kempe bestimmt.^[122] Zum besseren Vergleich der Verbindungen ist diese in Abbildung 3.32 noch einmal abgebildet.

Wie in den Festkörperstrukturen zu erkennen ist, haben sich wiederum dative Bindungen zwischen den Donoratomen des Arylrestes und dem Metallzentrum ausgebildet. Damit ergibt sich für **21** eine oktaedrische Koordinationssphäre des Komplexes. Aufgrund dieser zusätzlichen dativen Bindungen besitzt Verbindung **22** eine ungewöhnliche siebenfache Koordination. Die Koordinationsgeometrie kann am besten als eine pentagonale Bipyramide beschrieben werden, bei der die Stickstoffatome N1, N2, N4, N5 und N6 die zentrale Ebene bilden und das Chloratom Cl1 und das Stickstoffatom N3 nahezu senkrecht zu dieser Ebene stehen.^[122] In Tabelle 3.11 sind vergleichend einige ausgewählte Bindungslängen des Mono-, Bis- und Tris(amido)komplexes dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Bindungen zu den Amido-Stickstoffatomen mit zunehmender Anzahl der Liganden länger werden. Während die Bindungslänge bei **15d** mit $1.9180(16)\text{ \AA}$ signifikant kürzer als eine Ti–N-Einfachbindung ist, liegen diese bei **21** mit $1.9553(6)\text{ \AA}$ und $1.9681(6)\text{ \AA}$ bereits im erwarteten Bereich für Einfachbindungen.^[115,116] Bei dem Tris(amido)komplex sind die Bindungslängen mit $2.004(2)\text{ \AA}$ bis $2.012(2)\text{ \AA}$ bereits leicht über der erwarteten Ti–N-Einfachbindungslänge von 1.96 \AA bis 1.97 \AA .^[115,116,122] Die Amido-Stickstoffatome sind in

den Komplexen **21** und **22** annähernd trigonal planar koordiniert. Die Summe aller Winkel beträgt bei **21** 359.8° (N1) bzw. 358.5° (N2) und bei **22** 357.5° (N1), 360° (N2) bzw. 355.2° (N3). Somit liegt sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome vor und die Bindungen können einen Doppelbindungscharakter aufweisen.

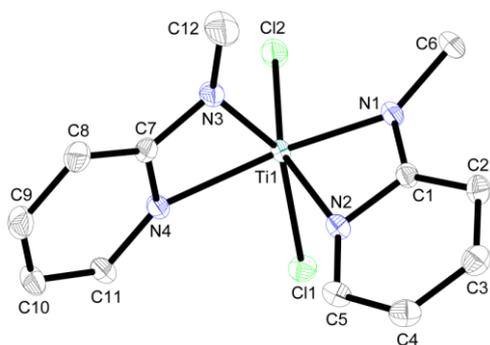


Abbildung 3.31 - Molekülstruktur von **21** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9553(6), Ti1–N2 2.1964(6), Ti1–N3 1.9681(6), Ti1–N4 2.1677(6), Ti1–Cl1 2.3567(2), Ti1–Cl2 2.2748(2), N1–C1 1.3717(9), N1–C6 1.4489(9), N3–C7 1.3625(9), N3–C12 1.4446(10), N1–Ti1–N2 63.81(2), N1–Ti1–N3 97.71(3), N1–Ti1–N4 149.20(3), N1–Ti1–Cl1 107.186(19), N1–Ti1–Cl2 94.000(19), C6–N1–Ti1 99.27(4), C6–N1–C1 120.36(6), C12–N3–Ti1 138.57(6), C12–N3–C7 121.29(7).

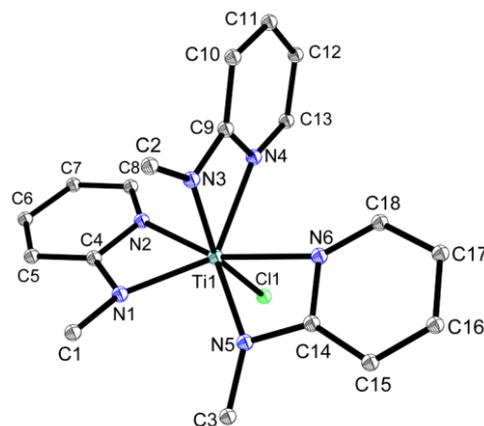


Abbildung 3.32 - Molekülstruktur von **22** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide).^[122] Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 2.012(2), Ti1–N2 2.183(2), Ti1–N3 2.010(2), Ti1–N4 2.2191(2), Ti1–N5 2.004(2), Ti1–N6 2.204(2), Ti1–Cl1 2.3492(7), N1–Ti1–N2 61.65(10), N1–Ti1–N3 90.56(10), N1–Ti1–N4 132.30(9), N1–Ti1–N5 85.67(10), N1–Ti1–N6 142.99(9), N1–Ti–Cl 109.58(7).

Tabelle 3.11 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] der Methyl(pyridin-2-yl)amido -Komplexe **15d**, **21** und **22**.

	15d	21	22 ^[122]
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P-1$
Ti1–N1	2.1694(16)	1.9553(6)	2.012(2)
Ti1–N2	1.9180(16)	2.1964(6)	2.183(2)
Ti1–N3	-	1.9681(6)	2.010(2)
Ti1–N4	-	2.1677(6)	2.2191(2)
Ti1–N5	-	-	2.004(2)
Ti1–N6	-	-	2.204(2)
Ti1–Cl1	2.2830(6)	2.3567(2)	2.3492(7)
Ti1–Cl2	2.4783(6)	2.2748(2)	-
Ti1–Cl3	2.2363(6)	-	-

Der Effekt der Bindungsaufweitung kann mit der zunehmenden Elektronendichte am Titanzentrum durch die große Anzahl zusätzlicher Donoratome erklärt werden, sodass sich keine attraktiven $N(p_\pi)$ – $Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkungen ausbilden. Ein weiterer Grund kann die

veränderte Koordinationsgeometrie der Komplexe sein, wodurch kein Orbital-Überlapp möglich ist.^[117,123]

Tabelle 3.12 - Kurze intramolekulare Abstände in den Verbindungen **15d**, **21** und **22**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	$\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ti, C}) - D$ [Å]
15d	Ti1...C6	3.163	0.537
21	Ti1...C6	3.205	0.495
	Ti1...C12	3.197	0.503
22 ^[122]	Ti1...C1	3.243	0.457
	Ti1...C2	3.231	0.469
	Ti1...C3	3.216	0.484

Eine typische Eigenschaft in den Festkörperstrukturen der verschiedenen Titanamido-komplexe ist ein kurzer intramolekularer Abstand zwischen dem Metallzentrum und einem Kohlenstoffatom in β -Position. Bei den Komplexen mit Methyl(pyridin-2-yl)amidoliganden besitzt nur die Methylgruppe in β -Position Wasserstoffatome, daher können nur dort Wechselwirkungen zwischen Metall und β -C–H-Bindungen auftreten. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **15d**, **21** und **22** zeigen erwartungsgemäß Abstände, die kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von Titan und Kohlenstoff (Tabelle 3.12). Allerdings sind diese Kontakte mit einem Abstand von 3.163 Å bis 3.243 Å deutlich länger als in den übrigen untersuchten Komplexen.^[33] Durch die Koordination des Stickstoffatoms im Ring an das Titanzentrum wird die Methylgruppe maximal weit vom Metall entfernt und wegen der chelatisierenden Koordination ist dieser Ligand sehr starr gebunden, sodass keine weitere Annäherung der Methylgruppe zu dem Titanzentrum möglich ist.

Eine Aktivierung einer β -C–H-Bindung ist aufgrund der Bindungssituation wenig wahrscheinlich, daher wurde der Tris(amido)komplex **22** reduziert, um eine Folgereaktion zu erzwingen. Die so erhaltene Titan(III)-Verbindung kann sich durch eine C–H-Aktivierungsreaktion stabilisieren. Komplex **22** wurde in THF mit einem halben Äquivalent Magnesium umgesetzt. Nach einem Tag war das Magnesium verbraucht und die Reaktionslösung hatte sich tiefrot gefärbt. Nach Aufarbeitung konnte eine dunkelviolette paramagnetische Substanz erhalten werden. Aus einer gesättigten THF Lösung konnten bei -30 °C Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die ORTEP-Darstellung von Komplex **23** ist in Abbildung 3.34 gezeigt. Die Molekülstruktur zeigt, dass durch die Reduktion ein dimerer Komplex gebildet wurde, der über je einem Methyl(pyridin-2-yl)amidoliganden verbrückt ist. Die reduzierte Spezies hat sich demnach

durch Dimerisierung und nicht durch Aktivierung einer C–H-Bindung, stabilisiert. Ein Schema der Reaktion, die stattgefunden hat, ist in Abbildung 3.33 dargestellt.

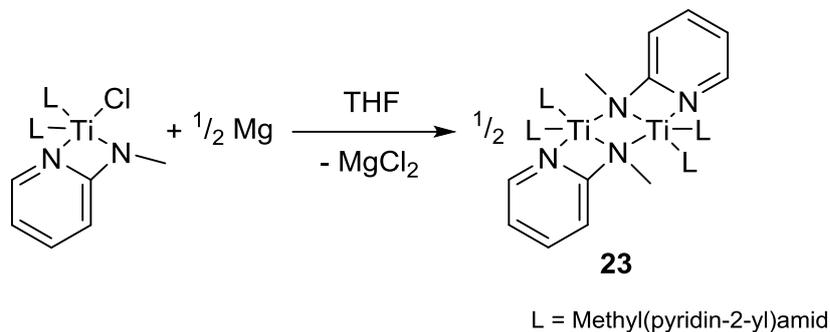


Abbildung 3.33 - Schematische Darstellung der Synthese von **23**.

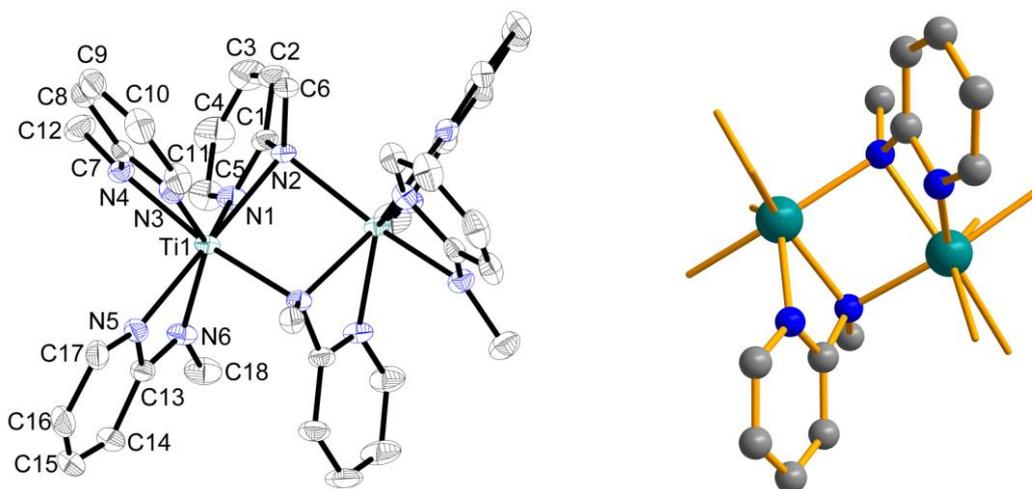


Abbildung 3.34 - **Links**: Molekülstruktur von **23** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 2.2001(14), Ti1–N2 2.2175(14), Ti1–N3 2.2764(15), Ti1–N4 2.1002(15), Ti1–N5 2.2484(15), Ti1–N6 2.0909(14), N2–C1 1.385(2), N2–C6 1.472(2), N4–C7 1.325(2), N4–C12 1.450(2), N6–C13 1.342(2), N6–C18 1.451(2), N1–Ti1–N2 61.01(5), N1–Ti1–N3 130.30(6), N1–Ti1–N4 82.79(6), N1–Ti1–N5 138.40(6), N1–Ti1–N6 82.06(6), C6–N2–C1 113.53(13), C6–N2–Ti1 128.74(11), C12–N4–C7 118.24(16), C12–N4–Ti1 140.99(13), C18–N6–C13 117.98(15), C18–N6–Ti1 142.07(13). **Rechts**: Vergrößerung des verbrückenden Strukturmotivs (zur besseren Übersichtlichkeit sind die übrigen Liganden am Titan nicht abgebildet).

Beide Titanzentren sind siebenfach koordiniert. Die Koordinationsgeometrie kann am besten durch eine verzerrte pentagonale Bipyramide beschrieben werden. Dabei stellen die Stickstoffatome N1, N2, N3, N5 und N6 die zentrale Ebene dar und die Bindungen Ti1–N4 und Ti1–N2# stehen annähernd senkrecht zu dieser Ebene. Aufgrund der Starrheit des Ligandensystems weicht die tatsächliche Lage der Atome stark von der idealen Geometrie ab. Die Stickstoffatome der zentralen Ebene weichen bis zu 0.5 Å von dieser ab. Die Bindung Ti1–N4 steht in einem Winkel von 71.8° und die Bindung Ti1–N2# in einem Winkel von 81.9° zu der Ebene. Damit weichen auch diese stark von der idealen Geometrie mit einem 90° Winkel ab. Als Brückenliganden fungiert je ein Methyl(pyridin-2-yl)amidoligand, der zu einem Titanzentrum eine kovalente Bindung und zum anderen Metallatom eine

dative Bindung ausbildet. In Abbildung 3.34 ist rechts das verbrückende Strukturmotiv noch einmal übersichtlicher dargestellt.

Die Bindungslängen zu den Amido-Stickstoffatomen der terminalen Liganden (Ti1–N4 2.1002(15) Å, Ti1–N6 2.0909(14) Å) sind im direkten Vergleich nahezu identisch, aber wie bereits erwähnt im Vergleich zu einer erwarteten Ti–N-Einfachbindung signifikant verlängert.^[115,116,124] Mögliche Erklärungen dafür wurden bereits bei der Diskussion der monomeren Verbindungen **21** und **22** genannt. Die dativen Bindungen der terminalen Liganden zu den Titanatomen (Ti1–N3 2.2764 Å, Ti1–N5 2.2484 Å) zeigen keine Besonderheiten und sind vergleichbar mit literaturbekannten Verbindungen.^[122,125,126] Im Gegensatz dazu sind bei den verbrückenden Liganden die dativen Bindungen zum Donoratom im Arylliganden (Ti–N1) mit einer Länge von 2.2001(14) Å sogar kürzer als die Bindung zum verbrückenden Amido-Stickstoffatom. Bei den verbrückenden Bindungen (Ti1–N2 2.2175(14) Å, Ti1–N2# 2.2102(14) Å) kann im Rahmen der Standardfehler keine Aussage darüber getroffen werden, bei welcher Bindung es sich um eine kovalente bzw. um eine dative Bindung handelt. Es liegt kein signifikanter Unterschied in den Bindungslängen vor.

Es kann also festgehalten werden, dass sich Methyl(pyridin-2-yl)amido-Titankomplexe wenig für die Untersuchung von C–H-Aktivierungsreaktionen in β -Position eignen, da durch die ungewöhnliche Koordination des Liganden ein starres System entsteht, bei dem die Methylgruppe maximal weit vom Metallzentrum entfernt ist. Dennoch kann durch die Reduktion des Tris(amido)komplexes **22** die ungewöhnliche dimere Verbindung **23** erhalten werden, bei der beide Titanzentren über je einen Methyl(pyridin-2-yl)-amidoliganden verbrückt und verzerrt pentagonal bipyramidal koordiniert sind.

3.3.2 Derivatisierung von Cl₃TiNMeCy

Die Festkörperstruktur von *N*-Methylcyclohexylamidotitantrichlorid (**15b**) zeigt die typischen kurzen intramolekularen Abstände, die ein Indiz für eine mögliche C–H-Aktivierung in β -Position sind (siehe Kapitel 3.1). Wegen der unsymmetrischen Substitution am Liganden kann untersucht werden, ob es Unterschiede zwischen der eher flexiblen Methylgruppe und dem Kohlenstoffatom in 1-Position des Cyclohexylrestes gibt. Da das Mono(amido)titantrichlorid (**15b**) im Festkörper als Dimer vorliegt, sollte der Komplex durch weitere Substitution mit sekundären Aminen monomerisiert werden. Neben dem hohen sterischen Anspruch besitzt Bis(trimethyl)silylamin keine β -ständigen C–H-Bindungen, sodass Konkurrenzreaktionen auszuschließen sind. Die Reaktion von **15b**

mit zwei Äquivalenten Natriumbis(trimethyl)silylamid in *n*-Hexan führt in hohen Ausbeuten zu dem Tris(amido)titanokomplex $\text{ClTi}(\text{NMeCy})(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ (**24**) (Abbildung 3.35).

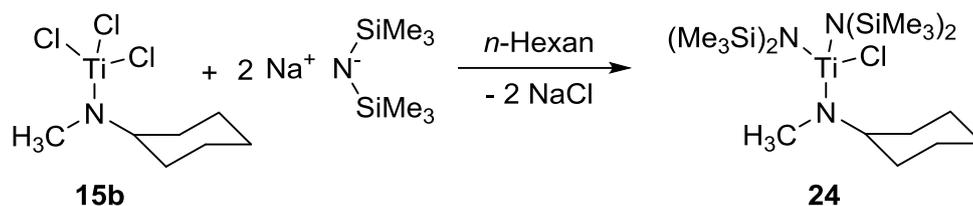


Abbildung 3.35 - Schematische Darstellung der Synthese von **24**.

Aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung konnten bei 0 °C Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Komplex **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in Form von gelben Blöcken. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.36 dargestellt.

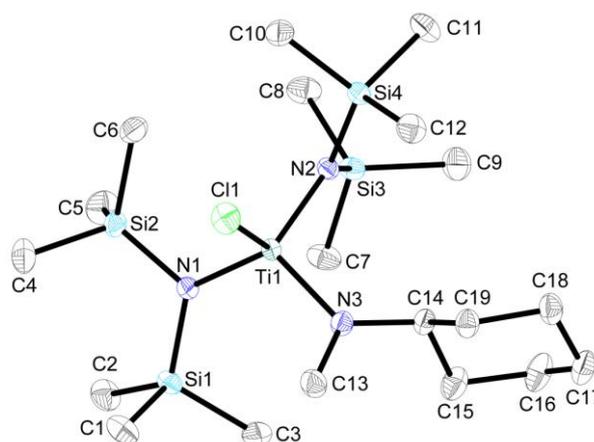


Abbildung 3.36 - Molekülstruktur von **24** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9441(8), Ti1–N2 1.9182(8), Ti–N3 1.8728(8), Ti1–Cl1 2.2718(3), N3–C13 1.4684(13), N3–C14 1.4761(12), N1–Ti1–N2 117.52(4), N1–Ti1–N3 112.56(4), N1–Ti1–Cl1 107.61(3), C13–N3–C14 115.02(7), C13–N3–Ti1 114.85(6).

Die Titan–Stickstoff-Bindungen zu den Bis(trimethyl)silylamidoliganden sind mit 1.9441(8) Å (Ti1–N1) und 1.9182(8) Å (Ti1–N2) kürzer als eine Titan–Stickstoff-Einfachbindung.^[115-117] Allerdings sind diese Bindungslängen im Bereich vergleichbarer literaturbekannter Verbindungen.^[118,127,128] Die Bindung Ti1–N3 zum *N*-Methylcyclohexylamidoliganden ist mit 1.8728(8) Å im Vergleich zu den anderen Titan–Stickstoff-Bindungen deutlich kürzer. Alle Stickstoffatome sind trigonal planar koordiniert (Winkelsumme: N1: 359.1°, N2: 360°, N3 358.7°), somit liegt eine sp^2 -Hybridisierung vor. Daher kann der Doppelbindungscharakter bei allen Ti–N-Bindungen gleichermaßen durch attraktive $\text{N}(\text{p}_\pi)\text{--Ti}(\text{d}_\pi)$ -Wechselwirkungen erhöht werden.^[13] Die kürzere Ti–N-Bindung zum *N*-Methylcyclohexylamidoliganden kann mit dem geringeren sterischen Anspruch des sekundären Amins sowie der schlechteren π -Donorfähigkeit von Silylamiden erklärt werden. Bei der Untersuchung der kurzen intramolekularen Kontakte zeigt sich, dass der

Abstand Ti1...C13 zu der Methylgruppe mit 2.824 Å signifikant kürzer ist als der Abstand Ti1...C14 zu dem Kohlenstoffatom in 1-Position des Cyclohexylrestes (3.025 Å). Die höhere Flexibilität der Methylgruppe scheint dafür zu sorgen, dass sich der Abstand zum Metallzentrum, im Vergleich zu dem starreren und sterisch anspruchsvolleren Cyclohexylringsystem, minimiert.

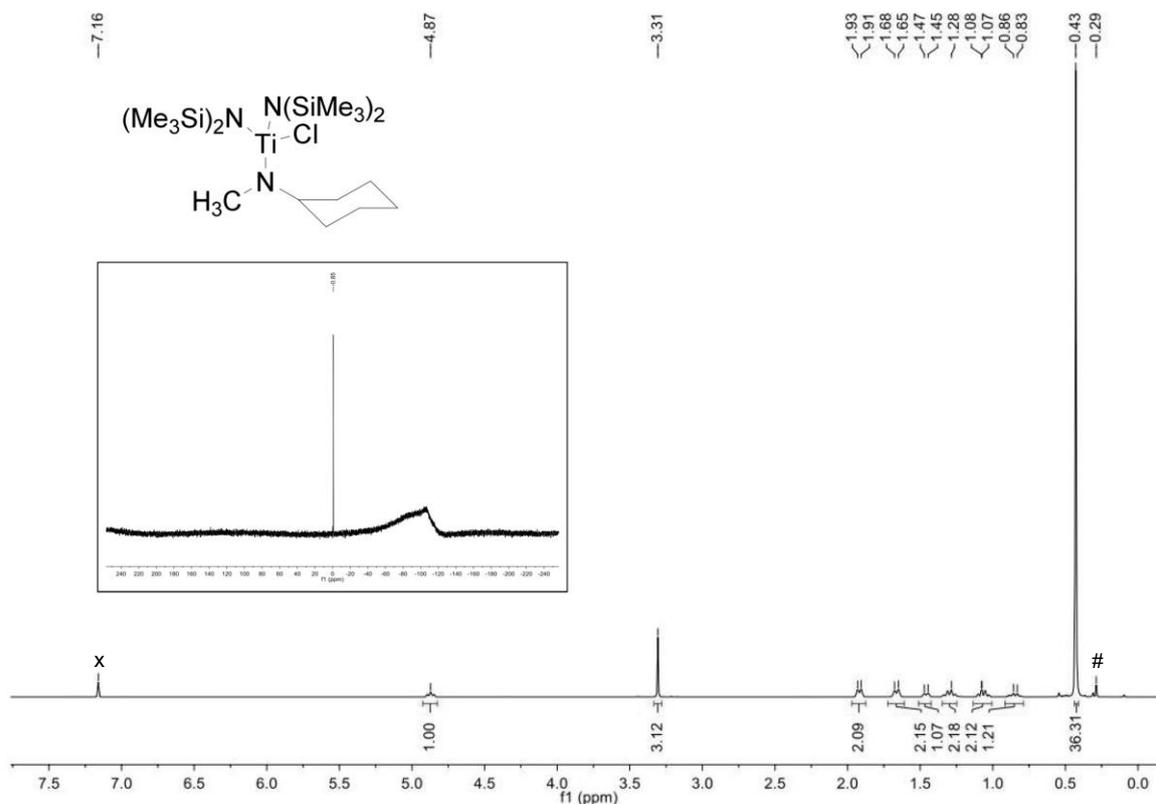


Abbildung 3.37 - ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [klein: ^{29}Si -inverse-gated-NMR Spektrum (99 MHz, C_6D_6 , 300 K)] von **24** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Neben den röntgenographischen Untersuchungen wurde **24** vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte dabei teilweise über ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimente. Das ^1H -NMR Spektrum bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 (Abbildung 3.37) ist deutlich von dem Singulett im Hochfeld der Trimethylsilyl-Gruppen überlagert. Dieses Signal hat ein Integral von 36, das heißt, die vier TMS-Gruppen sind chemisch äquivalent. Dies wird durch das ^{29}Si -NMR Spektrum bestätigt, da nur ein Signal für Silicium detektiert wird. Des Weiteren sind im Hochfeld des ^1H -NMR Spektrums die CH_2 -Signale des Cyclohexylrestes zu erkennen und bei einer chemischen Verschiebung von 3.31 ppm wird das Singulett der Methylgruppe des Amins detektiert. Im Vergleich zu dem Mono(amido)titantrichlorid **15b** (3.10 ppm) stellt dies eine leichte Tieffeldverschiebung dar. Das Signal des Protons in 1-Position (4.87 ppm) ist ebenfalls leicht in das tiefe Feld verschoben (4.43 ppm bei **15b**). Zusätzlich wurden Tieftemperatur NMR-Experimente durchgeführt, da die Molekülstruktur Hinweise auf mögliche attraktive

Wechselwirkungen zwischen Titan und β -C–H-Bindungen lieferte. Bei tiefen Temperaturen sollte die Rotation um die N–C-Bindungen soweit verlangsamt werden, dass bei einer Interaktion zwischen dem Metall und einer C–H-Bindung das Singulett der Methylgruppe aufspaltet, da die Protonen bei einer Wechselwirkung nicht mehr chemisch äquivalent sind. Die Tieftemperaturmessung in ist Abbildung 3.38 dargestellt.

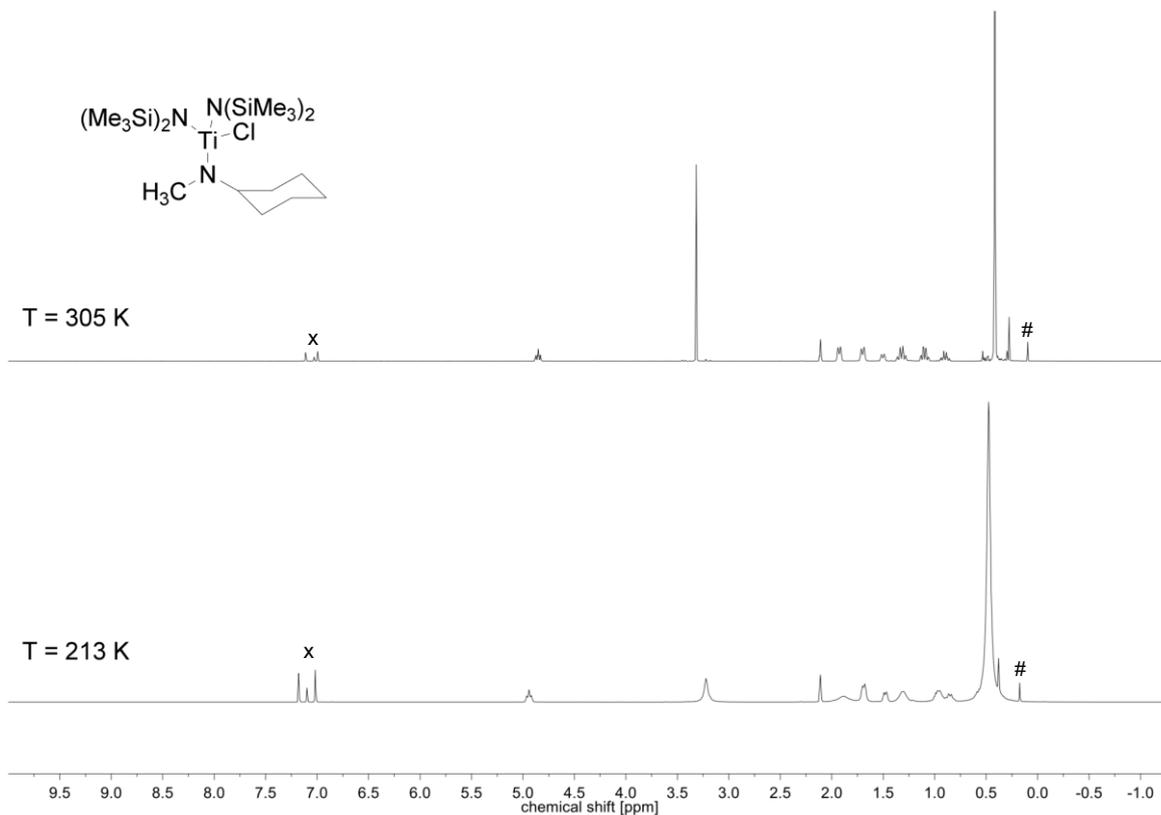


Abbildung 3.38 - Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Messung von Komplex **15b** (500 MHz, ToI-d_6) (#: Schliffett, x: Lösungsmittel).

Bei einer Temperatur von 213 K ist lediglich eine Verbreiterung der Signale, jedoch keine Aufspaltung zu erkennen. Mögliche Erklärungen sind zum einen die Tatsache, dass die Temperatur von 213 K nicht ausreicht, um die Rotation um die N–C-Bindungen soweit zu verlangsamen, dass ein Effekt erkennbar ist oder es gibt keine Interaktion zwischen dem Metall und einer C–H-Bindung, obwohl die kurzen Kontakte in der Molekülstruktur darauf hinweisen.

3.3.3 Derivatisierung von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$

Die Synthese von Bis- und Tris(amido)komplexen mit Dicyclohexylamidoliganden wurde im Arbeitskreis *Beckhaus* bereits von *Bekurdt's* durchgeführt.^[32] Der Tris(amido)komplex $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$ (**26**) wurde ebenfalls bereits 1997 von *Verkade* dargestellt und strukturell charakterisiert, allerdings gelang es im Verlauf dieser Arbeit eine verbesserte Einkristallstrukturanalyse anzufertigen.^[32-34] Sowohl bei dem Bis- als auch bei dem

Tris(dicyclohexylamido)titan-Komplexen (**25**, **26**) zeigt die Molekülstruktur die charakteristischen kurzen Abständen zu jeweils einem Kohlenstoffatom in 1-Position der Liganden. Um dieses Phänomen weiter zu untersuchen, wurden Tris(amido)komplexe mit verschiedenen sekundären Aminen als Liganden synthetisiert. Dazu wurde jeweils das Mono(amido)titantrichlorid $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) mit zwei Äquivalenten der Lithiumsalze von *N*-Methylcyclohexylamin, *N*-Methylanilin und 2-(Methyl)aminopyridin in *n*-Hexan umgesetzt. Nach der entsprechenden Aufarbeitung können alle Tris(amido)titan Komplexe in hohen Ausbeuten erhalten werden (Abbildung 3.39).

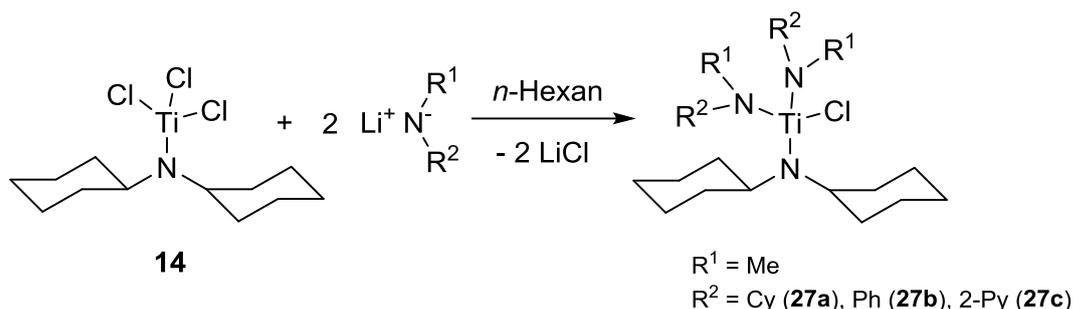


Abbildung 3.39 - Schematische Darstellung der Synthese der Tris(amido)titan Komplexe **27a**, **27b** und **27c**.

Die drei synthetisierten Komplexe konnten umfassend NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte dabei zum Teil mit Hilfe von ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimenten. Eine Übersicht der ^1H -NMR Spektren ist in Abbildung 3.40 gezeigt. Im Spektrum von **27a** ist zu erkennen, dass im Hochfeld die Signale der CH_2 -Gruppen der Cyclohexylringe überlagern. Die beiden *N*-Methyl-cyclohexylamidoliganden sind chemisch äquivalent, sodass bei einer chemischen Verschiebung von 3.27 ppm nur ein Singulett für die Methylgruppen detektiert wird. Das Signal bei 3.51 ppm kann mittels ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimenten eindeutig den Protonen in 1-Position des Dicyclohexylamidoliganden zugeordnet werden. Das bedeutet, die Signale der Protonen in 1-Position der *N*-Methylcyclohexylamidoliganden können dem Multiplett bei 4.31 ppm zugeordnet werden und sind somit signifikant in das tiefere Feld verschoben. Das ^1H -NMR Spektrum von **27b** zeigt wiederum im Bereich von 1.87 ppm bis 0.90 ppm die Signale der CH_2 -Gruppen der Cyclohexylreste. Es wird nur ein Singulett für die Methylgruppen der *N*-Methylanilidoliganden detektiert, diese Liganden sind demnach chemisch äquivalent. Das Signal der Protonen in 1-Position der Cyclohexylreste wird von dem Singulett der Methylgruppen überlagert, da es ebenfalls eine chemische Verschiebung von 3.52 ppm hat. Des Weiteren sind im tieferen Feld die Signale der Phenylliganden zu erkennen.

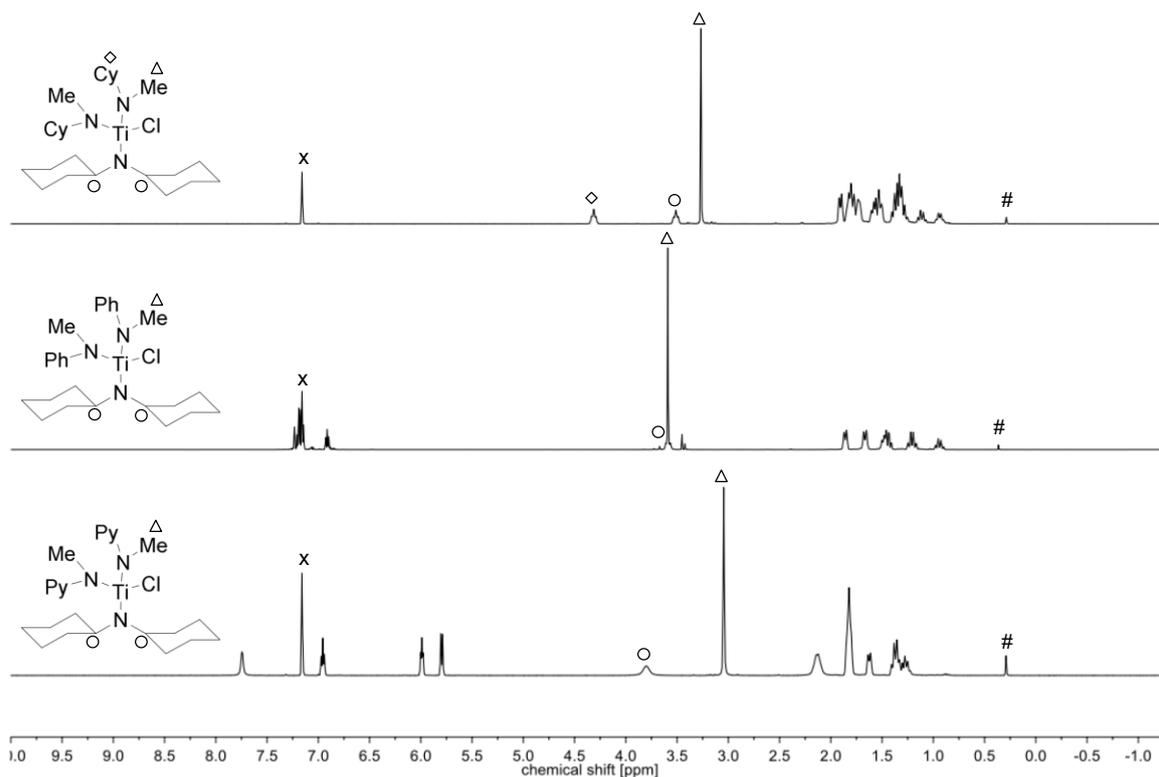


Abbildung 3.40 - ¹H-NMR Spektren (500 MHz, C₆D₆, 300 K) von **27a**, **27b** und **27c**(#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Das ¹H-NMR Spektrum von **27c** zeigt große Ähnlichkeiten zu den Spektren, der zuvor diskutierten Komplexe **27a** und **27b**. Im Hochfeld sind die Signale der CH₂-Gruppen der Cyclohexylreste zu erkennen. Das Signal der Methylgruppen hat eine chemische Verschiebung von 3.04 ppm und die Protonen in 1-Position der Cyclohexylgruppen können bei 3.80 ppm detektiert werden. Charakteristisch ist die Aufspaltung der Signale der 2-Pyridyl-Liganden. Dabei zeigt das Signal des Protons in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom im Ring die größte Tieffeldverschiebung und wird bei 7.74 ppm beobachtet. Zusätzlich zu den ausführlichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen, konnten von den Komplexen **27a** und **27b** Einkristallstrukturanalysen angefertigt werden. Geeignete Einkristalle konnten dabei von beiden Tris(amido)titankomplexen aus gesättigten *n*-Hexan Lösungen bei -30 °C erhalten werden. Wegen der großen strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen werden diese im Folgenden gemeinsam vergleichend diskutiert. Die ORTEP-Darstellungen der Komplexe sind in Abbildung 3.41 und Abbildung 3.42 gezeigt. In Tabelle 3.13 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Zum besseren Vergleich sind auch die Werte von Tris(dicyclohexylamido)titanchlorid (**26**) angegeben.^[33]

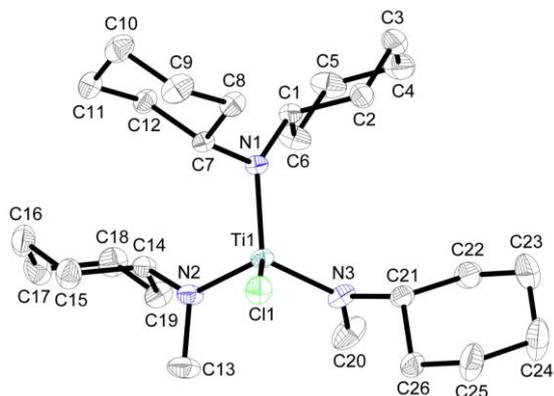


Abbildung 3.41 - Molekülstruktur von **27a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.8784(6), Ti1–N2 1.8829(7), Ti1–N3 1.8916(8), Ti1–Cl1 2.3167(2), N1–C1 1.4662(1), N1–C7 1.4766(10), N2–C13 1.4644(11), N2–C14 1.4656(10), N3–C20 1.4569(13), N3–C21 1.4766(12), N1–Ti1–N2 104.63(3), N1–Ti1–N3 112.06(3), N1–Ti1–Cl1 113.86(2), C1–N1–C7 117.77(6), C13–N2–C14 116.19(7), C20–N3–C21 115.06(7).

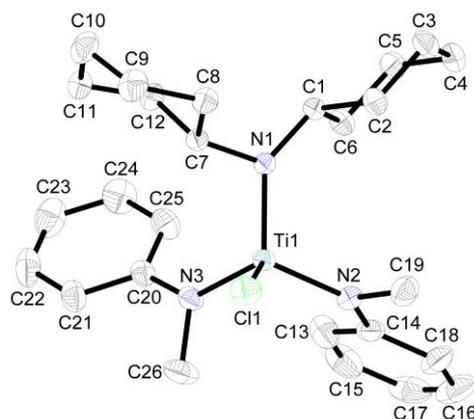


Abbildung 3.42 - Molekülstruktur von **27b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.8642(8), Ti1–N2 1.9149(9), Ti1–N3 1.9076(9), Ti1–Cl1 2.3014(3), N1–C1 1.4678(12), N1–C7 1.4815(13), N2–C13 1.4080(15), N2–C19 1.4669(16), N3–C20 1.4044(15), N3–C26 1.4709(16), N1–Ti1–N2 110.11(4), N1–Ti1–N3 110.10(4), N1–Ti1–Cl1 109.75(3), C1–N1–C7 116.65(8), C13–N2–C19 115.76(10), C20–N3–C26 115.76(9).

Tabelle 3.13 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Tris(amido)titanokomplexe **27a**, **27b** und **26**.

	27a	27b	26 ^[33]
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
Ti1–N1	1.8784(6)	1.8642(8)	1.8903(13)
Ti1–N2	1.8829(7)	1.9149(9)	1.8951(15)
Ti1–N3	1.8916(8)	1.9076(9)	1.9124(12)
Ti1–Cl1	2.3167(2)	2.3014(3)	2.3046(4)
N1–Ti1–N2	104.63(3)	110.11(4)	111.38(5)
N1–Ti1–N3	112.06(3)	110.10(4)	109.20(6)
N1–Ti1–Cl1	113.86(2)	109.75(3)	107.93(4)
N2–Ti1–Cl1	112.87(2)	111.34(3)	109.56(4)

Es ist zu erkennen, dass die Titan–Stickstoff-Bindungen im Vergleich zu einer erwarteten Einfachbindung deutlich verkürzt sind.^[115–117] Für Komplex **27a** liegen sie in einem Bereich von 1.8786(6) Å bis 1.8916(8) Å und für Komplex **27b** von 1.8642(8) Å bis 1.9149(9) Å. Es fällt auf, dass dabei die kürzeste Bindungslänge jeweils bei der Bindung Ti1–N1 zum Dicyclohexylamidoliganden beobachtet wird. Diese Bindungen zum Dicyclohexylamidoliganden sind bei den unterschiedlich substituierten Tris(amido)-komplexen sogar kürzer als die Ti–N-Bindungen bei $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$ (**26**). Durch die

Arylsubstitution an den Amidoliganden bei **27b** wird die elektronische Situation des Amin-Stickstoffatoms so beeinflusst, dass die $N(p_\pi)$ - $Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkungen abgeschwächt werden. Daher sind die Bindungen leicht aufgeweitet. Das zentrale Titanatom ist jeweils tetraedrisch koordiniert. Trotz der sperrigen sekundären Amidoliganden ist die Koordinationsgeometrie nur leicht verzerrt. Bei der Verbindung **27a** weichen die Winkel maximal 5° vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Bei **27b** beträgt die maximale Abweichung nur 2° , die Phenylreste der *N*-Methylanilidoliganden haben einen deutlich geringen Raumbedarf als die Cyclohexylreste. Die Molekülstrukturen zeigen erneut die, für diese Verbindungsklasse typischen, kurzen intramolekularen Kontakte zwischen dem Metallatom und β -ständigen Kohlenstoffatomen. Die entsprechenden Abstände sind in Tabelle 3.14 aufgelistet.

Tabelle 3.14 - Kurze intramolekulare Abstände in den Verbindungen **27a**, **27b** und **26**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	$\Sigma_{vdW}(Ti, C) - D$ [Å]
27a	Ti1...C7	2.665	1.035
	Ti1...C13	2.757	0.943
	Ti1...C21	2.848	0.852
27b	Ti1...C7	2.671	1.029
	Ti1...C19	2.768	0.932
	Ti1...C26	2.746	0.954
26 ^[33]	Ti1...C1	2.746	0.954
	Ti1...C13	2.718	0.982
	Ti1...C25A	2.978	0.722

Wie zu erkennen ist, werden die kürzesten Abstände wiederum zwischen Titan und einem Kohlenstoffatom in 1-Position des Dicyclohexylamidoliganden gefunden. Der Vergleich mit dem Tris(dicyclohexylamido)komplex **26** zeigt, dass die Kontakte Ti1...C7 bei **27a** (2.665 Å) und **27b** (2.671 Å) durch die unterschiedliche Substitution geringfügig verkürzt werden. Zu den unsymmetrischen substituierten sekundären Amidoliganden finden sich ebenfalls kurze Kontakte, die sich in der Größenordnung der Abstände in **26** befinden. Diese Werte können als Indiz für eine Interaktion zwischen Metall und C–H-Bindung gewertet werden. Bei einer C–H-Aktivierung in β -Position wird formal ein Wasserstoffatom abgespalten. Die Substitution des verbleibenden Chlorids an den Tris(amido)komplexen durch eine Methylgruppe erzeugt eine gute Abgangsgruppe. Durch die Übertragung des Wasserstoffatoms kann somit Methan freigesetzt werden. Exemplarisch für die drei synthetisierten Tris(amido)komplexe mit verschiedenen sekundären Amidoliganden wurde

$\text{ClTi}(\text{NCy}_2)(\text{NMeCy})_2$ (**27a**) in THF mit einer äquimolaren Menge Methyllithium (1.6 M in Et_2O) zur Reaktion gebracht.

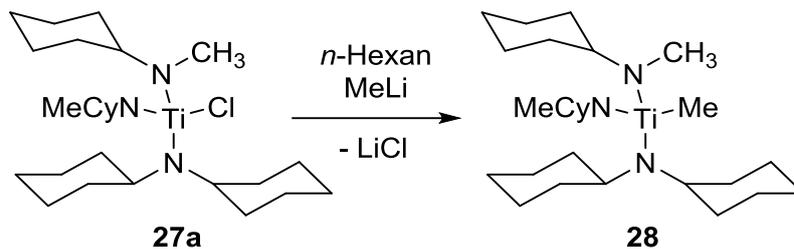


Abbildung 3.43 - Schematische Darstellung der Synthese von **28**.

Nach anschließender Aufarbeitung kann die alkylierte Verbindung **28** erhalten werden, welche umfassend NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. In Abbildung 3.44 sind die ^1H -NMR Spektren von **27a** und dem methylierten Komplex **28** vergleichend dargestellt.

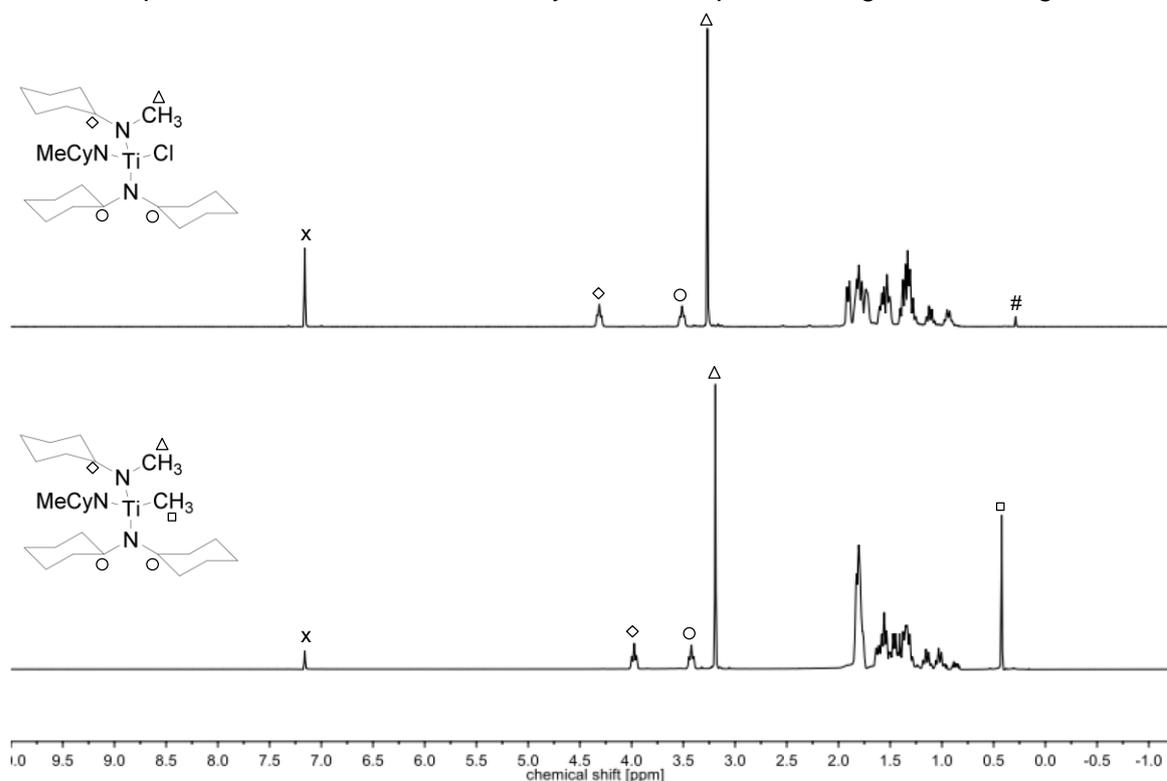


Abbildung 3.44 - ^1H -NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von **27a** und **28** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Nach der Substitution des Chlorids durch eine Methylgruppe verändert sich das Protonenspektrum wenig. Der einzige charakteristische Unterschied ist das Singulett im Hochfeld (0.42 ppm) bei Komplex **28**, das auf Grund des Integrals von drei und mit Hilfe von ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimenten eindeutig der Methylgruppe am Titan zugeordnet werden kann. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen in einem Zeitraum von drei Wochen zeigen eine langsame Zersetzung von **28** in Lösung. In Abbildung 3.45 sind ausgewählte ^1H -NMR Spektren über diesen Zeitraum dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Intensität des Signals der Methylgruppe bereits nach sechs Tagen deutlich abgenommen hat. Diese Abnahme der Intensität setzt sich im zeitlichen Verlauf der

Messungen fort. Die Intensität der charakteristischen Signale der Protonen in 1-Position bei einer chemischen Verschiebung von 3.98 ppm und 3.42 ppm nimmt ebenfalls ab, dafür wird nach etwa 20 Tagen deutlich sichtbar, dass neue Signale 4.31 ppm und 4.02 ppm detektiert werden. Diese Signale stimmen in der Form mit den charakteristischen Signalen der Protonen in 1-Position der Cyclohexylreste von **28** überein.

