

**Zur Chemie cyclopentadienylfreier
Fulvenkomplexe des Titans**
–
Synthesen und Reaktionen

Vom Fachbereich Chemie
Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

angenommene
Dissertation

von Diplom-Chemiker Geert Bockstiegel
geboren am 01.01.1970 in Brake/Unterweser

Erstreferent: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Korreferent: Prof. Dr. Manfred Weidenbruch
Tag der Disputation: 26.03.2003

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus* in der Zeit von Oktober 1999 bis November 2002 im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Professor Dr. Rüdiger Beckhaus* für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft, sowie die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

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

Für die gute Zusammenarbeit und vielen Diskussionen im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes mit der BAYER AG bedanke ich mich besonders bei *Herrn Dr. S. Becke*.

Herrn Wolfgang Saak und *Herrn Detlev Haase* danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Frau Marlies Rundhagen und *Herrn Dieter Neemeyer* danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, *Herrn Karl-Heinz Plate* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Frau Marion Friedemann danke ich für die zahlreichen Fulvensynthesen.

Allen übrigen Mitarbeitern des *AK Beckhaus* danke ich für das angenehme Arbeitsklima und für die freundliche Unterstützung in allen Fragen.

Meinen Freunden *Frank Schumann*, *Bernd Rösler* und *Holger Granz* danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Entwicklungsstufen von Ziegler-Natta-Katalysatoren	5
2.2.	Metallocenkatalysatoren	9
2.3	Titan-Magnesium-Komplexe	12
2.4	Fulven-Komplexe	16
2.5	Reaktivität von Fulvenkomplexen	19
2.6	Fulven als Brückenligand	22
3	Ergebnisse und Diskussion	24
3.1	Synthese und Charakterisierung von Bisfulventitankomplexen	24
3.2	Reaktionsverhalten von Bisfulventitankomplexen	31
3.2.1	Umsetzung mit H-aciden Verbindungen	32
3.2.1.1	Umsetzung mit Hydrogenchlorid	32
3.2.1.2	Umsetzung mit <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylphenol	36
3.2.1.3	Umsetzung mit Biphenyl-2,2-diol	37
3.2.2	Reaktionen mit polaren C-X-Mehrfachbindungen	41
3.2.2.1	Umsetzung des Bisfulventitankomplexes 51 mit Ketonen im Molverhältnis 1:2	42
3.2.2.2	Umsetzung des Bisfulventitankomplexes 51 mit Aldehyden im Molverhältnis 1:2	49
3.2.2.3	Umsetzung des Bisfulventitankomplexes 51 mit <i>p</i> -Chlorphenylnitril im Molverhältnis 1:2	53

3.3	Versuche zur Synthese von Titanfulvenkomplexen des Typs [π -C ₅ H ₄ =C(<i>p</i> -Tol) ₂]TiCl ₂	55
3.3.1	Reaktion von TiCl ₄ x 2 THF, Magnesium und 6,6-Di- <i>p</i> -tolylfulven im Verhältnis 1:1:1	55
3.3.2	Untersuchungen zu Titan-Magnesium-Intermediaten	59
3.4	Reaktionen von 51 mit Ketonen im Molverhältnis 1:1	71
3.5	Versuch zur Synthese von Titanfulvenkomplexen des Typs L ₁ Cl ₁ Ti[π -C ₅ H ₄ =C(<i>p</i> -Tol) ₂] (L=OC ₆ H ₂ (CMe ₃) ₂ -2,6-Me-4)	72
3.6	Umsetzungen von Titan-Aren-Komplexen mit 6,6-Di- <i>p</i> -tolylfulven	75
4	Zusammenfassung	77
5	Experimenteller Teil	83
5.1	Allgemeines	83
5.1.1	Arbeiten unter Inertgasatmosphäre	83
5.1.2	Analytik	83
5.1.3	Trocknung von Lösungsmitteln	84
5.1.4	Ausgangsverbindungen	85
5.2	Präparativer Teil	86
5.2.1	Bis[η^6 -6,6-di- <i>p</i> -tolylfulven]titan 51	86
5.2.2	Bis[η^6 -6,6-di- <i>p</i> -(fluorphenyl)fulven]titan 52	87
5.2.3	Bis[η^5 -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolylmethyl)cyclopentadienyl]titandichlorid 54	89
5.2.4	Bis[η^5 -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolylmethyl)cyclopentadienyl]di[(<i>p</i> - <i>tert</i> -butyl) phenoxy]titan 55	90
5.2.5	Bis[η^5 -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolylmethyl)cyclopentadienyl][(1,1'-biphenyl)- 2,2'-diolato(2-)- κ O, κ O']titan 56	91
5.2.6	Bis[η^5 : η^1 -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolyl-2,2-dimethylethox-2-yl)cyclopentadienyl] titan 59	93
5.2.7	Bis[η^5 : η^1 -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolyl-2-cyclobutylethox-2-yl)cyclopentadienyl] titan 60	94

5.2.8	Bis[$\eta^5:\eta^1$ -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolyl-2-cyclohexylethox-2-yl)cyclopentadienyl] titan 61	95
5.2.9	Bis[$\eta^5:\eta^1$ -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolyl-2-phenyl-ethox-2-yl)cyclopentadienyl] titan 66	97
5.2.10	Bis[$\eta^5:\eta^1$ -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolyl-2-(<i>p</i> -tolyl)ethox-2-yl) cyclopentadienyl]titan 67	99
5.2.11	Bis[$\eta^5:\eta^1$ -1-(1,1-di- <i>p</i> -tolyl-2-imino-2- <i>p</i> -chlorphenylethyl) cyclopentadienyl]titan 68	101
5.2.12	Umsetzung von Mono[(-2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methyl-)phenoxy] titantrichlorid mit Magnesium und 6,6-Di- <i>p</i> -tolylfulven	102
6	Literaturverzeichnis	103
7	Anhang	110
7.1	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	110
7.2	Abkürzungsverzeichnis	125

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahre 1953 gelang es *Karl Ziegler* erstmals Ethylen mit dem System TiCl_4 und Et_2AlCl bei Raumtemperatur und Normaldruck zu polymerisieren [1,2]. In der Folge zeigte *Natta* [3,4], daß sich durch sinnvolles Modifizieren des Katalysators aus Propen ein syndiotaktisches Polymer gewinnen läßt. Moderne *Ziegler-Natta*-Katalysatoren werden häufig auf Magnesiumchlorid geträgert („Supported Catalyst“) [5,6]. Diese werden zusätzlich mit Lewis-Basen als internen Elektronendonoren zur Absättigung lewissaurer Zentren behandelt; aktiviert werden diese Katalysatoren mit Organoaluminium-Komponenten. Derartige Katalysatoren sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln und wirken als Heterogenkatalysatoren [5].

Die Entdeckung des Ferrocens 1951 [7-10] und des gewinkelten Biscyclopentadienyltitan-dichlorids im Jahre 1953 [11,12], welches als Prototyp der sogenannten *bent*-Metallocene Eingang in die Literatur gefunden hat, waren der Beginn eines explosionsartigen Wachstums der übergangsmetallorganischen Komplexchemie.

Um die Funktionsweise der heterogenen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren verstehen zu können, wurden lösliche Metallocenkatalysatoren untersucht [13,14]. Während in den klassischen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren eine Vielzahl nicht einheitlich aktiver Zentren auf der Oberfläche vorliegen, erfolgt die homogenkatalytische Olefinpolymerisation mit einem Metallocenkatalysator an einem einheitlichen Metallzentrum mit definierter Koordinationssphäre („Single-Site“-Katalysatoren) [5]. Mit diesen Systemen gelingt es die Stereochemie des Polymers und damit seine physikalischen Eigenschaften mit der Struktur des als Katalysator eingesetzten Metallocenkomplexes zu korrelieren [5, 6, 15]. Gewinkelte Metallocenderivate der allgemeinen Form $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ sind in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften durch die Wahl des Metalls, dessen Oxidationsstufe, die Art und Anordnung der Cyclopentadienylliganden vielseitig variierbar [16,17].

Als katalytisch aktive Spezies in der homogenen Olefinpolymerisation wird ein Vierzehn-Elektronen-Alkylkation des Typs $[\text{Cp}_2\text{M-R}]^+$ angesehen, wobei das Zentralatom in der Oxidationsstufe +4 vorliegt [15,18]. Kationische Alkylkomplexe können jedoch nur dann als hochaktive Katalysatoren wirksam werden, wenn sie nicht durch Lewis-Basen stabilisiert sind, die die Koordination des Olefins an das lewissaure Kation blockieren [5].

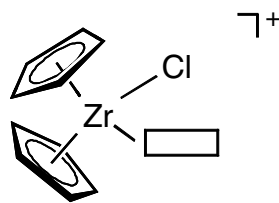


Abb. 1-1 Aktive Vierzehn-Elektronen-Spezies bei der homogenen Olefinpolymerisation

Als Kokatalysator wurde anfangs Diethylaluminiumchlorid eingesetzt, jedoch vermochte dieses System zusammen mit Cp_2TiCl_2 nur Ethylen zu polymerisieren [14,19]. Mit einem *ansa*-Zirconocen und MAO (Methylalumoxan) als Kokatalysator gelang es schließlich *Kaminski* und *Brintzinger* ein Katalysatorsystem mit größeren Polymerisationsaktivitäten zu entwickeln, welches auch höhere Olefine zu polymerisieren vermag [20]. Notwendig ist im allgemeinen ein hoher Überschuss an MAO (1:100000), wobei der Kokatalysator damit zum kostenbestimmenden Faktor wird. Auch läßt sich MAO weder in situ noch in der Präformierung mit hoher Reproduzierbarkeit darstellen. Um diese Nachteile zu beheben, wurden in den letzten Jahren Alumoxan-freie Polymerisationskatalysatoren entwickelt [21].

1986 gelang *Jordan* [22] die Synthese des kationischen Zirconocenkomplexes $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BPh}_4]$. Für das sterisch anspruchsvolle und allgemein schwach koordinierende $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ -Anion wurde im vorliegenden Fall eine starke Anion-Kation-Wechselwirkung festgestellt. Durch die Einführung des schwach koordinierenden perfluorierten Tetraphenylborats $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Gegenion konnten *Hlatky* und *Turner* [23] erstmals einen definierten Zirconocenkomplex synthetisieren, der Propen ohne weiteren Aktivator zu polymerisieren vermag. Weiterentwicklungen dieser definierten Komplexe vermögen auch höhere Olefine mit guten Aktivitäten zu polymerisieren [24]. Nachteil dieser Katalysatoren ist deren hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen.

Durch Funktionalisierung des Cyclopentadienylliganden wird die Klasse der Verbindungen, die zur Erzeugung kationischer Komplexe geeignet sind, wesentlich erweitert. Durch den Ersatz des Cyclopentadienylliganden durch Cp-äquivalente Systeme, z.B. mit O-, P-, S- oder N-Donorsystemen, kommt man zu elektrophileren Metallzentren. Die Verwendung von σ,π -Chelatliganden, vorzugsweise N-Donoren, führt zu gespannten Systemen („constrained geometry catalyst“, CGC), die hochaktive Katalysatoren sind. In einem von *Dow* und *Exxon*

entwickelten CGC-Katalysator liegt aufgrund der niedrigen Valenzelektronenzahl ein stark elektrophiles Metallzentrum vor [25,26].

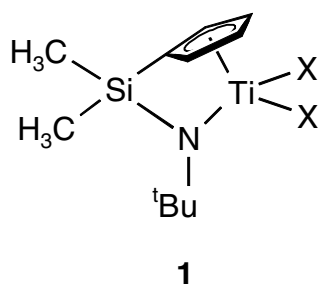


Abb. 1-2 Beispiel für einen CGC-Katalysator (X=z. B. Benzyl)

Allen Katalysatoren, die sich vom *bent*-Metallozentyp ableiten, ist gemeinsam, daß die katalytische Nutzung die Überführung in kationische Derivate voraussetzt. Durch Reaktion des Zirconiumdienkomplexes **2** mit Tris(pentafluorophenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ konnte *Erker* den Metallocen-Borat-Betainkomplex **3** herstellen [27-30], wobei das Kation mit dem inerten Anion zu einem nach außen neutralen Molekül so verbunden ist, daß die für die katalytische Aktivität wichtige Alkylmetallocen-Kation-Funktion erhalten bleibt.

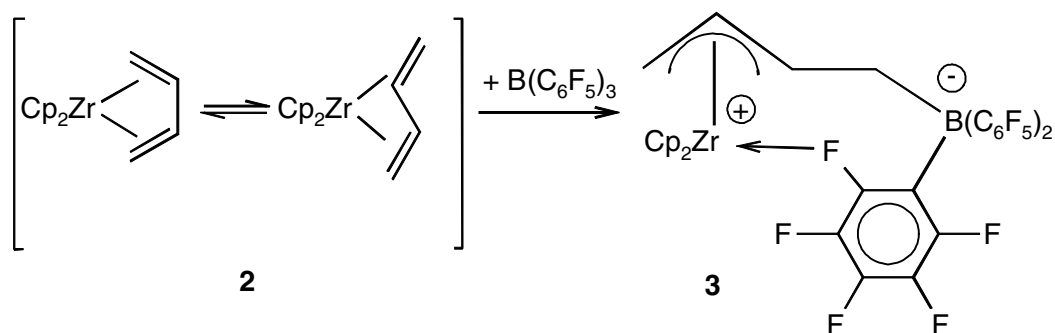


Abb. 1-3 Betainkomplexsynthese nach *Erker*

Als neue Entwicklung in diesem Bereich darf die Nutzung dianionischer Liganden angesehen werden, in denen formal eine Verknüpfung des Cyclopentadienylliganden mit einem Rest R vorliegt. Durch Arbeiten von *Piers* konnte gezeigt werden, daß der nach *Marks* durch Thermolyse der Diphenylverbindung **4** erhältliche Fulvenkomplex $Cp^*FvZrPh$ **5** [31] mit Tris(pentafluorophenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ zu einem hochaktiven zwitterionischen System **6** umgesetzt werden kann [32].

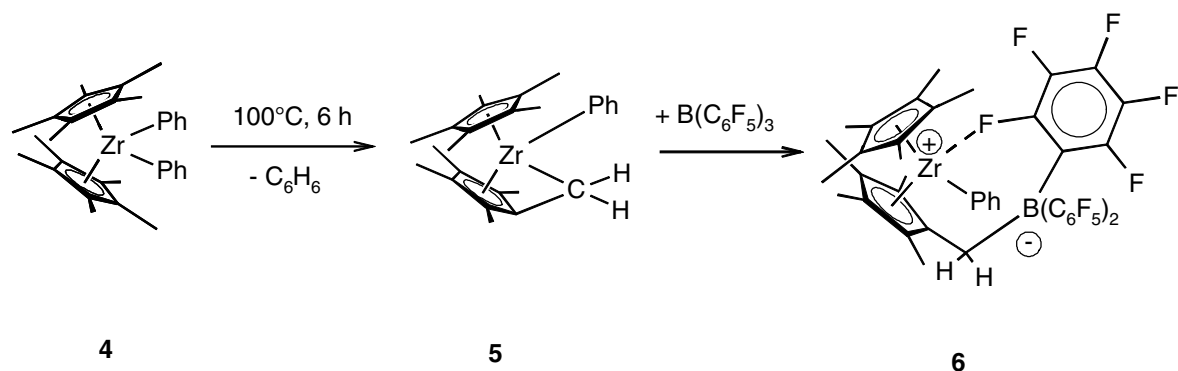


Abb. 1-4 Polymerisationsaktiver Fulvenkomplex nach Piers

Dieser Betainkomplex **6** gestattet eine gute Ladungstrennung zwischen dem kationischen Zirconiumzentrum und dem anionischen Bororganylrest und kann zur Darstellung hochmolekularen Polyethylens eingesetzt werden.

Der ansonsten nicht polymerisationsaktive Zirconiumfulvenkomplex **5** bildet zusammen mit Aluminiumalkylen als Kokatalysator ein hochkristallines Polyethylen mit einem auffallend hohen Schmelzpunkt von 150°C [21].

Durch eine von *Beckhaus* entwickelte Syntheseroute konnte die Zugänglichkeit von Fulvenkomplexen des Titans und Zirconiums, die ebenfalls mit Aluminiumalkylen als Kokatalysator katalytische Aktivität zeigen, durch die direkte reduktive Koordination freier Fulvene deutlich erweitert werden [33,34].

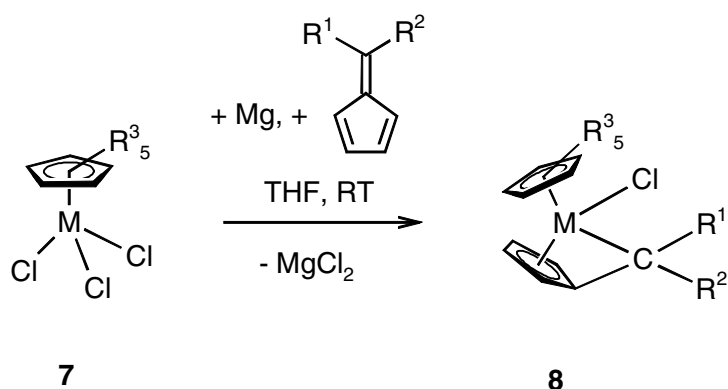


Abb. 1-5 Synthese von Fulvenkomplexen durch direkte Koordination eines freien Fulvens (M = Ti, Zr; R¹, R² = Alkyl, Aryl; R³ = H, CH₃)

Neben diesen gezeigten Fulvenkomplexen wurde gefunden, daß auch cyclopentadienylfreie Systeme katalytisch aktiv sind. Diese erhält man, indem $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit Magnesium in Gegenwart von Fulvenen reduziert wird. Dabei wird die Bildung eines Titanfulvenkomplexes des Typs **9**, ein bislang unbekanntes System, postuliert [35-37].

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, ob die Synthese von Fulvenkomplexen des Typs **9** verwirklicht werden kann. Die primär zu erwartenden Fulvenkomplexe sollen entweder isoliert oder durch geeignete Reaktionen abgefangen werden. Eine solche Abfangreaktion könnte z.B. die Bildung von **10** als Ergebnis einer 1,2-Addition darstellen.

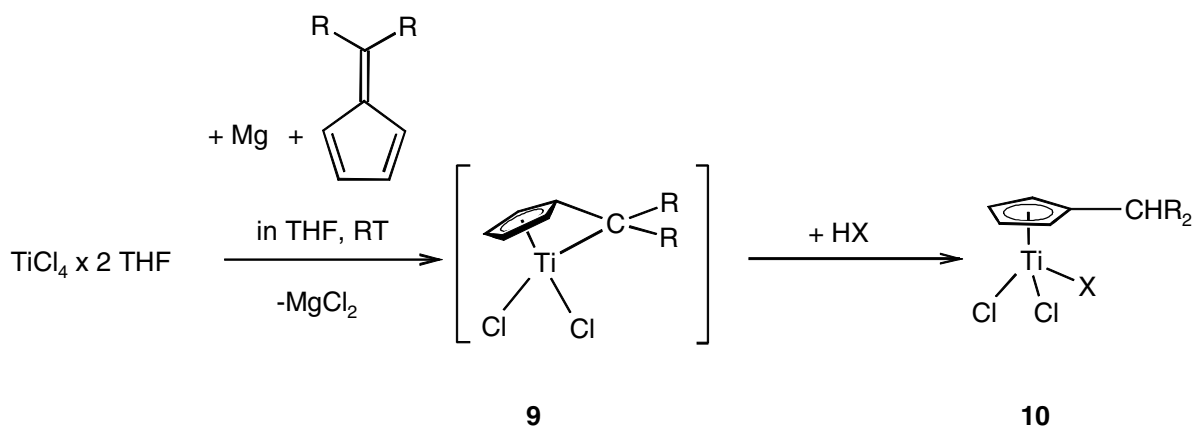


Abb. 1-6 Postulierter Titanfulvenkomplex **9** und anschließende Umsetzung mit H-aciden Verbindungen

Weiterhin soll untersucht werden, ob neue Bisfulventitankomplexe **11** durch die reduktive Komplexierung von Fulvenen zugänglich sind (vgl. Abb. 1-7). Anschließend sollen umfassende Untersuchungen zur Reaktivität der Komplexe **11** gegenüber H-aciden Verbindungen, sowie C-O- und C-N- Mehrfachbindungen durchgeführt werden.

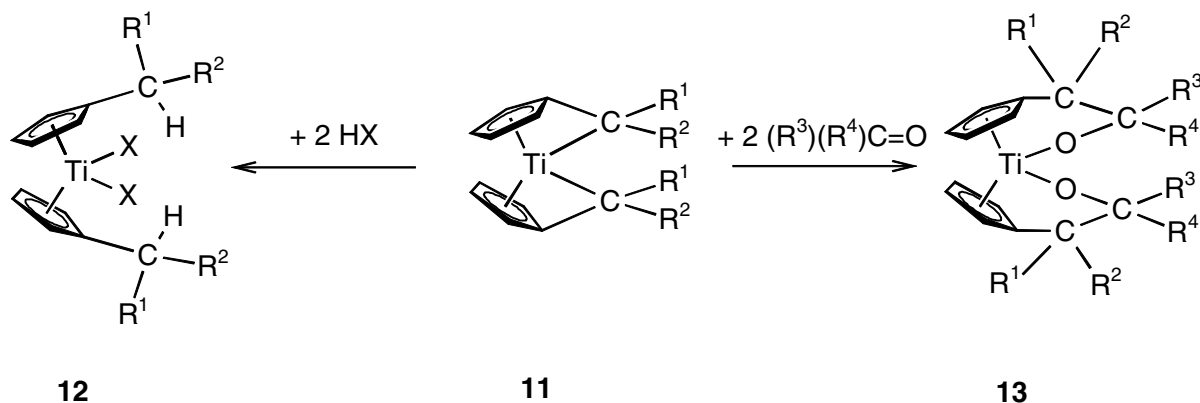


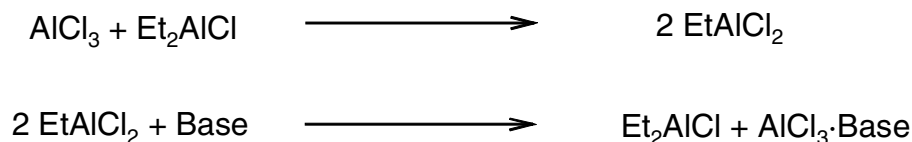
Abb. 1-7 Reaktionen von Bisfulventitankomplexen **11** mit H-aciden und Carbonylverbindungen

2 Grundlagen

2.1 Entwicklungsstufen von Ziegler-Natta-Katalysatoren

Nach der erstmaligen Synthese von Polyethylen durch *Karl Ziegler* mit TiCl_4 und AlEt_3 als Katalysator [1] konnte *Giulio Natta* kurze Zeit später das erste Polypropylen mit diesem Katalysatorsystem erzeugen [38]. Durch den Einsatz von TiCl_3 anstelle von TiCl_4 konnte zusammen mit AlEt_3 als Katalysator ein hoch isotaktisches Polypropylen erzeugt werden. *Natta* erkannte sehr früh, daß die Art der Verknüpfung der Propeneinheiten von der Oberflächenstruktur des Katalysators abhängt. Hierbei nutzte er die verschiedenen Modifikationen des Titantrichlorids; so ergibt violettes TiCl_3 , welches nach *Goodell* in drei verschiedenen Modifikationen vorkommt (α , γ , δ -Form), ein Polymer mit einem höheren isotaktischen Anteil als braunes β - TiCl_3 . Die Gitterstruktur des Titantrichlorids bestimmt die Stereoselektivität und somit auch die Taktizität des Polymers [39]. *Cossee* und *Arlmann* stellten erstmals die Hypothese auf, daß das Polymerkettenwachstum durch *cis*-Insertion von α -Olefinen in eine Ti-C-Bindung an der Oberfläche von kristallinem Titantrichlorid erfolgt [40-42].

Als erste industriell verwendete Generation von Ziegler-Natta-Katalysatoren fand das System TiCl_4 und Et_2AlCl Anwendung. Beim Einsatz von AlEt_3 konnte zwar eine höhere Aktivität des Katalysatorsystems festgestellt werden, doch erhält man mit Et_2AlCl ein Polymer mit höherer Isotaktizität. Probleme bereitete lange Zeit die Wirkung von EtAlCl_2 , welches immer in kommerziellen Katalysatoren ($\text{TiCl}_3 \times \text{AlCl}_3$) durch Reaktion mit Et_2AlCl zugegen ist und als Katalysatorgift wirkt. Durch Zugabe von Lewis-Basen, z.B. Ethern oder Aminen, kann die katalytische Aktivität durch Disproportionierung der Aluminiumalkylverbindung gesteigert werden.



Die zweite Generation der heterogen wirkenden Ziegler-Natta-Katalysatoren umfaßt im wesentlichen die Reduktion von Titan-tetrachlorid mit Aluminiumalkylen bei niedriger Temperatur. Anschließende Extraktion von AlCl_3 mit Ether und Erwärmung auf 60-100°C

mit einem Überschuß an TiCl_4 hat die Bildung des violetten TiCl_3 -Katalysators zur Folge. Hierbei hat Titan-tetrachlorid eine doppelte Funktion: Zum einen wird überschüssiger Ether entfernt, zum anderen wird das braune β - TiCl_3 in das stereoselektiv wirkende violette TiCl_3 bei niedriger Temperatur umgewandelt [39].

Neben den oben beschriebenen Katalysatorsystemen wurde vor über 30 Jahren mit der Entwicklung MgCl_2 -geträgerter Katalysatoren begonnen. Diese Katalysatoren zeigen eine sehr hohe Aktivität, wirken hochstereoselektiv und produzieren nahezu ausschließlich isotaktisches Polypropylen, das nützlichste Stereoisomer.

Nach *Goodall* ist MgCl_2 ein guter Träger für Titanhalogenide, da ein ähnliches Schichtgitter wie im violetten γ - TiCl_3 vorliegt [39]. Die höhere Stabilität von MgCl_2 -geträgerten Katalysatoren gegenüber TiCl_4 erlaubt den Einsatz von Trialkylaluminiumkomponenten als Kokatalysator. Auch bei den modernen Katalysatoren werden Lewis-Basen als interne Elektronendonoren zur elektronischen Absättigung lewissaure Zentren zugesetzt [5]. Katalysatoren der dritten und vierten Generation wurden stetig durch die Variation verschiedener Elektronendonoren verbessert. Benutzte man anfangs sterisch anspruchsvolle Phenole oder aromatische Ester als Lewis-Basen in den Katalysatorsystemen [39], verwendet man in den Katalysatoren, die ab 1990 entwickelt wurden, vielfach unterschiedlich substituierte 1,3-Diether [43-45].

Hergestellt werden diese MgCl_2 -geträgerten Katalysatoren durch Behandlung von Magnesiumchlorid mit einer Lewis-Base und einem Überschuß an TiCl_4 bei 80°C [45].

Heterogene *Ziegler-Natta*-Katalysatoren spielen in der chemischen Industrie wegen ihrer wirtschaftlichen Vorteile eine bedeutsame Rolle, doch ist über die lokale Geometrie und die elektronische Beschaffenheit der aktiven Zentren immer noch wenig bekannt. Gründe hierfür sind die Uneinheitlichkeit der aktiven Zentren und der schwierige experimentelle Zugang zu den Details ihrer Strukturen [6]. Im Unterschied zu technisch relevanten Synthesen, z.B. der Ammoniakherstellung, können durch den Einsatz von UHV-Techniken detaillierte Informationen zum Reaktionsverlauf gewonnen werden. Durch Arbeiten von *Ertl* wurden beispielsweise Modellsysteme entwickelt, bei denen Einkristalle unter UHV-Bedingungen untersucht werden [46]. Es ist jedoch zu bedenken, daß katalytische Reaktionen normalerweise bei atmosphärischen oder höheren Drücken stattfinden und somit zu weit von den realen Systemen entfernt sind. Erste Arbeiten zur Oberflächencharakterisierung von magnesiumchloridgeträgerten *Ziegler-Natta*-Katalysatoren wurden jüngst von *Fregonese* veröffentlicht [47].

Busico und *Corradini* beschreiben beispielsweise die Existenz von zwei verschiedenen aktiven Spezies: So soll das Dimer Ti_2Cl_6 **14** verantwortlich für das isotaktische Kettenwachstum sein, das nichtstereospezifisch wirkende TiCl_3 **15** hingegen nur für das zufällige Kettenwachstum [48-52].

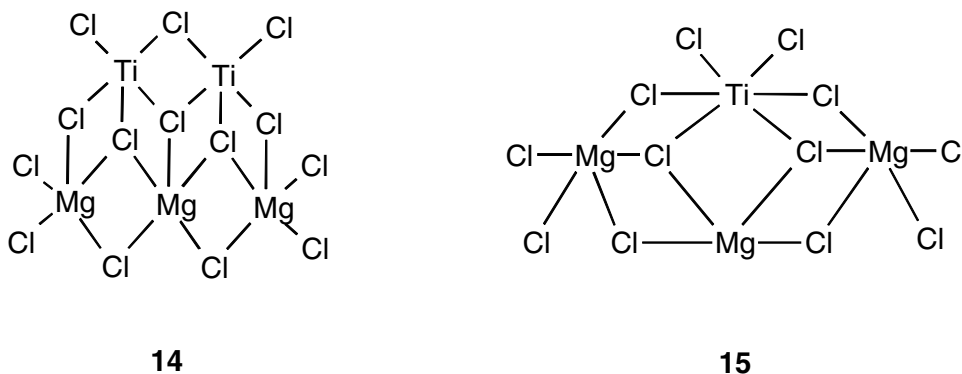


Abb. 2-1 Aktive Spezies in der heterogenen Olefinpolymerisation nach *Busico*

Um mögliche Wirkungsmechanismen aufklären zu können, wurden in den letzten Jahren zahlreiche theoretische Studien durchgeführt. *Corradini* untersuchte mittels Dichtefunktionalrechnungen mögliche Strukturen von TiCl_4 -Molekülen und TiCl_3 -Fragmenten auf den adsorbierenden Flächen verschiedener Magnesiumchloridcluster. Hierbei konnte er zeigen, unter welchen Bedingungen sich mögliche polynukleare $\text{Ti}_n\text{Cl}_{3n}$ -Spezies auf Magnesiumchlorid bilden können [45, 53].

Durch neueste Arbeiten von *Fregonese* zeigt sich, daß zwischen dem Grad der Reduktion von TiCl_4 durch AlEt_3 und der katalytischen Aktivität ein bedeutsamer Zusammenhang besteht: Während bei der Polymerisation von Ethylen Ti(II) - und Ti(III) -Spezies aktiv erscheinen, sind bei der Polymerisation von Propylen nur die Ti(III) -Spezies und möglicherweise auch eine Ti(IV) -Spezies aktiv [54].

Bereits 1991 gelang *Zucchini* die Synthese des bis dahin ersten heterobimetallischen Titan-Magnesium-Komplexes **16**. Der Komplex **16** zeigt mit AlEt_3 jedoch nur eine geringe katalytische Aktivität für Ethylen und höhere α -Olefine [55].

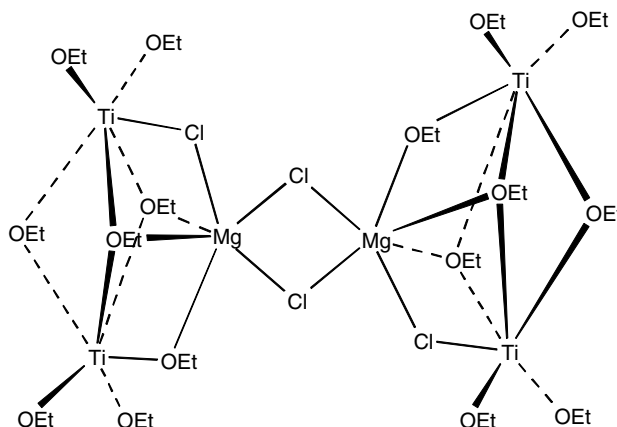


Abb. 2-2 Heterobimetallischer Titan-Magnesium-Komplex **16**

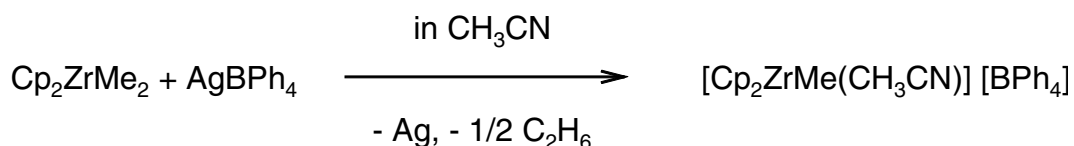
Bislang durchgeführte Versuche, die Natur magnesiumchloridgetragener *Ziegler-Natta*-Katalysatoren aufzuklären, haben noch nicht den gewünschten Erfolg gebracht.

2.2 Metallocenkatalysatoren

Um die Funktionsweise der heterogenen Katalysatoren besser untersuchen zu können, wurden erste lösliche Polymerisationskatalysatoren bereits sehr früh von *Natta* und *Breslow* eingesetzt [56]. Seit der Entdeckung, daß die homogenkatalysierte Olefinpolymerisation mit einem Metallocenkatalysator an einheitlichen Zentren erfolgt, hat die Chemie kationischer Komplexe der Titangruppe große Fortschritte gemacht. Diese Vierzehn-Elektronen-Alkylkationen des allgemeinen Typs $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) sind hochreaktiv, da sie koordinativ und elektronisch ungesättigt sind. Die hohe Reaktivität spiegelt sich unter anderem in der meist spontan erfolgenden Addition von Lewis-Basen (z.B. PMe_3 , THF, Acetonitril) wider. Mit der Stabilisierung des Kations geht gleichzeitig ein Verlust der freien Koordinationsstelle am Metall und damit der katalytischen Aktivität einher. Es sind mehrere Verfahren zur Synthese dieser kationischen Spezies entwickelt worden.

Mit Einelektronen-Oxidationsmitteln wie AgBPh_4 oder $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ können in Gegenwart von Donorliganden zahlreiche kationische Komplexe aus Metallocenen (z.B. Cp_2MR_2) hergestellt werden. Die Oxidation der M-R-Bindung führt unter Abspaltung des Radikals R zur Bildung eines Kations, welches durch eine Lewis-Base stabilisiert wird. Der Einsatz von

AgBPh₄ macht Acetonitril als Lösungsmittel notwendig. Problematisch ist dies, da Acetonitril stark an den Komplex koordiniert und sogar in die M-R-Bindung insertieren kann. Die Verwendung von [Cp₂Fe][BPh₄] erfolgt in weniger stark koordinierenden Lösungsmitteln wie THF, CH₂Cl₂ und Toluol und findet daher eine breitere Anwendung [57, 58].



Die selektive Protolyse der M-R-Bindung in Metallocenen stellt eine wirksame Methode zur Synthese kationischer Komplexe dar. Ammoniumreagenzien des Typs [R¹R²₂NH][BR₄] finden für die meist schnell verlaufende Protolyse unter Freisetzung des jeweiligen Kohlenwasserstoffs, meist CH₄, Anwendung. Damit das gleichzeitig freiwerdende Amin nicht an das Metallzentrum koordinieren kann, werden diese mit sterisch anspruchsvollen Substituenten eingesetzt. Zur Vermeidung einer Koordination des Anions werden nichtkoordinierende oder nur schwach koordinierende Anionen des Typs [BR₄]⁻ (R=C₆H₅, C₆F₅) verwendet, wobei die perfluorierten Anionen dieser Anforderung am ehesten gerecht werden.

Kann das Lösungsmittel als Lewis-Base fungieren, entstehen durch Lösungsmittel stabilisierte Kationen [59]. Ist jedoch keine Lewis-Base vorhanden, so versuchen die reaktiven Kationen ihre elektronischen und koordinativen Defizite durch Koordination des Anions oder durch C-H-Aktivierung auszugleichen [57].

Die C-H-Aktivierung des durch Protolyse gebildeten Kations [Cp*₂ZrMe]⁺ mit dem Anion [BPh₄]⁻ führt bei der von *Hlatky* und *Turner* beschriebenen Reaktion zu einem durch Röntgenstrukturanalyse belegten Zwitterion **17** [60]. Auch werden die Koordination desamins oder eine Zr-F-Wechselwirkung beschrieben [61].

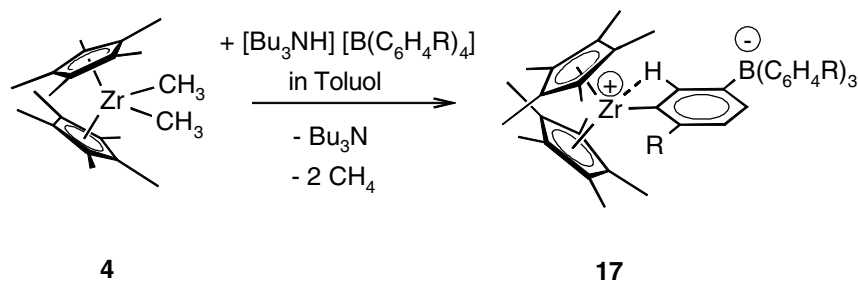


Abb. 2-3 Stabilisierung eines zwitterionischen Komplexes durch C-H-Aktivierung nach *Hlatky* und *Turner*

Eine weitere Methode fand *Marks* bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$ mit der neutralen Lewisäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Beim Komplex **18** ist das Anion schwach über die Methylgruppe an das Zirconium koordiniert [62]. Diese Wechselwirkung ist bei der Verwendung neutraler Lewis-Säuren häufig zu beobachten. Diese stabilisieren einerseits das elektrophile Metallzentrum, andererseits sind die Wechselwirkungen so schwach, daß die zu polymerisierenden Olefine noch in der Lage sind, das Anion aus der Koordination zu verdrängen.

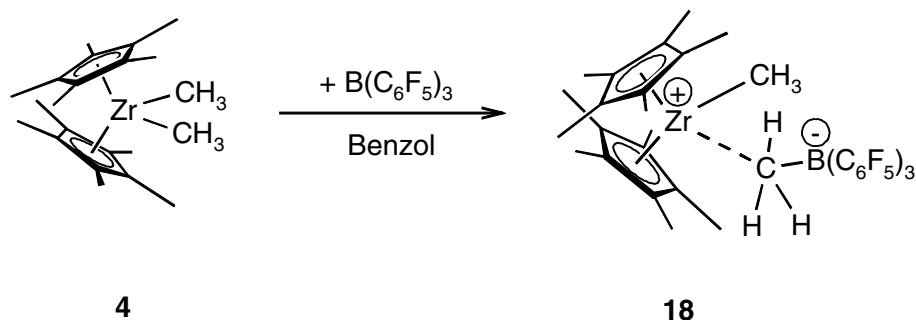


Abb. 2-4 Darstellung eines kationischen Komplexes durch Reaktion mit einer neutralen Lewisäure

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, konnte *Piers* durch die Reaktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und dem Fulvenkomplex **5** den neuartigen Betainkomplex **6** erhalten, welcher ein hochwirksamer Katalysator für die Olefinpolymerisation ist [32]. Dieser Betainkomplex **6** wird durch schwache Wechselwirkungen des *ortho*-Fluor-Atoms mit dem Metallzentrum stabilisiert. Umsetzungen mit Ketonen führen zum 1:1 Addukt **19**, in welchem der Carbonylsauerstoff des Ketons " η^1 -end-on" an das Metallzentrum gebunden ist [63, 64].

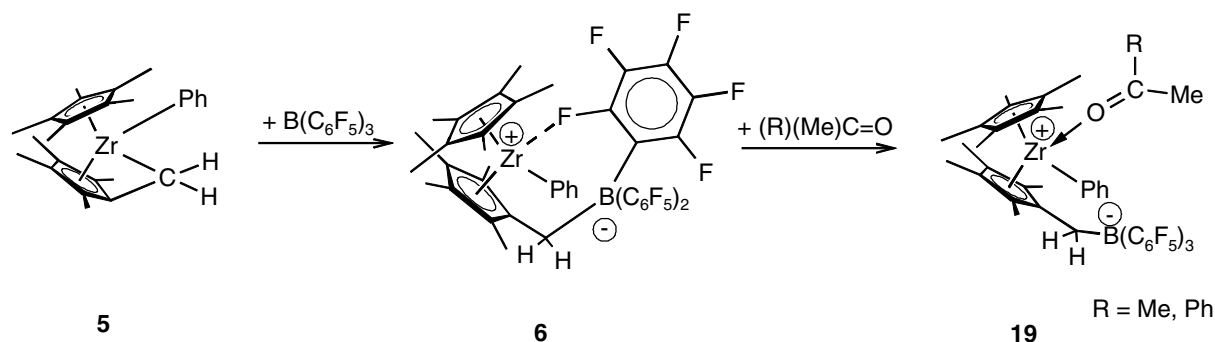


Abb. 2-5 Darstellung des Betainkomplexes **6** nach *Piers* und anschließende Umsetzung mit Ketonen

Soga nutzte die Lewisacidität von Magnesiumchlorid, um das Metallocen $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ zu fixieren und postulierte die Verbindung **20**. Zwar zeigt dieses System zusammen mit MAO oder $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ katalytische Aktivität zur Polymerisation von Propylen, doch ist diese um den Faktor einhundert geringer als das Katalysatorsystem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ und MAO [65].

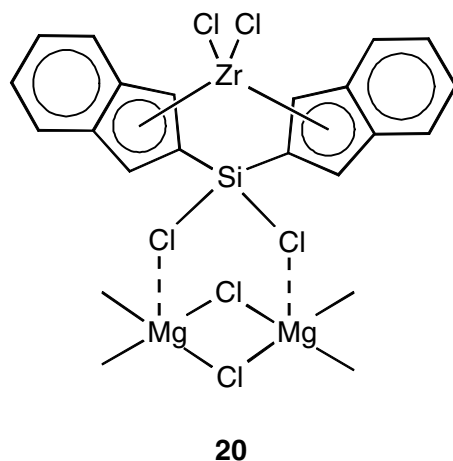


Abb. 2-6 Magnesiumchloridträgerter Metallocenkatalysator **20** nach *Soga*

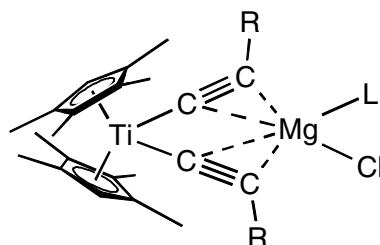
2.3 Titan-Magnesium-Komplexe

Obwohl sich Magnesiumchlorid als Trägermaterial in den heterogenen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren bewährt hat, ist über die Struktur der aktiven Zentren nur wenig bekannt. Abhilfe könnte die Synthese definierter Titan-Magnesium-Verbindungen, deren strukturellen Charakterisierung und die Untersuchung in der Katalyse erbringen.

Die Mehrzahl der bekannten heterobinuklearen Titan-Magnesium-Komplexe sind „Zufallsentdeckungen“, in denen meist synthesebedingtes MgCl_2 , z.B. aus Grignardreaktionen, in den Zielverbindungen verbleibt. Derartige Beispiele sollen im folgenden vorgestellt werden.

So untersuchte *Mach* die Synthese von niedervalenten Titanocenverbindungen und deren katalytische Eigenschaften. Thermodynamisch stabile Titanocenderivate $(\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Me}_n)_2\text{Ti}$ ($n=0, 1, 3-5$) in der Oxidationsstufe +II lassen sich durch die Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Magnesium in THF leicht darstellen und müssen durch geeignete Donorliganden stabilisiert werden, z.B. durch Kohlenmonoxid [66,67], Trimethylphosphin [68-71] oder Acetylen [72-74]. Durch Reduktion von $(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2\text{TiCl}_2$ mit Magnesium und Umsetzung mit dem

stabilen 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin in THF und anschließender Extraktion mit *n*-Hexan konnte *Mach* den in Abb. 2-7 gezeigten "Tweezer"-Komplex **21** isolieren und strukturell charakterisieren [75].



21 L = THF, R = SiMe₃

22 L = Et₂O, R = Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu, Cyclohexyl, Ph

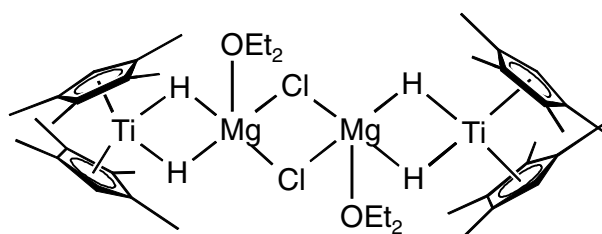
Abb. 2-7 "Tweezer"-Komplex nach *Mach*

In dem gezeigten "Tweezer"-Komplex **21** ist die Ti-Acetylidgruppe nahezu linear aufgebaut und das Magnesiumatom liegt zwischen den beiden Armen der Acetylidgruppe. Der Ti-Mg-Abstand von 3.21 Å deutet auf keine direkten Wechselwirkungen hin, vielmehr ist das Magnesium durch π -Wechselwirkungen an die Kohlenstoffatome der Acetylidgruppe gebunden. Das Titan liegt im Komplex **21** formal in der Oxidationsstufe +III vor. Sowohl Titan als auch Magnesium sind pseudotetraedrisch koordiniert.

Systeme, bestehend aus (C₅H_{5-n}Me_n)₂TiCl₂ (n=1-5) und Grignard-Verbindungen, wurden bereits umfassend wegen ihrer katalytischen Aktivität gegenüber der Isomerisierung [76], Hydrierung [77], Hydrometallierung [78], und Oligomerisierung [79] ungesättigter Kohlenwasserstoffe untersucht. *Mach* stellte fest, daß Titanocenverbindungen vom Typ (C₅H_{5-n}Me_n)₂TiCl₂ (n=4,5) zusammen mit *i*-PrMgCl in Diethylether terminale Acetylene selektiv zu dimerisieren vermögen. Charakteristisch für diese Reaktion ist bei Zugabe von Acetylen der Farbwechsel von dunkelgrün nach gelb. *Mach* konnte mittels ESR-Spektroskopie zeigen, daß sich "Tweezer"-Komplexe **22** (L=Et₂O, R=Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu, Ph) als Intermediate gebildet haben. Sowohl **21** als auch die Komplexe **22** vermögen wie die Systeme (C₅H_{5-n}Me_n)₂TiCl₂ (n=4, 5) mit *i*-PrMgCl terminale Acetylene selektiv zu 2,4-disubstituierten 1-Buten-3-inen zu dimerisieren [80].

