

Pentafulvenkomplexe des Titans

-

Synthese, Struktur und Intermediate

Der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

angenommene Dissertation

von Diplom-Chemiker Werner Küppers

geboren am 9. Juni 1974 in Heinsberg

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
in der Zeit von Januar 2000 bis Mai 2003 am Fachbereich Chemie und
der Fakultät V für Mathematik und Naturwissenschaften
der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg angefertigt.

Erstreferent: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Korreferent: Prof. Dr. Manfred Weidenbruch

Tag der Disputation: 8. Juli 2003

Danksagung

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, danke ich für seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, das mir entgegengebrachte Vertrauen und seinem Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen.

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

Darüber hinaus möchte ich allen Institutsangehörigen danken, die mit fachlicher Kompetenz und freundlicher Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere gilt mein Dank Frau Marlies Rundshagen und Herrn Dieter Niemeyer für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Herrn Karl-Heinz Plate für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. Arne Lützen danke ich für seine Hilfe bei der Lösung spezieller NMR-spektroskopischer Probleme.

Den Herren Detlef Haase und Wolfgang Saak sei für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Mein besonderer Dank gilt aber Frau Marion Friedemann, die durch ihre hervorragende Mitarbeit bei zahlreichen Eduktsynthesen erheblichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit hat.

Den Herren Matthias Macke, Kai Schwettmann und Mario Steinker danke ich für ihre tatkräftige Synthesearbeit im Rahmen ihrer Lehrlingsausbildung.

Allen derzeitigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe sowie Herrn Klaus-Dieter Zanter danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit.

Den ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe

(Dr. Bernard Bahlmann, Dr. Geert Bockstiegel, Dr. Manfred Penkhues, Dr. Jörg Stroot) danke ich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, der guten Zusammenarbeit und der vielen fachlichen wie außerfachlichen Diskussionen.

Herrn Alexander Bekurds danke ich für seine geduldige Hilfe bei zahlreichen EDV-Problemen.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln verwendet habe.

Oldenburg, den 26. Mai 2003

INHALT

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Fulvenliganden	5
2.2	Koordinationsmöglichkeiten von Fulvenliganden	7
2.3	Synthese von Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle	8
2.4	Spezielle Reaktivität von Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle	14
3	Ergebnisse und Diskussion	18
3.1	Neue Fulvenkomplexe mit in 6,6'-Position disubstituierten Fulvenliganden	18
3.2	Anellierte Ringsysteme in Fulventitankomplexen	27
3.3	Neue Titankomplexe mit 6,6-disubstituierten Fulvenliganden	35
3.4	Intermediate, Abfangprodukte und alternative Reduktionsmittel	46
3.4.1	Interaktion der Ausgangsverbindungen	46
3.4.2	Magnesium als Reduktionsmittel	49
3.4.3	Kaliumgraphit als Reduktionsmittel	56
3.4.4	Natriumamalgam als Reduktionsmittel	57
3.4.5	Konsequenzen aus Abschnitt 3.4	61
3.5	Reaktivität von Fulventitankomplexen - 1,2-Insertion von Ketonen in Titan-Kohlenstoffbindungen	62
3.5.1	Allgemeines	62
3.5.2	Umsetzung von Fulvenkomplex 16 mit Diisopropylketon	65
3.5.3	Umsetzung von Fulvenkomplex 39 mit Aceton	69
3.5.4	Umsetzung von Fulvenkomplex 36 mit Aceton	71
3.5.5	Umsetzung von Fulvenkomplex 42 mit <i>p</i> -Tolylacetophenon	73
3.5.6	Vergleich der metallacyclischen Insertionsprodukte	76

4	Zusammenfassung	79
5	Experimenteller Teil	85
5.1	Allgemeine Bemerkungen	85
5.2	Präparativer Teil	87
5.2.1	Ausgangsverbindungen	87
5.2.2	Darstellung der Fulvenkomplexe	89
5.2.3	Umsetzungen von Fulventitankomplexen mit Ketonen	96
6	Literaturverzeichnis	100
7	Anhang	105
7.1	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	105
7.2	Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole	124

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mit der Entdeckung des ZIEGLER-NATTA-Verfahrens^[1] im Jahre **1953** wurde die großtechnische Produktion von Polyethylen auf eine neue Grundlage gestellt. Die Entwicklung einer heterogenkatalysierten und großtechnisch durchgeführten Polymerisation von Ethen zu annähernd linearem Polyethylen mit Hilfe von MgCl₂-geträgerten TiCl₄/AlEt₂Cl-Katalysatoren unter moderaten Bedingungen durch ZIEGLER wurde als Mühlheimer Normaldruckverfahren weltberühmt (vgl. Abbildung 1-1).^[2]

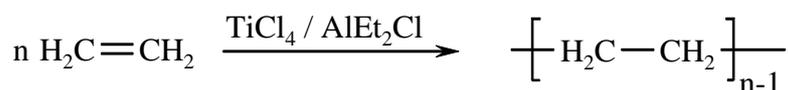


Abbildung 1-1 Herstellung von Polyethylen nach dem Mühlheimer Normaldruckverfahren (P = 1 bar, T = 25 °C).

Die auch zu dieser Zeit von WILKINSON erstmals synthetisierten Titanocendichloride des Typs [Cp₂TiCl₂],^[3] heute gemeinhin nur zur Familie der Metallocene, als Synonym für derartige gewinkelte *bis*-Cyclopentadienyltitanverbindungen, gezählt, haben sich als unglaublich vielseitige stöchiometrisch wie katalytisch einsetzbare Agenzien bewährt. Ihre Rolle als Katalysatorvorstufen (engl.: *precursor*) ist bis heute unumstritten, so dass sie eine immer bedeutsamere Rolle in der modernen angewandten Chemie spielen und ein stetig wachsendes Interesse erfahren.^[4] BRESLOW und NEWBURG setzten sie erstmals **1959** erfolgreich in der homogenkatalysierten Polymerisation von Olefinen ein.^[5]

Großtechnische Relevanz in der Polymerisation bekamen derartige Verbindungen allerdings erst, nachdem SINN und KAMINSKY **1983** durch das als Co-Katalysator zur Polymerisationsmischung zugesetzte partiell hydrolysierte Methylalumoxan (Abk.: MAO) eine äußerst effektive Möglichkeit zu ihrer Aktivierung gefunden hatten.^[6]

Seitdem bestimmt die Suche nach dem mechanistischen Verständnis einer homogen durchgeführten Polymerisationskatalyse die diesbezügliche Forschung, da Erkenntnisse über das synergistische Zusammenwirken der Katalysekomponenten für eine zielgerichtete Weiterentwicklung essentiell sind.

Richtungweisend war die Entwicklung chiraler *ansa*-Metallocene¹ durch BRINTZINGER Mitte der 80er Jahre, die sich durch zwei miteinander verbundene Cyclopentadienylsysteme auszeichnen, wobei beide durch ihre Fünfringe π - η^5 an das Zentralmetall gebunden sind.^[7, 8] In Abbildung 1-2 sind mit Verbindung **I** und **II** zwei bekannte Vertreter dieser Entwicklung aufgezeichnet, die sich durch die Art der die Cyclopentadienylringe verbindenden Brücke unterscheiden. Durch sie kann entscheidend Einfluss auf die spätere katalytische Aktivität genommen werden.^[9] Mit Verbindung **III** und **IV** sind zwei Vertreter der sogenannten *constrained geometry catalysts*^[10] (Abkürzung: CGC, d. h. Komplexe mit gespannter Geometrie) gezeigt, die sich durch ihre donorfunktionalisierten Seitenketten an den Cyclopentadienylringen auszeichnen. Sie werden deswegen als σ - π -Chelatkomplexe, und die an das Zentralmetall koordinierende Seitenkette als *ancillary ligand* bezeichnet.

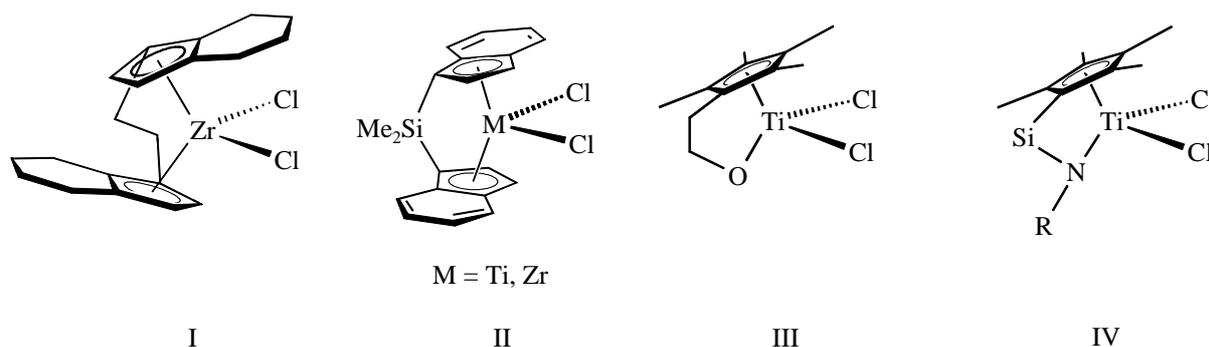


Abbildung 1-2 Technisch wichtige Katalysator-Precursor zur homogenen und stereoregulären Olefinpolymerisation. **I**: *ansa*-Metallocen nach BRINTZINGER, **II**: alternative Brückenfunktionen, **III**: σ - π -Chelatkomplex nach TEUBEN,^[11] **IV**: CGC-Katalysator.^[12]

Während das System $\text{Cp}_2\text{MMe}_2/\text{MAO}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) noch ataktisches Polypropylen liefert, erlauben C_2 -symmetrische *ansa*-Metallocene des Typs **I** und **II** in Abbildung 1-2 eine stereoselektive Polymerisation unter Bildung von hochisotaktischem Polypropylen.

Allgemein hat sich in der Katalyse die Bezeichnung „*Single-Site*“-Katalysatoren für diese Verbindungen etabliert, was die Tatsache umschreibt, dass ein Zentralmetall mit einer definierten Koordinationssphäre vorliegt.^[13]

¹ der Begriff *ansa* ist aus dem Lateinischen *ansa*: Henkel abgeleitet und dient zur Beschreibung zweier Cyclopentadienylsysteme, die durch eine Brücke, sei sie aus Kohlenstoff- oder Heteroatomen aufgebaut, miteinander verbunden sind.

Die genauen Wirkmechanismen der zugesetzten Co-Katalysatoren sind oftmals nicht geklärt, wobei heterobimetallische Aluminium-Zirkonium-Zwischenstufen allerdings als gesichert gelten.^[14] Ein Lösungsansatz zur Aufklärung derartiger nicht zu charakterisierender aktiver Spezies ist die Möglichkeit zur Aufbringung, d. h. Immobilisierung der Katalysatorvorstufen auf eine feste Oberfläche. Es wird neuerdings von molekularer Trägerung gesprochen (der englische Begriff des *molecular support* hat sich etabliert).

Die Oberflächen-Organometallchemie wird dabei als Brückenschlag zwischen homogener und heterogener Katalyse aufgefasst.^[15] Hierbei ist mit der Kombination von homogener und heterogener Katalyse die Möglichkeit gegeben, ein aktives Zentrum während der Katalyse zu „beobachten“, ohne dass das in der homogenen und flüssigen Zweiphasenkatalyse häufig beklagte *leaching*, d. h. der Austrag des Katalysators aus der Katalysephase beobachtet wird.^[16]

Als stationäre Phasen, d. h. als feste Träger sind anorganische Salze wie Magnesiumchlorid^[17], Polymere^[18] sowie auch Zeolithe gut untersucht.^[19, 20] Die Möglichkeit der Immobilisierung des Katalysators durch Zweiphasenkatalyse sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.^[21]

In diesem Zusammenhang besteht auch die Möglichkeit einer alumoxanfreien Aktivierung von Fulvenkomplexen des Zirkoniums **V** durch Aluminiumalkyle (s. Abbildung 1-3) zur Bildung der polymerisationsaktiven kationischen Spezies **VI**, die sich zur Darstellung eines Polyethylens mit hohem Schmelzpunkt bewährt haben.^[22]

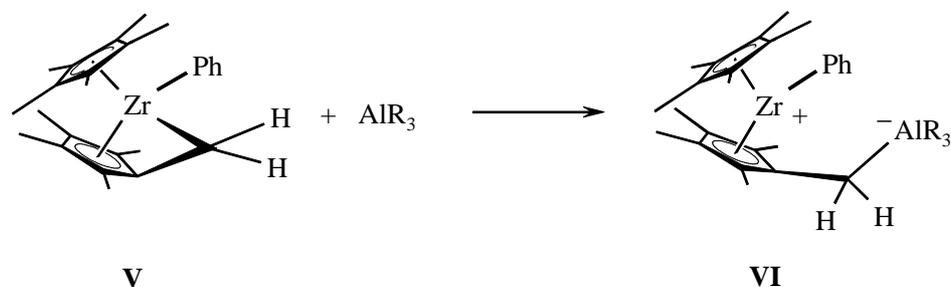


Abbildung 1-3 Alumoxanfreie Aktivierung von Fulvenkomplexen zur katalytischen Herstellung von hochschmelzendem Polyethylen (R = Isobutyl).