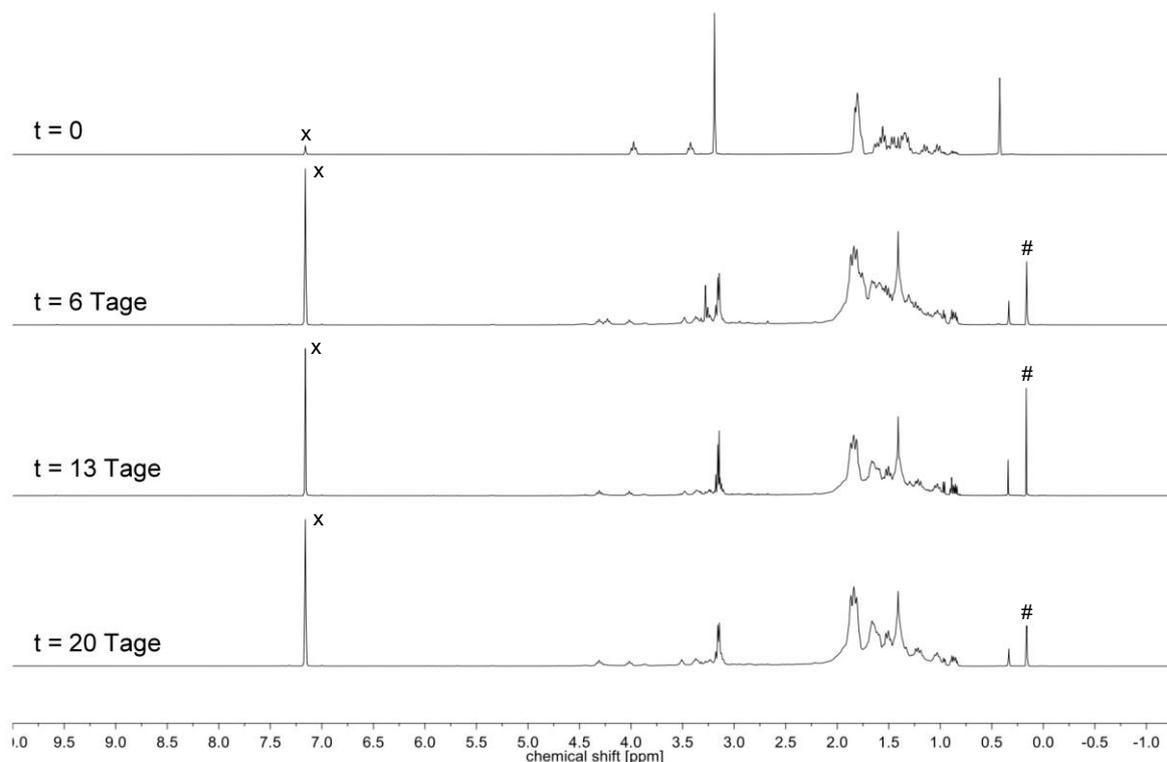


Abbildung 3.45 - Zeitabhängige ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von Komplex **28** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen somit, dass die methylierte Verbindung **28** in Lösung nicht stabil ist und eine Zersetzungsreaktion stattfindet, bei der die CH_3 -Gruppe beteiligt ist, denn die Intensität des Signals im NMR nimmt stetig ab. Die Aufklärung des genauen Mechanismus der Reaktion oder die Charakterisierung der Folgeprodukte war im Rahmen dieser Arbeit bislang nicht möglich.

Zusätzlich zu der Derivatisierung von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) mit sekundären Aminen, die C–H-Bindungen in β -Position besitzen, wurde auch die Funktionalisierung mit β -C–H-freien Aminen (in Analogie zu 3.3.2) untersucht. In Anlehnung an die Arbeitsvorschrift für die Synthese der zuvor beschriebenen Tris(amido)titan Komplexe wurde $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) mit zwei Äquivalenten Natriumbis(trimethylsilyl)amid in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung konnte das Reaktionsprodukt in hoher Ausbeute in Form eines orangenen Pulvers erhalten werden, welches NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das ^1H -NMR Spektrum ist in Abbildung 3.46 gezeigt. Erwartungsgemäß sind die dominanten Signale, die detektiert werden können, den Trimethylsilylgruppen zuzuordnen. Im Unterschied zu

CITi(NMeCy(N(SiMe₃)₂) (**24**) sind im Hochfeld vier separierte Singulets zu erkennen. Die Trimethylsilylgruppen sind demnach nicht mehr chemisch äquivalent. Die Integration der Signale zeigt ein Verhältnis von 3 (0.53 ppm) zu 3 (0.43 ppm) zu 18 (0.39 ppm) zu 9 (0.37 ppm). Das ²⁹Si-NMR von **29** untermauert die Vermutung der chemischen Inäquivalenz der Trimethylsilylgruppen, da drei verschiedene Signale detektiert werden. Davon ist eines mit einer chemischen Verschiebung von -42.3 ppm signifikant hochfeldverschoben. Zusätzlich zu den erwarteten Signalen des Dicyclohexylamido-liganden, werden im ¹H-NMR zwei weitere Dubletts (2.86 ppm bzw. 2.14 ppm) mit einem Integral von eins beobachtet. ¹H,¹³C-Korrelationsexperimente zeigen, dass diese beiden Wasserstoffatome an ein tieffeldverschobenes Kohlenstoffatom (78.2 ppm) gebunden sind. DEPT135-Messungen bestätigen zusätzlich, dass es sich um eine CH₂-Gruppe handelt.

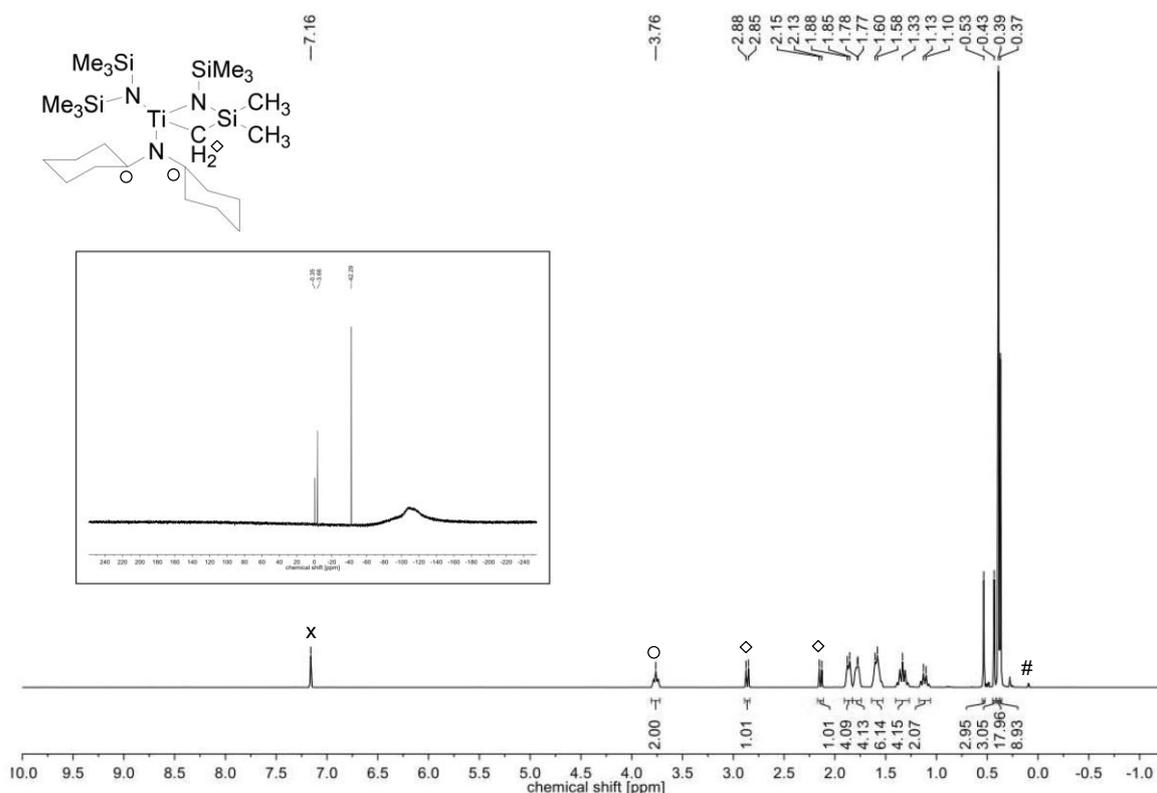


Abbildung 3.46 - ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, C₆D₆, 300 K) [klein: ²⁹Si-inverse-gated-NMR Spektrum (99 MHz, C₆D₆, 300 K)] von **29** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Nach der Auswertung der Integrale aller Signale zeigt sich, dass im Vergleich zu der erwarteten Summenformel ein Wasserstoffatom zu wenig detektiert wird. Weitere massenspektrometrische Untersuchungen (EI, 70 eV) zeigen einen Basispeak mit einem Masse zu Ladungsverhältnis (*m/z*) von 548. Die Isotopenverteilung dieses Peaks deutet darauf hin, dass in der Verbindung kein Chloratom enthalten ist.

Die Indizien aus den NMR und MS Untersuchungen lassen darauf schließen, dass eine Reaktion wie in Abbildung 3.47 dargestellt erfolgt ist.

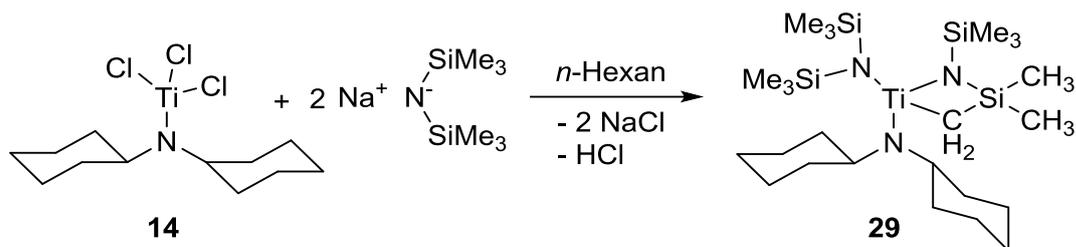


Abbildung 3.47 - Schematische Darstellung der Synthese von **29**.

Es bildet sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen zunächst der erwartete Tris(amido)titanchlorid-Komplex. Anschließend findet eine γ -C–H-Aktivierung an einer Methylgruppe der SiMe₃-Gruppe statt. Dabei spaltet sich spontan Chlorwasserstoff ab und es bildet sich das Metallaazacyclobutan-Derivat **29**. Der entstandene viergliedrige Ring enthält je ein Titan-, Stickstoff-, Silicium- und Kohlenstoffatom.

Zusätzlich war es möglich aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei 0 °C geeignete Einkristalle zu erhalten, welche die Struktur von **29** auch verifizieren. Trotz starker systematischer Fehlern konnte die Molekülstruktur einwandfrei bestimmt werden. Diese ist in Abbildung 3.48 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* in Form von gelben Plättchen.

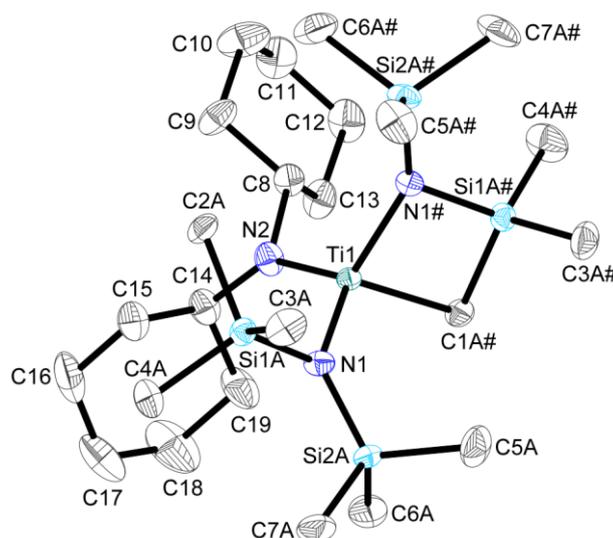


Abbildung 3.48 - Molekülstruktur von **29** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht und die Fehlordnung nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1# 1.9420(8), Ti1–N1 1.9382(8), Ti1–N2 1.9233(12), Ti1–C1A# 2.094(3), N1–Si1A 1.7792(8), N1–Si2A 1.7101(8), N1#–Si1A# 1.7791(10), N1#–Si2A# 1.7100(11), N1–Ti1–N2 115.25(3), N1–Ti1–N1# 119.46(5), N1#–Ti1–C1A# 85.48(13), Ti1–N2–C8 111.60(11), Ti1–N2–C14 133.72(12), C8–N2–C14 113.8(2), Ti1–N1–Si1A 92.61(4), Ti1–N1–Si2A 114.43(5), Si1A–N1–Si2A 122.70(5), Ti1–N1#–Si1A# 92.61(4), Ti1–N1#–Si2A# 144.42(5), Si1A#–N1#–Si2A# 122.71(5).

Wegen der systematischen Fehlern in der Molekülstruktur wird auf eine ausführliche Strukturdiskussion verzichtet. Allerdings ist eindeutig zu erkennen, dass das Titanatom verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Wegen der Ringspannung ist der Winkel N1#–Ti1–C1A# mit 85.48(13)° im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel gestaucht. Die Titan–

Stickstoff-Bindung zu den sekundären Amidoliganden sind mit 1.9382(8) Å (Ti1–N1) und 1.9233(12) Å (Ti1–N2) geringfügig kürzer als die Bindung Ti1–N1# (1.9420(8) Å) zu dem Stickstoffatom im Vierring. Die neu geknüpfte Titan–Kohlenstoff-Bindung (Ti1–C1A#) liegt mit 2.094(3) Å im Bereich vergleichbarer Ti–C-Bindungen.^[116,124]

Die Derivatisierung von Cl₃TiNCy₂ (**14**) mit dem sterisch anspruchsvollen sekundären Amidoliganden, der keine β -H-Funktionalität aufweist, führt ebenfalls zu einer C–H-Aktivierung. Allerdings nicht in β -Position, sondern eine γ -ständige Methylgruppe wird aktiviert und es kommt zur Bildung des Titanaazacyclobutan-Derivats **29**. Vergleichbare Aktivierungsreaktionen von frühen Übergangsmetallkomplexen mit sperrigen Bis(trimethylsilyl)amidoliganden sind literaturbekannt und die entsprechenden Metallacyklen zum Teil auch strukturell charakterisiert.^[128-131] Bei den bekannten Beispielen handelt es sich um anionische Titan(III)-Verbindungen bzw. um einen dimeren Zirkoniumkomplex. Somit ist der Komplex **29** die erste strukturell charakterisierte Titan(IV)-Verbindung, bei der eine γ -C–H-Aktivierung an einem Bis(trimethylsilyl)amido-liganden beobachtet wird.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die weitere Derivatisierung von Cl₃TiNCy₂ (**14**) mit sekundären Aminen, die C–H-Bindungen in β -Position enthalten, zu interessanten Tris(amido)titanchloridkomplexen (**27a**, **27b**, **27c**) führt. Röntgenographische Untersuchungen zeigen die charakteristischen, kurzen intramolekularen Abstände zwischen Metall und β -Kohlenstoffatomen. Diese sind zum Teil kürzer als die Abstände in den Mono(amido)komplexen. Die Methylierung des Tris(amido)titankomplexe **27a** führt zu den entsprechenden alkylierten Verbindungen **28**, die sich in Lösung spontan zersetzt. Dies kann als Hinweis auf eine C–H-Aktivierung in dem Komplex gewertet werden. Die Reaktion mit dem β -C–H-freien Bis(trimethylsilyl)amid führt quantitativ zu Komplex **29**, bei dem eine γ -C–H-Aktivierung stattfindet und ein Metallaazacyclobutan-Derivat gebildet wird.

3.3.4 Alkylierung von ClTi(NCy₂)₃

Das symmetrisch substituierte Tris(dicyclohexylamido)titanchlorid (**26**) weist laut Einkristallstrukturanalyse, wie im vorherigen Kapitel erwähnt, ebenfalls kurze intramolekulare Abstände zwischen Titan und je einem Kohlenstoffatom in 1-Position der Liganden auf. Das Tris(dicyclohexylamido)titanchlorid **26** zeigt jedoch auch bei erhöhten Temperaturen keine Anzeichen für eine C–H-Aktivierungsreaktion. Deswegen wurde der Chloridligand in Salzmetathese-Reaktionen durch Alkylreste substituiert um eine bessere Abgangsgruppe zu erhalten.

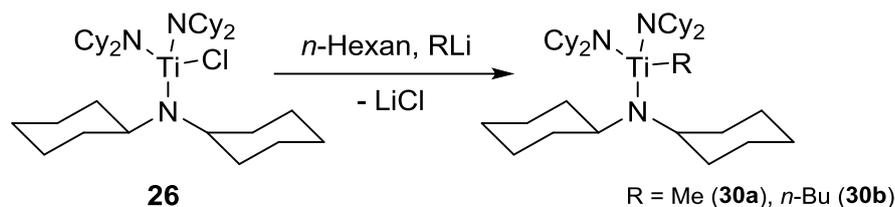


Abbildung 3.49 - Schematische Darstellung der Synthese der alkylierten Verbindungen **30a** und **30b**.

Die äquimolare Reaktion von $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$ (**26**) mit Methylolithium (1.6 M in Et_2O) bzw. mit *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) führt in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden alkylierten Verbindungen **30a** und **30b** (Abbildung 3.49). Aufgrund von Folgereaktionen, auf die noch genauer eingegangen wird, ist es wichtig die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Es zeigt sich, dass bei der Reaktion mit MeLi eine Reaktionsführung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ ausreichend ist, während bei der Reaktion mit *n*- BuLi auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt werden muss, um das Produkt in guten Ausbeuten isolieren zu können. Als Feststoffe sind die alkylierten Tris(amido)titan Komplexe **30a** und **30b** bei Raumtemperatur unter Inertbedingungen über Monate stabil und lagerbar. Des Weiteren war es möglich aus gesättigten *n*-Hexan Lösungen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dies ist insbesondere für die butylierte Verbindung **30b** ein unerwartetes Ergebnis. Eine bevorzugte Reaktion von alkylierten Übergangsmetallverbindungen ist die β -H-Eliminierung unter Abspaltung der entsprechenden Alkene.^[16,17] Ein besonders gut untersuchtes Beispiel ist das *Negishi*-System (Cp_2ZrCl_2 / *n*-Butyllithium). Dabei wird die butylierte Verbindung $\text{Cp}_2\text{Zr}(\textit{n}\text{-Bu})_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ *in situ* hergestellt, welche dann durch β -H-Eliminierung 1-Buten und Butan freisetzt, sodass ein freies Zirconocen-Fragment erzeugt wird, das weitere Reaktionen eingehen kann.^[132-135] Wegen der starken Neigung zur β -H-Eliminierung gibt es nur sehr wenige Beispiele für strukturell charakterisierte, beim Raumtemperatur stabile *n*-Butyl-Titan Komplexe.^[136-138] Von den literaturbekannten Verbindungen ist keine mit **30b** vergleichbar, da es sich entweder um Titan(III)-Verbindungen handelt oder ein cyclopentadienylbasiertes Ligandensystem zur Stabilisierung benötigt wird. Somit stellt **30b**, die erste strukturell charakterisierte Tris(amido)titan-Verbindung mit einem *n*-Butylliganden dar. Da der methylierte und der butylierte Komplex große Ähnlichkeiten in der Festkörperstruktur aufweisen, werde diese im Folgenden gemeinsam diskutiert. Die ORTEP-Darstellungen von **30a** und **30b** sind in Abbildung 3.50 und Abbildung 3.51 gezeigt.

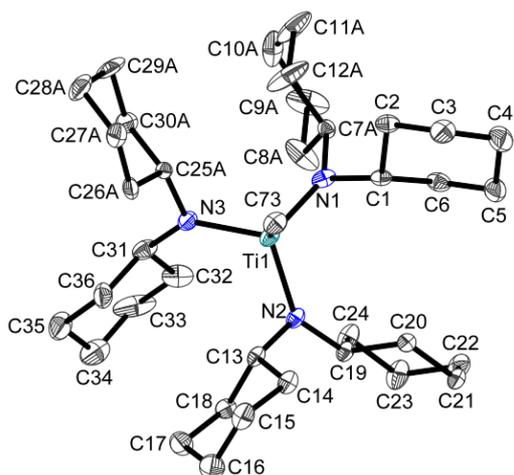


Abbildung 3.50 - Molekülstruktur von **30a** im Kristall (30% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoff-atome, der zweite Teil der asymmetrischen Einheit nicht und die Fehlordnung nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.917(3), Ti1–N2 1.920(2), Ti1–N3 1.930(2), Ti1–C73 2.146(3), N1–C1 1.475(3), N1–C7A 1.527(4), N2–C13 1.477(4), N2–C19 1.475(3), N3–C25A 1.518(7), N3–C31 1.474(4), N1–Ti1–N2 113.40(10), N3–Ti1–N1 110.13(10), N3–Ti1–N2 114.21(10), N1–Ti1–C73 106.09(12), N2–Ti1–C73 104.15(11), N3–Ti1–C73 108.25(12), C1–N1–C7A 108.0(2), C1–N1–Ti1 109.50(16), C7A–N1–Ti1 142.2(2), C19–N2–C13 113.5(2), C13–N2–Ti1 107.26(16), C19–N2–Ti1 138.9(2), C25A–N3–C31 106.6(3), C31–N3–Ti1 134.95(19).

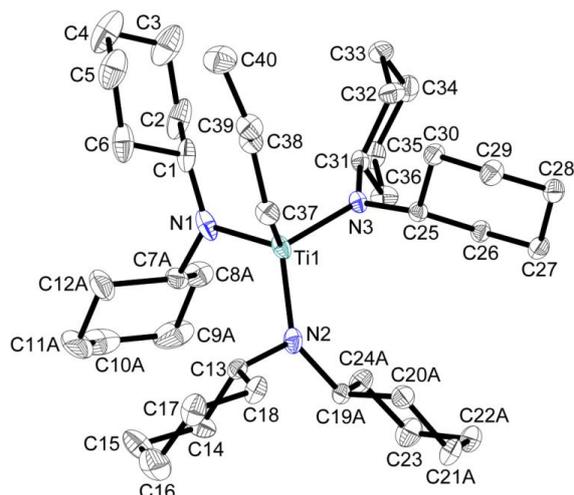


Abbildung 3.51 - Molekülstruktur von **30b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoff-atome nicht und die Fehlordnung nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9150(10), Ti1–N2 1.9184(10), Ti1–N3 1.9101(8), Ti1–C37 2.1464(10), N1–C1 1.4795(3), N1–C7A 1.503(2), N2–C13 1.4759(13), N2–C19A 1.5162(19), N3–C25 1.4803(12), N1–C31 1.4693(12), N1–Ti1–N2 111.27(4), N1–Ti1–N3 109.58(4), N1–Ti1–C37 111.16(4), N2–Ti1–N3 113.22(4), Ti1–N1–C1 113.58(6), Ti1–N1–C7A 117.79(11), C7A–N1–C1 128.63(12), Ti1–N2–C13 108.85(6), Ti1–N2–C19A 139.95(10), C13–N2–C19A 111.18(11), Ti1–N3–C25 114.37(6), Ti1–N3–C31 124.48(6), C25–N3–C31 121.14(7).

Verbindung **30a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* in Form von gelben Blöcken. Das zentrale Titanatom ist leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die maximale Abweichung von idealen Winkeln beträgt 5°. Die drei Titan–Stickstoff-Bindungen zu den Dicyclohexylamidoliganden sind von vergleichbarer Länge und liegen in einem Bereich von 1.917(3) Å bis 1.930(2) Å. Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom erhöht aufgrund der guten $N(p_\pi)$ – $Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkungen den Doppelbindungscharakter, sodass die Ti – N -Bindungen im Vergleich zu einer Titan–Stickstoff-Einfachbindung verkürzt sind.^[115–117] Die Stickstoffatome der Liganden sind trigonal planar koordiniert (Winkelsummen: 359.7° (N1), 359.6° (N2), 359.6° (N3)). Im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **26** sind die Titan–Stickstoff-Bindungen etwas verlängert (Tabelle 3.15). Durch den Austausch des Chlorids gegen eine Alkylgruppe wird die Elektronendichte am Titan erhöht, wodurch die $N(p_\pi)$ – $Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkungen leicht geschwächt werden. Die Titan–Kohlenstoff-Bindung ist mit 2.146(3) Å im erwarteten Bereich und ist mit vergleichbar mit ähnlichen literaturbekannten Verbindungen.^[124,128]

Tabelle 3.15 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Tris(dicyclohexylamido)-titankomplexe **26**^[33], **30a**, **30b**.

	CiTi(NCy ₂) ₃ (26) ^[33]	MeTi(NCy ₂) ₃ (30a)	ⁿ BuTi(NCy ₂) ₃ (30b)
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>Cc</i>	<i>P</i> -1
Ti1–N1	1.8903(13)	1.917(3)	1.9150(10)
Ti1–N2	1.8951(15)	1.920(2)	1.9184(10)
Ti–N3	1.9124(12)	1.930(2)	1.9101(8)
Ti1–Cl/C _{Alkyl}	2.3046(4)	2.146(3)	2.1464(10)
N1–Ti1–N2	111.38(5)	113.40(10)	111.27(4)
N1–Ti1–N3	109.20(6)	110.13(10)	109.58(4)
N2–Ti1–N3	107.93(4)	114.21(10)	113.22(4)
N1–Ti1–Cl/C _{Alkyl}	107.67(6)	106.09(12)	111.16(4)
N2–Ti1–Cl/C _{Alkyl}	109.56(4)	104.15(11)	106.41(4)
N3–Ti1–Cl/C _{Alkyl}	111.12(4)	108.25(12)	105.00(4)

Der butylierte Komplex **30b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in Form von farblosen Stäbchen. Genau wie der methylierte Komplex **30a** hat das zentrale Titanatom in **30b** eine leicht verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, bei der die Winkel maximal 5° von dem idealen Tetraederwinkel (109.5°) abweichen. Die Titan–Stickstoff-Bindungslängen sind in einem Bereich von 1.9101(8) Å bis 1.9184(10) Å und damit von nahezu identischer Länge. Analog zu der methylierten Verbindung **30a** sind diese Bindungslängen im Vergleich zu der Ausgangsverbindung leicht verlängert aber dennoch signifikant kürzer als eine Titan–Stickstoff-Einfachbindung.^[115-117] Die Amido-Stickstoffatome sind ebenfalls trigonal planar koordiniert, die Winkelsumme um jedes Stickstoffatom beträgt 360°. Die Titan–Kohlenstoff-Bindung zum Butylrest ist mit 2.1464(10) Å nahezu identisch zu der Ti–C-Bindung in **30a** und liegt im Bereich literaturbekannter Ti–C-Bindungen zu Butylgruppen.^[136-138] Wie bereits beschrieben, ist eine bevorzugte Zerfallsreaktion von Titan-Alkylverbindungen die β -H-Eliminierung. Einer solchen Eliminierung gehen β -agostische Wechselwirkungen voraus. Ein Indiz für das Vorhandensein solcher Wechselwirkungen ist ein ungewöhnlich kleiner Winkel zwischen Ti–C _{α} –C _{β} in der Einkristallstruktur. Für bekannte agostische Verbindungen liegen die Winkel in etwa bei 85°, während bei nicht-agostischen Verbindungen Winkel in einem Bereich von 108° bis 126° beobachtet werden.^[28,48,50] In Verbindung **30b** wird ein Winkel von 123.34(7)° gemessen, das heißt dieser Winkel befindet sich eindeutig im Bereich von nicht-agostischen Verbindungen. Dennoch werden in den alkylierten Verbindungen kurze intramolekulare Abstände zu den Kohlenstoffatomen in 1-Position der Cyclohexylreste

gefunden. Diese sind in Tabelle 3.16 dargestellt, zum besseren Vergleich ist auch das Tris(dicyclohexylamido)titanchlorid **26** aufgeführt.

Tabelle 3.16 - Kurze intramolekulare Abstände in Verbindungen **26**^[33], **30a**, **30b**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	$\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ti, C}) - D$ [Å]
26 ^[33]	Ti...C1	2.746	0.954
	Ti...C13	2.718	0.982
	Ti...C31A	2.978	0.722
30a	Ti...C1	2.782	0.918
	Ti...C13	2.748	0.952
	Ti...C25A	2.777	0.923
30b	Ti1...C1	2.773	0.927
	Ti1...C7A	2.845	0.855
	Ti1...C13	2.859	0.841
	Ti1...C25	2.935	0.765
	Ti1...C31	2.998	0.702

Die beobachteten Abstände sind signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien von Titan und Kohlenstoff. Auffällig ist, dass bei der butylierten Verbindung **30b**, anders als bei allen anderen untersuchten Dicyclohexylamidotitan-Komplexen, kurze Abstände zu beiden Kohlenstoffatomen in 1-Position der Liganden detektiert werden. Bei den übrigen Komplexen ist stets ein Kohlenstoffatom in 1-Position zum Titan gewandt, was in einem kurzen Kontakt resultiert, während der Abstand zu dem zweiten Kohlenstoffatom in 1-Position maximiert wird. Ein Vergleich der kurzen Kontakte in **30b** zeigt allerdings, dass bei den Liganden, die kurze Abstände zu beiden Kohlenstoffatomen in 1-Position aufweisen, diese länger sind (2.845 Å bis 2.998 Å), als bei den Liganden, die nur einen kurzen Kontakt ausbilden (2.773 Å).

In massenspektrometrischen Untersuchungen (LIFDI-MS) kann für die methylierte Verbindung **30a** der Molekülionenpeak detektiert werden, während bei dem butylierten Komplex **30b** die Abspaltung von Butan unter den LIFDI-MS Bedingungen beobachtet wird. Dies unterstreicht die Labilität von *n*-Butyl-Titankomplexen.

Weiterhin wurden die alkylierten Komplexe **30a** und **30b** eindeutig NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte dabei zum Teil mit Hilfe von korrelierten ¹H,¹³C-NMR Experimenten. Die ¹H-NMR Spektren beider Verbindungen sind in Abbildung 3.52 vergleichend dargestellt. Erwartungsgemäß sind die beiden Spektren sehr ähnlich. Im tieferen Feld wird das Signal der Protonen in 1-Position beobachtet. Bei der methylierten Verbindung zeigt sich dieses Signal bei einer chemischen Verschiebung von

3.87 ppm, während bei dem butylierten Komplex eine Verschiebung von 3.95 ppm detektiert wird.

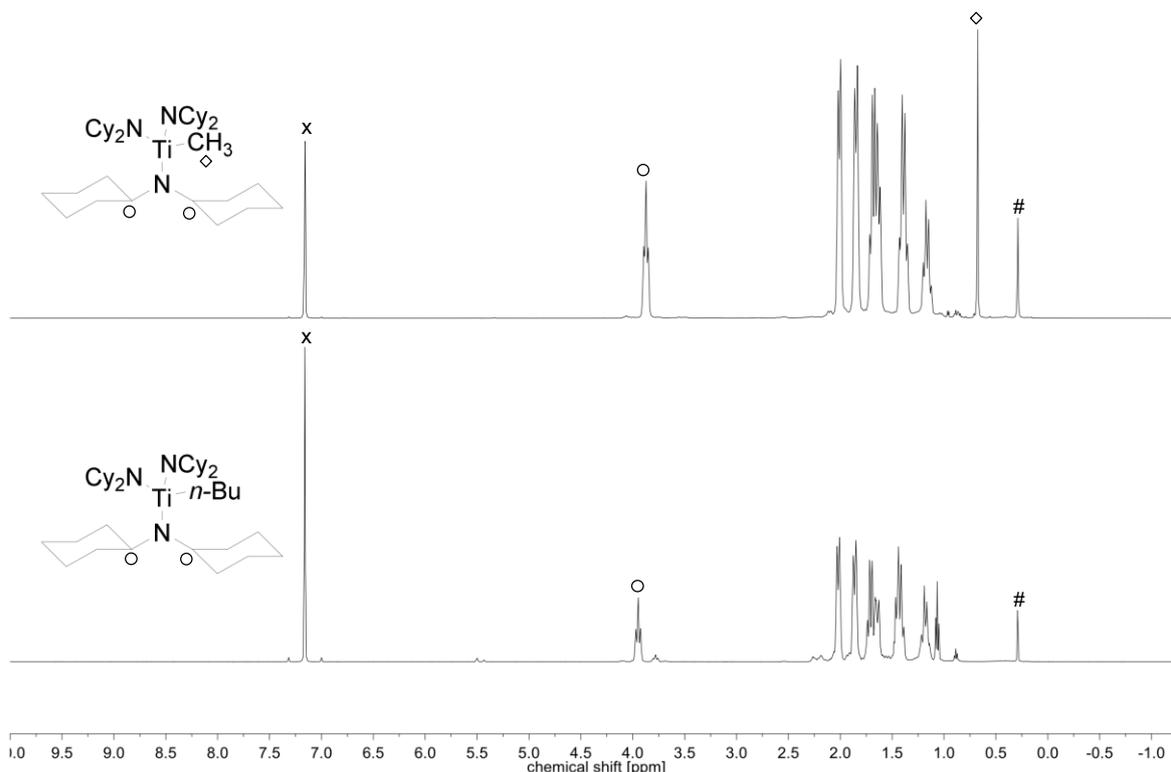


Abbildung 3.52 - ^1H -NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) der alkylierten Komplexen **30a** und **30b** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Im Hochfeld des Spektrums sind die Signale der Protonen der CH_2 -Gruppen von den Cyclohexylresten zu sehen. Charakteristisch für die methylierte Verbindung **30a** ist das Singulett der Methylgruppe am zentralen Titanatom, das im Hochfeld bei 0.67 ppm beobachtet wird. Die Signale der *n*-Butylgruppe in Komplex **30b** werden von den CH_2 -Gruppen der Cyclohexylgruppen überlagert. Durch $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC und -HMBC-Experimente können diese aber zweifelsfrei identifiziert und zugeordnet werden. Im Laufe der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die alkylierten Tris(dicyclohexylamido)komplexe in Lösung nicht stabil sind und bereits bei Raumtemperatur Folgereaktionen beobachtet werden können. Die Folgereaktion kann bei dem methylierten Komplex **30a** besonders gut mit Hilfe von ^1H -NMR-spektroskopischen Experimenten verfolgt werden. In Abbildung 3.53 ist die Veränderung der Protonenspektren im zeitlichen Verlauf dargestellt. Bereits nach 43 Stunden kann ein neues Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0.16 ppm detektiert werden. Dieses Signal kann aufgrund der charakteristischen Verschiebung eindeutig gelöstem Methan zugeordnet werden. Im weiteren Verlauf nimmt die Intensität des Signals der Methylgruppe (0.67 ppm) stetig ab und die Intensität des Methansignals zu. Dies deutet auf eine C–H-Aktivierungsreaktion hin, bei der Methan eliminiert wird. Nach längerer Reaktionszeit verliert das charakteristische

Signal der Protonen in 1-Position ebenfalls an Intensität. Ab 323 Stunden ist ein weiteres Singulett im tiefen Feld erkennbar. Wegen der chemischen Verschiebung von 5.69 ppm kann dieses Signal eindeutig Cyclohexen zugeordnet werden. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Folgereaktion von **30a**. Nach 400 Stunden bei Raumtemperatur sind die charakteristischen Signale der Ausgangsverbindung (Methylgruppe und Protonen in 1-Position) noch erkennbar. Nach weiteren 79 Stunden bei 60 °C sind diese nicht mehr detektierbar.

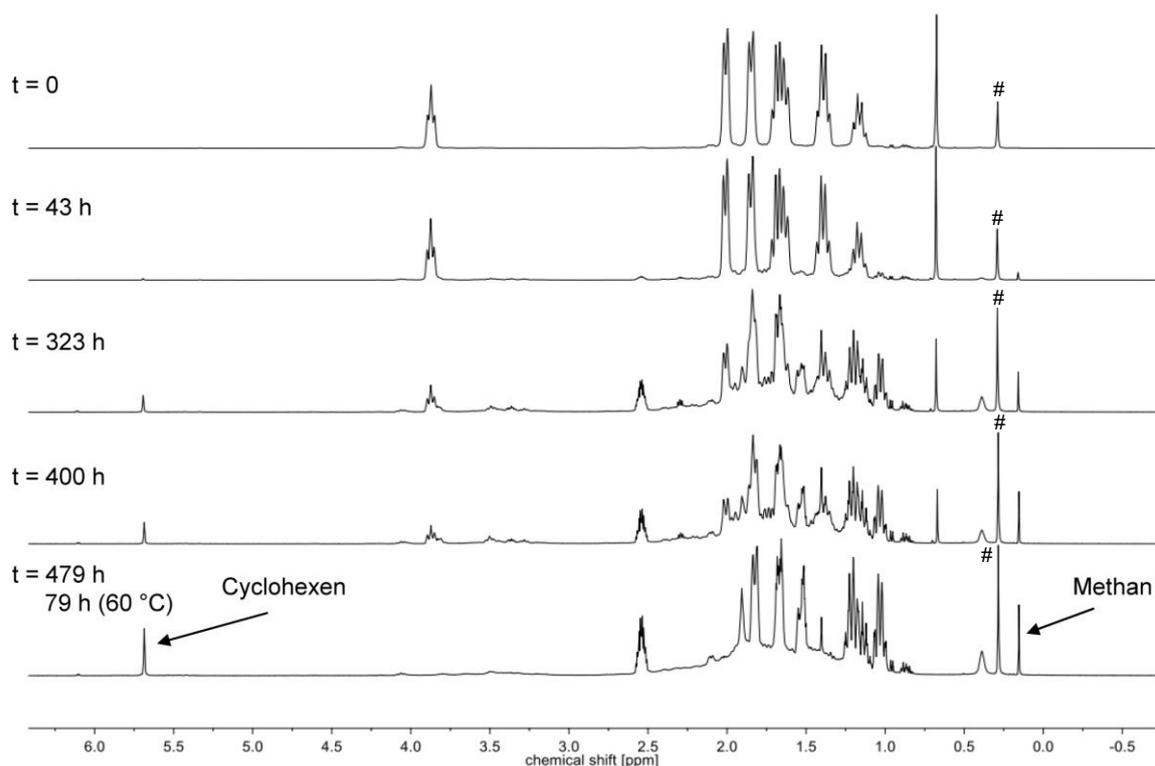


Abbildung 3.53 - Eliminierung von Methan und Cyclohexen aus **30a**, beobachtet mit Hilfe von zeitabhängigen $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) (#: Schliff fett).

Die NMR-Analytik gibt keinen Aufschluss über den Verbleib eines titanhaltigen Folgeproduktes der beobachteten Zersetzungsreaktion. Allerdings wurden direkt aus einer Reaktionslösung dunkelrote, stäbchenförmige Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur der erhaltenen Verbindung **31** ist in Abbildung 3.54 dargestellt. Es zeigt sich, dass ein zweikerniger, imido-verbrückter Titankomplex entstanden ist. Dieser ist in allen gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, daher konnte **31** in dem zeitabhängigen NMR-Experiment nicht beobachtet werden. Zusätzlich konnte der Komplex auch massenspektrometrisch charakterisiert werden. Im EI-Massenspektrum (70 eV) wird der Molekülionenpeak bei einer Masse zu Ladungsverhältnis von 1011 detektiert. Die zweikernige Verbindung **31** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Beide Titanatome haben eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie mit einem spitzen N1-Ti1-N1\# Winkel (N1-Ti1-N3 $119.48(5)^\circ$, N1-Ti1-N2 $111.82(5)^\circ$, N3-Ti1-N2

105.78(5)°, N1–Ti1–N1# 84.86(5)°). Die Titan–Stickstoff-Bindungen zu den verbrückenden Liganden unterscheiden sich signifikant. Die Bindung Ti1–N1 ist mit 1.9061(11) Å deutlich kürzer als eine Einfachbindung, während die Bindung Ti1–N1# mit 1.9706(12) Å im erwarteten Bereich für Titan–Stickstoff-Einfachbindungen ist.^[115] Alle Stickstoffatome haben eine nahezu planare Geometrie mit Winkelsummen von 358.5° bei N1 bzw. 360° für N2 und N3. Die C1–N1-Bindungen der verbrückenden Liganden sind mit 1.4685(17) Å verlängert im Vergleich zu den terminalen Amido-Liganden (N2–C7 1.4808(18) Å, N2–C13 1.4831(18) Å, N3–C19 1.4763(17) Å, N3–C25 1.4761(17) Å), die sehr gut mit der erwarteten C_{sp³}–N-Einfachbindung übereinstimmen.^[139]

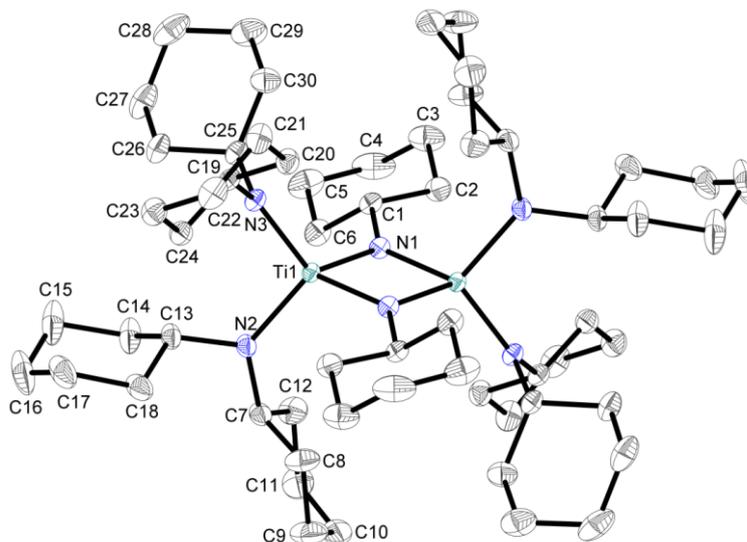


Abbildung 3.54 - Molekülstruktur von **31** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9061(11), Ti1–N2 1.9586(12), Ti1–N3 1.9377(12), Ti1–N1# 1.9706(12), Ti1...Ti1# 2.8618(5), N1–C1 1.4685(17), N2–C7 1.4808(18), N2–C13 1.4831(18), N3–C19 1.4763(17), N3–C25 1.4761(17), N1–Ti1–N3 119.48(5), N1–Ti1–N2 111.82(5), N3–Ti1–N2 105.78(5), N1–Ti1–N1# 84.86(5), N3–Ti1–N3# 118.13(5), N2–Ti1–N1# 116.22(5), C1–N1–Ti1 134.92(9), C7–N2–Ti1 129.36(9), C13–N2–Ti1 120.30(9), C19–N3–Ti1 137.89(9), C25–N3–Ti1 107.98(8).

Die Bildung des zweikernigen, imido-verbrückten Komplexes **31** sowie die Eliminierung von Methan und Cyclohexen während der Reaktion, lassen auf einen Reaktionsverlauf schließen wie er in Abbildung 3.55 dargestellt ist. Es erfolgt eine β -C–H-Aktivierung eines Protons in 1-Position, dadurch wird Methan eliminiert und ein hochreaktives Titanaaziridin erzeugt. Anschließend löst eine weitere β -C–H-Aktivierung und Spaltung der C–N-Bindung die Eliminierung von Cyclohexen aus, sodass sich ein Imido-Komplex bildet. Dieser dimerisiert und der zweikernige, imido-verbrückte Titankomplex **31** wird gebildet.^[33]

Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird von Scott et. al. beschrieben. Dabei entsteht auf einer Siliziumdioxid-Oberfläche ebenfalls ein hochreaktives Titanaaziridin-Intermediat. Dieses bildet durch die schnelle Abspaltung eines Alkens einen Titan-Imido-Komplex.^[140] Ein weiteres Beispiel für einen solchen Reaktionsverlauf zeigen Velasco et. al., die einen Tantal-Komplex mit Iminoacrylliganden synthetisieren konnten, der ebenfalls über ein

Tantallaaziridin-Intermediat zu einem Tantal-Imido-Komplex reagiert und dabei ein Alken als Nebenprodukt freisetzt.^[141]

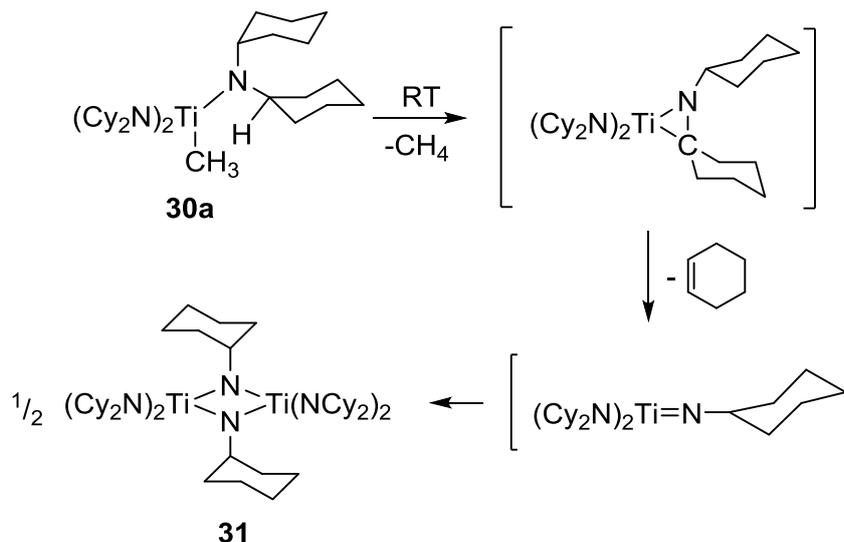


Abbildung 3.55 - Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs zur Bildung von **31**.