Troyanov und *Mach* konnten in einer früheren Arbeit über die Bildung eines mehrkernigen Komplexes, der sowohl verbrückende Wasserstoffatome als auch verbrückende Chloratome

enthält, berichten. Die Umsetzung von $(C_5H_{5-n}Me_n)_2TiX_2$ mit $i\text{-PrMgX}$ ($n=0, 3, 4$; $X=Cl, Br$) in Diethylether (Verhältnis $Mg:Ti = 4-20$) führt nach 3 Tagen zu einer intensiv blau gefärbten Lösung, aus der blaue Kristalle isoliert werden konnten. Der paramagnetische Komplex $[(C_5H_5Me_{5-n})_2Ti(\mu\text{-H})_2Mg(OEt_2)(\mu\text{-X})]_2$ **23** wurde sowohl ESR-spektroskopisch als auch strukturell charakterisiert [81].

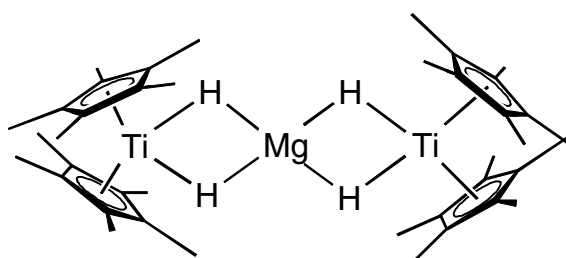


23

Abb. 2-8 Vierkerniger Titan-Magnesium-Komplex

In dem vierkernigen Titan-Magnesiumkomplex **23** sind zwei $Cp^*_2Ti\text{-H}$ -Fragmente an ein $H\text{-Mg-Cl}$ -Dimer koordiniert, an jedes Magnesium koordiniert jeweils noch ein Sauerstoff vom Diethylether. Komplex **23** vermag terminale Acetylene langsam bei Raumtemperatur zu dimerisieren.

Umsetzungen von $(C_5H_{5-n}Me_n)_2TiCl_2$ ($n=3-5$) mit Bu_2Mg in Toluol/Heptan führen zu einem dreikernigen wasserstoffverbrückten Komplex **24**. Hierin sind die $Ti\text{-Mg-Ti}$ -Atome nahezu linear angeordnet und das zentrale Magnesiumatom ist pseudotetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben [82].



24

Abb. 2-9 Dreikerniger wasserstoffverbrückter Titan-Magnesium-Komplex **24** nach *Mach*

Stephan gelang es zwei mehrkernige, chlorverbrückte Titan-Magnesium-Komplexe **25** und **26** darzustellen (siehe Abbildung 2-10). Die Reaktion von $(\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl}))_2$ mit Magnesiumchlorid in Toluol/THF führt zur grünen Verbindung **25** in einer Ausbeute von 5%. Hierin sind die beiden $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2$ -Einheiten durch ein zentrales Magnesiumatom verbunden. Das Magnesiumatom ist neben den vier Chloratomen von zwei weiteren THF-Molekülen umgeben und ist somit pseudooktaedrisch koordiniert [83].

Die Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit einem fünffachen Überschuß an Magnesium und Zugabe von PhPMe_2 als Donor in THF führt nach 18 h zur grünen Verbindung **26** in einer Ausbeute von 5%. In der vierkernigen Verbindung **26** sind zwei $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2$ -Fragmente durch die beiden Chloratome an jeweils ein Magnesiumatom gebunden, zwei weitere verbrückende Chloratome verbinden diese beiden Magnesiumatome miteinander. An jedes Magnesium sind zwei THF-Moleküle gebunden, somit ist Magnesium pseudooktaedrisch koordiniert.

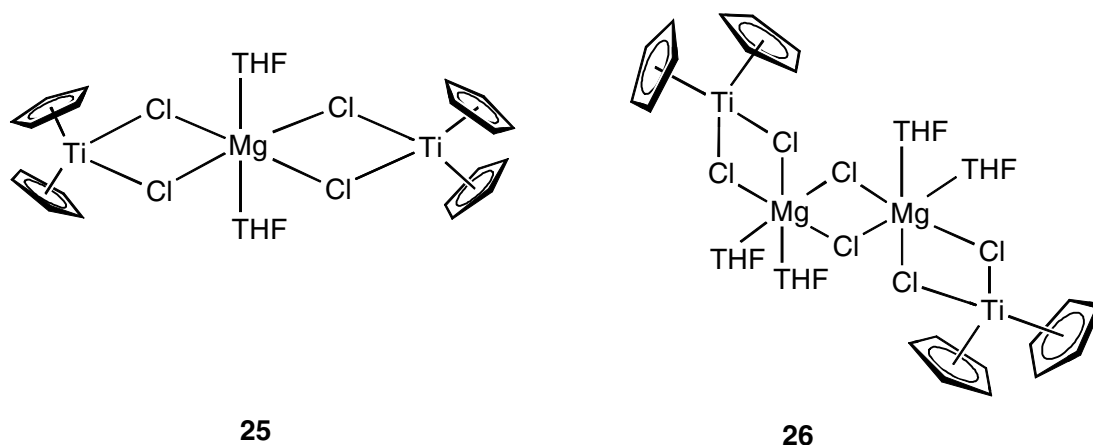


Abb. 2-10 Chlorverbrückte mehrkernige Titan-Magnesium-Komplexe **25** und **26** nach *Stephan*

Läßt man die Verbindungen **25** bzw. **26** mit PMe_3 in THF im Verhältnis 1:1 reagieren, so wird in beiden Fällen die Bildung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ postuliert, die weitere Reaktion mit Magnesium und einem Überschuß an PMe_3 führt bei beiden Verbindungen schließlich zur Bildung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ [83].

2.4 Fulven-Komplexe

Niedervalente Metallkomplexe der vierten Nebengruppe können durch geeignete π -Akzeptorliganden stabilisiert werden. Bevorzugte π -Akzeptorliganden zur Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen sind Kohlenmonoxid [84], Phosphine [85], Ethylen [86], Acetylen [74], Diene [87-88] und Arene [89-92]. In Abb. 2-11 sind einige Beispiele für niedervalente Titankomplexe zusammengestellt, hierbei liegt das Zentralatom jeweils in der Oxidationsstufe +II vor.

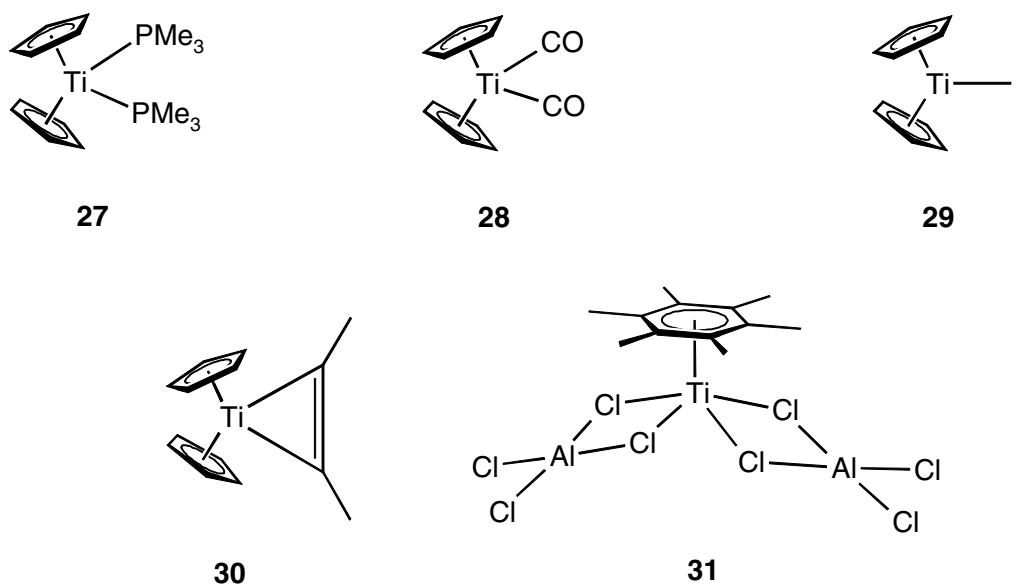


Abb. 2-11 Beispiele für niedervalente Metallkomplexe der Titangruppe

Der Fulvenligand kann in der η^2 - bis η^6 -Koordinationsform auftreten, somit stellt die Klasse der Fulvene eine hervorragende Ligandengruppe zur Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen dar [93-97].

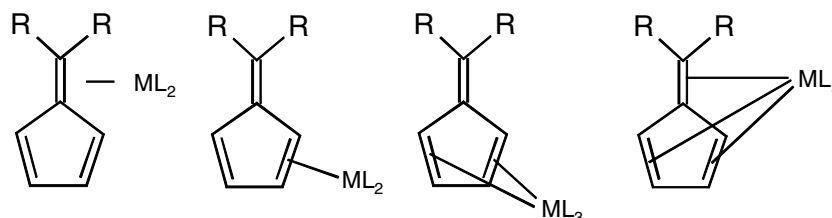


Abb. 2-12 Unterschiedliche Koordinationsformen eines Pentafulvenyliganden

Fulvene sind cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem gekreuzt konjugierten, nicht alternierenden π -Elektronensystem. Damit nehmen die Fulvene eine Mittelstellung zwischen den Aromaten und den Olefinen ein. Hauptmerkmal ist die intensive Färbung (*lat.*: fulvus = rotgelb), wodurch sie sich von den isomeren, farblosen Benzolderivaten unterscheiden [98, 99]. Neben dem in Abb. 2-13 abgebildeten Pentafulven sind das drei- (Triafulven) und siebengliedrige Homologe (Heptafulven) bekannt. Die am häufigsten in der Synthese von Fulvenkomplexen genutzten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Pentafulvene, die auch in der vorliegenden Arbeit ausschließlich eingesetzt wurden.

Die elektronische Struktur des Pentafulvens kann durch zwei mesomere Grenzstrukturen **32a** und **32b** beschrieben werden. Röntgenstrukturdaten weisen auf das Vorliegen der Grenzstruktur **32a** hin, die Reaktivität läßt sich durch die zwitterionische Grenzstruktur **32b** erklären [100].

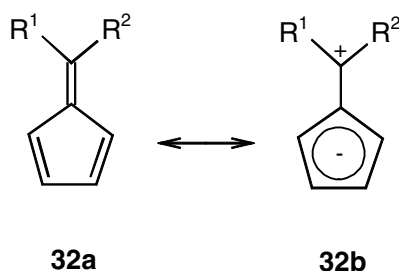


Abb. 2-13 Mesomere Grenzstruktur eines Pentafulvens

Bei Zugabe eines polarisierenden Agens tritt das Fulven nahezu ohne Aktivierungsbarriere in ein System mit beträchtlichem Anteil der dipolaren Grenzstruktur über. Durch Donor-Substituenten am exocyclischen Kohlenstoff wird dieser Effekt verstärkt, der exocyclische Kohlenstoff reagiert elektrophil [101, 102].

In Abhängigkeit von den Substituenten am exocyclischen C-Atom bestimmen der Diencharakter des gekreuzt konjugierten Systems oder die cyclische Konjugation im fünfgliedrigen Ring die chemischen Eigenschaften der Fulvene [101]. Substituenten, die den zwitterionischen Charakter verstärken, stabilisieren die Fulvene gegenüber Dimerisierung, Polymerisation oder Oxidation [103, 104].

In Kombination mit Lewis-Säuren, wie z. B. mit Titan-tetrachlorid, werden polymere Fulvene erhalten [105-108].

Fulvene lassen sich leicht durch basenkatalysierte Kondensation von Cyclopentadien und Ketonen oder Aldehyden darstellen [109].

Die Darstellung von Fulvenkomplexen der frühen Übergangsmetalle, insbesondere der Titan-Gruppe, erfolgte anfangs durch die Thermolyse alkylsubstituierter Cyclopentadienylkomplexe. Bereits frühzeitig wurde gefunden, daß alkylsubstituierte Liganden bei thermischer Belastung spontanen C-H-Aktivierungen unter Bildung von Fulvenkomplexen unterliegen. Diese sind in der Literatur zahlreich beschrieben und mechanistisch umfassend untersucht worden [110-112]. Beispielgebend ist in Abb. 2-14 die Darstellung des Fulvenkomplexes Cp*FvTiCl **35** durch Thermolyse von Cp*₂TiEt **33** und anschließende Umsetzung mit PbCl₂ nach *Teuben* gezeigt [113, 114].

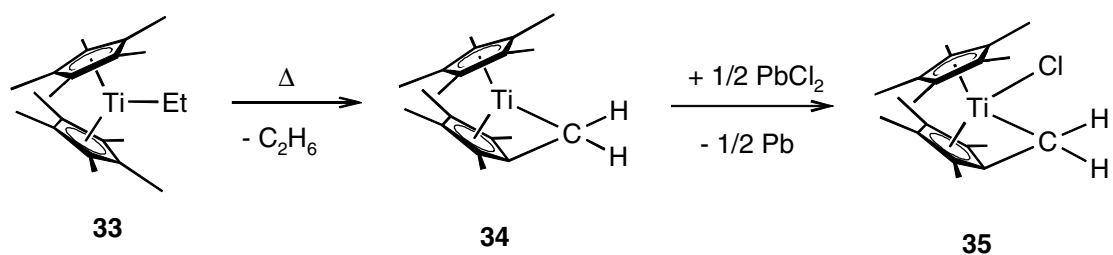


Abb. 2-14 Synthese von Titanfulvenkomplexen nach *Teuben*

Bis zu diesem Zeitpunkt war es nicht möglich, andere Substituenten als Wasserstoff am exocyclischen Kohlenstoff des Fulvenliganden einzuführen. Eine von *Beckhaus* entwickelte Synthesemethode durch Reduktion von (C₅Me_xH_{5-x})MCl₃ (M = Ti, Zr) mit Magnesium in THF ermöglichte einen breiten Zugang von Fulvenkomplexen. Dabei konnten zahlreiche Fulvenkomplexe des Titans und Zirconiums mit unterschiedlichem Substitutionsmuster dargestellt werden. Beispielgebend ist in Abb. 2-15 die Umsetzung mit dem unsymmetrischen 6-*tert*-Butylfulven dargestellt [115].

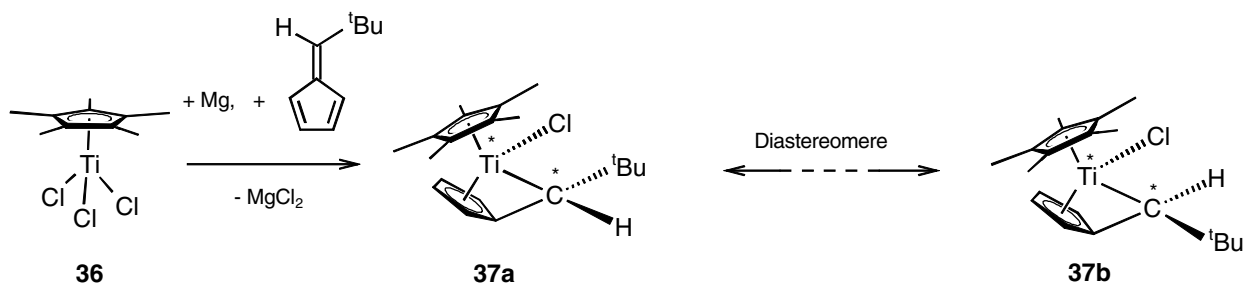


Abb. 2-15 Diastereomere des 6-*tert*-Butylfulvenkomplexes des Titans (abgebildet ist jeweils ein mögliches Enantiomer)

Durch die Komplexierung des unsymmetrischen (prochiralen) 6-*tert*-Butylfulvens entsteht neben dem stereogenen Zentrum am Metall ein weiteres am exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden. Die Bildung des Komplexes verläuft hierbei hoch diastereoselektiv ($de \geq 98\%$). Die Diastereoselektivität resultiert aus dem hohen Energieunterschied der Diastereomerenpaare **37a** und **37b**. So ist laut Dichtefunktionalrechnungen das Diastereomer **37a** gegenüber **37b** um $29 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Dieser Energieunterschied sinkt jedoch mit abnehmendem sterischen Anspruch der Fulvensubstituenten [115].

Der direkte Einsatz organischer Fulvene zur Synthese von Fulvenkomplexen anstelle von thermisch induzierten Bildungsreaktionen wurde erstmals von *Green* im Zusammenhang mit der Metalldampftechnik beschrieben [116]. Durch Substitution des Bis(η^6 -Aren)-komplexes **38** des Titans mit 6,6-Diphenylfulven kann die entsprechende Verbindung mit zwei Fulvenliganden erhalten werden. Im Komplex **39** ist der Fulvenligand $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ an das Titan koordiniert. Anhand von Extended-Hückel-Rechnungen konnte bestätigt werden, daß das Fulven der bessere π -Akzeptorligand ist. In den Verbindungen **38** und **39** liegt das Zentralmetall in der Oxidationsstufe null vor.

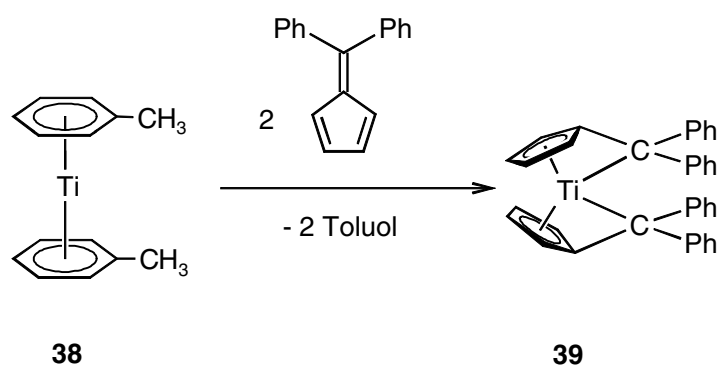


Abb. 2-16 Synthese des Bisfulvenmetallkomplexes **39** nach *Green*

2.5 Reaktivität von Fulvenkomplexen

Die Reaktivität von Fulvenen wird durch den elektrophilen Charakter des exocyclischen Kohlenstoffatoms bestimmt. Durch Reaktionen von Fulvenen mit Nucleophilen sind substituierte Cyclopentadienylliganden zugänglich. Dieses Reaktionsverhalten beobachtet man auch bei den Fulvenkomplexen der späten Übergangsmetalle. So reagiert

$(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})_2)$ **40** mit nukleophilen Reagenzien, z.B. mit Carbanionen oder Phosphanen, unter Addition an das exocyclische Kohlenstoffatom [117].

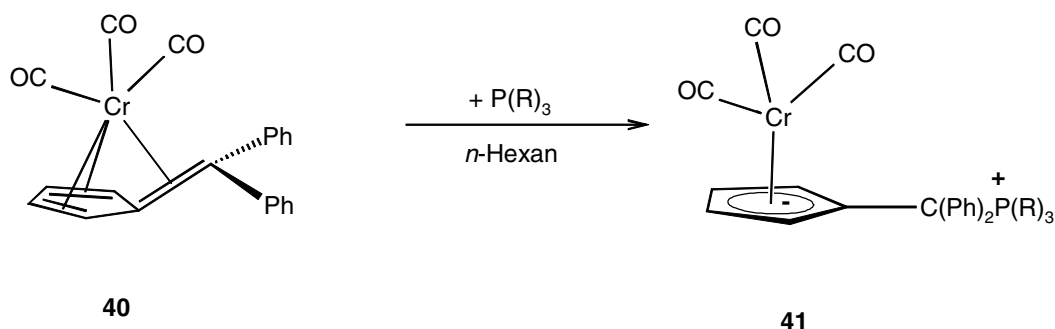


Abb. 2-17 Nucleophile Addition an das exocyclische C-Atom des Fulvenkomplexes des Chroms

Während dieses Reaktionsmuster bei der Komplexierung an späte Übergangsmetalle erhalten bleibt, findet bei den Fulvenkomplexen des Titans und Zirconiums eine Polaritätsumkehr am exocyclischen Kohlenstoff statt. Sie zeichnen sich – wie die nachfolgend gezeigte Auswahl einiger charakteristischer Reaktionen belegt – durch ein nukleophiles Kohlenstoffatom am Fulvenhenkel aus. Charakteristisch für das Reaktionsverhalten der Titanfulvenkomplexe sind die 1,2-Addition von H-aciden Verbindungen sowie die 1,2-Insertion von polaren C-X-Mehrfachbindungen (X = O, N) [115].

Umsetzungen des Titanfulvenkomplexes **37a** mit H-aciden Verbindungen, z. B. Hydrogenchlorid, führen zu einer Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvenliganden unter gleichzeitiger Addition des anionischen Restes an das Metallzentrum (1,2-Addition). Die Reaktion mit Alkoholen führt zu gemischt substituierten Titanocenkomplexen **42**.

Werden Verbindungen mit polaren Mehrfachbindungen eingesetzt, so insertiert die funktionelle Gruppe C-X (X = O, N) in die Bindung des Titans zum exocyclischen Kohlenstoff. In der Regel wird das nukleophile Heteroatom an das elektrophile Metallzentrum und der elektrophile Kohlenstoff des Insertionssubstrates an das nukleophile exocyclische C-Atom gebunden. Insertionsreaktionen mit Ketonen belegen die Seitendifferenzierung im Primärangriff des jeweiligen Substrates (Vorderseiten- und Rückseitenangriff). So werden bei der Umsetzung von **37a** mit Benzophenonderivaten die Diastereomere **44** und **45** gebildet. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Anordnung des exocyclischen Fulvenprotons zum Chloratom bezüglich einer durch die stereogenen Zentren und das O-Atom bestimmten

Ebene. Die Trennung der Diastereomere **44** und **45** gelingt durch selektive Kristallisation, wobei sich **44** als schlecht löslich in *n*-Hexan erweist. Das Verhältnis von **44** und **45** läßt sich durch elektronische und sterische Eigenschaften der verwendeten Ketone steuern [115, 117].

Bei der Insertionsreaktion des Titanfulvenkomplexes **37a** mit Nitrilen entsteht zunächst das Produkt **46** (Imin-Form), welches durch eine 1,3-sigmatrope Umlagerung zu **47** tautomerisiert. Dabei liegt das Imin-Enamin-Gleichgewicht vollständig – im Gegensatz zu den meisten organischen Verbindungen – auf der Enamin-Seite [118].

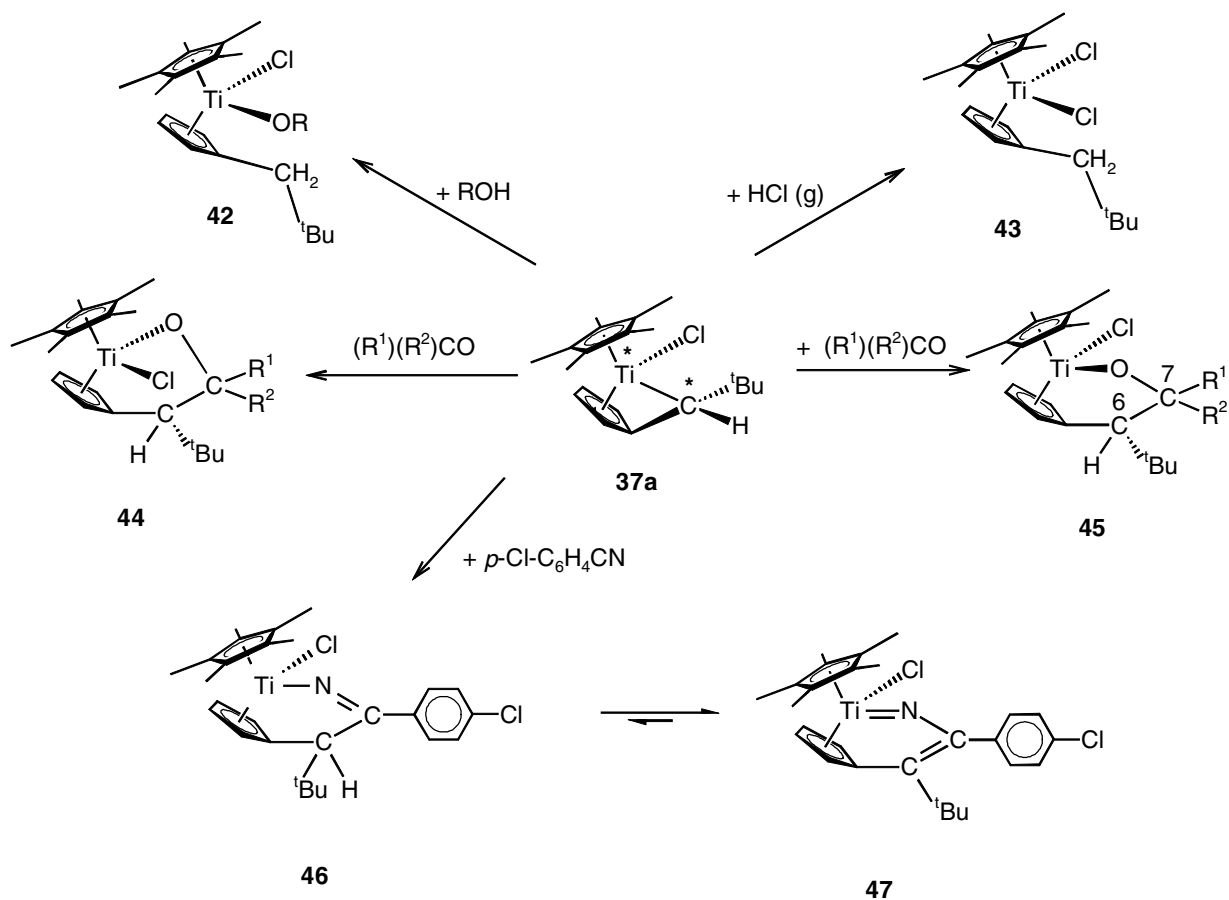


Abb. 2-18 Übersicht ausgewählter Folgereaktionen des Titanfulvenkomplexes **37a**

2.6 Fulven als Brückenligand

Fulvene können als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren fungieren. So beschreibt *Behrens* einen Diruthenium- bzw. Dieisenkomplex **47**, der durch ein Fulven verbrückt ist. Beide Moleküle enthalten eine $M_2(CO)_5$ -Gruppierung ($M=Ru, Fe$), die an eine η^5 -Cyclopentadienyl- und eine η^3 -Allylgruppe des 6,6-Diphenylfulvens gebunden sind. Bei der Ausbildung der Allylgruppe wird der aromatische Charakter eines Phenylringes gestört, da eine Doppelbindung des Phenylringes an der Ausbildung des Allylsystems beteiligt ist [119-123].

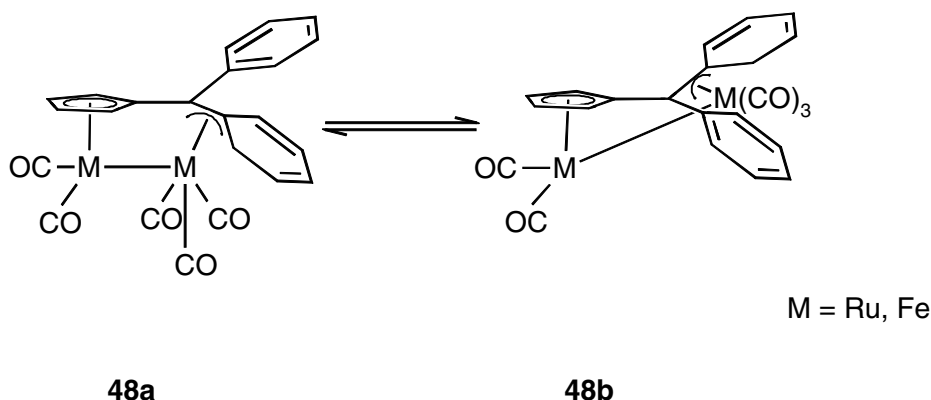


Abb.2-19 Diruthenium- bzw. Dieisenkomplex mit 6,6-Diphenylfulven als verbrückenden Liganden

Für den Dirutheniumkomplex sind Additionsreaktionen mit Lewis-Basen, z.B. Kohlenmonoxid oder tertiären Phosphanen, leicht möglich, da dann der aromatische Charakter des koordinierten Phenylringes wieder hergestellt wird. Im Falle des Dieisenkomplexes erfolgt jedoch bei der Umsetzung mit Lewis-Basen eine Spaltung der Metall-Metall-Bindung unter Bildung von einkernigen Eisenkomplexen.

Ein fulvenverbrückter Titankomplex wurde 1981 durch *Bottomley* beschrieben [124-125]. Bei der Umsetzung von " Cp^*_2Ti " mit Distickstoffoxid konnte der in Abb. 2-20 dargestellte Komplex **49** unter Freisetzung von N_2 und Cp^*H in Toluol bei $0^\circ C$ in einer Ausbeute von 54% erhalten werden. Auch der Distickstoffkomplex $[(Cp^*_2Ti)_2N_2]$ führt mit N_2O zum fulvenverbrückten Komplex **49**.

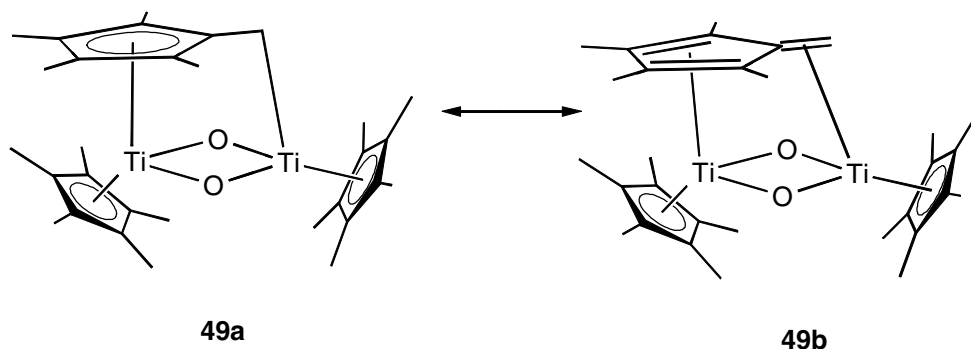


Abb. 2-20 Fulvenverbrückter Titankomplex nach *Bottomley*

Die Verbindung **49** kann durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden. Aufgrund der durch Röntgenstrukturuntersuchung ermittelten Bindungsabstände wird die Grenzstruktur **49a** bevorzugt. In dieser ist der Fulvenligand $\pi\text{-}\eta^5$ an das eine Titanatom, das exocyclische Kohlenstoffatom $\sigma\text{-}\eta^1$ an das andere Titanatom gebunden.

Der Komplex **49** ist inert gegenüber Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die Umsetzung mit Wasser führt zu einem unbestimmten Polymer. Reaktion von **49** mit Chlorwasserstoff führt nicht zu dem gewünschten Addukt $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\mu\text{-O})_2\text{Ti}(\text{Cp}^*)\text{Cl}$, stattdessen können lediglich die Verbindungen $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ und Cp^*TiCl_3 isoliert werden.

Neben den beschriebenen neutralen Komplexen gibt es auch einen kationischen fulvenverbrückten Diiridiumkomplex **50**. Auch hier ist das Fulven, wie bereits am Titankomplex beschrieben, $\pi\text{-}\eta^5:\sigma\text{-}\eta^1$ an beide Metallzentren koordiniert [126].

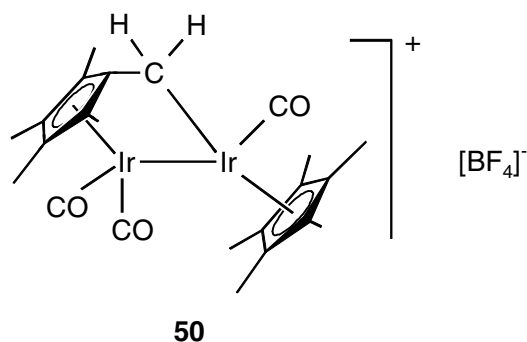


Abb. 2-21 Kationischer Diiridiumkomplex **50**

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung von Bisfulventitankomplexen

Der bereits 1985 von *Green* dargestellte Bisfulvenkomplex des Titans **39** [116] konnte durch die im Arbeitskreis von *Beckhaus* entwickelte Syntheseroute leicht zugänglich gemacht werden. *Heinrichs* konnte zeigen, daß sich durch Umsetzung von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit zwei Äquivalenten Magnesium und zwei Äquivalenten 6,6-Diphenylfulven in THF der Bisfulventitankomplex **39** in einer Ausbeute von 67% darstellen läßt [33].

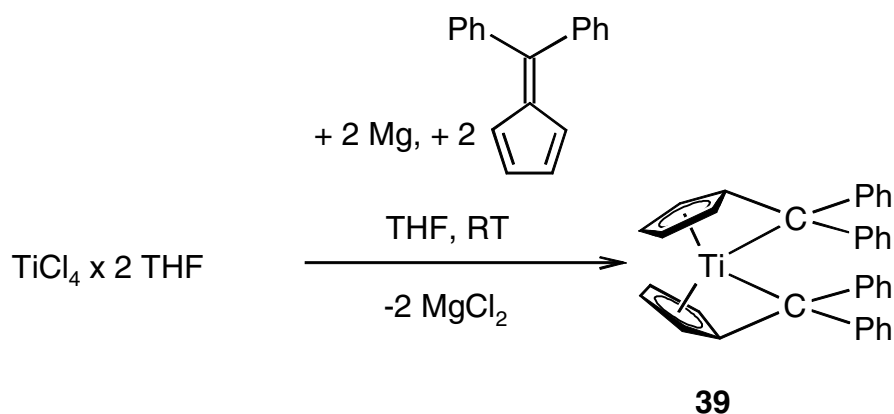


Abb. 3-1 Synthese des Bisfulventitankomplexes **39** unter reduktiven Bedingungen in THF

Die erste Aufgabe dieser Arbeit bestand darin neue Bisfulventitankomplexe, ausgehend von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, durch die reduktive Komplexierung von Fulvenen zu synthetisieren. Hierzu wurden zunächst die Edukte 6,6-Di-*p*-tolylfulven und 6,6-Di-(*p*-fluorphenyl)fulven dargestellt.

Da in dieser Arbeit ausschließlich Pentafulvene verwendet werden, bezeichnet im folgenden der Begriff "Fulven" nur die Substanzklasse der Pentafulvene.

Umsetzung von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1:2:2 in THF führt nach kurzer Zeit zu einem Farbwechsel von rot nach grün. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 8 h wird die erhaltene Lösung bis zur Trockne eingeeengt und der dunkelgrüne Rückstand mit *n*-Hexan in der Siedehitze extrahiert. Nach Destillation der *n*-Hexanlösung und Trocknung im Hochvakuum erhält man den grünen

Bisfulventitankomplex **51** in einer Ausbeute von 74%. Die Verbindung zersetzt sich an der Luft nur langsam. Die Löslichkeit in Toluol ist sehr gut, während chlorierte Lösungsmittel mit **51** Reaktionen eingehen.

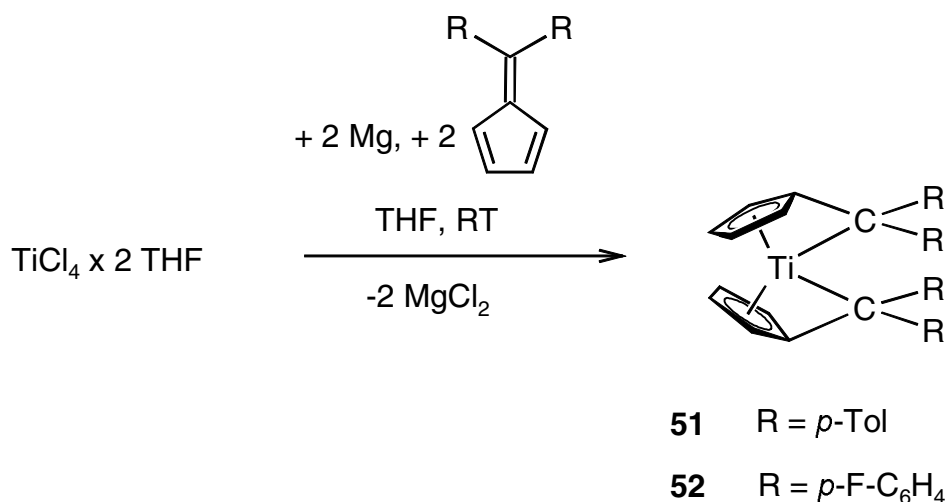


Abb. 3-2 Synthese der Bisfulventitankomplexe **51** und **52**

In einer analogen Reaktion mit 6,6-Di(*p*-fluorphenyl)fulven konnte der dunkelgrüne Komplex **52** in einer Ausbeute von 61% synthetisiert werden. Dieser zeigt ebenfalls eine sehr gute Löslichkeit in Toluol, im Gegensatz zur Verbindung **51** jedoch eine schlechtere Löslichkeit in *n*-Hexan.

Im folgenden werden die Verbindungen **51** und **52** gemeinsam beschrieben und anschließend mit dem bereits von *Green* synthetisierten Komplex **39** verglichen.

Im ¹H-NMR der Verbindung **51** findet man zwei Singuletts bei $\delta = 2.08$ und 2.09 ppm für die 12 Protonen der vier Methylgruppen der *p*-Tolylreste. Für die Protonen am Fulvenring findet man vier Multipletts bei $\delta = 4.20$, 4.96 , 5.88 und 6.51 ppm. Zudem zeigt das H,H-COSY-Experiment eine Kopplung zwischen allen Fulven-Ringprotonen. Dies ist typisch für die bisher bekannten Fulvenkomplexe des Titans (vgl. Abb. 3-3).

Ein analoges Spektrum zeigt die Verbindung **52**. Im ¹⁹F-NMR erscheinen für die vier Fluoratome zwei Signale bei $\delta = -116.2$ bzw. -117.8 ppm. Die Fulven-Ringprotonen findet man im ¹H-NMR bei $\delta = 4.16$, 4.76 , 5.60 und 6.27 ppm (vgl. Abb. 3-4).

Für die Ringprotonen des Phenylringes findet man in Verbindung **51** vier Dubletts bei $\delta = 6.52, 6.62, 6.87$ und 7.31 ppm, in **52** bei $\delta = 6.29, 6.47, 6.67$ und 7.02 ppm. Die Tatsache, daß für die 8 Fulven-Ringprotonen vier Signale auftreten, läßt auf zwei gleiche Fulvenliganden schließen. Daß man für die 12 Methylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ von **51** bzw. für die 4 F-Atome im $^{19}\text{F-NMR}$ von **52** zwei Signale findet, deutet hingegen auf zwei unterschiedliche Aromaten an jedem exocyclischen C-Atom des koordinierten Fulvenliganden hin.

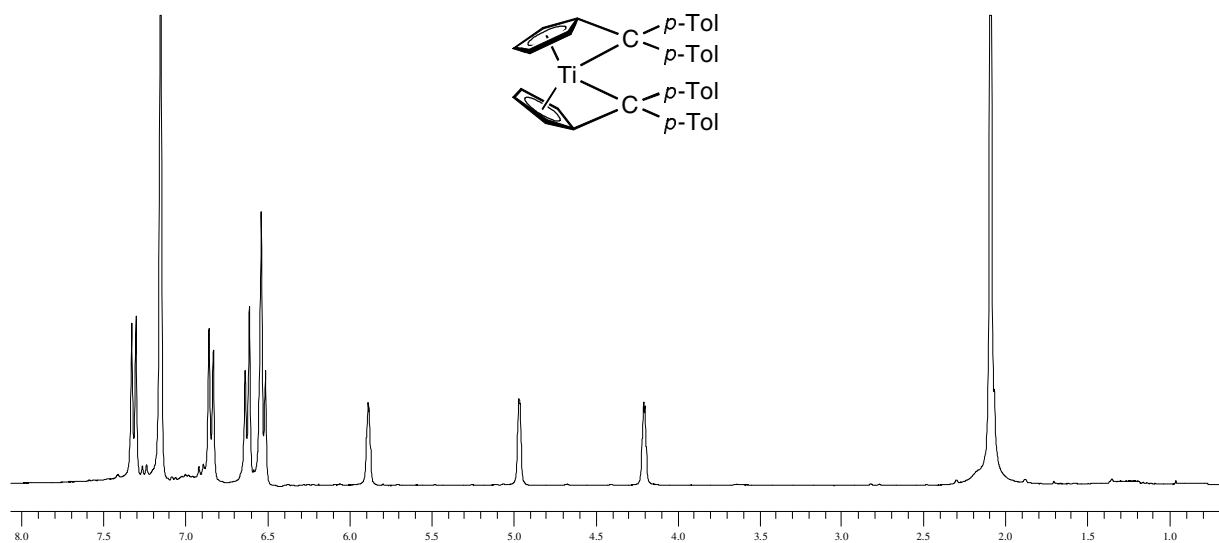


Abb. 3-3 $^1\text{H-NMR}$ des Bisfulventitankomplexes **51** in C_6D_6

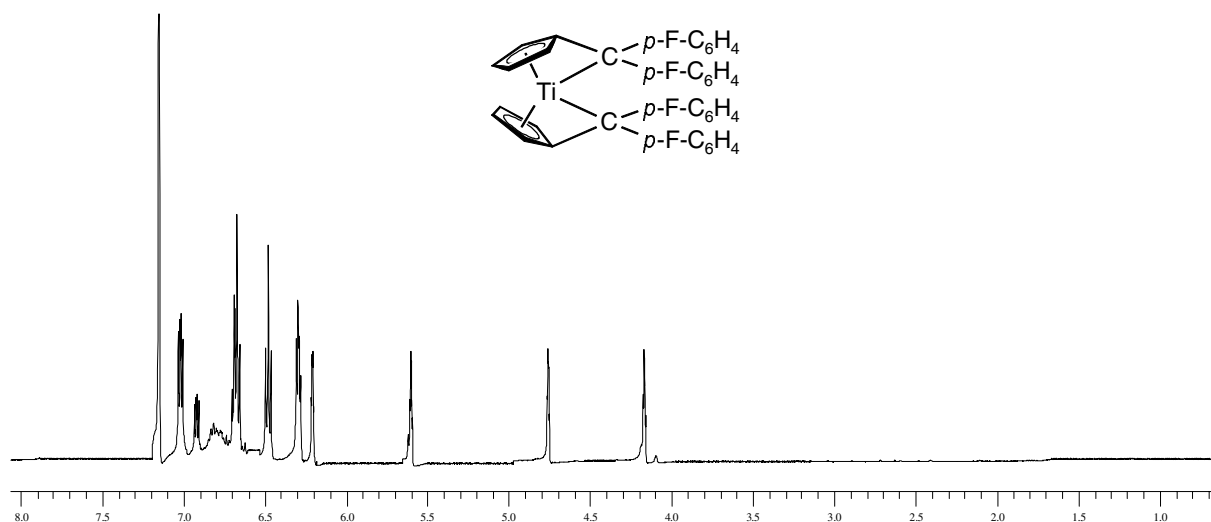


Abb. 3-4 $^1\text{H-NMR}$ des Bisfulventitankomplexes **52** in C_6D_6

Die Komplexierung des Fulvens führt zu einer Hochfeldverschiebung der Signale im ^{13}C -NMR gegenüber der freien Form. Dieses wirkt sich am deutlichsten auf das exocyclische Kohlenstoffatom aus. Im freien Fulven liegt das Signal des sp^2 -hybridisierten exocyclischen C-Atoms bei etwa 150 ppm. Das ^{13}C -NMR von **51** zeigt jedoch für das exocyclische C-Atom eine chemische Verschiebung von $\delta = 111.95$ ppm bzw. für **52** $\delta = 115.10$ ppm. Eine solch starke Hochfeldverschiebung legt nahe, daß das Fulven durch η^6 -Koordination an das Titan gebunden ist. Die in Tabelle 3-1 aufgeführten Daten zeigen einen Vergleich ausgewählter chemischer Verschiebungen der neu synthetisierten Verbindungen **51** und **52** mit dem bereits von Green mit 6,6-Diphenylfulven dargestellten Bisfulventitankomplex **39** [116].

Tab. 3-1: Ausgewählte Daten der Bisfulventitankomplexe **39**, **51** und **52**

Verbindung	R =	Ausbeute [%]	$^1\text{H-NMR}^a$	$^{13}\text{C-NMR}^a$	$^{13}\text{C-NMR}^a$
			$\text{C}_4\text{H}_4\text{C}=\text{C}(\text{R})_2$ [ppm]	$\text{C}_4\text{H}_4\text{C}=\underline{\text{C}}(\text{R})_2$ [ppm]	$\text{C}_4\text{H}_4\underline{\text{C}}=\text{C}(\text{R})_2$ [ppm]
39	Ph	67	4.07, 4.87 5.75, 6.44	112.44	132.10
51	<i>p</i> -Tol	74	4.20, 4.96 5.88, 6.51	111.95	132.63
52	<i>p</i> -F-Ph	61	4.16, 4.76 5.60, 6.27	115.10	137.44

a: gemessen in C_6D_6 bei 303 K

Die Verbindungen **51** und **52** wurden zur weiteren Charakterisierung massenspektrometrisch untersucht. Im Massenspektrum (EI, 70eV) ist der Molekülpeak von **51** $m/z = 564$ mit einer relativen Intensität von 5% detektierbar. Die Fragmentierung verläuft über die Abspaltung einer Tolygruppe $[\text{M}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)]^+$ (10%), das Fragmentation mit der größten relativen Intensität ist das freie Fulven $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}]^+$ (100%).

Für Verbindung **52** findet man den Molekülpeak (EI, 70 eV) bei $m/z = 580$ mit einer relativen Intensität von 1% und dieser stimmt mit dem theoretisch berechneten Isotopenverteilungsmuster (Software: *Isopro*, Version 3.0) überein. Auch hier beobachtet man die Abspaltung einer *p*-Fluorphenylgruppe $[\text{M}^+(\text{C}_6\text{H}_4\text{-F})]^+$ (10%) und eines der beiden Fulvenliganden $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{-F})_2)]^+$ (20%). Mit der größten Intensität tritt wieder das freie Fulven auf $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_2]^+$ (100%).