Dies bildete die Grundlage für die konsequente Entwicklung einer Fulvenchemie früher Übergangsmetalle. Dabei ist die direkte Komplexierung unterschiedlichster Fulvene an einfache Cyclopentadienyltitan- bzw. -zirkoniumfragmente gelungen, wie nachstehende Abbildung 1-4 verdeutlicht.^[23]

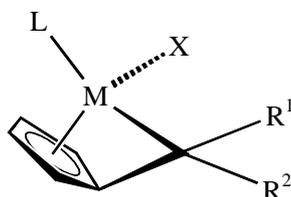


Abbildung 1-4 Bereits bekannte Substitutionsmuster an Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle (M = Ti, Zr; X = Cl, Me; L = Cp, Cp*; symmetrisch ($R^1 = R^2 = \text{H, Me, } p\text{-Tol}$) bzw. unsymmetrisch substituierte ($R^1 = \text{tert-Butyl, } R^2 = \text{H}$) Fulvenliganden.

Hieraus ergeben sich die folgenden Ziele dieser Arbeit:

- a) Ein erstes Ziel besteht in der konsequenten Variation der Reste R^1 bzw. R^2 am Fulvenliganden zur Erweiterung des Substitutionsmusters in Fulvenkomplexen. Es sollen symmetrisch disubstituierte Fulvenliganden ($R^1 = R^2$) im Vordergrund der Untersuchungen stehen und mit dem 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulven die reduktive Komplexierung eines Benzofulvens untersucht werden.
- b) Als Cyclopentadienyläquivalente L sollen neben den bereits bekannten Cp- bzw. Cp*-Liganden insbesondere der Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylligand eingesetzt werden.
- c) Bei allen Synthesen soll ihre Optimierung Gegenstand von Untersuchungen sein (Ausbeutesteigerung), wobei die Suche nach alternativen Reduktionsmitteln im Vordergrund stehen sollte.
- d) Neben der Charakterisierung der neu synthetisierten Fulvenkomplexe soll ihre Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen untersucht werden. Selbiges soll auch mit bereits bekannten Fulventitankomplexen durchgeführt werden. Ziel sind neue metallacyclische Insertionsprodukte (σ - π -Chelatkomplexe) mit innovativem Substitutionsmuster am Metallacyclus.

2 Grundlagen

2.1 Fulvenliganden

Als Fulvene (von lateinisch *fulvus*: rotgelb) werden Kohlenwasserstoffe mit einem gekreuzt konjugierten Doppelbindungssystem und einer exocyclischen Doppelbindung bezeichnet. Die daraus resultierende Konjugation ihrer π -Elektronen verleiht den Verbindungen dieser Klasse ihre charakteristische Farbe. Darstellen lassen sich die meisten über eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion von Cyclopentadien mit Aldehyden oder Ketonen und anschließender saurer Aufarbeitung (vgl. Abbildung 2-1). Eine säulenchromatographische Reinigung liefert dabei das gewünschte Fulven meist in für die Komplexsynthese ausreichender Reinheit.^[24]

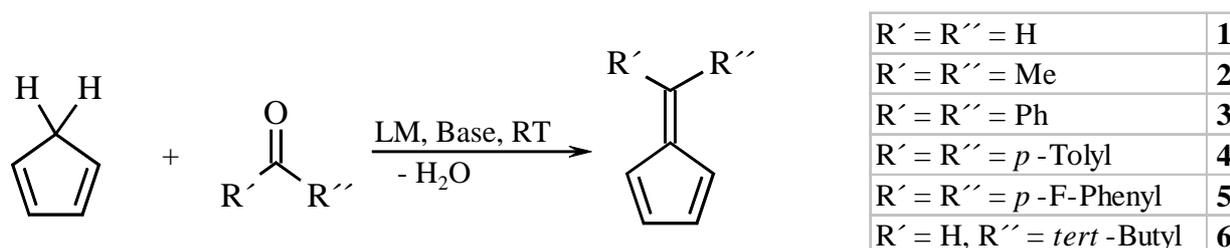


Abbildung 2-1 Allgemeine Synthese von Pentafulvenen und bekannte Vertreter dieser Substanzklasse. (LM: Lösungsmittel, RT: Raumtemperatur, Base: Ethanol, Methanol)

Verschiedenartig, d.h. symmetrisch ($R' = R''$) wie unsymmetrisch ($R' \neq R''$) an C6 substituierte Fulvene werden gemeinhin als Pentafulvene, abgeleitet vom Fünfring mit der exocyclischen Doppelbindung² bezeichnet. Auf ähnlichem Weg werden bei einer Reaktion von Inden bzw. Fluoren als Cp-Äquivalent die entsprechenden *mono*- bzw. *di*-Benzofulvene erhalten, wobei hier bei der Synthese häufig von der Literatur abweichende Reaktionsbedingungen gewählt werden müssen. Zur Darstellung des in dieser Arbeit auch verwendeten 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulvens **7** ist beispielsweise eine Deprotonierung des anstatt des Cyclopentadiens eingesetzten Indens mittels der im Vergleich zu Methanol bzw.

² Da in dieser Arbeit ausschließlich Pentafulvene Verwendung finden, bezeichnet im Folgenden der Begriff „Fulven“ nur noch die Substanzklasse der Pentafulvene.

Ethanol stärkeren Base *n*-Butyllithium notwendig, um ein Mindestmaß an Umsetzung zu erreichen.^[25]

Es ergeben sich vielfältige Möglichkeiten der Variation des Substitutionsmusters, da nicht nur „einfache“ Aldehyde und Ketone, sondern ebenfalls auch von Naturstoffen abgeleitete Carbonylverbindungen des *chiral pools*³ für den Einsatz in der Ligandsynthese denkbar sind. Damit sind aufgrund der schier unbegrenzten Vielfalt an Carbonylverbindungen auch die unterschiedlichsten Substitutionsmuster an Fulvenen realisierbar.^[26, 27]

Grundsätzlich wird die Reaktivität von Fulvenen durch ihre dipolare Grenzstruktur **B** (vgl. Abbildung 2-2) bestimmt, obwohl röntgenstrukturanalytische wie spektroskopische Daten auf das Vorliegen von Grenzstruktur **A** hindeuten. Ein gewisser Anteil von Grenzstruktur **B** im freien Fulven bewirkt, dass Fulvene in nicht koordinierter Form am exocyclischen Kohlenstoffatom positiv polarisiert vorliegen, woraus ihre spezielle Reaktivität resultiert.

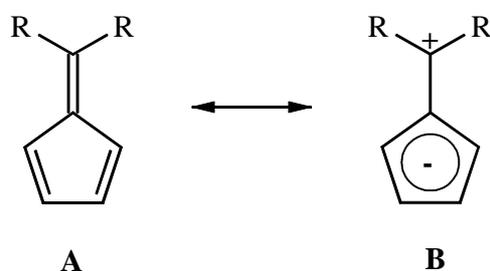


Abbildung 2-2 Dipolare Grenzstruktur von Fulvenen.

Gerade diese Reaktivität macht sie zu gut geeigneten Substraten zur Bildung von *ansa*-Komplexen, da sie auf diesem Weg in einem Schritt zwei Cyclopentadienylfragmente an das Übergangsmetall koordinieren und gleichzeitig eine Art *bent*-Metallocen ausbilden können. EISCH fand bei der Komplexierung von disubstituierten Fulvenen an Titan^{IV}fragmente die spontane Kopplung zweier Fulvene unter Bildung des entsprechenden *ansa*-Komplexes (vgl. Abbildung 2-3). Auf diese Weise wurde die Synthese von vielfältig substituierten *ansa*-Metallocenkomplexen möglich.^[28, 29]

³ Der *chiral pool* bezeichnet die Gesamtheit aller in der Natur vorkommenden chiralen Verbindungen.

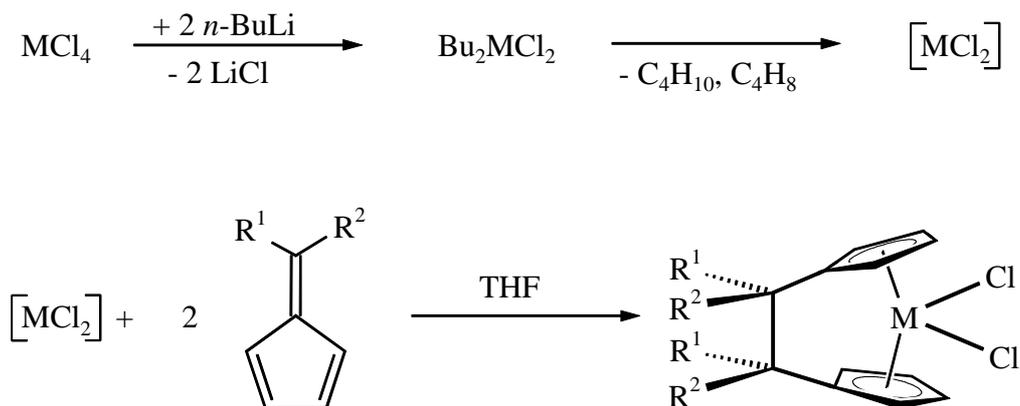


Abbildung 2-3 Verwendung von Fulvenen zur Darstellung von *ansa*-Metallocenen durch reduktive Kupplung von Fulvenen nach EISCH (M = Ti, Zr; R¹ = R² bzw. R¹ ≠ R²).

2.2 Koordinationsmöglichkeiten von Fulvenliganden

Koordinationsmöglichkeiten von Fulvenen an Übergangsmetallfragmente sind ausgesprochen variantenreich, da sie als 2- bis 6-Elektronendonatoren fungieren können (vgl. Abbildung 2-4). So ergeben sich bei der Komplexbildung in Abhängigkeit von der Synthesemethode und dem verwendeten Übergangsmetall unterschiedlichste Koordinationsformen.

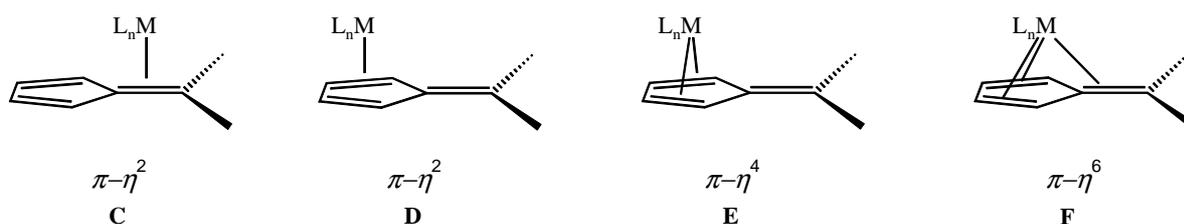


Abbildung 2-4 Möglichkeiten zur Koordination von Fulvenen (M = Übergangsmetall, L_n = Cyclopentadienyl-liganden, n = 1,2).

Beispiele für alle in Abbildung 2-4 gezeigten Koordinationsformen finden sich zahlreich in der Literatur, wobei Unterschiede bei frühen und späten Übergangsmetalle zu verzeichnen sind. Während für Palladium und Rhodium die Koordinationsformen **C** und **D** realisiert werden^[30,31], erhält man die diolefinische Variante **E** für das Eisen oder Nickel.^[32] Beispiele für die Koordinationsform **F** finden sich für das Chrom.^[33]

In Fulvenkomplexen der frühen Übergangsmetalle fungieren Fulvenliganden in der Regel als 6-Elektronendonatoren.^[34, 35, 36] In diesem Fall ergeben sich zwei mögliche Grenzstrukturen, einmal die olefinische $\pi\text{-}\eta^6$ -koordinierte Form **G** und die dianionische Grenzform $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ **I**, welche sich als Ergebnis einer Rückbindung ausbildet. Die trimethylenmethanartige Koordinationsform **H** kann als Übergang zwischen **G** und **I** aufgefasst werden. In Abbildung 2-5 sind die möglichen Koordinationsformen im Komplex einmal zusammengefasst.