Für den analogen butylierten Komplex **30b** kann gleichermaßen eine Folgereaktion beobachtet werden. Im ¹H-NMR nimmt wie für den methylierten Komplex **30a** bereits beschrieben, die Intensität der charakteristischen Signale ab und nach einiger Zeit kann ein Singulett beobachtet werden, das Cyclohexen zugeordnet werden kann. Da wiederum aus einer Reaktionslösung Einkristalle der imido-verbrückten Verbindung **31** erhalten werden konnten, wird ein identischer Reaktionsverlauf (Abbildung 3.55) angenommen. Durch die Abspaltung von *n*-Butan wird ein Titanaaziridin erzeugt, das durch eine weitere β -C–H-Aktivierung Cyclohexen eliminiert. Der entstehende Imido-Komplex dimerisiert und **31** wird gebildet. Im direkten Vergleich beider alkylierten Verbindungen wird deutlich, dass $\text{MeTi}(\text{NCy}_2)_3$ (**30a**) thermisch deutlich stabiler als der analoge butylierte Komplex **30b** ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen des *n*-Butyl-Komplexes zeigen eine vollständige Folgereaktion in Laufe eines Tages bei Raumtemperatur. Wie bereits ausführlich beschrieben, dauert dieser Prozess bei der methylierten Verbindung **30a** signifikant länger.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Tris(dicyclohexylamido)titanchlorid (**26**) eine hervorragende Ausgangsverbindung für Alkylierungsreaktionen darstellt. Durch die stöchiometrische Reaktion mit Methyl- bzw. *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen können die entsprechenden alkylierten Verbindungen erhalten werden. Insbesondere der *n*-Butyl-Komplex **30b** ist unerwartet stabil und kann als Feststoff über Monate unter Inertbedingungen gelagert werden. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt keine Indizien für β -agostische Wechselwirkungen zwischen dem Titanzentrum und dem Butylrest. Dies kann zum einen durch den hohen sterischen Anspruch der Dicyclohexylamidoliganden erklärt

werden. Zum anderen wird das Elektronendefizit des Titans durch die guten Donoreigenschaften der Amidoliganden ausgeglichen. Dennoch lässt sich bei beiden Alkyl-Komplexen in Lösung eine Folgereaktion beobachten. Diese konnte am Beispiel der Methyl-Verbindung **30a** NMR-spektroskopisch untersucht werden. Mithilfe dieser Ergebnisse und der strukturellen Charakterisierung des Folgeproduktes war es möglich einen Reaktionsmechanismus für die Zersetzungsreaktion zu postulieren.

3.3.5 Synthese und Alkylierung von $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$

Wie in den vorherigen Kapiteln (3.3.3, 3.3.4) beschrieben, wird bei dem Tris(amido)titan-komplex mit zwei Bis(trimethylsilyl)amido- und einem Dicyclohexylamido-liganden (**29**) eine spontane γ -C-H-Aktivierung bei Raumtemperatur beobachtet, die zu einem Azatitanacyclobutan-Derivat führt. Im Gegensatz dazu führt die Alkylierung von Tris(dicyclohexylamido)titanchlorid (**26**) zu einer spontanen β -C-H-Aktivierung, bei der sich zunächst ein hochreaktives Titanaaziridin-Intermediat und dann der binukleare, imido-verbrückte Komplex **31** bildet.^[33]

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Reaktionsverhalten des Tris(amido)titan-komplexes mit zwei Dicyclohexylamido- sowie einem Bis(trimethylsilyl)amidoliganden untersucht. Dieser Komplex kann in hohen Ausbeuten in zwei Syntheseschritten aus Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**14**) hergestellt werden (Abbildung 3.56).

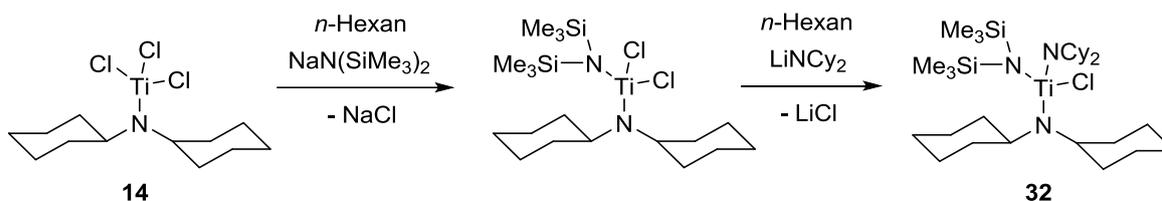


Abbildung 3.56 - Schematische Darstellung der Synthese von **32**.

Bei der Synthese von **32** zeigt sich, dass deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden, wenn zunächst ein Chlorid gegen einen Bis(trimethylsilyl)amidoligand substituiert wird und erst dann der zweite Dicyclohexylamidoligand eingeführt wird. Der erhaltene Tris(amido)titan-komplex **32** konnte eindeutig NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte dabei teilweise mit Hilfe von ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimenten. Da die NMR-Analytik keine Anzeichen für eine γ -C-H-Aktivierungsreaktion wie bei **29** gab, wurde Komplex **32** in Analogie zu $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$ (**26**) mit Methylithium umgesetzt (Abbildung 3.57).

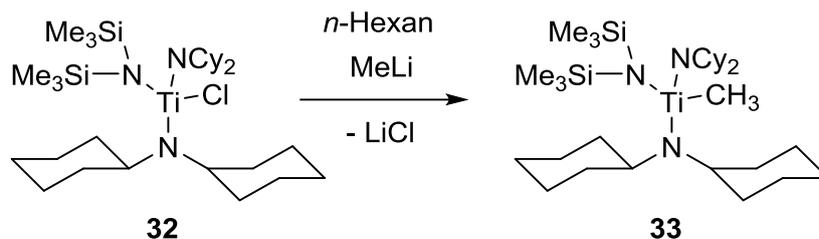


Abbildung 3.57 - Schematische Darstellung der Synthese von **33**.

Die äquimolare Reaktion von **32** mit Methyllithium (1.6 M in Et₂O) führt in hohen Ausbeuten zu der methylierten Verbindung **33**. Diese wurde wiederum zweifelsfrei mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Methoden nachgewiesen. Da beide Verbindungen große Ähnlichkeiten in ihren ¹H-NMR Spektren aufweisen, werden diese im Folgenden vergleichend diskutiert. In Abbildung 3.58 sind beide ¹H-NMR Spektren gezeigt.

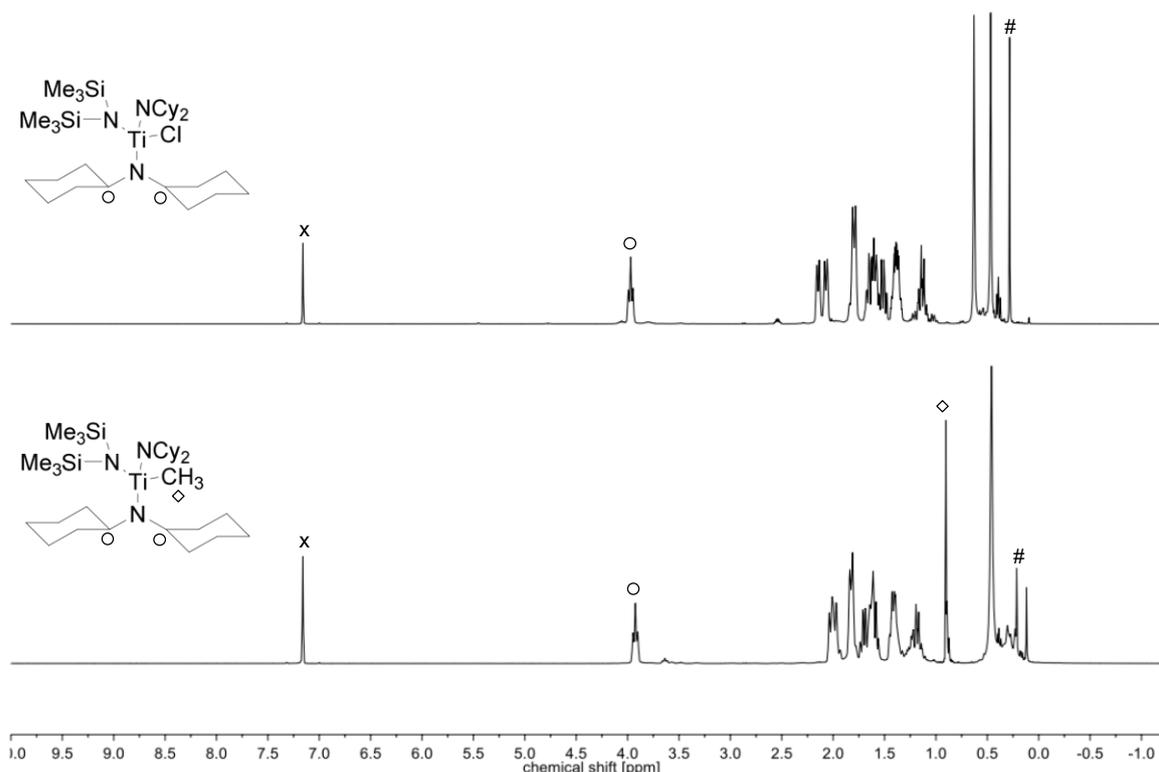


Abbildung 3.58 - ¹H-NMR Spektren (500 MHz, C₆D₆, 300 K) von **32** und **33** (#: Schliffett, x: Lösungsmittel).

Beide Spektren zeigen die charakteristischen Signale der Dicyclohexylamidoliganden. Am stärksten in das Tieffeld verschoben ist das Signal der Protonen in 1-Position (3.97 ppm bei **32**, 3.92 ppm bei **33**). Im Bereich von 1 ppm bis 2 ppm werden die Signale der Cyclohexyl-CH₂-Gruppen detektiert. Im Hochfeld der Spektren zeigen sich die Unterschiede zwischen beiden Verbindungen. Bei Komplex **32** sind zwei separierte Signale, mit einem Integral von jeweils 9, für die Trimethylsilylgruppen bei chemischen Verschiebungen von 0.63 ppm und 0.47 ppm zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die freie Drehbarkeit um die Titan–Stickstoff-Bindung bei den gewählten Bedingungen eingeschränkt ist, sodass die SiMe₃-

Gruppen chemisch inäquivalent sind. ^{29}Si -INEPT Messungen zeigen ebenfalls zwei unterscheidbare Silicium-Signale bei chemischen Verschiebungen von 0.7 ppm und -5.4 ppm. Im Gegensatz dazu wird bei **33** nur ein Singulett mit einem Integral von 18 für die SiMe_3 -Gruppen bei 0.46 ppm detektiert. Das ^{29}Si -NMR zeigt ebenfalls nur ein Signal bei einer Verschiebung von -5.4 ppm. Das heißt, die Substitution des Chlorids durch eine Methylgruppe führt dazu, dass bei den Messbedingungen wieder freie Drehbarkeit um die Ti–N-Bindung zum Bis(trimethylsilyl)amidoliganden vorliegt. Des Weiteren ist in dem ^1H -NMR Spektrum von **33** im Hochfeld das Singulett der Methylgruppe am Titanzentrum zu erkennen (0.90 ppm).

Die beiden synthetisierten Verbindungen konnten auch massenspektrometrisch untersucht werden. Für die Komplexe wird im LIFDI-MS ausschließlich der Molekülionenpeak detektiert. Zusätzlich gelang es von den Komplexen **32** und **33** aus gesättigten *n*-Hexan Lösungen bei 0 °C Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgendiffraktometrie geeignet waren. Die Verbindung **32** kristallisiert in Form von gelborangefarbenen Blöcken in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Im Gegensatz dazu kristallisiert **33** in Form von gelben Plättchen in der triklinen Raumgruppe $P-1$. Dennoch sind die Festkörperstrukturen beider Komplexe sehr ähnlich und werden daher gemeinsam diskutiert. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.59 (**32**) und Abbildung 3.60 (**33**) dargestellt und in Tabelle 3.17 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Beide Tris(amido)titan Komplexe sind leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert. Trotz der sterisch anspruchsvollen Liganden weichen die Winkel weniger als 10° von dem idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Die Bindungslängen zu den Dicyclohexylamidoliganden (Ti1–N1, Ti1–N2) sind mit $1.9009(9)$ Å und $1.8904(8)$ Å bei **32** bzw. $1.9085(7)$ Å und $1.9097(7)$ Å bei **33** signifikant kürzer als die Bindung (Ti1–N3) zu dem Bis(trimethylsilyl)amidoliganden ($1.9486(9)$ Å bei **32**, $1.9657(7)$ Å bei **33**). Dieser Effekt kann mit der durch die schlechtere Donorfähigkeit von Disilylamidoliganden im Vergleich zu Dialkylamidoliganden erklärt werden.^[13] Durch die guten $\text{N}(p_\pi)\text{--Ti}(d_\pi)$ -Donoreigenschaften der Dicyclohexylamidoliganden sind die Titan–Stickstoff-Bindungen deutlich kürzer als eine Einfachbindung, während die Ti–N-Bindungen zu den Bis(trimethylsilyl)amidoliganden im erwarteten Bereich für eine Einfachbindung liegen.^[115–117] Alle Stickstoffatome in den Komplexen haben eine trigonal planare Geometrie, die Winkelsumme um die Stickstoffatome beträgt bei **32** 359.6° (N1), 358.7° (N2) und 359.2° (N3), allerdings weichen die einzelnen Winkel teilweise deutlich von 120° ab. Bei **33** betragen die Winkelsummen um N1 359.3° , um N2 359.3° und um N3 359.7° . Die Titan–Chlor-Bindung in Komplex **32** liegt mit $2.2953(3)$ Å im Bereich literaturbekannter terminaler Ti–Cl-Bindungen.^[113,114,118] Ebenso ist die Titan–Kohlenstoff-Bindung in **33** mit $2.1384(9)$ Å vergleichbar mit den Ti–C-Bindungen, die in ähnlichen Komplexen im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden und stimmt mit literaturbekannten Verbindungen überein.^[28,124]

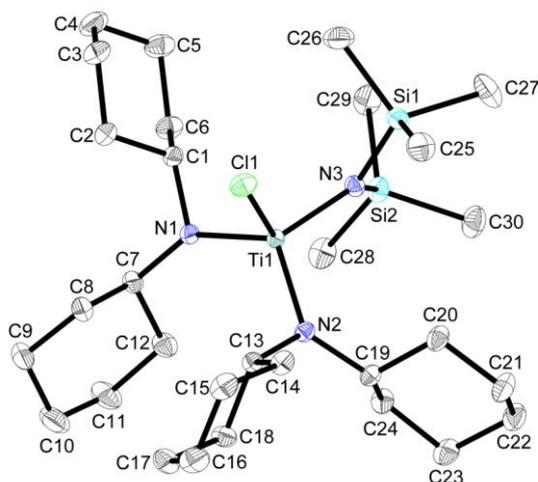


Abbildung 3.59 - Molekülstruktur von **32** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und der zweite Teil der asymmetrischen Einheit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–C1 2.2953(3), Ti1–N1 1.9009(9), Ti1–N2 1.8904(8), Ti1–N3 1.9486(9), N1–C1 1.4895(13), N1–C7 1.4779(13), N2–C13 1.4881(13), N2–C19 1.4775(13), N3–Si1 1.7670(9), N3–Si2 1.7544(9), C1–Ti1–N1 102.67(3), C1–Ti1–N2 105.08(3), C1–Ti1–N3 109.72(3), Ti1–N1–C1 104.83(6), Ti1–N1–C7 139.53(7), C1–N1–C7 115.14(8), Ti1–N2–C13 109.32(6), Ti1–N2–C19 136.15(7), C13–N2–C19 113.25(8), Ti1–N3–Si1 118.58(5), Ti1–N3–Si2 124.96(5), Si1–N3–Si2 115.65(5).

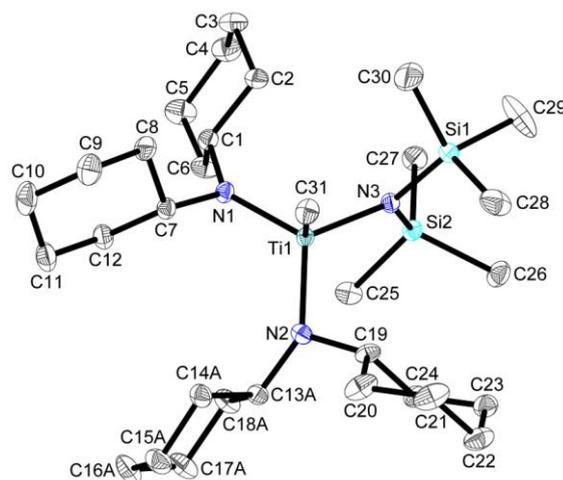


Abbildung 3.60 - Molekülstruktur von **33** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht sowie die Fehlordnung nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–C31 2.1384(9), Ti1–N1 1.9085(7), Ti1–N2 1.9097(7), Ti1–N3 1.9657(7), N1–C1 1.4758(11), N1–C7 1.4853(10), N2–C13A 1.4734(13), N2–C19 1.4853(10), N3–Si1 1.7529(7), N3–Si2 1.7492(7), C31–Ti1–N1 103.38(3), C31–Ti1–N2 100.39(3), C31–Ti1–N3 108.25(3), Ti1–N1–C1 136.80(5), Ti1–N1–C7 109.25(5), C1–N1–C7 113.22(6), Ti1–N2–C13A 145.32(7), Ti1–N2–C19 104.52(5), C13A–N2–C19 109.47(8), Ti1–N3–Si1 121.73(4), Ti1–N3–Si2 119.20(4), Si1–N3–Si2 118.74(4).

Erwartungsgemäß werden bei den Komplexen **32** und **33** kurze intramolekulare Abstände zwischen dem zentralen Titanatom und je einem Kohlenstoffatom in 1-Position eines Dicyclohexylamidoliganden gefunden. Diese sind in

Tabelle **3.18** aufgelistet und sind signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Titan und Kohlenstoff. Daher wurde der methylierte Komplex **33** in einem zeitabhängigen NMR-Experiment auf mögliche Folgereaktionen untersucht. Dabei zeigt sich, dass der Komplex in Lösung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von einer Woche stabil ist und kein Intensitätsverlust beim Signal der Methylgruppe beobachtet wird. Nachdem die Lösung 48 Stunden bei 60 °C gelagert wurde, zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$, dass die Intensität des Signals der CH_3 -Gruppe abnimmt. Im Gegensatz zu $\text{MeTi}(\text{NCy}_2)_3$ (**30a**) werden allerdings keine neuen Signale beobachtet, die zweifelsfrei Folgeprodukten zugeordnet werden können.

Tabelle 3.17 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Tris(amido)titan Komplexe **32**, **33**.

	CITi(NCy ₂) ₂ (N(SiMe ₃) ₂) (32)	MeTi(NCy ₂) ₂ (N(SiMe ₃) ₂) (33)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Ti1–N1	1.9009(9)	1.9085(7)
Ti1–N2	1.8904(8)	1.9097(7)
Ti–N3	1.9486(9)	1.9657(7)
Ti1–Cl/C _{Alkyl}	2.2953(3)	2.1384(9)
N1–Ti1–N2	114.70(4)	116.66(3)
N1–Ti1–N3	113.02(4)	113.31(3)
N2–Ti1–N3	110.91(4)	113.11(3)
N1–Ti1–Cl/C _{Alkyl}	102.67(3)	103.38(3)
N2–Ti1–Cl/C _{Alkyl}	105.08(3)	100.39(3)
N3–Ti1–Cl/C _{Alkyl}	109.72(3)	108.25(3)

Tabelle 3.18 - Kurze intramolekulare Abstände in den Verbindungen **32** und **33**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	$\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ti, C}) - D$ [Å]
32	Ti1...C1	2.694	1.006
	Ti1...C13	2.766	0.934
33	Ti1...C7	2.778	0.922
	Ti1...C19	2.695	1.005

Daher kann festgehalten werden, dass sich der Tris(amido)titan Komplex CITi(NCy₂)₂(N(SiMe₃)₂) (**32**) über zwei Syntheseschritte in hohen Ausbeuten herstellen lässt. Die analoge methylierte Verbindung **33** ist bei Raumtemperatur in Lösung stabil, aber zersetzt sich bei thermischer Belastung. Im Unterschied zu den Tris(amido)titan Komplexen **30a**, **30b** und **29** wird aber keine definierte β - oder γ -C–H-Aktivierungsreaktion beobachtet, die zu drei- oder viergliedrigen Metallacyklen führt.

Mit Hilfe von Salzmetathese-Reaktionen war es möglich eine große Anzahl verschieden substituierter Bis(amido)- und Tris(amido)titan Komplexe zu synthetisieren und größtenteils auch strukturell zu charakterisieren. Dabei zeigen sich stets kurze intramolekulare Abstände zwischen dem zentralen Titanatom und Kohlenstoffatomen in β -Position. Diese Abstände können Indizien für eine mögliche Wechselwirkung des Metalls mit einer C–H-Bindung in dieser Position sein. Bei den alkylierten Tris(dicyclohexylamido)titan Komplexen (**30a**, **30b**) führt eine β -H-Eliminierung zur Abspaltung von Methan bzw. Butan, sodass sich im weiteren Reaktionsverlauf über eine hochreaktive Titanaaziridin-Zwischenstufe ein

binuklearer, imido-verbrückter Titankomplex bildet (**31**). Bei dem Tris(amido)titankomplex $\text{CTi}(\text{NCy}_2)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ findet bei Raumtemperatur eine spontane $\gamma\text{-C-H}$ -Aktivierung an einem Bis(trimethylsilyl)amidoliganden statt und das Azametallacyclobutan-Derivat **29** kann isoliert und zweifelsfrei charakterisiert werden.

3.4 (Dicyclohexylamido)titankomplexe mit Pentafulvenliganden

Im vorherigen Abschnitt wurden C–H-Aktivierungsreaktionen an Tris(amido)-titankomplexen beschrieben. Dabei wird bei der Eliminierung von Wasserstoffatomen am β -Kohlenstoffatom eine Alkylgruppe am Metallzentrum als Abgangsgruppe benötigt. Im Arbeitskreis *Beckhaus* werden frühe Übergangsmetallkomplexe mit sperrig substituierten Pentafulvenliganden intensiv erforscht. Diese können unter reduktiven Bedingungen an das Metall koordiniert werden.^[142,143] Für die Pentafulvenliganden können zwei verschiedene Grenzformen der Koordination formuliert werden (neutrale olefinische $\pi\text{-}\eta^6$ -Koordination, dianionische $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordination) und sie zeichnen sich durch ein stark nukleophiles, exocyclisches Kohlenstoffatom aus. Daher ist dieser Ligandentyp hervorragend als Protonenakzeptor geeignet.^[144,145] Durch die Übertragung eines Protons auf das exocyclische Kohlenstoffatom, wird ein substituierter Cyclopentadienylligand generiert, der in der Lage ist den neu gebildeten Komplex zu stabilisieren.

Wegen dieser hervorragenden Eigenschaften der Pentafulvenliganden wurden Titankomplexe synthetisiert, an die sowohl Amido- als auch Pentafulvenliganden koordinieren.

Die Reduktion von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) in der Anwesenheit von Adamantylidenpentafulven führt zu dem Pentafulvenkomplex **34** (Abbildung 3.61). Dieser kann nach sukzessiver Aufarbeitung durch Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -30 °C in hohen Ausbeuten in Form von dunkelgrünen Kristallen erhalten werden.

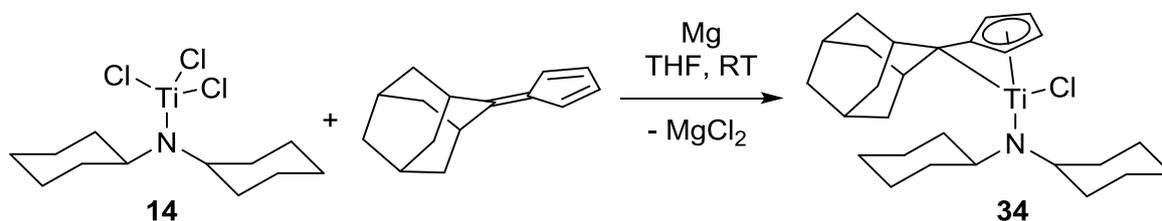


Abbildung 3.61 - Schematische Darstellung der Synthese des Pentafulvenkomplexes **34**.

Die luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung ist sehr gut in Ethern, aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich, allerdings ist Komplex **34** in Lösung nicht stabil. NMR-Experimente zeigen, dass bereits bei Raumtemperatur eine Folgereaktion zu erkennen ist. Leicht erhöhte Temperaturen ($40 - 50\text{ °C}$) beschleunigen diesen Prozess

deutlich. Dennoch konnte **34** ausführlich NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das ^1H -NMR Spektrum ist in Abbildung 3.62 dargestellt. Im Hochfeld des Spektrums überlagern sich die Signale des Adamantylrestes und die Signale der CH_2 -Gruppen der Cyclohexylreste. Das charakteristische Signal der Protonen in 1-Position wird bei einer chemischen Verschiebung von 4.50 ppm detektiert. Durch die Koordination des Pentafulvenliganden wird dieses Signal um etwa 1 ppm in das tiefe Feld verschoben (3.53 ppm bei $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**)). Es werden vier separierte Signale des Fulvenliganden beobachtet. Auffällig ist dabei, dass drei Signale in einem Bereich ähnlich chemischer Verschiebung (6.46 ppm, 6.40 ppm, 6.26 ppm) detektiert werden, während das vierte Signal signifikant hochfeldverschoben ist (5.01 ppm).

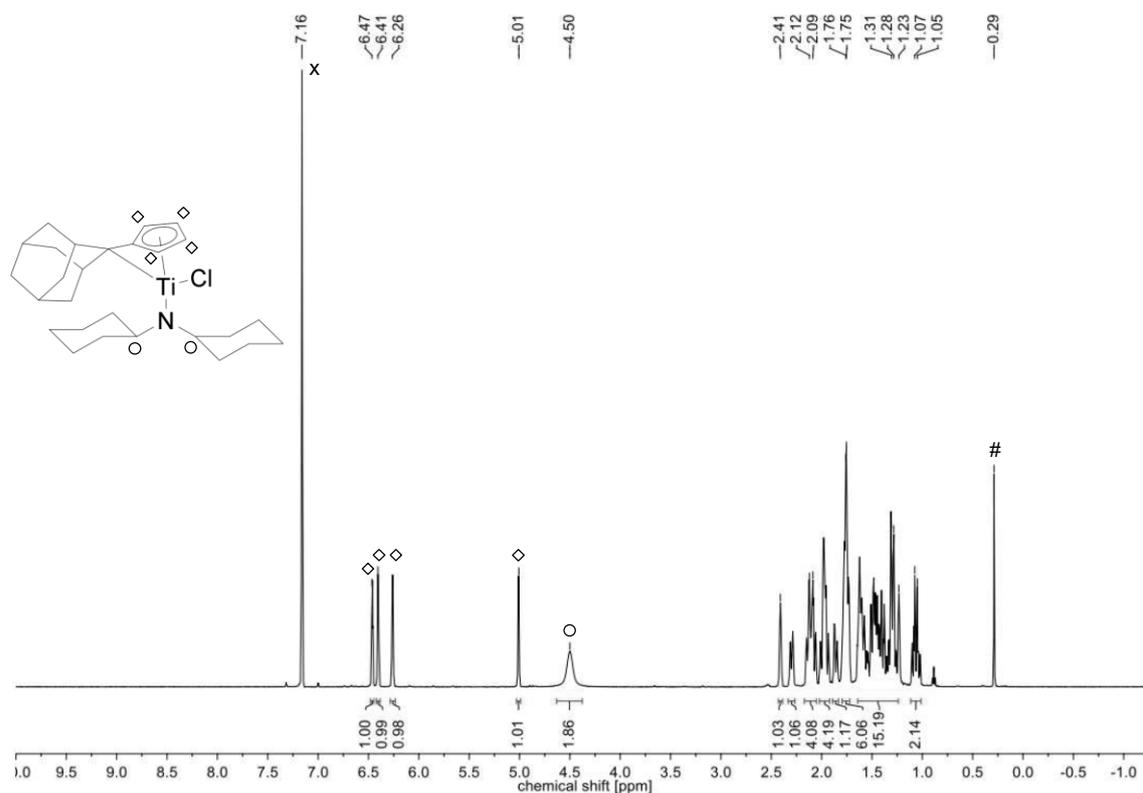


Abbildung 3.62 - ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von Komplex **34** (#: Schliff Fett, x: Lösungsmittel).

Des Weiteren war es möglich Verbindung **34** massenspektrometrisch zu untersuchen. Im LIFDI-MS wird ausschließlich der Molekülionenpeak detektiert. Zusätzlich konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgendiffraktometrie geeignet waren. Die Molekülstruktur von **34** ist in Abbildung 3.63 dargestellt. Der Pentafulvenkomplex **34** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in Form von grünen Prismen. Das zentrale Titanatom ist wegen des starren Adamantylidenfulvenliganden stark verzerrt tetraedrisch koordiniert (N1-Ti1-Ct1 119.0° , N1-Ti1-C6 $118.0(3)^\circ$, N1-Ti1-Cl1 $113.6(2)^\circ$, C6-Ti1-Ct1 72.4°). Die Titan-Stickstoff-Bindung (Ti1-N1 $1.8988(6)\text{ \AA}$) ist aufgrund der guten $\text{N}(p_\pi)\text{-Ti}(d_\pi)$ -Donoreigenschaften des

Dicyclohexylamidoliganden verkürzt und liegt im Bereich einer Titan–Stickstoff-Doppelbindung.^[115,116,124,146] Die trigonal planare Koordination des Amido-Stickstoffatoms (Winkelsumme 359.8°) spricht ebenfalls für den Doppelbindungscharakter der Ti–N-Bindung. Die terminale Ti–Cl-Bindung weist mit einer Länge von 2.3023(3) Å keine Besonderheiten auf.^[113,114,118] Die Einkristallstrukturanalyse zeigt wiederum einen kurzen intramolekularen Abstand zwischen Titan und einem Kohlenstoffatom in 1-Position. Durch die Koordination des Pentafulvenliganden verkürzt sich dieser Abstand auf 2.582 Å. In der Ausgangsverbindung wird ein Abstand von 2.623 Å gemessen. Somit ist der Kontakt in **34** der kürzeste der, im Rahmen dieser Arbeit, gemessen wurde. Des Weiteren ist der sehr kleine Winkel Ti1–N1–C16 (99.10(4)°) ein Indiz für eine attraktive Wechselwirkung. Die Bindungssituation des Pentafulvenliganden kann durch zwei Parameter beschrieben werden. Zum einen der „Abknickwinkel θ “, der die Auslenkung des exocyclischen Kohlenstoffatoms aus der Ebene des Fünfringes angibt und zum anderen der „Ringslip Δ “, der die Verschiebung des Metallzentrums in Richtung des ipso-Kohlenstoffatoms von Fünfring angibt.

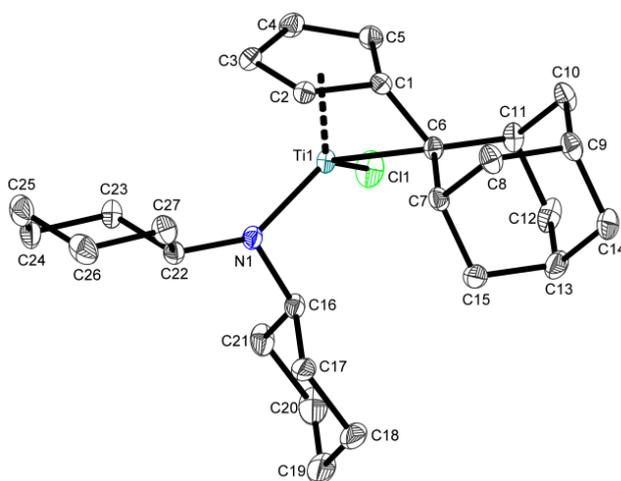


Abbildung 3.63 - Molekülstruktur von **34** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Ct1 1.977, Ti1–C6 2.3119(7), Ti1–Cl1 2.3023(3), Ti1–N1 1.8988(6), N1–C16 1.4754(9), N1–C22 1.4697(9), Ti1–C6 2.3119(7), C1–C6 1.4465(10), N1–Ti1–Ct1 119.00, N1–Ti1–C6 118.01(3), N1–Ti1–Cl1 113.63(2), C16–N1–C22 115.15(6), Ti1–N1–C16 99.10(4), Ti1–N1–C22 145.54(5) (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5).

Für den Fulvenkomplex **34** wird ein Ringslip Δ von 0.31 Å und ein Abknickwinkel θ von 38° gemessen. Diese Werte sind im Bereich von verschiedenen Bis(pentafulven)-titankomplexen, die bereits im Arbeitskreis *Beckhaus* synthetisiert und untersucht wurden ((AdFv₂)Ti: 37°, 40°; (pTolFv₂)Ti: 34°, 35°).^[106,142,147] Daher kann von einer ähnlichen Bindungssituation des Liganden ausgegangen werden und die Stärke der Metall-Fulven π -Rückbindung ist vergleichbar.

Das verbleibende Chlorid in dem Adamantylidenfulvenkomplex **24** bietet einen idealen Ansatzpunkt für weitere Derivatisierungen und kann sehr gut mit Hilfe von Salzmetathese-Reaktionen gegen weitere Liganden ausgetauscht werden.

3.4.1 Umsetzung von ($\eta^5:\eta^1$ -Adamantylidenpentafulven)Ti(NCy₂)Cl mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid

Die äquimolare Reaktion von (AdFv)Ti(NCy₂)Cl (**34**) mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid führt nach Aufarbeitung in hohen Ausbeuten zu Verbindung **35**. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 3.65) zeigen, dass eine C–H-Aktivierung stattgefunden hat. Ein Proton wurde von einer SiMe₃-Gruppe auf das exocyclische Kohlenstoffatom des eingesetzten Fulvenliganden übertragen, sodass ein adamantylsubstituierter Cyclopentadienylligand ausgebildet wurde (Abbildung 3.64).

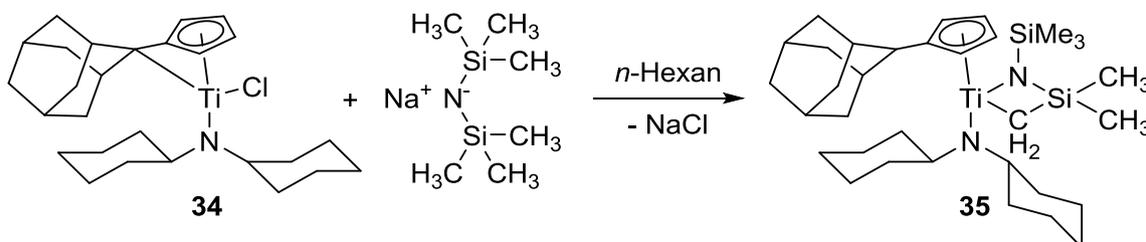


Abbildung 3.64 - Schematische Darstellung der Synthese von **35**.

Im ¹H-NMR Spektrum wird das Signal der protonierten exocyclischen Position in Form eines Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 3.13 ppm detektiert. Die übrigen Signale der Cp-Protonen werden in einem Bereich von 6.18 ppm bis 5.99 ppm beobachtet. Im Hochfeld des ¹H-NMR Spektrums sind drei Singulett zu erkennen, die den Methylgruppen an den Siliciumatomen zugeordnet werden können. Die chemische Inäquivalenz der Trimethylsilylgruppen wird zusätzlich durch das ²⁹Si-NMR belegt, im dem zwei Signale (-3.4 ppm, -47.3 ppm) detektiert werden. Die CH₂-Gruppe des, durch die C–H-Aktivierung gebildeten, viergliedrigen Ringes, wird in Form eines Dupletts bei 2.39 ppm beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen, dass durch die Reaktion von (AdFv)Ti(NCy₂)Cl (**34**) mit einem Äquivalent Natriumbis(trimethylsilyl)amid eine spontane γ -C–H-Aktivierung initiiert wird. Dabei wird das Proton auf die nukleophile, exocyclische Position des Pentafulvenliganden übertragen und es bildet sich das Azatitanacyclobutan-Derivat **35**. Dieses Reaktionsmuster wurde bereits bei dem Tris(amido)titanokomplex **29** beobachtet. Die chemischen Verschiebungen im ²⁹Si-NMR sind sehr ähnlich. Ein Signal ist signifikant in das Hochfeld verschoben. Bei **35** werden Verschiebungen von -3.4 ppm und -47.3 ppm beobachtet, während bei **29** Verschiebungen von -3.7 ppm und -42.3 ppm detektiert werden. Dies bestätigt noch einmal, dass in beiden

Komplexen eine analoge γ C–H-Aktivierung stattgefunden hat und ein Vierring gebildet wurde.

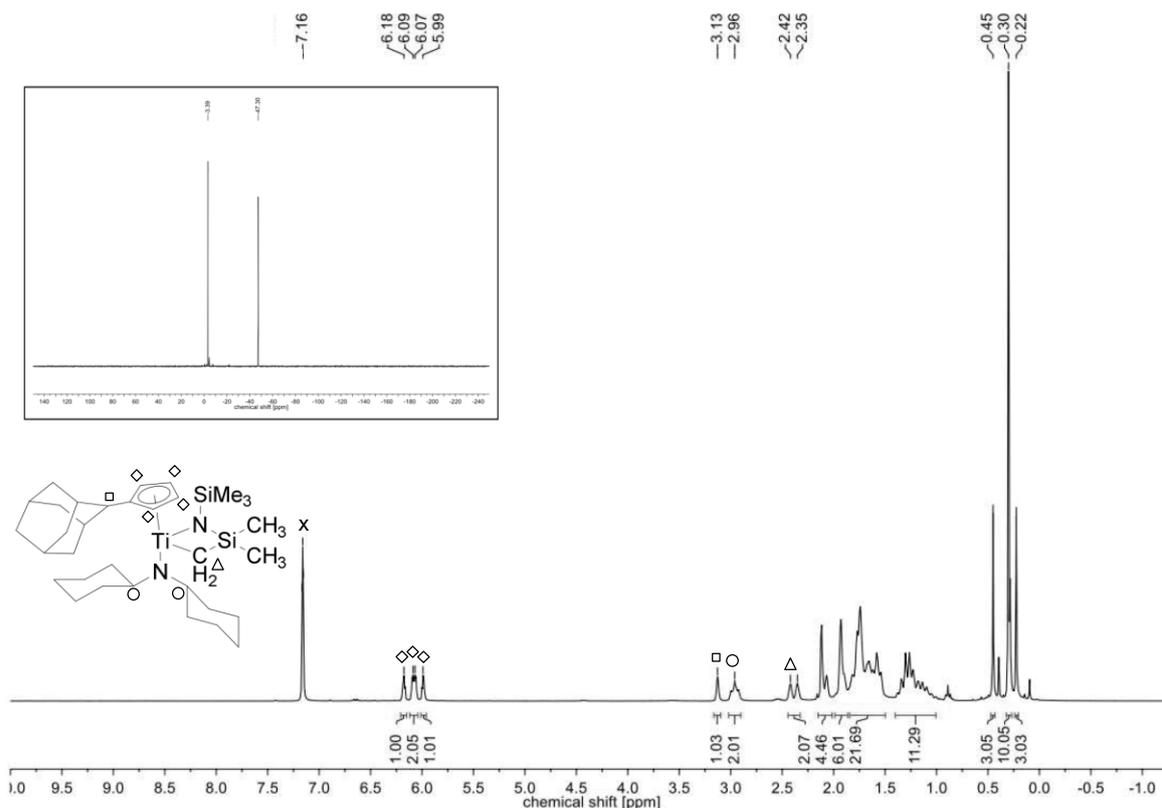


Abbildung 3.65 - ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) [klein: ^{29}Si -INEPT-NMR Spektrum (99 MHz, C_6D_6 , 300 K)] von **35** (x: Lösungsmittel).

Verbindung **35** wurde ebenfalls massenspektrometrisch untersucht. Im LIFDI-MS wird ausschließlich der Molekülionenpeak detektiert. Zusätzlich konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das luft- und hydrolyseempfindliche Azatitanacyclobutan-Derivat **35** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in Form von gelben Rhomben. Die ORTEP-Darstellung ist in Abbildung 3.66 gezeigt.

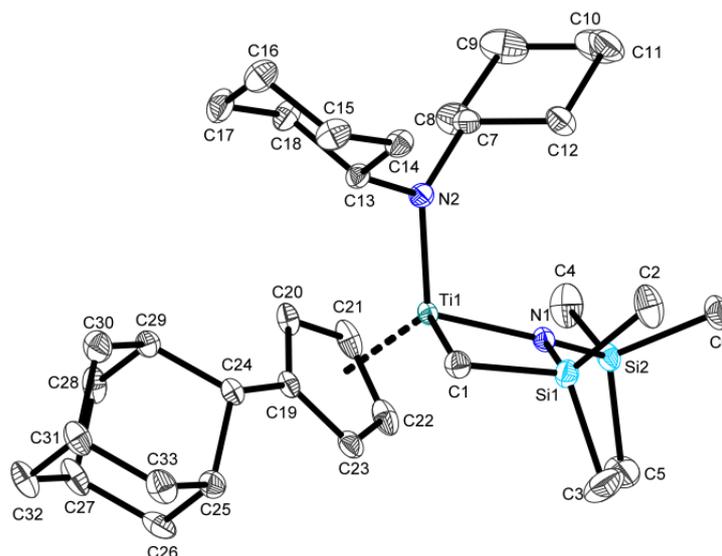


Abbildung 3.66 - Molekülstruktur von **35** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Ct1 2.091, Ti1–C1 2.1200(12), Ti1–N1 1.9251(10), Ti1–N2 1.9188(10), C1–Si1 1.8600(13), N1–Si1 1.7668(11), N1–Si2 1.7323(10), C1–Ti1–Ct1 112.64, C1–Ti1–N1 85.30(5), C1–Ti1–N2 100.64(5), N1–Ti1–N2 108.19(4), Ti1–C1–Si1 83.76(5), C1–Si1–N1 98.32(5) Si1–N1–Ti1 92.27(5), Si2–N1–Ti1 141.11(6), Si2–N1–Si1 124.70(6) (Ct1 = Schwerpunkt C19 - C23).

Das Titanatom besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie mit einem spitzen N1–Ti1–C1 Winkel (85.30(5)°). Beide Titan–Stickstoff-Bindungen sind von vergleichbarer Länge (Ti1–N1 1.9251(10) Å, Ti1–N2 1.9188(10) Å) und sind erwartungsgemäß kürzer als eine Ti–N-Einfachbindung.^[115-117] Die neu geknüpfte Titan–Kohlenstoff-Bindung (2.1200(12) Å) liegt im Bereich von literaturbekannten Ti–C-Bindungslängen und ist geringfügig länger als in Komplex **29**.^[124] Da bei den Komplexen **35** und **29** in einer analogen Reaktion durch eine γ -C–H-Aktivierung ein Azatitanacyclobutan-Derivat gebildet wird, sind in Tabelle 3.19 ausgewählte Strukturparameter vergleichend aufgelistet.

Tabelle 3.19 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Azatitanacyclobutan-Derivate **35** und **29**.

35		29	
Ti1–N1	1.9251(10)	Ti1–N1#	1.9420(8)
Ti1–C1	2.1200(12)	Ti1–C1A#	2.094(3)
Ti1–N2	1.9188(10)	Ti1–N2	1.9233(12)
C1–Si1	1.8600(13)	C1A#–Si1A#	1.885(4)
N1–Si1	1.7668(11)	N1#–Si1A#	1.7792(8)
N1–Ti1–C1	85.30(5)	N1#–Ti1–C1A#	85.48(13)
Ti1–C1–Si1	83.76(5)	Ti1–C1A#–Si1A#	85.01(15)
C1–Si1–N1	98.32(5)	C1A#–Si1A#–N1#	96.80(11)
Si1–N1–Ti1	92.27(5)	Si1A#–N1#–Ti1	92.61(4)

Trotz der unterschiedlichen Liganden am Titanatom sind keine großen Unterschiede in den vergleichbaren Bindungslängen und -winkeln zu erkennen. Der gebildete Vierring ist nahezu planar, wird eine Ebene durch die vier Atome des Ringes gelegt, beträgt die maximale Auslenkung aus dieser Ebene bei **35** nur 0.075 Å und bei **29** 0.077 Å. Der maximale Wert wird bei beiden Komplexen für das Kohlenstoffatom des Vierringes gemessen. Durch die Synthese des Azatitanacyclobutan-Derivats **35** konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass ein Pentafulvenligand sehr gut als Protonenakzeptor bei C–H-Aktivierungsreaktionen geeignet ist.

3.4.2 Umsetzung von ($\eta^5:\eta^1$ -Adamantylidenpentafulven)Ti(NCy₂)Cl mit Lithiumdiphenylamid

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Amidotitankomplexen mit Fulvenliganden wurde (AdFv)Ti(NCy₂)Cl (**34**) mit einem Äquivalent Lithiumdiphenylamid in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht (Abbildung 3.67). Im Gegensatz zu dem zuvor untersuchten Bis(trimethylsilyl)amidoliganden, hat Diphenylamin wegen der planaren aromatischen Reste einen geringen sterischen Anspruch, besitzt aber ebenfalls keine Protonen in α -Position zum Stickstoff.

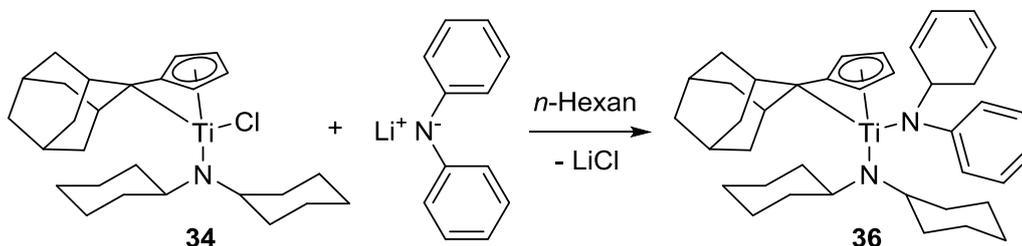


Abbildung 3.67 - Schematische Darstellung der Synthese von Komplex **36**.

Nachdem das entstandene Lithiumchlorid abgetrennt wurde, wird das Produkt in Form eines dunkelroten Pulvers erhalten. Der luft- und hydrolyseempfindliche Komplex **36** ist sehr gut löslich in Ethern, aromatischen sowie aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass keine C–H-Aktivierungsreaktion stattgefunden hat. Für die genaue Zuordnung der Signale wurden korrelierte ¹H,¹³C- und DEPT135-Spektren aufgenommen. Das ¹H-NMR Spektrum ist in Abbildung 3.68 dargestellt.