Struktur- und Bindungsverhältnisse in Bisfulventitankomplexen

Wie bereits schon in Abb. 2-12 gezeigt wurde, kann der Fulvenligand als zwei-, vier- und sechs-Elektronendonator fungieren, in den niedervalenten Komplexen der frühen Übergangsmetalle wirken die Fulvene zumeist als sechs-Elektronendonatoren. Zahlreiche Fulvenkomplexe des Titans und Zirconiums konnten durch *Stroot* aus unserem Arbeitskreis strukturell bestimmt und charakterisiert werden [34].

Das koordinierte Fulven kann allgemein als neutraler, olefinischer (**A**) oder dianionischer Ligand (**B**, **C**, Ti^{IV} -Komplex) aufgefaßt werden. Der wesentliche Unterschied ist zum einen die formale Oxidationsstufe des Metalls – +II in **A** und +IV in **C** – zum anderen der Hybridisierungszustand des exocyclischen C-Atoms – sp^2 in **A** und sp^3 in **C** (siehe Abb. 3-5). Die dianionische Koordinationsform resultiert aus einer stärkeren Metall-Fulven-Rückbindung.

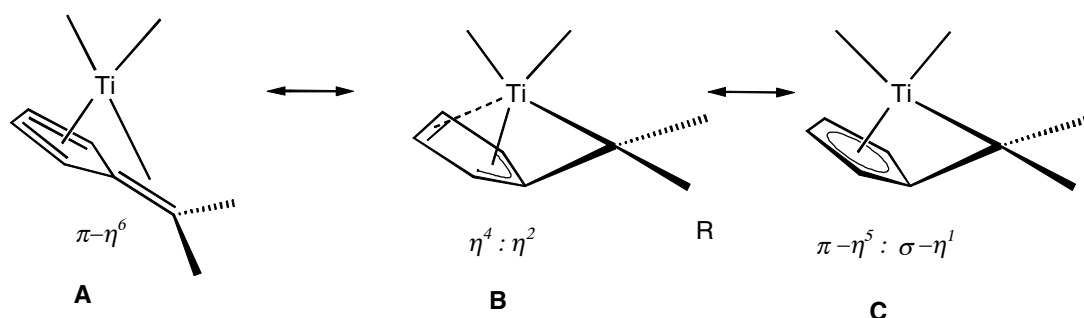


Abb. 3-5 Koordinationsformen des Fulvenliganden am Titan

Wendet man diese Modellvorstellung auf die Bisfulventitankomplexe **51** und **52** an, so liegt das Titan entweder in der Oxidationsstufe Null (neutraler, olefinischer Ligand) bzw. +IV (dianionischer Ligand) vor.

Die Grenzstrukturen lassen sich neben den spektroskopischen Daten aus ^1H - und ^{13}C -NMR auch mittels Bindungslängen und -winkeln aus der Röntgenstrukturanalyse diskutieren. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind der Ti-C6-Abstand, der C1-C6-Abstand und der Abknickwinkel Θ , der die Auslenkung der C1-C6-Bindung aus der Ebene des Cyclopentadienylringes angibt. Weiteres Merkmal ist die Verschiebung der Ringnormalen aus dem Schwerpunkt Ct des Cyclopentadienylringes in Richtung C1.

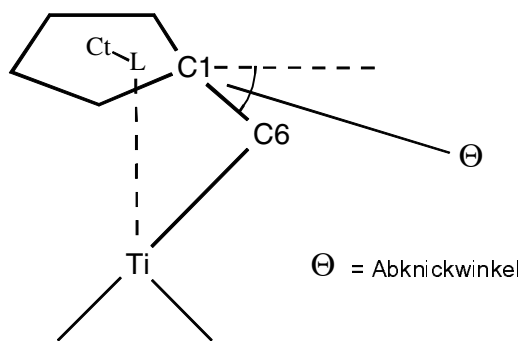
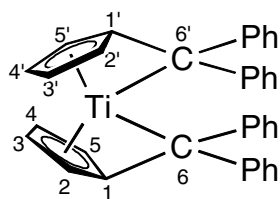


Abb. 3-6 Charakteristische Größen eines koordinierten Fulvenliganden mit Abknickwinkel Θ

Green hat den Bisfulventitankomplex **39** auch strukturell charakterisiert. Von den Verbindungen **51** und **52** konnten zwar keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, wegen der sehr hohen Ähnlichkeit sollen jedoch die charakteristischen Strukturmerkmale der Verbindung **39** aufgeführt werden [116].

Tab. 3-2: Ausgewählte Bindungslängen in Å der Verbindung **39** mit Abknickwinkel Θ [116]



Ti-C1	2.121(8)	Ti-C1'	2.124(8)
Ti-C2	2.249(8)	Ti-C2'	2.235(9)
Ti-C3	2.399(9)	Ti-C3'	2.371(9)
Ti-C4	2.392(9)	Ti-C4'	2.400(9)
Ti-C5	2.256(9)	Ti-C5'	2.264(9)
Ti-C6	2.347(8)	Ti-C6'	2.348(9)
C1-C6	1.446(11)	C1'-C6'	1.458(11)
C1-C2	1.455(11)	C1'-C2'	
C2-C3	1.377(11)	C2'-C3'	
C3-C4	1.382(12)	C3'-C4'	
C4-C5	1.400(12)	C4'-C5'	
C1-C5	1.441(11)	C5'-C6'	
Θ	36	Θ	37

Die Abstände des Ti-Atoms zu den exocyclischen C-Atomen der Fulvenliganden im Bisfulventitankomplex **39** liegen bei 2.347 Å bzw. 2.348 Å und stehen im Einklang mit den Werten anderer Fulvenkomplexe des Titans.

Der Abstand des Ti-Atom und dem exocyclischen C-Atom in Verbindung **37a** beträgt 2.335 Å (vgl. Abb. 2-15) [34], beim Fulvenkomplex **34** findet man hingegen einen deutlich kürzeren Abstand von 2.281 Å [113, 114]. Dieses deutet eine schwächere Koordination des Fulvenliganden in **37a** gegenüber **34** an [vgl. Abb. 2-14]. Diese kann sowohl durch den sterischen Effekt der *tert*-Butylgruppe als auch auf die Oxidationsstufe des Titans – formal +IV/+II in **37a** versus +III/+I in **34** – zurückgeführt werden.

Beim Vergleich der C-C-Bindungslängen in **39** ist zu erkennen, daß die größte Veränderung bei der C1-C6-Bindung zu beobachten ist. Im Komplex **39** sind diese Abstände mit 1.446 Å bzw. 1.458 Å um ca. 0.1 Å gegenüber dem freien Liganden verlängert. Die Abwinklung der exocyclischen C-C-Bindung aus der Ebene des Cyclopentadienylringes in Richtung Metallzentrum (Winkel Θ) beträgt 36° bzw. 37°. Im Vergleich zu klassischen $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ti}$ -Derivaten ist die Normale vom Metallzentrum auf die Ebene des Cyclopentadienylringes um 0.28 Å bzw. 0.29 Å aus dem Schwerpunkt Ct der Ringatome in Richtung C1 verschoben. Demzufolge sind auch die Abstände Ti-C3 und Ti-C4 länger als die übrigen Ti-C-Abstände zum Fulvenliganden. *Green* beschreibt den Bisfulvenkomplex **39** durch die in Abb. 3-5 gezeigte $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordination (C). Ein Indiz für eine trimethylmethan-artige $\eta^4\text{:}\eta^2$ -Koordination sind die signifikant größeren Bindungsabstände C1-C2 und C1-C5. Dieses spricht gegen eine reine $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordination.

3.2 Reaktionsverhalten von Bisfulventitankomplexen

Wie bereits in Abschnitt 2.4 gezeigt wurde, gelang es *Green* erstmals den Bisfulventitankomplex **39** zu synthetisieren. *Green* beschreibt lediglich die reversible Reaktion mit Kohlenmonoxid, die mit einem Farbwechsel von grün nach rot verbunden ist, und postuliert das Additionsprodukt **53** [116].

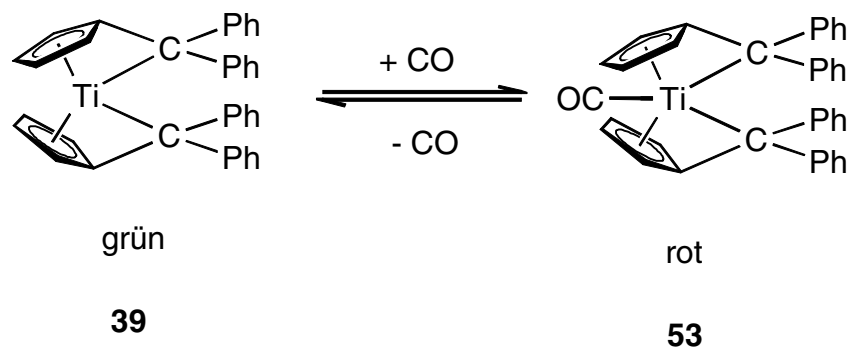


Abb. 3-7 Reversible Reaktion des Bisfulventitankomplexes **39** mit Kohlenmonoxid nach *Green*

Über das weitere Reaktionsverhalten von Bisfulventitankomplexen ist bislang noch nichts bekannt. Wie bereits in Abschnitt 2.5 gezeigt, zeichnen sich die bekannten Fulvenkomplexe der 4. Nebengruppe durch die Nukleophilie des exocyclischen Kohlenstoffatoms am koordinierten Fulvenliganden aus.

Charakteristische Reaktionen sind neben der Addition von H-aciden Verbindungen die Insertionsreaktion, z.B. von Ketonen und Aldehyden (vgl. Abb. 2-18). So führen 1,2-Additionsreaktionen zur Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffatoms unter gleichzeitiger Addition des anionischen Restes an das Metallzentrum [34, 115].

1,2-Insertionsreaktionen findet man bei der Reaktion der Fulvenkomplexe mit polaren C-X-Mehrfachbindungen (X=O, N). Dabei inseriert die funktionelle Gruppe C-X in die Bindung des Titans mit dem exocyclischen C-Atom; das nukleophile Heteroatom wird an das elektrophile Metallzentrum gebunden, der elektrophile Kohlenstoff des Insertionssubstrates an das nukleophile C-Atom des Fulvenliganden [33, 34, 115, 117, 118].

Entsprechende Reaktionen von Bisfulventitankomplexen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

3.2.1 Umsetzungen mit H-aciden Verbindungen

Bei der Umsetzung der Fulvenkomplexe mit H-aciden Verbindungen wie Hydrogenchlorid oder Alkoholen findet eine Übertragung des Protons auf das exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenliganden statt. Der anionische Rest der angreifenden Spezies addiert an das elektrophile Metallzentrum (vgl. Abb. 3-8).

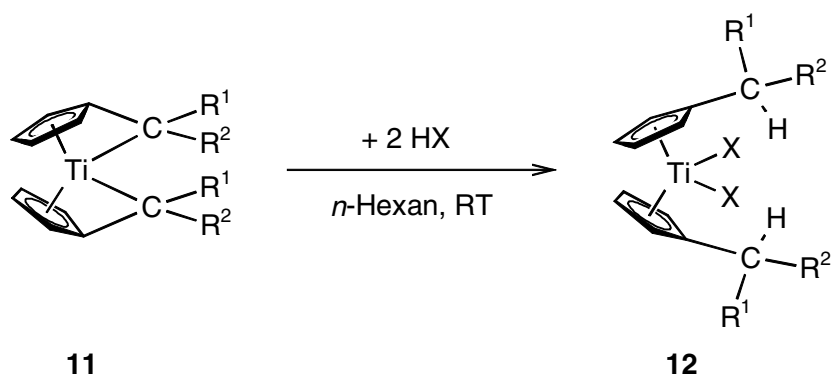


Abb. 3-8 Reaktion von Bisfulventitankomplexen **9** mit H-aciden Verbindungen H-X

Im folgenden wird die Umsetzung des Bisfulventitankomplexes **51** mit Hydrogenchlorid, *p*-*tert*-Butylphenol und Biphenyl-2,2-diol beschrieben. Alle dargestellten Verbindungen wurden mittels ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das Titanocendichlorid **54** wurde zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht.

3.2.1.1 Umsetzung mit Hydrogenchlorid

Leitet man in eine Lösung von **51** in *n*-Hexan gasförmiges Hydrogenchlorid im schwachen Stickstoffgegenstrom ein, so ist ein sofortiger Farbwechsel von grün nach rot zu beobachten. Nach beendeter Einleitung wird die Lösung noch 5 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eingengt. Das Titanocendichlorid **54** kann in Form dunkelroter, nadelförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 88% isoliert werden.

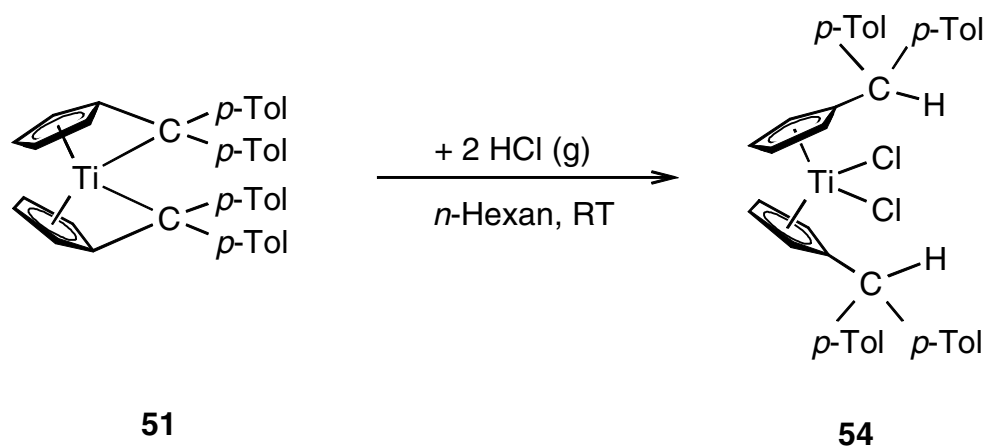
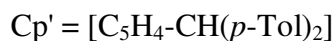


Abb. 3-9 Umsetzung von **51** mit Hydrogenchlorid

Zur Übersichtlichkeit der anschließenden Diskussion wird der substituierte Cyclopentadienylligand $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(p\text{-Tol})_2$ im folgenden durch das Symbol Cp' ersetzt.



Im Gegensatz zum Bisfulventitankomplex **51** findet man im $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **54** für die 12 Methylprotonen der vier p -Tolylreste nur ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.07$ ppm. Für die insgesamt 8 Ringprotonen an den beiden Cyclopentadienylliganden Cp' findet man zwei Signale bei $\delta = 5.65$ und 6.01 ppm, das Signal für das Wasserstoffatom am exocyclischen C-Atom liegt bei $\delta = 5.98$ ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ findet man für das exocyclische C-Atom das Signal bei $\delta = 51.98$ ppm gegenüber 111.95 ppm beim koordinierten Fulven im Bisfulventitankomplex **51**. Die chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ liegen im für Titanocendichloride erwarteten Bereich und weisen keinerlei Besonderheiten auf.

Im Massenspektrum (EI, 70eV) von **54** ist der Molekülpeak $m/z = 636$ $[\text{M-H}]^+$ mit einer relativen Intensität von 1% nachweisbar. Das Isotopenverteilungsmuster stimmt mit dem theoretisch berechneten überein (Software: *Isopro*, Version 3.0). Die Fragmentierung von Titanocendichloriden verläuft bevorzugt über die Eliminierung von Hydrogenchlorid. Diese charakteristische Fragmentierung findet man bei $m/z = 601$ $[\text{M-HCl}]^+$ (40%) und $m/z = 565$ $[\text{M-2 HCl}]^+$ (5%). Als weitere Masse für **54** findet man bei $m/z = 377$ die Abspaltung eines Cp' -Liganden $[\text{M-C}_{20}\text{H}_{19}]^+$ (100%). Desweiteren werden die Fragmentionen bei $m/z = 342$ $[\text{M-C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}]^+$ (80%) und die des Fulvens bei $m/z = 259$ $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}]^+$ (20%) gefunden.

Nach Umkristallisation in Diethylether konnte die Molekülstruktur von **54** durch Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3-3 aufgeführt.

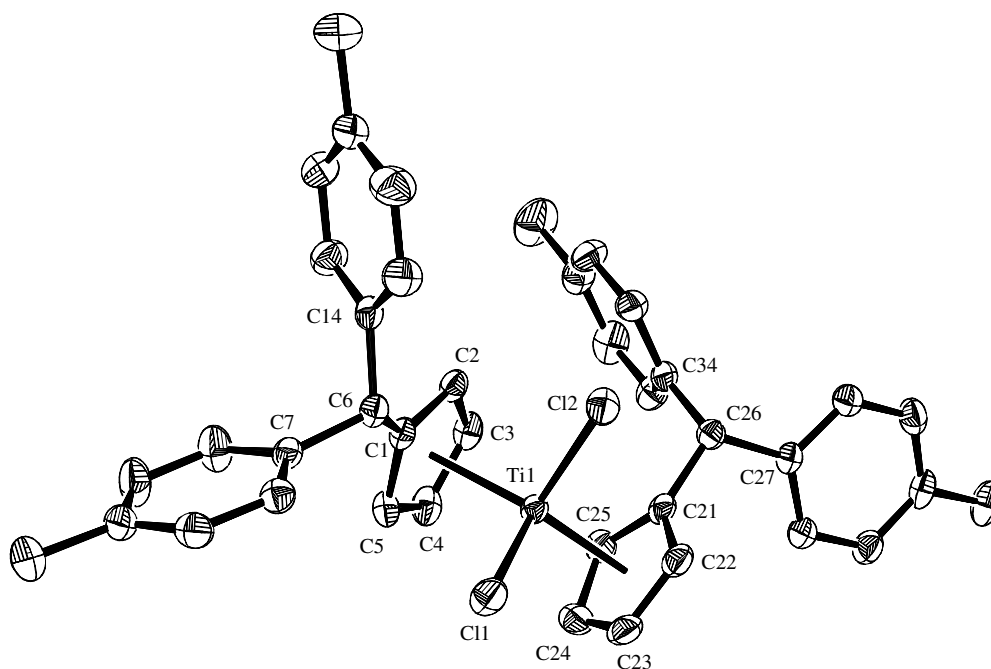


Abb. 3-10 Molekülstruktur des Titanocendichlorids **54** (ohne H-Atome)

Tab. 3-3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **54**

	Bindungslänge[Å]		Bindungswinkel[°]	
Ti-Cl(1)	2.3506(5)	Cl(1)-Ti-Cl(2)	95.323(19)	
Ti-Cl(2)	2.3397(5)	Ct1-Ti-Ct2	132.66	
Ti-Ct1	2.070			
Ti-Ct2	2.070			
C(1)-C(6)	1.507(2)			
C(6)-C(7)	1.522(2)			
C(6)-C(14)	1.520(2)			
C(21)-C(26)	1.510(2)			
C(26)-C(27)	1.525(2)			
C(26)-C(34)	1.522(2)			

Ct1 = Schwerpunkt (C(1), C(2), C(3), C(4), C(5))

Ct2 = Schwerpunkt (C(21), C(22), C(23), C(24), C(25))

Die beiden Cyclopentadienylliganden in **54** sind leicht gegeneinander verdreht und nehmen die für Titanocendichloride typische gestaffelte Konformation ein.

Die Atome C(6) bzw. C(26) zeigen zu den benachbarten C-Atomen mit 1.507 bis 1.522 Å den typischen C-C-Einfachbindungsabstand.

Ein Vergleich mit den Titanocendichloriden Cp₂TiCl₂ [127] und Cp*₂TiCl₂ [128] zeigt, daß sterische Faktoren die Geometrie beeinflussen. In Tabelle 3-4 ist eine Übersicht der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel von Cp₂TiCl₂ und Cp*₂TiCl₂ im Vergleich zu **54** aufgelistet.

So zeigt der Pentamethylcyclopentadienylligand in Cp*₂TiCl₂ einen Ct1-Ti-Ct2-Winkel von 137.40°, beim Cp₂TiCl₂ findet man einen deutlich kleineren Winkel von 130.90°.

Im Titanocendichlorid **54** beträgt dieser Winkel 132.66°, damit zeigt es eine große Annäherung an das Cp₂TiCl₂. Dieses erklärt sich dadurch, daß der Cyclopentadienylligand nur durch eine CH(*p*-Tol)₂-Gruppierung substituiert ist.

Die Ti-Cl-Abstände in **54** zeigen mit 2.3506(5) Å bzw. 2.3397(5) Å keinerlei Besonderheiten, lediglich der Cl(1)-Ti-Cl(2)-Winkel ist mit 95.323(19)° größer als in den beiden Titanocendichloriden Cp₂TiCl₂ und Cp*₂TiCl₂.

Tab. 3-4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich von Cp₂TiCl₂, **54** und Cp*₂TiCl₂

	Cp ₂ TiCl ₂	54	Cp* ₂ TiCl ₂
Ti-Cl(1)	2.364	2.3506(2)	2.349
Ti-Cl(2)	2.364	2.3397(2)	2.349
Ti-Ct1	2.060	2.070	2.128
Ti-Ct2	2.056	2.070	2.128
Ct1-Ti-Ct2	130.90	132.66	137.40
Cl(1)-Ti-Cl(2)	94.40	95.323(19)	92.90

Ct1 = Schwerpunkt (C(1), C(2), C(3), C(4), C(5))

Ct2 = Schwerpunkt (C(21), C(22), C(23), C(24), C(25))

Die Umsetzung von Bisfulventitankomplexen mit Hydrogenchlorid eröffnet einen neuen und einfachen Zugang zu Titanocendichloriden mit einfach substituierten Cyclopentadienylliganden.

3.2.1.2 Umsetzung mit *p*-*tert*-Butylphenol

Setzt man den Bisfulventitankomplex **51** mit zwei Äquivalenten *p*-*tert*-Butylphenol in *n*-Hexan als Lösungsmittel um, so führt auch dieses zu einem schnellen Farbwechsel von grün nach rot. Die Zugabe des *p*-*tert*-Butylphenols erfolgt durch das Zutropfen einer *n*-Hexanlösung. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wird die Reaktionslösung eingeeengt und auf -20°C abgekühlt. Die Verbindung **55** lässt sich in Form eines feinen roten Feststoffes isolieren.

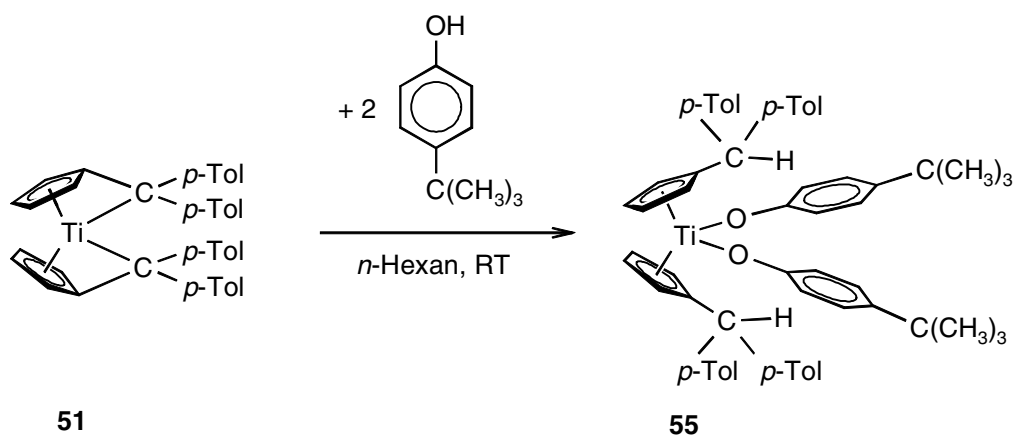


Abb. 3-11 Reaktion des Bisfulventitankomplexes **51** mit *p*-*tert*-Butylphenol im Verhältnis 1:2

Die ermittelten ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für die Verbindung **55** liegen im erwarteten Bereich und zeigen große Ähnlichkeit zum Titanocendichlorid **54**. Die 12 Methylprotonen der vier *p*-Tolylreste geben ebenfalls ein Singulett bei $\delta = 2.07$ ppm, für die 18 Methylprotonen der beiden *tert*-Butylgruppen findet man ein Singulett bei $\delta = 1.27$ ppm.

Charakteristische Merkmale sind neben den beiden Signalen für die Ringprotonen der beiden Cyclopentadienylringe Cp' (Cp' = $[\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\textit{p-Tol})_2]$) bei $\delta = 5.66$ und 5.84 ppm auch das Signal des Wasserstoffatoms am exocyclischen C-Atom bei $\delta = 5.79$ ppm. Diese drei Signale zeigen das gleiche Muster wie beim Titanocendichlorid **54**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man für das exocyclische C-Atom ein Signal bei $\delta = 51.64$ ppm.

Das Signal des Molekülkations der Verbindung **55** ist im Massenspektrum (EI, 70 eV) nur mit einer geringen Intensität von 1 % bei $m/z = 864$ $[\text{M-H}]^+$ detektierbar. Die Abspaltung der Phenoxygruppen wird bei $m/z = 715$ $[\text{M-C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}]^+$ (40%) und $m/z = 566$ $[\text{M-2 C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}]^+$ (10%) beobachtet, desweiteren die Abspaltung des Cp'-Liganden bei $m/z = 606$ $[\text{M-C}_{20}\text{H}_{19}]^+$

(100%). Neben dem $[\text{FvH}]^+$ -Ion bei $m/z = 259$ (70%) sind dessen Fragmentionen bei $m/z = 243$ $[\text{FvH}-\text{CH}_3]^+$ (40%) und $m/z = 229$ $[\text{FvH}-2\text{CH}_3]^+$ (10%) zu finden.

Im IR-Spektrum wird eine mittelstarke Absorptionsbande bei $\nu = 1259\text{ cm}^{-1}$, die der C-O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, detektiert.

3.2.1.3 Umsetzung mit Biphenyl-2,2-diol

Setzt man in einer analogen Reaktionsführung den Bisfulventitankomplex **51** mit Biphenyl-2,2-diol im Verhältnis 1:1 um, so beobachtet man den bereits zuvor beschriebenen Farbumschlag von grün nach rot. Das Additionsprodukt **56** lässt sich als roter, feinkristalliner Feststoff isolieren (s. Abb. 3-12).

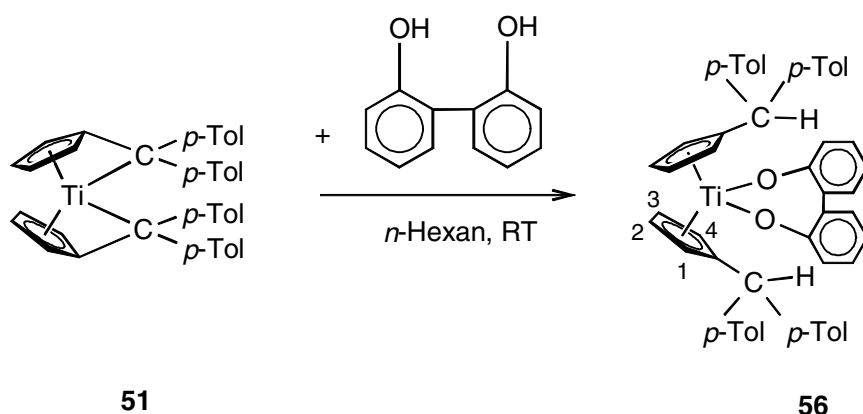


Abb. 3-12 Reaktion des Bisfulventitankomplexes **51** mit Biphenyl-2,2-diol im Verhältnis 1:1

Während das $^1\text{H-NMR}$ von **54** und **55** bei 303 K das bekannte Muster der Ringprotonen und des Wasserstoffatoms am exocyclischen C-Atom zeigt, weist das Spektrum von **56** für die Ringprotonen in Tol- d_8 ein breites Signal aus. Erst oberhalb von 313 K sind für die Protonen am Cyclopentadienylring Cp' ($\text{Cp}' = [\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}(\text{p-Tol})_2]$) zwei Signale erkennbar.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Tol- d_8 deutet auf einen schnellen Positionswechsel der Ringprotonen in Lösung bezüglich der NMR-Zeitskala hin, der durch die Rotation um die Ti-Ct-Achse hervorgerufen wird (vgl. Abb. 3-13).

Rotiert der Cyclopentadienylligand Cp' frei um die Ti-Ct-Achse, so sind H1 und H4 sowie H2 und H3 chemisch äquivalent und erzeugen jeweils ein Signal. Diese beiden Signale fallen bei 5.58 ppm ($T = 313\text{ K}$) zusammen. Bei tiefen Temperaturen wird diese Rotation "eingefroren"

und unterhalb von 243 K weist das Spektrum vier diskrete Multipletts für die Ringprotonen auf ($\delta_{\text{H}} = 4.76, 5.46, 5.63, 6.29$ ppm). Für das Proton am exocyclischen C-Atom findet man hingegen stets ein Singulett bei $\delta = 5.17$ ppm.

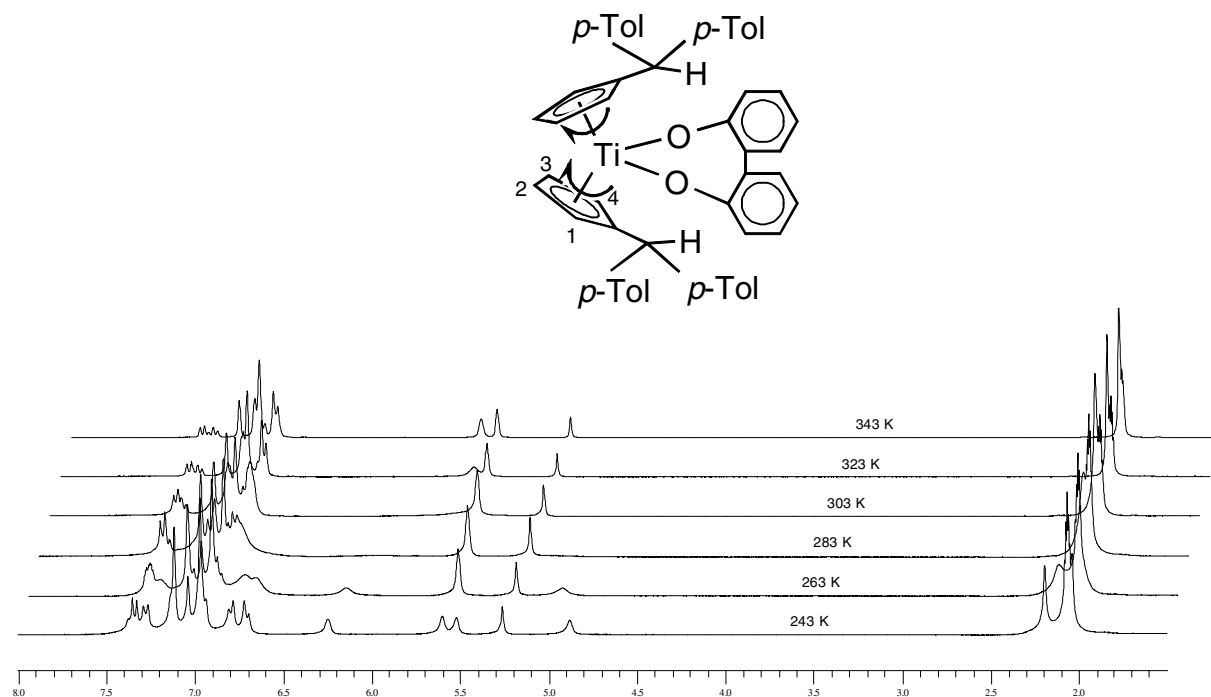


Abb. 3-13 ¹H-NMR von **56** in Tol-d₈ bei verschiedenen Temperaturen

Auch das ¹H-NMR in CDCl₃ zeigt diesen schnellen Positionswechsel der Ringprotonen in der NMR-Zeitskala (vgl. Abb. 3-14). Oberhalb von 283 K findet man ein breites Signal, wird die Probe auf 303 K erwärmt, so erkennt man wiederum zwei Signale für die Ringprotonen. Kühlt man hingegen auf 253 K ab, so lassen sich vier Multipletts bei $\delta = 5.31, 5.46, 6.03$ und 6.30 ppm finden. Auch werden bei der freien Drehbarkeit um die Ti-Ct-Achse die Methylgruppen der *p*-Tolylreste chemisch äquivalent. Diese erzeugen bei hohen Temperaturen ein gemittelttes Signal bei $\delta = 2.36$ ppm, welches sich unterhalb von 263 K aufzuspalten beginnt. Bei 253 K sind deutlich zwei Singulettts bei $\delta = 2.30$ und 2.44 ppm zu erkennen.

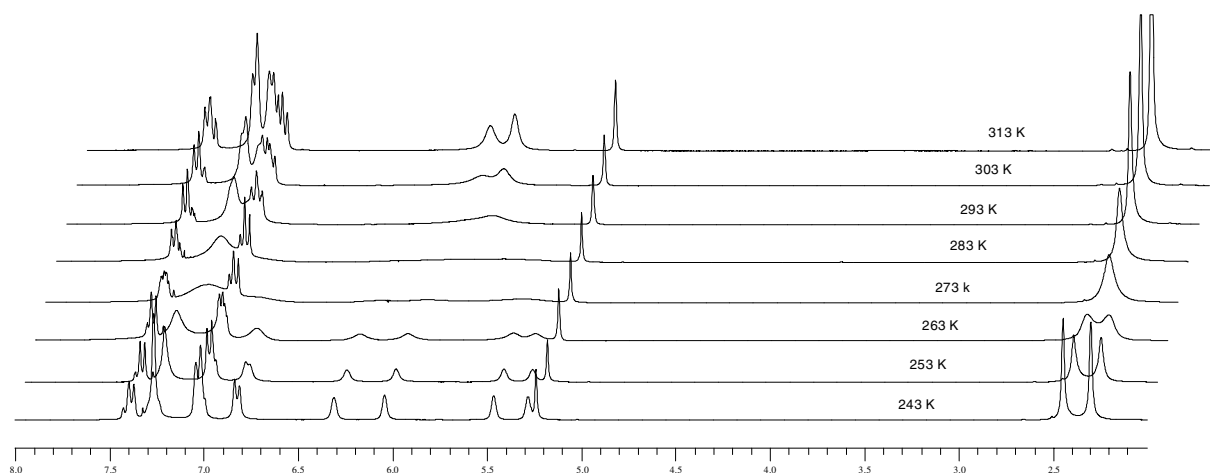


Abb. 3-14 $^1\text{H-NMR}$ von **56** in CDCl_3 bei verschiedenen Temperaturen

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) findet man den Molekülpeak von **56** bei $m/z = 750$ $[\text{M}]^+$ in einer Intensität von 10%. Als weiteres Fragment läßt sich die Abspaltung des Cyclopentadienylliganden Cp' bei $m/z = 491$ $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{19}]^+$ (100 %) detektieren.

Das IR-Spektrum zeigt eine starke Absorptionsbande bei $\nu = 1270$ cm^{-1} , die der C-O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

Tabelle 3-5 zeigt eine Übersicht ausgewählter chemischer Verschiebungen des Bisfulventitankomplexes **51** im Vergleich zu den Additionsprodukten **54**, **55** und **56**.

Tab. 3-5 Ausgewählte chemische Verschiebungen der Additionsprodukte **54**, **55** und **56** im Vergleich zum Bisfulventitankomplexes **51**

Verbindung	in	$^1\text{H-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
		$\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{p-Tol})_2$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{p-Tol})_2$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{p-Tol})_2$
51	C_6D_6 (303 K)	4.20, 4.96, 5.88, 6.51	-	111.95
54	C_6D_6 (303 K)	5.65, 6.01	5.98	51.98
55	C_6D_6 (303 K)	5.66, 5.84	5.79	51.64
56	Tol-d_8 (343 K)	5.61, 5.72	5.20	51.20

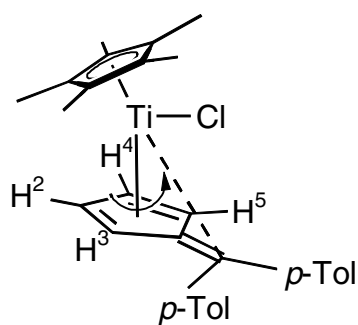
Allen vorgestellten Additionsprodukten ist gemeinsam, daß diese C_2 -symmetrisch aufgebaut sind.

Für die insgesamt 8 Ringprotonen der beiden Cyclopentadienylliganden Cp' ($\text{Cp}' = [\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{p-Tol})_2]$) beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ bei 303 K für **54** und **55** zwei Signale, für **56**

hingegen beobachtet man aufgrund der Rotation um die Ti-Ct-Achse nur ein breites Signal. Weiteres charakteristisches Merkmal im ^{13}C -NMR ist die Hochfeldverschiebung des Signals für das exocyclische Kohlenstoffatom von 111.95 ppm in **51** auf ca. 52 ppm in den Additionsprodukten **54**, **55** und **56**.

Durch Arbeiten von *Stroot* konnte sogar für den Titanfulvenkomplex **57** eine Rotation des koordinierten Fulvenliganden gezeigt werden [34, 118].

Die Koordination des exocyclischen Kohlenstoffatoms des sterisch anspruchsvollen Fulvenliganden $\text{C}_4\text{H}_4\text{C}=\text{C}(p\text{-Tol})_2$ ist derart schwach, daß im ^1H -NMR-Experiment eine freie Rotation um die Ti-Ct1-Achse (Ct1 = Schwerpunkt der Fulvenring-Kohlenstoffatome) zu beobachten ist. Auch hier wird, wie im Additionsprodukt **56**, die Rotation bei tiefen Temperaturen "eingefroren".



57

Abb. 3-15 Rotation des Fulvenliganden um die Ti-Ct1-Achse im Titanfulvenkomplex **57** (Ct1=Schwerpunkt der Fulvenring-Kohlenstoffatome)

3.2.2 Reaktionen mit polaren C-X-Mehrfachbindungen

Neben den bereits vorgestellten Additionsreaktionen vermögen Fulvenkomplexe des Titans und Zirconiums auch Insertionsreaktionen mit C-X-Mehrfachbindungen ($X = O, N$) einzugehen, wobei die funktionelle Gruppe C-X in die Bindung des Metallzentrums und des exocyclischen C-Atoms des koordinierten Fulvenliganden insertiert. Hierbei reagiert das nucleophile Heteroatom mit dem elektrophilen Zentralmetall und der elektrophile Kohlenstoff des Insertionssubstrates mit dem nucleophilen Fulvenhenkelkohlenstoff unter Ausbildung zweier funktionalisierter Cyclopentadienylliganden (vgl. Abb. 3-16).

Die Voraussetzung für eine Insertion ist eine polarisierte Bindung. Mit unpolaren Molekülen, z.B. Olefinen und Alkinen, werden keine Insertionsreaktionen gefunden. Verschiedene Insertionsreaktionen des Titans und Zirconiums sind bereits erfolgreich durchgeführt worden (vgl. Abb. 2-18).

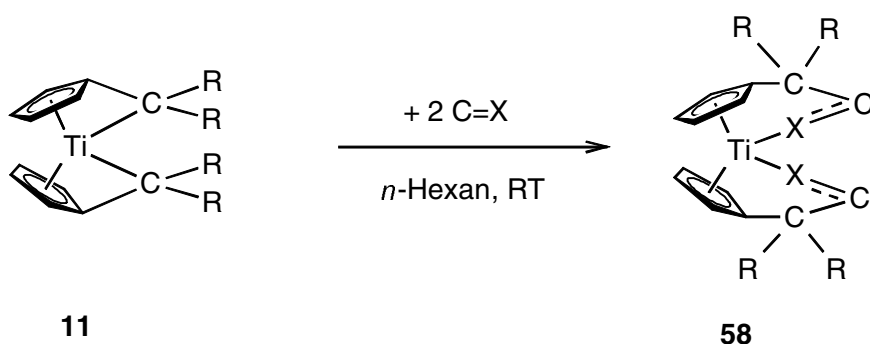


Abb. 3-16 Reaktion von Bisfulventitankomplexen mit Verbindungen mit polaren C-X-Mehrfachbindungen ($X = N, O$)

Eine umfassende Untersuchung, welche Substrate in die Metall-Fulvenbindung insertieren können, wird am Beispiel des Bisfulventitankomplexes **51** vorgenommen. Im folgenden wird die Umsetzung von **51** mit Ketonen, Aldehyden und *p*-Chlorphenylnitril beschrieben.

Bei der Umsetzung mit Ketonen bzw. Aldehyden findet eine schnelle 1,2-Insertion der organischen Carbonyleinheit in die $\text{Ti-C}(p\text{-Tol})_2$ - σ -Bindung statt. Diese neu erhaltenen σ - π -Chelatverbindungen wurden mittels $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Zwei Komplexe wurden zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht.

3.2.2.1 Umsetzungen von **51** mit Ketonen im Molverhältnis 1:2

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Ergebnisse aus der Umsetzung des Bisfulventitankomplexes **51** mit den symmetrischen Carbonylverbindungen Aceton, Cyclobutanon und Cyclohexanon vorgestellt werden.

Setzt man **51** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten einer Carbonylverbindung um, so beobachtet man stets einen sofortigen Farbwechsel von grün nach rot. Mehrtägiges Lagern bei Raumtemperatur führt zur Ausfällung eines blaßgelben Feststoffes. Abbildung 3-17 zeigt eine Übersicht der erhaltenen Insertionsprodukte **59**, **60** und **61**.

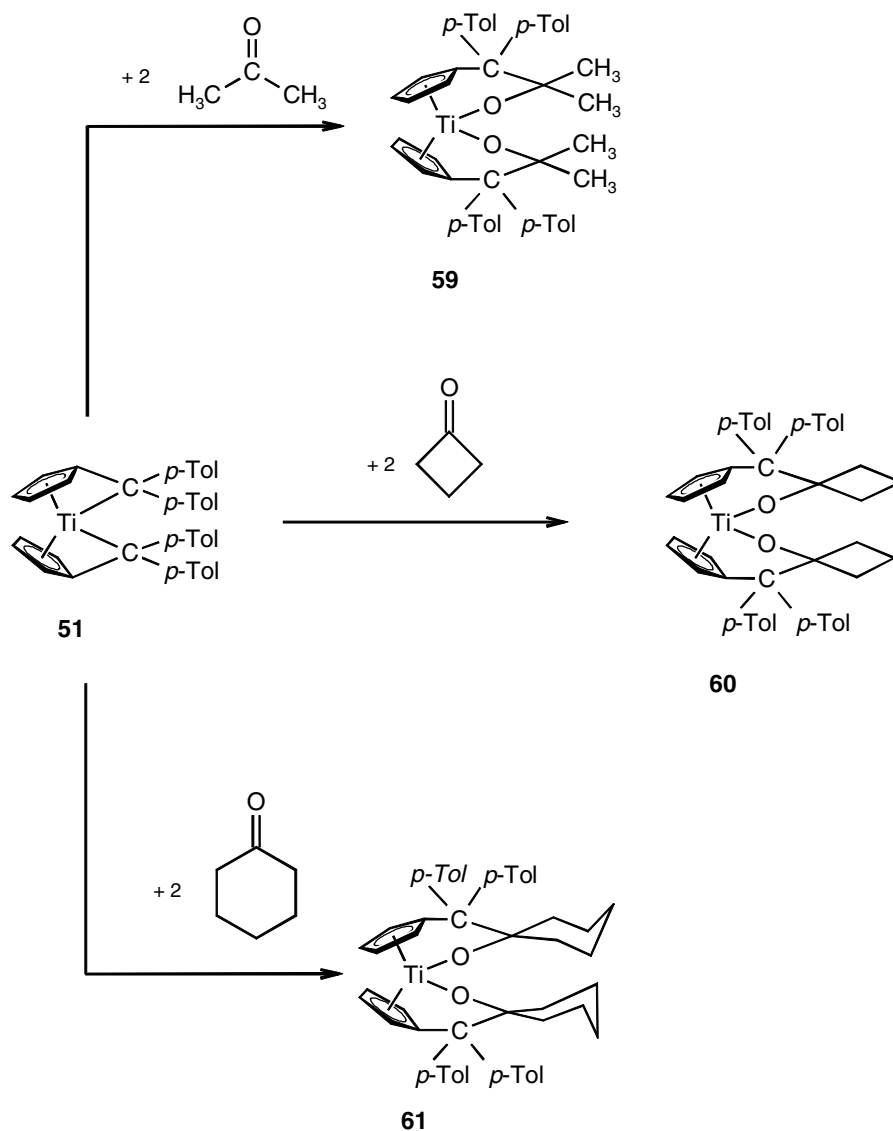


Abb. 3-17 Reaktion des Bisfulventitankomplexes **51** mit Ketonen im Molverhältnis 1:2

Durch die spontan ablaufende Insertion der Carbonyleinheit in die beiden Ti-C(*p*-Tol)₂-Bindungen können in allen drei Fällen die Insertionsprodukte **59**, **60** und **61** leicht und in Ausbeuten von über 70% erhalten werden. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.5 vorgestellten Reaktionen, in denen an das Metallzentrum nur ein Fulvenligand koordiniert ist, erhält man bei der Umsetzung des Bisfulventitankomplexes **51** mit symmetrischen Ketonen im Molverhältnis 1:2 neuartige metallacyclische Insertionsprodukte unter Ausbildung von zwei σ - π -Chelatliganden. Die Verbindungen **59** und **60** konnten desweiteren durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Tabelle 3-6 zeigt ausgewählte NMR-Daten der neuen Verbindungen **59-61**.