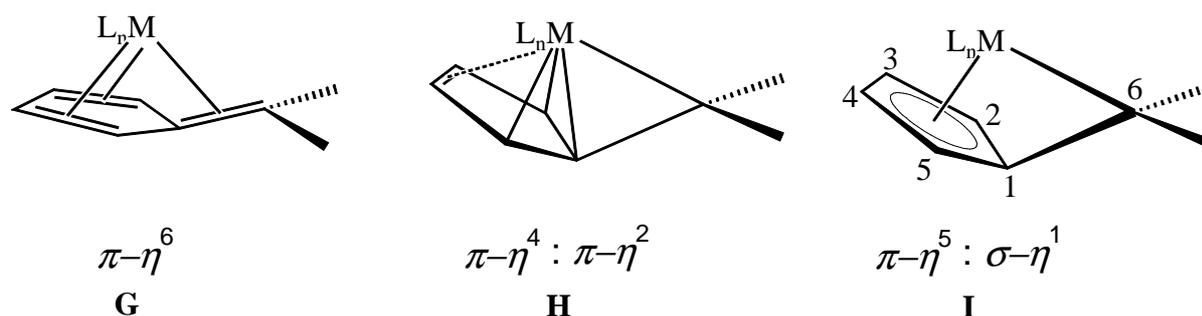


Abbildung 2-5 Verschiedene Koordinationsformen von Fulvenen in Komplexen mit frühen Übergangsmetallen (M = Ti, Zr; L = Cyclopentadienylligand, n = 1, 2). Die in Grenzform **I** vorgenommene Numerierung der Fulvenkohlenstoffe (C1 – C6) im Komplex wird für die gesamte Arbeit beibehalten.

Allen Koordinationsformen gemeinsam ist der leicht um den Winkel Θ aus der Ct1-Ebene⁴ abgewinkelte Fulvenhenkelkohlenstoff C6. Dieser und die Länge der Metall-Kohlenstoff(C6)-Bindung gibt zuverlässige Aussagen über die Stärke der Koordination des Fulvenliganden an das frühe Übergangsmetall. Weitere charakteristische Merkmale, die im Folgenden auch zur Diskussion herangezogen werden, sind der Winkel $L_n\text{-M-Ct1}$ (der sog. *bent*-Winkel des Metallocens), die Länge der Titan-Chlor-Bindung und der Abstand a zwischen dem Schwerpunkt der Ct1-Ebene und dem Ursprung der Ringnormalen durch das Titanzentrum.

2.3 Synthese von Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle

Methoden zur Synthese von Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle sind in der Literatur vielfach beschrieben. TEUBEN berichtet von der thermolytischen Erzeugung des Fulventitan^I-komplexes **9** aus dem *bis*-Cp*-Komplex **8** unter Abspaltung von Ethan in ausgesprochen guten

⁴ Ct1 = Schwerpunkt von C1-C5 des Fulvenfünfrings

Ausbeuten (vgl. Abbildung 2-6). Eine Oxidation mit Bleichlorid liefert den Fulventitan^{II}-komplex **10**.^[37, 38]

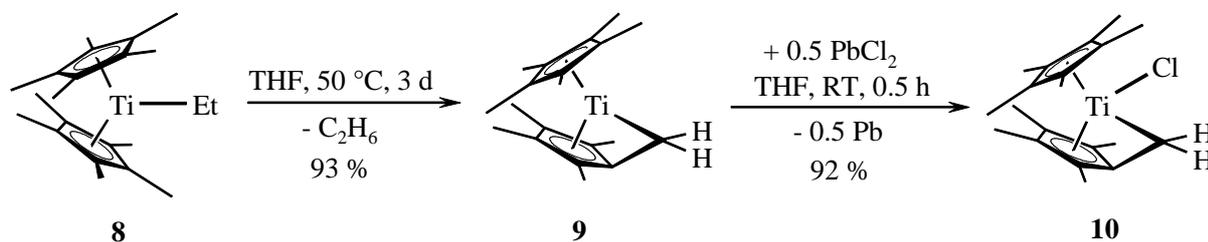


Abbildung 2-6 Fulventitan^{II}komplex **10** durch Thermolyse nach TEUBEN.

Eine weitere Variante ist die von MARKS, der bei der Thermolyse von Cp^{*}₂ZrPh₂ **11** die Eliminierung von Benzol unter Bildung des entsprechenden Zirkoniumfulvenkomplexes **12** beobachtete, wie die nachstehende Abbildung 2-7 verdeutlicht.^[39]

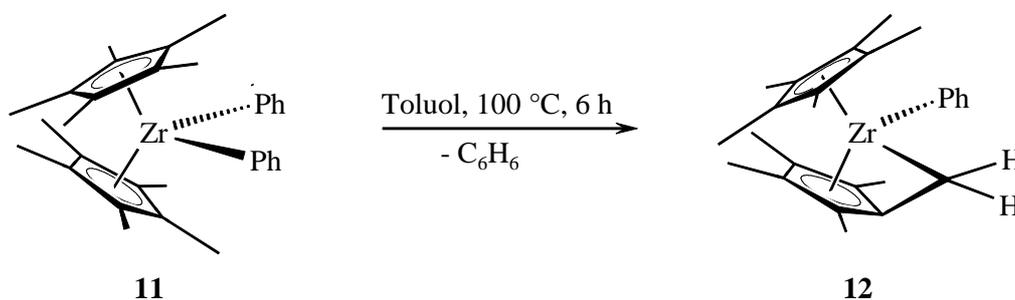
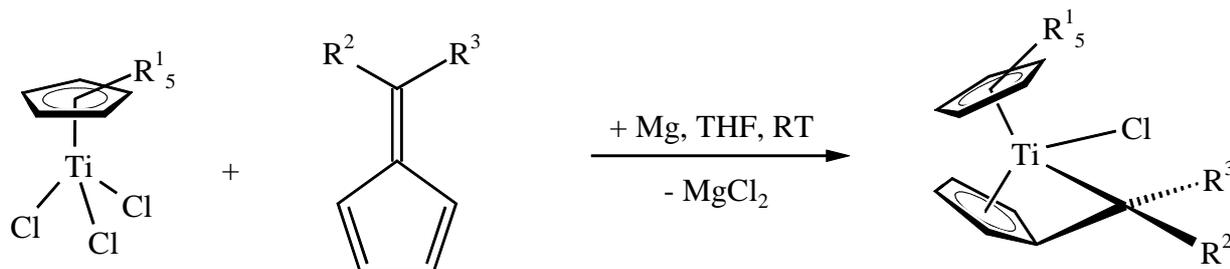


Abbildung 2-7 Fulvenkomplex des Zirkoniums **12** durch Thermolyse nach MARKS.

Während das Substitutionsmuster bei der Thermolyse noch sehr stark eingeschränkt ist, bietet sich bei der neuartigen reduktiven Komplexierung nach BECKHAUS ein wesentlich breiteres Spektrum an Variationsmöglichkeiten des Substitutionsmusters - sowohl am Fulvenhenkel als auch an beiden Cyclopentadienylingen. Sie liefert Fulventitankomplexe mit unterschiedlichsten Substitutionsmustern in moderaten bis guten Ausbeuten.^[40]

Die folgende Abbildung 2-8 gibt einen Überblick über bereits bekannte Substitutionsmuster in derartigen Komplexen und die bei ihrer Synthese erreichten Ausbeuten.



R ¹	R ²	R ³	Komplex	Ausbeute (%)
H	H	<i>tert</i> -Butyl	15	44
CH ₃	H	<i>tert</i> -Butyl	16	64
H	Me	Me	17	42
CH ₃	Me	Me	18	59
CH ₃	Ph	Ph	19	62
H	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	20	45
CH ₃	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	21	57

Abbildung 2-8 Direkte reduktive Komplexierung von Fulvenliganden an unterschiedliche Cyclopentadienyltitanfragmente⁵ nach BECKHAUS. Übersicht über bekannte Vertreter der Verbindungsklasse und die bei ihrer Synthese erreichten Ausbeuten. (R¹ = H: **13** (CpTiCl₃), R¹ = CH₃: **14** (Cp*TiCl₃); (R², R³ = Alkyl, Aryl).

Diese Methode ist weitgehend tolerant gegenüber dem Substitutionsmuster am Fulvenliganden (R², R³) sowie auch gegenüber dem Einsatz von unterschiedlichen Cyclopentadienyltitanfragmenten (R¹). Bei der Verwendung von unsymmetrisch substituierten Fulvenliganden (R² ≠ R³) werden durch die Komplexierung zwei Stereozentren - lokalisiert an Zentralmetall (Ti) und Fulvenhenkel (C6) - generiert, so dass die Bildung von zwei Diastereomeren (von denen jedes ein Enantiomerenpaar bildet) möglich ist.

HEINRICHS fand für die Komplexierung von Fulvenligand **6** an das pentamethylierte Cp-Fragment **14** die selektive Bildung nur eines Diastereomeren mit einem Diastereomerenüberschuss von *de* ≥ 98 %. Dieses unterscheidet sich vom zweiten möglichen Diastereomeren durch die relative Anordnung des Wasserstoffs am exocyclischen Kohlstoffatom C6 zu dem am Metall gebundenen Chlorliganden. Weisen beide Liganden in unterschiedliche Richtungen, so spricht er vom „*C-H-inside*“-Diastereomeren, im anderen Fall vom „*C-H-outside*“-Diastereomeren (vgl. Abbildung 2-9). Bei dem im Überschuss gebildeten „*C-H-outside*“-Diastereomeren weist der sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylligand in den Koordinationsöffnungswinkel (d. h. *bent*-Winkel, s. o.) des Metallocens.

⁵ Als Zentralmetall ist neben Titan auch Zirkonium bereits realisiert. In dieser Arbeit werden allerdings nur Titanverbindungen dargestellt und diskutiert.

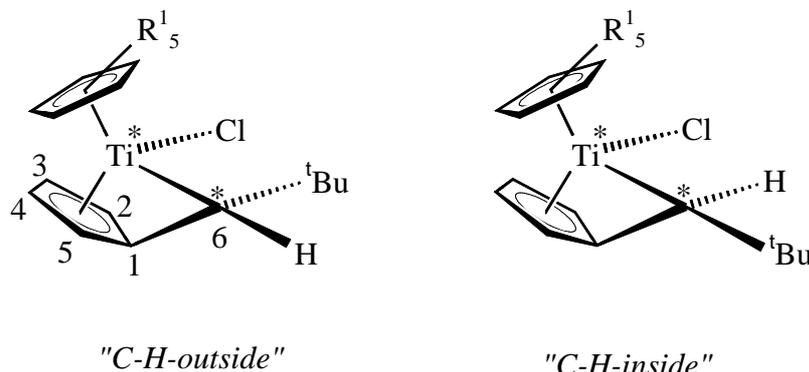


Abbildung 2-9 Diastereomere der Fulventitankomplexe **15** ($R^1 = H$) und **16** ($R^1 = Me$).

Fulvenkomplexe zeichnen sich durch eine breite Verteilung der 1H -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Fünfringprotonen (H2 – H5) des Fulvenliganden, hervorgerufen durch die Wechselwirkung beider π -Elektronenwolken der Cyclopentadienylringe (Anisotropiekegel), aus. Anhand der chemischen Verschiebung des Fulvenhenkelkohlenstoffs C6 können Aussagen über den Hybridisierungsgrad (sp^2 , sp^3) dessen, und somit auch über die Koordinationsform des Fulvens gemacht werden. Strukturelle Charakteristika (*bent*-Winkel, Abknickwinkel Θ des Fulvenhenkels C6 aus der Ct1-Ebene, Abstand a) wurden schon bei der Besprechung von Abbildung 2-5 benannt.

Werden symmetrisch substituierte Fulvenliganden in die Komplexsynthese eingesetzt, so entsteht bei der Komplexierung nur ein Stereozentrum am Metall, weswegen die Bildung zweier Enantiomeren möglich ist. STROOT fand im Falle des 6,6-Di-*para*-tolylfulvens **4** aufgrund der nur schwachen Koordination von C6 an das Titan die Umwandlung beider Enantiomeren bei Raumtemperatur. Bei tiefer Temperatur konnte die in Abbildung 2-10 angedeutete Rotation eingefroren werden.