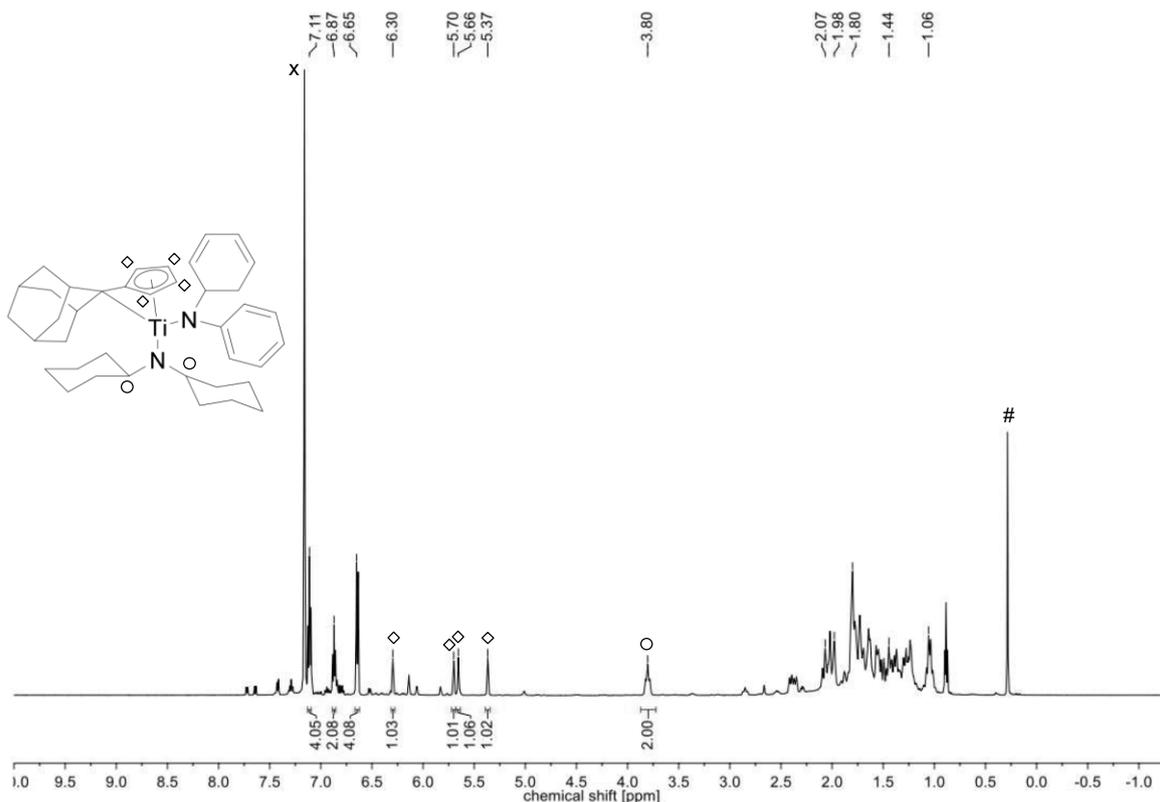


Abbildung 3.68 - $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von Komplex **36** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Im Hochfeld des Spektrums sind die Signale des Adamantylrestes sowie die CH_2 -Gruppen der Cyclohexylreste zu erkennen. Diese Signale überlagern einander, sodass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.80 ppm wird das charakteristische Signal der Protonen in 1-Position des Dicyclohexylamidoliganden detektiert. Die Fulven-Protonen werden als vier separierte Singulettts bei 6.30 ppm, 5.70 ppm, 5.66 ppm und 5.37 ppm beobachtet. Im Tieffeld des Spektrums sind die Signale der Phenylreste des zweiten Amidoliganden zu erkennen. Mit Hilfe von ^{13}C -Experimenten kann eindeutig belegt werden, dass der Fulvenligand nicht an der exocyclischen Position protoniert wurde. Das heißt also, dass im Gegensatz zu Verbindung **35** bei der Umsetzung mit Lithiumdiphenylamid bei Raumtemperatur keine spontane C–H-Aktivierung stattfindet. Die Wahl der sekundären Amidoliganden hat demnach einen Einfluss auf das Reaktionsverhalten der Pentafulvenkomplexe.

3.4.3 Umsetzung von ($\eta^5:\eta^1$ -Adamantylidenpentafulven)Ti(NCy₂)Cl mit Lithiumdicyclohexylamid

Der sterische Anspruch von Diphenylamin ist geringer als bei dem silylsubstituierten Bis(trimethylsilyl)amin, daher wurde die Reaktion von (AdFv)Ti(NCy₂)Cl (**34**) mit Lithiumdicyclohexylamid untersucht. Dieses alkylsubstituierte Amin hat ebenfalls einen großen sterischen Anspruch, sodass der Einfluss der räumlichen Größe der Liganden auf das Reaktionsverhalten der Pentafulven-Amido-Titankomplexe untersucht werden konnte. Die stöchiometrische Reaktion von **34** mit LiNCy₂ in *n*-Hexan führt nach Aufarbeitung in hohen Ausbeuten zu Komplex **37** (Abbildung 3.69). Dieser ist sehr gut in Ethern, aromatischen sowie aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich und erweist sich als stark luft- und hydrolyseempfindlich.

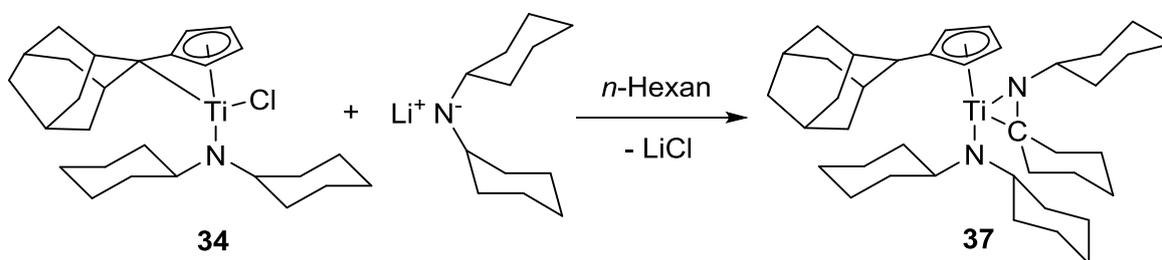


Abbildung 3.69 - Schematische Darstellung der Synthese von **37**.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Komplex **37** zeigen zweifelsfrei, dass bei der Reaktion mit Lithiumdicyclohexylamid wiederum eine spontane C–H-Aktivierung bei Raumtemperatur stattgefunden hat. Das ¹H-NMR Spektrum ist in Abbildung 3.70 dargestellt. Im Unterschied zu dem Fulven-Komplex **34** werden nach der Reaktion nur noch zwei Signale (6.38 ppm, 5.59 ppm) mit jeweils einem Integral von zwei für die Cp-Protonen des eingesetzten Adamantylidenfulvenliganden beobachtet. Das charakteristische Signal der Cyclohexyl-CH-Protonen wird bei 3.32 ppm detektiert und hat ein Integral von drei. Das bedeutet, dass bei der Reaktion eine spontane β -C–H-Aktivierung stattgefunden hat, bei der ein Proton in 1-Position eines Cyclohexylrestes auf die exocyclische Position des ehemaligen Fulvenliganden übertragen wurde. Somit wird ein Titanaaziridin mit einem substituierten Cyclopentadienylligand am Titan gebildet. Das Signal der protonierten exocyclischen Position wird bei einer chemischen Verschiebung von 2.10 ppm beobachtet. Dieses wird allerdings von weiteren Signalen der Cyclohexylgruppen überlagert, aber durch ¹H,¹³C-Korrelationsexperimente kann eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich um das Signal von C_{exo}-H handelt. Im Hochfeld des ¹H-NMR Spektrums sind die Signale des Adamantylrestes sowie der Cyclohexylreste zu erkennen. Diese überlagern sich jedoch, sodass eine genaue Zuordnung nicht möglich ist.

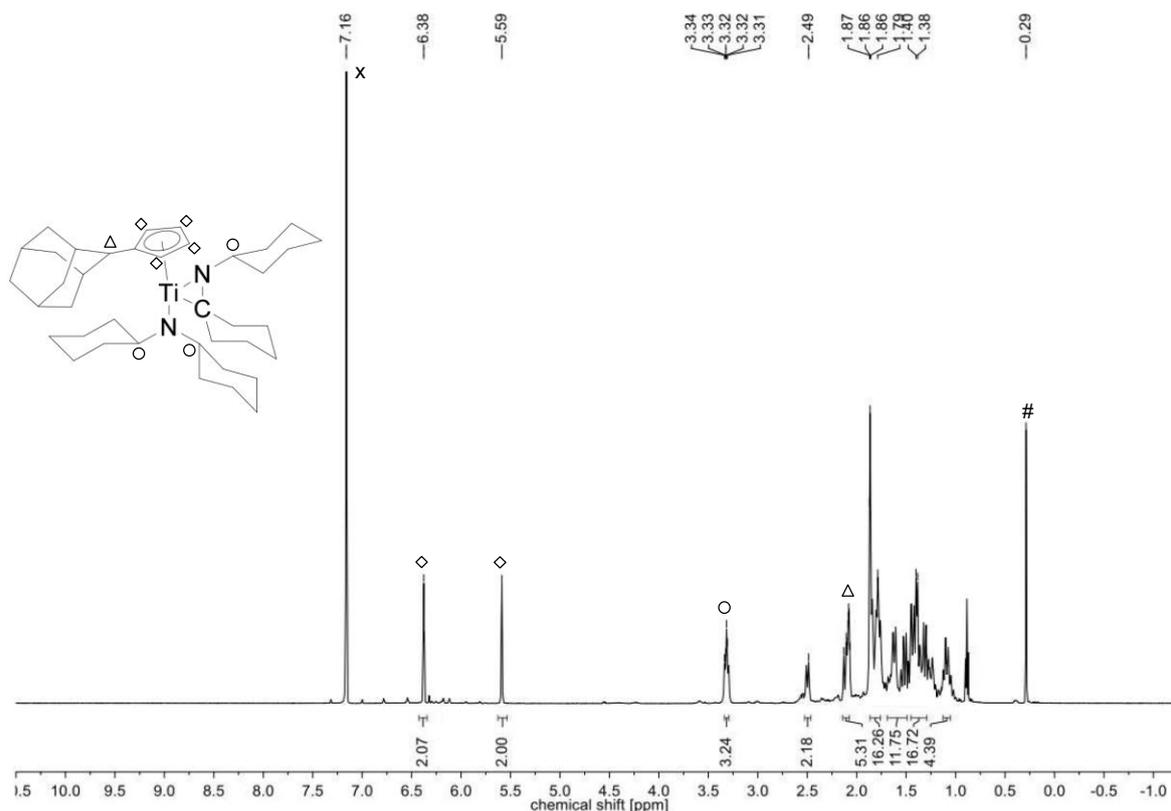


Abbildung 3.70 - ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) des Titanaziridins **37** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

In massenspektrometrischen Untersuchungen (LIFDI-MS) von Komplex **37** wird ausschließlich der Molekülionenpeak detektiert. Zusätzlich war es möglich aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Titanaziridin **37** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.71 dargestellt. Die Festkörperstruktur zeigt noch einmal, dass sich ein dreigliedriger Ring gebildet hat. Formal kann der Verbindung **37** als η^2 -Ketimin-Komplex beschrieben werden. Das Aziridin-Stickstoffatom (N1) ist sp^3 -hybridisiert (Winkelsumme 350.7°), es liegt also keine Doppelbindung zwischen N1 und C16 vor (N1–C16 $1.4506(16)\text{ \AA}$), sodass die Struktur besser durch die Metallacyclopropan-Grenzstruktur wiedergegeben wird.

Die Titan–Stickstoff-Bindung im Dreiring (Ti1–N1) liegt mit einer Länge von $1.8729(15)\text{ \AA}$ im Bereich von Ti–N-Doppelbindungen und ist signifikant kürzer als die Bindung Ti1–N2 zu dem Amidoliganden ($1.9260(15)\text{ \AA}$).^[115,116,124] Die neu geknüpfte Titan–Kohlenstoff-Bindung (Ti1–C16) ist mit $2.1168(17)\text{ \AA}$ vergleichbar mit literaturbekannten Ti–C-Einfachbindungen.^[28,124] Das zentrale Titanatom hat eine stark verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, aufgrund der Starrheit des gebildeten Dreiringes weicht der Winkel N1–Ti1–C16 ($42.09(6)^\circ$) stark vom idealen Tetraederwinkel ab.

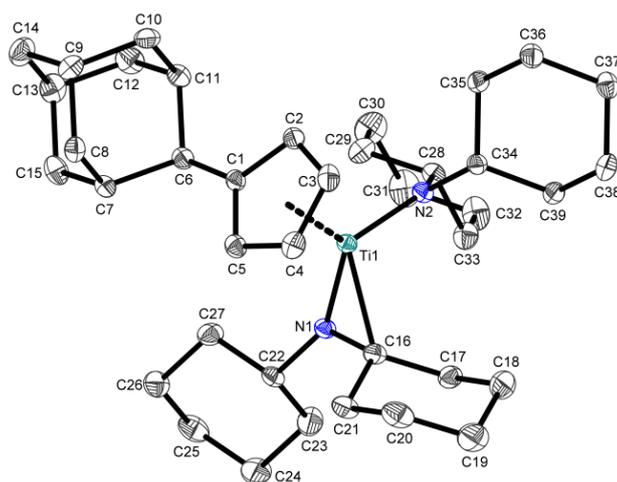


Abbildung 3.71 - Molekülstruktur von **37** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Ct1 2.084, Ti1–N1 1.8729(15), Ti1–N2 1.9260(15), Ti1–C16 2.1168(17), N1–C16 1.4506(16), N1–C22 1.4634(19), N1–Ti1–C16 42.09(6), N1–Ti1–N2 109.69(6), N1–Ti1–Ct1 123.00, C16–N1–Ti1 77.98(8), C16–N1–C22 121.72(12), Ti1–N1–C22 150.97(11), N1–C16–Ti1 59.93(8) (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5).

Wie bereits in Kapitel 2.4, erwähnt liegt ein Forschungsschwerpunkt im Arbeitskreis *Beckhaus* auf der Synthese und Charakterisierung von Titanaaziridinen.^[101,102,106] Daher wird **37** im Folgenden mit Titanaaziridinen aus anderen Arbeiten sowie zwei Beispielen aus der Literatur verglichen.^[92,148] In Abbildung 3.72 sind die Vergleichsverbindungen dargestellt und in Tabelle 3.20 sind die wichtigsten Strukturparameter aufgelistet. Der Vergleich des Titanaaziridins **37** mit den übrigen strukturell charakterisierten Titanaaziridinen aus dem Arbeitskreis *Beckhaus* zeigt zunächst Unterschiede im Ligandensystem. Die Verbindungen **38**, **11** und **39** besitzen zwei Cyclopentadienylliganden, während **37** einen Cp-Liganden und einen Amido-liganden trägt. Dadurch wird die elektronische Situation des zentralen Titanatoms geändert. Des Weiteren haben die Aziridine **38**, **11** und **39** mindestens ein Wasserstoffatom am Aziridin-Kohlenstoffatom. Es handelt sich bei diesen Verbindungen also, im Gegensatz zu **37**, formal um η^2 -Aldimin-Komplexe. Diese Unterschiede spiegeln sich in den gemessenen Bindungslängen wieder. Die Ti–N-Bindung (1.8729(15) Å) ist in **37** signifikant kürzer als in **38**, **11** oder **39** (1.9691(10) Å bis 2.0096(18) Å). Die Titan–Kohlenstoff-Bindung (2.1168(17) Å) ist im Vergleich mit **38**, **11** und **39** ebenfalls leicht verkürzt 2.1322(13) Å bis 2.1605(24) Å). Im Gegensatz dazu ist die Stickstoff–Kohlenstoff-Bindung mit 1.4506(16) Å gegenüber den drei anderen Verbindungen (1.3930(31) Å bis 1.4069(14) Å) deutlich aufgeweitet.

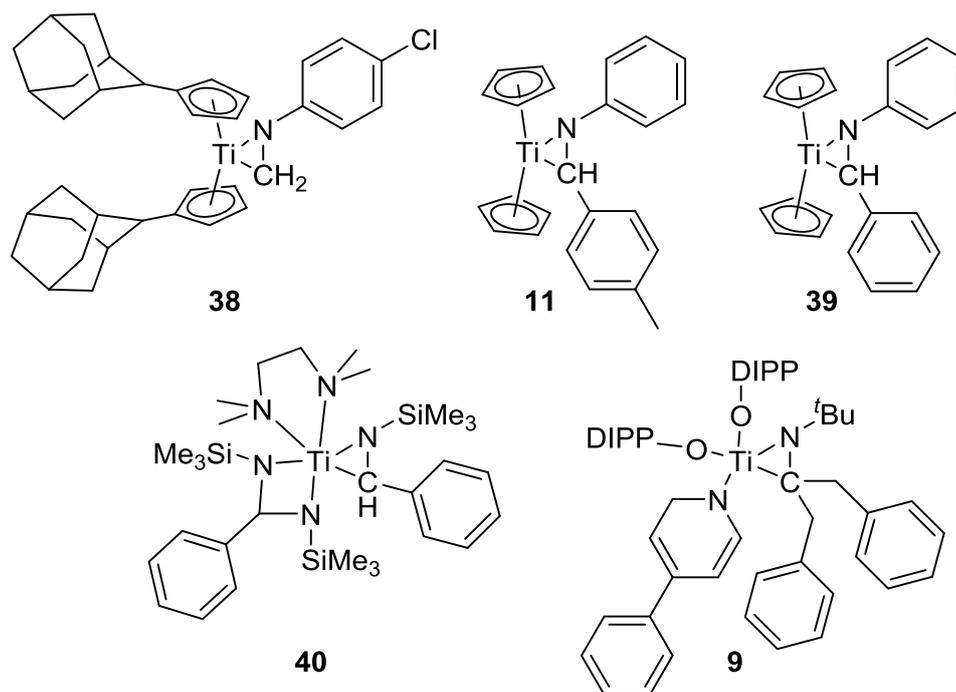


Abbildung 3.72 - Schematische Darstellung einiger literaturbekannter Titanaaziridine.

Tabelle 3.20 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] verschiedener Titanaaziridine.

	37	38 ^[106]	11 ^[101]	39 ^[102]	40 ^[148]	9 ^[92]
Ti–N	1.873(2)	1.9691(10)	1.9865(15)	2.0096(18)	1.8776(49)	1.8487(34)
Ti–C _{Az}	2.117(2)	2.1322(13)	2.1851(17)	2.1605(24)	2.1584(69)	2.1627(54)
N–C _{Az}	1.451(2)	1.4069(14)	1.4027(23)	1.3930(31)	1.4459(47)	1.4214(60)
N–Ti–C _{Az}	42.09(6)	39.88(4)	38.93(6)	38.82(8)	41.29(9)	40.57(9)

Der Vergleich mit dem Titanaziridin **40**, das nur stickstoffhaltige Liganden trägt, macht deutlich, dass durch eine Änderung des Ligandensystems starken Einfluss auf die Bindungssituation im Dreiring hat. So zeigen sich große Übereinstimmungen zwischen **37** und **40**. Sowohl die Ti–N- als auch die N–C_{Az}-Bindungen sind von vergleichbarer Länge. Die Titan–Kohlenstoff-Bindung ist im Aziridin **40** mit 2.1584(69) Å leicht verlängert. Das Titanaziridin **9** stellt, wie **37**, einen η^2 -Ketimin-Komplex dar, wegen der Alkoxy-Liganden ist die elektronische Situation allerdings nicht vergleichbar. Dies zeigt sich wiederum in den Bindungslängen. Im Vergleich zu den übrigen Komplexen wird in **9** die kürzeste Ti–N-Bindung gemessen (1.8487(34) Å), jedoch die längste Titan–Kohlenstoff-Bindung (2.1627(54) Å). Die Länge der Stickstoff–Kohlenstoff-Bindung liegt mit 1.4214(60) Å zwischen den Aziridinen **38**, **11**, **39** und **37**, **40**. Es kann also festgehalten werden, dass das Ligandensystem und somit die elektronische Situation einen großen Einfluss auf die

Bindungsparameter im Dreiring haben. Daher unterscheidet sich Verbindung **37** stark von den übrigen im Arbeitskreis *Beckhaus* synthetisierten Titanaaziridinen.

Bei Untersuchungen zu Folgereaktionen des Titanaaziridins **37** werden erneut Unterschiede deutlich. Im Unterschied zu den Titanaaziridinen aus dem AK *Beckhaus* wurden keine schnellen Insertionsreaktionen von Mehrfachbindungssubstraten, wie beispielsweise Nitrilen, Ketonen und unsymmetrisch substituierten Alkinen, in die polare Metall–Kohlenstoff-Bindung beobachtet. Die Reaktion mit H-aciden Substraten, wie primären Aminen führte ebenfalls nicht zur Ringöffnung.^[106] Im Verlauf dieser Reaktionsstudien konnten bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **41** (Abbildung 3.73) zeigt, dass es sich bei der isolierten Verbindung nicht um das erwartete Reaktionsprodukt des Aziridins **37** handelt, sondern um den korrespondierenden Fulvenkomplex.

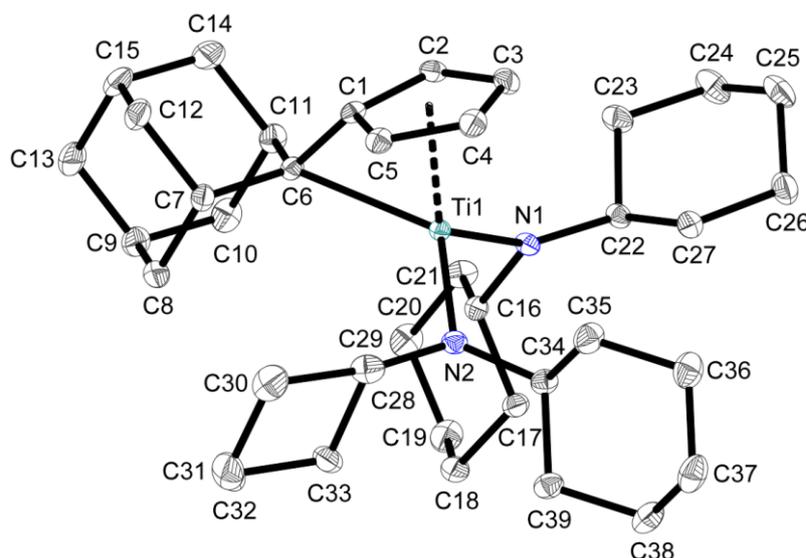


Abbildung 3.73 - Molekülstruktur von **41** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht und die Fehlordnung nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9186(9), Ti1–N2 1.9443(9), Ti1–C6 2.3809(10), Ti1–Ct1 2.036, N1–C16 1.4760(14), N1–C22 1.4717(14), N2–C28 1.4668(14), N2–C34 1.4759(15), N1–Ti1–N2 102.47(4), N1–Ti1–C6 120.77(4), N1–Ti1–Ct1 70.46, Ti1–N1–C16 99.39(6), Ti1–N1–C22 143.82(7), C16–N1–C22 116.80(8), Ti1–N2–C28 111.24(7), Ti1–N2–C34 123.63(8), C28–N2–C34 123.40(9) (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5).

Das heißt, formal wurde das Wasserstoffatom des exocyclischen Kohlenstoffatoms wieder auf das Aziridin-Kohlenstoffatom übertragen. Unter den Reaktionsbedingungen wurde die β -C–H-Aktivierung, die zunächst zu dem Titanaaziridin **37** geführt hat, umgekehrt und der Bis(dicyclohexylamido)titanfulven-Komplex **41** bildet sich. Dieser kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* in Form von roten Stäbchen. Das zentrale Titanatom besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie. Aufgrund der Koordination des starren Fulvenliganden ist der Winkel Ct1–Ti1–C6 (70.5°) gestaucht und weicht stark von dem idealen Tetraederwinkel ab. Die Bindungslängen zu den Amidoliganden unterscheiden sich leicht voneinander. Die Bindung Ti1–N1 ist mit 1.9186(9) Å im Gegensatz zu Ti1–N2

(1.9443(9) Å) verkürzt. Die Titan–Kohlenstoff-Bindung zu dem exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden (Ti–C6 2.3809(10) Å) sowie die Bindungslänge zum Centroiden (Ti1–Ct1 2.036 Å) liegen im Bereich für literaturbekannte Titan–Fulvenkomplexe.^[142] In der Festkörperstruktur können erneut kurze intramolekulare Abstände zwischen dem Metall und den Kohlenstoffatomen in 1-Position der Amidoliganden gemessen werden. Auffällig ist, dass der Abstand Ti1⋯C16 (2.605 Å) kürzer ist als der Abstand Ti1⋯C28 (2.828 Å). Das Kohlenstoffatom C16 ist an das Stickstoffatom N1 gebunden, während C28 an N2 gebunden ist. Es zeigt somit für Komplex **41**, dass die kurzen Kontakte mit der Titan–Stickstoff-Bindungslänge korrelieren.

Da sowohl das Titanaaziridin **37**, als auch der korrespondierende Fulvenkomplex **41** röntgenographisch charakterisiert werden konnten, sollte mit Hilfe von theoretischen Untersuchungen ermittelt werden, ob ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen vorliegt oder ob ein Komplex thermodynamisch begünstigt ist. Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian 09 Revision B.01 Programmpaket durchgeführt.^[149] Ausgewählte Parameter der berechneten Verbindungen sind in Tabelle 3.21 aufgelistet.

Tabelle 3.21 - Ausgewählte Parameter der Rechnungen für die Verbindungen **37** und **41**.

Komplex	Methode	Basissatz	absolute Energie E [kJ/mol]	freie Enthalpie G [kJ/mol]	Punkt- gruppe
37	MO6-2X (UltraFineGrid)	6-311+G(d,p)	-4439870	-4437544	C1
		(C,H,N) SDD (Ti)			
41	MO6-2X (UltraFineGrid)	6-311+G(d,p)	-4439823	-44374844	C1
		(C,H,N) SDD (Ti)			

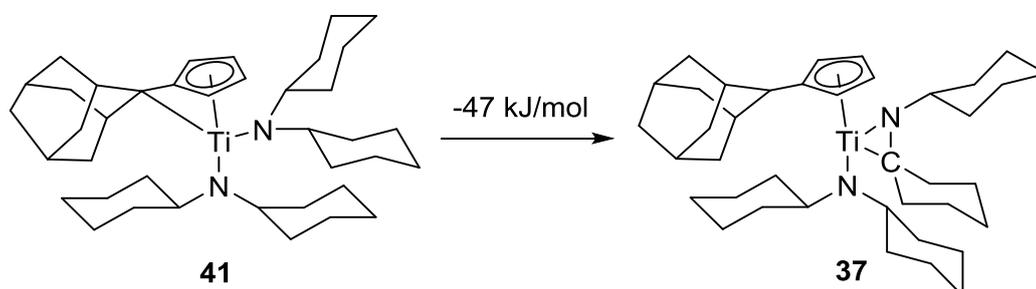


Abbildung 3.74 - Schematische Darstellung der Energieänderung bei der Bildung von **37** aus **41**.

Der Vergleich der berechneten Energien für die Verbindungen zeigt, dass mit der β -C–H-Aktivierung und Bildung des Titanaaziridins ein Energiegewinn von 47 kJ/mol einhergeht. Das Aziridin **37** ist also die thermodynamisch begünstigte Verbindung (Abbildung 3.74).

Wie bereits erwähnt wurde das Titanaaziridin bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ isoliert, während die Einkristalle des Fulvenkomplexes bei Raumtemperatur erhalten wurden. Um festzustellen, ob die Temperatur einen Einfluss auf die Bildung des Fulvenkomplexes hat, wurde ein NMR-Experiment durchgeführt. Ausgewählte ^1H -NMR Spektren bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 3.75 dargestellt.

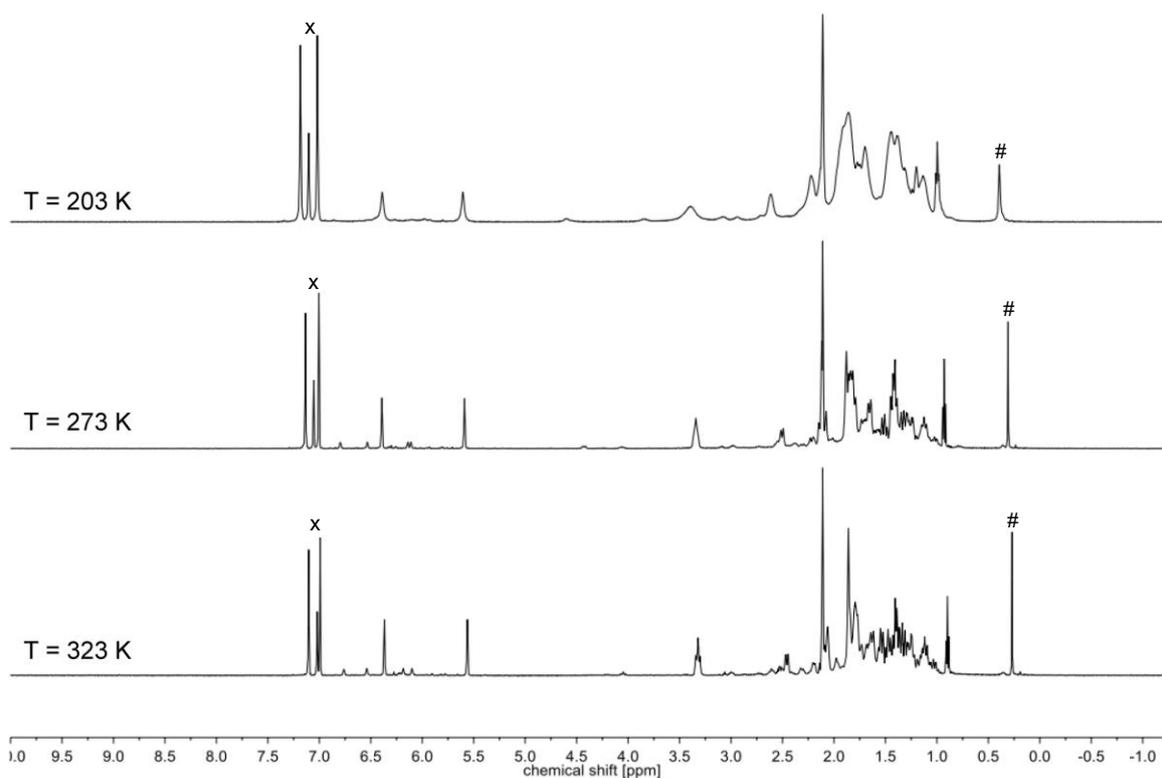


Abbildung 3.75 - ^1H -NMR Spektren (500 MHz, ToI-d_8) von Komplex **37** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Besonders charakteristisch für die Untersuchungen ist das Tieffeld des Spektrums, da für das Titanaaziridin **37** zwei Cp-Signale erwartet werden. Im Gegensatz dazu sollten beim Fulvenkomplex **41** vier separierte Signale für die Fulven-Protonen detektiert werden. Bei einer Temperatur von 203 K sind nur die zwei Cp-Signale (6.39 ppm, 5.60 ppm) zu erkennen, die dem Aziridin zugeordnet werden können. Mit zunehmender Temperatur ($T = 273\text{ K}$) können vier neue Signale bei chemischen Verschiebungen von 6.75 ppm, 6.54 ppm, 6.18 ppm und 6.10 ppm beobachtet werden. Integration dieser Signale zeigt ein Verhältnis von 1:1:1:1, sodass sie den Fulven-Protonen von Verbindung **41** zugeordnet werden können. Durch weitere Temperaturerhöhung ($T = 323\text{ K}$) steigt die Intensität der Fulven-Signale im Verhältnis zu den Aziridin-Signalen. Allerdings beträgt diese auch bei 323 K lediglich einen Bruchteil des Aziridins. Durch das temperaturabhängige NMR-Experiment werden die Befunde der theoretischen Analysen, dass das Titanaaziridin **37** die bevorzugte Verbindung ist, bestätigt.

3.4.3.1 Untersuchungen zur Folgechemie von $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ad}})(\eta^2\text{-NCy}_2)\text{Ti}(\text{NCy}_2)$

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität des Titanaaziridins gegenüber polaren Mehrfachbindungssubstraten wurde **37** in einer äquimolaren Reaktion mit 4,4'-Benzophenon umgesetzt. Nach erfolgter Reaktion kann das luft- und hydrolyseempfindliche Produkt **42** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden. Dieses ist gut löslich in Ethern, jedoch nur mäßig in aromatischen und schlecht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Daher konnten durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte THF-Lösung von **42** bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur (Abbildung 3.76) zeigt, dass wiederum nicht die erwartete Insertion in die Titan–Kohlenstoff-Bindung des Dreiringes, sondern eine Insertion in die Titan–Fulven-Bindung stattfindet. Das heißt aus dem eingesetzten Titanaaziridin **37** hat sich zunächst wieder der entsprechende Fulven-Komplex **41** gebildet und dieser reagiert dann unter Insertion der polaren Kohlenstoff–Sauerstoff-Doppelbindung des Ketons in die Ti–C_{exo}-Bindung, sodass ein σ - π -Chelatligand generiert wird. Die Verbindung **42** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 in Form von gelben Nadeln. Das zentrale Titanatom hat eine leicht verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, die gemessenen Winkel weichen maximal um 10° vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Die Bindung zum Fünfring Ti1–Ct1 mit einer Länge von 2.084 Å sowie die Titan-Sauerstoff-Bindung zum insertierten Keton Ti1–O1 (1.8612(11) Å) liegen im Bereich von vergleichbaren Insertionsprodukten der Reaktion von Bis(pentafulven)titan-komplexen mit Ketonen.^[150,151] Bei den Titan–Stickstoff-Bindungen sind signifikante Unterschiede zu erkennen. Während die Bindung Ti1–N2 mit 1.9792(13) Å im Bereich einer Titan–Stickstoff-Einfachbindung liegt, ist die Bindung Ti1–N1 deutlich verkürzt (1.9360(13) Å).^[115,116] Der σ - π -Chelatligand hat demnach einen Einfluss auf die Stärke der N(p_π)–Ti(d_π)-Wechselwirkungen bei den Amidoliganden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den kristallographischen Daten überein, da sich für das charakteristische Signal der Protonen in 1-Position der Cyclohexylreste ein Integral von vier ergibt. Dies bestätigt die Bildung des Bis(amido)titan-komplexes **42**.

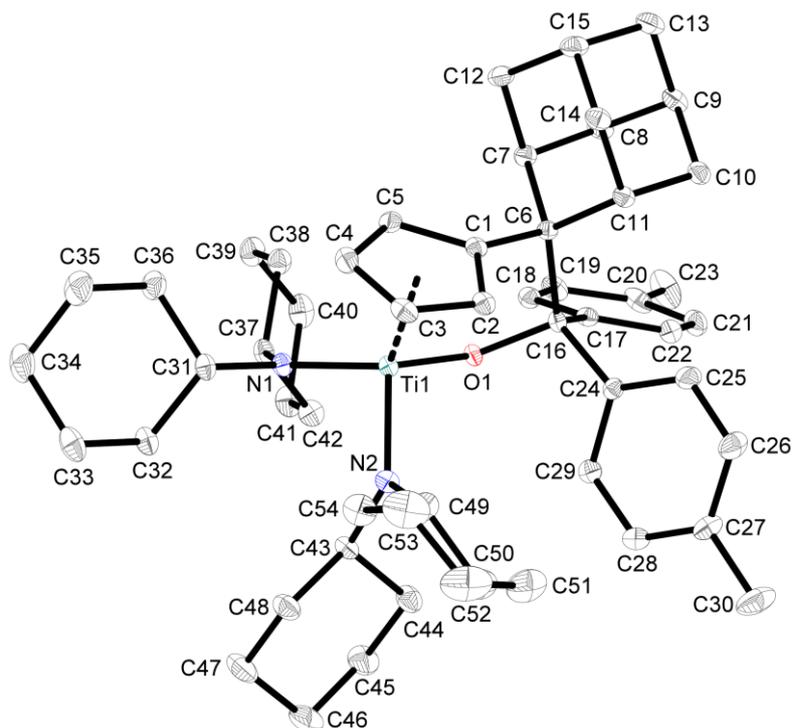


Abbildung 3.76 - Molekülstruktur von **42** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.8612(11), Ti1–N1 1.9360(13), Ti1–N2 1.9792(13), Ti1–Ct1 2.084, C1–C6 1.522(5), C6–C16 1.652(2), N1–C31 1.4821(19), N1–C37 1.4755(19), N2–C43 1.493(2), N2–C49 1.486(2), O1–C16 1.4395(17), N1–Ti1–N2 100.70(5), N1–Ti1–O1 106.77(5), N1–Ti1–Ct1 120.6, N2–Ti1–O1 110.25(5), Ti1–N1–C31 115.72(10), Ti1–N1–C37 131.05(10), C31–N1–C37 112.77(12), Ti1–N2–C43 117.54(12), Ti1–N2–C49 124.90(11), C43–N2–C49 117.54(12), C1–C6–C16 106.91(12), Ti1–O1–C16 132.86(9) (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5).

Wie bereits erläutert reagiert das Titanaaziridin **42** bei Raumtemperatur zu einem geringen Teil zu dem entsprechenden Fulvenkomplex, indem ein Wasserstoffatom übertragen wird. Daher ist ein Reaktionsverlauf, wie in Abbildung 3.77 dargestellt, denkbar.

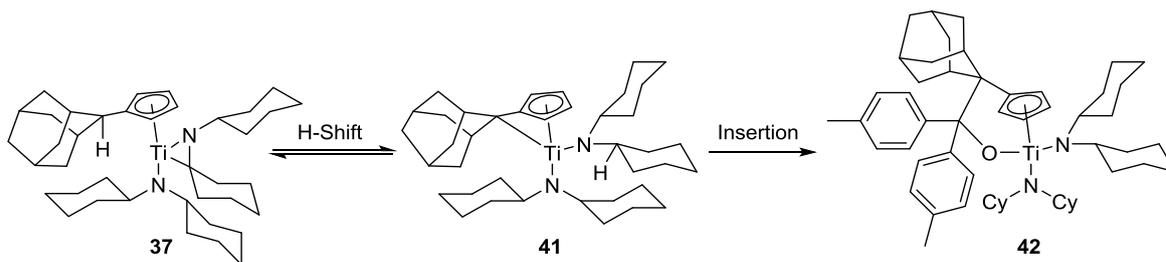


Abbildung 3.77 - Schematische Darstellung der Bildung des Insertionsproduktes **42**.

Eine Insertion in die Titan–Kohlenstoff-Bindung des Aziridins ist, wegen der sterisch sehr anspruchsvollen Cyclohexylreste, nicht möglich. Da aber auch ein geringer Anteil des Fulvenkomplexes vorhanden ist, findet eine Insertion in die Ti–C_{exo}-Bindung statt und der σ - π -Chelatligand wird gebildet und **42** fällt aus dem Reaktionsgemisch aus. Zusätzliche Untersuchungen zur Folgechemie des Titanaaziridins **37** lieferten keine weiteren Erkenntnisse.

3.4.4 Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NCy}_2)_2$ mit $\text{Di}(p\text{-Tolyl})\text{pentafulven}$

Die hervorragende Eignung von Adamantylidenpentafulven als Protonenakzeptor bei spontanen C–H-Aktivierungsreaktionen ermöglicht sowohl die Synthese des Titanaaziridins **37** als auch des Azatitanacyclobutan-Derivats **35**. Daher wurde auch die Eignung von $\text{Di}(p\text{-Tolyl})\text{pentafulven}$ für diesen Reaktionstyp untersucht.

Die Reduktion von $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NCy}_2)_2$ (**25**) in Anwesenheit von $\text{Di}(p\text{-Tolyl})\text{pentafulven}$ in THF bei Raumtemperatur führt nach Aufarbeitung in hohen Ausbeuten zu Komplex **43**, der in Form eines dunkelroten Pulvers isoliert wurde (Abbildung 3.78).

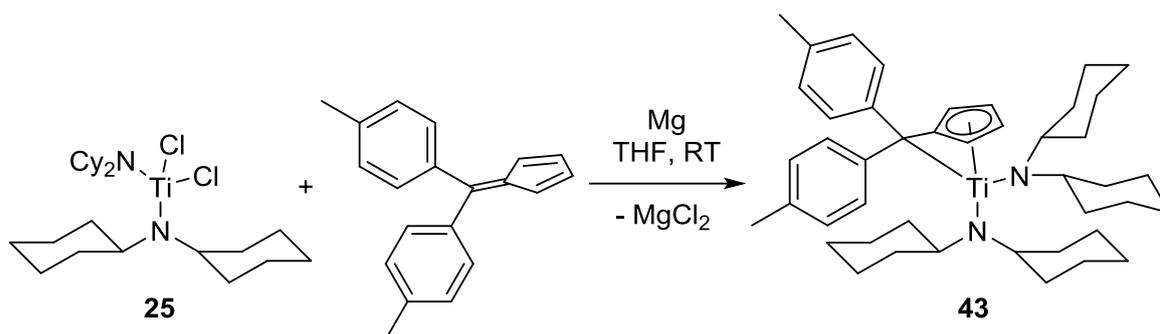


Abbildung 3.78 - Schematische Darstellung der Synthese des Fulvenkomplexes **43**.

Die luft- und hydrolyseempfindliche Verbindung **43** konnte umfassend NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte zum Teil mit Hilfe von korrelierten ^1H , ^{13}C -Experimenten. Das ^1H -NMR Spektrum ist in Abbildung 3.79 dargestellt. Im Hochfeld des Spektrums sind die Signale der CH_2 -Gruppen der Cyclohexylreste zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von 2.13 ppm ist mit einem Integral von sechs das Singulett der Methylgruppen von den p -Tolyl-Gruppen zu erkennen. Bei 3.34 ppm wird das charakteristische Signal der Protonen in 1-Position detektiert. Dieses hat ein Integral von vier und spricht somit gegen eine erfolgte C–H-Aktivierungsreaktion unter Ausbildung eines Titanaaziridins. Die Signale der Fulvenprotonen werden im Tieffeld des Spektrums bei 5.77 ppm und 6.29 ppm beobachtet. Die größte Tieffeldverschiebung haben die Signale Protonen an den aromatischen Resten der p -Tolyl-Gruppen (6.95 ppm und 7.70 ppm). Die Daten des ^{13}C -NMR Spektrums und die der Korrelationsexperimente beweisen eindeutig, dass keine Protonierung am exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden stattgefunden hat.

Dies verdeutlicht noch einmal, dass der Reaktionsverlauf von einem geeigneten Protonenakzeptor abhängig ist. Während mit dem $\text{Di}(p\text{-Tolyl})\text{pentafulven}$ liganden ein Bis(amido)titanafulven-Komplex (**43**) synthetisiert wurde, konnten durch die Koordination von Adamantylidenpentafulven an einen Amido-Titan-Komplex (**34**) zunächst die intramolekularen Abstände weiter verkürzt werden.

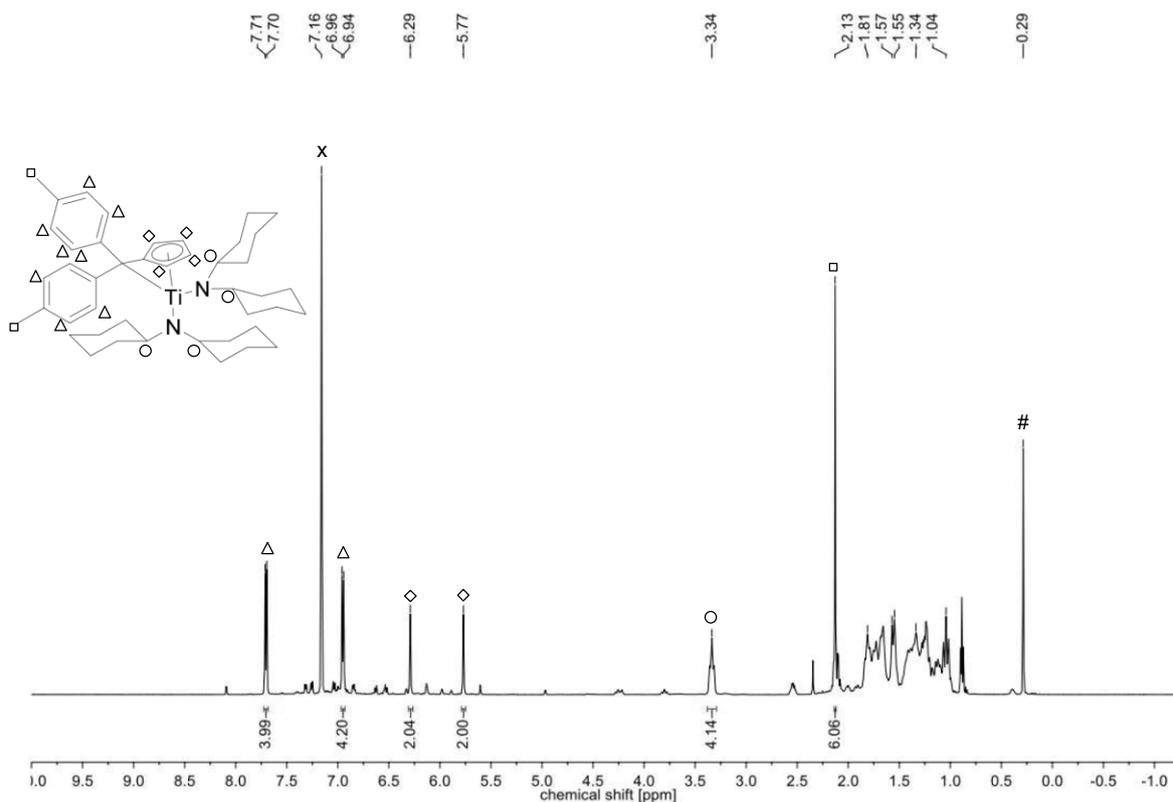


Abbildung 3.79 - $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von Komplex **43** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

In Abhängigkeit der Amidoliganden wurde für die Adamantylidenpentafulvenkomplexe sowohl eine $\beta\text{-C-H}$ -Aktivierung (**37**) als auch eine $\gamma\text{-C-H}$ -Aktivierung (**35**) beobachtet. Diese spontanen Aktivierungsreaktionen bei Raumtemperatur erzeugen kleine Metallacyklen. Im Fall der $\beta\text{-C-H}$ -Aktivierung wird ein Titanaaziridin (**37**) gebildet, während die $\gamma\text{-C-H}$ -Aktivierung zu einem Azatitanacyclobutan-Derivat (**35**) führt.

3.5 Dicyclohexylamido-Komplexe des Zirconiums

In den vorherigen Kapiteln wurde die variantenreiche Chemie von Dicyclohexylamidotitan-Komplexen beschrieben. Diese ermöglicht unter anderen C–H-Aktivierungsreaktionen unter sehr milden Bedingungen, sodass Titanaaziridine und Azatitanacyclobutan-Derivate generiert werden können.^[33] Wegen dieser Eigenschaften sollte das Ligandensystem auf das nächst schwerere Homolog der Gruppe IV, Zirconium, übertragen werden.

Das Dicyclohexylamidotitantrichlorid **14** ($\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$) kann durch die Umsetzung von Titan(IV)chlorid mit dem sekundären Amin in *n*-Hexan synthetisiert werden. Eine direkte Übertragung dieser Reaktion auf Zirconium führt nicht zum gewünschten Produkt.

Das veränderte Reaktionsverhalten ist auf die Unterschiede in den Molekülstrukturen zurückzuführen. Im Gegensatz zu Titan(IV)chlorid liegt Zirconium(IV)chlorid nicht monomer

vor, sondern es bilden sich bandartige, lineare Polymerstrukturen aus, bei der jedes Zirconiumatom oktaedrisch von Chloratomen umgeben ist.^[152]

Daher wurde in Analogie zur Synthese der übrigen beschriebenen Mono(amido)titantrichloride (Kapitel 3.1) Zirconium(IV)chlorid mit Lithiumdicyclohexylamid umgesetzt. Es zeigt sich, dass bei dieser Reaktionsführung, unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, stets das Tris(dicyclohexylamido)zirconiumchlorid **44** ((Cy₂N)₃ZrCl) gebildet wird (Abbildung 3.80).

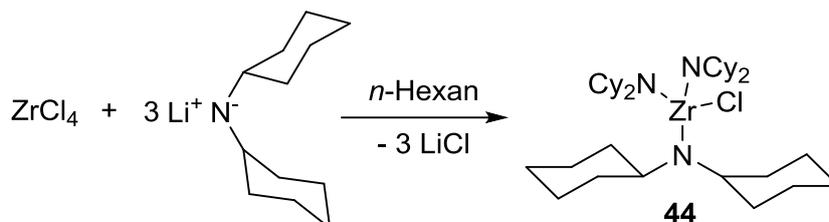


Abbildung 3.80 - Schematische Darstellung der Synthese von **44**.