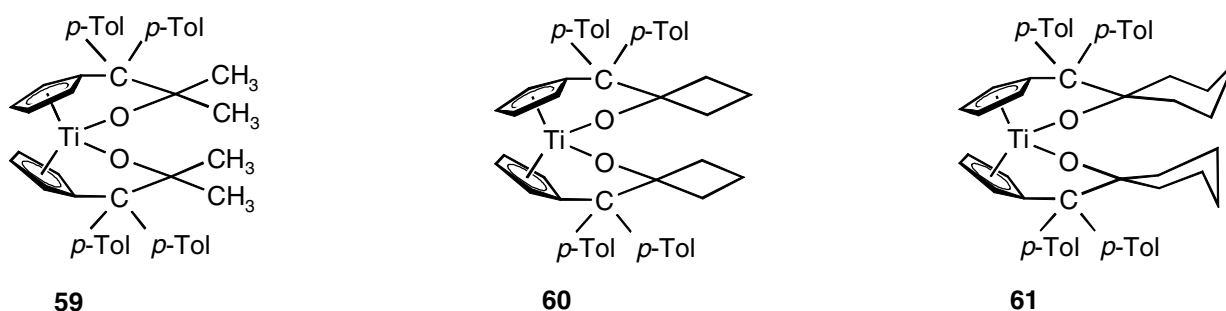


Abb. 3-18 Metallacyclische Insertionsprodukte **59**, **60** und **61**

Tab. 3-6 Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] der Insertionsprodukte **59**, **60** und **61** und des Bisfulventitankomplexes **51**

Verbindung	in	¹ H-NMR C ₅ H ₄ -C(<i>p</i> -Tol) ₂ -C-O-	¹³ C-NMR C ₅ H ₄ -C(<i>p</i> -Tol) ₂ - C-O-	¹³ C-NMR C ₅ H ₄ -C(<i>p</i> -Tol) ₂ - C-O-
59	CDCl ₃ (243 K)	4.73, 6.01, 6.14, 6.76	64.39	105.89
60	C ₆ D ₆ (303 K)	4.60, 5.17, 5.87, 6.66	64.31	109.39
61	CDCl ₃ (303 K)	5.63, 5.86, 6.09, 6.44	66.57	111.80
51	C ₆ D ₆ (303 K)	4.20, 4.96, 5.88, 6.51	111.95	-

Es sei darauf hingewiesen, daß beim Insertionsprodukt **59** eine Auswertung des ¹H-NMR bei 303 K infolge breiter Signale nicht möglich ist. Für **60** ist in CDCl₃ keine genaue Zuordnung der 4 Ringprotonen gegeben.

Im Gegensatz zu den Additionsprodukten (vgl. Kapitel 3.2.1) beobachtet man im ¹H-NMR der Insertionsprodukte für die vier Ringprotonen am Cyclopentadienylliganden vier Multipletts.

Für die vier Methylgruppen der *p*-Tolylreste findet man bei **59**, **60** und **61** jeweils zwei Singulets, welche auch bei den Bisfulventitankomplexen **51** und **52** zu beobachten sind. Dieses deutet darauf hin, daß auch die Insertionsprodukte **59**, **60** und **61** C₂-symmetrisch aufgebaut sind.

Im ¹H-NMR der Verbindung **59** findet man für die 4 Methylgruppen der *p*-Tolylreste die beiden Singulets bei δ = 2.38 und 2.43 ppm, die 4 Methylgruppen des insertierten Acetons ergeben zwei Singulets bei δ = 1.37 und 1.61 ppm. Signifikant ist im ¹³C-NMR die deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des ehemaligen Fulvenhenkelkohlenstoffs von 111.95 ppm in **51** um 47 ppm in den Insertionsprodukten **59-61** (vgl. Tabelle 3-6), welches als ein Beleg für die sp³-Hybridisierung des Fulvenhenkelkohlenstoffs angesehen werden kann.

Im IR-Spektrum der Verbindungen **59**, **60** und **61** sind keine Banden im Absorptionsbereich von C=O-Valenzschwingungen der eingesetzten Ketone (ν = 1740-1720 cm⁻¹) mehr detektierbar. Stattdessen tritt eine starke Bande bei ν = 1126-1139 cm⁻¹ auf, die aus der C-O-Valenzschwingung des insertierten Ketons resultiert.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) verläuft die Fragmentierung bei allen drei Substraten ähnlich, die typischen Fragmentierungswege sind in Abbildung 3-19 dargestellt.

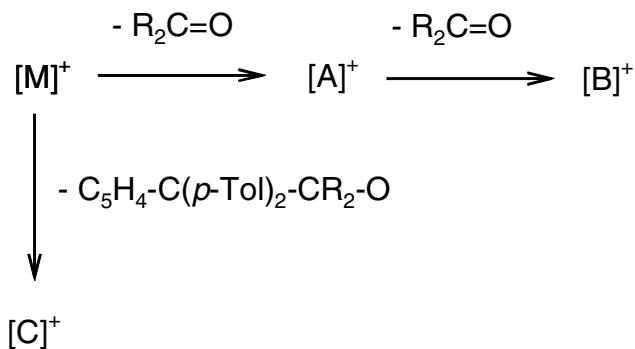


Abb. 3-19 Fragmentierung der Verbindungen **59**, **60** und **61** im Massenspektrum (EI, 70 eV)

Die Fragmentierung verläuft in der Regel bevorzugt über die Abspaltung der beiden insertierten Carbonylverbindungen über Fragmentation [A]⁺ zum Fragmentation [B]⁺. [B]⁺ entspricht dem Molekülkation des eingesetzten Bisfulventitankomplexes **51**, das schon in Abschnitt 3.1 beschrieben wurde. Das Kation des freien Fulvenliganden wird in allen Fällen nachgewiesen. Weiteres charakteristisches Merkmal ist die Abspaltung eines der beiden σ-π-Chelatliganden zum Molekülkation [C]⁺. Die relativen Intensitäten der Fragmentionen sind in der Tabelle 3-7 zusammengefaßt.

Tab. 3-7 Relative Intensitäten in % der in Abbildung 3-19 dargestellten Fragmentionen der Verbindungen **59-61** im Massenspektrum (EI, 70 eV)

	59	60	61
$[M]^+$	1	5	1
$[A]^+$	-	10	10
$[B]^+$	100	40	90
$[C]^+$	90	70	100

Molekülstrukturen von **59** und **60** im Festkörper

Die Insertionsprodukte **59** und **60** können in Form hellgelber Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Für beide Verbindungen bestätigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse den aufgrund der NMR-Daten erwarteten Aufbau.

Die Verbindung **59** kristallisiert aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z=4$), das Insertionsprodukt **60** kristallisiert ebenfalls aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z=4$). Die Elementarzelle von **60** enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle, diese werden in der folgenden Diskussion mit **60-I** und **60-II** bezeichnet.

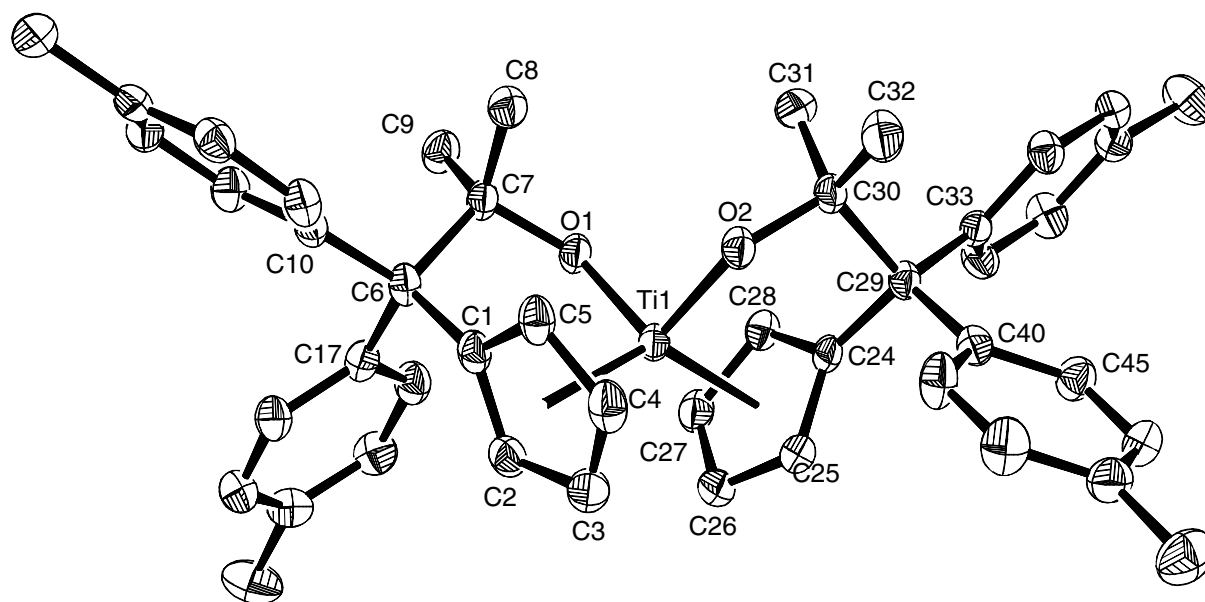


Abb. 3.20 Molekülstruktur von **59** (ohne H-Atome)

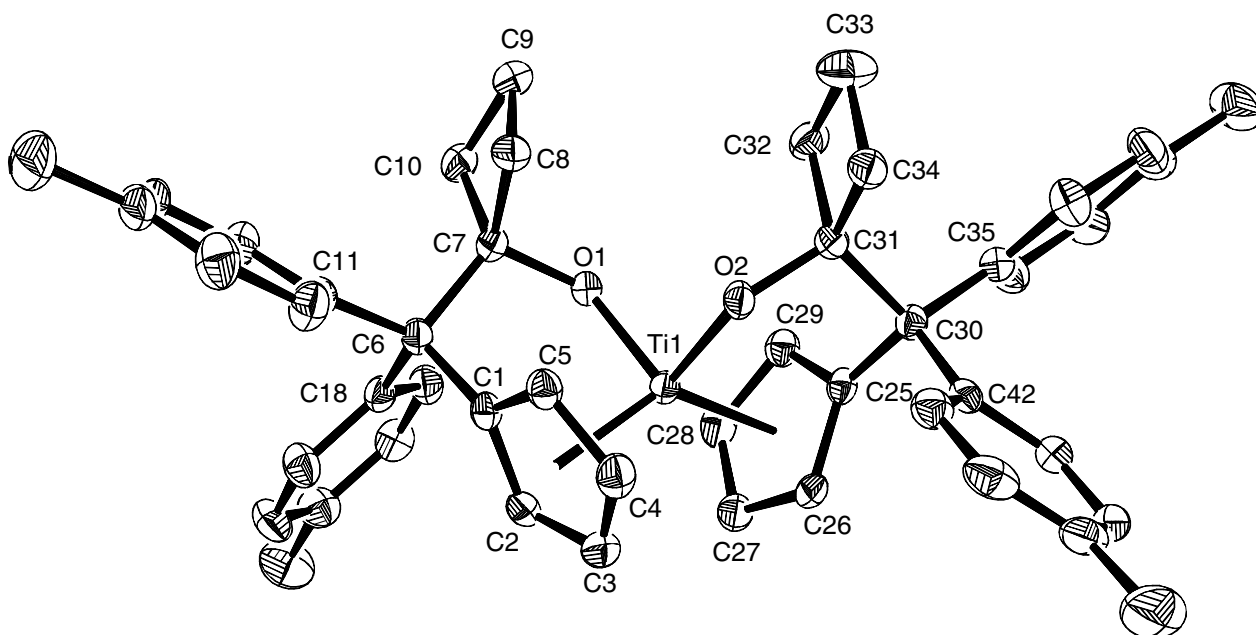


Abb. 3-21 Molekülstruktur von **60-I** (ohne H-Atome)

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **59**, **60-I** und **60-II** sind in der Tabelle 3-8 zusammengestellt.

Aufgrund der sehr hohen Ähnlichkeit werden die Strukturen von **59** und **60** gemeinsam diskutiert. Zur Vereinfachung der Strukturdiskussion erfolgt die Nummerierung der Atome einheitlich (vgl. Abb. 3-22).

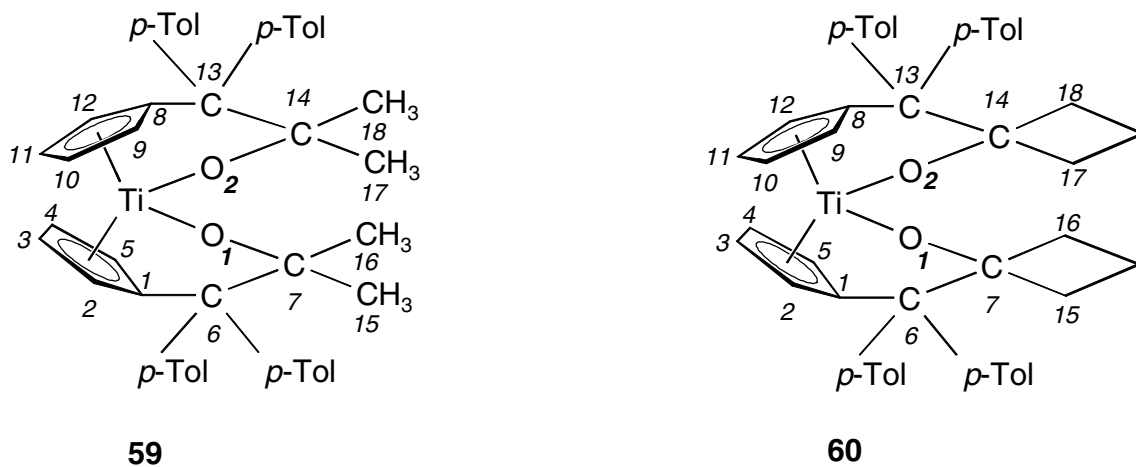


Abb. 3-22 Übersicht der Verbindungen, deren Kristallstruktur nachfolgend diskutiert werden

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3-8 Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° der Verbindungen **59**, **60-I** und **60-II**. Die Nummerierung der Atome erfolgt wie in Abb. 3-21 gezeigt

	59	60-I	60-II
Ti-Ct1	2.077	2.069	2.073
Ti-Ct2	2.093	2.072	2.076
Ti-O(1)	1.8949(11)	1.8945(13)	1.9001(13)
Ti-O(2)	1.9095(10)	1.9012(14)	1.9003(14)
C(1)-C(6)	1.529(2)	1.528(3)	1.534(3)
C(6)-C(7)	1.6276(19)	1.591(3)	1.583(3)
C(7)-O(1)	1.423(2)	1.417(2)	1.424(2)
C(8)-C(13)	1.545(2)	1.516(3)	1.515(3)
C(13)-C(14)	1.613(2)	1.587(3)	1.589(3)
C(14)-O(2)	1.4313(18)	1.424(2)	1.428(2)
Ct1-Ti-Ct2	133.84	134.44	132.98
O(1)-Ti-O(2)	103.83(5)	101.28(6)	100.74(6)
O(1)-Ti-Ct1	102.88	102.85	101.97
O(2)-Ti-Ct2	104.31	103.97	102.51
Ti-O(1)-C(7)	127.77(9)	125.91(12)	126.16(11)
Ti-O(2)-C(14)	126.14(9)	124.62(13)	124.55(12)
O(1)-C(7)-C(6)	107.03(11)	107.09(14)	107.98(14)
C(1)-C(6)-C(7)	104.04(12)	103.23(15)	102.59(16)
O(2)-C(14)-C(13)	106.22(11)	107.40(14)	107.56(14)
C(8)-C(13)-C(14)	104.87(12)	103.94(15)	102.74(15)
C(15)-C(7)-C(16)	107.41(14)	88.99(15)	89.22(15)
C(17)-C(14)-C(18)	105.36(13)	88.02(15)	88.77(15)

Ct1 = Schwerpunkt (C(1), C(2), C(3), C(4), C(5))

Ct2 = Schwerpunkt (C(8), C(9), C(10), C(11), C(12))

Die Ti-Ct-Abstände für die Insertionsprodukte **59**, **60-I** und **60-II** liegen mit 2.069-2.093 Å im üblichen Bereich und lassen sich mit den Abständen im Titanocendichlorid **54** vergleichen. Auch die Ct1-Ti-Ct2-Winkel weichen mit 132.98-134.44° nicht zu stark von **54** ab, vielmehr liegen die Winkel von **59** und **60** zwischen denen von Cp₂TiCl₂ (130.9°) und Cp*₂TiCl₂ (137.4°) (vgl. Tabelle 3-4).

Der O(1)-Ti-O(2)-Winkel beträgt in **59** $103,83(5)^\circ$ und ist um ca. 3° größer als in **60**. Auffällig sind die kurzen Ti-O-Abstände mit durchschnittlich $1,90 \text{ \AA}$ und einem Ti-O-C-Winkel von $124,55\text{-}127,77^\circ$. Diese Abstände sind zwar um ca. $0,02 \text{ \AA}$ länger als bei den von *Stroot* synthetisierten Insertionsprodukten **45** (vgl. Abb. 2-18) [34], jedoch deutlich kürzer als eine Titan-Sauerstoff-Einfachbindung ($2,12 \text{ \AA}$). Dieses weist darauf hin, daß die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs eine $O(p_\pi) \rightarrow Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkung mit dem Titan eingehen. Eine solche Wechselwirkung führt zur Verkürzung des Ti-O-Abstandes, gleichzeitig vergrößert sich der Ti-O-C-Winkel. Die Größe dieses Winkels hängt nun nicht nur von der Titan-Sauerstoff-Wechselwirkung ab, sondern ebenfalls von der Ringgröße des Metallacyclus. Größere Metallacyklen führen zu einer Vergrößerung der Ti-O-C-Winkel.

Die Bindungsabstände C(1)-O(7) bzw. C(14)-O(2) bewegen sich mit $1,417\text{-}1,4313 \text{ \AA}$ im typischen Bereich einer $O-C_{sp^3}$ -Einfachbindung ($1,43 \text{ \AA}$). Auch die C(1)-C(6)- und C(8)-C(13)-Abstände zeigen mit $1,515\text{-}1,545 \text{ \AA}$ den typischen $C_{sp^3}\text{-}C_{sp^3}$ -Einfachbindungsabstand.

Signifikant hingegen sind die längeren C(6)-C(7)- bzw. C(13)-C(14)-Abstände. Diese sind mit $1,59 \text{ \AA}$ in **60** bzw. mit bis zu $1,6276 \text{ \AA}$ in **59** deutlich gegenüber einer $C_{sp^3}\text{-}C_{sp^3}$ -Einfachbindung aufgeweitet. Begründet werden kann dieses durch die hohe Ringspannung im fünfgliedrigen Metallacyclus, dieses spiegelt sich, wie bereits oben erwähnt, auch im Ti-O(1)-C(7)-Bindungswinkel von bis zu $127,77^\circ$ wider.

Durch zahlreiche Insertionsreaktionen des Titanfulvenkomplexes **37a** mit unterschiedlich substituierten Ketonen zu **45** konnte *Stroot* zeigen, daß der C(6)-C(7)-Abstand auch von den Substituenten am C6- und C7-Atom abhängig ist (vgl. Abb. 2-18). So liegt der C(6)-C(7)-Abstand auch für den Fall, daß am C7-Atom Substituenten mit geringem sterischen Anspruch gebunden sind, deutlich über dem typischer $C_{sp^3}\text{-}C_{sp^3}$ -Einfachbindungen. Nimmt der sterische Anspruch der Substituenten am C7-Atom zu, führt dieses zu einer Vergrößerung des C(6)-C(7)-Abstandes [34].

Diese Tendenz läßt sich auch bei den Verbindungen **59** und **60** deutlich erkennen. Während in **60** die Substituenten am C7-Atom einen C(15)-C(7)-C(16)-Winkel von ca. 89° aufweisen und der C(6)-C(7)-Abstand bei ca. $1,59 \text{ \AA}$ liegt, findet man in **59** einen deutlich größeren C(15)-C(7)-C(16)-Winkel von bis zu 107° , welches zu einer verlängerten C(6)-C(7)-Bindung von bis zu $1,6276 \text{ \AA}$ führt.

3.2.2.2 Umsetzungen von 51 mit Aldehyden im Molverhältnis 1:2

Erstmals beschrieb *Erker* das Reaktionsverhalten von Fulvenkomplexen des Titans mit Aldehyden [129]. Durch anschließende Arbeiten von *Heinrichs* konnte gezeigt werden, daß die Insertionen von Zirconiumfulvenkomplexen mit Aldehyden oder unsymmetrisch substituierten Ketonen hoch diastereoselektiv sind. Diese führen in fast allen Fällen zu diastereomerenreinen Verbindungen ($de \geq 98\%$) [33].

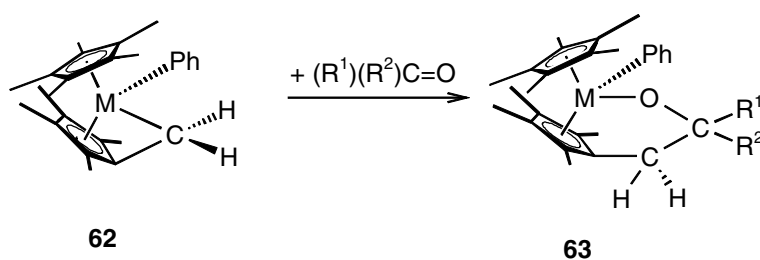


Abb. 3-23 Reaktion eines Fulvenkomplexes der 4. Nebengruppe ($M=Ti, Zr$) mit Aldehyden und unsymmetrisch substituierten Ketonen

Bei den gebildeten metallacyclischen Insertionsprodukten **65** ist eine *cis*-Anordnung der Phenylgruppe am Metall und des sterisch anspruchsvolleren Substituenten L am stereogenen Zentrum des Kohlenstoffs am Ring bevorzugt (vgl. Abb. 3-24). Die Bildung der Insertionsprodukte erfolgt jeweils nach Präkoordination der Carbonyleinheit an den koordinativ ungesättigten Sechszehn-Elektronen-Fulvenkomplex **64**. Dabei ist die Anordnung des sterisch anspruchsvolleren Substituenten L nach außen günstig und führt zur bevorzugten Synthese von **65a** mit der eingangs erwähnten *cis*-Anordnung von Ph und L.

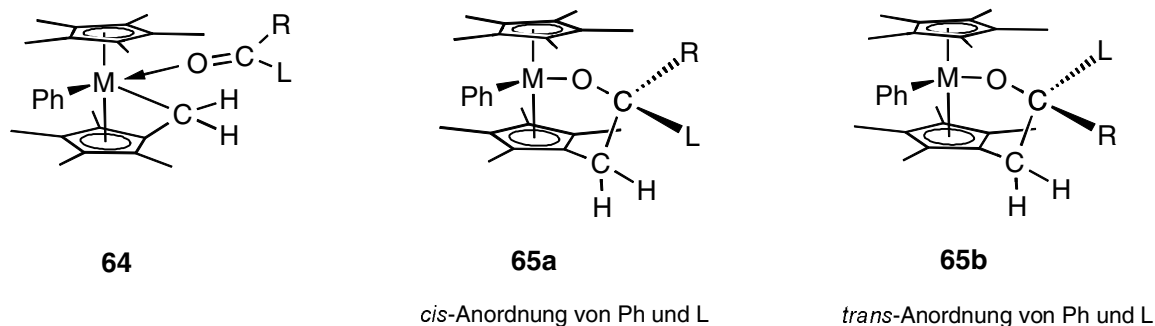


Abb. 3-24 Stereoselektivität der Insertion von Aldehyden bzw. unsymmetrisch substituierten Ketonen

Setzt man den symmetrischen Bisfulventitankomplex **51** mit unsymmetrischen Carbonylverbindungen, z.B. Benzaldehyd oder *p*-Tolylaldehyd, bei Raumtemperatur in *n*-Hexan im Verhältnis 1:2 um, so beobachtet man wiederum einen sofortigen Farbumschlag von grün nach rot. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum können hierbei die Insertionsverbindungen **66** und **67** in Form gelber Feststoffe erhalten werden. Dabei wird die Bildung zweier Diastereomere beobachtet.

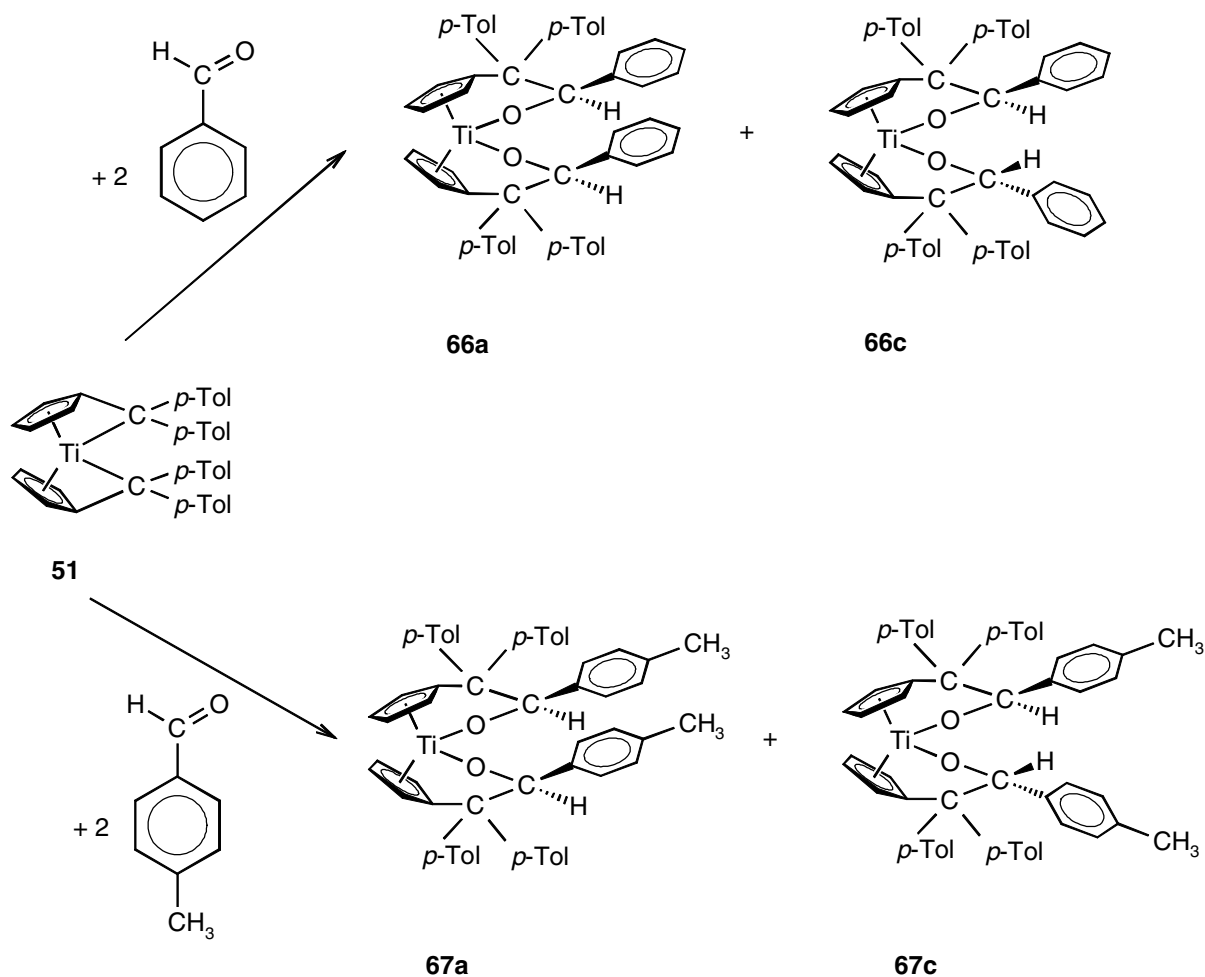


Abb. 3-25 Reaktion des Bisfulventitankomplexes **51** mit Benzaldehyd und *p*-Tolylaldehyd (es ist jeweils nur eines von zwei möglichen Enantiomeren abgebildet)

Wie bereits bei den Umsetzungen von **51** mit Ketonen gezeigt wurde, findet auch bei der Reaktion von **51** mit Aldehyden eine schnelle 1,2-Insertion der organischen Carbonyleinheit in die Ti-C(*p*-Tol)₂- σ -Bindung statt.

Da in diesen Insertionsprodukten zwei stereogene Zentren generiert werden, wird der Chiralitätssinn der Insertionsverbindungen **66** und **67** nach *Cahn-Ingold-Prelog-Konvention*

(*R,S*-Nomenklatur) beschrieben. Abbildung 3.26 zeigt beispielgebend die vier möglichen Stereoisomere des Insertionsproduktes **66** aus der Umsetzung von **51** mit Benzaldehyd im Molverhältnis 1:2.

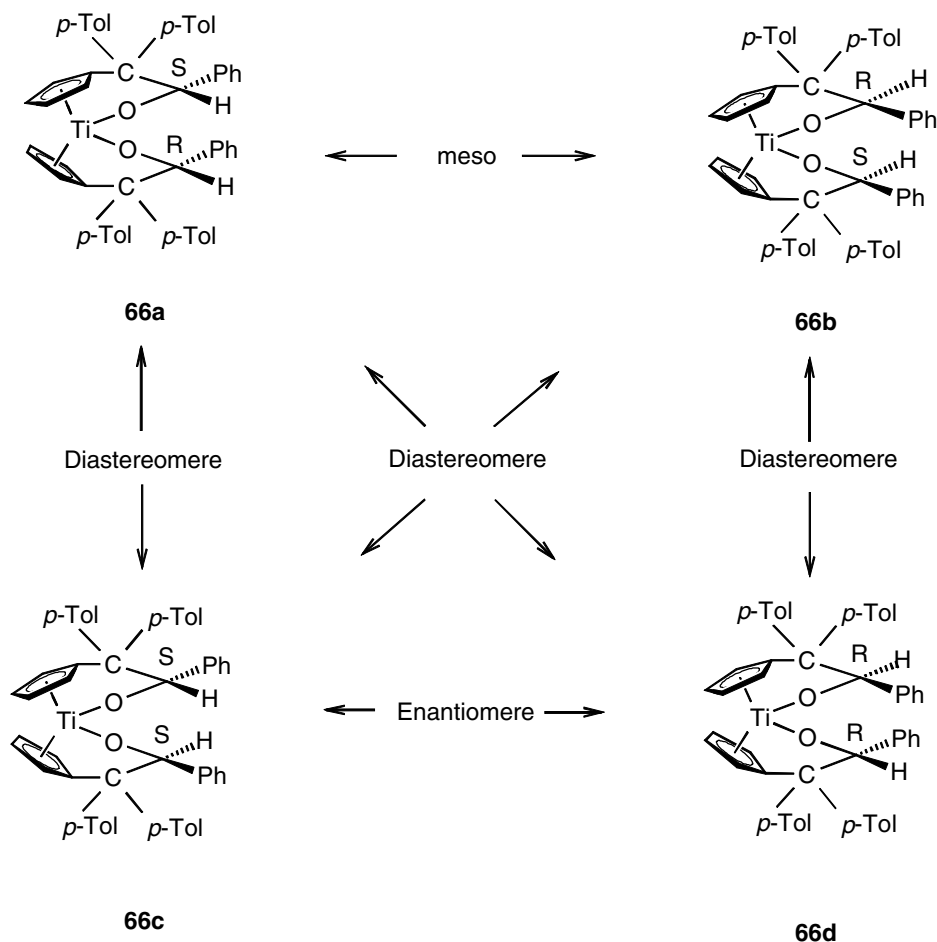


Abb. 3-26 Mögliche Stereoisomere des Insertionsproduktes **66**

Die vier möglichen Stereoisomere werden durch die Anordnung des H-Atoms des insertierten Aldehyds unterschieden. Da **66a** innerhalb des Moleküls eine Spiegelebene besitzt, tritt es in der *meso*-Form auf (**66a** = **66b**). **66c** und **66d** bilden zusammen ein Enantiomerenpaar; somit bilden **66a** und **66c/66d** ein Diastereomerenpaar.

Da sich Diastereomere im Gegensatz zu Enantiomeren in den chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden, wird im vorliegenden Fall erwartet, daß im ^1H - und ^{13}C -NMR je zwei Signalsätze beobachtet werden.

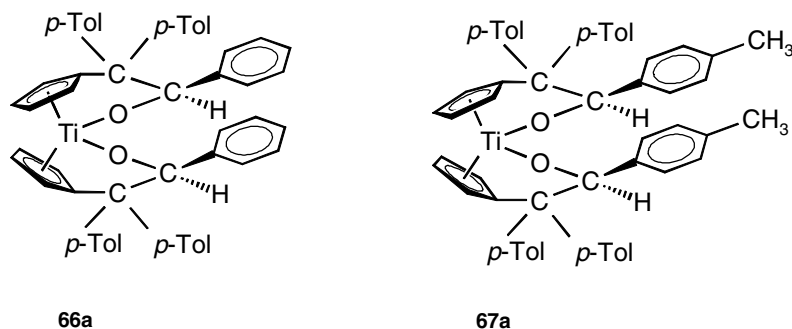
Auch die 1,2-Insertion von **51** mit Benzaldehyd bzw. *p*-Tolylaldehyd im Verhältnis 1:2 verläuft stereoselektiv. Hierbei wird aber im Gegensatz zu den oben von *Erker* und *Heinrichs* vorgestellten Reaktionen (vgl. Abb. 3-24) die Bildung zweier Diastereomere beobachtet.

Sowohl für **66** als auch für **67** liegt ein Diastereomerenverhältnis von 5:1 vor. Ein weiteres Nebenprodukt (15%) konnte nicht identifiziert werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.5 beschrieben wurde, konnten die Diastereomere **44** und **45** durch selektive Kristallisation getrennt werden. Im Falle der Insertionsprodukte **66** und **67** gelang die Trennung der Diastereomere hingegen nicht.

Aufgrund dessen kann das Diastereomerenpaar der Verbindungen **66** und **67** den in Abbildung 3-26 dargestellten Stereoisomeren mittels ^1H - und ^{13}C -NMR nicht zugeordnet werden. Deshalb wird das Diastereomer, welches bevorzugt gebildet wird, als Diastereomer I bezeichnet. Tabelle 3-9 zeigt ausgewählte chemische Verschiebungen von **66** und **67**.

Tab. 3-9 Ausgewählte chemische Verschiebungen der Insertionsprodukte **66** und **67**. Eine Zuordnung des Diastereomers I und II den in Abb. 3-26 gezeigten Stereoisomeren ist nicht möglich.



Verbindung	Ausbeute [%]	$^1\text{H-NMR}^a$	$^{13}\text{C-NMR}^a$	$^{13}\text{C-NMR}^a$
		$\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(p\text{-Tol})_2\text{-C}$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(p\text{-Tol})_2\text{-C}$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(p\text{-Tol})_2\text{-C}$
66 Diastereomer I	70	5.14, 5.54, 6.01, 6.72	62.60	107.86
66 Diastereomer II	15	5.09, 5.37, 5.92, 6.55	62.69	107.40
67 Diastereomer I	70	5.15, 5.56, 6.02, 6.73	62.80	107.92
67 Diastereomer II	15	5.12, 5.39, 5.92, 6.54	62.83	107.30

a: gemessen in C_6D_6

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2.1 beschrieben, beobachtet man für die insgesamt 8 Ringprotonen der beiden Cyclopentadienylliganden in **66** und **67** wiederum vier Multipletts für jedes der beiden Diastereomere.

Für die vier Methylgruppen des *p*-Tolylrestes findet man im $^1\text{H-NMR}$ von **66** für das Diastereomer I zwei Singulets bei $\delta = 2.11$ und 2.12 ppm, für **67** (Diastereomer I) beobachtet man diese Signale ebenfalls bei $\delta = 2.10$ und 2.12 ppm. Desweiteren tritt für die zwei Methylgruppen des insertierten *p*-Tolylaldehyds in **67** ein Singulett bei $\delta = 2.02$ ppm auf. Auffallend ist im $^{13}\text{C-NMR}$ wiederum die deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des exocyclischen Kohlenstoffatoms in **51** von 111.95 ppm um 47 ppm in den Insertionsprodukten **66** und **67**.

Im Massenspektrum (EI, 70eV) verläuft die Fragmentierung des Diastereomergemisches von **66** und **67** unter der bevorzugten Abspaltung der beiden insertierten Carbonyleinheiten. So findet man für **66** neben dem Molekülpeak bei $m/z = 776$ $[\text{M}]^+$ (1%) die Fragmente bei $m/z = 670$ $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^+$ (10%) und bei $m/z = 564$ $[\text{M}-2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^+$ (100%).

Für das Diastereomergemisch von **67** findet man die Fragmente bei $m/z = 804$ $[\text{M}]^+$ (1%), $m/z = 684$ $[\text{M}-p\text{-Tol-CHO}]^+$ (20%) und $m/z = 564$ $[\text{M}-2 p\text{-Tol-CHO}]^+$ (10%).

Daß tatsächlich eine Insertion des Aldehyds in die Metall-Fulvenbindung, und nicht nur eine *end-on*-Koordination vorliegt, kann mit Hilfe des IR-Spektrums bewiesen werden. Das Signal der C=O-Valenzschwingung ($\nu = 1740\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$) ist in den Insertionsprodukten nicht vorhanden, stattdessen findet man eine starke Bande bei $\nu = 1018 \text{ cm}^{-1}$ für **66** bzw. $\nu = 1022 \text{ cm}^{-1}$ für **67**, die einer C-O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

3.2.2.3 Umsetzungen von **51** mit *p*-Chlorphenylnitril im Molverhältnis 1:2

Neben den bereits zuvor beschriebenen Carbonylverbindungen können auch Nitrile der allgemeinen Form RCN (R = Alkyl, Phenyl) aufgrund ihrer Polarität unter Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung von Fulvenkomplexen des Titans und Zirconiums reagieren. Durch Arbeiten von *Stroot* wurde festgestellt, daß bei der Insertion von *p*-Chlorphenylnitril in den Komplex **37a** zunächst das 1,2-Insertionsprodukt **46** gebildet wird, welches sich durch eine H-Verschiebung dann allerdings in das stabilere Produkt **47** umlagert (vgl. Abb. 2-18). Diese Umlagerung läßt sich dadurch unterbinden, daß ein Fulvenkomplex des Titans eingesetzt wird, welcher am Fulvenhenkelkohlenstoff kein H-Atom trägt [34, 115, 118].

Läßt man den Bisfulventitankomplex **51** mit *p*-Chlorphenylnitril im Verhältnis 1:2 in *n*-Hexan bei Raumtemperatur reagieren, so erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von grün nach violett. Nach dem Einengen der Lösung kann ein violetter Feststoff isoliert werden, dieser zeigt eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und reagiert sehr schnell zu einem weinroten, nicht charakterisierbaren Produkt. Abbildung 3-27 zeigt den Reaktionsverlauf zum Insertionsprodukt **68**.

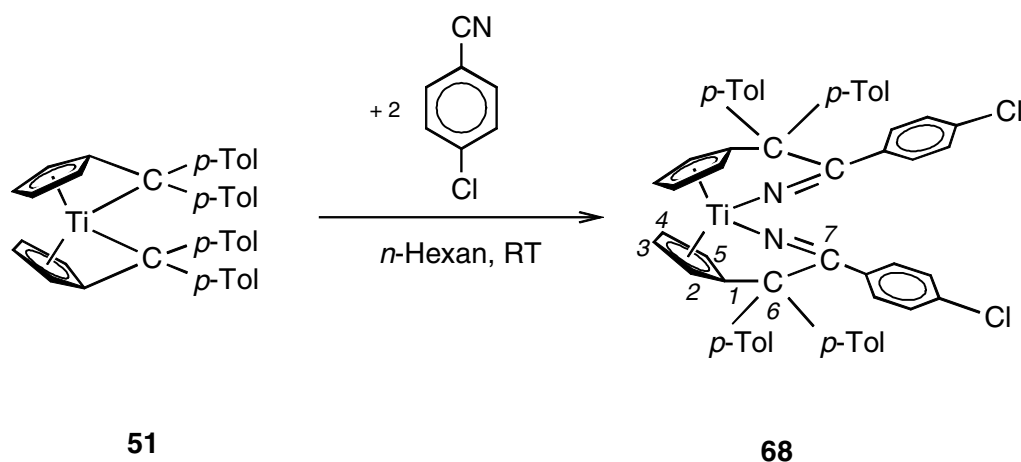


Abb. 3-27 Reaktion von **51** mit *p*-Chlorphenylnitril im Verhältnis 1:2

Die 12 Protonen der vier Methylgruppen ergeben zwei Singulets bei $\delta = 2.03$ und 2.14 ppm. Für die Ringprotonen des Cyclopentadienylringes findet man wie bei den bereits zuvor beschriebenen Insertionsprodukten vier Multipletts bei $\delta = 5.00$, 5.24 , 5.64 und 7.28 ppm, auffallend ist hingegen die starke Tieffeldverschiebung eines dieser Signale.

Im ^{13}C -NMR beobachtet man das Signal für das C6-Atom bei $\delta = 68.77$ ppm, das Signal für das C7-Atom liegt bei $\delta = 188$ ppm.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) findet man die bevorzugte Abspaltung der insertierten Nitrilverbindungen bei $m/z = 702$ $[\text{M}-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}]^+$ (5%) und $m/z = 564$ $[\text{M}-2 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}]^+$ (10%). Das Signal für das Molekülfragment $[\text{M}-2 \text{ H}]^+$ wird bei $m/z = 837$ (1%) detektiert und stimmt mit dem theoretisch berechneten Isotopenverteilungsmuster (Software: *Isopro*, Version 3.0) überein. Als weiteres charakteristisches Fragment findet man im CI-Massenspektrum die Abspaltung eines der beiden σ - π -Chelatliganden bei $m/z = 398$ (100%) $[\text{MH}-(\text{Fulven} + p\text{-Chlorphenylnitril})]^+$.

Im IR-Spektrum wird eine Bande bei $\nu = 1556 \text{ cm}^{-1}$, die der C=N-Valenzschwingung zuzuordnen ist, detektiert.

3.3 Versuche zur Synthese von Titanfulvenkomplexen des Typs $\text{TiCl}_2[\pi\text{-C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]$

3.3.1 Reaktion von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1:1:1

Mit Hilfe der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Synthese werden unter reduktiven Bedingungen die Bisfulventitankomplexe **51** und **52** in hoher Ausbeute erhalten. Dabei wird $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit jeweils 2 Äquivalenten Magnesium und 2 Äquivalenten Fulven umgesetzt.

Im folgenden soll dieses Reaktionsprinzip mit einem Verhältnis $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF} : \text{Magnesium} : \text{Fulven}$ von 1:1:1 durchgeführt werden. Es hat sich gezeigt, daß diese Systeme zusammen mit Triisobutylaluminium (TIBA) in der Olefinpolymerisation katalytisch aktiv sind [35-37]. Dabei soll untersucht werden, ob die Synthese von Monofulventitandichloriden des Typs **9** verwirklicht werden kann.

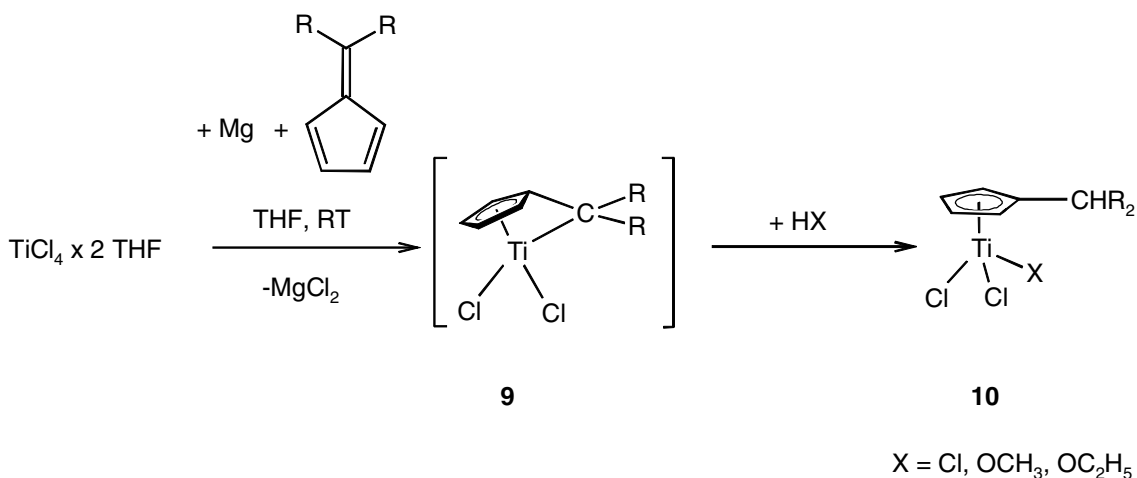


Abb. 3-28 Konzept zur Synthese von $[p\text{-C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-Tol})_2]\text{TiCl}_2$ und anschließende Reaktion mit H-aciden Verbindungen

Setzt man $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1:1:1 in THF-Lösung bei Raumtemperatur um, so findet ein Farbwechsel von rot nach dunkelgrün statt. Nach vollständigem Verbrauch des Magnesiums wird das THF im Hochvakuum entfernt und der dunkelgrüne Rückstand in Toluol aufgenommen, wobei dieser nahezu vollständig in Lösung geht. Versuche, das MgCl_2 von der hochempfindlichen Substanz abzutrennen, führten stets zu einem Farbwechsel nach rot. Da sich die aus der Umsetzung von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit

Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1:1:1 entstandene Substanz der Charakterisierung entzieht, sollen geeignete Abfangreaktionen den Reaktionsverlauf klären.

Die Einleitung von Hydrogenchlorid im Stickstoffgegenstrom führt zu einem sofortigen Farbwechsel von grün nach dunkelrot. Nach dem Einengen und anschließender Extraktion des roten Rückstandes mit *n*-Hexan in der Siedehitze kann ein roter, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Allerdings wird nicht, wie in Abbildung 3-29 dargestellt, ein Monocyclopentadienyltitankomplex **69** erhalten, stattdessen wird die Bildung des Biscyclopentadienyltitandichlorids **54**, welches schon im Abschnitt 3.2.2.1 vorgestellt wurde, beobachtet.