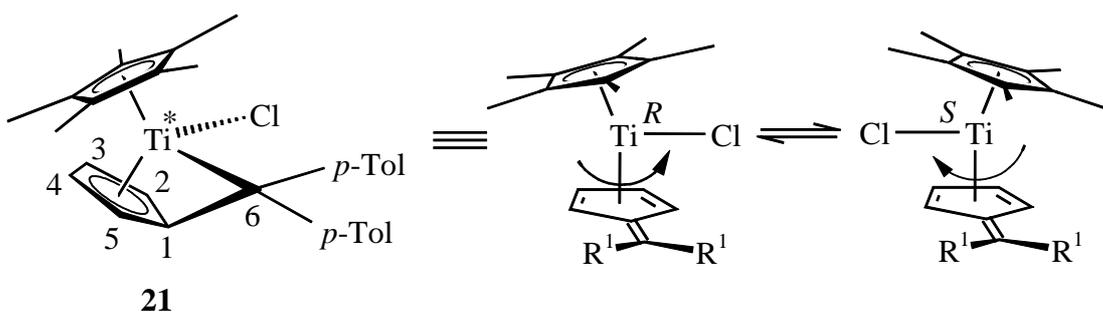


Abbildung 2-10 schwache Koordination von C6 an das Zentralmetall in Fulvenkomplex **21**. Dynamisches Verhalten des Komplexes ($R^1 = p\text{-Tol}$).

Werden 1.5 Äquivalente Magnesium zur Reduktion eingesetzt, so bildet sich unter Abspaltung aller Chlorliganden die entsprechende Titan^I-Verbindung, wobei der als Schutzgas verwendete Stickstoff *end-on* zwischen zwei Titanatome eingebaut wird (s. Abbildung 2-11). Die Bildung des chloridfreien Fulventitan^Ikomplexes wurde auf direktem Weg nicht gefunden.^[41]

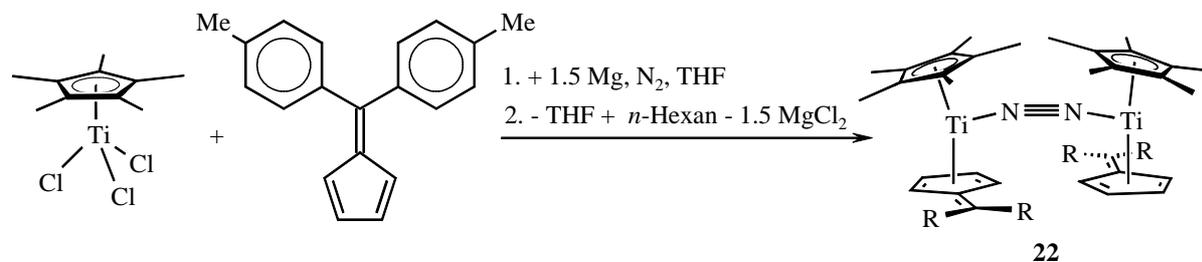


Abbildung 2-11 Bildung des Titan(I)- μ^2 -Stickstoffkomplexes **22** durch direkte reduktive Komplexierung des Fulvenliganden **4** nach BECKHAUS mit 1.5 Äquivalenten Magnesium (R = *p*-Tol).

Aktuelle Ergebnisse zeigen, dass anstelle des Stickstoffs auch generell Distickstoffliganden eine verbrückende Funktion zwischen zwei Titan^{II}zentren einnehmen können.^[42] Sogar Elektronenüberschussverbindungen sind über diese Methode darstellbar, wie PENKHUES aus unserer Arbeitsgruppe für verschiedentliche Zirkoniumverbindungen zeigen konnte (siehe Abbildung 2-12). Dabei wird der Fulvenligand als dianionisch angenommen, so dass sich bei einem Zentralmetall in der Oxidationsstufe +IV die formale Valenzelektronenzahl 20 ergibt. Theoretische Rechnungen ergaben aber, dass das höchste besetzte Molekülorbital⁶ des Komplexes ausschließlich am Liganden lokalisiert ist, so dass für Elektroneutralität gesorgt ist. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der Literatur.^[43, 44]

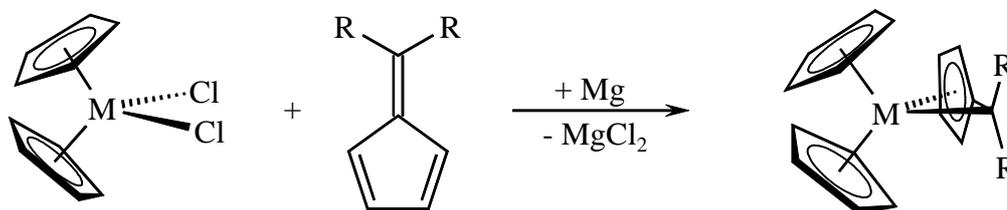


Abbildung 2-12 Synthese von formalen 20-Elektronenkomplexen des Titans und Zirkoniums (M = Ti, Zr, R = *p*-Tol, *p*-F-phenyl) nach PENKHUES.

Die so erhaltenen Zirkoniumfulvenkomplexe zeigen eine ähnliche Reaktivität wie diejenigen des Titans (s. u.).

⁶ HOMO: *engl.* highest occupied molecular orbital.

Generell beeinflusst auch das Substitutionsmuster am Cyclopentadienylliganden in erheblichem Maße die Eigenschaften der Komplexe. So erhöht der im Vergleich zum unsubstituierten Cp-Liganden stärker lewisbasische pentamethylierte Cp*-Ligand die Elektronendichte am Metall. GASSMAN konnte zeigen, dass der Ersatz beider Cp-Liganden in Metallocenderivaten der Titangruppe durch Cp*-Liganden einer Reduktion des Metalls um ein Elektron gleichkommt. In Cp*-Komplexen ist daher die Elektrophilie des Metallzentrums deutlich herabgesetzt.^[45] Aufgrund dessen bildet sich nicht der beim Niob und Tantal gefundene $[\text{Cp}_2\text{M}]_2$ -Komplex ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$), sondern der dimere Komplex mit verbrückenden Wasserstoffatomen (Abbildung 2-13). Dort sind zwei Cyclopentadienylringe zu einem Fulvadienylliganden verknüpft.

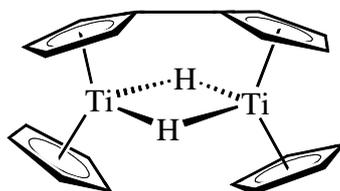


Abbildung 2-13 C-C-Bindungsknüpfung beim Cp_2Ti -Komplex. Das Titan liegt in der Oxidationsstufe +III vor.

Indenylkomplexe zeigen eine weitere Besonderheit, wie Abbildung 2-14 verdeutlicht. Aufgrund der Stabilität des durch die Rearomatisierung und eines gleichzeitig ablaufenden Haptizitätswechsels ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$) gebildeten Komplexes mit η^3 -Koordination des Indenylliganden wird die assoziative Ligandsubstitution, d. h. der Austausch eines Liganden R durch den Liganden L' , ermöglicht.

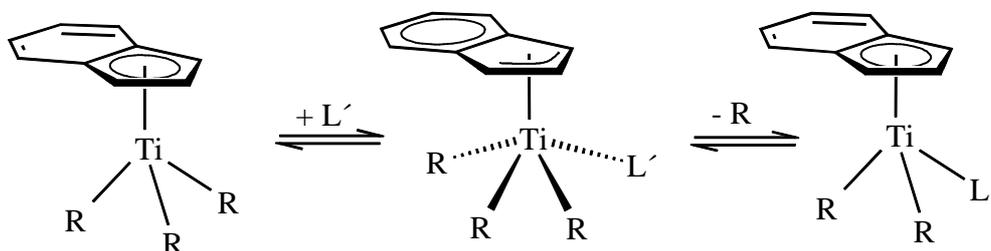


Abbildung 2-14 Assoziative Ligandsubstitution unter Ausnutzung des Indenylligandeffekts. Haptotrope Umlagerung $\eta^5\text{-}\eta^3\text{-}\eta^5$ (Engl.: *ring slippage*). Die Haptizität gibt die Anzahl der mit dem Zentralmetall verbundenen Ligandatome an.

Die Vorhersage eines Wechsels der Haptizität bestätigte sich erstmals nach der von HUTTNER und BRINTZINGER 1978 durchgeführten Umsetzung der *bis*-Cyclopentadienylverbindung

Cp_2WCO mit einem weiteren Molekül Kohlenmonoxid. Dabei konnten sie den $\eta^5\text{-Cp-}\eta^3\text{-CpW(CO)}_2$ -Komplex isolieren und dessen Struktur bestimmen, wobei in einem der Cyclopentadienylringe eine um 20° abgewinkelte Alkeneinheit im Vergleich zur Ebene der Allyleinheit (C1-C3) des Cyclopentadienylfünfrings gefunden wurde.^[46]

VEIROS berichtet in einer ähnlichen Reaktion bei der Addition von PH_3 an $(\eta^5\text{-X})\text{Mn(CO)}_3$ (mit $\text{X} = \text{Cp}$, Indenyl, Fluorenyl), dass die Reaktion mit dem Fluorenylliganden im Vergleich zu der mit dem Cyclopentadienylliganden energetisch deutlich bevorzugt ist, was er auf den Energiegewinn durch ebendiese oben beschriebene Rearomatisierung beider aromatischer Ringe im Fluorenylliganden zurückführte.^[47]

2.4 Spezielle Reaktivität von Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle

Die Reaktivität von Fulvenkomplexen früher Übergangsmetalle wird von der Reaktivitätsumpolung des Fulvenliganden nach der Komplexierung bestimmt.

Während Fulvene in nicht koordinierter Form am exocyclischen Kohlenstoffatom positiv polarisiert sind, kehrt sich deren Reaktivität in komplexierter Form gerade um (vgl. Abbildung 2-5), d.h. bei der Umsetzung mit protischen Verbindungen des Typs HA, beispielsweise einprotonigen Säuren oder Alkoholen, werden auf einfachem Weg derivatisierte Metallocene gebildet, wobei hier infolge der vielfältigen Möglichkeiten zur Derivatisierung allein des Fulvenliganden eine besonders variantenreiche Darstellungsmethode gefunden wurde.^[48, 49] Es wird stets der in komplexierter Form nucleophile Fulvenhenkel protoniert, während das Anion zum Zentralmetall übergeht (1,2-Additionsreaktionen an die Titan-Henkelkohlenstoffbindung, vgl. Abbildung 2-15).

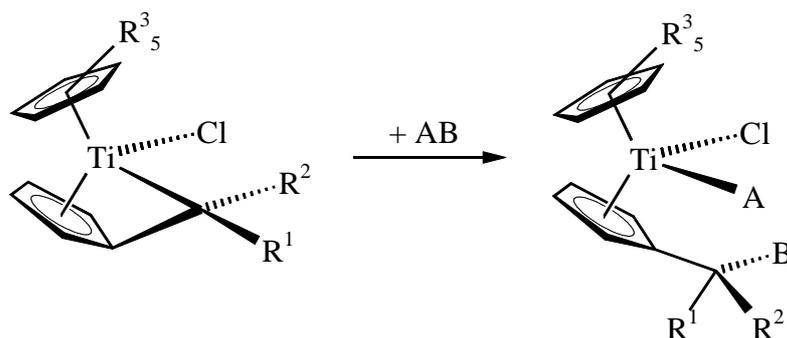


Abbildung 2-15 1,2-Addition von Verbindungen AB mit polarisierter AB-Bindung an *mono*-Fulventitan-komplexe. Ein einfacher Zugang zu vielfältig substituierten gewinkelten Metallocenderivaten. ($R^1, R^2 = \text{H, Alkyl, Aryl}$; $R^3 = \text{H, Me}$)

Umfangreiche Studien von BOCKSTIEGEL zeigen, dass auch die von ihm dargestellten *bis*-Fulvenkomplexe **23** bzw. **24** des Titans eine ähnliche Reaktivität zeigen. Auf diesem Weg konnte er mit **23** vielfältig substituierte Metallocenderivate darstellen (vgl. Abbildung 2-16).^[50]

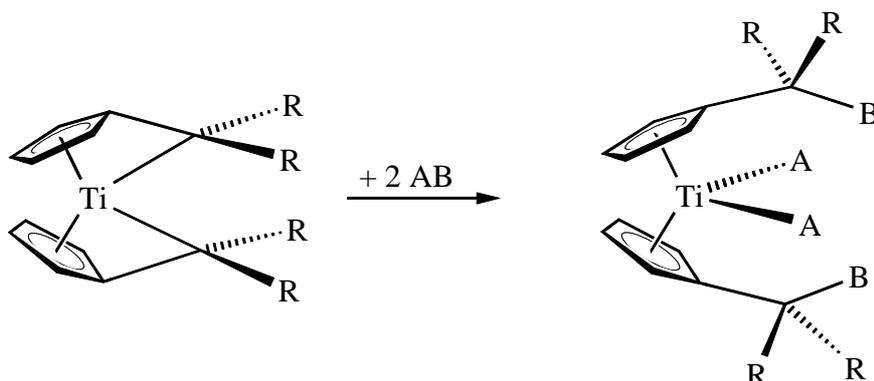


Abbildung 2-16 1,2-Addition von Verbindungen AB mit polarisierter AB-Bindung an die *bis*-Fulventitan-komplexe **23** ($R = p\text{-Tol}$) und **24** ($R = \text{Ph}$). Ein einfacher Zugang zu vielfältig substituierten *bent*-Metallocenderivaten.