Diese Reaktion ist bereits literaturbekannt, durch die Optimierung der Bedingungen konnte jedoch die Ausbeute verbessert werden.^[34] Durch die Verwendung von Zirconium(IV)chlorid und *n*-Hexan als Lösungsmittel wird die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt. Ein ähnliches Phänomen wird von *Petersen* beschrieben, der für die Synthese von Zr(NMe₂)₄ aus ZrCl₄ und LiNMe₂ in THF die Bildung von oktaedrisch koordinierten Zirconiumspezies als Nebenprodukt beobachtet, wodurch die Ausbeute stark verringert wird.^[123] Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals die Verbindung **44** röntgenographisch zu charakterisieren. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei -30 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung **44** ist in Abbildung 3.81 dargestellt. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* in Form von farblosen Blöcken. Das zentrale Zirconiumatom ist tetraedrisch koordiniert. Trotz der sterisch anspruchsvollen Dicyclohexylamidoliganden weichen die gemessenen Winkel nur minimal von den idealen Tetraederwinkeln ab. Die Stickstoffatome der Liganden sind trigonal planar umgeben, die Winkelsummen betragen 359.5° (N1), 359.6° (N2) und 359.4° (N3). Die Zirconium–Stickstoff-Bindungen zu den Liganden sind von vergleichbarer Länge (Zr1–N1 2.041(2) Å, Zr1–N2 2.042(3) Å, Zr1–N3 2.048(3) Å) und kürzer als eine typische Zr–N-Einfachbindung. Dieser Effekt ist auf attraktive N(p_π)–Zr(d_π)-Wechselwirkungen zurückzuführen.^[13] Dennoch liegen die gemessenen Bindungslängen im Bereich von vergleichbaren Zirconiumkomplexen mit sekundären Amidoliganden. Die Bindung Zr1–Cl1 (2.4375(8) Å) ist innerhalb der erwarteten Länge für vergleichbare Komplexe.^[13,118,124,153] Die kristallographischen Eigenschaften von **44** sind dem analogen Titankomplex (Cy₂N)₃TiCl (**26**) sehr ähnlich und werden in Tabelle 3.22 gegenübergestellt.^[33]

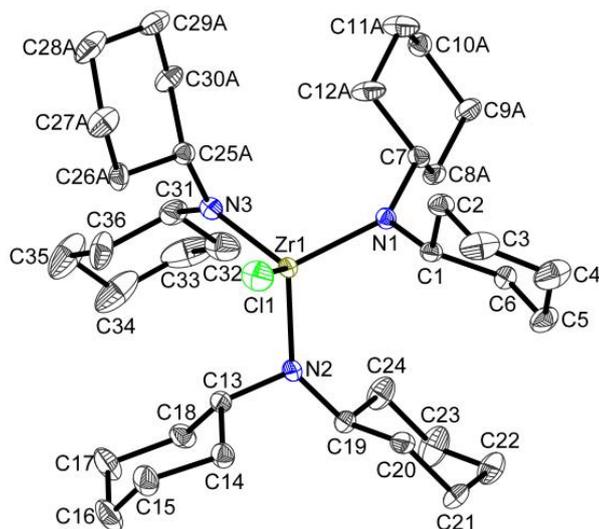


Abbildung 3.81 - Molekülstruktur von **44** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und der zweite Teil der asymmetrischen Einheit nicht sowie die Fehlordnung nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr1–N1 2.041(2), Zr1–N2 2.042(3), Zr1–N3 2.048(3), Zr1–Cl1 2.4375(8), N1–C1 1.485(4), N1–C7 1.472(4), N2–C13 1.482(4), N2–C19 1.470(4), N3–C25A 1.574(8), N1–C31 1.475(7), N1–Zr1–N2 111.73(10), N1–Zr1–N3 110.33(10), N1–Zr1–Cl1 107.03(7), N2–Zr1–N3 112.33(11), Zr1–N1–C1 105.90(17), Zr1–N1–C7 138.5(2), C7–N1–C1 115.1(2), Zr1–N2–C13 105.33(18), Zr1–N2–C19 139.4(2), C13–N2–C19 114.90(17), Zr1–N3–C25A 104.4(3), Zr1–N3–C31 136.2(2), C25A–N1–C31 118.8(4).

Tabelle 3.22 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **44** und **26**.

	(Cy ₂ N) ₃ ZrCl (44)	(Cy ₂ N) ₃ TiCl (26) ^[33]
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2₁/n</i>
M–N1	2.041(2)	1.8903(13)
M–N2	2.042(3)	1.8951(15)
M–N3	2.048(3)	1.9124(12)
M–Cl1	2.4375(8)	2.3046(4)
N1–M–N2	111.73(10)	111.38(5)
N1–M–N3	110.33(10)	109.20(6)
N1–M–Cl1	107.03(7)	107.93(4)
N2–M–N3	112.33(11)	107.67(6)
N2–M–Cl1	105.55(7)	109.56(4)
N3–M–Cl1	109.61(8)	111.12(4)

Erwartungsgemäß sind bei dem Titankomplex die Bindungslängen zu den Amidoliganden bzw. dem Chlorid kürzer, da Titan einen geringeren Kovalenzradius als Zirconium besitzt (Ti: 1.32 Å^[152], Zr: 1.45 Å^[154]). Im Gegensatz dazu sind bei dem gemessenen Winkel um das Metallzentrum keine großen Differenzen zu erkennen.

Wie bereits für die Titankomplexe gezeigt, kann auch bei Tris(dicyclohexylamido)-zirconiumchlorid **44** das verbleibende Chlorid mit Hilfe von Salzmetathesereaktionen gegen einen Alkylrest ausgetauscht werden (Abbildung 3.82).

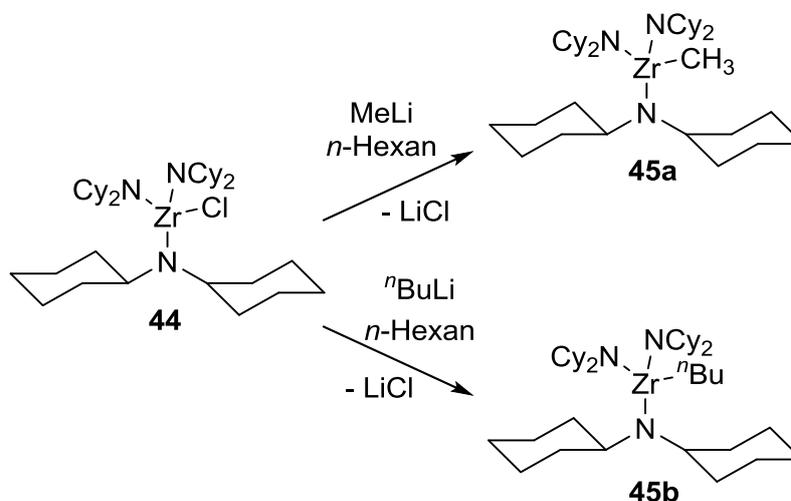


Abbildung 3.82 - Schematische Darstellung der Synthese der alkylierten Verbindungen **45a** und **45b**.

Die äquimolare Reaktion von **44** mit Methyllithium (1.6 M in Et₂O) führt in sehr guten Ausbeuten zu der methylierten Verbindung **45a**. Diese kann nach Aufarbeitung in Form eines farblosen Pulvers isoliert werden. In analoger Weise kann durch die Reaktion von **44** mit *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) der butylierte Komplex **45b** erhalten werden. Dieser kann ebenfalls nach Abtrennung des entstandenen Salzes in hervorragenden Ausbeuten als farbloses Pulver isoliert werden. Die alkylierten Tris(dicyclohexylamido)-zirconium-Komplexe erweisen sich, wie die vergleichbaren Titanverbindungen, als unerwartet stabil und konnten umfassend NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte dabei teilweise mit Hilfe von korrelierten ¹H,¹³C-NMR Experimenten. Ein Vergleich der ¹H-NMR Spektren von **45a** und **45b** ist in Abbildung 3.83 dargestellt. Im Tieffeld der Spektren sind die charakteristischen Signale der Protonen in 1-Position der Cyclohexylreste zu erkennen (3.27 ppm bei **45a**, 3.31 ppm bei **45b**). Für die methylierte Verbindung **45a** kann im hohen Feld bei einer chemischen Verschiebung von 0.38 ppm das Singulett der Methylgruppe am Metallatom detektiert werden. Des Weiteren werden für beide Verbindungen im Bereich von 2.00 ppm bis 0.80 ppm die Signale der CH₂-Gruppen der Cyclohexylreste beobachtet. Im Fall der butylierten Verbindung **45b** überlagern diese die Signale der *n*-Butylgruppe am Metallatom. Mittels zweidimensionaler NMR-Experimente können diese aber einwandfrei identifiziert und zugeordnet werden. Wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben sind die analogen alkylierten Titanverbindungen in Lösung nicht stabil und bereits bei Raumtemperatur kann eine spontane C–H-Aktivierung beobachtet werden, sodass sich der zweikernige, imido-verbrückte Titankomplex **31** bildet. Im Gegensatz dazu

sind Zirconiumverbindungen in Lösung bei Raumtemperatur stabil und auch nach Wochen können keine Anzeichen für eine Folgereaktion detektiert werden.

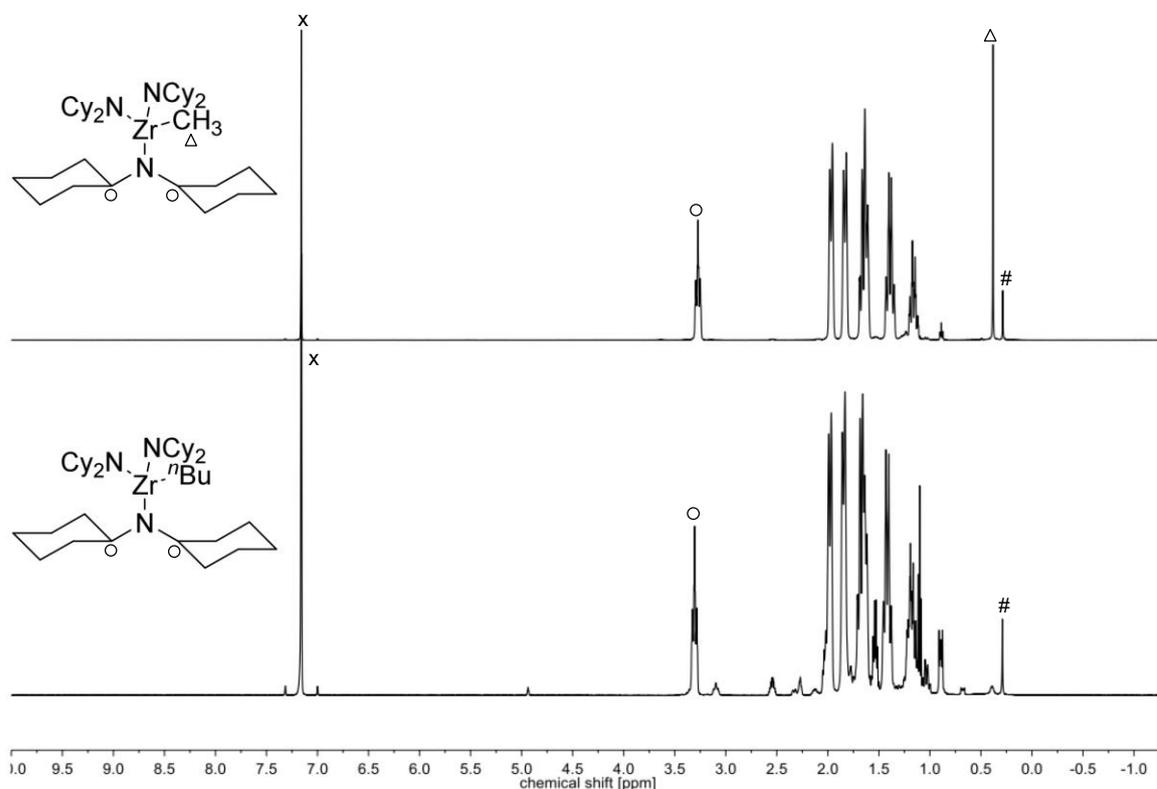


Abbildung 3.83 - Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) von **45a** und **45b** (#: Schliff fett, x: Lösungsmittel).

Temperaturabhängige NMR-Experimente zeigen, dass für den butylierten Komplex **45b** in Lösung erst ab 80 °C erste Anzeichen für eine Zersetzung zu erkennen sind. Für den methylierten Komplex **45a** sind diese Anzeichen ab einer Temperatur von 90 °C zu beobachten. Die vollständige Zersetzung beider Komplexe wird erst nach 16 Stunden bei 100 °C erreicht. Nach dieser Zeitspanne und thermischen Belastung wird kein Signal für die charakteristischen Protonen in 1-Position detektiert. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der methylierten Verbindung **45a** wird nach diesen 16 Stunden ein neues Signal (0.16 ppm) beobachtet, das eindeutig gelöstem Methan zugeordnet werden kann. Daher wird ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie bei den analogen Titanverbindungen angenommen. Es findet eine C–H-Aktivierung statt und es wird Methan bzw. Butan eliminiert. Allerdings können für die Zirconiumverbindungen die übrigen Produkte der Folgereaktion bislang nicht charakterisiert werden.

Im Allgemeinen entspricht die höhere Stabilität der Zirconiumalkyl-Verbindungen den Erwartungen, da $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetallalkyl-Komplexe, wegen eines besseren Orbitalüberlapps zwischen den Liganden und dem Metallzentrum, deutlich stabiler als die

korrespondierenden 3d-Komplexe sind.^[155-158] Für beide alkylierten Komplexe wird in massenspektrometrischen Untersuchungen (LIFDI-MS) der Molekülionen-Peak detektiert. Zusätzlich gelang es von den Komplexen **45a** und **45b** aus gesättigten *n*-Hexan Lösungen Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die ORTEP-Darstellung der Verbindungen sind in Abbildung 3.84 und Abbildung 3.85 gezeigt. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit der Komplexe werden diese im Folgenden gemeinsam diskutiert. Eine Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsparameter sowie der Vergleich mit den analogen Titan-Komplexen ist in Tabelle 3.23 aufgelistet.

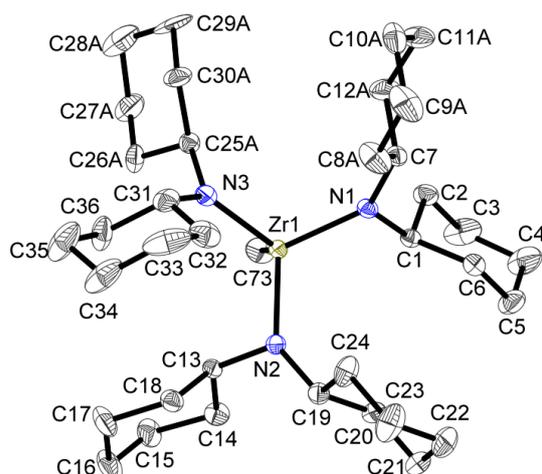


Abbildung 3.84 - Molekülstruktur von **45a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und der zweite Teil der asymmetrischen Einheit nicht sowie die Fehlordnung nur in einer Orientierung abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr1–N1 2.048(2), Zr1–N2 2.054(2), Zr1–N3 2.064(3), Zr1–C73 2.286(3), N1–C1 1.482(4), N1–C7 1.472(4), N2–C13 1.480(4), N2–C19 1.467(4), N3–C25A 1.567(8), N1–C31 1.465(4), N1–Zr1–N2 113.16(10), N1–Zr1–N3 111.89(10), N1–Zr1–C73 105.92(11), N2–Zr1–N3 113.52(10), Zr1–N1–C1 106.54(17), Zr1–N1–C7 137.86(19), C7–N1–C1 115.3(2), Zr1–N2–C13 105.76(17), Zr1–N2–C19 139.0(2), C13–N2–C19 114.9(2), Zr1–N3–C25A 104.2(3), Zr1–N3–C31 135.9(2), C25A–N3–C31 119.5(3).

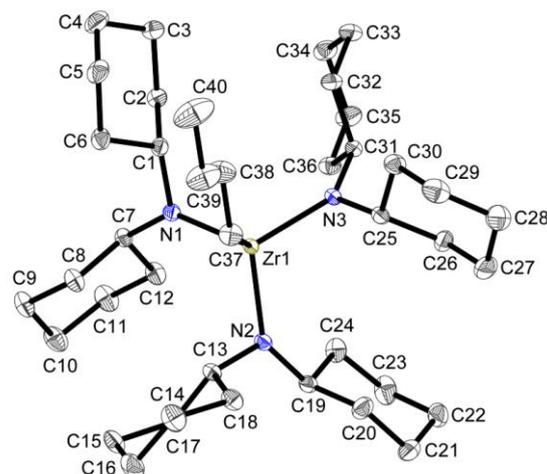


Abbildung 3.85 - Molekülstruktur von **45b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr1–N1 2.0651(8), Zr1–N2 2.0612(8), Zr1–N3 2.0616(8), Zr1–C37 2.2938(10), N1–C1 1.4790(12), N1–C7 1.4709(12), N2–C13 1.4791(12), N2–C19 1.4684(12), N3–C25 1.4784(12), N1–C31 1.4683(12), N1–Zr1–N2 112.10(3), N1–Zr1–N3 113.63(3), N1–Zr1–C37 105.55(3), N2–Zr1–N3 111.48(3), Zr1–N1–C1 108.27(5), Zr1–N1–C7 136.59(6), C7–N1–C1 114.95(7), Zr1–N2–C13 104.88(5), Zr1–N2–C19 137.91(6), C13–N2–C19 117.13(7), Zr1–N3–C25 106.72(5), Zr1–N3–C31 136.98(6), C25–N3–C31 116.23(7).

Der methylierte Komplex **45a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* in Form von farblosen Blöcken. Das zentrale Zirconiumatom hat eine leicht verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, die Stickstoffatome der Liganden sind trigonal planar koordiniert (Winkelsummen: N1: 359.7°, N2: 359.7°, N3: 359.6°). Die Zirconium–Stickstoff-Bindungen sind von vergleichbarer Länge (Zr1–N1 2.048(2) Å, Zr1–N2 2.054(2) Å, Zr1–N3 2.064(3) Å) und wiederum kürzer als eine typische Einfachbindung. Dennoch sind die Zr–N-Bindungen, genau wie die Bindung Zr1–C37 (2.286(3) Å), in Übereinstimmung mit den Bindungslängen in vergleichbaren literaturbekannten Komplexen.^[14,128,159-161]

Die butylierte Verbindung **45b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Stäbchen. In Übereinstimmung mit den bereits diskutierten Tris(dicyclohexylamido)zirconium-Komplexen sind auch in **45b** die Zirconium–Stickstoff-Bindungslängen sehr ähnlich (Zr1–N1 2.0651(8) Å, Zr1–N2 2.0612(8) Å, Zr1–N3 2.0616(8) Å), und die Stickstoffatome der Liganden trigonal planar umgeben (Winkelsummen: N1: 359.8°, N2: 359.9°, N3: 359.9°). Das Metallatom besitzt wiederum eine leicht verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie. Im Vergleich mit **45a** ist die Zirconium–Kohlenstoff-Bindung Zr1–C37 mit einer Länge von 2.2938(10) Å leicht verlängert, liegt allerdings im Bereich von bereits bekannten Zr–*n*Bu-Bindungslängen.^[49,162,163] Eine häufige Folgereaktion von frühen Übergangsmetallverbindungen mit *n*-Butylliganden ist die β -H-Eliminierung unter Abspaltung von Butan. Einer solchen Eliminierung gehen β -agostische Wechselwirkungen voraus. Ein Indiz für das Vorhandensein solcher Wechselwirkungen ist der Winkel Zr–C $_{\alpha}$ –C $_{\beta}$. Für literaturbekannte β -agostische Verbindungen liegt dieser Winkel in einem Bereich von 85°. Bei den einzigen strukturell charakterisierten Zirconium-Butyl-Verbindungen, die ein, mit **45b**, vergleichbares Ligandensystem besitzen, beträgt dieser Winkel 95.7° beziehungsweise 97.1°.^[49] Für nicht-agostische Verbindungen werden Winkel zwischen 108° und 126° gemessen.^[28,48,50] Der Winkel Zr1–C37–C38 in Komplex **45b** beträgt 123.34(7)°, damit handelt es sich eindeutig um eine nicht-agostische Verbindung. Durch die guten N(p $_{\pi}$)–Zr(d $_{\pi}$)-Wechselwirkungen wird der Elektronenmangel des Zirconiumatoms ausgeglichen. Des Weiteren wird eine Annäherung des β -ständigen Kohlenstoffatoms an das zentrale Metall wegen der sperrigen Dicyclohexylamidoliganden gehindert.

Die strukturell charakterisierten Tris(dicyclohexylamido)zirconium-Komplexe weisen mit Ausnahme der Zr–N-Bindungslänge keine großen Unterschiede auf. Diese Bindungslängen werden von Komplex **44** über **45a** nach **45b** größer. Dieser Effekt kann mit dem Austausch des Halogenids gegen eine Methyl- und Butylgruppe und den damit einhergehenden Änderungen der elektronischen Situation am Metallzentrum erklärt werden. Der Vergleich mit den analogen Titanverbindungen (Tabelle 3.23) macht deutlich, dass der Wechsel zum schwereren Homolog nur einen minimalen Einfluss auf die wichtigsten Strukturparameter hat. Die Festkörperstrukturen der Zirconiumkomplexe zeigen erneut die typischen kurzen intramolekularen Abstände zwischen dem Metall und je einem Kohlenstoffatom in 1-Position der Dicyclohexylamidoliganden. Diese kurzen Kontakte sind in Tabelle 3.24 aufgeführt.

Tabelle 3.23 - Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **45a**, **30a**, **45b** und **30b**.

	(Cy ₂ N) ₃ ZrMe (45a)	(Cy ₂ N) ₃ TiMe (30a) ^[33]	(Cy ₂ N) ₃ Zr ⁿ Bu (45b)	(Cy ₂ N) ₃ Ti ⁿ Bu (30b)
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
M–N1	2.048(2)	1.917(3)	2.0651(8)	1.9150(10)
M–N2	2.054(2)	1.920(2)	2.0612(8)	1.9184(10)
M–N3	2.064(3)	1.930(2)	2.0616(8)	1.9101(8)
M–C _{Alkyl}	2.286(3)	2.146(3)	2.2938(10)	2.1464(10)
N1–M–N2	113.16(10)	113.40(10)	112.10(3)	111.27(4)
N1–M–N3	111.89(10)	110.13(10)	113.63(3)	109.58(4)
N1–M–C _{Alkyl}	105.92(11)	106.09(12)	106.37(3)	111.16(4)
N2–M–N3	113.52(10)	114.21(10)	111.48(3)	113.22(4)
N2–M–C _{Alkyl}	103.56(11)	104.15(11)	105.55(3)	106.41(4)
N3–M–C _{Alkyl}	108.01(12)	108.25(12)	107.11(4)	105.00(4)
M–C _α –C _β	-	-	125.26(7)	123.34(7)

Tabelle 3.24 - Kurze intramolekulare Abstände in den Verbindungen **44**, **45a** und **45b**.

Verbindung	kurzer Kontakt	Abstand [Å]	Σ _{vdW} (Ti, C) – D [Å]
44	Zr1...C1	2.834	0.866
	Zr1...C13	2.822	0.878
	Zr1...C25A	2.878	0.822
45a	Zr1...C1	2.849	0.851
	Zr1...C13	2.839	0.861
	Zr1...C25A	2.881	0.819
45b	Zr1...C1	2.893	0.807
	Zr1...C13	2.829	0.871
	Zr1...C25	2.862	0.838

Die intramolekularen Abstände sind signifikant kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Zirconium und Kohlenstoff und können als Zeichen für eine mögliche attraktive Wechselwirkung zwischen dem Metall und den Amidoliganden gewertet werden. Da die beschriebene Folgereaktion der alkylierten Tris(dicyclohexylamido)zirconium-Komplexe durch eine C–H-Aktivierung ausgelöst wird, kann davon ausgegangen werden, dass sich in

Analogie zu den Titankomplexen intermediär ebenfalls ein hochreaktives Metallaaziridin bildet.

Durch die Reaktion von Zirconium(IV)chlorid mit Lithiumdicyclohexylamid war es nicht möglich die Mono- und Bis(dicyclohexylamido)zirconiumchloride zu synthetisieren. Eine geeignete Verbindung zur Synthese dieser Komplexe stellt Tetrabenzylzirconium ($ZrBn_4$) dar. Durch die stöchiometrische Umsetzung mit Dicyclohexylamin sollte es möglich sein in einer Aminolyse-Reaktion die Mono- und Bis(dicyclohexylamido)zirconiumkomplexe zu erzeugen. Die verbleibenden Benzylgruppen können dann in einer Reaktion mit einem Überschuss Trimethylchlorsilan gegen Chloride substituiert werden.^[164-168]

Zunächst wurde eine *n*-Hexan Lösung von Tetrabenzylzirconium mit zwei Äquivalenten Dicyclohexylamin umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden unter Lichtausschluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde ohne weitere Isolierung oder Charakterisierung ein Überschuss Trimethylchlorsilan zugegeben und weitere 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 3.86).

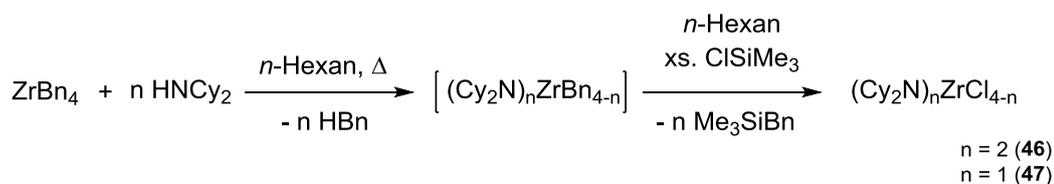


Abbildung 3.86 - Schematische Darstellung der Synthese von **46** und **47**.

Nach Aufarbeitung kann das Bis(dicyclohexylamido)zirconiumdichlorid **46** als farbloser Feststoff erhalten werden. In analoger Weise wird durch die Reaktion von Tetrabenzylzirconium mit einem Äquivalent Dicyclohexylamin das Mono-(dicyclohexylamido)zirconiumtrichlorid **47**, ebenfalls in Form eines farblosen Feststoffes, erhalten. Beide Komplexe konnten massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. In Tabelle 3.25 sind die chemischen Verschiebungen der charakteristischen Protonen 1-Position der Cyclohexylreste angegeben. Zum Vergleich ist auch das Tris(dicyclohexylamido)zirconiumchlorid **44** ebenfalls angegeben. Des Weiteren sind im 1H -NMR Spektrum nur die Signale der CH_2 -Gruppen der Cyclohexylreste zu erkennen, die allerdings nicht zugeordnet werden können.

Tabelle 3.25 - Vergleich der chemischen Verschiebungen der charakteristischen Signale im 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) der Dicyclohexylamidozirconiumkomplexe **47**, **46** und **44**.

Verbindung	Signal	δ [ppm]
Cl_3ZrNCy_2 (47)	N- CHR_2	3.14
$Cl_2Zr(NCy_2)_2$ (46)	N- CHR_2	3.16
$ClZr(NCy_2)_3$ (44)	N- CHR_2	3.30

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen macht deutlich, dass sich die Mono-, Bis- und Tris(dicyclohexylamido)zirconiumchloride sehr ähnlich sind, genau wie bei den analogen Titankomplexen ist mit zunehmender Anzahl der Amidoliganden eine Verschiebung des charakteristischen Signals der Protonen in 1-Position in das tiefere Feld zu beobachten.^[33]

Zusätzlich war es möglich Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen **46** und **47** anzufertigen, da aus gesättigten *n*-Hexan Lösungen bei -30 °C geeignete Kristalle erhalten werden konnten. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.87 und Abbildung 3.88 dargestellt.

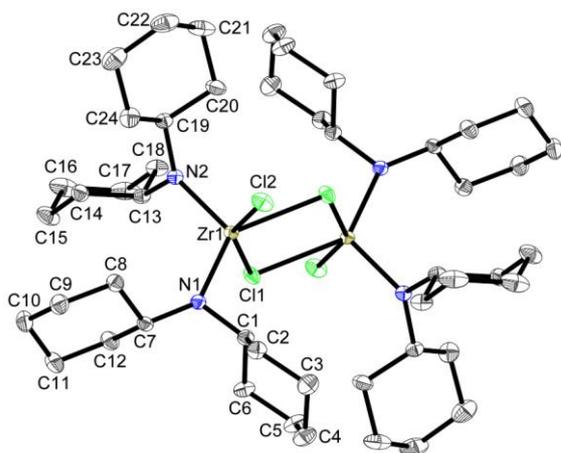


Abbildung 3.87 - Molekülstruktur von **46** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] Zr1–Cl1 2.6253(3), Zr1–Cl2 2.4274(3) Zr1–Cl1# 2.6457(3), Zr1–N1 2.0089(10), Zr1–N2 2.0014(10), N1–C1 1.4752(16), N1–C7 1.4715(17), N2–C13 1.4836(18), N2–C19 1.4717(16), Cl1–Zr1–N1 91.18(3), Cl1–Zr1–N2 101.90(3), Cl1–Zr1–Cl2 150.042(12), N1–Zr1–N2 112.76(4), Zr1–N1–C1 103.69(7), Zr1–N1–C7 139.64(8), C1–N1–C7 116.30(9), Zr1–N2–C13 109.57(7), Zr1–N2–C19 135.47(8), C13–N2–C19 114.55(10).

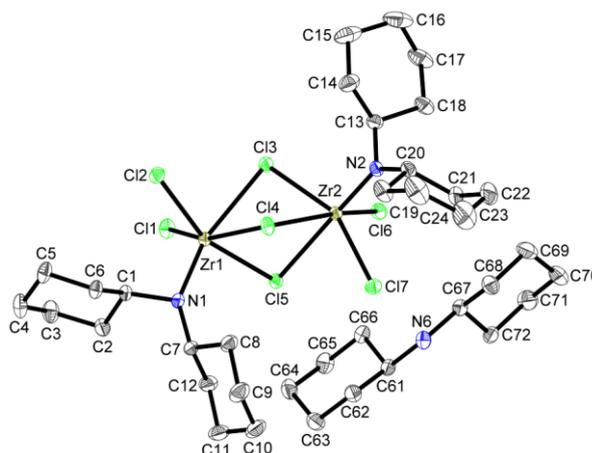


Abbildung 3.88 - Molekülstruktur von **47** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und der zweite Teil der asymmetrischen Einheit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr1–N1 1.9847(11), Zr1–Cl1 2.4327(4), Zr1–Cl2 2.4606(4), Zr1–Cl3 2.8018(4), Zr1–Cl4 2.6035(4), Zr1–Cl5 2.5189(4), N1–C1 1.4809(17), N1–C7 1.4816(17), Zr2–N2 1.9873(12), Zr2–Cl3 2.5515(4), Zr2–Cl4 2.6044(4), Zr2–Cl5 2.7752(4), Zr2–Cl6 2.4172(4), Zr2–Cl7 2.4322(4), N2–C13 1.4816(17), N2–C20 1.4717(19), Cl1–Zr1–Cl2 94.355(13), Cl1–Zr1–Cl3 84.814(13), Cl1–Zr1–Cl4 157.207(13), Cl1–Zr1–Cl5 91.139(13), Cl1–Zr1–N1 104.70(4), Zr1–N1–C1 100.72(8), Zr1–N1–C7 143.94(9), C1–N1–C7 115.31(11), Cl3–Zr2–Cl4 76.775(11), Cl3–Zr2–Cl5 75.501(11), Cl3–Zr2–Cl6 92.224(13), Cl3–Zr2–Cl7 153.789(13), Cl3–Zr2–N2 107.17(3), Zr2–N2–C13 105.74(9), Zr2–N2–C20 139.44(9), C13–N2–C20 114.65(11).

Die Molekülstrukturen zeigen, dass sich in beiden Fällen im Festkörper Dimere gebildet haben. Der Bis(amido)zirconiumkomplex **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Stäbchen. Die beiden Zirconiumatome sind über zwei Chloride verbrückt. Erwartungsgemäß sind die Bindungslängen zu den verbrückenden Chloriden Zr1–Cl1 (2.6253(3) Å) und Zr1–Cl1# (2.6457(3) Å) im Vergleich zu dem terminalen Chlorid Zr1–Cl2 (2.4274(3) Å) signifikant verlängert.^[113,114] Die Stickstoffatome der Amidoliganden sind trigonal planar koordiniert (Winkelsummen: N1: 359.6°, N2: 359.6°). Die

Zirconium–Stickstoff-Bindungslängen sind mit 2.0089(10) Å (Zr1–N1) und 2.0014(10) Å (Zr1–N2) von nahezu identischer Länge und aufgrund der guten N(p_π)–Zr(d_π)-Wechselwirkungen kürzer als eine Einfachbindung.^[116,124]

Während die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass sich wie erwartet die neutrale Verbindung Cl₃ZrNCy₂ (**47**) gebildet hat, zeigt die Festkörperstruktur des Mono(amido)zirconiumkomplexes, dass eine anionische dimere Verbindung auskristallisiert ist. Diese ist über drei Chloride verbrückt, sodass die Zirconiumatome eine verzerrt oktaedrische Geometrie besitzen. Die negative Ladung des anionischen Komplexes wird durch ein protoniertes sekundäres Amin als Gegenion kompensiert. Ebenso wie in Komplex **47** werden zu den terminalen Chloriden kürzere Bindungen gemessen (Zr1–Cl1 2.4327(4) Å, Zr1–Cl2 2.4606(4) Å) als zu den verbrückenden (Zr1–Cl3 2.8018(4) Å, Zr1–Cl4 2.6035(4) Å, Zr1–Cl5 2.5189(4) Å).^[113,114] Die Bindungslänge Zr1–N1 zu dem Amidoliganden beträgt 1.9847(11) Å und ist damit im Vergleich zu **46** weiter verkürzt.^[116,124] Aufgrund der Ausbildung des anionischen Komplexes wird auf einen weiteren Vergleich der Festkörperstrukturen von **46** und **47** verzichtet. Dennoch zeigen die Einkristallstrukturanalysen eindeutig, dass die verwendete Synthesestrategie erfolgreich war und Mono- und Bis(dicyclohexylamido)zirconium-komplexe durch Aminolyse von Tetrabenzylzirconium erhalten werden können.

Das Dicyclohexylamidoligandensystem konnte erfolgreich auf Zirconium übertragen werden. Dabei gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung der titananalogen Verbindungen. Insbesondere die alkylierten Tris(dicyclohexylamido)zirconiumkomplexe **45a** und **45b** zeichnen sich durch eine unerwartet hohe Stabilität aus und zeigen erst bei erhöhten Temperaturen eine Tendenz zur β-C–H-Eliminierung.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Titan- und Zirconiumkomplexe mit raumfüllenden Amidoliganden synthetisiert und insbesondere in Hinblick auf mögliche Bindungsaktivierungsreaktionen untersucht. Dabei haben sich besonders Dicyclohexylamide als geeignet erwiesen, da diese einen Kompromiss zwischen Raumerfüllung und dem Vorliegen aktivierbarer C–H-Bindungen darstellen.

Für die Untersuchungen stellen Mono(amido)metalltrichloride hervorragende Ausgangsverbindungen dar, die durch Salzmetathesereaktionen effizient weiter derivatisiert werden können. Die elegante Synthese von Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**14**) aus dem sekundären Amin und Titan(IV)chlorid eignet sich nicht für Amine mit weniger sterischem Anspruch. Daher wurde zunächst eine allgemeine Syntheseroute für die Herstellung von Titantrichloriden mit verschiedenen substituierten sekundären Amidoliganden entwickelt. Durch die Umsetzung von Titan(IV)chlorid mit den Lithiumsalzen der entsprechenden Amine gelang es die Mono(amido)titantrichloride **15a** - **15d** im Multi-Gramm-Maßstab in hohen Ausbeuten zu synthetisieren.

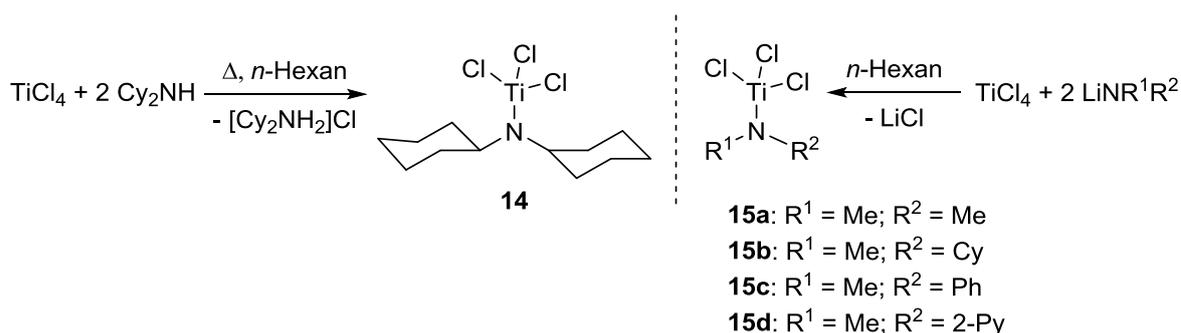


Abbildung 4.1 - Synthese von Mono(amido)titantrichloriden.

Einkristallstrukturanalysen belegen, dass sich speziell bei den Komplexen mit Cyclohexylresten am Amidoliganden kurze intramolekulare Abstände zwischen dem Titanzentrum und einem Kohlenstoffatom in α -Position zum Amin-Stickstoffatom ausbilden. Diese sind als Indiz für eine attraktive Wechselwirkung mit der entsprechenden C–H-Bindung zu werten. Somit sind diese Komplexe ideale Ausgangsverbindungen für die Untersuchung von Aktivierungsreaktionen.

In Anlehnung an bekannte agostische Verbindungen, wie $\text{Cl}_3\text{TiCH}_2\text{CH}_3$ (DMPE) (**2**), lag ein Fokus der Untersuchungen auf oktaedrisch koordinierten Komplexen. Die tetraedrisch koordinierten Mono(amido)titantrichloride können durch Umsetzung mit neutralen Donorliganden (Pyridin, 2,2'-Bipyridin, TMEDA, DMPE) quantitativ in die entsprechenden oktaedrischen Komplexe überführt werden. Dabei bildet sich stets eine meridionale Anordnung der Liganden aus.

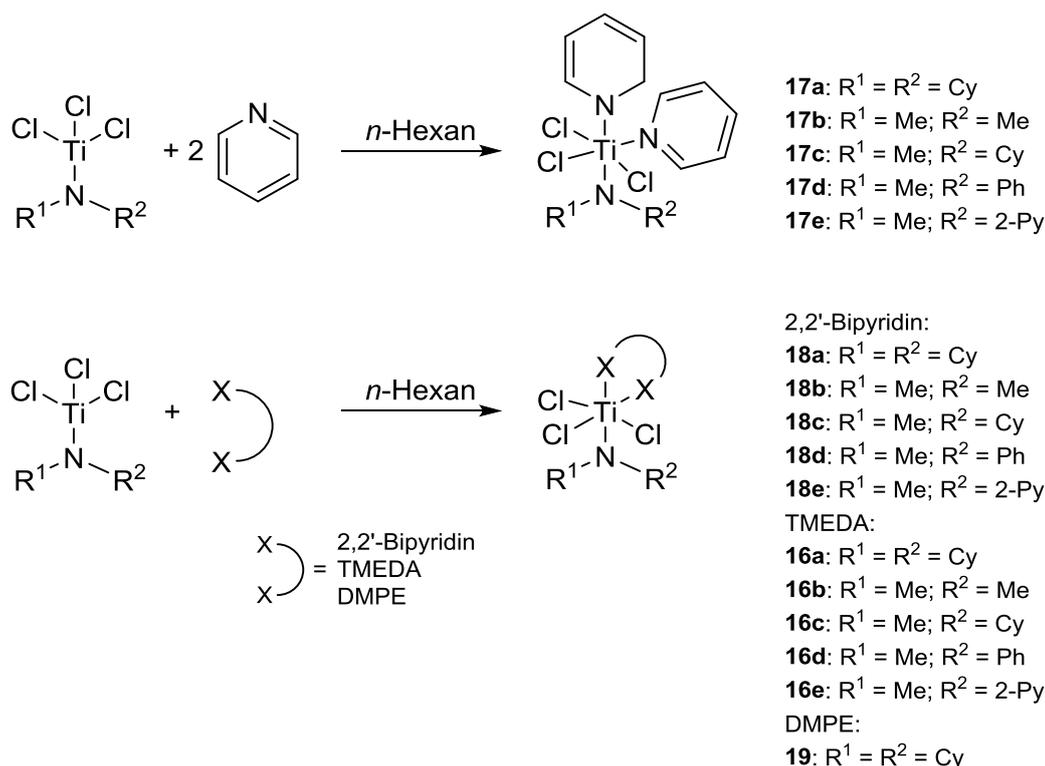


Abbildung 4.2 - Synthese oktaedrisch koordinierter Amido-Titan-Komplexe.

Durch die koordinative Absättigung mit phosphorhaltigen Chelatliganden wird bei dem Dicyclohexylamidotitankomplex **19** der kürzeste intramolekulare Abstand zwischen dem Metall und einem β -Kohlenstoffatom von den oktaedrisch koordinierten Komplexen zu erhalten. Dieser ist allerdings ein wenig länger als in der tetraedrisch umgebenen Ausgangsverbindung $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**).

Die weitere Derivatisierung der Mono(amido)titantrichloride (**15a** - **15d**) mit zusätzlichen sekundären Amidoliganden ermöglicht den effizienten Zugang zu verschiedenen substituierten Bis- und Tris(amido)titan-komplexen. Röntgenographische Untersuchungen dieser Komplexe zeigen wiederum, dass sich kurze intramolekulare Abstände zwischen dem Metallzentrum und Kohlenstoffatomen in β -Position ausbilden. Dieser Effekt ist bei raumfüllenden Substituenten an den Amidoliganden besonders ausgeprägt, daher eignet sich Tris(dicyclohexylamido)titanchlorid (**26**) hervorragend für weitere Untersuchungen zu Bindungsaktivierungsreaktionen. Das verbleibende Chlorid kann durch die Umsetzung mit Lithiumalkylen ausgetauscht werden. Durch die Alkylierung der Komplexe wird eine gute Abgangsgruppe erzeugt, die eine β -C-H-Aktivierung ermöglicht. Sowohl der methylierte Komplex **30a** also auch der butylierte Komplex **30b** konnten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Beide Komplexe zeichnen sich durch eine unerwartet hohe Stabilität aus und können als Feststoffe unter Inertbedingungen über Monate gelagert werden. In Lösung hingegen zersetzen sich beide alkylierten Komplexe **30a** und **30b** bereits bei Raumtemperatur unter Freisetzung von Methan bzw. Butan. Dadurch wird intermediär eine

hochreaktive Titanaaziridin-Spezies generiert. Durch die Spaltung der C–N-Bindung im Metallacyclopropan-Derivat wird Cyclohexen eliminiert und der dimere imido-verbrückte Komplex **31** ausgebildet. Der Reaktionsverlauf kann für $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ (**30a**) zweifelsfrei mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ Experimenten belegt werden. Das Produkt der Folgereaktion **31** wurde röntgenographisch charakterisiert.

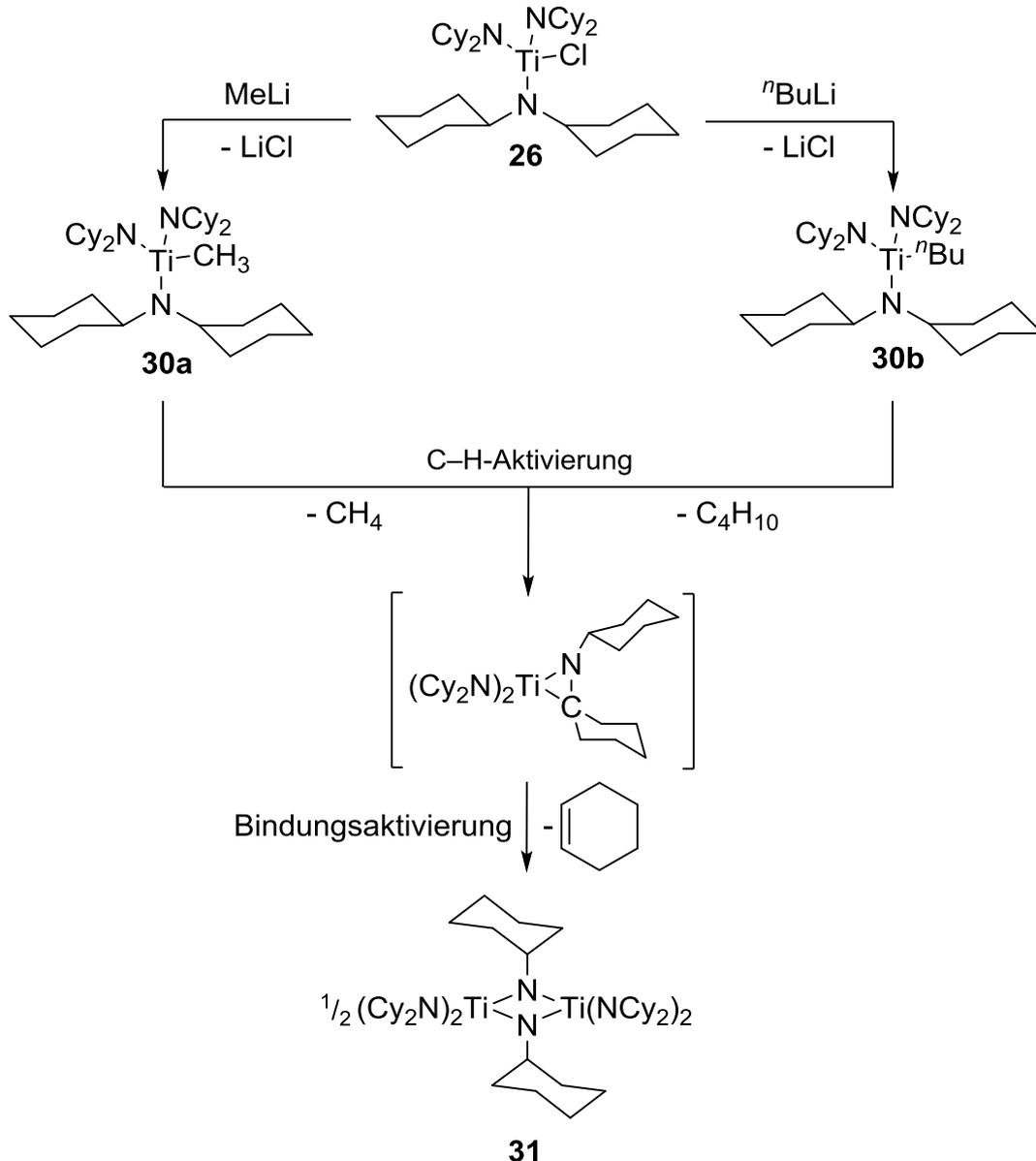


Abbildung 4.3 - Alkylierung von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ (**26**) und Folgechemie der erhaltenen Komplexe $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ (**30a**) und $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}^n\text{Bu}$ (**30b**).

Bei Reaktion von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (**14**) mit zwei Äquivalenten Natrium(bistrimethylsilyl)amid kann nicht das erwartete Tris(amido)titanchlorid isoliert werden. Durch eine spontane Bindungsaktivierung bei Raumtemperatur wird Chlorwasserstoff abgespalten und ein viergliedriger Ring aus Titan, Kohlenstoff, Silicium und Stickstoff bildet sich aus. Obwohl solche Bindungsaktivierungen bereits literaturbekannt sind, ist das Azatitanacyclobutan-

Derivat **29** die erste strukturell charakterisierte Titan(IV)-Verbindung bei der eine γ -C-H-Aktivierung an einem Bis(trimethylsilyl)amidoliganden beobachtet wird.