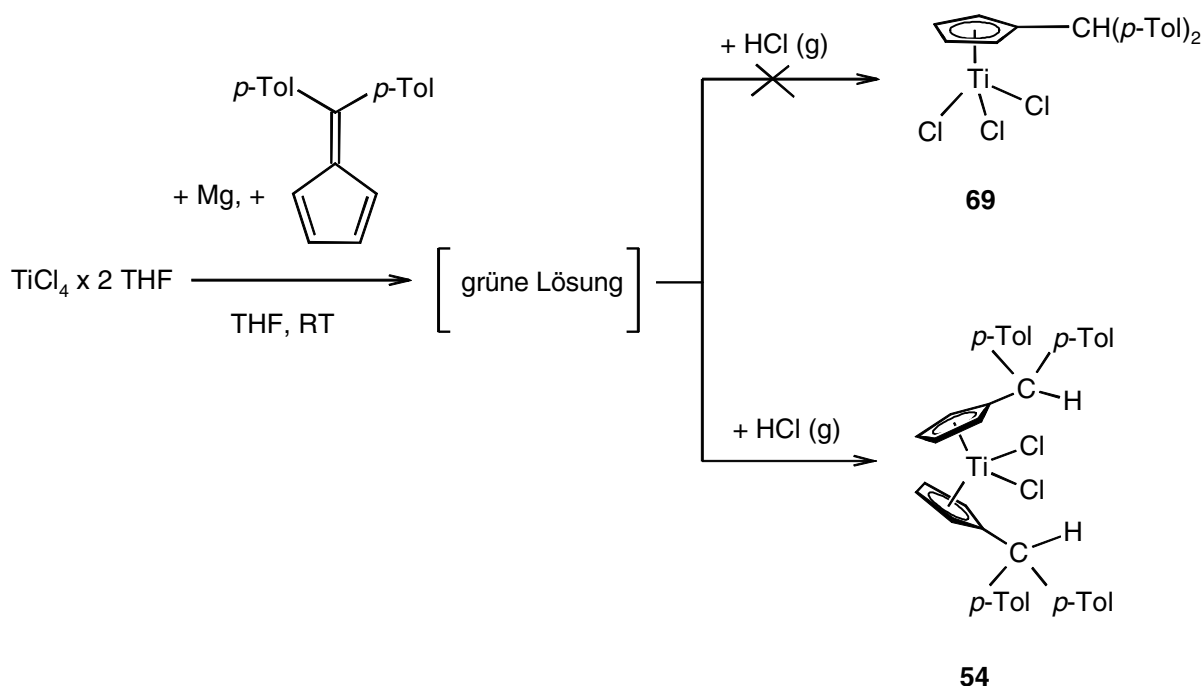


Abb. 3-29 Reaktion von TiCl₄ x 2 THF mit Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1:1:1 und anschließende Umsetzung mit Hydrogenchlorid

Die Tatsache, daß Umsetzungen mit Hydrogenchlorid zu einem Biscyclopentadienylderivat führen, läßt die Vermutung zu, daß nahezu unabhängig von der gewählten Stöchiometrie der Reaktion die Bildung von Bisfulventitankomplexen bevorzugt ist. Diese lassen sich, wie bereits in Abschnitt 3.2.1.1 beschrieben, sehr leicht und in quantitativer Ausbeute mit Hydrogenchlorid zu **54** umsetzen.

Formal wäre eine Zusammensetzung [Fv₂Ti x 2 MgCl₂ x TiCl₄ x 2 THF] anzunehmen, wobei die gefundenen Löslichkeiten einen kovalenten Aufbau vermuten lassen. Hierzu wurden weitere Abfangreaktionen unternommen, um die Natur der primären Lösung zu untersuchen.

Umsetzungen mit $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1:1:1 und anschließende Reaktion mit 1 Äquivalent Methanol führen ebenfalls zu einem sofortigen Wechsel von grün nach dunkelrot.

Nach Aufarbeitung kann aus einer *n*-Hexanlösung wiederum das Titanocendichlorid **54** isoliert werden. Die Protonierung des exocyclischen H-Atoms unter gleichzeitiger Addition einer Methoxygruppe an das Titanzentrum zum Additionsprodukt **70** wird hingegen nicht beobachtet. Auch Reaktionen mit Ethanol oder Phenylacetylen führen stets zur Bildung von **54**.

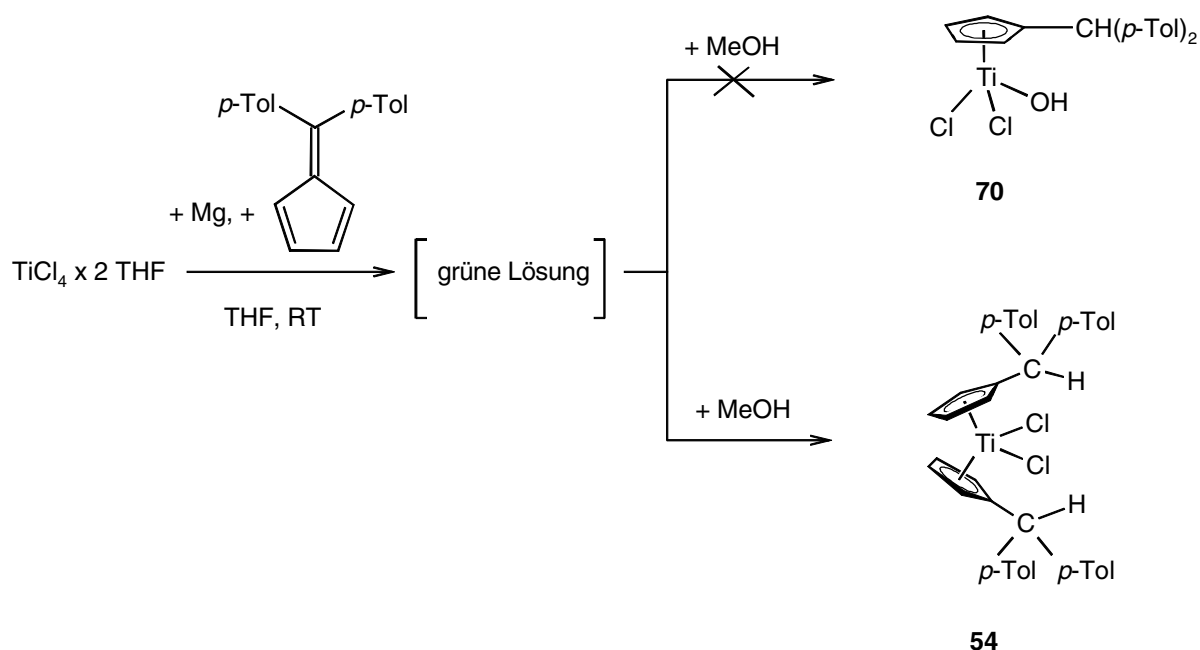


Abb. 3-30 Umsetzung der grünen THF-Lösung mit Methanol

Der Aufbau des primären grünen Reaktionsproduktes kann zunächst nicht vollständig geklärt werden. Durch die mit Hydrogenchlorid und Methanol durchgeführten Additionsreaktionen lassen sich zunächst folgenden Postulate aufstellen:

1. Das Titanzentrum ist von zwei Fulvenliganden umgeben.
2. Die Koordinationssphäre am Titanzentrum ist mit Chlor-Liganden aufgefüllt.

Postulat 2 wird durch die Tatsache gestützt, daß unabhängig der verwandten HX-Verbindung ($X = \text{OMe}$, OEt , Acetylid) stets nur das Titanocendichlorid **54** gefunden wird.

Frühere Untersuchungen haben sogar gezeigt, daß bei der Umsetzung von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit Magnesium und 6,6-Dimethylfulven im Verhältnis 1:1:1 in THF-Lösung bevorzugt das *ansa*-Metallocendichlorid **73** gebildet wird, die Synthese des Titanfulvendichlorids **71** und dessen weitere Reaktion mit Benzophenon zum Insertionsprodukt **72** konnten hingegen nicht verwirklicht werden (vgl. Abb. 3-31) [130].

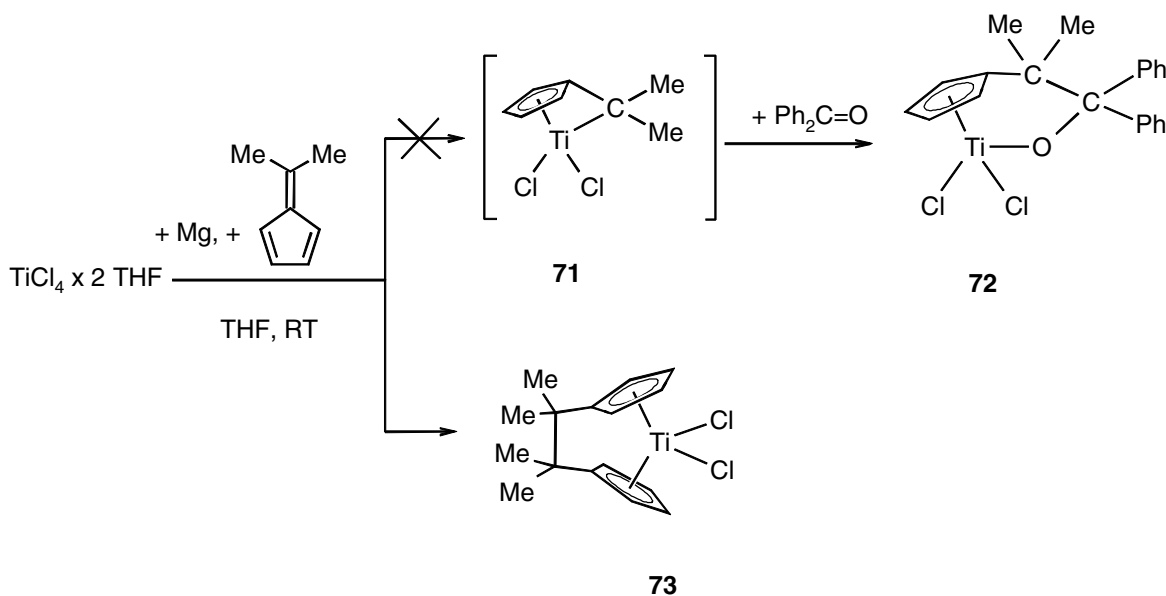


Abb. 3-31 Reaktion von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und 6,6-Dimethylfulven zu **73**

Ansa-Metallocendichloride der 4. Nebengruppe sind durch die reduktive Dimerisierung des Fulvens leicht zugänglich [131, 132].

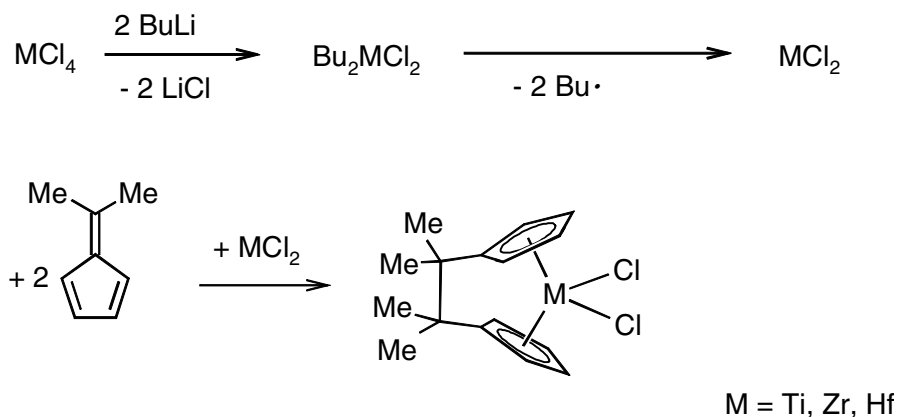


Abb. 3-32 Synthese von *ansa*-Metallocendichloriden der Metalle der 4. Nebengruppe nach *Eisch*

Als Primärprodukt bei der Reduktion von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven wird die Bildung eines Fulven-Titan-Magnesiumschlorid-Intermediates postuliert. Weitere Abfangreaktionen sollen dieses nachfolgend belegen.

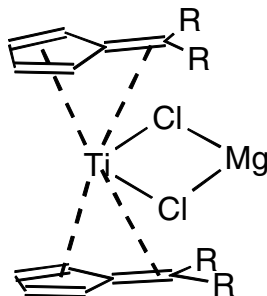


Abb. 3-33 Postulierter Fulven-Titan-Magnesiumkomplex

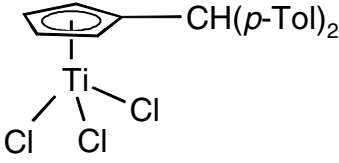
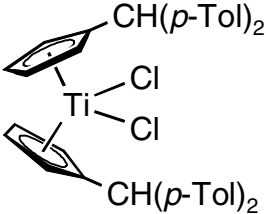
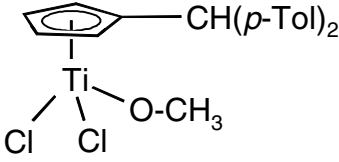
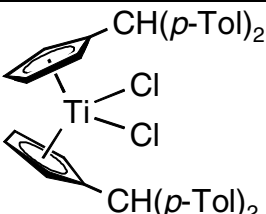
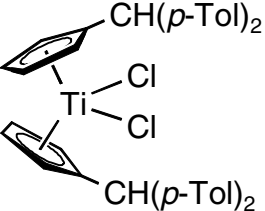
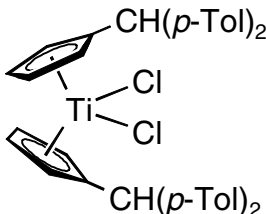
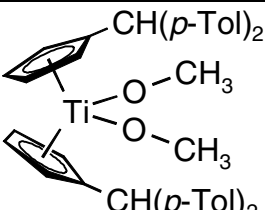
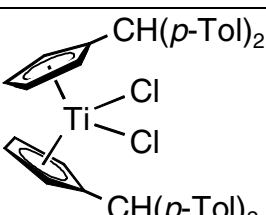
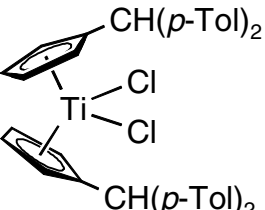
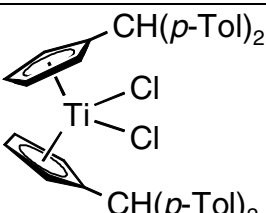
3.3.2 Untersuchungen zu Titan-Magnesium-Intermediaten

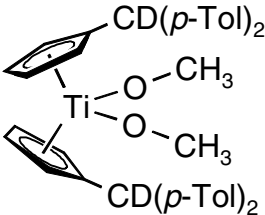
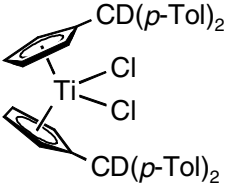
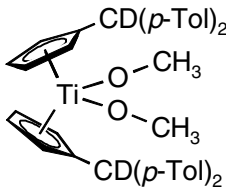
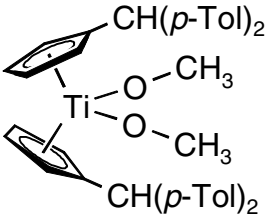
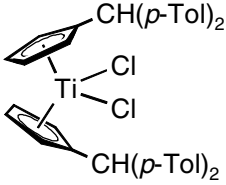
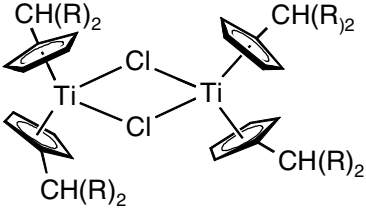
Die Bildung des Titanocendichlorides **54** legt nahe, daß kein Monofulventitandichlorid **9** unter Abspaltung von MgCl_2 generiert wird. Im folgenden werden Reaktionen mit unterschiedlichem Verhältnis von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven und die anschließende Reaktion mit Hydrogenchlorid und Methanol vorgestellt. Tabelle 3-10 zeigt eine Übersicht ausgewählter Reaktionen.

Setzt man $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit nur einem Äquivalent Magnesium und zwei Äquivalenten 6,6-Di-*p*-tolylfulven in THF um, so resultiert wiederum eine dunkelgrüne Lösung. Versuche, Magnesiumchlorid durch Extraktion mit *n*-Hexan abzutrennen, führen wiederum zu einem Farbwechsel nach rot.

Auch bei den Umsetzungen von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1:1:2 und anschließender Reaktion mit Hydrogenchlorid bzw. Methanol wird wiederum nur das Titanocendichlorid **54** gebildet. (vgl. Tabelle 3-10 Nr. 3 und 4).

Tab. 3-10 Ausgewählte Reaktionen von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen und anschließender Umsetzung mit H-aciden Verbindungen

Nr.	Reagens 1 $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$: Mg:Fulven	Reagens 2	erwartetes Produkt	erhaltenes Produkt
1.	1:1:1	HCl(g)		
2.	1:1:1	MeOH		
3.	1:1:2	HCl(g)		
4.	1:1:2	MeOH		
5.	1:2:2	HCl(g)		

Nr.	Reagens 1 TiCl ₄ x 2 THF: Mg:Fulven	Reagens 2	erwartetes Produkt	erhaltenes Produkt
6.	1:2:2	MeOD		 <p style="text-align: center;">20:1</p> 
7.	1:2:2	Überschuß MeOH		 <p style="text-align: center;">20:1</p> 

Lediglich bei der Umsetzung im Titan : Magnesium : Fulven-Verhältnis von 1:2:2 und anschließender Reaktion mit MeOD konnte das gewünschte Produkt **74** zu 5% im NMR-Experiment nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 3-10 Nr. 6 und Abb. 3-34). Als Hauptprodukt wurde wiederum das bekannte Titanocendichlorid erhalten.

Bei der Umsetzung mit MeOD anstelle von MeOH können im ¹H-NMR lediglich die Protonen der Methoxygruppe detektiert werden. Für das protonierte exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenliganden im Titanocendichlorid **75** findet man im ¹H-NMR

erwartungsgemäß kein Signal, ansonsten stimmen die chemischen Verschiebungen mit denen von **54** überein.

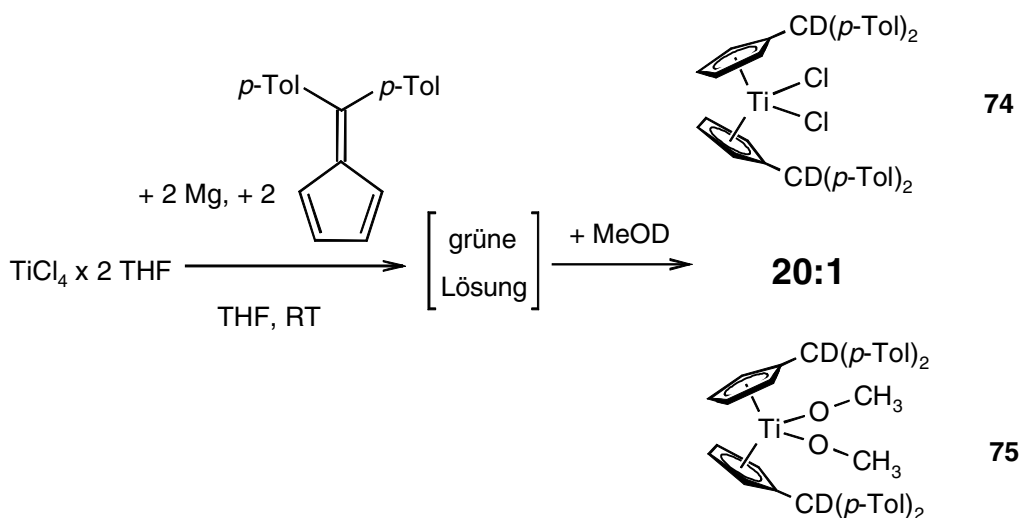


Abb. 3-34 Umsetzung von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1:2:2 und anschließende Reaktion mit MeOD

Für die Verbindung **75** findet man die chemischen Verschiebungen der Protonen der Methoxygruppe bei $\delta = 4.20$ ppm, für das Kohlenstoffatom findet man im ^{13}C -NMR das Signal bei $\delta = 65.86$ ppm. Diese Werte liegen im erwarteten Bereich und stimmen gut mit den Literaturwerten anderer Fulvenkomplexe des Titans, die eine Methoxygruppe enthalten, überein.

Auch bei der Verwendung eines großen Überschusses an MeOH (vgl. Tabelle 3-10 Nr. 7) wird das Zielprodukt $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$ ($\text{Cp}' = [\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{p-Tol})_2]$) nicht gefunden. Offenbar führt die Anwesenheit von Magnesiumchlorid auch hier zur Chlorid-Übertragung. So wird neben dem Hauptprodukt $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ **54** der dimere Titankomplex **76** in Form grüner Kristalle aus einer *n*-Hexanlösung in einer Ausbeute von 5% erhalten.

Die Molekülstruktur von **76** (vgl. Abb. 3-35) zeigt, daß es sich bei der erhaltenen Verbindung um den paramagnetischen dimeren Titankomplex $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}(\text{p-Tol})_2)_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$ handelt.

Ähnliche dimere Titankomplexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$ und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$ konnten bereits 1977 durch *Stucky* strukturell charakterisiert werden [133]. Diese Titanverbindungen lassen sich beispielsweise durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit aktiviertem Aluminium und Sublimation bei 150°C darstellen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **76** sind in Tabelle 3-11 zusammengefaßt.

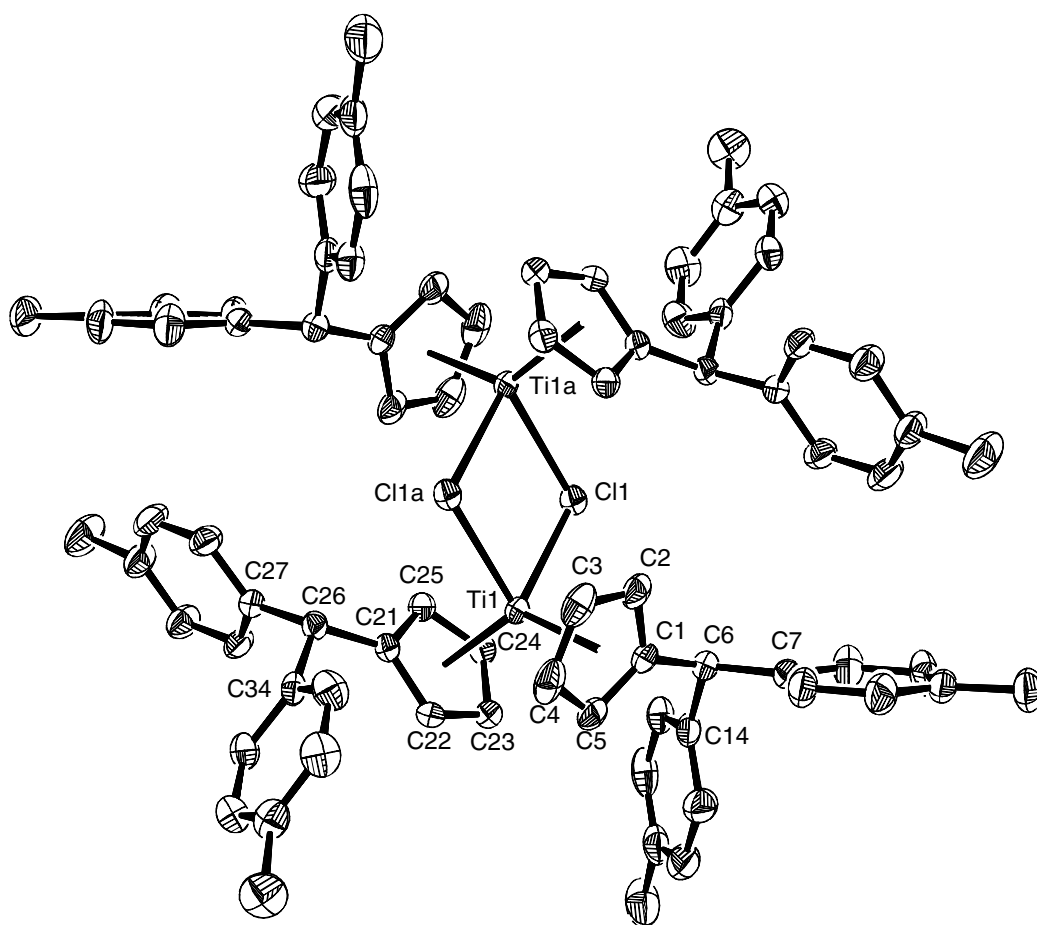


Abb.3-35 Molekülstruktur der Verbindung $[(C_5H_4(CH(p-Tol))_2)_2Ti-\mu-Cl]_2$ **76** (ohne-H-Atome), a: Atome werden mit der Symmetrieoperation $-x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1/2$ erzeugt

Ähnlich wie beim Titanocendichlorid **54** weist der dimere Titankomplex **76** einen nahezu übereinstimmenden Ct1-Ti(1)-Ct2-Winkel von 132.6° auf. Auffallend sind die unterschiedlichen Ti-Ct1- bzw. Ti-Ct2-Abstände mit 2.067 bzw. 2.079 Å. Im Vergleich zum Titanocendichlorid **54** mit den Ti-Ct-Abständen von 2.056 bzw. 2.060 Å ist der Abstand im dimeren Titankomplex um bis zu 0.02 Å verlängert.

Die Ti-Cl-Abstände in **76** sind mit 2.5344 bzw. 2.5663 Å um 0.2 Å deutlich länger als im nichtverbrückten Titanocendichlorid **54**.

Die Atome C(6) bzw. C(21), welche durch die Umsetzung mit Methanol protoniert wurden, zeigen zu den benachbarten C-Atomen mit 1.509 bis 1.537 Å den typischen C-C-Einfachbindungsabstand.

Tab. 3-11 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **76**

	Bindungslänge[Å]		Bindungswinkel[°]
Ti(1)-Cl(1)	2.5344(6)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(1a)	78.34(2)
Ti(1)-Cl(1a)	2.5663(6)	Cl(1)-Ti(1a)-Cl(1a)	78.34(2)
Ti(1a)-Cl(1)	2.5663(6)	Ti(1)-Cl(1)-Ti(1a)	101.66(2)
Ti(1a)-Cl(1a)	2.5344(6)	Ti(1)-Cl(1a)-Ti(1a)	101.66(2)
Ti(1)-Ct1	2.067	Ct1-Ti(1)-Ct2	132.61
Ti(1)-Ct2	2.079		
C(1)-C(6)	1.509(3)		
C(6)-C(7)	1.537(3)		
C(6)-C(14)	1.527(3)		
C(21)-C(26)	1.519(3)		
C(26)-C(27)	1.522(3)		
C(26)-C(34)	1.510(3)		

Ct1 = Schwerpunkt (C(1), C(2), C(3), C(4), C(5))

Ct2 = Schwerpunkt (C(21), C(22), C(23), C(24), C(25))

Tabelle 3-12 zeigt einen Vergleich der Verbindung **76** und der bereits von *Stucky* charakterisierten Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$. Für $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$ konnten in der asymmetrischen Einheit zwei voneinander unabhängige Moleküle gefunden werden, diese werden in Tabelle 3-12 mit **I** und **II** bezeichnet.

Für die dimere Verbindung **76** findet man einen Ti-Cl-Abstand von 2.5344 bzw. 2.5663 Å, diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$. Auch der Cl(1)-Ti(1)-Cl(1a)-Winkel zeigt mit 78.34° keine markante Abweichung, selbst der Ti(1)-Cl(1)-Ti(1a)-Winkel in **76** ist mit 101.66° nahezu identisch.

Stucky konnte auch die Verbindungen $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$ und $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Br}]_2$ strukturell charakterisieren [133]. Auf einen detaillierten Vergleich der analytischen Daten wird an dieser Stelle verzichtet, da sie gegenüber denen von **76** keinerlei Besonderheiten aufweisen. Es sei darauf verwiesen, daß der Br-Ti-Br-Winkel in $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Br}]_2$ mit nahezu 81° um lediglich um 3° größer, der Ti-Br-Ti-Winkel mit 99° um 2° kleiner ist als im zuvor beschriebenen Chloranalogon.

Tab. 3-12 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Vergleich von **76** und $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$

	76	$[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$ I	$[\text{Cp}_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$ II
Ti(1)-Cl(1)	2.5344(6)	2.536(2)	2.534(2)
Ti(1)-Cl(1a)	2.5663(6)	2.545(2)	2.540(2)
Ti(1a)-Cl(1)	2.5663(6)	2.545(2)	2.534(2)
Ti(1a)-Cl(1a)	2.5344(6)	2.558(2)	2.540(2)
Cl(1)-Ti(1)-Cl(1a)	78.34(2)	78.63(7)	77.11(5)
Cl(1)-Ti(1a)-Cl(1a)	78.34(2)	78.21(7)	77.11(5)
Ti(1)-Cl(1)-Ti(1a)	101.66(2)	101.80(7)	102.89(5)
Ti(1)-Cl(1a)-Ti(1a)	101.66(2)	101.20(7)	102.89(5)
Ct1-Ti(1)-Ct2	132.61	133.44	131.23
Ct1a-Ti(1a)-Ct2a	132.61	131.18	131.23

Alle zuvor beschriebenen Reaktionen der grünen THF-Lösungen zeigen bei der Umsetzung mit H-aciden Verbindungen eine Chlorid-Übertragung, die offenbar vom Magnesiumchlorid her rührt. Es ist zu vermuten, daß in diesen Lösungen definierte $\text{Fv}_2\text{Ti}-\text{MgCl}_2$ -Addukte vorliegen, welche bisher noch nicht isoliert und charakterisiert wurden.

Ein deutlicher Hinweis auf diese definierten $\text{Fv}_2\text{Ti}-\text{MgCl}_2$ -Addukte läßt sich aus der Isolierung der vierkernigen Verbindung **77** ableiten (vgl. Abb. 3-36).

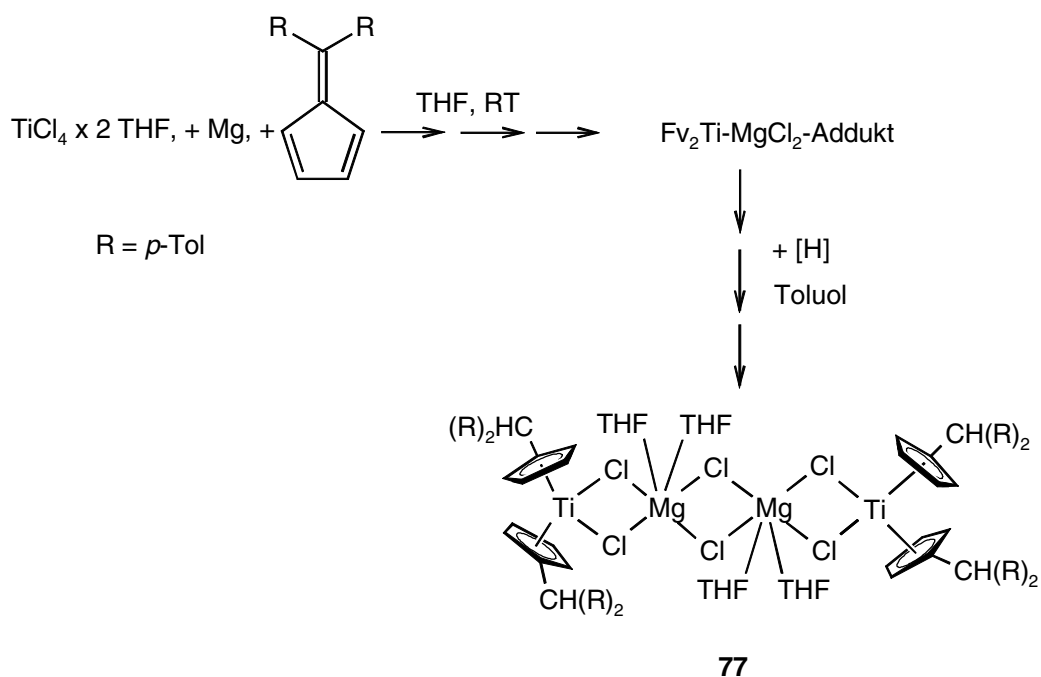


Abb. 3-36 Synthese der vierkernigen Verbindung **77**

Die Verbindung **77** konnte durch die in Abschnitt 3.1.1 dargestellte Reaktionsführung zur Synthese des Bisfulventitankomplexes **51** erhalten werden. Nach dem Einengen der THF-Lösung wurde der Rückstand nicht mit *n*-Hexan extrahiert, sondern in Toluol aufgenommen. Mehrtägiges Lagern bei +20°C führten schließlich zur Bildung von dunkelgrünen Kristallen, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Die Festkörperstruktur von **77** (vgl. Abb. 3-37) zeigt, daß es sich um den vierkernigen Titan-Magnesium-Komplex $[(C_5H_4CH(p-Tol)_2)Ti-\mu-Cl_2-Mg(THF)_2-Cl]_2$ handelt. Es zeigt sich, daß das exocyclische C-Atom des Fulvenliganden protoniert wurde. Als Protonenquellen können Feuchtigkeitsspuren des Reaktionsgefäßes oder Lösungsmittelreste nicht ausgeschlossen werden. In Abschnitt 2.3 wurde der bereits von *Stephan* charakterisierte vierkernige Titan-Magnesium-Komplex **22** vorgestellt [83].

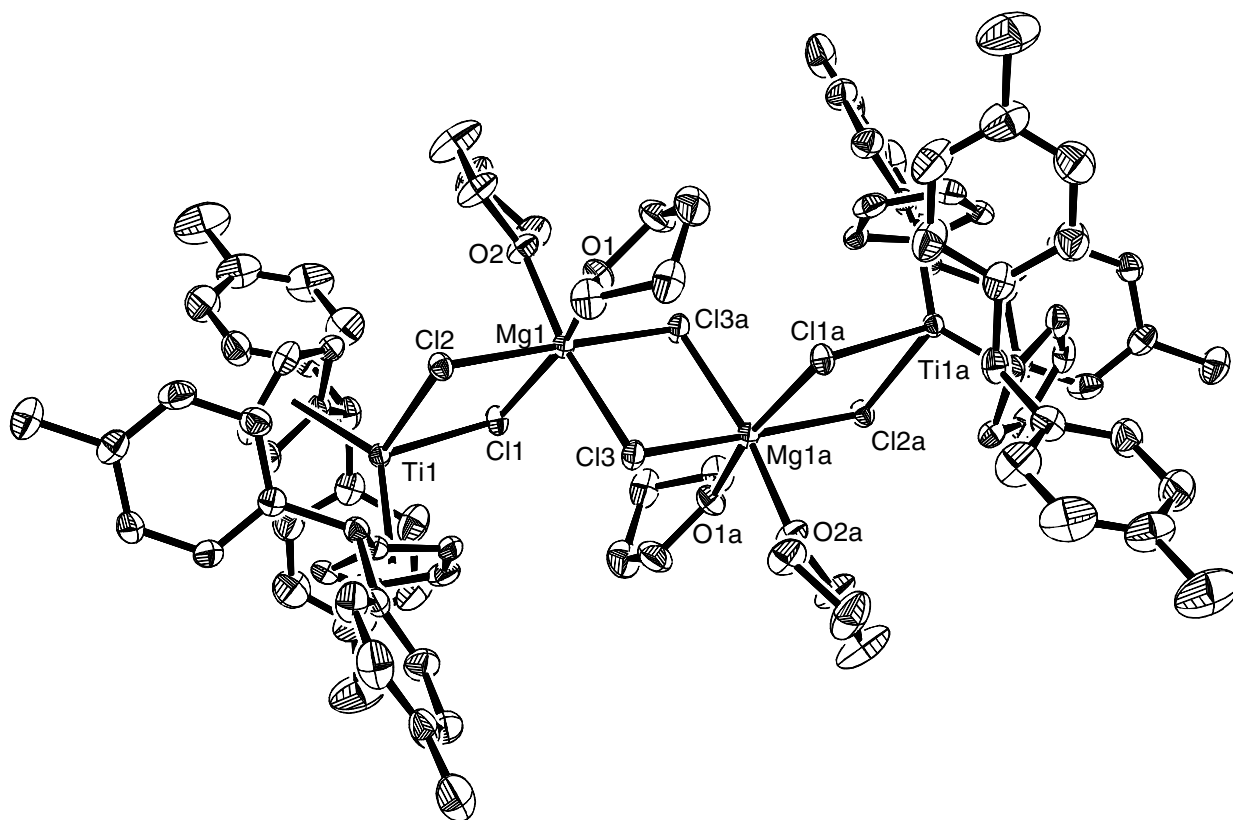


Abb.3-37 Molekülstruktur der Verbindung $[(C_5H_4CH(p-Tol)_2)Ti-\mu-Cl]_2$ **77** (ohne H-Atome), a: Atome werden mit der Symmetrieoperation $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ erzeugt

In der vierkernigen Verbindung **77** sind zwei $[(C_5H_4CH(p-Tol)_2)Ti-\mu-Cl]_2$ -Fragmente an zwei Magnesiumatome durch Chloratome verbrückt. Beide Magnesiumatome sind durch zwei weitere verbrückende Chloratome verbunden. Zusätzlich sind an jedes Magnesium zwei THF-Moleküle gebunden, somit ist das Magnesium pseudooktaedrisch koordiniert. Tabelle

3-13 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der in Abbildung 3-37 gezeigten Verbindung.

Tab. 3-13 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **77**

	Bindungslänge[Å]		Bindungswinkel[°]
Ti(1)-Ct1	2.066	Ct1-Ti(1)-Ct2	132.10
Ti(1)-Ct2	2.062	Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	80.33(3)
Ti(1)-Cl(1)	2.5444(9)	Mg(1)-Cl(1)-Ti(1)	98.87(3)
Ti(1)-Cl(2)	2.5516(8)	Mg(1)-Cl(2)-Ti(1)	98.56(3)
Mg(1)-Cl(1)	2.5112(11)	Cl(1)-Mg(1)-Cl(2)	81.66(4)
Mg(1)-Cl(2)	2.5159(12)	Cl(3)-Mg(1)-Cl(3a)	84.73(4)
Mg(1)-Cl(3)	2.4932(10)		
Mg(1a)-Cl(3)	2.4797(12)		
Mg(1)-O(1)	2.119(2)		
Mg(1)-O(2)	2.096(2)		
C(1)-C(6)	1.520(4)		
C(6)-C(7)	1.524(4)		
C(6)-C(14)	1.533(4)		
C(21)-C(26)	1.523(4)		
C(26)-C(27)	1.525(4)		
C(26)-C(34)	1.543(4)		

Ct1 = Schwerpunkt (C(1), C(2), C(3), C(4), C(5))

Ct2 = Schwerpunkt (C(21), C(22), C(23), C(24), C(25))

Die Ti-Ct1 und Ti-Ct2-Abstände weichen mit 2.066 bzw. 2.062 Å nicht von den üblichen Werten für Titanocendichloride oder dem bereits beim dimeren Titankomplex **76** gefundenen Abständen ab. Auch der Ct1-Ti-Ct2-Winkel bewegt sich mit 132.10° im erwarteten Bereich. Die Atome C(6) bzw. C(26), welche durch die Umsetzung mit Lösungsmittelresten protoniert wurden, zeigen zu den benachbarten C-Atomen mit durchschnittlich 1.52 Å den typischen C-C-Einfachbindungszustand, lediglich der Abstand C(26)-C(34) ist mit 1.54 Å etwas länger. Beide Ti(μ -Cl)₂-Mg-Fragmente sind planar und weisen Ti-Cl-Abstände von 2.5444 bzw. 2.5516 Å auf, ähnliche Abstände findet man auch im dimeren Komplex **76**. Der Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)-Winkel ist mit 80.33° um 3° größer als in **76**, liegt aber im typischen Bereich für d¹-Systeme.

Etwas kürzer sind die Mg(1)-Cl(1)- und Mg(1)-Cl(2)-Abstände mit 2.5112 bzw. 2.5159 Å, der Winkel Cl(1)-Mg(1)-Cl(2) beträgt 81.66°. Auffallend sind die noch kürzeren Mg(1)-Cl(3)- und Mg(1a)-Cl(3)-Abstände mit 2.4932 Å bzw. 2.4797 Å, in denen die Chloratome die beiden Magnesiumzentren miteinander verbinden. Der Cl(3)-Mg(1)-Cl(3a)-Winkel beträgt 84.73°. Sowohl die Mg-O-Abstände als auch die Ti-C-Abstände liegen alle im erwarteten Bereich. Auf einen detaillierten Vergleich der Verbindung **77** mit der von *Stephan* charakterisierten Verbindung **22** soll wegen der hohen Übereinstimmung verzichtet werden [83].

Eine eingehende Charakterisierung von Fulven-Titan-Magnesiumchlorid-Intermediaten gelang bisher nicht. Für diese mit Aluminiumalkylen katalytisch aktiven Intermediate [35-37] sind verschiedene Strukturtypen denkbar, welche in Abbildung 3-38 dargestellt sind.

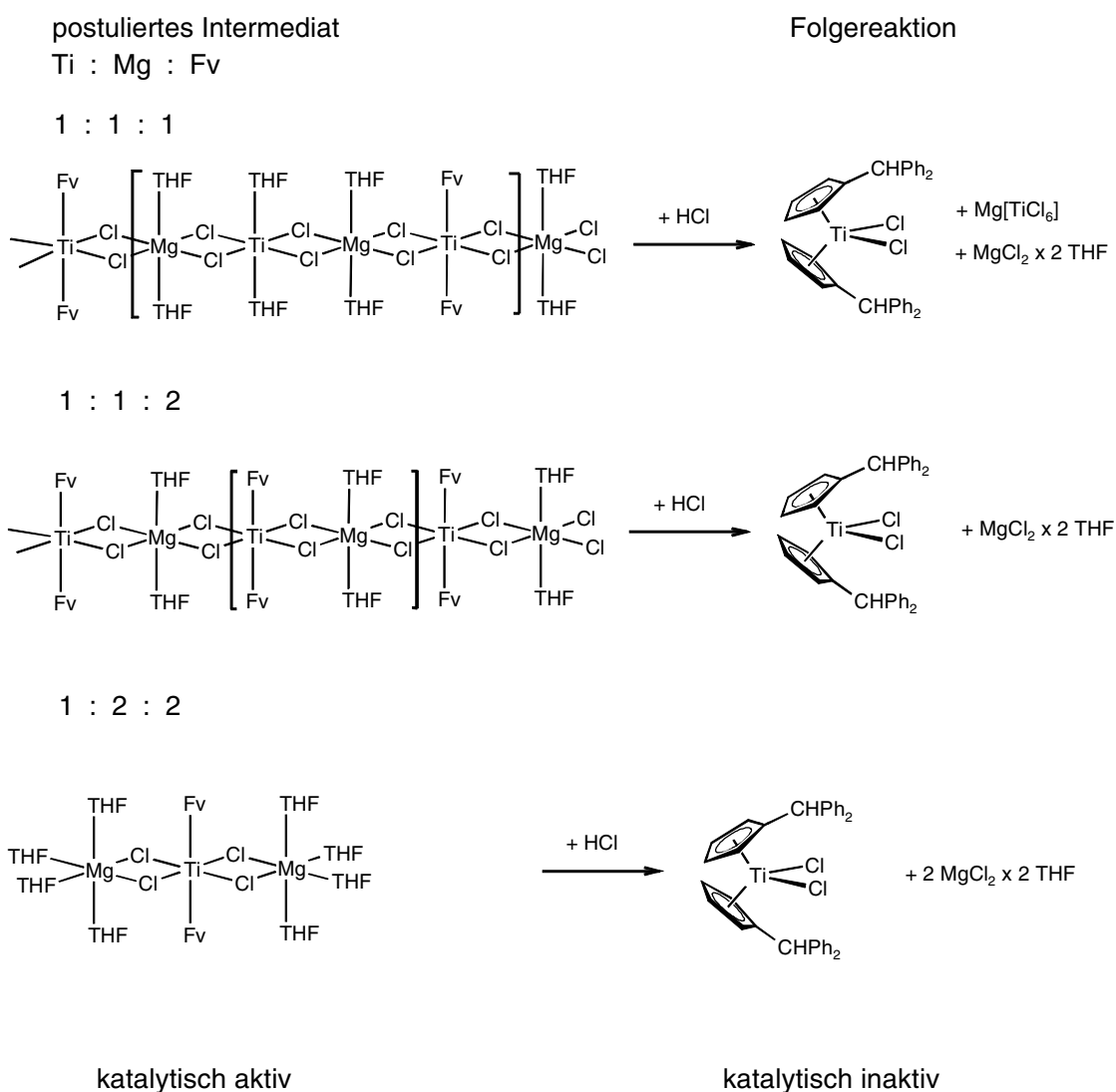


Abb. 3-38 Mögliche Titan-Magnesium-Intermediate

Abbildung 3-39 zeigt ein weiteres denkbare Intermediat **78**, das mit dem für Grignard-Verbindungen beschriebenen Schlenck-Gleichgewicht vergleichbar ist. Während dieses Fulven-Titan-Magnesiumchlorid-Intermediat eine sehr gute Löslichkeit in THF zeigt, wird bei der Zugabe von Dioxan der schon in Kapitel 3.1.1 vorgestellte Bisfulventitankomplex **51** unter Ausfällung eines Magnesiumchlorid-Dioxan-Adduktes erhalten.

Anhand mechanistischer Überlegungen sollen mögliche Erklärungen für

- die Bildung des Titanocendichlorids **54**
- die Bildung der dimeren Titanverbindung **76**
- die Bildung der heterobinuklearen Verbindung **77**

gefunden werden.

Für das in Abbildung 3-39 gezeigte heterobimetallische Intermediat **78** kann eine Brückenfunktion des Fulvens zwischen Titan und Magnesium zwar nicht ausgeschlossen werden, derartige Strukturtypen wurden bereits in Abschnitt 2.2 vorgestellt, doch waren Versuche **78** zu isolieren bislang nicht erfolgreich.

Charakteristischer Reaktionsverlauf bei Umsetzung des Intermediates **78** mit H-aciden Verbindungen ist hingegen die Protonierung des Fulvenhenkelkohlenstoffs unter gleichzeitiger Addition von Chloridionen. Reaktionen des Intermediates **78** mit gasförmigem Hydrogenchlorid oder Methanol führen stets zum Titanocendichlorid **54**. Aus der Umsetzung mit Methanol läßt sich schließen, daß die Koordinationssphäre am Titanzentrum mit Chlorliganden, welche vom Magnesiumchlorid herrühren, aufgefüllt ist.