Eine derartige Reaktivität eröffnet weiterhin die Möglichkeit einer Insertion von Substraten mit polarisierten C-X-Mehrfachbindungen ($X = \text{O, S, N}$) in die Bindung des elektrophilen Titans zum nucleophilen Henkelkohlenstoffatom, wodurch σ - π -Chelatkomplexe generiert werden (vgl. auch CGC-Katalysator in Kapitel 1). ERKER berichtet vom Einsatz der diastereomerenrein vorliegenden Ausgangsverbindung **25**, welche er mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen zu unterschiedlichen σ - π -Chelatkomplexen des Typs **26** umsetzte. Darin koordiniert der Fulvenligand mit dem nucleophilen Sauerstoffatom des Insertionssubstrats η^1 , und dem Fulvenfünfring η^5 an das Zentralmetall (vgl. Abbildung 2-17).^[51]

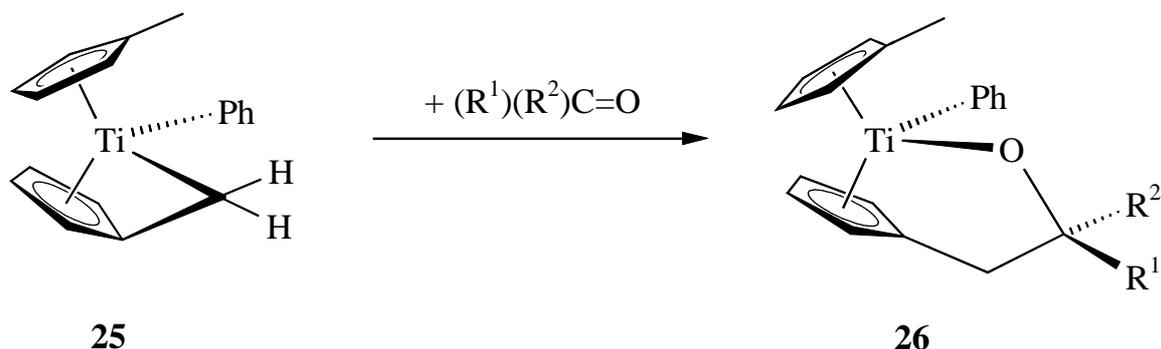


Abbildung 2-17 Umkehrung der Reaktivität von Fulvenliganden nach der Komplexbildung. Insertion von CO-Mehrfachbindungen unter Ausbildung von fünfgliedrigen Metallacyclen ($R^2 > R^1$).

Für den Verlauf der Insertion einer Carbonylverbindung wurde die Präkoordination des Ketons an den koordinativ ungesättigten Fulvenkomplex angenommen, wobei die Anordnung sterisch anspruchsvoller Substituenten nach „außen“ (d. h. aus dem Koordinationsöffnungswinkel des Metallocens hinausweisend, vgl. auch Abbildung 2-9) günstig ist. Dies führt zur bevorzugten Bildung des Produktes **26** mit der *cis*-Anordnung des sterisch anspruchsvollen Substituenten R^2 der eingesetzten Carbonylverbindung und dem Phenylsubstituenten am Metall.

TEUBEN berichtete **1985** von der selektiven Insertion des Acetophenons in eine der beiden Titan- CH_2 - σ -Bindungen des Fulventitankomplexes **27** (Abbildung 2-18), wobei die Stereochemie der Insertion durch die zweite CH_2 -Gruppierung effektiv gesteuert wird.^[52]

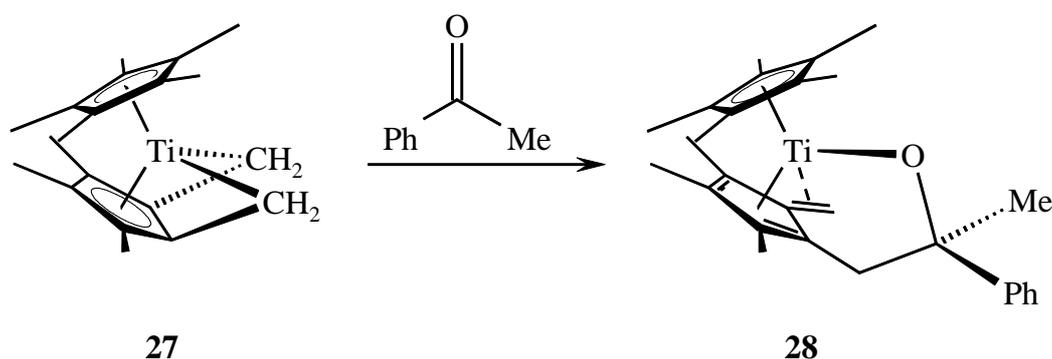


Abbildung 2-18 Insertion von Acetophenon in den Fulventitankomplex **27** nach TEUBEN. Darstellung eines metallacyclischen Insertionsproduktes **28**.

Neben der Insertion von Carbonylverbindungen berichtet HEINRICHS auch von Nitril-, und Isonitrilinsertionen in Titan-Fulvenhenkelkohlenstoff-Bindungen. Die Insertionen verlaufen in den meisten Fällen glatt und in guten Ausbeuten unter Bildung von luft- und thermisch stabilen

Verbindungen. Bei diastereomerenrein vorliegenden Fulvenkomplexen bleibt der Diastereomerenüberschuss nach der Insertion erhalten, was er durch eine Insertion von Benzophenon und anderen Ketonen bzw. Aldehyden zeigen konnte.^[53]

Jüngste Untersuchungen von DIEKMANN aus unserer Arbeitsgruppe beweisen, dass auch elektropositive Chalkogene (Schwefel, Selen, Tellur) zum Aufbau derartiger Metallacyclen verwendet werden können. Aus dem diastereomerenrein vorliegenden Komplex **16** konnten durch Umsetzungen mit grauem Selen bzw. Chalkogentransferreagenzien wie Ph_2MePTe verschiedene metallacyclische Insertionsprodukte erfolgreich synthetisiert.^[54] Dabei wurde im Falle des Selen und Tellurs jeweils das „H,Cl-*cis*“-Insertionsprodukt isoliert (vgl. Abbildung 2-19).⁷

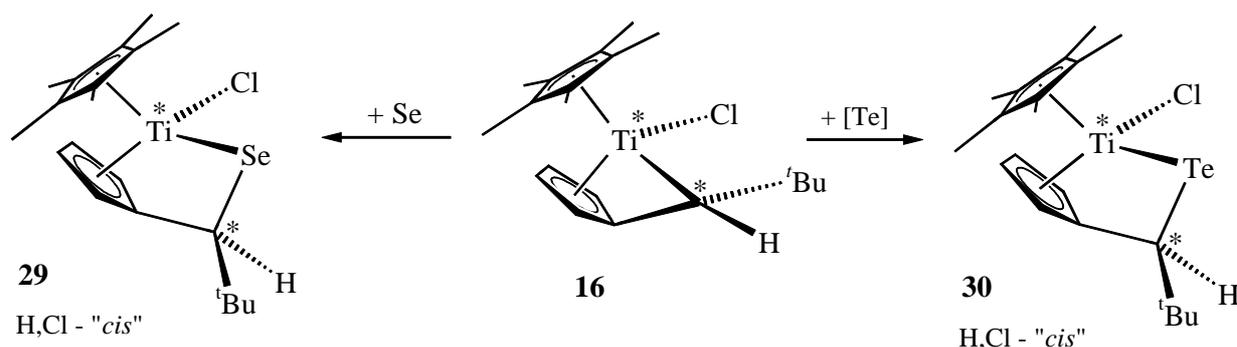


Abbildung 2-19 Bildung von viergliedrigen metallacyclischen Insertionsprodukten durch Insertion von Elementen der 6. Hauptgruppe.

Bei der Umsetzung von **16** mit Schwefel in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen ($1/8 \text{ S}_8$ bzw. $1/4 \text{ S}_8$) wurde in der Festkörperstruktur die Insertion einer S_2 -Einheit unter Bildung eines fünfgliedrigen Metallacyclus gefunden.^[55]

⁷ Die in Abbildung 2-19 vorgenommene Zuordnung „H,Cl-*cis*“ erfolgt auch hier durch die relative Anordnung des Wasserstoffatoms am exocyclischen Kohlenstoff (C6) des Fulvenliganden zu dem an das Titan gebundenen Chloratom.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Neue Fulvenkomplexe mit in 6,6'-Position disubstituierten Fulvenliganden

Aktuelle Ergebnisse aus unserer Arbeitsgruppe zeigen, dass die Koordination der in Kapitel 2 beschriebenen Fulvene in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Fulvenhenkelkohlenstoff C6 mitunter sehr unterschiedlich ausfällt. STROOT fand in diesem Zusammenhang, dass die Koordination eines Fulvens in Verbindungen mit in 6,6'-Position sterisch anspruchsvoll substituierten Fulvenliganden (z. B. 6,6-Di-*para*-tolylfulven **4**) als relativ schwach eingestuft werden kann. Dies konnte durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sowie durch NMR-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen belegt werden.

Während bei den dialkyl- und den unsymmetrisch substituierten Fulvenliganden eine mittelstarke Ti-C6 Wechselwirkung gefunden wurde, beobachtete man hier in Lösung einen bei Raumtemperatur frei drehbaren Fulvenliganden, wie in Abbildung 3-1 angedeutet.^[56]

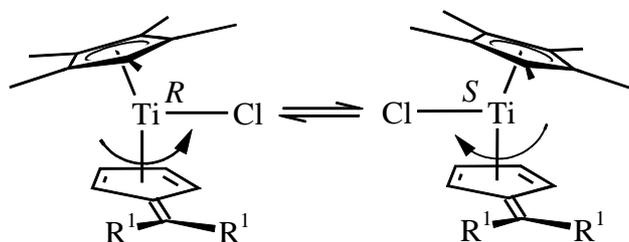


Abbildung 3-1 Schwache Koordination des exocyclischen Kohlenstoffes C6 an das Zentralmetall und die daraus resultierende Umwandlung von *R*- in *S*-Enantiomer bei Raumtemperatur in Lösung. Dynamisches Verhalten von **21** ($R^1 = p$ -Tol).

Durch die Komplexierung des symmetrisch substituierten Fulvenliganden entsteht ein stereogenes Zentrum am Metall. Beide möglichen Enantiomere von Fulvenkomplex **21** sind in Lösung und bei Raumtemperatur nebeneinander existent und wandeln sich gemäß Abbildung 3-1 ineinander um.

Die Festkörperstruktur von **21** zeigt einen nur leicht abgewinkelten Fulvenliganden (der Abknickwinkel Θ von C6 aus der Ct1-Ebene beträgt 29.48°) sowie eine mit $2.535(5) \text{ \AA}$ ausgesprochen lange Ti-C6-Bindung. NMR-spektroskopisch konnte das oben beschriebene

dynamische Verhalten nachgewiesen werden, d. h. beide Enantiomere lagern sich, aufgrund der nur geringen Aktivierungsbarriere für diese Reaktion, ineinander um. Erst bei tieferen Temperaturen ($T < 273 \text{ K}$) treten die für Fulvenkomplexe charakteristischen Signale der chemischen Verschiebung der Fünfringprotonen (H2 - H5) des Fulvenliganden auf.