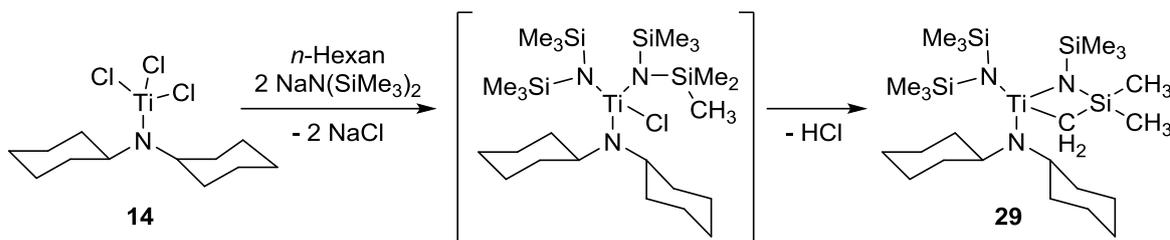


Abbildung 4.4 - Synthese des Azatitanacyclobutan-Derivats (**29**) durch spontane γ -C-H-Aktivierung bei Raumtemperatur.

Die Koordination eines Pentafulvenliganden an Mono(amido)titan Komplexe führt zu einer weiteren Verkürzung des intramolekularen Abstandes zwischen Titanzentrum und einem Kohlenstoffatom in 1-Position des Amidoliganden. Der Ti...C-Abstand in Verbindung **34** ist mit 2.582 Å der kürzeste, der im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurde. Zusätzlich spricht die Verzerrung des Ligandensystems (Ti-N-C 99.1°) für eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der C-H-Bindung am β -Kohlenstoffatom (Abbildung 4.5). Die Substitution des verbleibenden Chloridliganden durch weitere sekundäre Amide mit großem räumlichem Anspruch initiiert eine spontane C-H-Aktivierung bei Raumtemperatur durch die kleine Metallacyclen generiert werden.

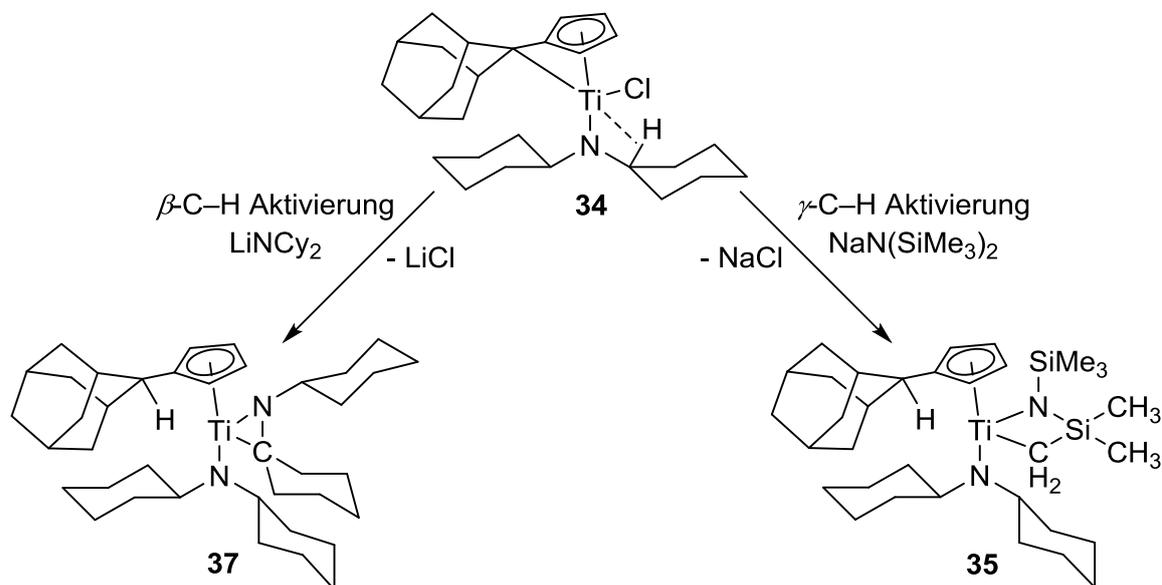


Abbildung 4.5 - Synthese von kleinen Metallacyclen durch β -C-H- bzw. γ -C-H-Aktivierung.

Die Reaktion von **34** mit einem weiteren Äquivalent Lithiumdicyclohexylamid führt nach einer β -C-H-Aktivierung zu dem Titanaaziridin **37**, das vollständig charakterisiert werden konnte. Das Titanaaziridin **37** ist der erste η^2 -Ketimin-Komplex, der im Arbeitskreis Beckhaus synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert wurde. Im Gegensatz dazu findet bei der Reaktion von Komplex **34** mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid eine γ -C-H-

Aktivierung statt und das Titanaazacyclobutan-Derivat **35** wird gebildet. In Verbindung **35** findet sich in Analogie zu **29** wiederum das Strukturmotiv des Vierrings aus Titan, Kohlenstoff, Silicium und Stickstoff. Bei diesen Reaktionen wird das aktivierte Proton auf das exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenliganden übertragen, sodass ein substituierter Cyclopentadienylligand gebildet wird. Dieser stabilisiert die neu gebildeten Metallacyclen. Die Aktivierung einer C–H-Bindung unter intramolekularer Übertragung des Wasserstoffatoms auf einen Protonenakzeptor-Liganden stellt ein völlig neues Konzept zur Darstellung von Titanaaziridinen bzw. Azatitanacyclobutan-Derivaten dar.

Der Pentafulvenkomplex **34** eignet sich als eine exzellente Ausgangsverbindung für weitere Untersuchungen zu Aktivierungsreaktionen bei Titanamiden. Durch einfache Reaktionen ist es möglich verschiedene Amidoliganden einzuführen, um so den Einfluss sterischer und elektronischer Faktoren auf die Folgechemie zu ermitteln.

Aufgrund der vielseitigen Chemie der sperrigen Titanamide wurde das Dicyclohexylamidoligandensystem das nächste Homologe der Gruppe IV, Zirconium, übertragen. Die Reaktion von Zirconium(IV)chlorid mit Lithiumdicyclohexylamid führt unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie stets zu Tris(dicyclohexylamido)-zirconiumchlorid (**44**), das auf diesem Weg in hoher Reinheit und guter Ausbeute erhalten wird.

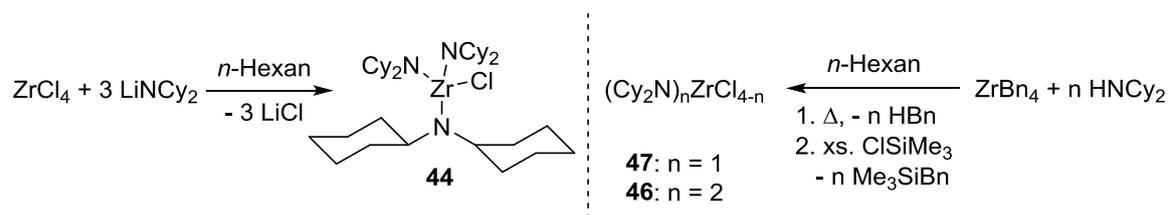


Abbildung 4.6 - Synthese von Dicyclohexylamidozirconiumkomplexen.

Für die Synthese des Mono- bzw. Bis(dicyclohexylamido)zirconiumkomplexes wurde eine neue Strategie entwickelt. Durch Aminolyse von Tetrabenzylzirconium mit Dicyclohexylamin in der entsprechenden Stöchiometrie gelingt es unter Abspaltung von Toluol die gewünschten Verbindungen **46** und **47** zu generieren. Mit einem Überschuss an Trimethylchlorsilan werden die verbleibenden Benzylreste gegen Chloride ausgetauscht, sodass Dicyclohexylamidozirconiumtrichlorid (**46**) und Bis(dicyclohexylamido)zirconiumdichlorid (**47**) erhalten werden konnten. Diese Komplexe sind interessante Ausgangsverbindungen für weitere Derivatisierungen sowie für Untersuchungen zu Bindungsaktivierungsreaktionen, wie bei den analogen Titan-Komplexen.

Die Alkylierung des Tris(amido)zirconiumkomplexes **44** führt in hohen Ausbeuten zu dem entsprechenden methylierten Komplex $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{ZrMe}$ (**45a**) bzw. dem butylierten Komplex $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Zr}^n\text{Bu}$ (**45b**).

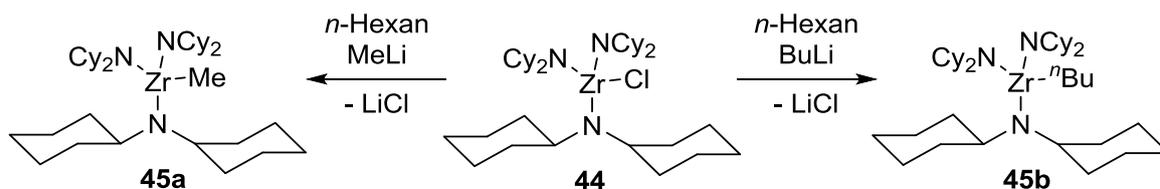


Abbildung 4.7 - Alkylierung von $(\text{Cy}_2\text{N})\text{ZrCl}$ (**44**).

Die Festkörperstrukturen der alkylierten Komplexe **45a** und **45b** zeigen keine ungewöhnliche Verzerrung des Ligandensystems, die als Anzeichen für eine agostische Wechselwirkung zwischen Metall und Alkylrest gewertet werden können. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeichnen sich beide Komplexe durch eine unerwartet hohe Stabilität aus, sodass erste Anzeichen einer Folgereaktion durch eine β -C-H-Aktivierung in Lösung erst ab 90 °C beobachtet werden können.

Unter Verwendung von raumfüllenden Amidoliganden konnte eine große Anzahl von Titan- und Zirconiumkomplexen synthetisiert und größtenteils auch röntgenographisch charakterisiert werden. Besonders hervorzuheben sind die methylierten und butylierten Tris(dicyclohexylamido)metallkomplexe **30a**, **30b**, **45a** und **45b**, bei denen die C-H-Aktivierung so stark unterdrückt wird, dass sie bei Raumtemperatur als Feststoffe handhabbar sind.

Die Kombination von raumfüllenden Amidoliganden und Pentafulvenliganden für Titankomplexe eröffnet den Zugang zu einer neuartigen Verbindungsklasse. Diese ermöglicht eine elegante Synthese von kleinen Metallacyclen. Durch die Aktivierung von C-H-Bindungen und die Übertragung des Protons auf das nukleophile exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenliganden konnte zum einen das Titanaaziridin **37** und zum anderen das Azatitanacyclobutan-Derivat **35** hergestellt werden. Da die Variation der Amidoliganden einen Einfluss auf die Folgereaktionen hat, ergeben sich weitere Möglichkeiten für nachfolgende Untersuchungen. Zusätzlich ist auch eine Übertragung dieser Verbindungsklasse auf Zirconium und Hafnium wünschenswert, um die Aktivierung von Bindungen weiter zu studieren und die vielseitige und facettenreiche Chemie früher Übergangsmetallkomplexe mit Amidoliganden auszubauen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken

Alle Reaktionen und Messungen wurden, soweit nicht anders beschrieben, unter rigorosen Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt, indem Schlenktechniken mit einer Stickstoffatmosphäre (Reinheit 5.0, 200 mbar Überdruck) oder Handschuhboxtechniken mit einer Argon-Atmosphäre (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 speziellen 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, oder 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* bzw. auf einem *Bruker 500 AVANCE III Spektrometer* (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 500.1 MHz, ^{13}C -NMR: 125.8 MHz, ^{15}N -NMR: 50.8 MHz, ^{29}Si : 99.3 MHz, ^{31}P : 202.3 MHz) aufgenommen. Das Signal der Restprotonen des Lösungsmittels (^1H -NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C -NMR) wurde als interner Standard verwendet.^[169] Die chemischen Verschiebungen im ^{15}N -NMR werden mit Nitromethan als externen Standard (378.9 ppm) angegeben. Zur strukturellen Charakterisierung der Verbindungen wurden zweidimensionale NMR-Messungen sowie DEPT135-Messungen durchgeführt.

5.3.2 Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden auf einem *Finnigan MAT 95* Massenspektrometer 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 ebenfalls auf einem *Finnigan MAT 95* Massenspektrometer unter Verwendung des 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.

s = stark, m = mittelstark, w = schwach.

5.3.4 Schmelzpunktbestimmung

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

5.3.5 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden an einem *Miniscope Control 6.51-Spektrometer* der Firma *Magnettech GmbH* aufgenommen. Die Auswertung der Spektren sowie die Berechnung des g -Faktors erfolgte mit den Programmen *Analysis* bzw. *Multiplot* ebenfalls von *Magnettech GmbH*. Die Verbindungen wurden als Lösungen in NMR-Röhrchen vermessen.

5.3.6 Elementaranalysen

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

5.3.7 Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurden mithilfe eines Inertöls an einer Kapillarnadel befestigt und mit Stickstoff gekühlt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *Bruker Apex II CCD Diffraktometer* mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) als Röntgenquelle.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97 oder SHELXS-2013), die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F².^[170,171] Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang in Kapitel 6.

5.4 Präparativer Teil

Synthese von Lithiumdicyclohexylamid

Die Verbindung wurde aus Dicyclohexylamin und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan dargestellt.

Synthese von Lithiumcyclohexyl(methyl)amid

Die Verbindung wurde aus *N*-Methylcyclohexylamin und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan dargestellt.

Synthese von Lithiummethyl(phenyl)amid

Die Verbindung wurde aus *N*-Methylanilin und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan dargestellt.

Synthese von Lithiummethyl(pyridin-2-yl)amid

Die Verbindung wurde aus 2-Methylaminopyridin und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan dargestellt.

Synthese von Adamantylidenpentafulven

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthese aus Cyclopentadien und 2-Adamantanon mit Pyrrolidin als Base in Methanol dargestellt.^[119,172]

Synthese von Natriumbis(trimethylsilyl)amid

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthese aus Natriumamid und Bis(trimethylsilyl)amin in Toluol dargestellt.^[173]

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (14) (CA75)

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthese aus Titan(IV)chlorid und Dicyclohexylamin in *n*-Hexan dargestellt.^[32,33]

Synthese von $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NCy}_2)_2$ (25) (CA286)

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthese durch Oxidation von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{TMEDA})$ mit Hexachlorethan dargestellt.^[32,33]

Synthese von $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$ (26) (CA317)

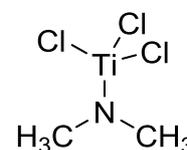
Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthese aus TiCl_4 und LiNCy_2 in *n*-Hexan dargestellt.^[33,34]

Synthese von ZrBn_4

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthese aus ZrCl_4 und Benzylmagnesiumchlorid in THF unter Ausschluss von Licht durchgeführt.^[174]

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2$ (15a) (MCW1)

Zu einer Suspension von Lithiumdimethylamid (2.985 g, 58.52 mmol) in *n*-Hexan (100 ml) wird unter Eiskühlung langsam Titan(IV)chlorid (6.5 ml, 58.52 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mit Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 5.1 g (44%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.21$ (s, CH_3) ppm.

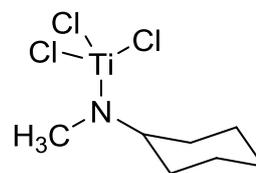
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (52) $[\text{TiCl}_4]^+$, 188 (40), 161 (13) $[\text{Cl}_2\text{TiNMe}_2]^+$, 157 (30), 155 (99), 153 (100) $[\text{TiCl}_3]^+$, 118 (24) $[\text{TiCl}_2]^+$, 83 (23) $[\text{TiCl}]^+$, 58 (22), 45 (48), 44 (94) $[\text{NMe}_2]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3170 (w), 3007 (m), 2901 (m), 2846 (m), 1600 (m), 1575 (m), 1493 (s), 1461 (s), 1439 (m), 1313 (s), 1261 (w), 1067 (s), 1028 (m), 921 (s), 807 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 140 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}$ (15b) (CA151)

Zu einer Suspension von Lithiumcyclohexyl(methyl)amid (7.0 g, 58.77 mmol) in 100 ml *n*-Hexan wird unter Eiskühlung langsam Titan(IV)chlorid (6.4 ml, 58.88 mmol) getropft und acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Hexan extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der grüne Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 8.6 g (55%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 4.43 (br, s, 1H, Cy-CH), 3.10 (s, 3H, CH_3), 1.58 - 1.56 (m, 2H, Cy- CH_2), 1.45 - 1.42 (m, 2H, Cy- CH_2), 1.28 - 1.26 (m, 1H, Cy- CH_2), 1.01 - 0.93 (m, 2H, Cy- CH_2), 0.75 - 0.60 (m, 3H, Cy- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 65.0 (Cy-CH), 42.3 (CH_3), 30.0, 25.7, 25.1 (Cy- CH_2) ppm.

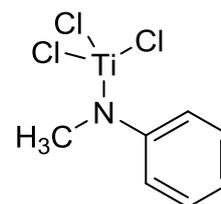
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 281 (6) $[\text{Cl}_3\text{TiNCH}_3]^+$, 208 (8) $[\text{Cl}_3\text{TiNC}_3\text{H}_6]^+$, 207 (42), 154 (14), 153 (13), 113 (23) $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 79 (15), 70 (100) $[\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2933 (m), 2853 (m), 1442 (m), 1260 (s), 1061 (s), 984 (s), 894 (s), 783 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 81 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMePh}$ (15c) (MCW7)

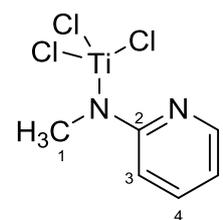
Zu einer Suspension von Lithiumphenyl(methyl)amid (7.568 g, 66.92 mmol) in *n*-Hexan (100 ml) wird unter Eiskühlung langsam Titan(IV)chlorid (7.3 ml, 66.92 mmol) getropft und acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Hexan extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der rote Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute:	7.7 g (44%)
NMR:	^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 6.96 - 6.92$ (m, 2H, <i>m</i> -Ph- <i>H</i>), 6.81 - 6.79 (m, 3H, <i>o</i> -Ph- <i>H</i> , <i>p</i> -Ph- <i>H</i>), 3.37 (s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 150.8$ (Ph- C_{ipso}), 129.6 (<i>m</i> -Ph-C), 128.3 (<i>p</i> -Ph-C), 120.4 (<i>o</i> -Ph-C), 44.5 (CH_3) ppm. ^{15}N NMR (51 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 377$ ppm.
MS (EI, 70 eV):	m/z (%) = 207 (100) [$\text{Cl}_3\text{TiNC}_3\text{H}_4$] $^+$, 181 (11) [$\text{Cl}_3\text{TiNCH}_3$] $^+$, 107 (56) [$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$] $^+$, 77 (17) [C_6H_5] $^+$.
IR (ATR, 16 Scans):	$\tilde{\nu} = 2988$ (w), 2901 (w), 1599 (m), 1497 (s), 1075 (m), 1023 (s), 1004 (s), 829 (s), 757 (s), 699 (s) cm^{-1} .
Schmelzpunkt:	83 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}$ (15d) (CA158)

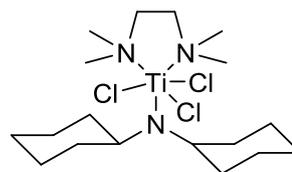
Zu einer Suspension von Lithiummethyl(pyridin-2-yl)amid (7.0 g, 61.37 mmol) in *n*-Hexan (100 ml) wird unter Eiskühlung langsam Titan(IV)chlorid (6.7 ml, 61.37 mmol) getropft und acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit Benzol extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der violette Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute:	3.2 g (19%)
NMR:	^1H NMR (500 MHz, $\text{THF-}d_6$, 300 K): $\delta = 8.21$ (d, $J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz, 1H, <i>H</i> -6), 7.84 (s, 1H, <i>H</i> -4), 6.90 (s, 1H, <i>H</i> -3), 6.57 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, <i>H</i> -5), 3.83 (s, 3H, <i>H</i> -1) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, $\text{THF-}d_6$, 300 K): $\delta = 168.2$ (C-2), 144.0 (C-6), 143.1 (C-4), 116.7 (C-3), 103.6 (C-5), 43.1 (C-1) ppm.
MS (EI, 70 eV):	m/z (%) = 207 (94) [$\text{Cl}_3\text{TiNC}_3\text{H}_4$] $^+$, 153 (18), 107 (100) [$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2$] $^+$, 79 (66), 78 (34) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$] $^+$.
IR (ATR, 16 Scans):	$\tilde{\nu} = 3071$ (w), 2988 (w), 2884 (w), 2839 (m), 1507 (m), 1438 (m), 1230 (m), 1067 (s) cm^{-1} .
Schmelzpunkt:	145 °C

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2(\text{TMEDA})$ (16a) (CA250)

Zu einer Lösung von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (1.0 g, 2.989 mmol) in *n*-Hexan (50 ml) wird *N,N,N',N'*-tetramethylethan-1,2-diamin (451 μl , 2.989 mmol) gegeben. Direkt bei Zugabe fällt ein grüner Feststoff aus. Die Suspension wird für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt um die Reaktion zu vervollständigen. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Teflonkanüle dekantiert und der grüne Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 10 ml). Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 961 mg (71%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 5.53 (br, s, 2H, Cy-CH), 2.50 (s, 12H, TMEDA- CH_3), 2.21 - 2.18 (m, 4H, Cy- CH_2), 2.09 (s, 4H, TMEDA- CH_2), 1.81 - 1.77 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.58 - 1.54 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.48 - 1.40 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.06 - 1.04 (m, 4H, Cy- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 70.2 (Cy-CH), 58.7 (TMEDA- CH_3), 52.2 (TMEDA- CH_2), 33.8, 27.8, 26.3 (Cy- CH_2) ppm.

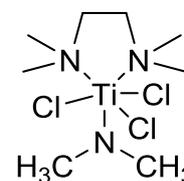
MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 451 (23) $[\text{M}]^+$, 334 (100) $[\text{M-TMEDA+H}]^+$.

IR: (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2931 (s), 2850 (s), 1472 (s), 1452 (s), 1349 (m), 1277 (m), 1249 (m), 1187 (w), 1116 (w), 1087 (m), 1069 (m), 1044 (m), 1028 (m), 1014 (s), 985 (s), 894 (m), 839 (m), 801 (s), 782 (m), 773 (m), 762 (s), 680 (w), 591 (w), 575 (w), 559 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 124 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2(\text{TMEDA})$ (16b) (CA264)

Zu einer Lösung von Dimethylamidotitantrichlorid (500 mg, 2.510 mmol) in THF (10 ml) wird TMEDA (380 μl , 2.510 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das grüne Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 233 mg (25%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, THF- d_6 , 300 K): δ = 4.19 (s, 6H, CH_3), 2.87 (s, 6H, TMEDA- CH_3), 2.80 (s, 4H, TMEDA- CH_2), 2.73 (s, 6H, TMEDA- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, THF- d_6 , 300 K): δ = 60.5 (TMEDA- CH_2), 58.70 (TMEDA- CH_2), 56.4 (CH_3), 53.4 (TMEDA- CH_3), 52.6 (TMEDA- CH_3) ppm.

^{15}N NMR (51 MHz, THF- d_6 , 300 K): δ = 372 (NMe_2), 48 (TMEDA), 39 (TMEDA) ppm.

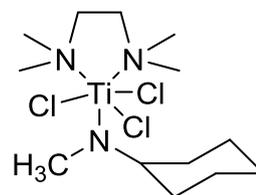
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 196 (38) $[\text{M-TMEDA}]^+$, 162 (21) $[\text{M-TMEDA-Cl}]^+$, 161 (41) $[\text{M-TMEDA-Cl-H}]^+$, 116 (13) $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2]^+$, 83 (15), 58 (100), 42 (29).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2983 (s), 2893 (m), 2846 (m), 1471 (s), 1278 (m), 1116 (m), 1066 (m), 1006 (s), 948 (s), 799 (s), 767 (s) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 101 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}(\text{TMEDA})$ (16c) (CA261)

Zu einer Lösung von Methyl(cyclohexyl)amidotitantrichlorid (500 mg, 1.880 mmol) in THF (10 ml) wird TMEDA (159 μl , 1.880 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das grüne Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 245 mg (34%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 6.24 - 6.20 (m, 1H, Cy- CH), 3.89 (s, 3H, CH_3), 2.57 (s, 6H, TMEDA- CH_3), 2.35 (s, 6H, TMEDA- CH_3), 2.12 - 2.08 (m, 2H, Cy- CH_2), 2.00 - 1.97 (m, 4H, TMEDA- CH_2), 1.72 - 1.68 (m, 2H, Cy- CH_2), 1.53 - 1.45 (m, 3H, Cy- CH_2), 0.89 - 0.81 (m, 3H, Cy- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 70.1 (Cy- CH), 59.6 (TMEDA- CH_2), 57.6 (TMEDA- CH_2), 52.9 (TMEDA- CH_3), 52.1 (TMEDA- CH_3), 46.1 (CH_3), 28.8 (Cy- CH_2), 26.6 (Cy- CH_2), 26.1 (Cy- CH_2) ppm.

^{15}N NMR (51 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 400 (NMeCy), 49 (TMEDA), 42 (TMEDA) ppm.

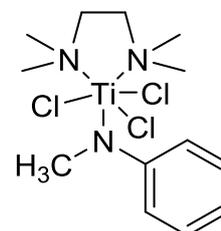
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 267 (7), 207 (6) $[\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Ti}]^+$, 190 (12), 156 (14), 155 (24), 116 (6) $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2]^+$, 59 (13), 58 (100) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$, 44 (14), 42 (11).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2988 (m), 2920 (m), 2678 (w), 2462 (w), 1601 (s), 1475 (m), 1129 (s), 994 (m), 951 (m), 882 (s), 781 (w), 685 (s) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 90 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMePh}(\text{TMEDA})$ (16d) (CA255)

Zu einer Lösung von Methyl(phenyl)amidotitantrichlorid (500 mg, 1.880 mmol) in THF (10 ml) wird TMEDA (159 μl , 1.880 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das rote Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 465 mg (64%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 7.40 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 2H, *m*-Ph-*H*), 7.20 - 7.12 (m, 2H, *o*-Ph-*H*), 6.92 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz, 1H, *p*-Ph-*H*), 4.39 (s, 3H, CH_3), 2.53 (s, 6H, TMEDA- CH_3), 2.36 (s, 6H, TMEDA- CH_3), 2.01 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 3.7 Hz, $J_{\text{H,H}}$ = 10.5 Hz, 4H, TMEDA- CH_2) ppm.
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 162.2 (Ph- C_{psso}), 128.6 (*o*-Ph-C), 126.2 (*p*-Ph-C), 122.3 (*m*-Ph-C), 59.7 (TMEDA- CH_2), 59.5 (CH_3), 57.7 (TMEDA- CH_2), 53.4 (TMEDA- CH_3), 52.5 (TMEDA- CH_3) ppm.

^{15}N NMR (51 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 376 (NMePh), 50 (TMEDA), 45 (TMEDA) ppm.

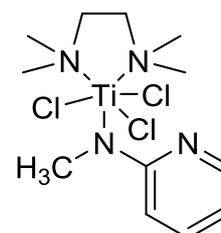
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 207 (20), 190 (13), 188 (11), 155 (21), 153 (20) $[\text{Cl}_3\text{Ti}]^+$, 120 (11), 59 (18), 58 (100) $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$, 44 (27), 42 (15).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 2989 (w), 2895 (w), 2847 (w), 1484 (s), 1468 (s), 1277 (w), 1067 (m), 1001 (s), 948 (s), 798 (s), 766 (s), 737 (s) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 95 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMePy}(\text{TMEDA})$ (16e) (MCW13)

Zu einer Lösung von Methyl(pyridin-2-yl)amidotitantrichlorid (350 mg, 1.330 mmol) in THF (10 ml) wird TMEDA (103 μl , 1.330 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das violette Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

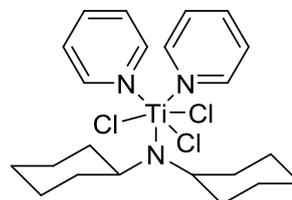


Ausbeute: 207 mg (41%)

- NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit in C_6D_6 und THF- d_8 konnten keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden.
- MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 341 (1) $[C_{21}H_{23}Cl_2N_4Ti]^+$, 207 (17) $[C_{10}H_{10}N_2Ti]^+$, 155 (13), 153 (12), 108 (18), 107 (16) $[C_6H_7N_2]^+$, 79 (16), 59 (12), 58 (100), 44 (25).
- IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 2989 (w), 2887 (w), 2893 (w), 2567 (m), 1657 (m), 1620 (m), 1486 (m), 1461 (m), 1205 (s), 1151 (s), 985 (m), 949 (m), 742 (w), 655 (w) cm^{-1} .
- Schmelzpunkt: 118 °C (Zersetzung)

Synthese von $(Cy_2N)TiCl_3(Pyridin)_2$ (17a) (CA87)

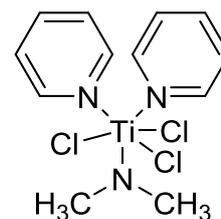
In 50 ml *n*-Hexan werden 500 mg (1.495 mmol) Dicyclohexylamidotitantrichlorid gelöst. Nach Zugabe von 242 μ l (2.989 mmol) Pyridin fällt sofort ein grüner Feststoff aus. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das *n*-Hexan dekantiert. Der erhaltene grüne Feststoff wird mit wenig *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



- Ausbeute: 584 mg (79%)
- NMR: 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 9.02 (s, 4H, *o*-Py-*H*), 6.81 (s, 2H, *p*-Py-*H*), 6.71 - 6.40 (m, 4H, *m*-Py-*H*), 4.91 (s, 2H, Cy-CH), 2.40 - 1.13 (m, 20H, Cy-CH₂) ppm.
- ^{13}C NMR{ 1H } (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 152.3 (*o*-Py-C), 137.8 (*p*-Py-C), 123.8 (*m*-Py-C), 67.4 (Cy-CH), 35.2, 33.3, 27.3, 27.1, 26.3, 25.9 (Cy-CH₂) ppm.
- MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (14), 334 (22) $[HNCy_2]^+$, 298 (100), 292 (28), 207 (13), 180 (45), 138 (71), 79 (45) $[C_5H_5N]^+$.
- IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3075 (w), 3048 (w), 2931 (m), 2855 (m), 2362 (s), 1981 (s), 1601 (m), 1442 (s), 1381 (m), 1348 (m), 1221 (s), 1151 (m), 1070 (w), 1006 (w), 965 (m), 931 (m), 920 (m), 898 (m), 764 (w), 755 (m), 697 (s) cm^{-1} .
- Schmelzpunkt: 97 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMe}_2(\text{Pyridin})_2$ (17b) (MCW29)

Zu einer Lösung von Dimethylamidotitantrichlorid (500 mg, 2.510 mmol) in THF (10 ml) wird Pyridin (107 μl , 5.020 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das grüne Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 668 mg (74%)

NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit in C_6D_6 und THF- d_8 konnten keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden.

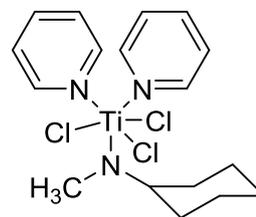
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (27) $[\text{M}]^+$, 341 (13) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 267 (19), 207 (68) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Ti}]^+$, 190 (60), 153 (98), 115 (32), 79 (100) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$, 58 (53).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2919 (w), 1635 (m), 1602 (m), 1537 (m), 1485 (m), 1442 (m), 1252 (w), 1218 (w), 1154 (w), 1066 (m), 1040 (m), 1023 (m), 825 (s), 753 (s), 699 (m), 673 (s), 608 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 120 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMeCy}(\text{Pyridin})_2$ (17c) (CA254)

Zu einer Lösung von Methyl(cyclohexyl)amidotitantrichlorid (500 mg, 1.880 mmol) in THF (10 ml) wird Pyridin (184 μl , 3.760 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das grüne Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 393 mg (49%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 9.01 (br, s, 4H, *o*-Py-*H*), 6.87 (br, s, 2H, *p*-Py-*H*), 6.50 (br, s, 4H, *m*-Py-*H*), 6.41 - 6.37 (m, 1H, Cy-*CH*), 3.91 (s, 3H, CH_3), 2.32 - 2.29 (m, 2H, Cy- CH_2), 1.74 - 1.72 (m, 2H, Cy- CH_2), 1.50 - 1.48 (m, 3H, Cy- CH_2), 0.87 - 0.82 (m, 3H, Cy- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 152.5 (*o*-Py-C), 138.3 (*p*-Py-C), 123.6 (*m*-Py-C), 68.9 (Cy-*CH*), 45.2 (CH_3), 28.5 (Cy- CH_2), 26.5 (Cy- CH_2), 26.1 (Cy- CH_2) ppm.

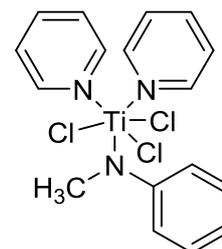
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 344 (3) [M-Py]⁺, 281 (10), 208 (16), 207 (73) [C₁₀H₁₀N₂Ti]⁺, 155 (14), 153 (13), 113 (24), 79 (16) [C₅H₅N]⁺, 70 (100) [C₅H₁₀]⁺.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w), 2938 (w), 2878 (w), 1603 (s), 1579 (m), 1486 (s), 1441 (m), 1258 (m), 1216 (m), 1065 (m), 1040 (s), 1011 (s), 839 (w), 754 (m), 701 (m), 680 (m), 629 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 119 °C (Zersetzung)

Synthese von Cl₃TiNMePh(Pyridin)₂ (17d) (CA255)

Zu einer Lösung von Methyl(phenyl)amidotitantrichlorid (515 mg, 1.980 mmol) in THF (10 ml) wird Pyridin (320 μ l, 3.960 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das rote Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 473 mg (57%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 8.95 (br, s, 4H, *o*-Py-*H*), 7.47 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2H, *m*-Ph-*H*), 7.09 (t, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 2H, *o*-Ph-*H*), 6.82 (t, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H, *p*-Ph-*H*), 6.75 (br, s, 2H, *p*-Py-*H*), 6.41 (br, s, 4H, *p*-Py-*H*), 4.57 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 159.3 (Ph-C_{ipso}), 152.4 (*o*-Py-C), 138.1 (*p*-Py-C), 129.4 (*m*-Ph-C), 126.1 (*o*-Ph-C), 123.5 (*m*-Py-C), 121.6 (*p*-Ph-C), 52.9 (CH₃) ppm.

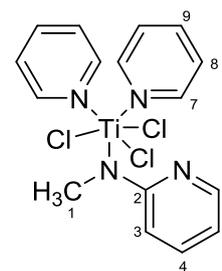
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 281 (5), 267 (6), 207 (19) [C₁₀H₁₀N₂Ti]⁺, 190 (5), 156 (10), 155 (11), 153 (8), 107 (7) [C₆H₇N₂]⁺, 106 (8), 93 (14), 79 (100) [C₅H₅N]⁺, 52 (38).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w) 3027 (w), 2954 (w), 2880 (w), 1656 (s), 1603 (s), 1572 (s), 1485 (s), 1442 (s), 1221 (m), 1156 (m), 1070 (m), 1040 (m), 1009 (m), 828 (w), 756 (s), 695 (s), 685 (s), 631 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 85 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMePy(Pyridin)}_2$ (17e) (MCW13)

Zu einer Lösung von Methyl(pyridin-2-yl)amidotitantrichlorid (515 mg, 1.970 mmol) in THF (10 ml) wird Pyridin (309 μl , 3.940 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das violette Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 307 mg (37%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): δ = 8.88 (br, s, 2H, *H*-9), 8.24 - 8.25 (m, 1H, *H*-5), 7.79 - 7.75 (m, 2H, *H*-3, *H*-6), 7.36 - 7.33 (m, 4H, *H*-7), 6.85 - 6.83 (m, 4H, *H*-8), 6.53 - 6.51 (m, 1H, *H*-4), 3.86 (s, 3H, *H*-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): δ = 167.8 (C-2), 151.7 (C-8), 144.1 (C-6), 143.1 (C-3, C-5), 125.0 (C-7), 116.6 (C-4), 103.9 (C-9), 42.8 (C-1) ppm.

^{15}N NMR (51 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K): δ = 294 (NCH₃), 230 (Pyridin) ppm.

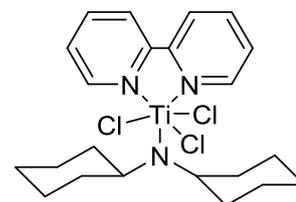
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 341 (8), 281 (18), 207 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Ti}$]⁺, 191 (10), 132 (24), 117 (11), 96 (10), 79 (21) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]⁺.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2989 (w), 2901 (w), 1656 (m), 1630 (s), 1588 (s), 1442 (m), 1340 (m), 1067 (s), 820 (m), 757 (s), 694 (s), 655 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 103 °C (Zersetzung)

Synthese von $(\text{Cy}_2\text{N})\text{TiCl}_3(2,2'\text{-Bipyridin})$ (18a) (CA77)

In 50 ml *n*-Hexan werden 1.0 g (2.989 mmol) Dicyclohexylamidotitantrichlorid und 467 mg (2.989 mmol) 2,2'-Bipyridin suspendiert und vier Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das *n*-Hexan dekantiert. Der erhaltene grüne Feststoff wird mit wenig *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.34 g (91%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 9.81 (d, $J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 1H), 8.74 (d, $J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.0$

Hz, 1H), 6.99 (t, $J_{H,H} = 7.7$ Hz, 1H), 6.89 (t, $J_{H,H} = 7.3$ Hz, 1H), 6.63 - 6.56 (m, 1H), 6.52 - 6.46 (m, 1H), 6.01 (br, s, 2H, Cy-CH), 2.53 (d, $J_{H,H} = 10.0$ Hz, 4H, Cy-CH₂), 1.86 (d, $J_{H,H} = 11.0$ Hz, 8H, Cy-CH₂), 1.57 (dt, $J_{H,H} = 16.5$ Hz, $J_{H,H} = 7.8$ Hz, 6H, Cy-CH₂), 1.14 (t, $J_{H,H} = 13.7$ Hz, 2H, Cy-CH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 152.3, 151.4, 151.0, 150.7, 139.2, 138.3, 125.7, 124.9, 122.2, 121.7, 68.3$ (Cy-CH), 34.1 (Cy-CH₂), 27.8 (Cy-CH₂), 26.3 (Cy-CH₂) ppm.

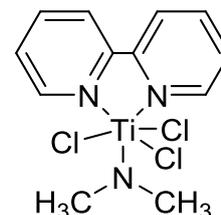
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 446 (6), 334 (6) [M-Bipy+H]⁺, 297 (26), 279 (11), 207 (56), 181 (19) [HNCy₂]⁺, 156 (81) [C₁₀H₈N₂]⁺, 149 (97), 138 (100), 83 (21).

IR: (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 3106$ (w), 3074 (w), 3048 (w), 2932 (m), 2848 (m), 1598 (m), 1564 (w), 1492 (w), 1474 (m), 1439 (s), 1283 (m), 1179 (w), 1160 (w), 972 (m), 941 (m), 898 (m), 808 (w), 767 (s), 734 (m), 675 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 172 °C (Zersetzung)

Synthese von Cl₃TiNMe₂(2,2'-Bipyridin) (18b) (MCW3)

In 20 ml THF werden Dimethylamidotitantrichlorid (200 mg, 1.000 mmol) und 2,2'-Bipyridin (157 mg, 1.000 mmol) gelöst und acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das grüne Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 232 mg (66%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 8.67 - 7.87$ (m, 8H, Bipy-H), 4.16 (CH₃) ppm.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in C₆D₆ konnten keine auswertbaren ¹³C-NMR-Spektren erhalten werden.

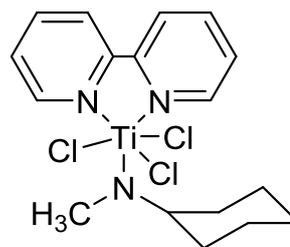
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 341 (6), 281 (15), 267 (7), 221 (6), 208 (21), 207 (100) [C₁₀H₁₀N₂Ti]⁺, 156 (75) [C₁₀H₈N₂]⁺, 128 (11), 78 (8).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2963$ (w), 2893 (w), 1600 (m), 1574 (w), 1494 (m), 1472 (m), 1441 (s), 1315 (m), 1260 (s), 1024 (s), 928 (m), 797 (m), 761 (s), 732 (m), 655 (m), 635 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 198 °C (Zersetzung)

Synthese von Cl₃TiNMeCy(2,2'-Bipyridin) (18c) (MCW5)

In 20 ml THF werden Methyl(cyclohexyl)amidotitantrichlorid (500 mg, 1.870 mmol) und 2,2'-Bipyridin (293 mg, 1.870 mmol) gelöst und acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Feststoff mit wenig *n*-Hexan (3 x 10 ml) gewaschen. Das grüne Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 625 mg (79%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, THF- d_6 , 300 K): δ = 9.61 - 9.50 (m, 1H, Bipy-*H*), 8.61 - 8.54 (m, 1H, Bipy-*H*), 8.47 (m, 1H, Bipy-*H*), 8.40 (m, 1H, Bipy-*H*), 8.17 (m, 1H, Bipy-*H*), 8.13 - 8.02 (m, 1H, Bipy-*H*), 7.65 (m, 1H, Bipy-*H*), 7.58 (m, 1H, Bipy-*H*), 6.16 (s, 1H, Cy-*CH*), 4.02 (s, 3H, *CH*₃), 2.25 - 2.20 (m, 2H, Cy-*CH*₂), 1.94 - 1.87 (m, 2H, Cy-*CH*₂), 1.79 - 1.74 (m, 2H, Cy-*CH*₂), 1.65 - 1.53 (m, 2H, Cy-*CH*₂), 1.32 - 1.30 (m, 2H, Cy-*CH*₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, THF- d_6 , 300 K): δ = 151.8 (Bipy-*C*), 151.6 (Bipy-*C*), 141.2 (Bipy-*C*), 140.5 (Bipy-*C*), 127.2 (Bipy-*C*), 126.9 (Bipy-*C*), 123.7 (Bipy-*C*), 123.3 (Bipy-*C*), 45.5 (*CH*₃), 29.7 (Cy-*CH*₂), 27.6 (Cy-*CH*₂), 27.1 (Cy-*CH*₂) ppm.

^{15}N NMR (51 MHz, THF- d_6 , 300 K): δ = 279 (*NCH*₃), 283 (Bipy), 231 (Bipy) ppm.

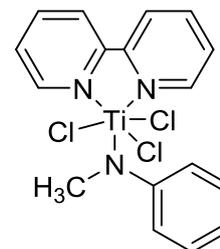
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 274 (4), 267 (5), 207 (18) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Ti}$]⁺, 187 (8), 186 (7), 156 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$]⁺, 129 (13), 84 (13), 70 (30) [C_5H_{10}]⁺.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3026 (w), 2918 (w), 2851 (w), 1599 (m), 1574 (w), 1493 (m), 1471 (m), 1440 (s), 1312 (m), 1242 (w), 1175 (w), 1066 (s), 1024 (m), 765 (s), 734 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 105 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNMePh}(2,2'\text{-Bipyridin})$ (18d) (MCW9)

In 20 ml THF werden Methyl(phenyl)amidotitantrichlorid (500 mg, 1.920 mmol) und 2,2'-Bipyridin (300 mg, 1.920 mmol) gelöst und acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das rote Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

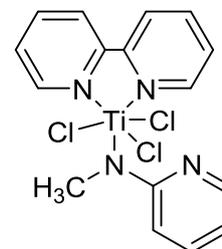


Ausbeute: 545 mg (68%)

- NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit in C_6D_6 und THF- d_8 konnten keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden.
- MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 207 (22) $[C_{10}H_{10}N_2Ti]^+$, 190 (7), 188 (5), 156 (100) $[C_{10}H_8N_2]^+$, 129 (15), 107 (6), 77 (7) $[C_6H_5]^+$.
- IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3028 (w), 2988 (w), 2884 (w), 1601 (m), 1563 (w), 1496 (m), 1483 (m), 1473 (s), 1442 (s), 1314 (m), 1206 (m), 1162 (m), 1064 (m), 1023 (s), 899 (w), 831 (m), 761 (s), 732 (s), 694 (m), 654 (m), 635 (m) cm^{-1} .
- Schmelzpunkt: 200 °C

Synthese von $Cl_3TiNMePy(2,2'$ -Bipyridin) (18e) (MCW26)

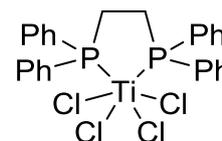
In 20 ml THF werden Methyl(pryidin-2-yl)amidotitantrichlorid (500 mg, 1.910 mmol) und 2,2'-Bipyridin (299 mg, 1.910 mmol) gelöst und acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Das violette Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



- Ausbeute: 648 mg (81%)
- NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit in C_6D_6 und THF- d_8 konnten keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden.
- MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (5), 296 (11), 224 (13), 156 (100) $[C_{10}H_8N_2]^+$, 149 (12), 128 (18), 113 (11), 107 (67), 99 (13), 78 (28) $[C_5H_4N]^+$.
- IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3170 (w), 3007 (w), 2901 (w), 2846 (w), 1600 (m), 1575 (m), 1493 (m), 1461 (s), 1439 (m), 1385 (w), 1261 (s), 1067 (m), 1028 (s), 921 (s), 807 (s), 766 (m), 734 (w) cm^{-1} .
- Schmelzpunkt: 103 °C (Zersetzung)

Synthese von $TiCl_4(DPPE)$ (19) (CA80)

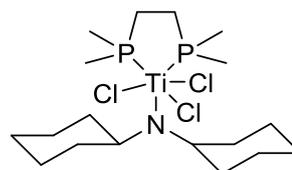
Zu einer Suspension von 2.1 g (5.271 mmol) 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan in 30 ml Toluol werden unter starkem Rühren langsam 0.58 ml (5.271 mmol) Titan(IV)chlorid gegeben. Direkt bei Zugabe bildet sich ein tieferer Feststoff. Die Suspension wird weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Toluol dekantiert. Der erhaltene rote Feststoff wird mit wenig *n*-Hexan (3 x 10 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute:	3.05 g (98%)
NMR:	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.78 - 7.77$ (m, 4H, <i>p</i> -Ph-H), 7.38 - 7.37 (m, 8H, <i>m</i> -Ph-H), 7.16 - 7.13 (m, 8H, <i>o</i> -Ph-H), 3.05 - 3.02 (m, 4H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 138.0$ (Ph- C_{ipso}), 132.8 (<i>p</i> -Ph-C), 130.9 (<i>m</i> -Ph-C), 125.5 (<i>o</i> -Ph-C), 21.6 (CH_2) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 21.2$ (s) ppm.
MS (EI, 70 eV):	m/z (%) = 420 (5), 398 (100) [$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$] $^+$, 370 (43), 289 (76), 275 (43), 262 (62), 185 (52), 183 (82), 149 (10), 108 (10).
IR: (ATR, 16 Scans):	$\tilde{\nu} = 3075$ (w), 3047 (w), 2987 (w), 2932 (w), 2857 (w), 1573 (w), 1484 (m), 1434 (s), 1334 (m), 1190 (m), 1160 (m), 1096 (s), 998 (m), 967 (m), 863 (m), 828 (m), 740 (s), 710 (s), 688 (m), 659 (w) cm^{-1} .
Schmelzpunkt:	178 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2(\text{DMPE})$ (20) (CA257)

Zu einer Lösung von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (500 mg, 1.495 mmol) in *n*-Hexan (50 ml) wird 1,2-Bis-(dimethylphosphino)ethan (249 μl , 1.495 mmol) gegeben. Direkt bei Zugabe fällt ein grün-gelber Feststoff aus. Die Suspension wird für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Teflonkanüle dekantiert und der grün-gelbe Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 10 ml). Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.