Für die primäre Bildung von **78** spricht die Isolierung und Charakterisierung von **77**, welches durch mehrtägiges Lagern von **78** in Toluol und Protonierung des exocyclischen Fulvenhenkelkohlenstoffs durch restliches Lösungsmittel bzw. Feuchtigkeitsspuren gebildet wird. Die beiden heterobimetallischen Verbindungen **77** und **78** sind offenbar für R = *p*-Tol stabil, wofür in beiden Fällen die tiefgrüne Farbe der Reaktionslösung spricht.

Die Bildung der dimeren Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}(p\text{-Tol})_2)_2\text{Ti}-\mu\text{-Cl}]_2$ **76** läßt sich über ein intermediäres $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}(p\text{-Tol})_2)_2\text{TiCl}]$ -Fragment **79** erklären. Diese koordinativ ungesättigte Verbindung dimerisiert schließlich zum zweikernigen Titankomplex **76**.

Während die magnesiumchloridhaltige THF-Lösung zusammen mit Aluminiumalkylen katalytische Aktivität zeigt, ist der Bisfulventitankomplex **51** ohne Magnesiumchlorid katalytisch inaktiv. Magnesiumchlorid wirkt als Chlorid-Donor und übernimmt somit eine wichtige Rolle in der Folgechemie.

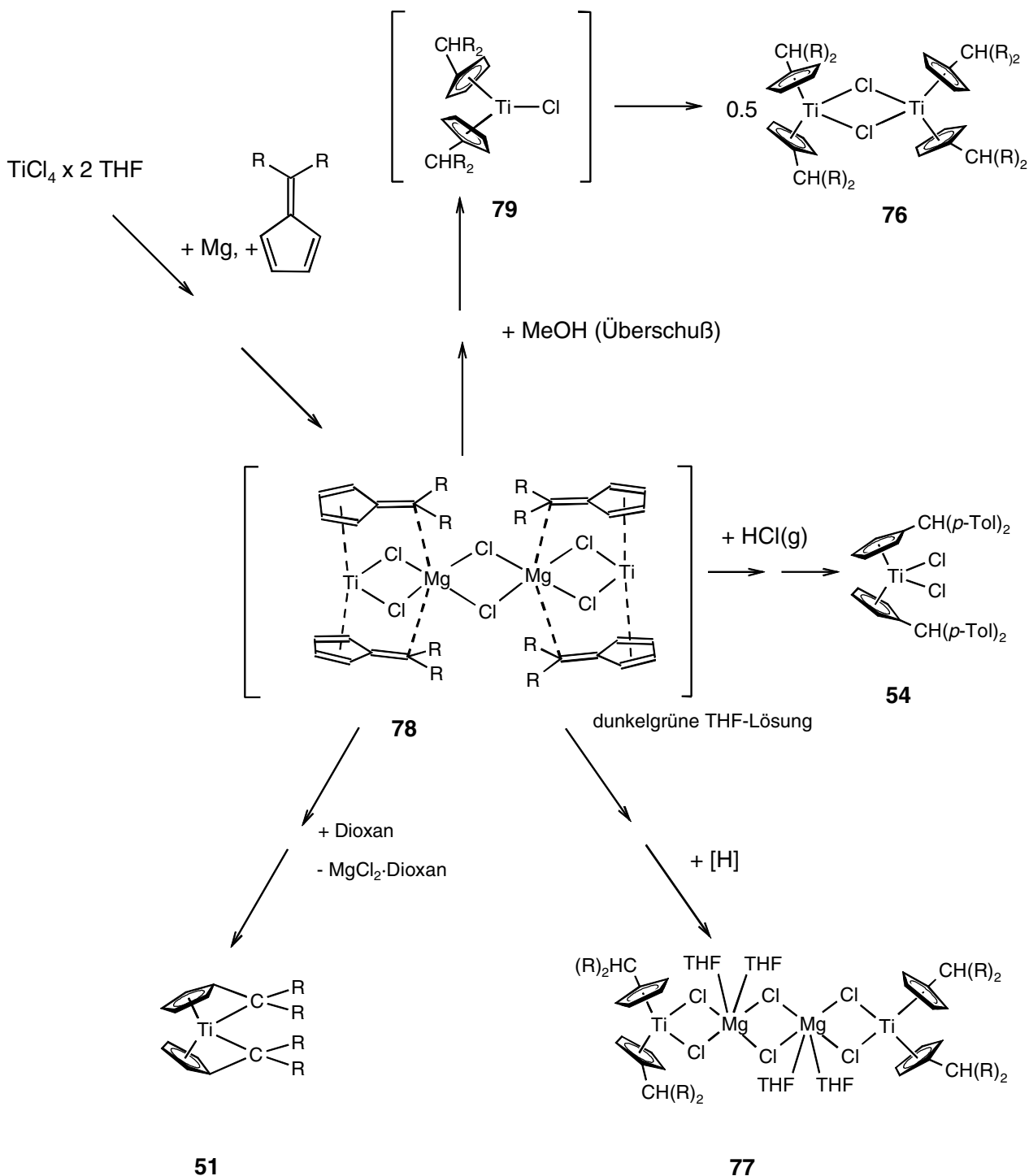


Abb. 3-39 Mechanistische Überlegungen zur Bildung der Komplexe **54**, **76** und **77**

3.4 Reaktion von 51 mit Ketonen im Molverhältnis 1:1

Wie bereits im Abschnitt 3.3.1 beschrieben, konnten Monofulventitandichloride **9** durch die Reduktion von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ nicht synthetisiert werden. Daher wird überprüft, ob durch die Reaktion des Bisfulventitankomplexes **51** mit Carbonylverbindungen im Verhältnis 1:1 die Insertion nur einer Carbonyleinheit möglich ist. Abbildung 3-40 zeigt die Umsetzung des Bisfulventitankomplexes mit einem Äquivalent Cyclobutanon bzw. Cyclohexanon.

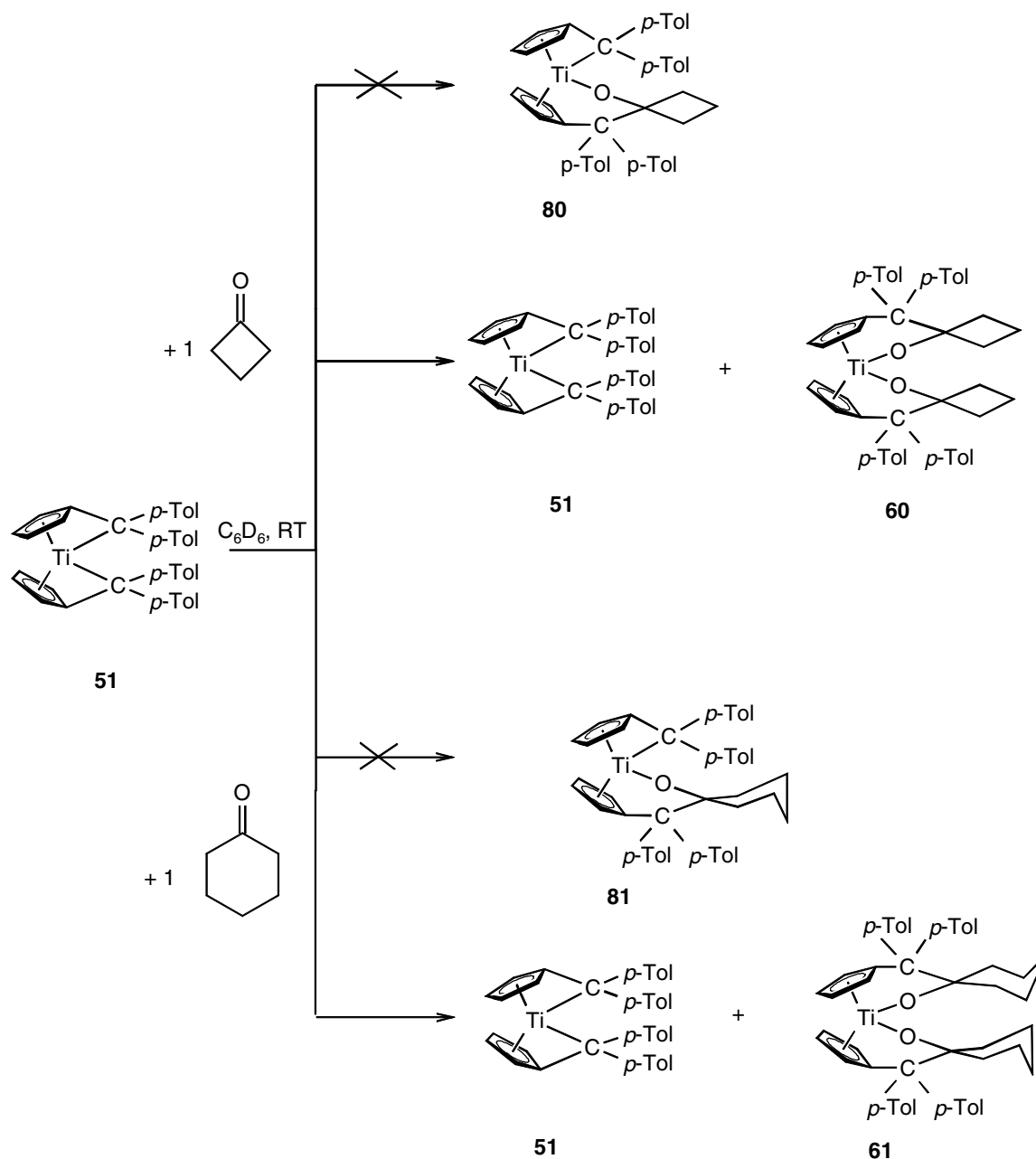


Abb. 3-40 Umsetzungen von **51** mit Cyclobutanon und Cyclohexanon im Verhältnis 1:1

Wie in Abbildung 3-40 zu erkennen ist, gelingt die Insertion nur eines Ketons in den Bisfulventitankomplex zu den Insertionsprodukten **80** und **81** nicht. In den Reaktionen mit Cyclobutanon bzw. Cyclohexanon wird stattdessen die Bildung der Insertionsprodukte **60** bzw. **61** im NMR-Experiment beobachtet. Auch nach Tagen bleibt die grüne Färbung erhalten, eine Reaktion zwischen dem nicht umgesetzten Bisfulventitankomplex **51** und dem stabilen Insertionsprodukt ist nicht zu beobachten. Dieser Reaktionsverlauf läßt vermuten, daß der zweite Insertionsschritt schneller verläuft als der erste.

3.5 Versuch zur Synthese von Titanfulvenkomplexenen des Typs $L_1Cl_1Ti[\pi-C_5H_4=C(p-Tol)_2]$ ($L=OC_6H_2(CMe_3)_2-2,6-Me-4$)

Durch Arbeiten von *Beckhaus* konnten zahlreiche Fulvenkomplexe der Titangruppe durch Reduktion von Cyclopentadienylfragmenten, z.B. $CpMCl_3$ oder Cp^*MCl_3 ($M=Ti, Zr$), mit Magnesium und Umsetzung mit Fulvenen in THF erfolgreich dargestellt werden.

Über Fulvenkomplexe mit cyclopentadienyl-ähnlichen Liganden, wie z.B. einer Phenoxygruppe, ist bisher noch nichts bekannt.

Daher sollte untersucht werden, ob Fulvenkomplexe des Titans, die anstelle eines Cyclopentadienylringes eine Phenoxygruppe tragen, zugänglich sind. Hierzu wurde zuerst das Titantrichloridmonophenoxid **82** durch Reaktion von Titantrichlorid mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol im Verhältnis 1:1 dargestellt [134].

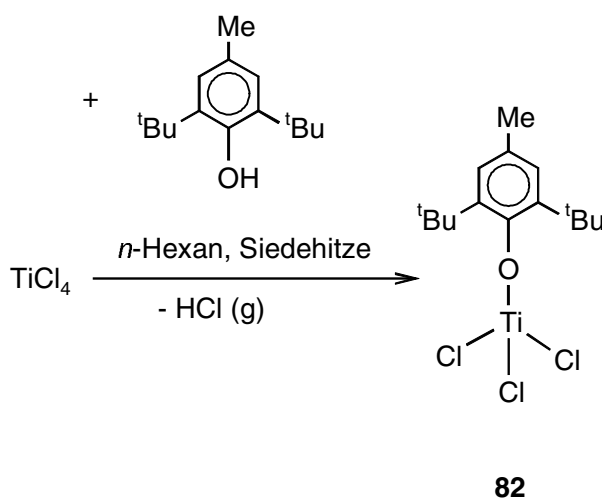


Abb. 3-41 Synthese des Titanphenoxids $TiCl_3(OC_6H_2(CMe_3)_2-2,6-Me-4)$ **82**

Zur Synthese eines neuartigen Titanfulvenkomplexes **83** wurde die Verbindung $\text{TiCl}_3(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CMe}_3)_2\text{-2,6-Me-4})$ **82** mit Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven in THF im Verhältnis 1:1:1 bei Raumtemperatur umgesetzt.

Die anfänglich braune Lösung verfärbt sich sehr schnell rot. Nach vollständigem Verbrauch des Magnesiums wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand anschließend mit *n*-Hexan in der Siedehitze extrahiert. Aus der *n*-Hexanlösung können grüne Kristalle in einer Ausbeute von 6% isoliert werden, das $^1\text{H-NMR}$ deutet auf einen paramagnetischen Charakter der untersuchten Verbindung hin. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte diese schließlich als Verbindung **84** identifiziert werden. Der erwartete Titanfulvenkomplex **83** wurde dabei nicht gefunden.

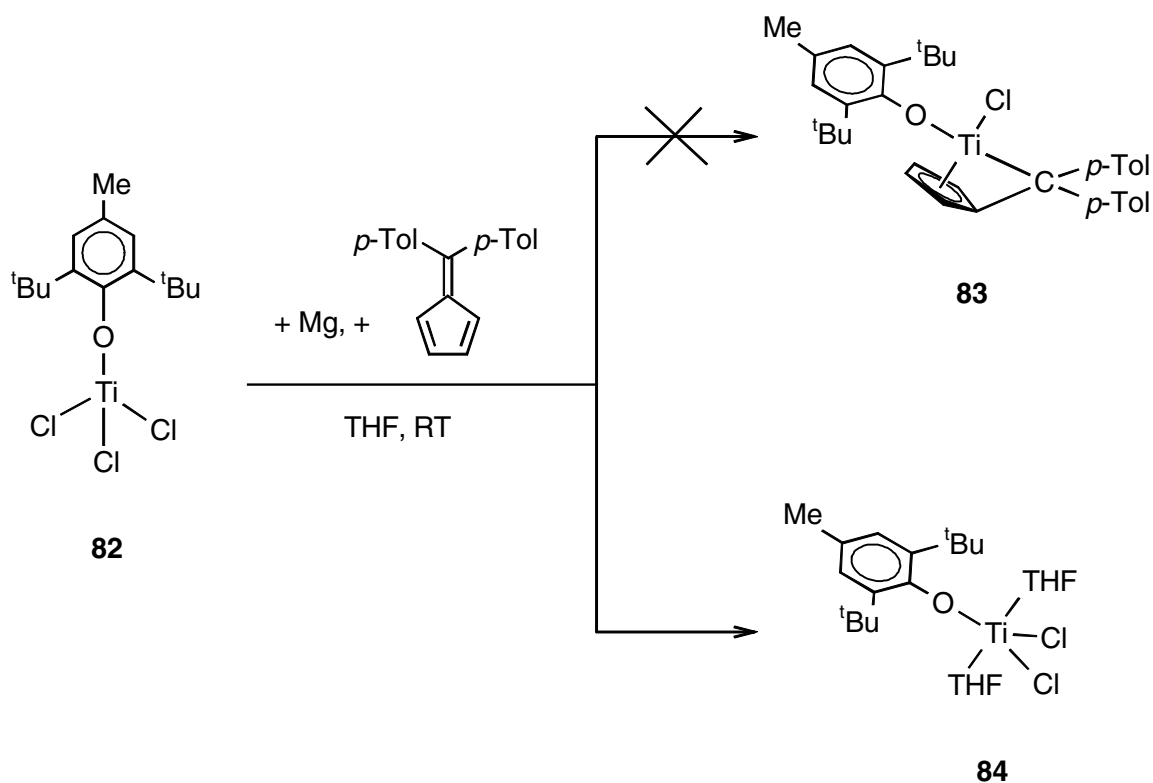


Abb. 3-42 Umsetzung von **82** mit 6,6-Di-*p*-tolylfulven unter reduktiven Bedingungen

Abbildung 3-46 zeigt die Molekülstruktur von **84** im Festkörper, Tabelle 3-14 gibt eine Übersicht der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel.

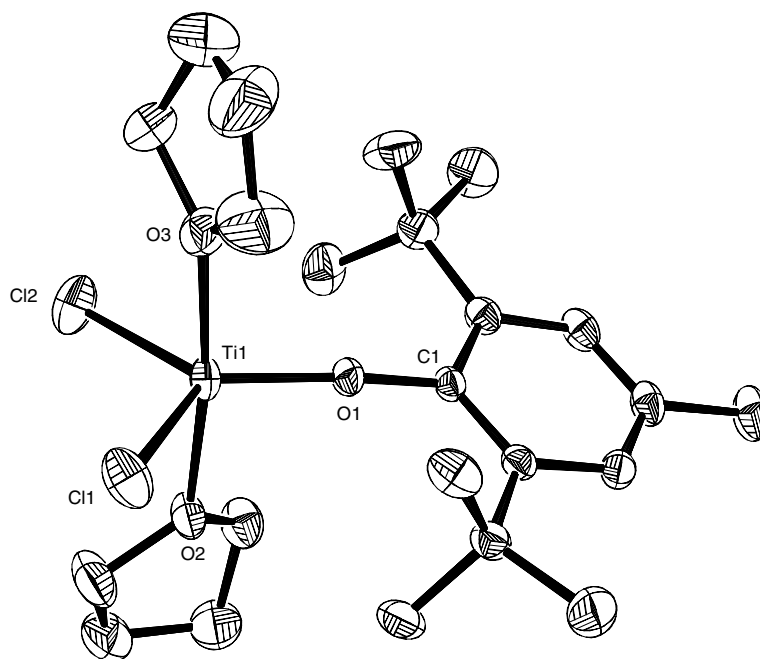


Abb. 3-43 Molekülstruktur des Titankomplexes **84** (ohne-H-Atome)

Tab. 3-14 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **84**

	Bindungslänge[Å]		Bindungswinkel[°]	
Ti(1)-Cl(1)	2.3268(6)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	110.33(2)	
Ti(1)-Cl(2)	2.3324(6)	Cl(2)-Ti(1)-O(1)	128.36(4)	
Ti(1)-O(1)	1.8175(12)	Cl(2)-Ti(1)-O(2)	86.94(4)	
Ti(1)-O(2)	2.1527(149)	Cl(1)-Ti(1)-O(3)	89.18(4)	
Ti(1)-O(3)	2.1277(14)	O(1)-Ti(1)-O(3)	95.32(6)	
O(1)-C(1)	1.3703(19)	Ti(1)-O(1)-C(1)	172.59(12)	
		Cl(1)-Ti(1)-O(1)	121.22(4)	
		Cl(1)-Ti(1)-O(2)	88.63(4)	
		O(1)-Ti(1)-O(2)	91.23(5)	
		Cl(2)-Ti(1)-O(3)	87.89(4)	
		O(2)-Ti(1)-O(3)	173.31(5)	

Eine sehr ähnliche Verbindung wurde bereits im Jahre 1989 durch *Mazzanti* strukturell charakterisiert. Durch Reaktion von $\text{TiCl}_3 \times 3 \text{ THF}$ mit $2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ONa}$ in Toluol konnte die Verbindung $\text{TiCl}_2[2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}](\text{THF})_2$ in einer Ausbeute von 63% erhalten werden

[135]. Wie dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zu entnehmen ist, findet man in der Verbindung **84** ein pseudo-trigonal-bipyramidal koordiniertes Titanzentrum. Neben dem Phenoxyliganden sind an das Titan jeweils zwei Chlor- und zwei THF-Moleküle gebunden, auffallend ist der nahezu lineare Ti-O-Cl-Winkel von 172.59°. Die ermittelten Werte für **84** stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der von *Mazzanti* charakterisierten Verbindung, somit wird auch hier auf einen detaillierten Vergleich verzichtet.

3.6 Umsetzungen von Titan-Aren-Komplexen mit 6,6-Di-*p*-tolylfulven

Bereits 1985 beschrieb *Green* die Substitutionsreaktion des Bis(η^6 -Aren)-Titan-Komplexes **38** mit 6,6-Diphenylfulven (vgl. Abb. 2-16). Über das Reaktionsverhalten eines Arenkomplexes des Typs $[(\eta\text{-C}_6\text{Me}_n)\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_4(\text{AlCl}_2)_2]$ ($n=0-6$) mit Fulvenen ist bisher noch nichts bekannt. Dichtefunktionalrechnungen brachten zutage, daß die Substitution des Arenliganden durch ein Fulven sogar exotherm verlaufen soll [136].

Hierzu wurde zuerst der Titan-Aren-Komplex $[(\eta\text{-HMB})\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_4(\text{AlCl}_2)_2]$ (HMB = Me_6C_6) **31** durch die Reaktion von Aluminiumchlorid, Aluminium, Titantetrachlorid und Hexamethylbenzol in Toluol dargestellt [137-140]. Die Verbindung **31** kristallisierte aus Toluol in Form violetter Kristalle.

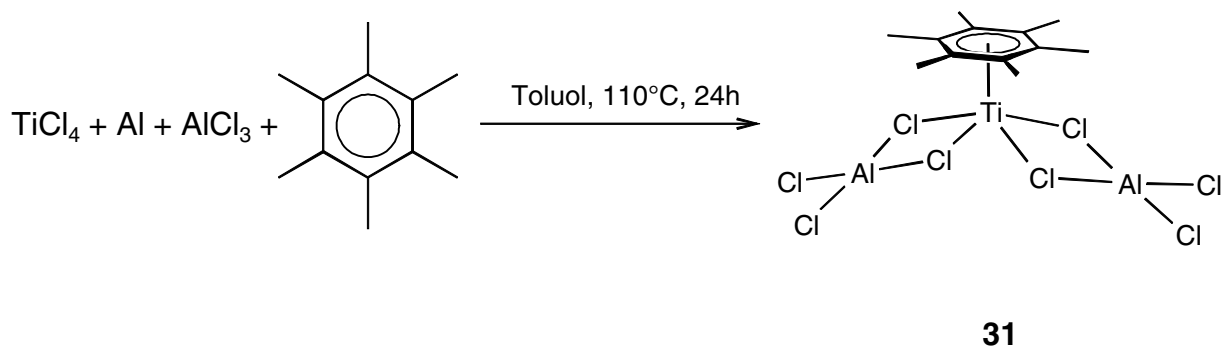


Abb. 3-44 Synthese von $[(\eta\text{-HMB})\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_4(\text{AlCl}_2)_2]$ **31**

Titan-Aren-Komplexe zeichnen sich durch einen π -gebundenen Arenliganden aus. Je höher substituiert der Arenligand ist, desto schwieriger ist sein Austausch gegen andere π -Liganden [138].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob sich der Arenligand durch ein Fulvenliganden substituieren läßt. Wie in Abbildung 3-45 zu erkennen ist, gelingt die Darstellung der Verbindung **85** nicht.

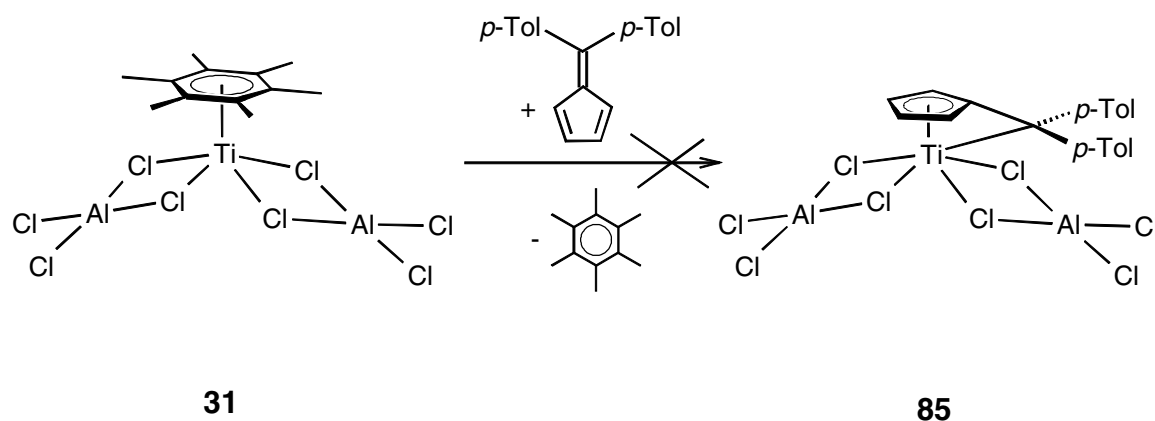


Abb. 3-45 Versuch zur Synthese der Verbindung **85**

Während in der Literatur den Titan-Aren-Komplexen eine gute Löslichkeit in Aromaten zugeschrieben wird, zeigen diese in der Realität eine sehr schlechte Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Aromaten und Dichlormethan. Auch die Umsetzung in der Siedehitze von Benzol, Toluol und Xylol führte nicht zu einer Verbesserung der Löslichkeit von **31**. Lediglich in THF löst sich der Komplex **31** unter Farbwechsel von violett zu farblos auf.

Die Synthese von $[(\eta\text{-C}_6\text{Me}_n)\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_4(\text{AlCl}_2)_2]$ ($n=0, 1, 2$) und anschließende Umsetzung mit 6,6-Di-*p*-tolylfulven scheiterte ebenfalls an der schlechten Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln.

4 Zusammenfassung

Niedervalente titanorganische Verbindungen werden vorzugsweise durch π -Akzeptorliganden stabilisiert. Es hat sich gezeigt, daß der Einsatz von Pentafulvenen geeignet ist, um auf direkten Weg zu $\eta^1:\eta^5$ - σ,π -Komplexen zu gelangen, indem der π -Akzeptorligand $C_5H_4CR_2$ formal als Dianion auftritt.

Das primäre Ziel dieser Arbeit bestand darin, neue cyclopentadienylfreie Fulvenkomplexe des Titans zu synthetisieren und deren Reaktionsverhalten zu untersuchen.

Mit den neuen Bisfulventitankomplexen **51** und **52**, die durch Umsetzung von $TiCl_4 \times 2$ THF, Magnesium und den Fulvenen $C_5H_4CR_2$ ($R = p\text{-Tol}, p\text{-F-C}_6\text{H}_4$) im Verhältnis 1:2:2 in hohen Ausbeuten zugänglich geworden sind, konnten erstmals weiterführende Derivatisierungen ausgeführt werden.

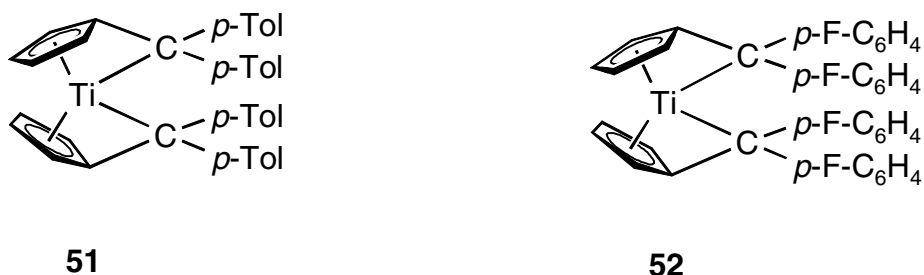


Abb. 4-1 Neue Bisfulventitankomplexe **51** und **52**

Die Bisfulventitankomplexe können mit der in Abbildung 3-5 gezeigten Grenzstruktur **C** (formal: $Ti(+IV)$ -Spezies, dianionischer Ligand) beschrieben werden.

Mit dem beschriebenen dianionischen Charakter des Fulvenliganden geht eine Polaritätsumkehr am exocyclischen Kohlenstoff gegenüber dem freien Fulven einher. So zeichnen sich die Pentafulvenkomplexe des Titans durch die Nukleophilie des exocyclischen C-Atoms aus – im Gegensatz zu den freien Fulvenen und Fulvenkomplexen später Übergangsmetalle.

Der nukleophile Charakter konnte durch verschiedene Folgereaktionen belegt werden. Charakteristisch für das Reaktionsverhalten der Fulvenkomplexe des Titans ist die 1,2-Addition von H-aciden Verbindungen sowie die 1,2-Insertion von polaren C-X-Mehrfachbindungen ($X = O, N$).

Die Umsetzung mit Hydrogenchlorid führt zu einer Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffatoms des koordinierten Fulvens unter gleichzeitiger Addition des Chloridions an das Metallzentrum zum Titanocendichlorid **54** (1,2-Addition).

Diese Syntheseroute eröffnet somit einen einfachen und quantitativen Zugang zu Titanocendichloriden, die einen sperrigen Substituenten am Cyclopentadienylring tragen.

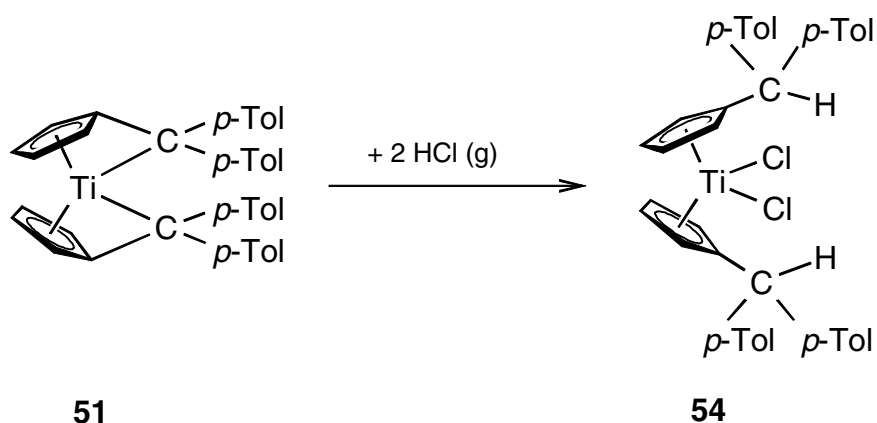


Abb. 4-2 Reaktion des Bisfulventitankomplexes **51** mit Hydrogenchlorid zum Titanocendichlorid **54**

Die Reaktionen mit *p-tert*-Butylphenol und Biphenyl-2,2-diol führen ebenfalls unter Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffs des Fulvenliganden zu den Additionsprodukten **55** und **56**.

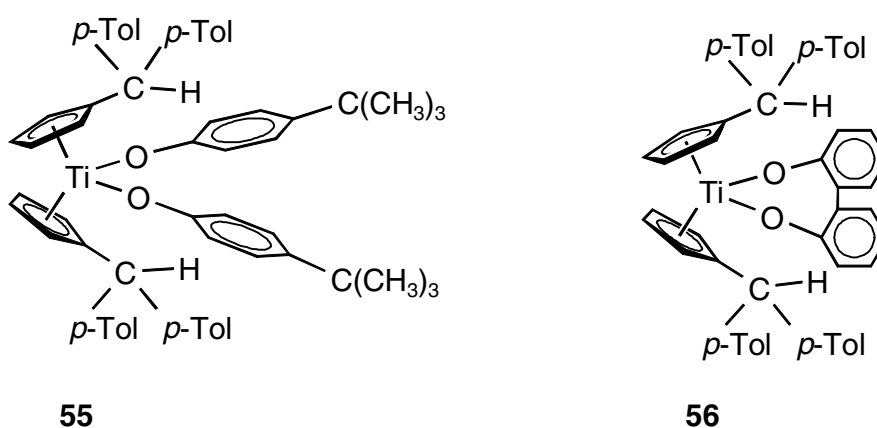


Abb. 4-3 Additionsprodukte **55** und **56** aus der Umsetzung von **51** mit *p-tert*-Butylphenol bzw. Biphenyl-2,2-diol

Für **56** wird im $^1\text{H-NMR}$ bei 303 K eine freie Rotation des Cyclopentadienylliganden um die Ti-Ct-Achse (Ct = Schwerpunkt der Ringprotonen) beobachtet, die bei tiefen Temperaturen „eingefroren“ wird.

Die Umsetzung von Verbindungen mit polaren C-X-Mehrfachbindungen führt zur Insertion der C-X-Einheit (X = O, N) in die Bindung des Titans mit dem exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden. Hierbei reagiert das nukleophile Heteroatom mit dem elektrophilen Zentralmetall und der elektrophile Kohlenstoff des Insertionssubstrates mit dem nukleophilen Fulvenhenkelkohlenstoff unter der Ausbildung zweier funktionalisierter σ,π -Cyclopentadienylliganden. Durch die Verwendung des am exocyclischen Kohlenstoff disubstituierten Fulvenkomplexes **51** konnte bei der Umsetzung mit *p*-Chlorphenylnitril die Imin-Form im Insertionsprodukt **65** erhalten werden.

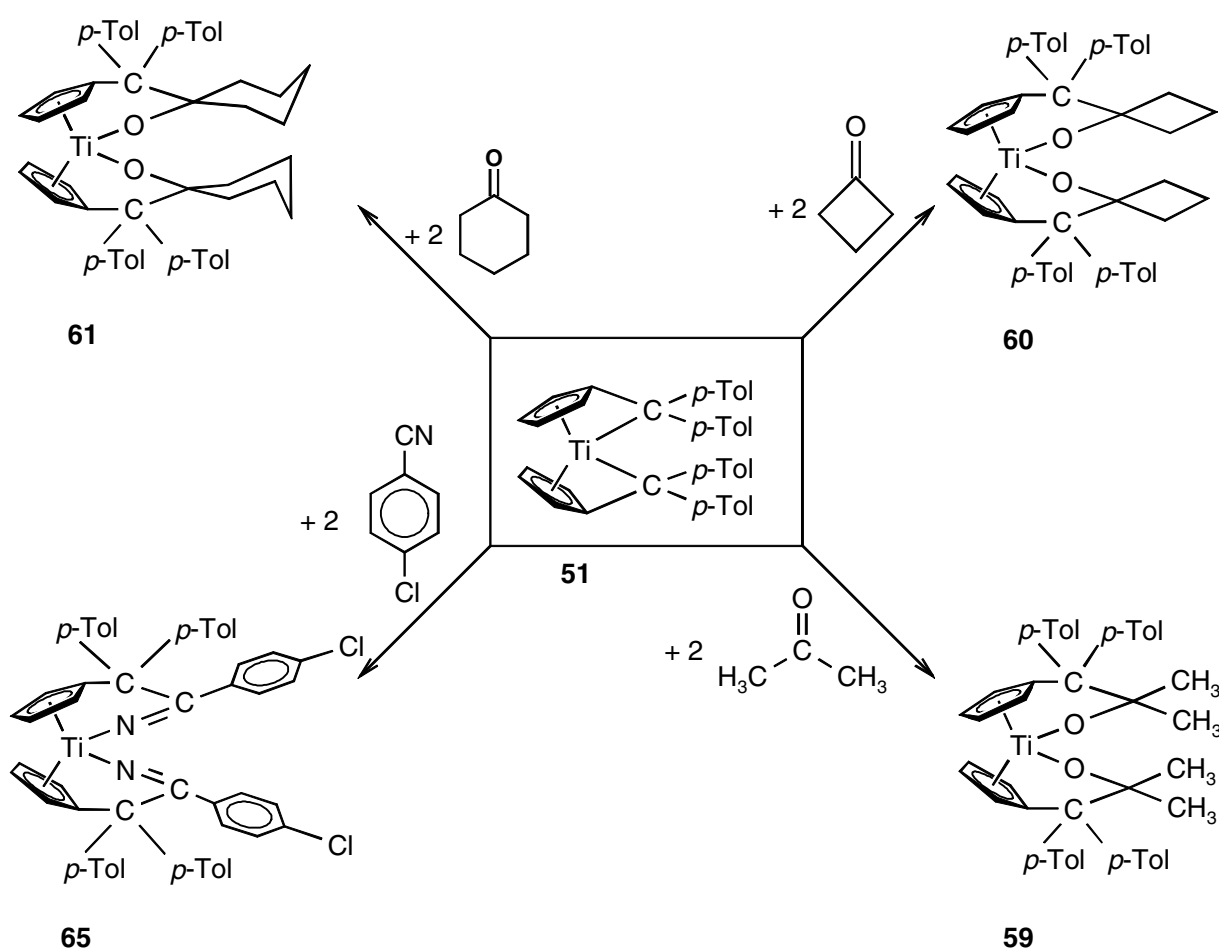


Abb. 4-4 Reaktion des Bisfulventitankomplexes **51** mit Carbonylverbindungen bzw. *p*-Chlorphenylnitril

Umsetzungen von **51** mit Cyclobutanon bzw. Cyclohexanon im Verhältnis 1:1 führen nicht zur Insertion nur einer Carbonyleinheit, stattdessen beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment die Bildung der Insertionsprodukte **60** und **61**. Eine Reaktion des nicht umgesetzten Bisfulventitankomplexes **51** mit den stabilen Produkten **60** bzw. **61** konnte nicht beobachtet werden.

Auch Benzaldehyd bzw. *p*-Tolylaldehyd insertieren in die Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden. Hierbei wird die Bildung zweier Diastereomere beobachtet, die durch die Anordnung des H-Atoms des insertierten Aldehyds unterschieden werden. Eine Trennung der Diastereomere war jedoch nicht erfolgreich.

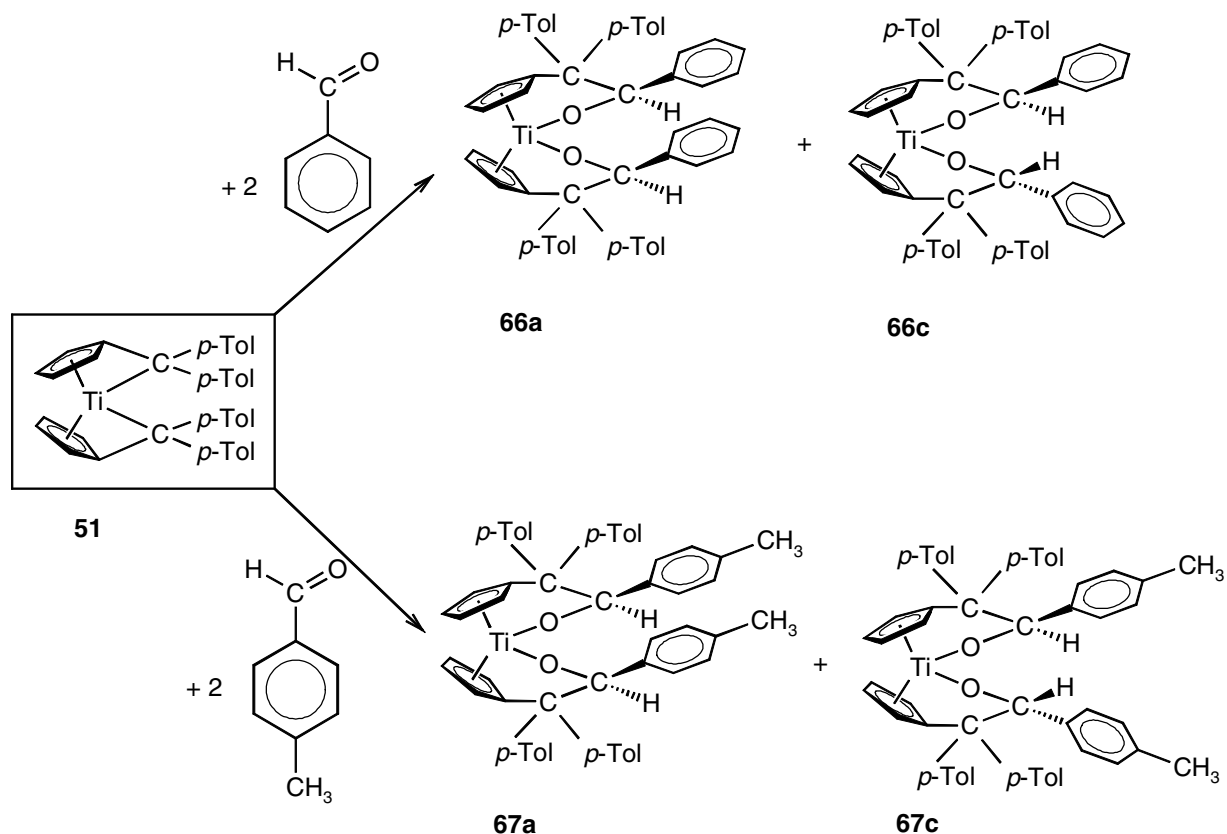


Abb. 4-5 Reaktion von **51** mit Benzaldehyd bzw. *p*-Tolylaldehyd

Versuche, ein Monofulventitandichlorid $\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{CR}_2)$ **9** ($\text{R} = p\text{-Tol}$) durch eine vergleichbare Vorgehensweise bei einer veränderten Stöchiometrie ($\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF} : \text{Magnesium} : \text{Fulven} = 1:1:1$) zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Abfangreaktionen mit HCl belegen, daß sich bereits der Bisfulventitancomplex **51** gebildet hat. So wird anstelle der erwarteten Bildung des Monocyclopentadienyltitantrichlorids **70** die Bildung des Titanocendichlorids **54** beobachtet.

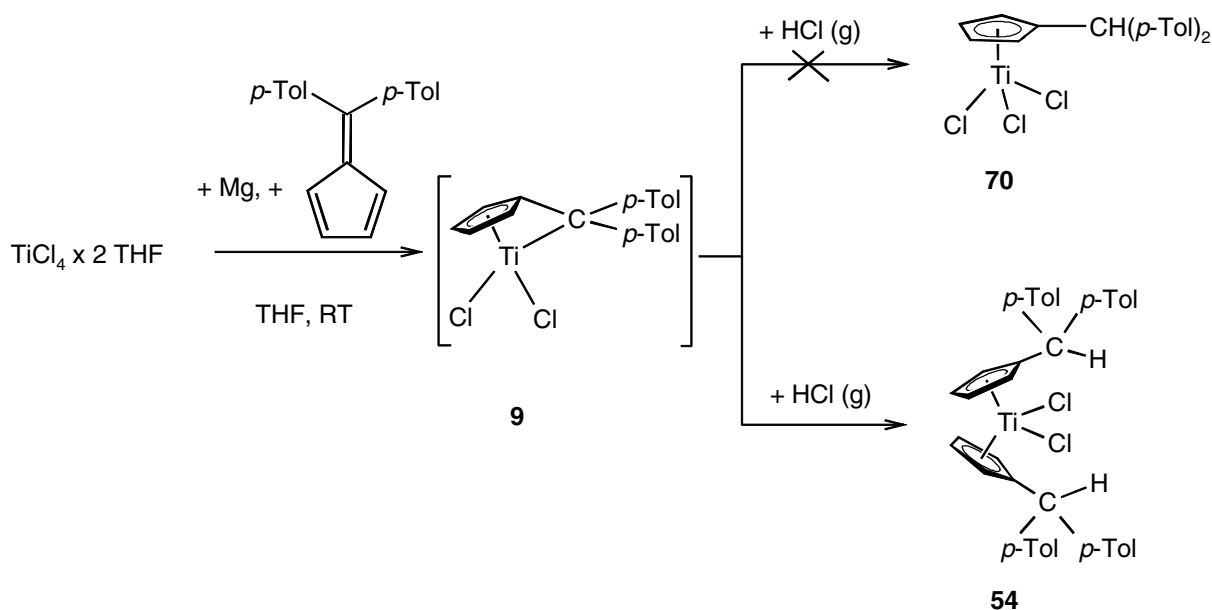
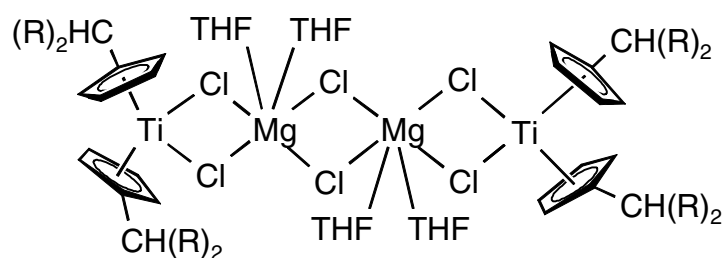


Abb. 4-6 Reaktion von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ mit Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven im Verhältnis 1.1:1 und anschließender Umsetzung mit Hydrogenchlorid

Unabhängig von der verwandten Stöchiometrie $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und 6,6-Di-*p*-tolylfulven (1:1:1, 1:1:2 und 1:2:2) wird auch bei direkten Abfangreaktionen, z.B. mit Methanol, stets das Titanocendichlorid **54** aus der primären Reaktionslösung gebildet. Dieses Verhalten legt die Bildung eines Titan-Magnesium-Adduktes nahe, in dem Magnesiumchlorid oder auch unumgesetztes $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ als „Chloridquelle“ fungiert.

Auch wurde gefunden, daß die bei den Umsetzungen von $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$, Magnesium und Fulvenen (1:1:1) gebildeten Produkte in Gegenwart von Triisobutylaluminium (TIBA) katalytische Aktivität in der Polymerisation von Ethylen und Propylen zeigen. Hierbei ist die Anwesenheit von Magnesiumchlorid essentiell.

Ein deutlicher Hinweis auf definierte $Fv_2Ti-MgCl_2$ -Addukte lässt sich aus der Isolierung der Verbindung **77** ableiten, wobei eine H-Übertragung auf das exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenliganden unter Ausbildung der vierkernigen Ti(III)-Spezies **77** erfolgt ist.