Strukturell bedeutet dies, es liegt nicht ein Komplex mit einem stark abgewinkelten exocyclischen Kohlenstoffatom C6, d. h. mit „großem“ Winkel θ , vor (vgl. Abbildung 2-5, dianionische Grenzform $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1 \text{ I}$), sondern ein nur schwach abgewinkelter Fulvenhenkel, der infolgedessen nur eine schwache Wechselwirkung mit dem Zentralmetall eingeht.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von Fulventitankomplexen mit 6,6'-disubstituierten Fulvenliganden

Als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen bot sich der in unserem Arbeitskreis bereits vorliegende in 6,6'-Position *p*-Fluorphenylsubstituierte Fulvenligand **5** an. Der entsprechende Fulvenkomplex **31** lässt sich auf der in Kapitel 2-3 beschriebenen Art und Weise unter reduktiven Bedingungen mit Magnesium wie auch alternativ mit Natrium (20 % in Hg, siehe auch Kapitel 3.4.4) als Reduktionsmittel (vgl. Abbildung 3-2) als rotbrauner Feststoff in guten Ausbeuten (53 % mit Na/Hg, 45 % mit Mg) darstellen.

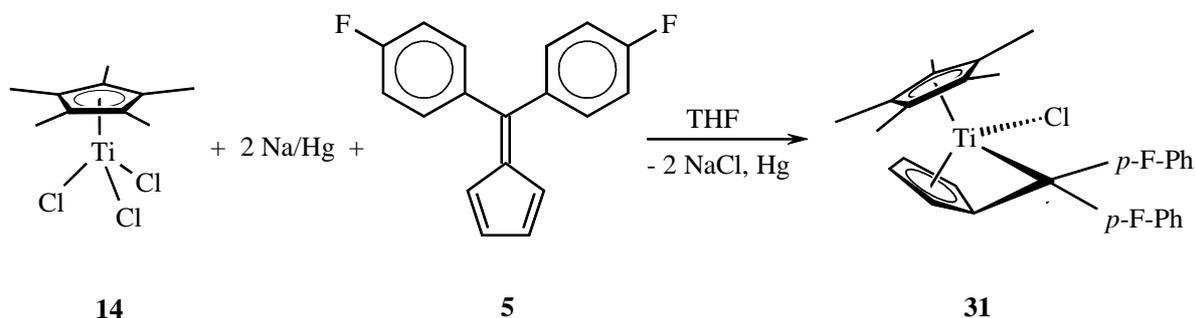


Abbildung 3-2 Darstellung von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-di-}i\text{-para}\text{-fluorphenylfulven})\text{titanchlorid}$ **31** mittels Reduktion mit Natriumamalgam.

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) zeigt den Molekül-Ionenpeak von **31** ($[M]^+$: 485) mit einer relativen Intensität von 25 %.⁸ Die Fragmentierung verläuft über eine Abspaltung von HCl ($[M-HCl]^+$: 4 %) und der anschließenden Abspaltung des Cp*-Liganden ($[M-HCl-Cp^*]^+$: 100 %). Die Freisetzung des Fulvens wird mit einer relativen Intensität von 18 % beobachtet. Zusätzliche Fragmente bei kleineren Massen zeigen die Fragmentierung des Fulvens (m/z (%) = 218 (18), 170 (21), 119 (18), 91 (12)), wobei die Abspaltung von HF und ein Peak für den Cp*-Liganden nicht gefunden werden.

31 kristallisiert aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur in Form von dunkelroten quaderförmigen Kristallen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle der Verbindung. In Abbildung 3-3 ist die Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **31** dargestellt.⁹

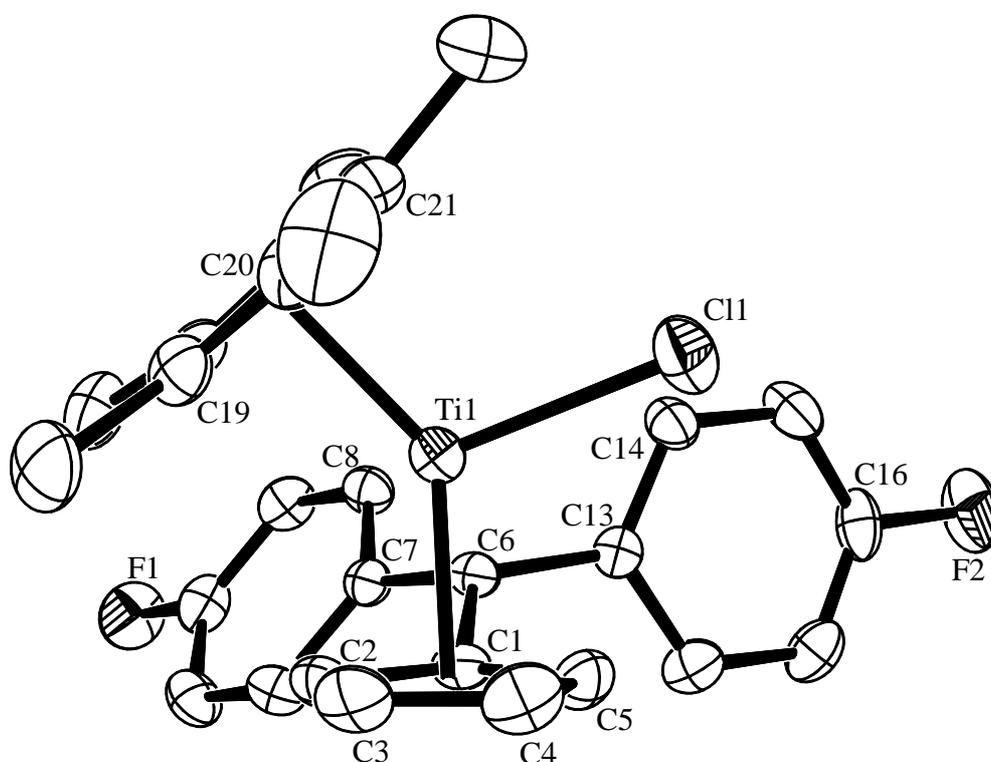


Abbildung 3-3 Molekülstruktur von Fulvenkomplex **31** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-C11 2.3355(8), Ti1-C1 2.1798(17), Ti1-C2 2.2566(19), Ti1-C3 2.422(2), Ti1-C4 2.473(2), Ti1-C5 2.3365(19), Ti1-C6 2.5221(16), Ti1-Ct1 1.999, Ti1-Ct2 2.074, C3-C4 1.398(3), Ct1-Ti1-Ct2 137.3, C1-C6-C7 119.58(15), C1-C6-C13 117.68(15), C7-C6-C13 112.42(13) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C19-23).

⁸ Alle in dieser Arbeit angegebenen Massensignale stimmen hinsichtlich ihres Isotopenverteilungsmusters mit den errechneten Werten (Software: *Isopro*, Version 3.0) überein. Die Signale der Molekülkationen wurden zudem durch hochauflösende Massenspektren hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung verifiziert (vgl. Kapitel 5, Experimenteller Teil)

⁹ Kristalldaten, Messbedingungen und Angaben zur Strukturlösung sowie die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind für Fulvenkomplex **31** und für alle weiteren gefundenen Festkörperstrukturen dieser Arbeit in Kapitel 7 (Kristallographischer Anhang) angegeben.

In Abbildung 3-3 ist die deutlich verzerrte tetraedrische Koordination des Titans, und der mit 2.5221(16) Å stark geweitete Abstand des exocyclischen Kohlenstoffatoms C6 des Fulvenliganden zum Titan, gut zu erkennen. Er liegt allerdings im Bereich der Erwartungen, denn er ist nur wenig kürzer als die vergleichbare Bindung im Komplex **21** (Ti1-C6: 2.535(5) Å). Hiermit wird die nur schwache Koordination des Fulvens belegt. Die leichte Bindungsverkürzung kann auf elektronische Effekte des neu eingeführten Substituenten am Phenylring zurückgeführt werden, da der elektronenziehende Fluor-Substituent im Gegensatz zum elektronenschiebenden Methyl-Substituenten Elektronendichte vom Phenylsystem abziehen, und somit eine effektivere Koordination des Fulvenliganden ermöglichen kann. Die Strukturdaten reihen sich in die ähnlich substituierten Komplexe ein, was auch der Vergleich mit den Daten (Bindungslängen- und Winkel) von Fulvenkomplex **21** in Tabelle 3-1 veranschaulicht.

Weiteres Indiz für die Stärke der Koordination des exocyclischen Kohlenstoffs an das Titanzentrum ist die in Abbildung 3-3 gut zu erkennende Abwinkelung der exocyclischen C1-C6-Bindung aus der Fünfringebene (Ct1) des Fulvens in Richtung des Metallzentrums, die für Verbindung **31** 29.5° beträgt. Dies entspricht sehr genau dem analogen Winkel (29.2°) in Komplex **21**, was auf ähnliche geometrische Verhältnisse in beiden Komplexen hindeutet. Auch die Ti-Cl-Bindung zeigt keine größeren Abweichungen.

Tabelle 3-1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] des Fulventitankomplexes **31**, im Vergleich zum ähnlich substituierten Fulvenkomplex **21**.

	31	21
Ti-C6	2.5221(16)	2.535(5)
Ti-C1	2.1798(17)	2.183(4)
Ti-C2	2.2566(19)	2.262(4)
Ti-C3	2.422(2)	2.424(5)
Ti-C4	2.473(2)	2.452(5)
Ti-C5	2.3365(19)	2.313(5)
Ti-Cl	2.3355(8)	2.343(2)
Ct1-Ti-Ct2	137.3	137.8
a	0.31	0.29
⊖	29.5	29.2

Die in Tabelle 3-1 verglichenen Festkörperstrukturen zeigen erwartungsgemäß in weiten Bereichen eine große Übereinstimmung. Offenbar führen in beiden Fällen die sperrigen und nur in *para*-Position substituierten Phenylreste am Fulven zu einer Abschwächung der Wechselwirkung zwischen dem Titanzentrum und dem Fulvenliganden. Aufgrund dessen kann ein hoher Beitrag der in Abschnitt 2.2 diskutierten olefinischen Grenzform **G** (Abbildung 2-5) angenommen werden.^[53]

Eine Betrachtung der Bindungswinkel im Fulvenliganden bestätigt diesen Sachverhalt, denn die Winkel C1-C6-C7, C1-C6-C13 und C7-C6-C13 sind mit 119.58(15)°, 117.68(15)° und 112.42(13)° in **31** deutlich kleiner als diejenigen an einem idealen sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom (120°). Dies bestätigt einen größeren Beitrag der olefinischen Grenzstruktur **G** im Vergleich zur dianionischen Form **I**.

In Lösung zeigt **21** wie auch **31** ein besonderes Verhalten: Während aus den Strukturdaten eine nur sehr schwache Koordination des Fulvens an das Titan angenommen werden kann, bestätigt sich diese Annahme auch bei der Durchführung von NMR-Experimenten. Wird **31** in Toluol-d⁸ gelöst, so findet sich im routinemäßig durchgeführten ¹H-NMR-Experiment bei 303 K keines der vier sonst so charakteristisch auftretenden NMR-Signale für die vier Fünfringprotonen des Fulvenliganden. Sie werden erst bei tieferen Temperaturen (d. h. T ≤ ca. 273 K) bei einer chemischen Verschiebung von 4.00 (H2), 4.75 (H3), 5.84 (H4) und 6.15 (H5) ppm detektiert, wie in Abbildung 3-4 gut zu erkennen ist.¹⁰

Bei weiterer Verminderung der Temperatur treten diese vier Signale noch deutlicher hervor und fallen bei einer Temperaturerhöhung (T > 333 K) bei einer chemischen Verschiebung von δ = 5.2 ppm zu einem einzigen, stark verbreiterten Signal zusammen. Dieses intensiviert sich mit weiterer Erhöhung der Temperatur.

¹⁰ Die Zuordnung der Fulvenfünfringprotonen H2 – H5 erfolgt (wie auch für alle noch folgenden Fulvenkomplexe) aufgrund sehr ähnlicher geometrischer Verhältnisse gemäß Verbindung **16**, ohne dass die für eine genaue Zuordnung notwendigen Messungen von NOE-Kontakten zwischen beiden Cyclopentadienylringen durchgeführt wurden.