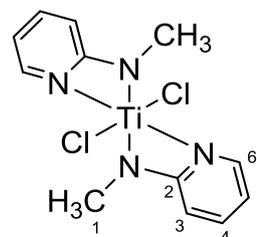
Ausbeute:	463 mg (63%)
NMR:	^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 4.79$ (br, s, 2H, Cy-CH), 2.03 - 2.01 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.94 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.81 - 1.78 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.59 - 1.56 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.48 - 1.39 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.34 - 1.12 (m, 20H, Cy- CH_2 , DMPE- CH_3 , DMPE- CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 64.2$ (Cy-CH), 34.0, 27.3, 26.1 (Cy- CH_2), 13.4 (DMPE- CH_2), 11.7 (DMPE- CH_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 13.6$ (s), 10.8 (s) ppm.
MS (LIFDI, Toluol):	m/z (%) = 486 (8) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 334 (100) [$\text{M}-\text{DMPE}+\text{H}$] $^+$.
IR (ATR, 16 Scans):	$\tilde{\nu} = 2967$ (m), 2925 (s), 2851 (m), 1447 (m), 1412 (s), 1344 (w), 1281 (w), 1281 (w), 1254 (m), 1158 (w), 1140 (w), 1081 (m), 1013 (m), 943

(w), 930 (s), 893 (s), 862 (m), 842 (w), 805 (m), 792 (w), 778 (w), 738 (m), 674 (m), 654 (m), 583 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 158 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NMePy})_2$ (21) (CA178)

In 30 ml THF werden $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (1000 mg, 2.995 mmol) und Lithiummethyl(pyridin-2-yl)amid (683.3 mg, 5.990 mmol) bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der dunkelrote Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Das Produkt wird nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum als rotes Pulver erhalten.



Ausbeute: 756 mg (76%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 7.48 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 4.5 Hz, 2H, *H*-6), 6.61 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7.9 Hz, 2H, *H*-4), 5.91 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 5.9 Hz, 2H, *H*-5), 5.58 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, 2H, *H*-3), 3.34 (s, 6H, *H*-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 168.7 (C-2), 142.2 (C-6), 141.6 (C-4), 113.5 (C-5), 101.6 (C-3), 40.6 (C-1) ppm.

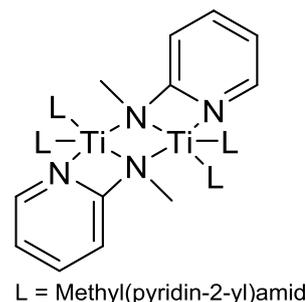
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 281 (2) $[\text{M}-\text{HCl}]^+$, 207 (8), 167 (4), 149 (10), 108 (100) $[\text{NMePy}+\text{H}]^+$, 79 (77) $[\text{Py}+\text{H}]^+$, 52 (17).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3091 (w), 3062 (w), 2963 (w), 2905 (w), 2802 (w), 1657 (m), 1621 (m), 1589 (s), 1568 (m), 1455 (s), 1415 (m), 1350 (m), 1338 (m), 1291 (m), 1260 (m), 1164 (m), 1154 (m), 1118 (m), 1019 (s), 991 (s), 866 (w), 801 (s), 776 (s), 742 (s), 655 (s), 614 (m), 529 (m), 514 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 164 °C (Zersetzung)

Synthese von ((MePyN)₃Ti)₂ (23) (CA223)

In 15 ml THF wird CITi(NMePy)₃ (250 mg, 0.618 mmol) mit Magnesium (7.5 mg, 0.309 mmol) reduziert. Das Lösungsmittel wird in Hochvakuum entfernt. Der dunkelviolette Rückstand wird in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen und um das Salz abzutrennen über eine P4-Fritte filtriert. Nach erneuten Einengen und Trocknung im Hochvakuum wird das Produkt als dunkelviolettes Pulver erhalten.



Ausbeute: 170 mg (74%)

NMR: paramagnetisch

ESR: $B_0 = 344.28$ mT, Sweep = 29.87 mT, g-Faktor = 1,9555.

MS EI, 70 eV): m/z (%) = 280 (6), 206 (41), 148 (19), 121 (19), 107 (100), 77 (77) [NMePy]⁺, 52 (66).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 3090$ (w), 3029 (w), 2962 (s), 2859 (s), 2817 (s), 1658 (w), 1601 (s), 1571 (s), 1519 (m), 1489 (m), 1460 (m), 1419 (m), 1408 (m), 1337 (w), 1288 (m), 1260 (m), 1153 (m), 1078 (m), 1022 (m), 865 (w), 802 (w), 767 (s), 733 (m), 624 (w), 517 (m), 451 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 117 °C (Zersetzung)

Synthese von CITi(NMeCy)(NTMS₂)₂ (24) (CA132)

In 40 ml THF werden TiCl₄(THF)₂ (1000 mg, 2.995 mmol) und Lithiumcyclohexyl(methyl)amid (357 mg, 2.995 mmol) bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wird eine Lösung von Natriumhexamethyldisilazid (1098 mg, 5.990 mmol) in 40 ml THF zu



dem Reaktionsgemisch gegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel in Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml *n*-Hexan aufgenommen. Zum Abtrennen der Salze wird die Suspension über eine P4-Fritte filtriert und anschließend wiederum eingeeengt. Das Produkt kann nach Trocknung im Hochvakuum als rot-oranges Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 964 mg (62%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 4.89 - 4.85$ (m, 1H, Cy-CH), 3.31 (s, 3H, CH₃), 1.93 - 1.91 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.68 - 1.66 (m, 2H, Cy-CH₂), 1.47 - 1.45 (m, 1H, Cy-CH₂), 1.30 - 1.28 (m, 2H, Cy-CH₂),

1.08 - 1.07 (m, 2H, Cy-CH₂), 0.86 - 0.83 (m, 1H, Cy-CH₂), 0.43 (s, 36H, SiMe₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 68.4 (Cy-CH), 39.7 (CH₃), 30.6, 26.5, 26.0 (Cy-CH₂), 6.1 (SiMe₃) ppm.

²⁹Si{¹H}-INEPT NMR (99 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = -0.9 ppm.

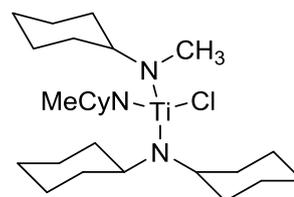
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 463 (4), 403 (16) [M-NMeCy]⁺, 295 (3), 149 (10), 113 (27) [HNMeCy]⁺, 93 (26), 73 (16) [SiMe₃]⁺, 70 (100).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2936 (m), 2854 (w), 2791 (w), 1508 (w), 1453 (m), 1408 (w), 1366 (w), 1347 (w), 1247 (s), 1138 (m), 1091 (m), 1024 (w), 992 (w), 934 (m), 836 (s), 782 (s), 700 (s), 666 (s), 619 (s) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 98 °C

Synthese von CITi(NCy₂)(NMeCy)₂ (27a) (CA122)

In 150 ml *n*-Hexan werden Dicyclohexylamidotitantrichlorid (2.0 g, 5.978 mmol) und Lithiumcyclohexyl(methyl)amid (1.142 g, 11.957 mmol) zwei Stunden gerührt. Die entstandene gelbe Suspension wird heiß über eine P4-Fritte filtriert. Die Lösung wird etwa um die Hälfte eingeeengt und nach Lagerung bei -80 °C kann das Produkt als gelber Feststoff erhalten werden.



Ausbeute: 2.2 g (75%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 4.33 - 4.29 (m, 2H, NMeCy-CH), 3.53 - 3.49 (m, 2H, NCy₂-CH), 3.27 (s, 6H, CH₃), 1.92 - 0.92 (m, 40H, Cy-CH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 66.1 (NMeCy-CH), 59.7 (NCy₂-CH), 36.5 (Cy-CH₂), 34.6 (CH₃), 32.2, 32.1, 27.0, 26.6, 26.3, 26.2 (Cy-CH₂) ppm.

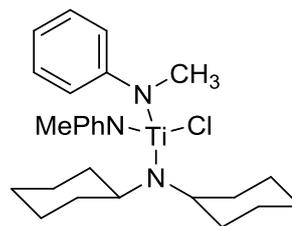
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 334 (16), 285 (7), 168 (39), 147 (11), 138 (100), 70 (42), 56 (24).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2926 (s), 2852 (s), 2789 (m), 2754 (m), 2726 (m), 2702 (m), 1583 (w), 1464 (m), 1445 (m), 1381 (w), 1258 (m), 1206 (w), 1163 (w), 1144 (w), 1024 (m), 998 (m), 882 (m), 804 (w), 780 (m), 688 (m), 597 (w), 547 (w), 450 (m), 427 (m), 415 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 97 °C

Synthese von ClTi(NCy₂)(NMePh)₂ (27b) (CA133)

In 30 ml THF werden Dicyclohexylamidotitantrichlorid (1000 mg, 2.989 mmol) und Lithiumphenyl(methyl)amid (676 mg, 5.978 mmol) gerührt. Nach 16 Stunden wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 70 ml *n*-Hexan aufgenommen und zum Abtrennen des unlöslichen Salzes über eine P4-Fritte filtriert.



Nach erneutem Einengen und Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt in Form eines orangen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 893 mg (63%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 7.12 - 7.07 (m, 8H, *o*-Ph-H, *m*-Ph-H), 6.86 - 6.83 (m, 2H, *p*-Ph-H), 3.54 - 3.49 (m, 8H, CH₃, Cy-CH), 1.80 - 1.77 (m, 4H, Cy-CH₂), 1.61 - 1.58 (m, 4H, Cy-CH₂), 1.41 - 1.36 (m, 6H, Cy-CH₂), 1.15 - 1.12 (m, 4H, Cy-CH₂), 0.88 - 0.85 (m, 4H, Cy-CH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 154.2 (Ph-C_{ipso}), 129.1 (*o*-Ph-C), 123.1 (*m*-Ph-C), 118.6 (*p*-Ph-C), 60.9 (Cy-CH), 37.9 (CH₃), 35.7, 26.8, 25.9 (Cy-CH₂) ppm.

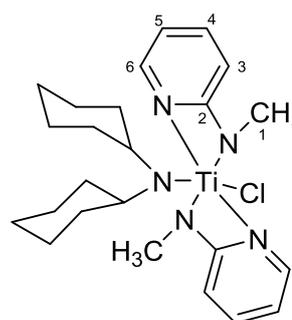
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 181 (20) [HNCy₂]⁺, 138 (100), 106 (89) [NMePh]⁺, 79 (14), 56 (30).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 2986 (m), 2927 (w), 2887 (w), 2849 (w), 2791 (w), 1606 (m), 1590 (w), 1573 (w), 1507 (w), 1484 (s), 1445 (m), 1414 (m), 1366 (w), 1349 (w), 1291 (w), 1251 (s), 1182 (m), 1159 (m), 1141 (w), 1006 (w), 893 (m), 839 (s), 689 (s), 658 (w), 649 (m), 615 (m), 595 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 122 °C

Synthese von ClTi(NCy₂)(NMePy)₂ (27c) (CA159)

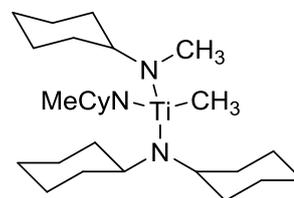
In 50 ml *n*-Hexan werden Dicyclohexylamidotitantrichlorid (733.2 mg, 2.192 mmol) und Lithiummethyl(pyridin-2-yl)amid (500 mg, 4.383 mmol) suspendiert und bei Raumtemperatur fünf Stunden gerührt. Die rote Suspension wird heiß über eine P4-Fritte filtriert. Die erhaltene Lösung wird auf etwa 15 ml eingengt und über Nacht bei 0 °C gelagert. Das Produkt wird in Form dunkelroter Kristalle erhalten.



Ausbeute:	432 mg (41%)
NMR:	^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 7.74$ (s, 2H, <i>H</i> -6), 6.96 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, <i>H</i> -4), 5.99 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 2H, <i>H</i> -5), 5.80 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, <i>H</i> -3), 3.81 - 3.79 (m, 2H, Cy-CH), 3.04 (s, 6H, <i>H</i> -1), 2.13 - 2.11 (m, 4H, Cy-CH ₂), 1.83 - 1.82 (m, 8H, Cy-CH ₂), 1.64 - 1.61 (m, 2H, Cy-CH ₂), 1.41 - 1.25 (m, 2H, Cy-CH ₂) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 168.1$ (C-2), 144.3 (C-6), 139.4 (C-4), 110.6 (C-5), 101.6 (C-3), 62.6 (Cy-CH), 37.2 (C-1), 34.5, 27.1, 26.2 (Cy-CH ₂) ppm.
MS (EI, 70 eV):	m/z (%) = 189 (6), 181 (17) [HNCy_2] ⁺ , 153 (10), 138 (100), 108 (64) [HNMePy] ⁺ , 79 (50) [Py] ⁺ , 56 (25).
IR (ATR, 16 Scans):	$\tilde{\nu} = 2930$ (m), 2845 (m), 2797 (w), 2756 (w), 1604 (s), 1590 (s), 1562 (m), 1552 (w), 1459 (s), 1441 (s), 1410 (s), 1387 (m), 1369 (m), 1295 (s), 1270 (m), 1248 (w), 1158 (s), 1116 (m), 1081 (m), 1056 (m), 1029 (m), 994 (m), 892 (w), 779 (m), 767 (m), 740 (s), 732 (m), 692 (m), 646 (m), 612 (m), 582 (w) cm^{-1} .
Schmelzpunkt:	133 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{MeTi}(\text{NCy}_2)(\text{NMeCy})_2$ (28) (CA168)

Eine Lösung von $\text{MeTi}(\text{NCy}_2)(\text{NMeCy})_2$ (500 mg, 1.005 mmol) in 15 ml THF wird mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 640 μl Methyllithium (1.6 M in Diethylether) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, wird der Rückstand in *n*-Hexan

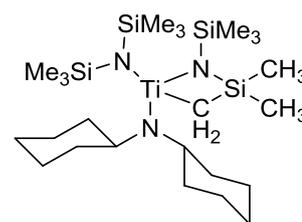


(30 ml) aufgenommen. Die Suspension wird über eine P4-Fritte filtriert. Die erhaltene Lösung wird erneut eingeeengt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Das komplette Produkt wurde für die NMR-Analytik verbraucht.

Ausbeute:	nicht bestimmbar
NMR:	^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 4.00$ - 3.95 (m, 2H, NMeCy-CH), 3.44 - 3.40 (m, 2H, NCy ₂ -CH), 3.19 (s, 6H, NMeCy-CH ₃), 1.83 - 1.03 (m, 40H, Cy-CH ₂), 0.42 (s, 3H, CH ₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 64.0$ (NMeCy-CH), 57.4 (NCy ₂ -CH), 37.2 (Cy-CH ₂), 33.6 (CH ₃), 32.8 (NMeCy-CH ₃), 32.7, 27.3, 26.9, 26.8, 26.5, 26.4 (Cy-CH ₂) ppm.

Synthese von (Cy₂N)Ti(CH₂SiMe₂NSiMe₃)N(SiMe₃)₂ (29) (CA241)

In 80 ml *n*-Hexan werden Dicyclohexylamidotitantrichlorid (2.0 g, 5.978 mmol) und Natriumhexamethyldisilazid (2.193 g, 11.957 mmol) suspendiert und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die orange-rote Suspension heiß über eine P4-Fritte filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum kann das Produkt in Form eines orangenen Pulvers erhalten werden.



Ausbeute: 2.769 g (84%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 3.79 - 3.74 (m, 2H, Cy-CH), 2.86 (d, *J*_{H,H} = 12.3 Hz, 1H, CH₂), 2.14 (d, *J*_{H,H} = 12.3 Hz, 1H, CH₂), 1.88 - 1.85 (m, 4H, Cy-CH₂), 1.78 - 1.74 (m, 4H, Cy-CH₂), 1.60 - 1.58 (m, 6H, Cy-CH₂), 1.39 - 1.28 (m, 4H, Cy-CH₂), 1.15 - 1.11 (m, 2H, Cy-CH₂), 0.53 (s, 3H, CH₃), 0.43 (s, 3H, CH₃), 0.38 (s, 27H, CH₃).ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 78.50 (CH₂), 60.2 (Cy-CH), 36.7, 36.4, 27.1 26.9 26.2 (Cy-CH₂), 6.1, 5.3, 3.6 (CH₃) ppm.

²⁹Si{¹H}-INEPT NMR (99 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = -0.4, -3.7, -42.3 ppm.

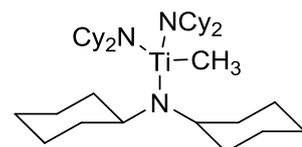
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 548 (100) [M]⁺, 368 [M-NCy₂+H]⁺ (51), 351 [M-NCy₂-CH₃]⁺ (44), 303 (72) , 138 (31).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2929 (m), 2853 (w), 1447 (w), 1403 (w), 1347 (w), 1244 (s), 1179 (w), 1159 (w), 1088 (m), 1037 (w), 956 (s), 894 (m), 867 (m), 833 (s), 792 (m), 766 (m), 671 (s), 652 (m), 615 (m), 579 (m), 521 (w), 491 (w), 451 (w), 424 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 123 °C

Synthese von (Cy₂N)₃TiMe (30a) (CA335)

In 10 ml *n*-Hexan werden 500 mg (0.801 mmol) (Cy₂N)₃TiCl suspendiert. Die Suspension wird auf 0 °C gekühlt und unter Lichtausschluss werden 0.5 ml Methylolithium (1.6 M in Diethylether) zugegeben. Die Reaktionslösung wird eine Stunde

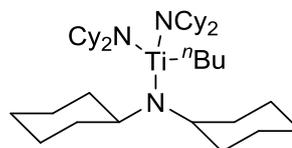


bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum wird das Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

- Ausbeute: 387 mg (80%)
- NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 3.88 (m, 6H, Cy-CH), 2.01 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, 12H, Cy- CH_2), 1.85 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.9$ Hz, 12H, Cy- CH_2), 1.74 - 1.60 (m, 18H, Cy- CH_2), 1.40 (dd, $J_{\text{H,H}} = 12.8$, $J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz, 12H, Cy- CH_2), 1.20 - 1.13 (m, 6H, Cy- CH_2), 0.68 (s, 3H, CH_3) ppm.
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 59.6 (Cy-CH), 39.8 (CH_3), 37.3, 27.7, 26.5 (Cy- CH_2) ppm.
- MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 603 (100) $[\text{M}]^+$.
- IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2919 (s), 2848 (s), 1647 (w), 1508 (m), 1466 (s), 1443 (m), 1394 (m), 1366 (m), 1248 (m), 1176 (m), 1158 (m), 1142 (m), 1108 (s), 1066 (w), 1022 (m), 979 (m), 947 (s), 914 (m), 890 (m), 841 (m), 802 (m), 778 (w), 767 (m) cm^{-1} .
- Schmelzpunkt: 113 °C (Zersetzung)

Synthese von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}^n\text{Bu}$ (30b) (CA346)

In 50 ml *n*-Hexan werden 1.0 g (1.602 mmol) $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ gelöst. Anschließend wird die Lösung auf -30 °C gekühlt und es werden 0.64 ml *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) zugegeben. Die Reaktionslösung wird fünf Stunden bei -30 °C gerührt und in Anschluss über eine P4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



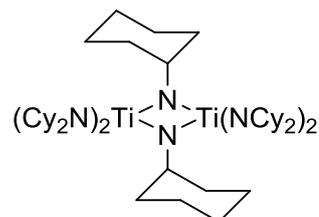
- Ausbeute: 593 mg (58%)
- NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 3.97 - 3.92 (m, 6H, Cy-CH), 2.03 - 2.00 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.88 - 1.85 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.74 - 1.63 (m, 20H, Cy- CH_2 , $\text{TiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.47 - 1.39 (m, 14H, Cy- CH_2 , $\text{TiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.22 - 1.14 (m, 8H, Cy- CH_2 , $\text{TiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.07 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3H, $\text{TiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 63.9 ($\text{TiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 59.9 (Cy-CH), 37.3 (Cy- CH_2), 35.0 ($\text{TiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.7 ($\text{TiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.7 (Cy- CH_2), 26.5 (Cy- CH_2), 14.0 ($\text{TiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.
- MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 586 (100) $[\text{M-Bu}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2918$ (s), 2849 (s), 1448 (m), 1389 (w), 1344 (w), 1317 (w), 1249 (m), 1159 (m), 1141 (m), 1124 (s), 1020 (s), 997 (s), 949 (s), 891 (m), 845 (m), 795 (m), 766 (m), 688 (m), 586 (w), 544 (m), 500 (m), 484 (m), 456 (w), 424 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 93 °C (Zers.)

Synthese von $((\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{NCy})_2)$ (31) (CA92)

In 10 ml *n*-Hexan werden 500 mg (0.828 mmol) $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ gelöst. Die Lösung wird 72 Stunden im Trockenschrank bei 60 °C gelagert. Das Produkt kann direkt aus der Reaktionslösung in Form von roten Kristallen isoliert werden.



Ausbeute: 314 mg (75%)

NMR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln konnten keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden.

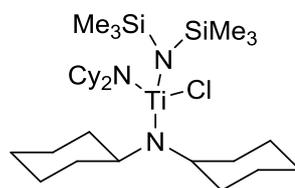
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1011 (1) $[\text{M}]^+$, 829 (18) $[\text{M}-\text{NCy}_2-2\text{H}]^+$, 647 (3) $[\text{M}-2\text{NCy}_2-4\text{H}]^+$, 505 (1) $[\text{M}-\text{TiNCy}(\text{NCy}_2)_2]^+$, 138 (100), 83 (23) $[\text{Cy}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2917$ (s), 2847 (s), 2361 (w), 1624 (w), 1521 (w), 1444 (s), 1292 (m), 1157 (m), 1138 (m), 1098 (s), 1078 (s), 1040 (s), 1023 (s), 981 (m), 945 (s), 887 (m), 840 (m), 804 (m), 790 (m), 713 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 251 °C (Zersetzung)

Synthese von $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (32) (CA309)

In 150 ml *n*-Hexan werden $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NCy}_2)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (1.0 g, 2.181 mmol) und Lithiumdicyclohexylamid (409 mg, 2.181 mmol) suspendiert und vier Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die gelb-orange Suspension wird heiß über eine P4-Fritte filtriert.



Anschließend wird die Lösung zur Trockene eingedunstet und das gelb-orange Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.070 g (76%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.98 - 3.96$ (m, 4H, Cy-CH), 2.16 - 2.05 (m, 8H, Cy-CH₂), 1.81 - 1.78 (m, 8H, Cy-CH₂), 1.68 - 1.58 (m, 12H, Cy-CH₂), 1.53 - 1.50 (m, 8H, Cy-CH₂), 1.15 - 1.12 (m, 4H, Cy-CH₂), 0.63 (s, 9H, SiMe₃), 0.47 (s, 9H, SiMe₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 61.8$ (Cy-CH), 35.8, 35.7, 27.3, 27.1, 26.1 (Cy- CH_2), 7.5, 7.0 (SiMe_3) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT NMR (99 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.7$, -5.4 ppm.

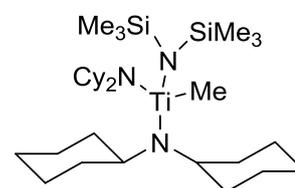
MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 604 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2923$ (m), 2852 (m), 1450 (w), 1413 (m), 1373 (w), 1346 (w), 1249 (m), 1160 (w), 1142 (w), 1094 (m), 1018 (m), 979 (w), 943 (m), 856 (s), 840 (s), 790 (s), 766 (s), 711 (m), 696 (m), 588 (m), 521 (w), 504 (w), 491 (w), 458 (w), 429 (w), 410 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 141 °C

Synthese von $\text{MeTi}(\text{NCy}_2)_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (33) (CA341)

Zu einer Lösung von $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (500 mg, 0.827 mmol) in 30 ml *n*-Hexan werden 0.5 ml Methyllithium (1.6 M in Et_2O) gegeben. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum



komplett entfernt, der gelb-braune Rückstand erneut in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Nach Einengen zur Trockene wird das Produkt als gelb-brauner Feststoff erhalten, der im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 295 mg (61%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.95 - 3.90$ (m, 4H, Cy-CH), 2.04 - 1.97 (m, 8H, Cy- CH_2), 1.84 - 1.81 (m, 8H, Cy- CH_2), 1.74 - 1.56 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.45 - 1.39 (m, 8H, Cy- CH_2), 1.22 - 1.14 (m, 4H, Cy- CH_2), 0.90 (s, 3H, CH_3), 0.46 (s, 18H, SiMe_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 59.7$ (Cy-CH), 48.8 (CH_3), 36.3, 36.2, 27.7, 27.2, 26.3 (Cy- CH_2), 7.0 (SiMe_3) ppm.

^{15}N NMR (51 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 306$ ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT NMR (99 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -5.4$ ppm.

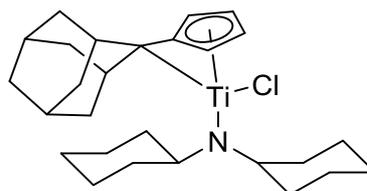
MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 583 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2925$ (m), 2852 (m), 1449 (w), 1400 (m), 1369 (w), 1346 (w), 1246 (m), 1160 (w), 1142 (w), 1099 (m), 1022 (m), 979 (w), 948 (m), 857 (s), 835 (s), 791 (s), 765 (s), 709 (m), 671 (m), 616 (m), 587 (m), 517 (w), 487 (w), 456 (w), 425 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 74 °C (Zers.)

Synthese von (η^5 : η^1 -Adamantylidenpentafulven)Ti(NCy₂)Cl (34) (CA272)

In 50 ml THF werden Cl₃TiNCy₂ (1.0 g, 2.989 mmol) und Adamantylidenfulven (593 mg, 2.989 mmol) in Anwesenheit von Magnesium (73 mg, 2.989 mmol) 16 Stunden gerührt.



Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der

Rückstand in 100 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die Suspension wird zum Abtrennen des Salzes über eine P4-Fritte filtriert. Die erhaltene Lösung wird eingeeengt. Nach Trocknung im Hochvakuum kann das Produkt in Form eines dunkelgrünen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 1.153 g (83%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 6.47 - 6.46 (m, 1H, Fv-*H*), 6.41 - 6.40 (m, 1H, Fv-*H*), 6.27 - 6.26 (m, 1H, Fv-*H*), 5.02 - 5.00 (m, 1H, Fv-*H*), 4.50 (br, s, 2H, Cy-*CH*), 2.41 - 1.02 (m, 34H, Ad-*H*, Cy-*CH*₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 128.3 (Fv-C_{exo}), 127.4 (Fv-C_{ipso}), 122.7 (Fv-C), 121.0 (Fv-C), 119.2 (Fv-C), 116.2 (Fv-C), 57.9 (Cy-*CH*), 44.7, 44.0, 38.3, 38.1, 37.8, 37.6, 36.4, 36.0, 34.6, 29.7, 28.5, 27.2, 26.9, 26.1 (Ad-C, Cy-*CH*₂) ppm.

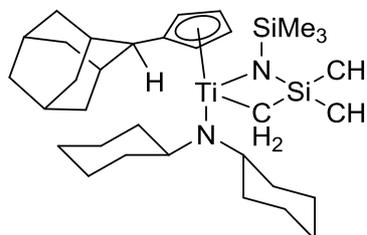
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 461 (13) [M-H]⁺, 444 (63), 378 (26), 298 (25), 282 (38), 242 (12), 179 (38) [NCy₂-H]⁺, 138 (100), 98 (69), 67 (29).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2902 (s), 2878 (s), 2847 (s), 1447 (m), 1423 (s), 1313 (m), 1261 (m), 1162 (m), 1047 (m), 1025 (m), 921 (w), 891 (m), 829 (s), 815 (s), 800 (s), 694 (m), 677 (m), 601 (w), 586 (m), 455 (w), 417 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 87 °C (Zersetzung)

Synthese von (η^5 -Cp^{Ad})Ti(CH₂SiMe₂NSiMe₃)(NCy₂) (35) (CA295)

In 40 ml THF werden Cl₂Ti(NCy₂)(N(SiMe₃)₂) (1.0 g, 2.176 mmol) und Adamantylidenfulven (432 mg, 2.176 mmol) in Anwesenheit von Magnesium (53 mg, 2.176 mmol) bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt.



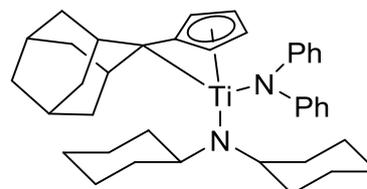
Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der

Rückstand in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die Suspension wird zum Abtrennen des Salzes über eine P4-Fritte filtriert. Die erhaltene Lösung wird eingeeengt. Nach Trocknung im Hochvakuum kann das Produkt in Form eines orange-roten Pulvers erhalten werden.

Ausbeute:	1.070 g (84%)
NMR:	^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 6.18 - 6.17$ (m, 1H, Cp- <i>H</i>), 6.09 - 6.06 (m, 2H, Cp- <i>H</i>), 5.99 - 5.98 (m, 1H, Cp- <i>H</i>), 3.13 (s, 1H, Ad- <i>H</i> _{exo}), 3.00 - 2.96 (m, 2H, Cy- <i>CH</i>), 2.42 - 2.35 (m, 2H, Cy- <i>CH</i> ₂ , Ad- <i>H</i>), 2.15 - 2.04 (m, 4H, Si- <i>CH</i> ₂ , Ad- <i>H</i>), 1.96 - 1.55 (m, 24H, Cy- <i>CH</i> ₂ , Ad- <i>H</i>), 1.36 - 1.21 (m, 6H, Cy- <i>CH</i> ₂ , Ad- <i>H</i>), 0.44 (s, 3H, <i>CH</i> ₃), 0.30 (s, 9H, <i>CH</i> ₃), 0.22 (s, 3H, <i>CH</i> ₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 133.0$ (Cp- <i>C</i> _{ipso}), 110.9 (Cp- <i>C</i>), 109.2 (Cp- <i>C</i>), 108.3 (Cp- <i>C</i>), 107.4 (Cp- <i>C</i>), 62.9 (Si- <i>CH</i> ₂), 59.5 (Cy- <i>CH</i>), 44.7 (Ad- <i>C</i> _{exo}), 39.1, 39.0, 38.3, 36.0, 35.0, 33.8, 33.0, 32.7, 32.6, 32.5, 28.4, 28.3, 27.2, 27.1, 26.2, 25.5 (Ad- <i>C</i> , Cy- <i>CH</i> ₂), 4.9 (<i>CH</i> ₃), 3.4 (<i>CH</i> ₃), 2.8 (<i>CH</i> ₃), 1.4 (<i>CH</i> ₃) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT NMR (99 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -3.4, -47.3$ ppm.
MS (LIFDI, Toluol):	m/z (%) = 587 (100) [<i>M</i>] ⁺ .
IR (ATR, 16 Scans):	$\tilde{\nu} = 2920$ (m), 2900 (m), 2849 (m), 1465 (w), 1448 (w), 1383 (w), 1354 (w), 1245 (m), 1157 (w), 1141 (w), 1101 (w), 972 (s), 951 (s), 889 (w), 839 (s); 792 (s), 769 (s), 716 (m), 691 (m), 657 (w), 583 (w) cm^{-1} .
Schmelzpunkt:	98 °C (Zersetzung)

Synthese von (Cp^{Ad})TiNCy₂NPh₂ (36) (CA301)

In 30 ml *n*-Hexan werden (η^5 : η^1 -Adamantyliden-pentafulven)Ti(NCy₂)Cl (250 mg, 0.541 mmol) und Lithiumdiphenylamid (95 mg, 0.541 mmol) gerührt. Nach vier Stunden wird die Suspension über eine P4-Fritte filtriert



um das Salz abzutrennen und die erhaltene Lösung wird auf etwa 15 ml eingeeengt. Das Produkt kann nach Lagerung bei -30 °C in Form eines dunkelroten Pulvers erhalten werden.

Ausbeute:	201 mg (62%)
NMR:	^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 7.13 - 7.10$ (m, 4H, <i>m</i> -Ph- <i>H</i>), 6.88 - 6.86 (m, 2H, <i>p</i> -Ph- <i>H</i>), 6.65 - 6.29 (m, 4H, <i>o</i> -Ph- <i>H</i>), 6.30 - 6.29 (m, 1H, Fv- <i>H</i>), 5.71 - 5.70 (m, 1H, Fv- <i>H</i>), 5.66 - 5.65 (m, 1H, Fv- <i>H</i>), 5.37 - 5.36 (m, 1H, Fv- <i>H</i>), 3.82 - 3.78 (m, 2H, Cy- <i>CH</i>), 2.07 - 1.03 (m, 34H, Ad- <i>H</i> , Cy- <i>CH</i> ₂) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 155.4$ (Ph- <i>C</i> _{ipso}), 128.9 (<i>m</i> -Ph- <i>C</i>), 127.8 (Fv- <i>C</i> _{ipso}), 123.8 (<i>o</i> -Ph- <i>C</i>), 121.7 (<i>p</i> -Ph- <i>C</i>), 121.5 (Ad-

C_{exo}), 120.4 (Fv-C), 120.0 (Fv-C), 117.2 (Fv-C), 114.0 (Fv-C), 58.0 (Cy-CH), 45.4, 44.5, 38.3, 37.7, 37.6, 37.2, 35.9, 35.7, 29.8, 28.6, 27.0, 26.7, 26.2 (Ad-C, Cy-CH₂) ppm.

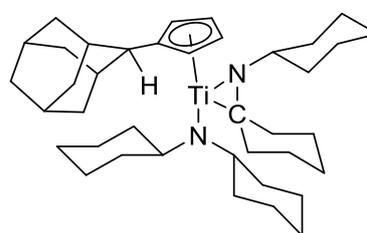
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (100), 275 (13), 257 (28), 241 (29), 191 (13), 87 (50).

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2901 (s), 2846 (m), 1584 (m), 1480 (s), 1461 (m), 1426 (w), 1254 (s), 1197 (s), 1068 (m), 1059 (m), 1027 (m), 995 (w), 983 (m), 947 (m), 887 (m), 811 (s), 777 (s), 759 (s), 691 (s), 599 (m), 587 (s) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 63 °C (Zersetzung)

Synthese von ($\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ad}}$)($\eta^2\text{-NCy}_2$)TiNCy₂ (37) (CA287)

In 75 ml Toluol werden ($\eta^5\text{-}\eta^1$ -Adamantyliden-pentafulven)Ti(NCy₂)Cl (2.0 g, 4.330 mmol) und Lithiumdicyclohexylamid (811 mg, 4.330 mmol) suspendiert. Die Suspension wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zum



Abtrennen des entstandenen Salzes über eine P4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wird das Produkt in Form eines orange-roten Pulvers erhalten.

Ausbeute: 2.315 g (88%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 6.38 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 2.5 Hz, 2H, Cp-*H*), 5.59 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 2.5 Hz, 2H, Cp-*H*), 3.34 - 3.29 (m, 3H, Cy-CH), 2.51 - 2.49 (m, 2H, Cy-CH₂), 2.13 - 2.07 (m, 5H, Ad-*H*, Cy-CH₂, Ad-*H*_{exo}), 1.87 - 1.05 (m, 5H, Ad-*H*, Cy-CH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 125.9 (Cp-C_{ipso}), 116.8 (C_{Aziridin}), 116.0 (Cp-C), 114.5 (Cp-C), 57.0 (Cy-CH), 44.2, 38.5, 38.3, 38.2, 36.7 (Ad-C, Cy-CH₂), 35.7 (Ad-C_{exo}), 35.0, 29.9, 28.8, 27.6, 27.5, 26.5 (Ad-C, Cy-CH₂) ppm.

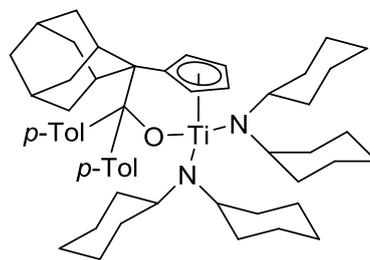
MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 608 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2849 (s), 1660 (w), 1465 (m), 1448 (s), 1345 (w), 1259 (m), 1199 (w), 1142 (w), 1099 (m), 1060 (m), 1035 (m), 981 (m), 954 (w), 923 (w), 899 (m), 790 (s), 692 (m), 582 (m), 482 (m), 452 (m), 425 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 71 °C (Zersetzung)

Synthese von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ad}})(\eta^1\text{-OC}(\text{pTol})_2)$ (42) (CA306)

In 10 ml *n*-Hexan werden $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Ad}})(\eta^2\text{-NCy}_2)\text{TiNCy}_2$ (500 mg, 0.824 mmol) und 4,4'-Dimethylbenzophenon (174 mg, 0.824 mmol) suspendiert. Die Suspension wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach erneutem Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum wird das Produkt in Form eines gelben Pulvers erhalten.



Ausbeute: 466 mg (69%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 7.90 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.1 Hz, 4H, *pTol-m-H*), 7.07 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8.0 Hz, 4H, *pTol-o-H*), 6.34 - 6.33 (m, 2H, Cp-H), 6.23 - 6.21 (m, 2H, Cp-H), 3.90 - 3.86 (m, 4H, Cy-CH), 2.15 (s, 6H, *pTol-CH*₃), 2.12 - 1.00 (m, 54H, Ad-H, Cy-CH₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 148.0, 135.8, 130.5 (*pTol-C*), 127.9 (*pTol-C*), 119.9, 113.3, 110.4 (Cp-C), 109.4 (Cp-C), 65.1 (Cy-CH), 61.4, 58.1, 57.0, 53.2, 40.5, 40.2, 39.6, 37.8, 36.6, 36.1, 35.7, 35.0, 34.9, 33.7, 28.1, 28.0, 27.9, 27.7, 26.8, 26.6, 25.5, 25.3 (Ad-C, Cy-CH₂), 20.9 (*pTol-CH*₃) ppm.

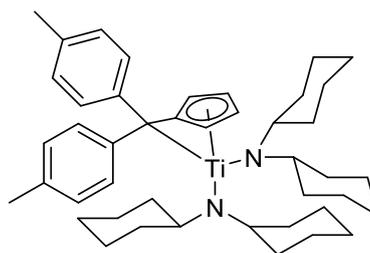
MS (LIFDI, Toluol) m/z (%) = 817 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu}$ = 3063 (m), 3024 (m), 2926 (s), 2878 (s), 1643 (w), 1432 (m), 1424 (s), 1385 (w), 1263 (m), 1187 (w), 1115 (w), 1101 (m), 1059 (m), 1022 (m), 961 (m), 952 (w), 918 (w), 906 (m), 794 (s), 689 (m), 588 (m), 480 (m), 457 (m), 423 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 136 °C (Zersetzung)

Synthese von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\eta^5:\eta^1\text{-Di}(\text{p-Tolyl})\text{pentafulven})$ (43) (CA303)

In 30 ml THF werden $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NCy}_2)_2$ (500 mg, 1.043 mmol) und Di(*p*-Tolyl)pentafulven (298 mg, 1.043 mmol) in Anwesenheit von Magnesium (26 mg, 1.043 mmol) bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung zur Trockene eingeeengt und in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen. Zur Abtrennung des entstandenen Salzes wird das Reaktionsgemisch



filtriert (P4-Fritte). Nach erneutem Einengen und Trocknung im Hochvakuum wird das Produkt in Form eines dunkelroten Pulvers erhalten.

Ausbeute: 465 mg (67%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 7.70$ (d, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, Ph-*H*), 6.95 (d, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, Ph-*H*), 6.30 - 6.28 (m, 2H, Fv-*H*), 5.78 - 5.76 (m, 2H, Fv-*H*), 3.35 - 3.33 (m, 4H, Cy-*CH*), 2.13 (s, 6H, *p*Tol-*CH*₃), 1.85 - 0.99 (m, 40H, Cy-*CH*₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 143.7$ (Ph-*C*_{ipso}), 134.5 (Ph-*C*_{para}), 129.2 (Ph-*C*), 129.0 (Ph-*C*), 126.0 (Fv-*C*_{ipso}), 117.3 (Fv-*C*), 114.2 (Fv-*C*), 113.4 (Fv-*C*_{exo}), 59.0 (Cy-*CH*), 35.0, 27.8, 27.5, 26.8, 26.5, 25.5 (Cy-*CH*₂), 21.0 (*p*Tol-*CH*₃) ppm.

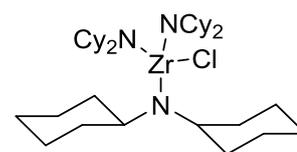
MS (LIFDI, Toluol) m/z (%) = 666 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 3033$ (m), 3011 (m), 2978 (s), 2895 (s), 1622 (w), 1448 (m), 1433 (s), 1377 (w), 1246 (m), 1185 (w), 1099 (w), 1082 (m), 1040 (m), 1021 (m), 977 (m), 955 (w), 929 (w), 902 (m), 801 (s), 677 (m), 592 (m), 474 (m), 454 (m), 419 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 109 °C (Zersetzung)

Synthese von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{ZrCl}$ (44) (GT5)

Die Verbindung wurde nach einer modifizierten literaturbekannten Synthese dargestellt.^[34] In 150 ml *n*-Hexan werden 1.0 mg (4.291 mmol) Zirconiumtetrachlorid und 2.411 g (12.873 mmol) Lithiumdicyclohexylamid bei Raumtemperatur 16 Stunden



gerührt. Das Reaktionsgemisch wird heiß über eine P4-Fritte filtriert. Die Lösung wird auf etwa 25 ml eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Produkt kann in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden.

Ausbeute: 2.417 g (84%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.35 - 3.30$ (m, 6H, Cy-*CH*), 2.05 - 2.02 (m, 12H, Cy-*CH*₂), 1.83 - 1.80 (m, 12H, Cy-*CH*₂), 1.71 - 1.63 (m, 12H, Cy-*CH*₂), 1.60 - 1.58 (m, 6H, Cy-*CH*₂), 1.42 - 1.35 (m, 12H, Cy-*CH*₂), 1.18 - 1.13 (m, 6H, Cy-*CH*₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 57.3$ (Cy-CH), 37.5, 27.2, 26.1 (Cy- CH_2) ppm.

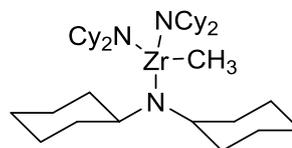
MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 668 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2922$ (s), 2850 (s), 1446 (m), 1260 (m), 1159 (m), 1143 (m), 1113 (s), 1026 (s), 946 (s), 891 (s), 841 (m), 800 (m), 781 (m), 681 (m), 587 (w), 505 (m), 475 (w), 454 (m), 417 (m), 407 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 187 °C

Synthese von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{ZrMe}$ (45a) (GT19)

In 50 ml *n*-Hexan werden 500 mg (0.749 mmol) $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{ZrCl}$ suspendiert. Anschließend werden 0.5 ml Methyllithium (1.6 M in Diethylether) zugegeben. Die Reaktionslösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Die Lösung wird auf etwa 10 ml eingeeengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Produkt kann in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden.



Ausbeute: 365 mg (75%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = ^1\text{H}$ NMR (499.9 MHz, C_6D_6 , 305.0 K): $\delta = 3.29 - 3.25$ (m, 6H, Cy-CH), 1.98 - 1.95 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.85 - 1.82 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.67 - 1.63 (m, 18H, Cy- CH_2), 1.40 - 1.38 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.20 - 1.14 (m, 6H, Cy- CH_2), 0.38 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 55.7$ (Cy-CH), 38.1 (Cy- CH_2), 29.3 (CH_3), 27.4, 26.3 (Cy- CH_2) ppm.

^{15}N NMR (51 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 228$ ppm.

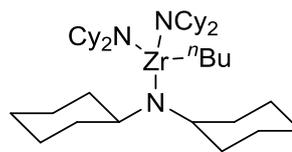
MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 647 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2922$ (s), 2850 (s), 1448 (m), 1367 (w), 1345 (w), 1243 (m), 1159 (m), 1144 (m), 1117 (s), 1031 (s), 947 (s), 890 (s), 830 (m), 776 (m), 745 (m), 679 (m), 585 (w), 496 (m), 456 (w), 415 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 153 °C (Zers.)

Synthese von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Zr}^n\text{Bu}$ (45b) (GT27)

In 50 ml *n*-Hexan werden 1.0 g (1.518 mmol) $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{ZrCl}$ gelöst. Anschließend werden 0.6 ml *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) zugegeben. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss über eine P4-Fritte filtriert. Die Lösung wird auf etwa 10 ml eingeeengt und über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt kann in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden.



Ausbeute: 871 mg (70%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.32 - 3.28$ (m, 6H, Cy-CH), 2.00 - 1.96 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.86 - 1.82 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.69 - 1.62 (m, 20H, Cy- CH_2 , $\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.56 - 1.51 (m, 2H, $\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.46 - 1.38 (m, 12H, Cy- CH_2), 1.20 - 1.14 (m, 6H, Cy- CH_2), 1.09 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3H, $\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.87 - 0.85 (m, 2H, $\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 56.0$ (Cy-CH), 53.0 ($\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 37.9 (Cy- CH_2), 30.6 ($\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.3 (Cy- CH_2), 26.8 ($\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.3 (Cy- CH_2), 25.3 (Cy- CH_2), 14.0 ($\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

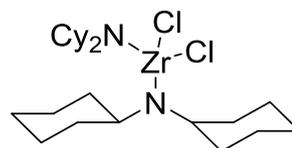
MS (LIFDI Toluol): m/z (%) = 688 (100) [M^+].

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2921$ (s), 2850 (s), 1445 (m), 1404 (m), 1367 (w), 1345 (w), 1259 (m), 1159 (m), 1142 (m), 1114 (s), 1030 (s), 982 (s), 948 (s), 890 (m), 842 (m), 800 (m), 778 (m), 677 (m), 584 (w), 530 (m), 500 (m), 473 (m), 452 (w), 411 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: $105\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

Synthese von $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{NCy}_2)_2$ (46) (CA340)

In 20 ml *n*-Hexan werden 500 mg (1.097 mmol) Tetrabenzylzirconium gelöst. Anschließend werden 0.44 ml (2.194 mmol) Dicyclohexylamin zugegeben. Unter Lichtausschluss wird die Reaktionslösung 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann werden 5 ml Trimethylchlorsilan zugegeben und weitere 72 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird heiß filtriert (P4-Fritte), das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 255 mg (44%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.18 - 3.14$ (m, 4H, Cy-CH), 1.90 - 1.84 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.71 - 1.64 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.55 - 1.50 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.29 - 1.21 (m, 4H, Cy- CH_2), 1.06 - 1.02 (m, 4H, Cy- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 56.5$ (Cy-CH), 36.5, 26.7, 25.7, 25.4 (Cy- CH_2) ppm.

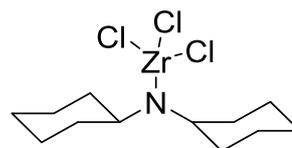
MS (LIFDI, Toluol): m/z (%) = 520 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2928$ (s), 2852 (s), 1450 (m), 1417 (w), 1349 (w), 1312 (w) 1260 (s), 1160 (m), 1096 (s), 1021 (s), 981 (m), 948 (m), 920 (w), 891 (m), 841 (m), 801 (s), 681 (m), 580 (w), 521 (w), 508 (w), 476 (m), 451 (m), 418 (w), 398 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 137 °C (Zers.)

Synthese von $\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{NCy}_2)$ (47) (CA342)

In 20 ml *n*-Hexan werden 500 mg (1.097 mmol) Tetrabenzylzirconium gelöst. Anschließend werden 0.22 ml (1.097 mmol) Dicyclohexylamin zugegeben. Unter Lichtausschluss wird die Reaktionslösung 16 Stunden zum Sieden erhitzt.



Dann werden 5 ml Trimethylchlorsilan zugegeben und weitere 72 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird heiß filtriert (P4-Fritte), das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 233 mg (56%)

NMR: ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.19 - 3.13$ (m, 2H, Cy-CH), 1.88 - 1.07 (m, 20H, Cy- CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 56.5$ (Cy-CH), 36.5, 27.2 26.7, 25.9, 25.2 (Cy- CH_2) ppm.

MS (LIFDI Toluol): m/z (%) = 375 (100) $[\text{M}]^+$.