77

Abb. 4-7 Bildung des vierkerigen Komplexes **77**

Bisfulventitankomplexe sind aufgrund der guten Verfügbarkeit wertvoll für die Komplexchemie mit bifunktionellen Substraten. Fulvenkomplexe des Titans ergeben mit Magnesiumchlorid und Aluminiumalkylen Systeme mit einer großen Bedeutung zur Entwicklung neuartiger Katalysatoren zur Olefinpolymerisation.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeiten unter Inertgasatmosphäre

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der Schlenk- oder Handschuhboxtechniken unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrmals im Hochvakuum ausgeheizt. Lösungsmittel, flüssige oder gelöste Substanzen wurden durch ein Septum oder im Stickstoffgegenstrom mit Hilfe von Kunststoffspritzen, die mit V2A-Stahlkanülen bestückt sind, entnommen. Feste Reagenzien werden im Stickstoffgegenstrom eingefüllt oder in der Handschuhbox entnommen. Zur Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen werden die Reaktionsgefäße mit Kältemischungen aus Aceton und Trockeneis (-78°C) abgekühlt.

5.1.2 Analytik

NMR-Spektroskopie

Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösemittels (¹H-NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösemittels (¹³C-NMR) wurden als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Kalibrierung der ¹⁹F-NMR-Spektren erfolgte gegen CFC₃ als externer Standard. Kopplungskonstanten *J* sind in Hz angegeben. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen benutzt:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

Die Spektren wurden auf den Geräten des Typs *Bruker 300 AVANCE Spektrometer* und *Bruker AVANCE 500 Spektrometer* aufgenommen.

Massenspektrometrie

Die Massen der Fragmentionen werden als dimensionslose Zahlen angegeben. Die Signalintensitäten sind auf das Basissignal bezogen in Prozent angegeben. Es werden

lediglich die besonders charakteristischen Signale aufgeführt. Die Massenspektren wurden auf einem Gerät des Typs *Finnigan MAT 95* gemessen.

IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Feststoffe als KBr-Preßling vermessen. Die Angabe der Wellenzahl erfolgt in cm^{-1} . Die Bandenintensitäten werden durch die folgenden Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den *Analytischen Laboratorien* in 51879 Lindlar durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle werden für die Strukturbestimmungen in Markröhrchen eingeschlossen. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) als Röntgenquelle. Die Messungen wurden bei 193 K durchgeführt. Die Strukturauflösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97) [141], die Verfeinerung gegen F^2 . Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung sowie Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der jeweiligen Verbindungen befinden sich im Anhang (Abschnitt 7).

5.1.3 Trocknung von Lösungsmitteln

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden getrocknet und unter Stickstoff gehandhabt.

Diethylether Destillation über Natrium und Benzophenon

Tetrahydrofuran (THF) Destillation über Natrium und Benzophenon

Toluol	Destillation über Natrium und Benzophenon
<i>n</i> -Pentan	Destillation über Kalium und Natrium
<i>n</i> -Hexan	Destillation über Kalium und Natrium
Dichlormethan	Destillation über Calciumhydrid

5.1.4 Ausgangsverbindungen

Die Substrate, die nicht explizit in ihrer Darstellung beschrieben sind, sind von kommerziellen Anbietern gekauft worden.

TiCl₄ x 2 THF:

Darstellung aus Titan-tetrachlorid und Tetrahydrofuran in Dichlormethan [142]

Dip-tolylfulven:

Darstellung aus Natriummethanolat, Cyclopentadien und 4,4'-Dimethylbenzophenon in Ethanol [143]

Di-*p*-(fluorphenyl)fulven:

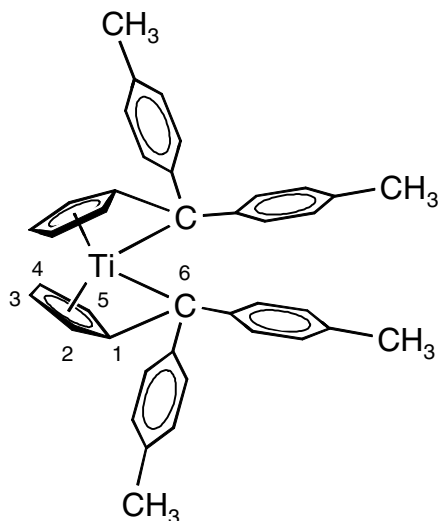
Darstellung aus Natriummethanolat, Cyclopentadien und 4,4'-Difluorbenzophenon in Ethanol [143, 144]

Mono(-2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl-)phenoxytitantrichlorid:

Darstellung aus TiCl₄ und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol in Toluol [134]

5.2. Präparativer Teil

5.2.1 Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan 51



0,975 g $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ (2.92 mmol), 0,142 g Magnesium (5.84 mmol) und 1,51 g 6,6-Di-*p*-tolylfulven (5.84 mmol) werden bei Raumtemperatur in 50 ml THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Nach 10 Minuten beginnt sich die rote Lösung grün zu verfärben. Man läßt bei Raumtemperatur so lange rühren, bis alles Magnesium verbraucht ist. Es wird anschließend bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 50 ml *n*-Hexan in der Siedehitze über einer Umlauffritte extrahiert. Es resultiert eine dunkelgrüne Lösung. Das *n*-Hexan wird im Hochvakuum entfernt und man erhält einen dunkelgrünen Feststoff.

Ausbeute: 1,21 g (74 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 192°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 2.08, 2.09 (s, 6 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)$), 4.20, 4.96, 5.88, 6.51 (s, 2 H, H2, H3, H4, H5), 6.52 (d, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}(\text{C}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_4\text{-}\text{CH}_3)_2)$), 6.62 (d, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}(\text{C}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_4\text{-}\text{CH}_3)_2)$), 6.87 (d, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_4\text{-}\text{CH}_3)_2$), 7.31 (d, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}(\text{C}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_4\text{-}\text{CH}_3)_2)$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: δ = 20.90, 21.05 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)$), 108.86, 109.98 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4\text{-}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\text{CH}_3)_2)$), 111.95 (C6), 116.52, 121.70 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4\text{-}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\text{CH}_3)_2)$),

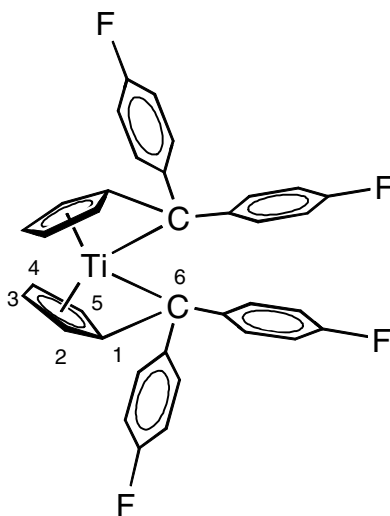
127.46, 128.45, 128.83, 129.76 (C₅H₄-(C-(C₆H₄-CH₃)₂)), 132.63 (C5), 133.92, 134.90 (*ipso*-C_{Ph-CH₃}), 140.32, 142.97 (*ipso*-C_{Ph-C6})

MS (EI), *m/z* (%) = 564 (5) [M]⁺, 473 (10) [M-(C₆H₄-CH₃)]⁺, 306 (30) [M-(C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂)]⁺, 258 (100) [C₂₀H₁₈]⁺. **MS** (CI, *i*-Butan): *m/z* (%) = 565 (1) [MH]⁺, 259 (100) [C₂₀H₁₉]⁺

Elementaranalyse : C₄₀H₃₆Ti (M=564.60 g/mol)

	C	H
berechnet	85.09	6.41
gefunden	84.79	6.46

5.2.2 Bis[η⁶-6,6-di-*p*-(fluorphenyl)fulven]titan 52



Zu 0,760 g TiCl₄ x 2 THF (2.27 mmol), 0,11 g Magnesium (4.54 mmol) und 1.21 g 6,6-Di-*p*-(fluorphenyl)fulven (4.54 mmol) gibt man 40 ml THF unter Stickstoffatmosphäre. Nach 10 Minuten verfärbt sich die rote Lösung grün. Man läßt bei Raumtemperatur so lange rühren, bis alles Magnesium verbraucht ist. Die Lösung wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 50 ml *n*-Hexan in der Siedehitze über einer Umlauffritte extrahiert. Es resultiert eine dunkelgrüne Lösung. Das *n*-Hexan wird im Hochvakuum entfernt und man erhält einen dunkelgrünen Feststoff.

Ausbeute: 0.81 g (61 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 176°C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 303 K): [ppm] δ = 4.16, 4.76, 5.60, 6.27 (s, 2 H, H2, H3, H4, H5), 6.29 (d, 4 H, C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂)), 6.47 (d, 4 H, C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂)), 6.67 (d, 4 H, C₅H₄-(C₆H₄-F)₂)), 7.02 (d, 4 H, C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂))

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 303 K) [ppm]: δ = 109.95, 110.77 (C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂)), 114.79 (C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂)), 115.10 (C6), 115.82 (C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂)), 116.37, 121.66 (C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂)), 128.80, 130.23 (C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂)), 137.44 (C5), 138.42, 141.11 (C₅H₄-(C-(*ipso*-C₆)), 159.85, 160.56 (C₅H₄-(C-(*ipso*-C_{Ph-F}))

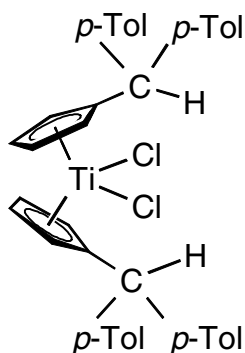
¹⁹F-NMR (300 MHz, C₆D₆, 303 K) [ppm]: δ = -116.24, -117.81 (C₅H₄-(C-(C₆H₄-F)₂)),

MS (EI), m/z (%) = 580 (1) [M]⁺, 485 (10) [M-(C₆H₄-F)]⁺, 314 (20) [M-(C₅H₄-C-(C₆H₄-F)₂)]⁺, 266 (100) [C₂₀H₁₂F₂]⁺. **MS** (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 581 (1) [MH]⁺, 267 (100) [C₁₈H₁₃F₂]⁺

Elementaranalyse : C₃₆H₂₄F₄Ti (M=580.47 g/mol)

	C	H
berechnet	74.49	4.17
gefunden	74.25	4.31

5.2.3 Bis[η^5 -1-(1,1-di-*p*-tolylmethyl)cyclopentadienyl]titandichlorid 54



1,56 g Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst. Zu der grünen Lösung wird im Stickstoffgegenstrom gasförmiges HCl eingeleitet, bis die Lösung intensiv rot gefärbt ist. Es wird noch 5 Minuten gerührt und anschließend auf 10 ml eingengt. Zum weiteren Auskristallisieren wird auf -20°C abgekühlt.

Ausbeute: 1.54 g (88 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 164°C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 2.07 (s, 12 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 5.65 (m, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 5.98 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 6.01 (m, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 6.91 (d, 8 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 7.09 (d, 8 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: δ = 20.92 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 51.98 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 118.64, 120.91 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 129.32, 129.50 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 136.31 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-(C-(ipso-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 140.32 (*ipso*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{-(C-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$), 141.25 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-(CH-(ipso-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2)$)

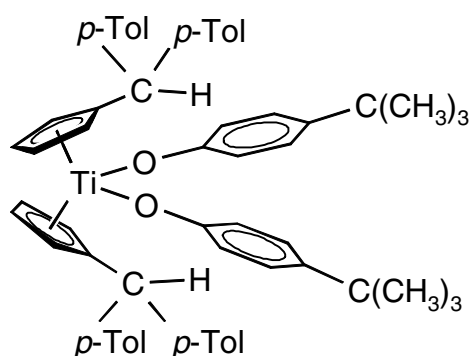
MS (EI), m/z (%) = 636 (1) $[\text{M-H}]^+$, 601 (40) $[\text{M-HCl}]^+$, 565 (5) $[\text{M-2 HCl}]^+$, 377 (100) $[\text{M-C}_{20}\text{H}_{19}]^+$, 342 (80) $[\text{M-C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}]^+$, 259 (20) $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}]^+$. **MS** (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 635 (1) $[\text{M-2 H}]^+$, 601 (5) $[\text{MH-HCl}]^+$, 378 (30) $[\text{MH-C}_{20}\text{H}_{19}]^+$, 317 (10), 259 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}]^+$

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3021$ (m), 2920 (m), 2854 (w), 1510 (vs), 1482 (m), 1418 (m), 1384 (m), 1185 (w), 1110 (w), 1071 (m), 1043 (m), 1020 (s), 953 (w), 905 (w), 843 (s), 820 (vs), 805 (s), 762 (vs), 669 (m), 573 (m), 506 (w), 480 (w), 403 (w)

Elementaranalyse : $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{Ti}$ ($M=637.52$ g/mol)

	C	H
berechnet	75.45	6.01
gefunden	75.65	6.78

5.2.4 Bis[η^5 -1-(1,1-di-*p*-tolylmethyl)cyclopentadienyl]di[*p*-*tert*-butylphenoxy] titan 55



Zu 0.125 g Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan (0.22 mmol), gelöst in 20 ml *n*-Hexan, tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung aus 0.066 g *p*-*tert*-Butylphenol (0.44 mmol) und 10 ml *n*-Hexan. Es resultiert ein schneller Farbwechsel von grün nach rot. Man läßt weitere 10 Minuten rühren, anschließend wird die Lösung im Hochvakuum auf 5 ml eingengt. Zum weiteren Auskristallisieren kühlt man den Ansatz auf -20°C ab.

Ausbeute: 0.15 g (79 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 138°C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] $\delta = 1.27$ (s, 18 H, O- C_6H_4 - $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 2.07 (s, 12 H, C_5H_4 - $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 5.66 (m, 4 H, C_5H_4 - $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 5.79 (s, 2 H, C_5H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}$ -

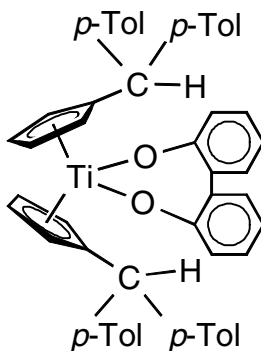
(C₆H₄-CH₃)₂, 5.84 (m, 4 H, C₅H₄-CH-(C₆H₄-CH₃)₂), 6.92 (d, 8 H, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, C₅H₄-CH-(C₆H₄-CH₃)₂), 7.02 (d, 4 H, O-C₆H₄-C(CH₃)₃), 7.16 (d, 4 H, O-C₆H₄-C(CH₃)₃), 7.23 (d, 8 H, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, C₅H₄-CH-(C₆H₄-CH₃)₂)

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 303 K) [ppm]: δ = 20.97 (O-Ph-C(CH₃)₃), 31.65 (C₅H₄-CH-(C₆H₄-CH₃)₂), 34.16 (O-Ph-C(CH₃)₃), 51.64 (C₅H₄-CH-(C₆H₄-CH₃)₂), 114.14, 114.18 (C₅H₄-CH-(C₆H₄-CH₃)₂), 118.33 (O-ortho-C₆H₄-C(CH₃)₃), 126.19 (O-meta-C₆H₄-C(CH₃)₃), 127.80 (C₅H₄-CH-(ipso-C₆H₄-CH₃)₂), 129.35, 129.59 (C₅H₄-CH-(ortho-,meta-C₆H₄-CH₃)₂), 135.87 (C₅H₄-CH-(ipso-C₆H₄-CH₃)₂), 141.86 (ipso-C₅H₄-CH-(C₆H₄-CH₃)₂), 141.98 (ipso-para-O-C₆H₄-C(CH₃)₃), 168.33 (O-ipso-C₆H₄-C(CH₃)₃)

MS (EI), m/z (%) = 864 (1) [M-H]⁺, 715 (40) [M-C₁₀H₁₃O]⁺, 606 (100) [M-C₂₀H₁₉]⁺, 566 (10) [M- 2 C₁₀H₁₃O]⁺, 456 (40) [M-(C₂₀H₁₉ + C₁₀H₉OH)]⁺, 259 (70) [C₂₀H₁₉]⁺, 243 (40), 229 (10) [C₂₀H₁₉-2 CH₃], 195 (30), MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 865 (1) [MH]⁺, 773 (1) [MH-(C₆H₄-CH₃)]⁺, 716 (20) [MH-C₁₀H₁₃O]⁺, 605 (10) [MH-C₂₀H₁₉]⁺, 520 (20), 317 (80), 260 (100) [C₂₀H₂₀]⁺

IR (KBr, cm⁻¹) ν = 2960 (s), 2863 (m), 1598 (m), 1503 (vs), 1459 (w), 1361 (w), 1259 (vs), 1174 (s), 1107 (m), 1021 (w), 870 (m), 820 (s), 762 (m), 694 (w), 574 (w), 543 (w), 507 (w)

5.2.5 Bis[η⁵-1-(1,1-di-*p*-tolylmethyl)cyclopentadienyl][(1,1'-biphenyl)-2,2'-diolato (2-)-κO,κO']titan 56



2.64 g Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan (4.67 mmol) und 0.87 g Biphenyl-2,2-diol (4.67 mmol) werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man beobachtet einen sofortigen Farbumschlag von grün nach rot. Nach 1 d erhält man einen feinen roten kristallinen Niederschlag. Es wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Zum weiteren Auskristallisieren kühlt man den Ansatz auf -20°C ab.

Ausbeute: 3.30 g (94 % der Theorie)

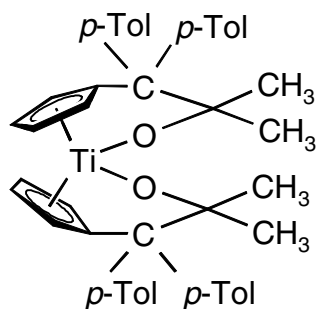
Schmelzpunkt: 214°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 243 K): [ppm] δ = 2.30 (s, 6 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 2.44 (s, 6 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 5.24 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 5.31, 5.46, 6.04, 6.31 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 6.82 (d, 4 H, $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 7.03 (d, 8 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-(C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 7.29 (d, 8 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 7.41 (d, 4 H, $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 243 K) [ppm] δ = 20.93, 21.15 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 49.41 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 106.09, 112.47 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 117.26 ($\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 118.31 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 119.82 ($\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 125.84 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 128.28 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 128.70, 129.01 ($\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$), 131.26 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 136.09, 138.15, 139.86, 141.46, 166.44 (*ipso*- C_{arom})

MS (EI), m/z (%) = 750 (10) $[\text{M}]^+$, 491 (100) $[\text{M-C}_{20}\text{H}_{19}]^+$, 260 (20) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}]^+$, **MS** (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 750 (10) $[\text{M}]^+$, 260 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}]^+$

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2920 (m), 1586 (w), 1509 (s), 1483 (s), 1467 (m), 1428 (vs), 1270 (vs), 1227 (m), 1097 (w), 1043 (w), 869 (s), 819 (vs), 756 (vs), 709 (w), 626 (w), 577 (w), 532 (w)

5.2.6 Bis[η^5 - η^1 -1-(1,1-di-*p*-tolyl-2,2-dimethylethox-2-yl)cyclopentadienyl]titan 59


1,22 g (2,17 mmol) Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan werden in 150 ml *n*-Hexan gelöst. Durch eine Einwegspritze gibt man im Stickstoffgegenstrom 0,2 ml (4,35 mmol) Aceton hinzu. Es erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von grün nach rot. Man läßt die Lösung bei Raumtemperatur stehen und nach 2 Stunden fällt ein hellgelber Feststoff aus. Es wird abfiltriert und trocknet im Hochvakuum. Zum weiteren Auskristallisieren kühlt man die Lösung auf -20°C ab.

Ausbeute: 1.10 g (75 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 202°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 243 K): [ppm] δ = 1.37 (s, 6 H, >C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.61 (s, 6 H, >C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.38, 2.43 (s, 6 H, C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 4.73, 6.01, 6.14 (m, 2 H, C_5H_4), 6.28 (d, 2 H, C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 6.76 (m, 2 H, C_5H_4), 6.95 (d, 2 H, C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 7.18-7.21 (m, 6 H, C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 7.32-7.37 (d, 2 H, C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 7.69-7.72 (d, 2 H, C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 8.05-8.08 (d, 2 H, C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 243 K) [ppm]: δ = 20.96, 21.01 (C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.26, 32.30 ($\text{C}>\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 64.39 ($>\underline{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$), 104.95 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$), 105.89 ($>\underline{\text{C}}\text{-O}$), 109.13, 113.23, 118.54 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$), 127.87, 128.71 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 129.19, 130.14 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 135.32, 135.53 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 141.66, 143.91 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 150.98 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$)

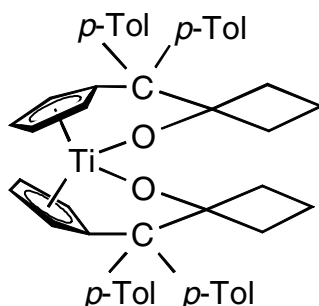
MS (EI), m/z (%) = 680 (1) $[\text{M}]^+$, 620 (40) $[\text{M}-4 \text{CH}_3]^+$, 564 (100) $[\text{M}-2 \text{Aceton}]^+$, **MS** (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 682 (1) $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 621 (20) $[\text{MH}-4 \text{CH}_3]^+$, 316 (90) $[\text{MH}-\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_1]^+$, 259 (40) $(\text{C}_{20}\text{H}_{19})^+$

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3007$ (m), 2976 (m), 2921 (m), 1509 (s), 1449 (m), 1396 (m), 1374 (m), 1357 (m), 1191 (m), 1149 (m), 1126 (s), 1073 (m), 973 (m), 947 (m), 904 (m), 818 (vs), 794 (vs), 626 (m), 527 (m), 503 (m)

Elementaranalyse : $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Ti}$ (M=680.77 g/mol)

	C	H
berechnet	81.16	7.11
gefunden	80.96	7.07

5.2.7 Bis[η^5 : η^1 -1-(1,1-di-*p*-tolyl-2-cyclobutylethox-2-yl)cyclopentadienyl]titan 60



0,752 g (1,33 mmol) Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan werden in 60 ml *n*-Hexan gelöst. Im Stickstoffgegenstrom gibt man durch eine Spritze 0,2 ml (2,66 mmol) Cyclobutanon. Man beobachtet einen schnellen Farbwechsel von grün nach rot. Nach 2 Stunden fällt ein heller Feststoff aus. Man filtriert ab und trocknet diesen im Hochvakuum. Zum weiteren Auskristallisieren kühlt man auf -20°C ab.

Ausbeute: 0.34 g (72 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 248°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] $\delta = 1,39$ (m, 2 H, C-C $\underline{\text{H}}_6$), 1.92 (m, 2 H, C-C $\underline{\text{H}}_6$), 2.13 (s, 6 H, C $\underline{\text{H}}_4$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 2.17 (s, 6 H, C $\underline{\text{H}}_4$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 2.68-2.78 (m, 6 H, C-C $\underline{\text{H}}_6$), 3.06 (m, 2 H, C-C $\underline{\text{H}}_6$), 4.60, 5.17, 5.87, 6.66 (m, 2 H, C $\underline{\text{H}}_4$), 6.94 (d, 4 H, *ortho*-C $\underline{\text{H}}_4$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 7.07 (d, 4 H, *ortho*-C $\underline{\text{H}}_4$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 7.28 (d, 4 H, *meta*-C $\underline{\text{H}}_4$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 8.06 (d, 4 H, *meta*-C $\underline{\text{H}}_4$ -CH $\underline{\text{H}}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: $\delta = 13.82$ ($>\text{C}-\underline{\text{C}}_3\text{H}_6$), 20.92, 20.98 ($\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), 36.72, 40.13 ($>\text{C}-\underline{\text{C}}_3\text{H}_6$), 64.31 ($>\underline{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$), 106.31, 108.75 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$), 109.39 ($>\underline{\text{C}}-\text{O}$), 115.44, 116.27 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$), 127.80, 129.31 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), 130.15, 133.29 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), 135.50, 135.96 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), 143.02, 143.87 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), 153.41 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$)

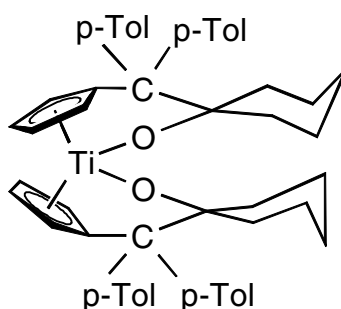
MS (EI), m/z (%) = 704 (5) $[\text{M}]^+$, 634 (10) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$, 564 (40) $[\text{M}-2 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$, 445 (1) $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{19}]^+$, 376 (70) $[\text{M}-\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}]^+$, 260 (90) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}]^+$ 195 (100), **MS** (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 705 (30) $[\text{MH}]^+$, 635 (20) $[\text{MH}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$, 258 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}]^+$

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 2982$ (m), 2955 (m), 2856 (w), 1637 (b), 1511 (s), 1469 (w), 1416 (w), 1260 (m), 1220 (w), 1193 (w), 1132 (s), 1108 (m), 1058 (w), 1022 (w), 958 (w), 926 (m), 914 (m), 867 (w), 812 (vs), 796 (s), 690 (w), 615 (w), 584 (w), 562 (m), 531 (m)

Elementaranalyse : $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Ti}$ (M=704.79 g/mol)

	C	H
berechnet	81.81	6.86
gefunden	81.57	7.05

5.2.8 Bis[η^5 : η^1 -1-(1,1-di-*p*-tolyl-2-cyclohexylethox-2-yl)cyclopentadienyl]titan 61



0,81 g (1,44 mmol) Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan werden in 80 ml *n*-Hexan gelöst. Im Stickstoffgegenstrom gibt man durch eine Spritze 0,3 ml (2,88 mmol) Cyclohexanon. Man beobachtet einen schnellen Farbwechsel von grün nach rot. Nach 20 Minuten fällt ein heller Feststoff aus, man filtriert diesen ab und trocknet im Hochvakuum. Zum weiteren Auskristallisieren kühlt man die Lösung auf -20°C ab.

Ausbeute: 0.83 g (76 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 184°C (Zersetzung)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 303 K): [ppm] δ = 1.52 (m, 2 H, >C-C₅H₁₀), 1.47 (m, 6 H, >C-C₅H₁₀), 1.58 (m, 6 H, >C-C₅H₁₀), 1.82 (m, 4 H, >C-C₅H₁₀), 2.39 (s, 6 H, C₆H₄-CH₃) 2.45 (s, 6 H, CH₃), 2.68 (m, 2 H, >C-C₅H₁₀), 5.63, 5.86, 6.09 (s, 2 H, C₅H₄), 6.33 (d, 2 H, C₆H₄-CH₃), 6.44 (s, 2 H, C₅H₄), 6.96 (d, 2 H, C₆H₄-CH₃), 7.04 (d, 2 H, C₆H₄-CH₃), 7.14-7.22 (m, 6 H, C₆H₄), 7.36(d, 2 H, C₆H₄-CH₃), 7.45 (d, 2 H, C₆H₄-CH₃), 8.55 (d, 2 H, C₆H₄-CH₃)

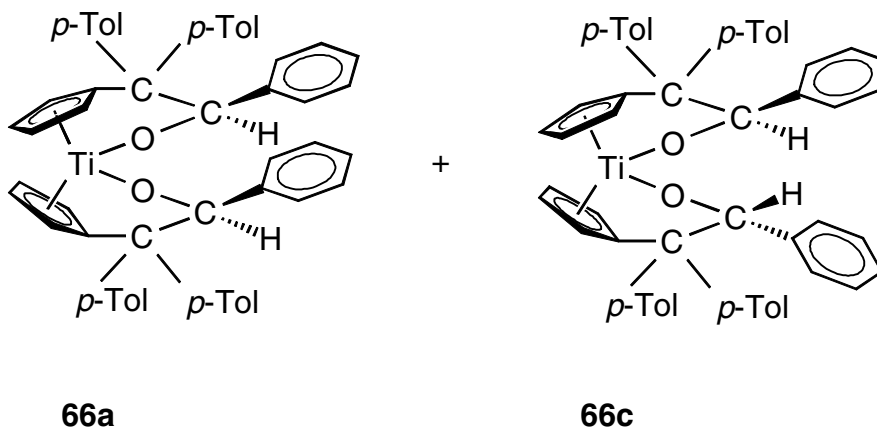
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 303 K) [ppm]: δ = 20.97, 21.05 (CH₃), 23.33, 23.65, 26.17, 38.93, 39.04 (>C-C₅H₁₀), 66.57 (>C(C₆H₄-CH₃)₂), 101.74, 102.81 (C₅H₄) 111.80 (>C-O), 112.46 125.15 (C₅H₄), 127.08, 127.65, 128.15, 128.26, 128.42, 128.99, 130.52, 130.92, (>C-C₆H₄-CH₃), 134.22, 135.59 (*ipso*-C₆H₄-CH₃), 141.58, 142.30 (*ipso*-C₆H₄-CH₃), 150.92 (*ipso*-C₅H₄)

MS (EI), *m/z* (%) = 760 (1) [M]⁺, 664 (10) [M-C₃H₁₀O]⁺, 564 (90) [M-2 C₃H₁₀O]⁺, 404 (100) [M-(C₂₀H₁₈+C₆H₁₀O)]⁺, 258 (100) [C₂₀H₁₈]⁺, 243 (95) [C₂₀H₁₈-CH₃]⁺, 228 (70) [C₂₀H₁₈-2 CH₃]⁺, **MS** (CI, *i*-Butan): *m/z* (%) = 761 (1) [MH]⁺, 259 (100) [C₂₀H₁₉]⁺

IR (KBr, cm⁻¹) ν = 3023 (w), 2941 (s), 2853 (m), 1510 (s), 1469 (w), 1445 (m), 1270 (w), 1254 (w), 1192 (w), 1139 (vs), 1121 (m), 1074 (s), 1043 (w), 1021 (vs), 979 (m), 960 (m), 947 (w), 933 (w), 916 (m), 896 (s), 859 (s), 804 (vs), 793 (m), 777 (s), 727 (w), 704 (w), 521 (s), 496 (w), 438 (w)

Elementaranalyse : C₅₂H₅₆O₂Ti (M=760.89 g/mol)

	C	H
berechnet	82.08	7.41
gefunden	81.88	7.71

5.2.9 Bis[η^5 : η^1 -1-(1,1-di-*p*-tolyl-2-phenyl-ethox-2-yl)cyclopentadienyl]titan **66**


0.277 g Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan (0.49 mmol) werden in 30 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst. Im Stickstoffgegenstrom gibt man durch eine Spritze 0.1 ml Benzaldehyd (0.98 mmol). Man beobachtet einen sofortigen Farbwechsel von grün nach rot. Man engt die Lösung bis zur Trockne ein und erhält einen hellgelben Feststoff.

66 liegt als Diastereomergemisch von **66a** und **66c** vor. Eine Zuordnung der Signale zu einem der beiden Diastereomeren (**66a**, **66c**) ist nicht möglich. Das Diastereomer, welches bevorzugt gebildet wird, wird als Diastereomer I bezeichnet.

Diastereomergemisch: 70:15

Diastereomer I:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 2.11, 2.12 (s, 12 H, CH_3), 5.14, 5.54, 6.01, 6.72 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 6.89-6.94 (m, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 6.96 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.02-7.03 (m, 8 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.36-7.40 (m, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.49 (d, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.60 (d, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: δ = 20.91, 20.93 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 62.60 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 106.38 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 107.86 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 109.26, 114.80, 119.96 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 126.79 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 126.79, 127.03, 127.31, 127.82, 128.84, 129.58,

130.18 ($C_{\text{aromat.}}$), 131.25, 131.85, 133.81, 141.53, 144.62 (*ipso*- $C_{\text{aromat.}}$), 153.90 (*ipso*- C_5H_4 - $C(C_6H_4-CH_3)_2-CH(C_6H_5)$)

Diastereomer II:

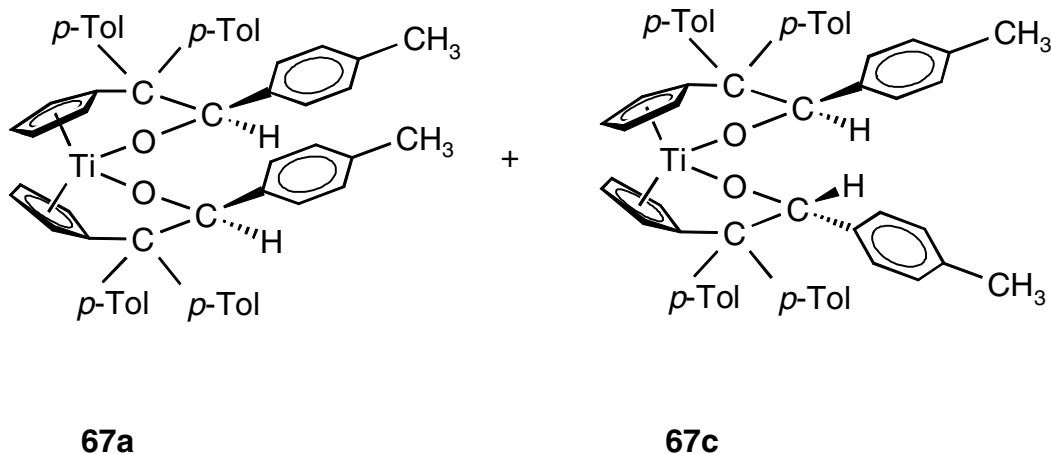
1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 2.10-2.12, 5.09, 5.37, 5.92, 6.55 (m, 2 H, $C_5H_4-C(C_6H_4-CH_3)_2-CH(C_6H_5)$), 6.88-7.61

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: δ = 20.90-20.95, 62.69 ($C_5H_4-\underline{C}(C_6H_4-CH_3)_2-CH(C_6H_4-CH_3)$), 107.40 ($C_5H_4-C(C_6H_4-CH_3)_2-\underline{CH}(C_6H_4-CH_3)$), 106.85, 109.70, 115.26, 118.77 ($\underline{C}_5H_4-C(C_6H_4-CH_3)_2-CH(C_6H_4-CH_3)$), 127.80-141.85

Diastereomeregemisch:

MS (EI), m/z (%) = 776 (1) $[M]^+$, 670 (10) $[M-C_6H_5CHO]^+$, 564 (50) $[M-2 C_6H_5CHO]^+$, 428 (5) $[M-(C_{20}H_{18}+C_6H_5CHO)]^+$, 348 (70) $[C_{20}H_{18}+C_6H_5CHO]^+$, 258 (90) $[C_{20}H_{18}]^+$, 243 (100) $[C_{20}H_{18}-CH_3]^+$

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3024 (m), 2919 (m), 1702 (s), 1597 (w), 1510 (s), 1451 (m), 1309 (w), 1261 (m), 1202 (m), 1086 (m), 1044 (s), 1022 (vs), 913 (w), 810 (m), 726 (w), 688 (m), 651 (m), 585 (w), 556 (w), 526 (w)

5.2.10 Bis[η^5 : η^1 -1-(1,1-di-*p*-tolyl-2-(*p*-tolyl)ethox-2-yl)cyclopentadienyl]titan 67


0.336 g Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan (0.594 mmol) werden in 60 ml Toluol gelöst. Im Stickstoffgegenstrom gibt man durch eine Spritze 0.14 ml *p*-Tolylaldehyd (1.118 mmol). Man beobachtet einen schnellen Farbwechsel von grün nach rot. Die Lösung wird bis zur Trockne eingengt und man erhält ein Diastereomergemisch in Form eines roten Feststoffes.

67 liegt als Diastereomergemisch von **67a** und **67c** vor. Eine Zuordnung der Signale zu einem der beiden Diastereomeren (**67a**, **67c**) ist nicht möglich. Das Diastereomer, welches bevorzugt gebildet wird, wird als Diastereomer I bezeichnet.

Diastereomergemisch: 70:15

Diastereomer I:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 2.02 (s, 6 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 2.10 (s, 6 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 2.12 (s, 6 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 5.15, 5.56, 6.02, 6.73 (m, 6 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 6.84 (d, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\textit{ortho}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 6.89 (d, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\textit{ortho}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 6.94 (d, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\textit{ortho}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 6.98 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 7.28 (d, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\textit{meta}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 7.41 (d, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\textit{meta}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$), 7.62 (d, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}(\textit{meta}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$)

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 303 K) [ppm]: δ = 20.93 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 20.95, 20.96 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 62.80 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 106.38 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 107.92 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 109.28, 114.44, 120.26 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 127.80 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(*ortho*-C₆H₄-CH₃), 128.37, 128.50 (C₅H₄-C-(*ortho*-C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 130.31 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(*meta*-C₆H₄-CH₃), 131.87, 131.92 (C₅H₄-C-(*meta*-C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 135.84 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(*ipso*-C₆H₄-CH₃), 136.01, 136.05 (C₅H₄-C-(*ipso*-C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 141.70 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(*ipso*-C₆H₄-CH₃), 141.74, 141.85 (C₅H₄-C-(*ipso*-C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 154.09 (*ipso*-C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃))

Diastereomer II:

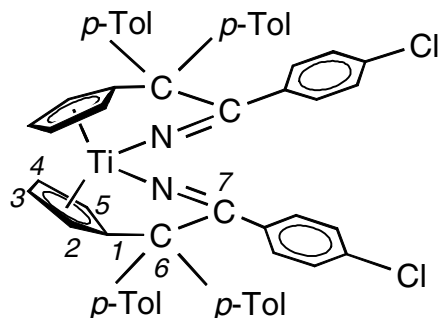
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 303 K): [ppm] δ = 1.91-2.19, 5.12, 5.39, 5.92, 6.54 (m, 6 H, C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃)), 6.84-7.73

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 303 K) [ppm]: δ = 20.87-21.07, 62.83 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 107.30 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 108.80, 109.70, 109.97, 118.77 (C₅H₄-C-(C₆H₄-CH₃)₂-CH-(C₆H₄-CH₃), 127.80-141.85

Diastereomeregemisch:

MS (EI), *m/z* (%) = 804 (1) [M]⁺, 713 (60) [M-(H₃C-C₆H₄)]⁺, 684 (20) [M-(H₃C-C₆H₄-CHO)]⁺, 605 (100), 564 (10) [M-2(H₃C-C₆H₄-CHO)]⁺, **MS** (CI, *i*-Butan): *m/z* (%) = 805 (1) [MH]⁺, 714 [MH-(H₃C-C₆H₄)]⁺, 259 (100) [C₂₀H₁₉]⁺

IR (KBr, cm⁻¹) ν = 3022 (m), 2919 (s), 2857 (m), 2730 (w), 1702 (s), 1687 (m), 1604 (m), 1576 (w), 1510(s), 1449 (w), 1417 (w), 1385 (w), 1305 (w), 1261 (w), 1207 (m), 1167 (m), 1116 (w), 1040 (s), 1018 (s), 808 (vs), 766(s), 732 (m), 684 (w), 632 (w), 600 (w), 582 (w), 519 (m), 504 (m), 481(m)

5.2.11 Bis[η^5 : η^1 -1-(1,1-di-*p*-tolyl-2-imino-2-*p*-chlorphenylethyl)cyclopentadienyl]-titan 68


0.1836 g Bis[η^6 -6,6-di-*p*-tolylfulven]titan (0.325 mmol) werden in 30 ml *n*-Hexan gelöst. Hierzu gibt man eine Lösung aus 20 ml *n*-Hexan und 0.0896 g *p*-Chlorbenzonnitril (0.651 mmol). Man beobachtet einen schnellen Farbwechsel von grün nach violett. Die Lösung wird auf 20 ml eingeeengt und man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Zum weiteren Auskristallisieren kühlt man auf -20°C ab.

Ausbeute: 0.17 g (62 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 2.03 (s, 6 H, CH_3), 2.14 (s, 6 H, CH_3), 5.00, 5.24, 5.64 (m, 2 H, (C_5H_4)), 6.91 (d, 4 H, C_6H_4), 6.98 (m, 8 H, C_6H_4), 7.28 (m, 2 H, (C_5H_4)), 7.48 (d, 4 H, C_6H_4), 7.58 (d, 4 H, C_6H_4), 7.85 (d, 4 H, C_6H_4)

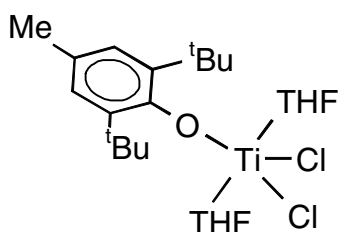
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: δ = 20.84 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.93 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 68.77 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-}\underline{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl})$), 107.65, 109.26, 111.36, 124.78 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$) 128.73, 128.80, 129.17, 130.24, 131.42, 131.52 (*ortho*-, *meta*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$), 135.10 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_{\text{Ph}}\text{-Cl}$), 136.52, 136.67, 137.79, 139.55, 140.13 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$), 150.24 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$), 188.05 ($>\underline{\text{C}}=\text{N}$ -)

MS (EI), m/z (%) = 837 (1) $[\text{M}-2 \text{H}]^+$, 702 (5) $[\text{M}-(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN})]^+$, 564 (10) $[\text{M}-2 (\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN})]^+$, 258 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}]^+$, **MS** (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 398 (100) $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\textit{p}\text{-Tol})_2+(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}))]^+$

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 2924$ (m), 2854 (m), 1576 (s), 1556 (vs), 1508 (m), 1483 (w), 1458 (w), 1261 (m), 1193 (w), 1170 (w), 1090 (s), 1013 (w), 811 (s), 779 (s), 730 (w), 705 (w), 678 (w), 638 (w)

5.2.12 Umsetzung von Mono[(-2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl-)phenoxy]titantrichlorid mit Magnesium und 6,6-Di(*p*-tolyl)fulven

1.29 g [Mono(-2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl-)phenoxy]titantrichlorid (3.46 mmol), 0.093 g Magnesium (3.46 mmol) und 0.89 g 6,6-Di-*p*-tolylfulven (3.46 mmol) werden in 50 ml THF gelöst. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur bis zum Verbrauch des Magnesiums gerührt. Anschließend wird im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 100 ml *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Nach zwei Tagen können grüne Kristalle in einer Ausbeute von 6 % isoliert werden, die durch Röntgenstrukturanalyse als $[\text{TiCl}_3(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CMe}_3)_2\text{-2,6-Me-4})] \times 2 \text{ THF}$ charakterisiert wurden.