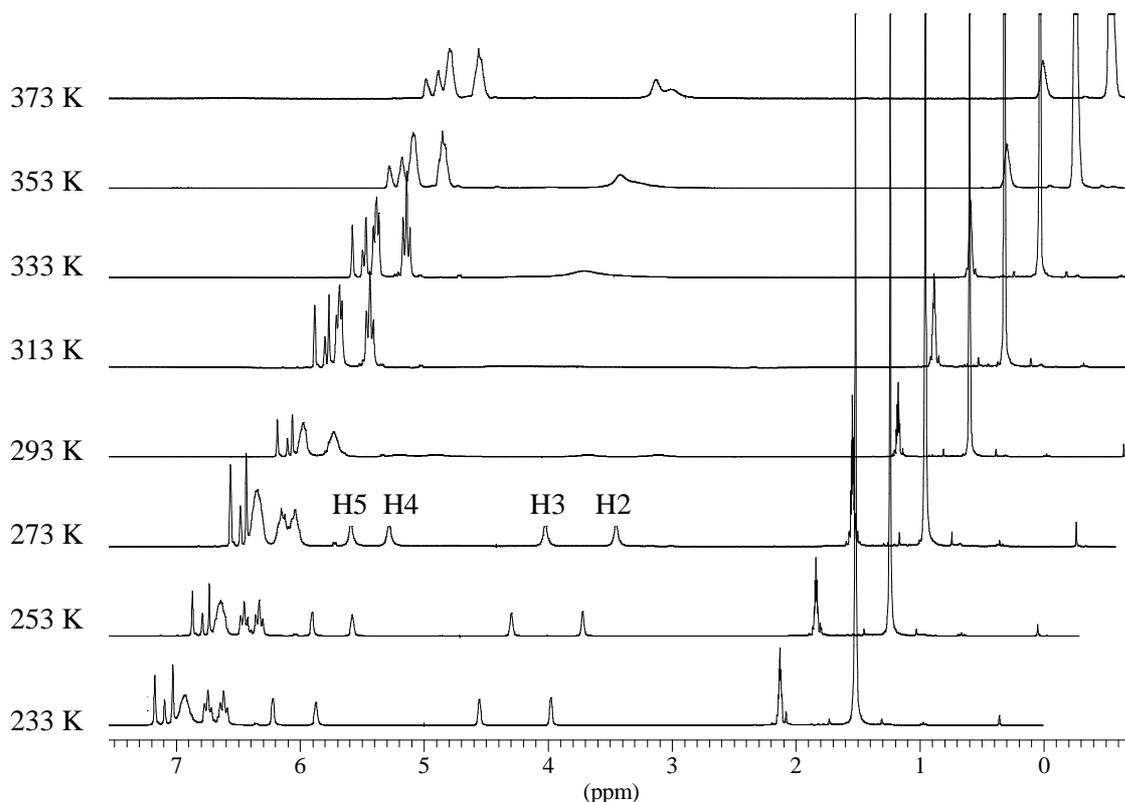


Abbildung 3-4 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) von **31** in Toluol-d⁸ bei verschiedenen Temperaturen T.

Dieses Verhalten deutet auf einen schnellen Positionswechsel der Fulvenfünfringprotonen bezüglich der NMR-Zeitskala hin, welcher durch eine Rotation des Fulvens um die Ti-Ct1-Achse in Lösung hervorgerufen wird, was bereits in Abbildung 3-1(rechts) mit der Umwandlung von *R*- in *S*-Enantiomer bzw. umgekehrt angedeutet wurde. Rotiert das Fulven in der gezeigten Art und Weise, so sind die Fünfringprotonen H2 und H5, sowie H3 und H4, genau wie die des eingesetzten Fulvens chemisch äquivalent und erzeugen im ¹H-NMR-Spektrum jeweils ein Signal. Diese beiden Signale fallen bei Temperaturen größer als 333 K aufgrund der gleichen mittleren chemischen Verschiebung bei $\delta = 5.2$ ppm zu einem einzigen, stark verbreiterten Signal zusammen.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt sich ein ähnliches Verhalten für die diastereotopen Fluoratome am Fulvenliganden (vgl. Abbildung 3-5). Während bei normaler Messtemperatur ($T = 303$ K) nur ein einziges, stark verbreitertes Signal bei 116.1 ppm gefunden wird, welches sich bei weiterer Temperaturerhöhung noch verschärft, werden bei verminderten Temperaturen (d. h.

$T < 293$ K) die zwei zunächst verbreiterten Singulets, wie für diastereotopie Gruppen zu erwarten, gefunden. Sie treten dann bei weiterer Verminderung der Temperatur bei $\delta = -115.9$ und -116.5 ppm noch wesentlich deutlicher hervor. Wird das ^{19}F -NMR-Spektrum im Koaleszenzbereich von 308 bis 323 K in noch kleineren Temperaturschritten von bis zu 2 K aufgenommen, so kann eine Koaleszenztemperatur für Fluorfulvenkomplex **31** von $T_c = 298 \pm 2$ K graphisch ermittelt werden. Dies ist gerade diejenige Temperatur, bei welcher beide Singulets nicht mehr unterscheidbar sind und zu einem Signal zusammenfallen.

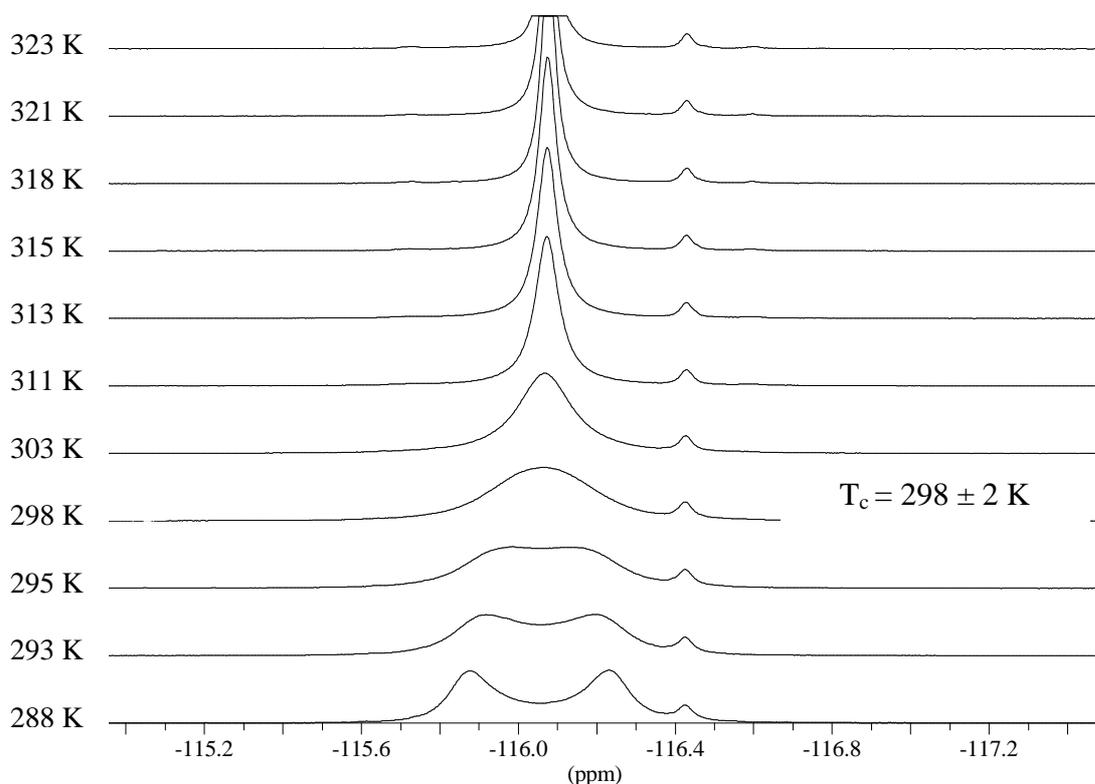


Abbildung 3-5 ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz) von **31** in Toluol- d^8 bei verschiedenen Temperaturen im Koaleszenzbereich.

Aus der Differenz der Signallagen der chemischen Verschiebung (in Hz) der Fluoratome ($\Delta\nu = 129.3$ Hz bei 263 K; nicht dargestellt in Abbildung 3-5) kann nach gleicher Berechnungsart eine freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger_c von 59.0 ± 0.5 kJ/mol errechnet werden.

Zum Vergleich beträgt bei Verbindung **21** ΔG^\ddagger_c 60.6 ± 0.5 kJ/mol, wobei dieser Wert aus den Daten des ^1H -NMR-Spektrums und nicht aus denen des zur Auswertung besser geeigneten ^{13}C -NMR-Spektrums berechnet wurde. Aufgrund der sehr starken Verbreiterung der Signale

im ^1H -NMR-Spektrum ist eine exakte Bestimmung des Koaleszenzpunktes dort nahezu unmöglich. Wird zu Vergleichszwecken auch für den neuen Fulvenkomplex **31** die Aktivierungsenthalpie aus den Daten des ^1H -NMR-Spektrums bestimmt, so kann ein $\Delta G^\ddagger_{\text{C}}$ von 58.5 ± 0.5 kJ/mol bestimmt werden, was sich nicht wesentlich vom oben erhaltenen Wert aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum unterscheidet. Mit der Fehlertoleranz ergeben sich insgesamt kaum Unterschiede in den Daten im Vergleich zu **21** in Lösung. Nur die deutlich höhere Koaleszenztemperatur von **31** (298 ± 2 K) ist auffällig (vgl. **21** 314 ± 2 K). Dies bestätigt aber die festere Koordination des Di-*para*-fluorphenylfulvens **5** an das Zentralmetall in **31**.

Sättigungstransferexperimente bestätigen das dynamische Verhalten von Verbindung **31** in Lösung (vgl. Abbildung 3-6).^[57, 58]

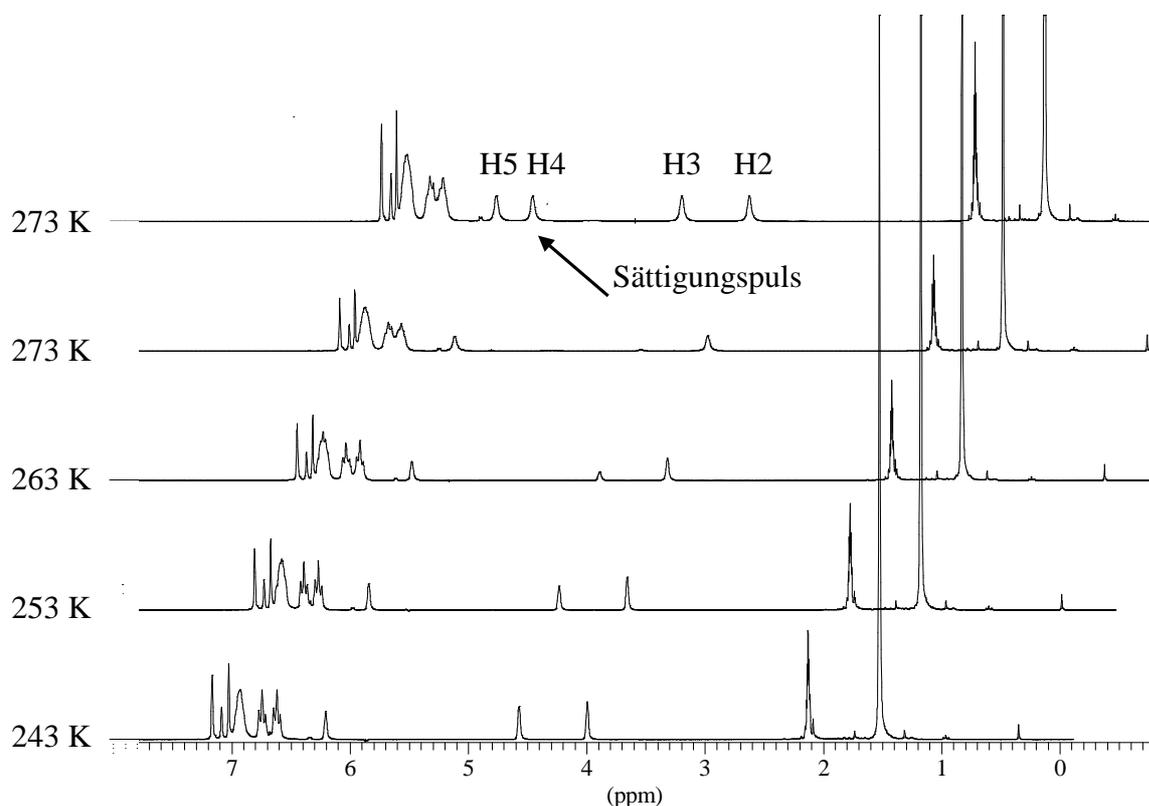


Abbildung 3-6 Sättigungstransferexperimente im ^1H -NMR-Spektrum von **31** (in Toluol- d^8 , 300 MHz) bei verschiedenen Temperaturen T.