IR (ATR, 16 Scans): $\tilde{\nu} = 2955$ (m), 2928 (m), 2851 (m), 1453 (m), 1419 (w), 1259 (s), 1160 (w), 1091 (s), 1016 (s), 949 (m), 891 (w), 864 (w), 839 (w), 796 (s), 692 (m), 682 (m), 585 (w), 520 (w), 511 (w), 479 (w), 453 (m), 395 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 161 °C (Zers.)

6 Kristallographischer Anhang

Tabelle 6.1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **15b (CA151)**.

Summenformel	C ₇ H ₁₄ Cl ₃ N ₂ Ti	
Molmasse	266.44	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.59 x 0.16 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 20.2768(6)	α = 90
	b = 6.0722(2)	β = 108.650(2)
	c = 18.8133(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2194.75(12)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.613	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.459	
F(000)	1088	
Gemessener θ-Bereich [°]	3.52 bis 35.08	
Anzahl der gemessenen Reflexe	28912	
Unabhängige Reflexe	4834	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	4157	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.8872, 0.4778	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4834 / 0 / 110	
Goodness of fit an F ²	1.041	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0998	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0455, wR2 = 0.1054	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.597, -0.616	

Tabelle 6.2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **15d (CA158)**.

Summenformel	C ₆ H ₇ Cl ₃ N ₂ Ti	
Molmasse	261.39	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.17 x 0.13 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.9704(5)	α = 90
	b = 10.3708(5)	β = 93.103(3)
	c = 10.6597(5)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	990.22(9)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.753	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.618	
F(000)	520	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.74 bis 30.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15438	
Unabhängige Reflexe	2888	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2268	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9500, 0.7660	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2888 / 0 / 110	
Goodness of fit an F ²	1.059	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0738	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0473, wR2 = 0.0795	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.622, -0.355	

Tabelle 6.3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **16a (CA250)**.

Summenformel	C ₁₈ H ₃₈ Cl ₃ N ₃ Ti	
Molmasse	450.76	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.16 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.2651(10) b = 13.2978(10) c = 14.2873(11)	α = 90 β = 98.909(4) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2302.1(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.301	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.727	
F(000)	960	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.68 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	71115	
Unabhängige Reflexe	7995	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6429	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	0.9674, 0.8825	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7995 / 0 / 255	
Goodness of fit an F ²	1.008	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0824	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0500, wR2 = 0.0903	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.774, -0.409	

Tabelle 6.4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **16b (CA264)**.

Summenformel	C ₈ H ₂₂ Cl ₃ N ₃ Ti	
Molmasse	314.53	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.240 x 0.160 x 0.060	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 17.0659(9) b = 13.0989(7) c = 14.3835(8)	α = 90 β = 114.0150(10) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2937.0(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.423	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.105	
F(000)	1312	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.306 bis 32.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	112188	
Unabhängige Reflexe	10226	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8275	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	0.9274, 0.7966	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10226 / 0 / 344	
Goodness of fit an F ²	1.010	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1115	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1219	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	1.709 and -1.054	

Tabelle 6.5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **16c (CA261)**.

Summenformel	C ₁₃ H ₃₀ Cl ₃ N ₃ Ti		
Molmasse	382.65		
Temperatur [K]	120(2)		
Kristallgröße [mm ³]	0.220 x 0.180 x 0.050		
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c		
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 17.2875(6)	α = 90	
	b = 8.3402(3)	β = 104.450(2)	
	c = 13.2904(4)	γ = 90	
Zellvolumen [Å ³]	1855.61(11)		
Z	4		
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.370		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.888		
F(000)	808		
Gemessener θ-Bereich [°]	1.216 bis 34.971		
Anzahl der gemessenen Reflexe	80361		
Unabhängige Reflexe	8162		
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6966		
Absorptionskorrektur	halb-empirisch		
Transmission (max., min)	0.9674, 0.8529		
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8162 / 0 / 186		
Goodness of fit an F ²	1.035		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0559		
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0594		
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.466, -0.223		

Tabelle 6.6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **16d (CA255)**.

Summenformel	C ₁₃ H ₂₄ Cl ₃ N ₃ Ti		
Molmasse	376.60		
Temperatur [K]	120(2)		
Kristallgröße [mm ³]	0.150 x 0.150 x 0.040		
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.4190(2)	α = 90	
	b = 14.1512(4)	β = 90	
	c = 16.5423(5)	γ = 90	
Zellvolumen [Å ³]	1736.74(9)		
Z	4		
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.440		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.948		
F(000)	784		
Gemessener θ-Bereich [°]	1.894 bis 34.970		
Anzahl der gemessenen Reflexe	63782		
Unabhängige Reflexe	7613		
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6646		
Absorptionskorrektur	halb-empirisch		
Transmission (max., min)	1.0000, 0.8036		
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7613 / 0 / 186		
Goodness of fit an F ²	1.049		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0712		
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0751		
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.667, -0.518		

Tabelle 6.7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **17a (CA87)**.

Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ Cl ₃ N ₃ Ti	
Molmasse	492.76	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.36 x 0.36 x 0.26	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.4455(3)	α = 90
	b = 19.5881(5)	β = 100.9230(10)
	c = 12.1690(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2444.76(11)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.339	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.691	
F(000)	1032	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.69 bis 32.64	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13985	
Unabhängige Reflexe	6915	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5527	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.8429, 0.7904	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6915 / 0 / 262	
Goodness of fit an F ²	1.055	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0955	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1036	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.482, -0.335	

Tabelle 6.8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **17c (CA254)**.

Summenformel	C ₁₇ H ₂₄ Cl ₃ N ₃ Ti	
Molmasse	424.64	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.180 x 0.120 x 0.040	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.3079(2)	α = 90
	b = 33.1203(10)	β = 95.7120(10)
	c = 8.6113(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2073.93(11)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.360	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.803	
F(000)	880	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.455 bis 33.724	
Anzahl der gemessenen Reflexe	64660	
Unabhängige Reflexe	8300	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6677	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9682, 0.8966	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8300 / 0 / 218	
Goodness of fit an F ²	1.023	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0703	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0499, wR2 = 0.0758	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.495, -0.354	

Tabelle 6.9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **17d (MCW8)**.

Summenformel	C ₁₇ H ₁₈ Cl ₃ N ₃ Ti	
Molmasse	418.59	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.160 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.7968(2)	α = 90
	b = 14.6299(4)	β = 111.5680(10)
	c = 8.8706(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	940.99(5)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.477	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.884	
F(000)	428	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.469 bis 33.728	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37747	
Unabhängige Reflexe	7503	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	7000	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9426, 0.8762	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7503 / 1 / 218	
Goodness of fit an F ²	0.986	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0623	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0642	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.575, -0.198	

Tabelle 6.10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18a (CA77)**.

Summenformel	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₃ N ₃ Ti	
Molmasse	490.72	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.21 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.4006(2)	α = 90
	b = 29.2945(5)	β = 92.1670(10)
	c = 17.0614(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	6193.45(18)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.300	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.559	
F(000)	2548	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.78 bis 29.11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	77247	
Unabhängige Reflexe	16037	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8910	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9818, 0.7688	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	16037 / 0 / 703	
Goodness of fit an F ²	1.010	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0821	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1296, wR2 = 0.1044	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.460, -0.557	

Tabelle 6.11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18c (MCW5)**.

Summenformel	C ₂₄ H ₃₀ Cl ₃ N ₃ Ti	
Molmasse	514.76	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.050 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.5698(5)	α = 90
	b = 12.7919(6)	β = 96.6730(10)
	c = 18.6394(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2503.1(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.366	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.679	
F(000)	1072	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.935 bis 32.031	
Anzahl der gemessenen Reflexe	84758	
Unabhängige Reflexe	8718	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	7314	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9730, 0.8910	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8718 / 0 / 282	
Goodness of fit an F ²	1.001	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0704	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0759	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.465, -0.240	

Tabelle 6.12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19 (CA80)**.

Summenformel	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ P ₂ Ti	
Molmasse	588.09	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.61 x 0.36 x 0.19	
Kristallsystem, Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.1958(5)	α = 90
	b = 17.7832(8)	β = 104.768(2)
	c = 19.4252(9)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3739.7(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.372	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.629	
F(000)	1600	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.66 bis 34.98	
Anzahl der gemessenen Reflexe	61948	
Unabhängige Reflexe	8204	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	7155	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.8899, 0.6992	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8204 / 0 / 214	
Goodness of fit an F ²	1.063	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0762	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0812	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.515, -0.263	

Tabelle 6.13: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **20 (CA257)**.

Summenformel	C ₁₈ H ₃₈ Cl ₃ NP ₂ Ti	
Molmasse	484.68	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.05 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.9677(3)	α = 90
	b = 13.5941(3)	β = 90
	c = 13.6918(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2413.65(9)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.334	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.823	
F(000)	1024	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.11 bis 34.97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	65731	
Unabhängige Reflexe	10609	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9355	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9271	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10609 / 0 / 230	
Goodness of fit an F ²	1.026	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0548	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0578	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.368, -0.244	

Tabelle 6.14: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **21 (CA178)**.

Summenformel	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ Ti	
Molmasse	333.07	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.25 x 0.20	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.8034(3)	α = 90
	b = 9.6025(4)	β = 94.772(2)
	c = 17.8374(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1502.65(10)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.472	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.916	
F(000)	680	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.29 bis 40.25	
Anzahl der gemessenen Reflexe	83110	
Unabhängige Reflexe	9454	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8420	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	0.8703, 0.8150	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	9454 / 0 / 174	
Goodness of fit an F ²	1.095	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0711	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0741	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.669, -0.404	

Tabelle 6.15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **23 (CA223)**.

Summenformel	C ₃₆ H ₅₆ N ₁₂ Ti ₂	
Molmasse	738.55	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.10 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.4526(11) b = 21.2808(17) c = 15.6248(12)	α = 90 β = 105.690(3) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	4306.4(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.362	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.424	
F(000)	1864	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.84 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	44431	
Unabhängige Reflexe	6272	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	4695	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	0.9908, 0.9259	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6272 / 30 / 320	
Goodness of fit an F ²	1.039	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.0945	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0710, wR2 = 0.1036	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.356, -0.326	

Tabelle 6.16: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **24 (CA132)**.

Summenformel	C ₁₉ H ₅₀ N ₃ Si ₄ Ti	
Molmasse	516.33	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.43 x 0.37 x 0.32	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.6418(3) b = 10.0340(3) c = 16.8083(5)	α = 73.2550(10) β = 89.457(2) γ = 70.3910(10)
Zellvolumen [Å ³]	1460.00(8)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.175	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.560	
F(000)	560	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.66 bis 35.43	
Anzahl der gemessenen Reflexe	55035	
Unabhängige Reflexe	13051	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10992	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.8429, 0.7956	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13051 / 0 / 266	
Goodness of fit an F ²	1.018	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0984	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1043	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.482, -0.501	

Tabelle 6.17: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **27a (CA122)**.

Summenformel	C ₂₆ H ₅₀ ClN ₃ Ti	
Molmasse	488.04	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.76 x 0.35 x 0.24	
Kristallsystem, Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 37.7299(13) b = 9.6437(3) c = 16.6417(5)	α = 90 β = 113.5440(10) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	5551.1(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.168	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.422	
F(000)	2128	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.36 bis 35.08	
Anzahl der gemessenen Reflexe	59966	
Unabhängige Reflexe	12227	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9631	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9055, 0.7393	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	12227 / 0 / 282	
Goodness of fit an F ²	1.020	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0793	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0889	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.477, -0.237	

Tabelle 6.18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **27b (CA133)**.

Summenformel	C ₂₆ H ₃₈ ClN ₃ Ti	
Molmasse	475.94	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.52 x 0.48 x 0.35	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.3581(2) b = 15.0952(3) c = 16.1961(3)	α = 90 β = 90 γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2532.38(8)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.248	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.461	
F(000)	1016	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.70 bis 32.69	
Anzahl der gemessenen Reflexe	83638	
Unabhängige Reflexe	9263	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8509	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.8553, 0.7948	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	9263 / 0 / 282	
Goodness of fit an F ²	1.043	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0725	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0764	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.288, -0.263	

Tabelle 6.19: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **29 (CA241)**.

Summenformel	C ₂₄ H ₅₇ N ₃ Si ₄ Ti	
Molmasse	547.98	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.300 x 0.250 x 0.120	
Kristallsystem, Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.9586(5)	α = 90
	b = 10.6506(4)	β = 109.0520(10)
	c = 21.7082(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3269.1(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.113	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.425	
F(000)	1200	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.985 bis 34.969	
Anzahl der gemessenen Reflexe	43527	
Unabhängige Reflexe	7179	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5606	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9381	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7179 / 0 / 290	
Goodness of fit an F ²	1.059	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1066	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1139	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.367, -0.265	

Tabelle 6.20: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **30a (CA335)**.

Summenformel	C ₃₇ H ₆₉ N ₃ Ti	
Molmasse	603.85	
Temperatur [K]	150(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	Cc	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.9230(2)	α = 90
	b = 18.5517(4)	β = 90.3657(9)
	c = 39.1693(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	7210.5(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.113	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.265	
F(000)	2672	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.70 bis 28.17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	117536	
Unabhängige Reflexe	21049	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	18441	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9734	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	21049 / 74 / 869	
Goodness of fit an F ²	1.029	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1076	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1134	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.443, -0.488	

Tabelle 6.21: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **30b (CA346)**.

Summenformel	C ₄₀ H ₇₅ N ₃ Ti	
Molmasse	645.93	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.360 x 0.200 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.8387(4)	$\alpha = 87.270(2)$
	b = 12.0199(6)	$\beta = 80.1600(18)$
	c = 16.7476(8)	$\gamma = 77.4648(19)$
Zellvolumen [Å ³]	1904.81(15)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.126	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.255	
F(000)	716	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.234 bis 34.971	
Anzahl der gemessenen Reflexe	119863	
Unabhängige Reflexe	16725	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	12838	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9516	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	16725 / 0 / 489	
Goodness of fit an F ²	1028.	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1097	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1214	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.861, -0.846	

Tabelle 6.22: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **31 (CA92)**.

Summenformel	C ₃₀ H ₅₅ N ₃ Ti	
Molmasse	505.67	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.41 x 0.22 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.9739(3)	$\alpha = 66.3010(10)$
	b = 11.8897(3)	$\beta = 68.0930(10)$
	c = 13.3610(3)	$\gamma = 68.9730(10)$
Zellvolumen [Å ³]	1435.57(6)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.170	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.320	
F(000)	556	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.96 bis 30.14	
Anzahl der gemessenen Reflexe	36569	
Unabhängige Reflexe	8422	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6453	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9807, 0.8794	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8422 / 0 / 307	
Goodness of fit an F ²	1.020	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0940	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1060	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.458, -0.273	

Tabelle 6.23: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **32 (CA309)**.

Summenformel	C ₃₀ H ₆₂ ClN ₃ Si ₂ Ti	
Molmasse	604.35	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.250 x 0.250 x 0.200	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.2881(7)	α = 90
	b = 20.9386(7)	β = 107.7080(10)
	c = 19.0031(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	6932.0(4)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.158	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.416	
F(000)	2640	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.487 bis 34.971	
Anzahl der gemessenen Reflexe	277590	
Unabhängige Reflexe	30470	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	23613	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9757	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	30470 / 0 / 742	
Goodness of fit an F ²	1.033	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0888	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0575, wR2 = 0.0981	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.976, -0.538	

Tabelle 6.24: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **33 (CA341)**.

Summenformel	C ₃₁ H ₆₅ N ₃ Si ₂ Ti	
Molmasse	583.92	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.300 x 0.300 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.0576(8)	α = 78.7753(16)
	b = 10.3270(8)	β = 78.4920(16)
	c = 18.9963(15)	γ = 86.4344(18)
Zellvolumen [Å ³]	1895.8(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.098	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.314	
F(000)	694	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.011 bis 34.970	
Anzahl der gemessenen Reflexe	91715	
Unabhängige Reflexe	16665	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	13820	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9578	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	16665 / 0 / 403	
Goodness of fit an F ²	1.031	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0901	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0970	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.603, -0.382	

Tabelle 6.25: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **34 (CA272)**.

Summenformel	C ₂₇ H ₄₀ CINi	
Molmasse	461.95	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.37 x 0.22 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 7.8214(7)$	$\alpha = 108.989(2)$
	$b = 11.2405(11)$	$\beta = 92.516(2)$
	$c = 15.5903(15)$	$\gamma = 106.079(2)$
Zellvolumen [Å ³]	1231.7(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.246	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.470	
F(000)	496	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.40 bis 33.14	
Anzahl der gemessenen Reflexe	90723	
Unabhängige Reflexe	9381	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8586	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9380, 0.8457	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	9381 / 0 / 275	
Goodness of fit an F ²	1.044	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0712	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0729	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.474, -0.259	

Tabelle 6.26: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **35 (CA295)**.

Summenformel	C ₃₃ H ₅₈ N ₂ Si ₂ Ti	
Molmasse	586.89	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.60 x 0.16 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 10.5673(6)$	$\alpha = 69.744(2)$
	$b = 12.9865(7)$	$\beta = 79.560(2)$
	$c = 13.5754(8)$	$\gamma = 73.37$
Zellvolumen [Å ³]	1667.68(16)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.169	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.352	
F(000)	640	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.61 bis 31.51	
Anzahl der gemessenen Reflexe	118683	
Unabhängige Reflexe	11101	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8604	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9826, 0.8139	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11101 / 0 / 347	
Goodness of fit an F ²	1.019	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0836	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0925	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.424, -0.334	

Tabelle 6.27: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **37 (CA287)**.

Summenformel	C ₃₉ H ₆₂ N ₂ Ti	
Molmasse	606.81	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.28 x 0.13 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.013(4)	α = 77.453(12)
	b = 13.201(6)	β = 76.847(13)
	c = 13.726(6)	γ = 86.788(13)
Zellvolumen [Å ³]	1724.6(13)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.169	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.277	
F(000)	664	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.56 bis 30.51	
Anzahl der gemessenen Reflexe	99758	
Unabhängige Reflexe	10513	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	7524	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9893, 0.9253	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10513 / 0 / 379	
Goodness of fit an F ²	1.061	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.0985	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0879, wR2 = 0.1086	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.295, -0.479	

Tabelle 6.28: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **41 (CA310)**.

Summenformel	C ₃₉ H ₆₂ N ₂ Ti	
Molmasse	606.80	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.280 x 0.120 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	Pbca	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.3727(5)	α = 90
	b = 16.5526(4)	β = 90
	c = 22.0407(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	6702.9(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.203	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.285	
F(000)	2656	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.848 bis 32.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	140644	
Unabhängige Reflexe	11674	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8874	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9627	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11674 / 0 / 415	
Goodness of fit an F ²	1.017	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0877	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0598, wR2 = 0.0988	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.524, -0.279	

Tabelle 6.29: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **42 (CA306B)**.

Summenformel	C ₅₄ H ₇₆ N ₂ O ₇ Ti	
Molmasse	817.06	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.300 x 0.200 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.6256(5)	α = 104.3886(19)
	b = 13.4940(8)	β = 94.8799(15)
	c = 16.1933(9)	γ = 94.9908(17)
Zellvolumen [Å ³]	2226.7(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.219	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.234	
F(000)	888	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.306 bis 30.034	
Anzahl der gemessenen Reflexe	80968	
Unabhängige Reflexe	28168	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	21712	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9483	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	28168 / 0 / 526	
Goodness of fit an F ²	1.026	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0999	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1106	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.911, -0.451	

Tabelle 6.30: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **44 (GT5)**.

Summenformel	C ₃₆ H ₆₆ ClN ₃ Zr	
Molmasse	667.58	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.200 x 0.160	
Kristallsystem, Raumgruppe	Cc	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.7961(4)	α = 90
	b = 18.6744(7)	β = 90.521817(17)
	c = 39.6955(15)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	7261.4(5)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.221	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.403	
F(000)	2880	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.052 bis 30.033	
Anzahl der gemessenen Reflexe	100222	
Unabhängige Reflexe	20603	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	19494	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9733	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	20603 / 2 / 818	
Goodness of fit an F ²	1.079	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0706	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0717	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.572, -0.864	

Tabelle 6.31: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **45a (GT19)**.

Summenformel	C ₃₇ H ₆₉ N ₃ Zr	
Molmasse	647.17	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.250 x 0.250 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	Cc	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.8677(2)	α = 90
	b = 18.6254(4)	β = 90.3881(10)
	c = 39.7773(10)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	7310.5(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.176	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.328	
F(000)	2816	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.048 bis 30.034	
Anzahl der gemessenen Reflexe	98269	
Unabhängige Reflexe	21123	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	19926	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9626	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	21123 / 2 / 827	
Goodness of fit an F ²	1.106	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0699	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0710	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.438, -0.871	

Tabelle 6.32: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **45b (GT27)**.

Summenformel	C ₄₀ H ₇₅ N ₃ Zr	
Molmasse	689.17	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.250 x 0.100 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.7593(4)	α = 90
	b = 13.6830(6)	β = 92.211(2)
	c = 26.5889(11)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3911.5(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.170	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.310	
F(000)	1504	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.533 bis 34.970	
Anzahl der gemessenen Reflexe	197223	
Unabhängige Reflexe	17193	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	14169	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9669	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	17193 / 0 / 398	
Goodness of fit an F ²	1.020	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0715	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0779	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.669, -0.555	

Tabelle 6.33: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **46 (CA340)**.

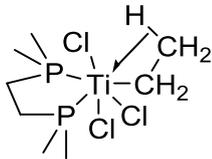
Summenformel	C ₄₈ H ₈₈ Cl ₄ N ₄ Zr ₂	
Molmasse	1045.46	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.240 x 0.060 x 0.060	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.3844(5)	α = 90
	b = 9.7140(4)	β = 106.0094(10)
	c = 22.4483(10)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2595.84(19)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.338	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.642	
F(000)	1104	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.711 bis 33.726	
Anzahl der gemessenen Reflexe	68545	
Unabhängige Reflexe	10626	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9420	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9789, 0.8732	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10626 / 0 / 263	
Goodness of fit an F ²	0.998	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0561	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0595	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.455, -0.249	

Tabelle 6.34: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **47 (CA342)**.

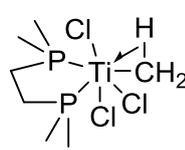
Summenformel	C ₃₆ H ₆₈ Cl ₇ N ₃ Zr ₂	
Molmasse	973.56	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.080 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.7252(9)	α = 68.1813(12)
	b = 17.7233(11)	β = 89.6405(14)
	c = 21.2212(13)	γ = 84.7950(13)
Zellvolumen [Å ³]	4770.5(5)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.385	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.857	
F(000)	2066	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.490 bis 34.972	
Anzahl der gemessenen Reflexe	199710	
Unabhängige Reflexe	41929	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	28787	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9590, 0.8223	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	41929 / 0 / 938	
Goodness of fit an F ²	0.993	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0608	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0669, wR2 = 0.0709	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.837, -0.392	

7 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

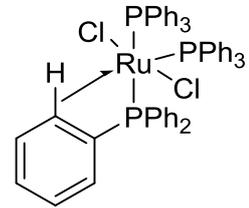
1



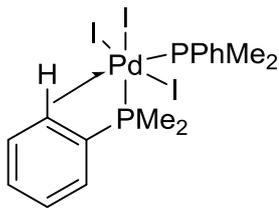
2



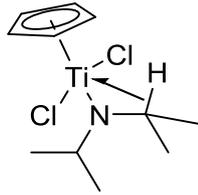
3



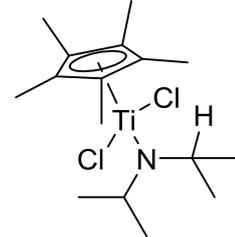
4



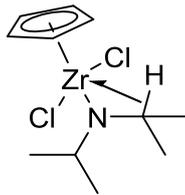
5



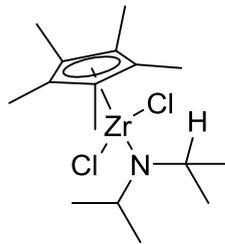
6



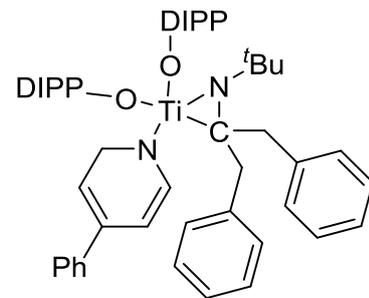
7



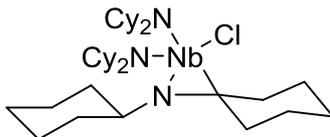
8



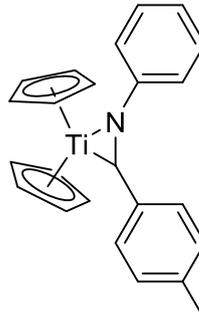
9



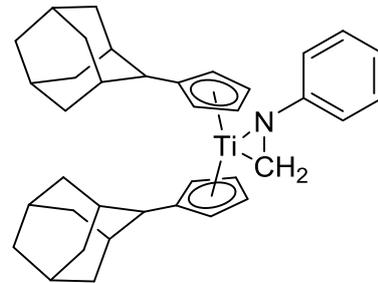
10



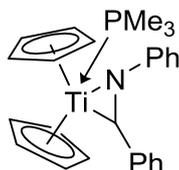
11



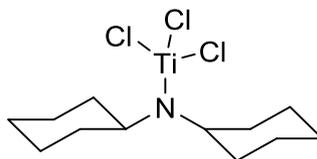
12



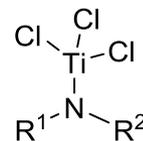
13



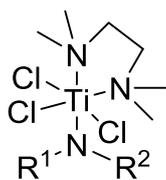
14



15

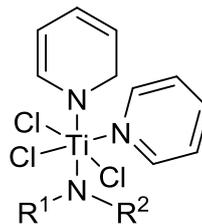
15a: R¹ = Me; R² = Me15b: R¹ = Me; R² = Cy15c: R¹ = Me; R² = Ph15d: R¹ = Me; R² = 2-Py

16



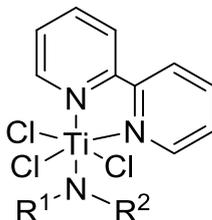
- 16a: $R^1 = R^2 = \text{Cy}$
 16b: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}$
 16c: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Cy}$
 16d: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}$
 16e: $R^1 = \text{Me}; R^2 = 2\text{-Py}$

17



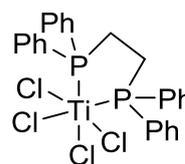
- 17a: $R^1 = R^2 = \text{Cy}$
 17b: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}$
 17c: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Cy}$
 17d: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}$
 17e: $R^1 = \text{Me}; R^2 = 2\text{-Py}$

18

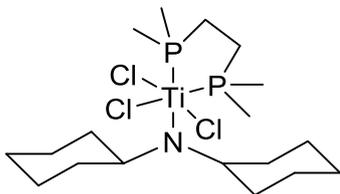


- 18a: $R^1 = R^2 = \text{Cy}$
 18b: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Me}$
 18c: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Cy}$
 18d: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}$
 18e: $R^1 = \text{Me}; R^2 = 2\text{-Py}$

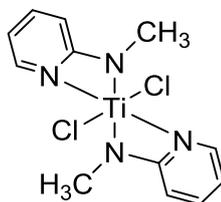
19



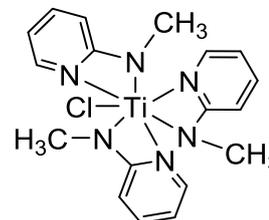
20



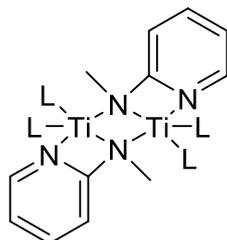
21



22

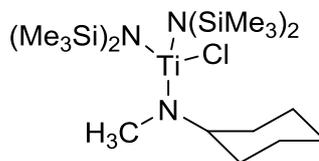


23

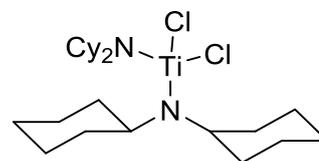


L = Methyl(pyridin-2-yl)amid

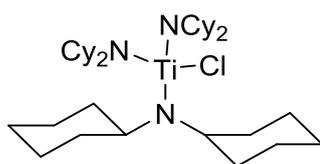
24



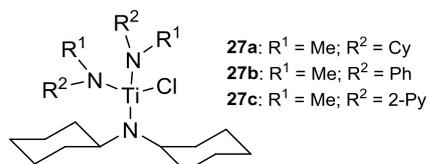
25



26

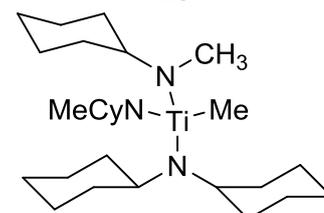


27

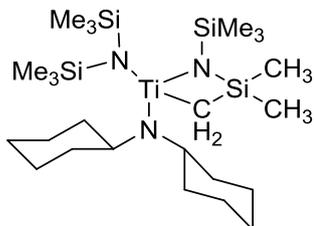


- 27a: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Cy}$
 27b: $R^1 = \text{Me}; R^2 = \text{Ph}$
 27c: $R^1 = \text{Me}; R^2 = 2\text{-Py}$

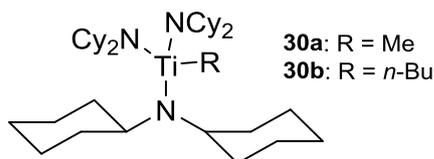
28



29

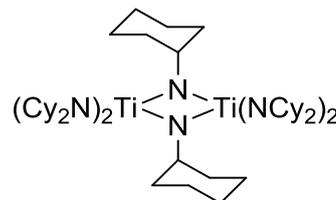


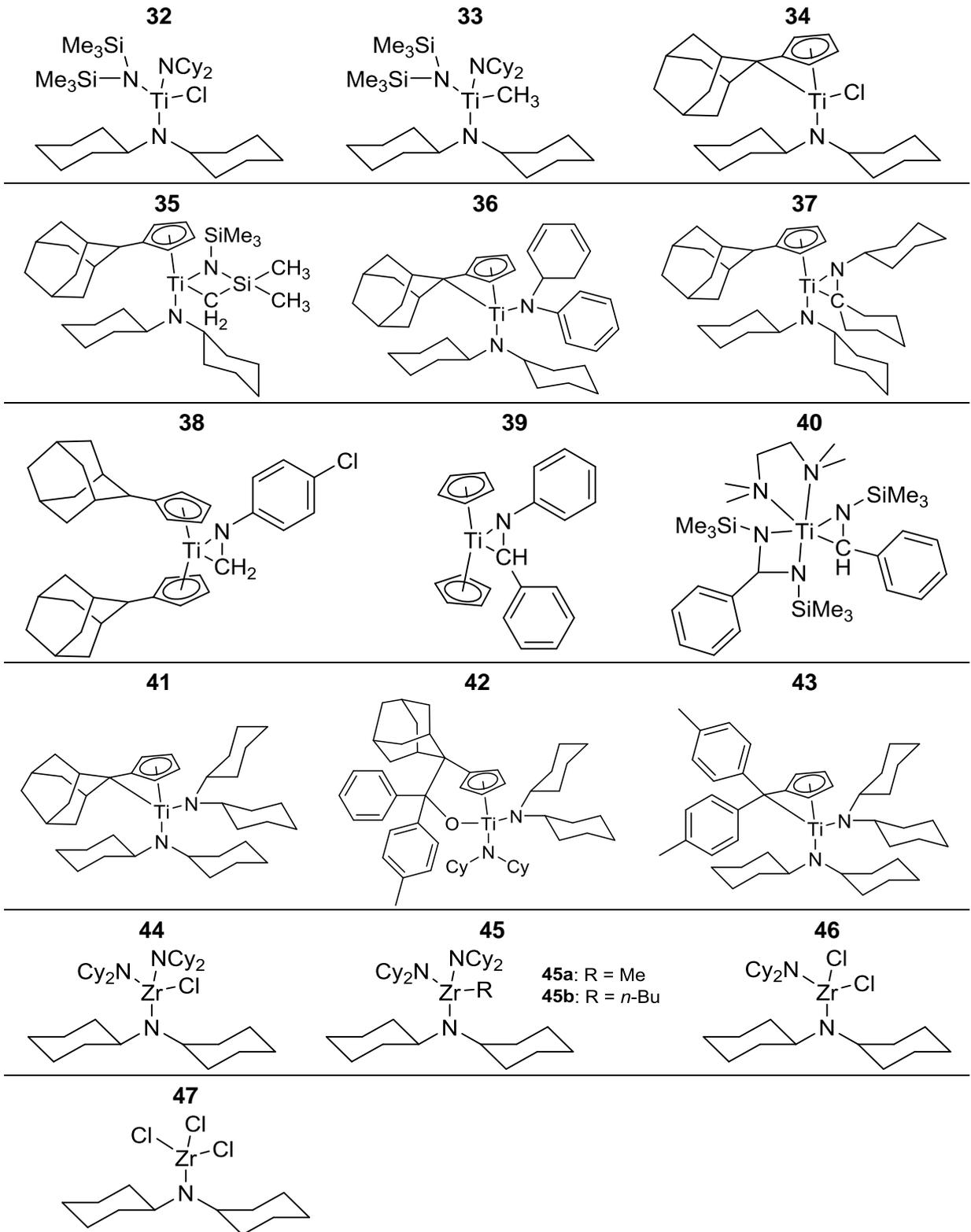
30



- 30a: $R = \text{Me}$
 30b: $R = n\text{-Bu}$

31





8 Literatur

- [1] M. A. Tarselli, *Nat. Chem.*, **2013**, 5, 546.
- [2] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 81-86.
- [3] K. Clauss, H. Bestian, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, **1962**, 654, 8-19.
- [4] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1205-1221.
- [5] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1143-1170. *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1255-1283.
- [6] P. J. Chirik, *Organometallics*, **2010**, 29, 1500-1517.
- [7] R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 468-493. *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 478-504.
- [8] J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5241-5243.
- [9] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 428-447. *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 448-468.
- [10] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics*, **1996**, 15, 2672-2674.
- [11] C. Jiménez, S. Gilles, C. Bernard, R. Madar, *Surf. Coat. Technol.*, **1995**, 76-77, Part 1, 237-243.
- [12] S. R. Kurtz, R. G. Gordon, *Thin Solid Films*, **1986**, 140, 277-290.
- [13] X. Yu, S. Bi, I. A. Guzei, Z. Lin, Z.-L. Xue, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7111-7119.
- [14] A. Kasani, S. Gambarotta, C. Bensimon, *Can. J. Chem.*, **1997**, 75, 1494-1499.
- [15] J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6927-6928.
- [16] R. Beckhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 686-713. *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 694-722.
- [17] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6., überarbeitete Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [18] I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6401-6405. *Angew. Chem.*, **2011**, 123, 6525-6529.
- [19] R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1153-1156. *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 1173-1176.
- [20] P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4892-4894. *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 4988-4991.
- [21] F. A. Cotton, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5074-5082.
- [22] F. A. Cotton, T. LaCour, A. G. Stainislawski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 754-760.
- [23] F. A. Cotton, V. W. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 415-416.

- [24] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2012**.
- [25] W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGrady, A. J. Downs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics*, **1998**, 17, 4406-4412.
- [26] H. Munakata, Y. Ebisawa, Y. Takashima, M. C. Wrinn, A. C. Scheiner, J. M. Newsam, *Catal. Today*, **1995**, 23, 403-408.
- [27] G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, W. Scherer, D. C. McKean, *Chem. Commun.*, **1997**, 1547-1548.
- [28] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1629-1637.
- [29] F. A. Cotton, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 195-196.
- [30] H. Bürger, H. J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, **1970**, 21, 381-388.
- [31] H. Bürger, C. Kluess, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 108, 69-84.
- [32] A. Bekurds, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2003**.
- [33] C. Adler, A. Bekurds, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 1289-1302.
- [34] Z. Duan, L. M. Thomas, J. G. Verkade, *Polyhedron*, **1997**, 16, 635-641.
- [35] A. Burawoy, *Nature*, **1945**, 155, 269.
- [36] K. S. Pitzer, H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 2204-2209.
- [37] I. Craubner, *Z. Phys. Chem.*, **1966**, 51, 225-233.
- [38] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 580-582. *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 619-621.
- [39] W. E. Rhine, G. Stucky, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 6401-6406.
- [40] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1782-1806. *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 1816-1842.
- [41] S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 778-783.
- [42] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, B. L. Shaw, *Chem. Commun.*, **1965**, 237-238.
- [43] S. Trofimenko, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4754-4755.
- [44] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2493-2499.
- [45] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 395-408.
- [46] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1410-1411.
- [47] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 802-803.
- [48] R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1289-1291.

- [49] L. Jia, J. Zhao, E. Ding, W. W. Brennessel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2608-2615.
- [50] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.*, **1988**, 36, 1-124.
- [51] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **1934**, 2, 128-131.
- [52] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 710-714.
- [53] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 203-219.
- [54] D. C. McKean, G. S. McGrady, A. J. Downs, W. Scherer, A. Haaland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 2781-2794.
- [55] J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7010-7011.
- [56] R. M. Pupi, J. N. Coalter, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 497, 17-25.
- [57] W. Scherer, D. J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Brück, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 2242-2246. *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 12, 2291-2295.
- [58] E. W. Jandciu, J. Kuzelka, P. Legzdins, S. J. Rettig, K. M. Smith, *Organometallics*, **1999**, 18, 1994-2004.
- [59] J. M. Tanski, G. Parkin, *Organometallics*, **2002**, 21, 587-589.
- [60] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. - Eur. J.*, **2003**, 9, 6057-6070.
- [61] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [62] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 497-526. *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 517-547.
- [63] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Norwood, Chichester, Großbritannien, **1980**.
- [64] O. N. Frey, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2011**.
- [65] H. Bürger, *Monatsh. Chem.*, **1963**, 94, 574-583.
- [66] H. Bürger, H.-J. Neese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 370, 275-282.
- [67] H. Bürger, H. J. Neese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 365, 243-254.
- [68] H. Bürger, H. J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, **1969**, 20, 129-139.
- [69] H. Bürger, H. J. Neese, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1970**, 6, 299-304.
- [70] H. Bürger, H. Stammreich, T. T. Sans, *Monatsh. Chem.*, **1966**, 97, 1276-1279.
- [71] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, **1963**, 94, 761-771.
- [72] D. C. Bradley, M. H. Gitlitz, *Nature*, **1968**, 218, 353-354.
- [73] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Can. J. Chem.*, **1962**, 40, 1355-1360.
- [74] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Can. J. Chem.*, **1962**, 40, 449-454.
- [75] D. C. Bradley, E. G. Torrible, *Can. J. Chem.*, **1963**, 41, 134-138.

- [76] T. A. George, M. F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, **1968**, 14, 327-337.
- [77] W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics*, **1983**, 2, 161-162.
- [78] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1976**, 15, 630-632. *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 689-690.
- [79] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, 19, 390-392. *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 396-402.
- [80] R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3830-3831.
- [81] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10008-10009.
- [82] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics*, **1997**, 16, 1810-1812.
- [83] A. L. Odom, *Dalton Trans.*, **2005**, 225-233.
- [84] C. Cao, Y. Shi, A. L. Odom, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2853-2856.
- [85] C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics*, **2001**, 20, 5011-5013.
- [86] T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3795-3892.
- [87] S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14940-14941.
- [88] S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6690-6691.
- [89] M. G. Clerici, F. Maspero, *Synthesis*, **1980**, 305-306.
- [90] J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2651-2660.
- [91] L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **1990**, 9, 75-80.
- [92] L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 390-402.
- [93] E. Klei, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 214, 53-64.
- [94] J. M. P. Lauzon, L. L. Schafer, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 11539-11550.
- [95] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4456-4460.
- [96] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939-2947.
- [97] L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4720-4722.
- [98] S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4486-4494.
- [99] D. A. Gatley, J. R. Norton, P. A. Goodson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 986-996.
- [100] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics*, **1995**, 14, 2159-2161.
- [101] I. Plettenberg, *Masterarbeit*, Universität Oldenburg, **2011**.
- [102] C. Schoo, *Forschungsbericht*, Universität Oldenburg, **2013**.

- [103] F. Loose, *Masterarbeit*, Universität Oldenburg, **2012**.
- [104] C. Lefeber, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Organometallics*, **1995**, 14, 3090-3093.
- [105] C. Lefeber, *Dissertation*, Universität Rostock, **1996**.
- [106] N. Lauterbach, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2014**.
- [107] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics*, **2001**, 20, 4129-4131.
- [108] H. Brunner, H. Schwaegerl, J. Wachter, *Chem. Ber.*, **1979**, 112, 2079-2086.
- [109] K. E. Kristian, *Ph. D. Thesis*, Columbia University, **2009**.
- [110] L. Li, K. E. Kristian, A. Han, J. R. Norton, W. Sattler, *Organometallics*, **2012**, 31, 8218-8224.
- [111] Y. Gao, Y. Yoshida, F. Sato, *Synlett*, **1997**, 1353-1354.
- [112] B. Günther, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 234-236.
- [113] J. Fayos, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 380, 196-201.
- [114] C. W. Spicer, C. F. Lovitt, G. S. Girolami, *Organometallics*, **2012**, 31, 4894-4903.
- [115] D. M. Giolando, K. Kirschbaum, L. J. Graves, U. Bolle, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3887-3890.
- [116] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry – A European Journal*, **2009**, 15, 12770-12779.
- [117] J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1042-1044.
- [118] C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2010-2015.
- [119] S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2002**, 21, 934-945.
- [120] S. E. Kegley, A. R. Pinhas, *Problems and Solutions in Organometallic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, **1986**.
- [121] D. G. Dick, R. Rousseau, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.*, **1991**, 69, 357-362.
- [122] R. Kempe, P. Arndt, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2644-2649.
- [123] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8024-8033.
- [124] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, S1-S83.
- [125] M. Oberthuer, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 1087-1091.
- [126] M. Talja, M. Klinga, M. Polamo, E. Aitola, M. Leskelae, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1061-1067.
- [127] F. Laurent, O. Cyr-Athis, J. P. Legros, R. Choukroun, L. Valade, *New J. Chem.*, **1994**, 18, 575-580.
- [128] D. C. Bradley, H. Chudzynska, J. D. J. Backer-Dirks, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *Polyhedron*, **1990**, 9, 1423-1427.
- [129] M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 57-64.

- [130] R. P. Planalp, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **1983**, 2, 16-20.
- [131] M. A. Putzer, J. Magull, H. Goesmann, B. Neumueller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 1401-1405.
- [132] E.-i. Negishi, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 755-769.
- [133] E. Derat, J. Bouquant, P. Bertus, J. Szymoniak, S. Humbel, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 664, 268-276.
- [134] E. Derat, J. Bouquant, P. Bertus, J. Szymoniak, S. Humbel, *Int. J. Quantum Chem.*, **2006**, 106, 704-711.
- [135] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics*, **1997**, 16, 1452-1464.
- [136] G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics*, **2006**, 25, 2649-2655.
- [137] D. B. Millward, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics*, **2000**, 19, 1870-1878.
- [138] E. F. Trunkely, A. Epshteyn, P. Y. Zavaliy, L. R. Sita, *Organometallics*, **2010**, 29, 6587-6593.
- [139] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1-S19.
- [140] M. Beaudoin, S. L. Scott, *Organometallics*, **2000**, 20, 237-239.
- [141] A. Castro, Mikhail V. Galakhov, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, F. Sánchez, P. Velasco, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2000, 2047-2054.
- [142] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Lützen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics*, **2006**, 25, 339-348.
- [143] A. Scherer, K. Kollak, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1003-1010.
- [144] T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organometallics*, **2010**, 29, 1806-1817.
- [145] R. Koch, E. Bölter, J. Stroot, R. Beckhaus, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 4539-4544.
- [146] W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 31, 123-175.
- [147] T. Janssen, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2010**.
- [148] J. R. Hagadorn, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 893-894.
- [149] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C.

- Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2010**.
- [150] G. Bockstiegel, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2003**.
- [151] M. Diekmann, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2006**.
- [152] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [153] F. Guerin, J. C. Stewart, C. Beddie, D. W. Stephan, *Organometallics*, **2000**, 19, 2994-3000.
- [154] E. Schweda, *Jander/Blasius, Anorganische Chemie I*, 17. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, **2012**.
- [155] J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3245-3252.
- [156] J. Li, T. Ziegler, *Organometallics*, **1996**, 15, 3844-3849.
- [157] J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 629-688.
- [158] T. Ziegler, V. Tschinke, *Bonding Energetics in Organometallic Compounds*, **1990**, 428, 279-292.
- [159] L. H. Gade, P. Renner, H. Memmler, F. Fecher, C. H. Galka, M. Laubender, S. Radojevic, M. McPartlin, J. W. Lauher, *Chem. - Eur. J.*, **2001**, 7, 2563-2580.
- [160] C. C. Cummins, D. G. D. Van, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics*, **1991**, 10, 164-170.
- [161] R. R. Schrock, A. L. Casado, J. T. Goodman, L.-C. Liang, P. J. Bonitatebus, Jr., W. M. Davis, *Organometallics*, **2000**, 19, 5325-5341.
- [162] D. Jacoby, S. Isoz, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics*, **1995**, 14, 4816-4824.
- [163] R. F. Munha, M. A. Antunes, L. G. Alves, L. F. Veiros, M. D. Fryzuk, A. M. Martins, *Organometallics*, **2010**, 29, 3753-3764.
- [164] U. Siemeling, T.-C. Auch, S. Tomm, H. Fink, C. Bruhn, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics*, **2007**, 26, 1112-1115.
- [165] R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8493-8494.
- [166] C. R. Baar, C. J. Levy, E. Y. J. Min, L. M. Henling, M. W. Day, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8216-8231.
- [167] R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L.-C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7822-7836.

- [168] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics*, **1998**, 17, 989-992.
- [169] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, 29, 2176-2179.
- [170] G. Sheldrick, *Acta. Cryst.*, **1990**, A46, 467-473.
- [171] G. Sheldrick, *Acta. Cryst.*, **2008**, A64, 112-122.
- [172] M. B. Abrams, J. C. Yoder, C. Loeber, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1999**, 18, 1389-1401.
- [173] C. R. Krüger, H. Niederprüm, *Inorg. Synth., Vol VIII*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1966**.
- [174] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 26, 357-372.

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

Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Publikationen

„Bulky Titanium Amides: C–H Bond Activation under Mild Conditions“, C. Adler, A. Bekurds, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 1289-1302.

Vorträge

„Raumfüllende Amide des Titans - Bindungsaktivierungen unter milden Bedingungen“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Rostock, 2014.

d

Poster

„C–H Activation Studies of Titanium Amides“, Niedersächsisches Katalyse Symposium (NiKaS), Georg-August-Universität Göttingen, 2012.

„Untersuchungen zur C–H-Aktivierung an Titanamiden“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Bremen, 2013.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Adler
Geburtstag / -ort: 28. September 1986 / Damme
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Hochschulausbildung:

seit 10.2011 Doktorarbeit an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,
Anleitung: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
10.2009 - 09.2011 Masterstudium Chemie an der Carl von Ossietzky Universität
Oldenburg, Abschluss: Master of Science,
Abschlussnote: „sehr gut“
08.2010 - 12.2010 viermonatiger Aufenthalt an der Universidad Jaume I. in
Castellón de la Plana, Spanien, Praktikum in „Advanced
Organic Chemistry“
10.2006 - 09.2009 Bachelorstudium Chemie an der Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg, Abschluss: Bachelor of Science,
Abschlussnote: „gut“

Schulbildung

1999 - 2006 Gymnasium Graf Friedrich Schule, Diepholz, Abschluss:
Abitur, Abschlussnote: „gut“
1997 - 1999 Orientierungsstufe Lemförde
1993 - 1997 Grundschule Lemförde

Praktische Tätigkeiten:

seit 10.2011 Wissenschaftliche Hilfskraft in der anorganischen Chemie im
Arbeitskreis Beckhaus an der Carl von Ossietzky Universität
Oldenburg