6 Literaturverzeichnis

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breiland, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541
- [2] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 545
- [3] G. Natta, *J. Polymer Sci.*, **1955**, 16, 143
- [4] G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 38, 393
- [5] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, **1994**, 28, 197-208
- [6] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1143-1170
- [7] T. J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040
- [8] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B*, **1952**, 7, 377-379
- [9] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125-2126
- [10] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3458-3459
- [11] G. Wilkinson, P. L. Pasuson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011-1012
- [12] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 4281-4284
- [13] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chim. Ind.*, **1957**, 39, 1032
- [14] N. J. Long, *Metallocenes - An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science, Oxford **1997**, 1-285
- [15] P. Jutzi, F. Edelmann, J. E. Bercaw, R. Beckhaus, E. Negishi, P. Royo, J. Okuda, R. L. Haltermann, C. Janiak, A. H. Hoveyda, A. Togni, I. Manners, *Metallocenes, Part 1 - Synthesis and Reactivity; Part 2 Applications* (R. L. Haltermann, A. Togni, Hrsg.) Wiley-VCH, Weinheim **1998**
- [16] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072
- [17] P. Corradini, G. Guerra, G. Moscardi, M. Vacatello, *Models for the Explanation of the Stereospecific Behavior of Ziegler Natta Catalysts*, in: *Ziegler Catalysts - Recent Scientific Innovation and Technological Improvement* (G. Fink, R. Mühlhaupt, H. H. Brintzinger, Hrsg.), Kap. 13, Springer Verlag, Berlin **1995**, 237-249
- [18] M. Bochmann, *Nachr. Chem. Lab. Tech.*, **1993**, 41, 1220
- [19] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2975

- [20] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, **1985**, *7*, 507-508
- [21] S. Becke, R. Beckhaus (BAYER AG Leverkusen), *Katalysatoren auf der Basis von Fulven-Metallkomplexen*, DE 197 32 804 A 1 vom 30.07.97/ Offenlegung 04.02.99, Internationale Veröffentlichung 11.02.99 PCT/EP98/04459/WO 99/06448 / DE 197 32 804 A1
- [22] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1041
- [23] G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *US Pat. Appl.*, **1991**, 459921
- [24] J. C. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8570
- [25] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical Co.), *EP-B 041681*, **1990**, [*Chem. Abstr.*, **1991**, *115*, 93163m]
- [26] D. D. Devore, F. J. Timmers, D. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, C. L. Stern, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3132
- [27] G. Erker, B. Temme, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1867-1869
- [28] G. Erker, B. Temme, J. Karl, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 919-924
- [29] G. Erker, J. Karl, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *535*, 59-62
- [30] G. Erker, J. Karl, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11165-11173
- [31] L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks, *Organometallics*, **1987**, *6*, 232-241
- [32] Y. Sun, R. E. Spence, M. Parvez, G. P. A. Yap, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5231-5143
- [33] J. Heinrichs, *Dissertation*, **1999**, RWTH Aachen
- [34] J. Stroot, *Dissertation*, **2001**, Universität Oldenburg
- [35] R. Beckhaus, J. Heinrichs, S. Becke, S. Kahlert (BAYER AG), *Katalysatorsystem auf Basis von Fulvenverbindungen*, DE 199 24 176 A1
- [36] R. Beckhaus, J. Heinrichs, S. Becke, (BAYER AG), *Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis von Fulven-Metallkomplexen*, DE 198 37 734
- [37] R. Beckhaus, J. Heinrichs, S. Becke, (BAYER AG), *Katalysatoren auf Basis von Fulven-Metallkomplexen*, EP 0980 872 A2
- [38] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 1708
- [39] B. L. Goodall, *J. Chem. Edu.*, **1986**, *63*, 191-195

- [40] P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 80
- [41] E. J. Arlmann, *J. Catal.*, **1964**, 3, 89
- [42] E. J. Arlmann, P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 99
- [43] D. Fregonese, S. Bresadola, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 145, 265-271
- [44] M. Toto, G. Morini, G. Guerra, P. Corradini, L. Cavallo, *Macromolecules*, **2000**, 33, 1134-1140
- [45] G. Monaco, M. Toto, G. Guerra, P. Corradini, L. Cavallo, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8953-8962
- [46] G. Ertl, Grundlagen heterogener Katalyse, *Spektrum der Wissenschaft*, **Februar 1997**, 82-84
- [47] D. Fregonese, A. Glisenti, S. Mortara, G. A. Rizzi, E. Tondello, S. Bresadola, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 178, 115-123
- [48] M. M. de Camargo Forte, F. V. da Cunha, J. H. Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 175, 91-103
- [49] V. Busico, P. Corradini, A. Ferrara, A. Proto, *Macrom. Chem.*, **1986**, 187, 1115
- [50] V. Busico, *Macrom. Chem.*, **1986**, 187, 1125
- [51] V. Busico, *Macrom. Chem.*, **1991**, 191, 49
- [52] P. Corradini, V. Busico, R. Cipullo, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, **1994**, 89, 21
- [53] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2428-2436
- [54] D. Fregonese, S. Mortara, S. Bresadola, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 172, 89-95
- [55] U. Zucchini, T. D. Occo, A. Angelini, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 82, 45
- [56] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 81
- [57] A. S. Guram, R. F. Jordan in Abel, Stone & Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **1994**, 12, 589
- [58] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7410
- [59] J. J. Eshuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal.*, **1990**, 62, 277
- [60] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2728
- [61] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics*, **1991**, 10, 3910
- [62] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3623
- [63] Y. Sun, R. E. Spence, G. P. A. Yap, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2457
- [64] Y. Sun, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **1991**, 16, 2509
- [65] K. Soga, T. Arai, T. Uozumi, *Polymer*, **1997**, 38, 4993

- [66] J. L. Atwood, K. E. Stone, H. G. Alt, D. C. Hrncir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *132*, 367-375
- [67] D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1265-1267
- [68] B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *132*, 223-229
- [69] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberholt, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1985**, *24*, 394
- [70] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, D. J. Berg, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *99*, 137-212
- [71] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *329*, 61-67
- [72] G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, M. J. Mellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 1398-1403
- [73] S. A. Cohen, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1006-1014
- [74] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, H. Görls, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *476*, 197-206
- [75] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2820-2824
- [76] Y. Qian, G. Li, Y. He, W. Chen, B. Li, Sh. Chen, *J. Mol. Catal.*, **1990**, *60*, 19
- [77] F. Scott, H. G. Raubenheimer, G. Pretorius, A. M. Hamese, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *384*, C17
- [78] F. Sato, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *285*, 53
- [79] M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 480
- [80] V. V. Varga, L. Petrusova, J. Cejka, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *532*, 251-259
- [81] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *461*, 85-90
- [82] R. Gyepes, K. Mach, I. Cisarova, J. Loub, J. Hiller, P. Sindelar, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *497*, 33-41
- [83] D. W. Stephan, *Organometallics*, **1992**, *11*, 996-999
- [84] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, *25*, 317
- [85] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, H. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *320*, 37-45
- [86] S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1136-1143

- [87] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Advances on Organometallic Chemistry*, **1985**, Vol. 24, 1-39
- [88] G. Erker, K. Engel, C. Sarter, *Organomet. Synthesis*, **1986**, 32, Bd. 3, 32-34
- [89] M. L. H. Green, X. Morise, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 462, 209-211
- [90] S. Trojanov, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 139-147
- [91] S. Trojanov, A. Pisarevsky, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 494, C4-C7
- [92] F. Calderazzo, I. Ferri, G. Pampaloni, S. Trojanov, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 518, 189-196
- [93] A. Christofides, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 279
- [94] H. Werner, G. T. Crisp, P. W. Jolly, H. J. Kraus, C. Krüger, *Organometallics*, **1983**, 2, 1369
- [95] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 96, 399
- [96] U. Behrens, F. Edelmann, B. Lubke, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 1325
- [97] U. Behrens, B. Lubke, F. Edelmann, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 11
- [98] M. Neuenschwander, *The chemistry of double-bonded functional groups*, **1989**, Serie Patai D, Vol. 2, Part 2, 1131-1268
- [99] R. C. Kerber, D. J. Ehntholt, *Synthesis*, **1970**, 449-465
- [100] L. C. A. de Carvalho, M. Dartiguenave, F. Dahan, Y. Dartiguenave, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane, *Organometallics*, **1986**, 5, 2205-2211
- [101] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schultz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 35-46
- [102] P. Yates, *Adv. Alicyclic Chem.*, **1968**, 2, 59-184
- [103] C. J. Abelt, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6814-6818
- [104] B. Uebersax, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta*, **1982**, 65, 75-88
- [105] C. Rentsch, M. Slongo, S. Schönholzer, M. Neuenschwander, *Makromol. Chem.*, **1980**, 181, 19-29
- [106] C. Rentsch, M. Slongo, S. Schönholzer, M. Neuenschwander, *Makromol. Chem.*, **1980**, 181, 31-36
- [107] C. Rentsch, M. Slongo, S. Schönholzer, M. Neuenschwander, *Makromol. Chem.*, **1980**, 181, 37-45

-
- [108] M. Slongo, P. Kronig, M. Neuenschwander, *Makromol. Chem.*, **1982**, *183*, 359-375
- [109] K. P. Zeller in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, **1985**, V/2c, 504-595, Thieme-Verlag, Stuttgart
- [110] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1219-1238
- [111] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1982**, *1*, 1629-1634
- [112] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1793-1801
- [113] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3361-3367
- [114] G. A. Luinstra, P. H. P. Brinkmann, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *532*, 125-131
- [115] R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2112-2115, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2056-2058
- [116] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2037-2049
- [117] J. Stroot, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1729-1737
- [118] J. Stroot, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 755-761
- [119] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 1313-1324
- [120] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *73*, C64-C66
- [121] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *96*, 399-433
- [122] U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *107*, 103-111
- [123] S. Toefke, E. T. K. Haupt, U. Behrens, *Chem. Ber.*, **1986**, *119*, 96-106
- [124] F. Bottomley, I. J. B. Lin, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 703-704
- [125] F. Bottomley, G. O. Egharecha, I. J. B. Lin, P. S. White, *Organometallics*, **1985**, *4*, 550-553
- [126] F. W. B. Einstein, R. H. Jones, X. Zhang, X. Yan, R. Nagelkerke, D. Sutton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1424-1426
- [127] A. Clearfield, D. K. Warner, C.H. Saldarriaga, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.*, **1975**, *53*, 1622-1629
-

- [128] T. C. McKenzie, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *102*, 457-466
- [129] G. Erker, U. Korek, *Z. Naturf.*, **1989**, *44b*, 1593-1598
- [130] G. Bockstiegel, *Diplomarbeit*, **1999**, Universität Oldenburg,
- [131] J. J. Eisch, X. Shi, F. A. Owuor, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5219-5221
- [132] J. J. Eisch, F. A. Owuor, X. Shi, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1583-1585
- [133] R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly, G. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1645-1655
- [134] A. J. Nielson, P. Schwerdtfeger, J. M. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 529-537
- [135] M. Mazzanti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1793-1798
- [136] S. Becke, J. Lohrenz, *persönliche Mitteilung*, BAYER AG, **1998**
- [137] S. Pasynkiewicz, R. Giezyński, S. Dzierżowski, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *54*, 203-205
- [138] S. Pasynkiewicz, R. Giezyński, S. Dzierżowski, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *87*, 295-299
- [139] U. Thewalt, F. Österle, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *172*, 317-324
- [140] U. Thewalt, F. Österle, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *228*, 149-152
- [141] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 – Program for structure solutions*, Universität Göttingen, **1997**
- [142] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.*, **1982**, *21*, 135-137
- [143] J. Jeffery, E. J. Probitts, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2423-2427
- [144] H. Alper, D. E. Laycock, *Synthesis*, **1980**, 799

7 Anhang

7.1 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Angaben zum Diffraktometer und den verwendeten Programmen sowie allgemeine Parameter zu den Messungen befinden sich im *Experimentellen Teil* dieser Arbeit. Die Wasserstoffatome wurden, wenn nicht ausdrücklich erwähnt, mit idealisierter Geometrie verfeinert. $U(eq)$ gibt die äquivalenten isotropen Versetzungsparameter der anisotrop verfeinerten Atome, berechnet als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten Tensors U_{ij} an. Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen in letzter Stelle.

Tab. 7-1 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **54**

Summenformel	C ₄₀ H ₃₈ Cl ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	637.53	
Kristallgröße [mm ³]	1.10 x 0.37 x 0.21	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.8634(5)	α = 71.487 (5)
	b = 11.7578 (5)	β = 81.618 (6)
	c = 16.4825 (9)	γ = 63.231 (9)
Z	2	
Zellvolumen[Å ³]	1782.40 (15)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.268	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.419	
F(000)	718	
Gemessener Θ -Bereich[°]	2.20 bis 25.91	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21874	
Unabhängige Reflexe	6474 [$R_{int} = 0.0423$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4953	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9171, 0.6554	
Verwendete Daten / restraints /Parameterzahl	6474 / 0 / 415	
Goodness-of-fit an F^2	0.943	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0691	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0728	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.256, -0.204	

Tab. 7-2 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **54**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	6993(1)	3937(1)	8633(1)	22(1)
Cl(1)	7031(1)	4940(1)	9650(1)	36(1)
Cl(2)	9060(1)	3898(1)	7965(1)	31(1)
C(1)	5848(1)	6234(2)	7739(1)	24(1)
C(2)	6240(2)	5385(2)	7211(1)	26(1)
C(3)	5547(2)	4571(2)	7482(1)	30(1)
C(4)	4702(2)	4917(2)	8183(1)	32(1)
C(5)	4885(1)	5933(2)	8336(1)	28(1)
C(6)	6417(1)	7200(2)	7715(1)	24(1)
C(7)	5409(2)	8359(2)	8050(1)	24(1)
C(8)	4060(2)	9132(2)	7762(1)	40(1)
C(9)	3219(2)	10243(2)	8030(1)	45(1)
C(10)	3680(2)	10629(2)	8585(1)	34(1)
C(11)	5012(2)	9843(2)	8884(1)	32(1)
C(12)	5858(2)	8722(2)	8625(1)	28(1)
C(13)	2783(2)	11864(2)	8856(1)	50(1)
C(14)	6961(2)	7730(2)	6845(1)	26(1)
C(15)	6224(2)	8221(2)	6095(1)	35(1)
C(16)	6714(2)	8785(2)	5325(1)	41(1)
C(17)	7939(2)	8885(2)	5280(1)	41(1)
C(18)	8676(2)	8384(2)	6024(1)	45(1)
C(19)	8203(2)	7810(2)	6794(1)	36(1)
C(20)	8446(2)	9533(2)	4443(1)	62(1)
C(21)	8038(2)	1625(2)	8672(1)	25(1)
C(22)	8601(2)	1699(2)	9367(1)	30(1)
C(23)	7547(2)	2141(2)	9945(1)	35(1)
C(24)	6311(2)	2387(2)	9609(1)	35(1)
C(25)	6617(2)	2037(2)	8831(1)	29(1)
C(26)	8878(2)	1065(2)	7960(1)	24(1)
C(27)	9522(1)	-451(2)	8243(1)	24(1)
C(28)	9084(2)	-1187(2)	8954(1)	31(1)
C(29)	9595(2)	-2550(2)	9130(1)	34(1)
C(30)	10552(2)	-3231(2)	8598(1)	30(1)
C(31)	11043(2)	-2502(2)	7913(1)	34(1)
C(32)	10537(2)	-1141(2)	7737(1)	31(1)
C(33)	11000(2)	-4687(2)	8748(1)	42(1)
C(34)	8061(2)	1600(2)	7140(1)	26(1)
C(35)	7124(2)	1145(2)	7055(1)	34(1)
C(36)	6363(2)	1657(2)	6315(1)	43(1)
C(37)	6514(2)	2641(2)	5632(1)	42(1)
C(38)	7461(2)	3083(2)	5716(1)	40(1)
C(39)	8222(2)	2578(2)	6458(1)	31(1)
C(40)	5700(3)	3189(3)	4819(2)	64(1)
C(41)	9782(3)	4897(3)	4629(2)	74(1)
C(42)	8437(3)	5948(3)	4239(2)	89(1)
C(43)	7945(4)	5707(4)	3532(2)	111(1)

Tab. 7-3 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **59**

Summenformel	C ₄₆ H ₄₈ O ₂ Ti		
Molmasse [g mol ⁻¹]	680.74		
Kristallgröße [mm ³]	0.32 x 0.23 x 0.17		
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n		
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.1770(4)		β = 97.584(4)
	b = 12.2206(6)		
	c = 22.5492(7)		
Z	4		
Zellvolumen[Å ³]	3599.4(2)		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.256		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.276		
F(000)	1448		
Gemessener Θ-Bereich[°]	2.28 bis 25.88		
Anzahl der gemessenen Reflexe	28965		
Unabhängige Reflexe	6490 [R _{int} = 0.0425]		
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5031		
Absorptionskorrektur	keine		
Transmission (max., min.)	0.9546, 0.9169		
Verwendete Daten / restraints /Parameterzahl	6490 / 0 / 634		
Goodness-of-fit an F ²	0.964		
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0811		
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0859		
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.242, -0.286		

Tab. 7-4 Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] von **59**

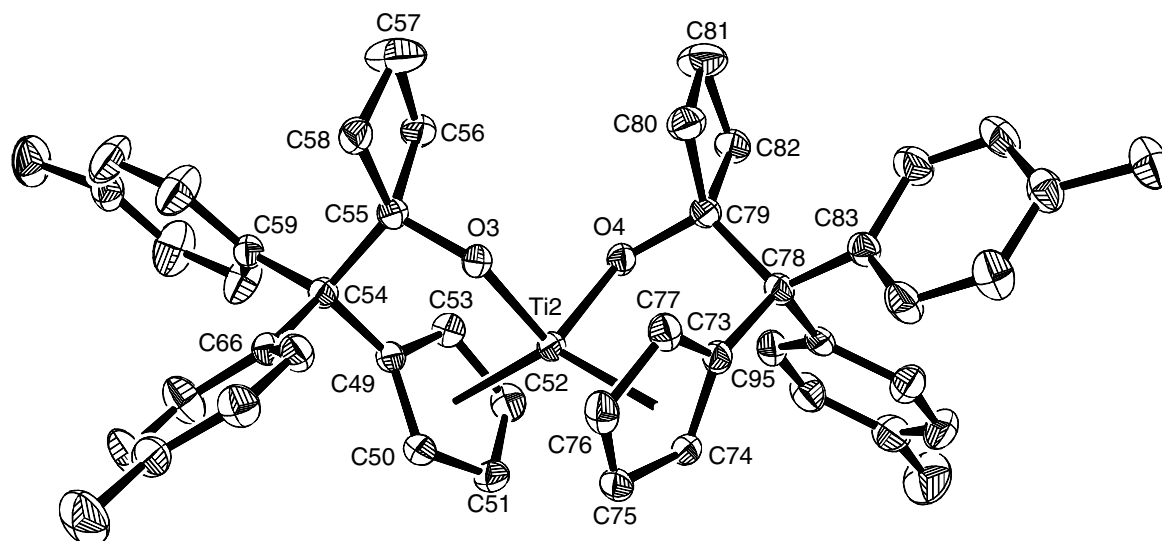
	x	y	z	U(eq)
C(1)	8154(1)	-3256(1)	-868(1)	26(1)
C(2)	8936(1)	-3692(1)	-433(1)	29(1)
C(3)	8514(1)	-4556(1)	-125(1)	34(1)
C(4)	7480(2)	-4664(1)	-359(1)	33(1)
C(5)	7252(1)	-3875(1)	-814(1)	28(1)
C(6)	8272(1)	-2181(1)	-1213(1)	24(1)
C(7)	7568(1)	-1306(1)	-921(1)	25(1)
C(8)	6418(1)	-1432(1)	-1141(1)	30(1)
C(9)	7824(1)	-104(1)	-1051(1)	31(1)
C(10)	7920(1)	-2244(1)	-1894(1)	25(1)
C(11)	7246(1)	-3035(1)	-2166(1)	28(1)
C(12)	6899(1)	-3000(1)	-2779(1)	29(1)
C(13)	7222(1)	-2192(1)	-3145(1)	28(1)
C(14)	7907(1)	-1408(1)	-2877(1)	29(1)
C(15)	8242(1)	-1428(1)	-2267(1)	29(1)
C(16)	6860(2)	-2155(2)	-3810(1)	37(1)
C(17)	9433(1)	-1905(1)	-1105(1)	26(1)

Tab. 7-4 Fortsetzung

	x	y	z	U(eq)
C(18)	9895(1)	-1280(1)	-621(1)	30(1)
C(19)	10952(1)	-1130(1)	-525(1)	34(1)
C(20)	11595(1)	-1608(1)	-890(1)	34(1)
C(21)	11144(1)	-2261(1)	-1362(1)	34(1)
C(22)	10088(1)	-2394(1)	-1467(1)	29(1)
C(23)	12746(2)	-1443(2)	-783(1)	52(1)
C(24)	7365(1)	-2608(1)	1120(1)	23(1)
C(25)	8082(1)	-3477(1)	1107(1)	28(1)
C(26)	8996(1)	-3043(2)	939(1)	32(1)
C(27)	8862(1)	-1911(1)	845(1)	30(1)
C(28)	7864(1)	-1642(1)	952(1)	26(1)
C(29)	6236(1)	-2731(1)	1198(1)	22(1)
C(30)	5637(1)	-2599(1)	523(1)	25(1)
C(31)	5462(1)	-1390(2)	345(1)	33(1)
C(32)	4586(1)	-3178(2)	416(1)	38(1)
C(33)	5884(1)	-1859(1)	1620(1)	22(1)
C(34)	6549(1)	-1156(1)	1972(1)	28(1)
C(35)	6193(1)	-433(1)	2376(1)	32(1)
C(36)	5167(1)	-384(1)	2449(1)	27(1)
C(37)	4500(1)	-1086(1)	2098(1)	27(1)
C(38)	4851(1)	-1808(1)	1699(1)	27(1)
C(39)	4767(2)	354(2)	2899(1)	43(1)
C(40)	6083(1)	-3882(1)	1469(1)	25(1)
C(41)	6046(2)	-4844(1)	1128(1)	35(1)
C(42)	5939(2)	-5868(1)	1386(1)	40(1)
C(43)	5890(1)	-5988(1)	1994(1)	33(1)
C(44)	5934(1)	-5040(1)	2335(1)	34(1)
C(45)	6030(1)	-4010(1)	2079(1)	30(1)
C(46)	5799(2)	-7111(2)	2272(1)	46(1)
O(1)	7740(1)	-1488(1)	-289(1)	25(1)
O(2)	6264(1)	-3088(1)	128(1)	26(1)
Ti(1)	7681(1)	-2866(1)	105(1)	22(1)

Tab. 7-5 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **60**

Summenformel	$C_{48}H_{48}O_2Ti$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	704.79	
Kristallgröße [mm^3]	0.40 x 0.20 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, \circ$]	$a = 14.1413(7)$	$\alpha = 77.503(5)$
	$b = 15.0916(6)$	$\beta = 83.493(6)$
	$c = 19.1798(9)$	$\gamma = 77.411(5)$
Z	4	
Zellvolumen [\AA^3]	3890.8(3)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.240	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.260	
F(000)	1546	
Gemessener Θ -Bereich [\circ]	2.24 bis 25.86	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47563	
Unabhängige Reflexe	14017 [$R_{int} = 0.0625$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	8882	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9621, 0.9032	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	14017 / 0 / 946	
Goodness-of-fit an F^2	0.862	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0376$, $wR2 = 0.0752$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0723$, $wR2 = 0.0829$	
Restelektronendichte (max., min.) [$e\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.426, -0.286	

Abb. 7-1 Molekülstruktur von **60-II** (ohne H-Atome)

Tab. 7-6 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **60**

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	3411(1)	-4196(1)	2978(1)	19(1)
O(1)	4127(1)	-3733(1)	3552(1)	22(1)
O(2)	2510(1)	-3111(1)	2614(1)	22(1)
C(1)	4981(1)	-4180(1)	2374(1)	23(1)
C(2)	4826(2)	-5102(1)	2477(1)	25(1)
C(3)	4061(2)	-5101(1)	2066(1)	29(1)
C(4)	3716(2)	-4187(2)	1718(1)	29(1)
C(5)	4277(2)	-3620(1)	1909(1)	23(1)
C(6)	5630(1)	-3849(1)	2798(1)	22(1)
C(7)	4891(1)	-3248(1)	3284(1)	22(1)
C(8)	4469(2)	-2215(1)	2956(1)	29(1)
C(9)	4516(2)	-1972(1)	3693(1)	34(1)
C(10)	5236(2)	-2904(1)	3903(1)	30(1)
C(11)	6319(1)	-3266(1)	2316(1)	24(1)
C(12)	7088(2)	-3057(1)	2602(1)	30(1)
C(13)	7687(2)	-2499(1)	2191(1)	35(1)
C(14)	7555(2)	-2124(1)	1473(1)	35(1)
C(15)	6804(2)	-2337(2)	1182(1)	39(1)
C(16)	6200(2)	-2902(2)	1591(1)	33(1)
C(17)	8234(2)	-1540(2)	1021(2)	54(1)
C(18)	6235(1)	-4716(1)	3255(1)	23(1)
C(19)	5987(2)	-5060(1)	3971(1)	27(1)
C(20)	6526(2)	-5879(1)	4340(1)	30(1)
C(21)	7323(2)	-6388(1)	4005(1)	33(1)
C(22)	7560(2)	-6051(2)	3288(1)	34(1)
C(23)	7027(2)	-5234(1)	2917(1)	31(1)
C(24)	7912(2)	-7273(2)	4400(2)	50(1)
C(25)	1837(1)	-4379(1)	3535(1)	20(1)
C(26)	2229(1)	-5144(1)	3192(1)	24(1)
C(27)	3060(2)	-5668(1)	3545(1)	27(1)
C(28)	3188(2)	-5235(1)	4100(1)	29(1)
C(29)	2439(2)	-4438(1)	4086(1)	23(1)
C(30)	1050(1)	-3551(1)	3249(1)	20(1)
C(31)	1635(1)	-2737(1)	2978(1)	22(1)
C(32)	1781(2)	-2196(1)	3551(1)	28(1)
C(33)	1264(2)	-1287(1)	3093(1)	43(1)
C(34)	1141(2)	-1800(1)	2514(1)	27(1)
C(35)	237(2)	-3306(1)	3827(1)	24(1)
C(36)	202(2)	-3789(1)	4530(1)	33(1)
C(37)	-565(2)	-3539(2)	5022(1)	40(1)
C(38)	-1326(2)	-2804(2)	4831(1)	37(1)
C(39)	-1297(2)	-2325(2)	4126(1)	39(1)
C(40)	-541(2)	-2572(2)	3634(1)	33(1)
C(41)	-2165(2)	-2528(2)	5355(2)	54(1)
C(42)	583(1)	-3769(1)	2637(1)	22(1)
C(43)	818(2)	-3440(1)	1913(1)	28(1)
C(44)	333(2)	-3626(2)	1387(1)	37(1)

Tab. 7-6 Fortsetzung

	x	y	z	U(eq)
C(45)	-379(2)	-4153(2)	1552(2)	38(1)
C(46)	-587(2)	-4509(2)	2273(2)	35(1)
C(47)	-120(2)	-4317(1)	2803(1)	27(1)
C(48)	-919(2)	-4329(2)	979(2)	63(1)
Ti(2)	1359(1)	2286(1)	1837(1)	19(1)
O(3)	747(1)	1958(1)	1124(1)	21(1)
O(4)	2301(1)	1186(1)	2101(1)	22(1)
C(49)	-256(1)	2115(1)	2309(1)	20(1)
C(50)	-161(1)	3025(1)	2340(1)	23(1)
C(51)	535(2)	2958(1)	2829(1)	28(1)
C(52)	892(2)	2017(1)	3096(1)	29(1)
C(53)	415(2)	1498(1)	2775(1)	23(1)
C(54)	-813(1)	1847(1)	1783(1)	19(1)
C(55)	29(1)	1396(1)	1269(1)	21(1)
C(56)	480(2)	349(1)	1526(1)	27(1)
C(57)	372(2)	171(2)	785(2)	52(1)
C(58)	-200(2)	1164(1)	562(1)	27(1)
C(59)	-1478(1)	1172(1)	2169(1)	23(1)
C(60)	-2057(2)	843(2)	1789(2)	45(1)
C(61)	-2700(2)	288(2)	2122(2)	48(1)
C(62)	-2830(2)	55(1)	2860(1)	36(1)
C(63)	-2271(2)	382(2)	3241(2)	47(1)
C(64)	-1605(2)	927(2)	2910(1)	39(1)
C(65)	-3593(2)	-491(2)	3212(2)	49(1)
C(66)	-1478(1)	2715(1)	1368(1)	21(1)
C(67)	-1200(2)	3203(1)	704(1)	25(1)
C(68)	-1836(2)	3963(1)	346(1)	31(1)
C(69)	-2756(2)	4268(1)	640(1)	33(1)
C(70)	-3024(2)	3800(2)	1313(1)	40(1)
C(71)	-2397(2)	3039(2)	1667(1)	36(1)
C(72)	-3448(2)	5094(2)	248(2)	51(1)
C(73)	2940(1)	2625(1)	1436(1)	22(1)
C(74)	2476(1)	3252(1)	1885(1)	24(1)
C(75)	1661(2)	3836(1)	1544(1)	27(1)
C(76)	1611(2)	3561(1)	901(1)	29(1)
C(77)	2395(1)	2812(1)	833(1)	25(1)
C(78)	3761(1)	1783(1)	1632(1)	21(1)
C(79)	3224(1)	942(1)	1734(1)	22(1)
C(80)	3138(2)	547(1)	1056(1)	29(1)
C(81)	3529(2)	-443(1)	1478(1)	42(1)
C(82)	3735(2)	-44(1)	2104(1)	28(1)
C(83)	4589(1)	1793(1)	1028(1)	23(1)
C(84)	5281(2)	1002(1)	937(1)	36(1)
C(85)	6088(2)	1050(2)	458(1)	39(1)
C(86)	6267(2)	1883(2)	53(1)	30(1)
C(87)	5565(2)	2667(2)	123(1)	36(1)
C(88)	4745(2)	2622(1)	596(1)	31(1)

Tab. 7-6 Fortsetzung

	x	y	z	U(eq)
C(89)	7190(2)	1942(2)	-420(1)	39(1)
C(90)	4180(1)	1809(1)	2336(1)	22(1)
C(91)	4975(2)	2227(1)	2334(1)	31(1)
C(92)	5341(2)	2262(2)	2963(1)	37(1)
C(93)	4956(2)	1877(2)	3629(1)	35(1)
C(94)	4169(2)	1457(2)	3634(1)	33(1)
C(95)	3787(2)	1427(1)	3006(1)	28(1)
C(96)	5373(2)	1902(2)	4315(2)	60(1)
C(97)	454(3)	-148(3)	4764(2)	97(1)
C(98)	1306(4)	62(4)	4885(3)	127(2)
C(99)	2214(3)	-194(2)	4442(2)	83(1)

Tab. 7-7 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **76**

Summenformel	C ₈₆ H ₉₀ Cl ₂ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1290.28	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.34 x 0.25	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/a	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 22.2203(9)	β = 100.131(5)
	b = 11.9214(3)	
	c = 26.5909(11)	
Z	4	
Zellvolumen[Å ³]	6934.0(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.236	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.353	
F(000)	2736	
Gemessener Θ-Bereich[°]	2.21 bis 25.88	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25257	
Unabhängige Reflexe	6405 [R _{int} = 0.00502]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4589	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9169, 0.8717	
Verwendete Daten / restraints /Parameterzahl	6405 / 0 / 484	
Goodness-of-fit an F ²	0.923	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1017	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1093	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.656, -0.249	

Tab. 7-8 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **76**

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1822(1)	6646(1)	2710(1)	23(1)
Cl(1)	2091(1)	8621(1)	2474(1)	28(1)
C(1)	889(1)	6768(2)	2111(1)	29(1)
C(2)	1364(1)	6680(2)	1819(1)	34(1)
C(3)	1646(1)	5642(2)	1909(1)	41(1)
C(4)	1364(1)	5070(3)	2261(1)	44(1)
C(5)	887(1)	5754(2)	2376(1)	35(1)
C(6)	442(1)	7731(2)	2064(1)	30(1)
C(7)	3(1)	7721(2)	1548(1)	32(1)
C(8)	-47(1)	6827(2)	1214(1)	42(1)
C(9)	-448(1)	6869(3)	750(1)	47(1)
C(10)	-803(1)	7798(3)	605(1)	41(1)
C(11)	-754(1)	8684(3)	940(1)	50(1)
C(12)	-357(1)	8656(3)	1403(1)	44(1)
C(13)	-1219(1)	7855(3)	93(1)	57(1)
C(15)	233(1)	8530(2)	2898(1)	37(1)
C(16)	-88(1)	8538(3)	3307(1)	47(1)
C(17)	-555(1)	7803(3)	3332(1)	46(1)
C(18)	-699(1)	7041(3)	2943(1)	51(1)
C(19)	-388(1)	7023(3)	2535(1)	45(1)
C(20)	-914(2)	7864(4)	3762(1)	66(1)
C(21)	2289(1)	5974(2)	3558(1)	26(1)
C(22)	1672(1)	5629(2)	3462(1)	27(1)
C(23)	1297(1)	6597(2)	3417(1)	30(1)
C(24)	1675(1)	7536(2)	3479(1)	29(1)
C(25)	2286(1)	7157(2)	3554(1)	27(1)
C(26)	2844(1)	5210(2)	3660(1)	26(1)
C(27)	3282(1)	5559(2)	4141(1)	27(1)
C(28)	3909(1)	5556(2)	4141(1)	34(1)
C(29)	4316(1)	5890(3)	4570(1)	43(1)
C(30)	4122(1)	6218(2)	5010(1)	40(1)
C(31)	3501(1)	6202(2)	5016(1)	39(1)
C(32)	3087(1)	5883(2)	4584(1)	33(1)
C(33)	4571(1)	6627(3)	5465(1)	59(1)
C(34)	2641(1)	4000(2)	3647(1)	27(1)
C(35)	2491(1)	3462(3)	3179(1)	40(1)
C(36)	2231(1)	2415(3)	3137(1)	44(1)
C(37)	2118(1)	1839(2)	3561(1)	38(1)
C(38)	2290(1)	2348(2)	4033(1)	37(1)
C(39)	2539(1)	3410(2)	4074(1)	33(1)
C(40)	1801(1)	714(3)	3514(1)	54(1)
C(41)	2728(2)	9263(4)	4821(2)	98(1)
C(42)	3385(3)	9300(5)	5064(2)	106(2)
C(43)	3826(3)	9274(5)	4688(2)	122(2)

Symmetrieoperation: $-x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1/2$

Tab. 7-9 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 77

Summenformel	C ₉₆ H ₁₀₈ C ₁₆ O ₄ Ti ₂ Mg ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1683	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.19 x 0.07	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.5704(7)	$\alpha = 89.357(6)$
	b = 15.0969(9)	$\beta = 76.607(7)$
	c = 17.1085(8)	$\gamma = 89.308(8)$
Z	1	
Zellvolumen[Å ³]	2655.6(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.225	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.364	
F(000)	1036	
Gemessener Θ -Bereich[°]	2.07 bis 25.88	
Anzahl der gemessenen Reflexe	32258	
Unabhängige Reflexe	9556 [R _{int} = 0.0631]	
Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I))	6053	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9749, 0.8986	
Verwendete Daten / restraints /Parameterzahl	9556 / 0 / 563	
Goodness-of-fit an F ²	0.910	
Endgültige R-Werte (I>2 σ (I))	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1041	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0824, wR2 = 0.1160	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.897, -0.538	

Tab. 7-10 Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] von 77

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	4316(1)	6530(1)	2480(1)	18(1)
Mg(1)	3767(1)	5662(1)	4650(1)	19(1)
Cl(1)	5282(1)	6670(1)	3703(1)	22(1)
Cl(2)	2650(1)	5647(1)	3501(1)	22(1)
Cl(3)	5065(1)	4283(1)	4251(1)	24(1)
O(1)	2205(2)	4881(1)	5288(1)	28(1)
O(2)	2711(2)	6780(1)	5162(1)	29(1)
C(1)	4329(3)	8117(2)	2479(2)	24(1)
C(2)	3140(3)	7828(2)	2999(2)	26(1)
C(3)	2393(3)	7406(2)	2530(2)	29(1)
C(4)	3108(3)	7411(2)	1731(2)	30(1)
C(5)	4304(3)	7852(2)	1700(2)	28(1)
C(6)	5320(3)	8689(2)	2748(2)	28(1)
C(7)	6668(3)	8668(2)	2185(2)	32(1)
C(8)	6953(3)	9101(2)	1442(2)	42(1)
C(9)	8184(4)	9076(2)	945(3)	52(1)
C(10)	9204(4)	8634(2)	1165(3)	52(1)

Tab. 7-10 Fortsetzung

	x	y	z	U(eq)
C(11)	8923(4)	8199(2)	1896(3)	54(1)
C(12)	7681(3)	8212(2)	2401(2)	44(1)
C(13)	10570(4)	8645(3)	627(3)	80(2)
C(14)	4797(3)	9638(2)	2903(2)	32(1)
C(15)	5076(4)	10120(2)	3527(3)	48(1)
C(16)	4624(4)	10988(2)	3663(3)	59(1)
C(17)	3912(4)	11408(2)	3180(3)	50(1)
C(18)	3633(4)	10926(2)	2572(2)	49(1)
C(19)	4058(4)	10049(2)	2435(2)	41(1)
C(20)	3412(5)	12356(2)	3332(3)	80(2)
C(21)	4521(3)	5235(2)	1672(2)	21(1)
C(22)	5068(3)	5945(2)	1160(2)	24(1)
C(23)	6173(3)	6257(2)	1405(2)	31(1)
C(24)	6332(3)	5731(2)	2057(2)	31(1)
C(25)	5311(3)	5114(2)	2234(2)	25(1)
C(26)	3394(3)	4642(2)	1609(2)	22(1)
C(27)	2417(3)	5114(2)	1214(2)	22(1)
C(28)	1232(3)	5420(2)	1671(2)	29(1)
C(29)	345(3)	5856(2)	1311(2)	35(1)
C(30)	614(3)	6014(2)	488(2)	32(1)
C(31)	1807(3)	5707(2)	35(2)	30(1)
C(32)	2686(3)	5263(2)	391(2)	29(1)
C(33)	-361(3)	6462(2)	91(2)	44(1)
C(34)	3876(3)	3756(2)	1198(2)	25(1)
C(35)	2988(3)	3188(2)	981(2)	37(1)
C(36)	3366(4)	2357(2)	673(2)	46(1)
C(37)	4636(4)	2051(2)	567(2)	39(1)
C(38)	5527(4)	2628(2)	755(2)	41(1)
C(39)	5147(3)	3466(2)	1071(2)	35(1)
C(40)	5051(5)	1124(2)	277(2)	60(1)
C(41)	1810(4)	4784(2)	6154(2)	41(1)
C(42)	1165(3)	3889(2)	6321(2)	46(1)
C(43)	1637(3)	3399(2)	5545(2)	39(1)
C(44)	1738(3)	4124(2)	4917(2)	36(1)
C(45)	3278(3)	7528(2)	5481(2)	39(1)
C(46)	2357(4)	8289(2)	5485(3)	60(1)
C(47)	1082(4)	7860(3)	5523(4)	76(2)
C(48)	1350(3)	6960(2)	5221(3)	46(1)
C(49)	-808(5)	1587(2)	2148(3)	110(2)
C(50)	-89(3)	2346(3)	2173(3)	77(1)
C(51)	-696(6)	3173(2)	2239(3)	119(2)
C(52)	-2022(6)	3240(4)	2279(3)	137(3)
C(53)	-2741(4)	2481(6)	2253(3)	152(4)
C(54)	-2134(5)	1654(4)	2188(3)	135(3)
C(55)	-261(14)	750(5)	2088(6)	224(6)
C(56)	181(9)	234(7)	5351(5)	95(4)
C(57)	-1070(8)	-106(6)	5509(4)	90(8)

Tab. 7-10 Fortsetzung

	x	y	z	U(eq)
C(58)	-1485(6)	-567(5)	4917(5)	79(3)
C(59)	-650(8)	-689(5)	4168(5)	105(5)
C(60)	601(8)	-350(5)	4011(4)	92(3)
C(61)	1016(6)	112(6)	4603(6)	80(7)
C(62)	210(20)	692(12)	6098(13)	150(7)

Symmetrieoperation: $-x + 1, -y + 1, -z + 1$

Tab. 7-11 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **84**

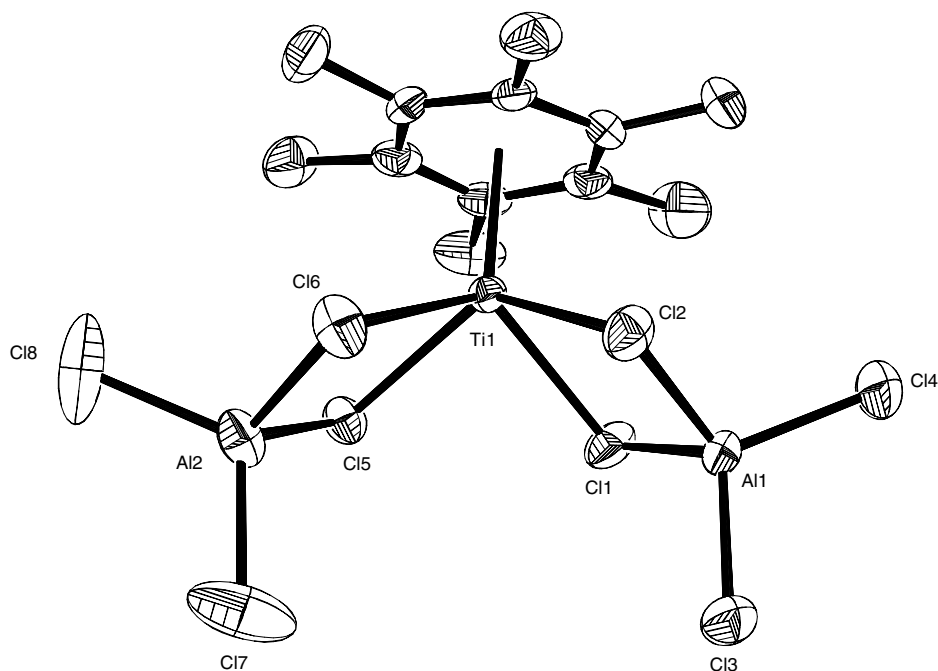
Summenformel	$C_{23}H_{39}Cl_2O_3Ti$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	482.34	
Kristallgröße [mm^3]	0.80 x 0.60 x 0.50	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 9.8229(6)	$\alpha = 79.384(7)$
	b = 10.1996(6)	$\beta = 77.474(7)$
	c = 14.6621(9)	$\gamma = 62.542(5)$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	1266.45(13)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.265	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.569	
F(000)	514	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.26 bis 25.86	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15459	
Unabhängige Reflexe	4558 [$R_{int} = 0.0399$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3678	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.7640, 0.6589	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4558 / 0 / 262	
Goodness-of-fit an F^2	1.014	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0900	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0934	
Restelektronendichte (max., min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0.397, -0.292	

Tab. 7-12 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **84**

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	877(1)	1503(1)	1542(1)	25(1)
Cl(1)	3048(1)	-725(1)	1230(1)	44(1)
Cl(2)	-80(1)	2788(1)	156(1)	46(1)
O(1)	198(1)	2089(1)	2721(1)	23(1)
O(2)	2380(2)	2585(1)	1247(1)	32(1)
O(3)	-557(2)	410(2)	1662(1)	36(1)
C(1)	-240(2)	2664(2)	3569(1)	20(1)
C(2)	-1695(2)	3911(2)	3743(1)	24(1)
C(3)	-2055(2)	4504(2)	4599(1)	29(1)
C(4)	-1081(2)	3928(2)	5265(1)	28(1)
C(5)	309(2)	2689(2)	5081(1)	26(1)
C(6)	766(2)	2010(2)	4251(1)	22(1)
C(7)	-2892(2)	4584(2)	3059(1)	31(1)
C(8)	-2263(3)	5190(2)	2118(2)	43(1)
C(9)	-3369(2)	3401(2)	2928(2)	45(1)
C(10)	-4385(2)	5897(2)	3443(2)	48(1)
C(11)	-1535(3)	4590(2)	6191(1)	40(1)
C(12)	2296(2)	574(2)	4136(1)	27(1)
C(13)	1973(2)	-671(2)	3930(2)	34(1)
C(14)	3501(2)	824(2)	3365(2)	35(1)
C(15)	3025(2)	3(3)	5042(2)	45(1)
C(16)	1881(3)	4042(2)	1536(2)	39(1)
C(17)	3306(3)	4303(3)	1265(2)	51(1)
C(18)	4016(3)	3634(3)	342(2)	52(1)
C(19)	3599(3)	2361(3)	435(2)	52(1)
C(20)	-1818(3)	756(3)	1148(2)	50(1)
C(21)	-2680(4)	-74(4)	1717(2)	74(1)
C(22)	-1528(5)	-1347(4)	2233(2)	84(1)
C(23)	-318(4)	-932(3)	2283(2)	66(1)

Tab. 7-13 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **31**

Summenformel	$C_{12}H_{18}Cl_8Al_2Ti$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	547.734
Kristallgröße [mm^3]	0.70 x 0.40 x 0.07
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 11.1782(4) b = 14.0497(7) c = 18.4958(8)
Z	4
Zellvolumen [\AA^3]	2904.82(2)
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.463
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.098
F(000)	1296
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.20 bis 25.94
Anzahl der gemessenen Reflexe	21608
Unabhängige Reflexe	5473 [$R_{int} = 0.0799$]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3464
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max., min.)	0.9271, 0.5135
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5473 / 0 / 240
Goodness-of-fit an F^2	0.853
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0389$, $wR2 = 0.0736$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0759$, $wR2 = 0.0821$
Restelektronendichte (max., min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0.638, -0.336

Abb. 7-2 Molekülstruktur von **31** (ohne H-Atome)

Tab. 7-14 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **31**

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	3397(1)	3561(1)	1382(1)	23(1)
Al(1)	6485(1)	3656(1)	1508(1)	34(1)
Al(2)	2421(2)	1212(1)	1358(1)	39(1)
Cl(1)	5298(1)	3498(1)	583(1)	40(1)
Cl(2)	5117(1)	3605(1)	2342(1)	39(1)
Cl(3)	7659(1)	2499(1)	1605(1)	48(1)
Cl(4)	7349(1)	4982(1)	1485(1)	63(1)
Cl(5)	2811(1)	2202(1)	485(1)	33(1)
Cl(6)	2776(2)	2174(1)	2254(1)	43(1)
Cl(7)	3651(2)	90(1)	1300(1)	94(1)
Cl(8)	614(2)	808(2)	1372(1)	92(1)
C(1)	1424(5)	4237(3)	984(3)	34(1)
C(2)	2343(5)	4636(3)	563(2)	33(1)
C(3)	3222(5)	5225(3)	883(2)	33(1)
C(4)	3261(5)	5311(3)	1646(2)	32(1)
C(5)	2407(5)	4823(3)	2077(2)	28(1)
C(6)	1456(5)	4320(3)	1745(2)	30(1)
C(7)	362(5)	3745(4)	641(3)	49(2)
C(8)	2314(7)	4516(4)	-255(2)	55(2)
C(9)	4105(6)	5786(4)	430(3)	64(2)
C(10)	4171(5)	5974(4)	1996(3)	50(2)
C(11)	2485(6)	4878(4)	2899(2)	44(1)
C(12)	465(5)	3910(4)	2201(3)	51(2)
C(13A)	1599(15)	7346(11)	-778(8)	93(5)
C(14A)	1246(7)	7247(5)	23(3)	45(2)
C(15A)	1855(6)	7771(5)	543(4)	70(4)
C(16A)	1572(8)	7663(6)	1270(3)	75(3)
C(17A)	680(8)	7029(6)	1477(3)	85(4)
C(18A)	71(7)	6505(6)	957(4)	87(4)
C(19A)	354(7)	6614(5)	230(4)	66(5)
C(13B)	165(18)	6654(13)	1428(10)	77(5)
C(14B)	647(15)	6987(11)	755(6)	93(6)
C(15B)	257(14)	6574(10)	114(8)	125(13)
C(16B)	741(14)	6864(11)	-542(6)	80(5)
C(17B)	1615(15)	7568(11)	-558(7)	106(10)
C(18B)	2004(14)	7981(10)	83(9)	134(10)
C(19B)	1521(14)	7691(10)	739(7)	74(5)

7.2 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
COSY	korrelierte (NMR-)Spektroskopie (<i>engl.</i> : correlated spectroscopy)
d	Tage
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuß (<i>engl.</i> : diastereomic excess)
Et	Ethyl
Fp	Festpunkt
Fv	Fulven
h	Stunde
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
L	Ligand (allgemein)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Metall (allgemein)
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>engl.</i> : Nuclear Resonance Spectroscopy)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
Tab.	Tabelle
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
vgl.	vergleiche
Z	Formeleinheiten pro Zelle

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geert Bockstiegel
geboren am 01.01.1970 in Brake/Unterweser
ledig

Schulbildung

1976-1980 Grundschule Brake-Klippkanne
1980-1982 Orientierungsstufe Brake-Nord
1982-1985 Gymnasium in Scheeßel
1985-1990 Gymnasium in Jaderberg
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

04/91-09/91 Universität Kiel
 Studiengang: Diplom-Chemie
10/91-09/99 Universität-Oldenburg
 Studiengang: Diplom-Chemie

Thema der Diplomarbeit: *Synthesen und Reaktionen von Fulvenyltitandichloriden*
Abschluß: Diplom-Chemiker

Promotion

01.10.1999-26.03.2003 Promotion im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg

Berufstätigkeit

06/90-07/90 Schlossergehilfe bei ADIA in Bremen
09/90-10/90 Praktikum bei Deutsche Airbus in Nordenham-Einswarden
01/91-03/91 Matrose bei der Weserfähre in Kleinensiel-Dedesdorf
10/99-04/02 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie an der Universität Oldenburg