Wird das Signal der chemischen Verschiebung von H4 gesättigt, indem bei einer Temperatur von 273 K genau mit seiner Anregungsfrequenz eingestrahlt wird, so kann das nahezu vollständige Verschwinden des Signals von H3 beobachtet werden (s. Abbildung 3-6, 273 K), was auf einen schnellen Positionswechsel der Protonen H3 und H4 bezüglich der NMR-

Zeitskala hindeutet. H2 und H5 zeigen ein entsprechendes Verhalten, wobei die Abschwächung der Signalintensität der chemischen Verschiebung von H5 bei der Sättigung von H2 nicht so deutlich ausfällt. Das ist auch generell bei niedrigeren Temperaturen der Fall. Bei einer Temperatur von 243 K und niedriger ist sogar keine Abnahme der Intensität mehr vorzufinden, so dass die Umwandlung von (*R*)- zu (*S*)-**31** und umgekehrt faktisch eingefroren ist.

Von einem ähnlichen Verhalten berichtet NAKAMURA bereits bei Dienkomplexen von Metallen der 4. Nebengruppe.^[59] Er beobachtete ein stark temperaturabhängiges fluktuierendes Verhalten, wo sich die strukturisomeren Dienkomplexe **32a** und **32b** ineinander umwandeln (vgl. Abbildung 3-7). Die beiden Komplexe werden mit dem Suffix „*supine*“ bzw. „*prone*“ (Engl.: *supine* = auf dem Rücken liegend, *prone* = vornübergeneigt) für die *exo*- bzw. *endo*-Form versehen.^[60]

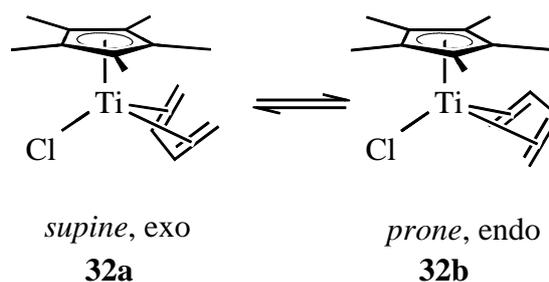


Abbildung 3-7 „*Supine*“(*exo*)- und „*prone*“(*endo*)-Form bei Dienkomplexen am Beispiel von **32**.

Die Aktivierungsbarrieren für derartige Umlagerungen werden in der Literatur mit $\Delta G_C^\ddagger = 27 - 56$ kJ/mol und Koaleszenztemperaturen von $T_c = 165 - 263$ K angegeben.^[61, 62] Sie fallen somit deutlich geringer aus als diejenigen in den besprochenen Fulvenkomplexen, so dass auf einen erheblichen Einfluss des Substitutionsmusters am Fulven geschlossen werden kann.

Eine vergleichende Diskussion der NMR-spektroskopisch erhaltenen Ergebnisse erfolgt im nächsten Kapitel 3.2, in dem von Indenyltitanfulvenkomplexen mit ähnlichem Substitutionsmuster berichtet wird.

3.2 Anellierte Ringsysteme in Fulventitankomplexen

Die bislang dargelegten Ergebnisse legen nahe, das beobachtete dynamische Verhalten von Fulvenkomplexen mit in 6,6'-Position sterisch anspruchsvoll substituierten Fulvenliganden $C_6H_4R_2$ (R = *p*-Tol **4**, R = *p*-F-Ph **5**) bei leicht variierten Systemen zu untersuchen. Dazu bietet sich die Synthese entsprechender Indenyltitanfulvenkomplexe an, in denen die bislang untersuchten Cp- bzw. Cp*-Liganden ausgetauscht sind.

Indenylkomplexe sind vielfach in der Literatur beschrieben, so dass das als Edukt benötigte $IndTiCl_3$ **33** aus Inden, Trimethylsilylchlorid, und anschließender Umsetzung des aus der destillativen Aufarbeitung in der ersten Stufen erhaltenen 1-(trimethylsilyl)-Indens mit Titan(IV)-chlorid gewonnen werden kann.^[63] Das so erhaltene violette $IndTiCl_3$ **33** kann auf die in Kapitel 2.3 beschriebene Art und Weise zum entsprechenden Fulvenkomplex **34** in ausgesprochen guten Ausbeuten von 80 % umgesetzt werden (Abbildung 3-8).

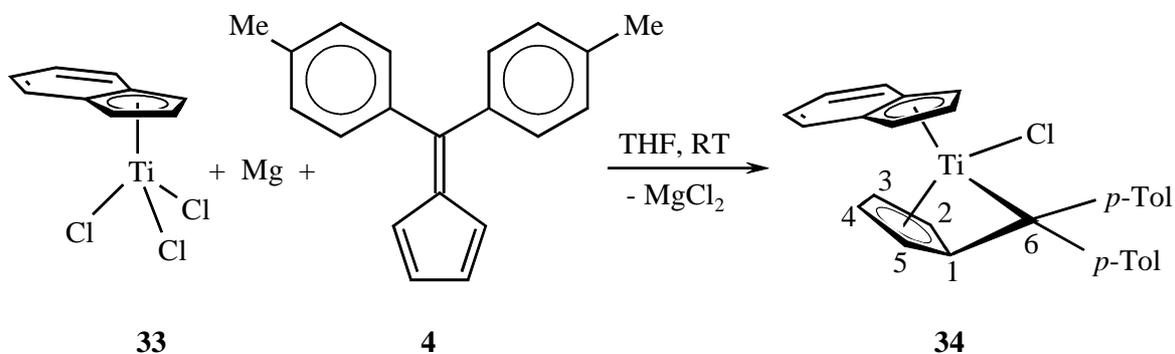


Abbildung 3-8 Darstellung von Indenyltitanfulvenkomplex **34**.

Auffällig bei der Synthese von **34** ist, dass unmittelbar mit Reaktionsende, d. h. dem vollständigen Verbrauch der Magnesiumspäne eine sofortige Aufarbeitung erfolgen muss, da sonst Folgereaktionen unter Farbwechsel (\rightarrow braun) und Ausbeuteverlust auftreten. Dies wurde bei den bislang untersuchten Cp- bzw. Cp*-Systemen mit unterschiedlichsten Fulvenen nicht beobachtet. In gesättigten Kohlenwasserstoffen zeigt **34** nahezu keine Löslichkeit, genau wie es BOCKSTIEGEL bei der Synthese des *bis*-Fulvenkomplexes **23** beobachtete.^[50] Aus einer

gesättigten Toluol-Lösung bzw. Lösungsmittelgemischen aus Toluol, *n*-Hexan oder *n*-Pentan gelang es bislang nicht, einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristall zu erhalten, so dass für die folgende Diskussion und dem Vergleich mit anderen Fulvenkomplexen nur die NMR- bzw. massenspektroskopisch erhaltenen Daten herangezogen werden.

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) von **34** zeigt dessen Molekül-Ionenpeak bei $m/z = 456$ $[M]^+$ mit einer relativen Intensität von 14 %. Die Fragmentierung verläuft über eine Abspaltung von HCl ($[M-HCl]^+$: 12 %) bzw. der Abspaltung des Indenylliganden ($[M-Ind]^+$: 100 %). Der Ionenpeak des Fulvens wird mit einer relativen Intensität von 24 % gefunden. Zusätzliche Signale bei Massen größer als der des Molekülions (m/z (%) = 528 (8), 601 (70)), deuten auf eine Koordination von ein bzw. zwei Molekülen THF im Festkörper hin (die Massendifferenz beträgt jeweils 72, was der molaren Masse des THF-Moleküls $M(C_4H_8O) = 72.1$ g/mol entsprechen würde (vgl. Abbildung 3-9). Bei kleineren Massen als der des Indenylliganden zeigt sich dessen Fragmentierung (m/z (%) = 91 (95), 43 (30)).

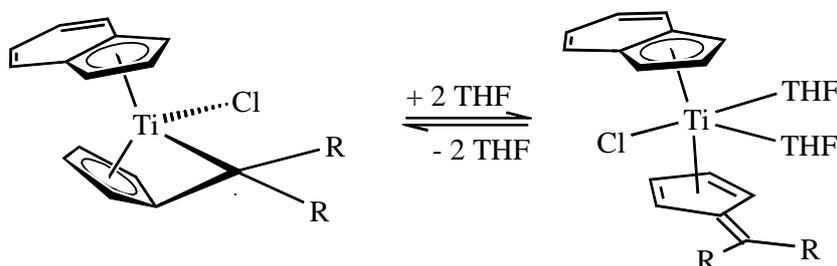


Abbildung 3-9 Mögliche THF-Koordination im Festkörper. Fünffach koordiniertes Titan ($R = p$ -Tolyl).

Für die Koordination von THF-Molekülen finden sich allerdings keine Hinweise in NMR-spektroskopischen Untersuchungen. In Lösung zeigt sich ein von den bisher bekannten Komplexen des 6,6-Di-*para*-tolylfulvens **4** abweichendes Verhalten, denn in Toluol- d^8 werden zwei Signalsätze für den entsprechenden Fulvenkomplex detektiert. Ein im Vergleich zu Verbindung **21** bzw. **31** analoges dynamisches Verhalten wird beim Indenylkomplex nicht gefunden. Auch NMR-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen (-10 °C, 0 °C, 40 °C, 50 °C) liefern keine Hinweise auf ein derartiges Verhalten (vgl. Abbildung 3-10).

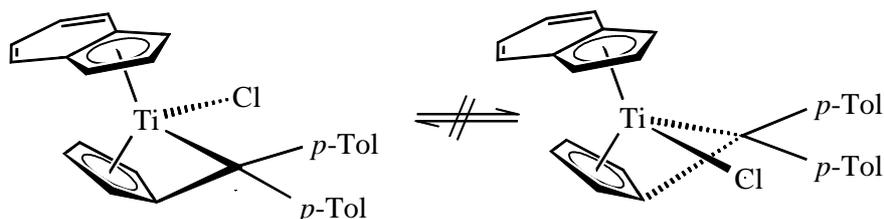


Abbildung 3-10 Nicht beobachtetes dynamisches Verhalten des Indenyltitanfulvenkomplexes **34**.

Dass es sich bei beiden in Lösung vorliegenden Verbindungen tatsächlich um jeweils einen Fulvenkomplex handelt, kann durch das Auftreten der charakteristischen Kopplungsmuster für die Protonen H2 bis H5 des Fulvenfünfrings begründet werden. Eine im Überschuss vorliegende Verbindung lässt sich ausmachen und vollständig charakterisieren, das andere Produkt kann aufgrund der Signalhäufung durch Fulven- und Indenylliganden im Aromatenbereich nicht exakt zugeordnet werden. Lediglich die Fünfringprotonen des Fulvens können mittels $^1\text{H-NMR}$ vollständig zugeordnet werden. Die interessanten quarternären Kohlenstoffe C1 und C6, die für eine Aussage über den Koordinationsmodus des Fulvens essenziell sind, befinden sich auch im von Signalen überfrachteten Bereich (von 125-145 ppm) des Spektrums (lediglich C6 der Überschussverbindung wird gefunden). Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Hauptverbindung lassen sich allerdings nahezu alle über entsprechende $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -korellierte NMR-Techniken zuordnen. Für die weitere Diskussion sei auf Tabelle 3-2 auf Seite 32 verwiesen, wo die erhaltenen Werte mit denen bereits bekannter Fulvenkomplexe verglichen werden.

Die NMR-Lösung zeigt nach mehrtägiger Lagerung im abgeschmolzenen NMR-Rohr (auch bei Temperaturen von $-70\text{ }^\circ\text{C}$) deutliche Anzeichen von Zersetzungsprodukten. Die Signale des freien Fulvenliganden werden allerdings nicht gefunden, so dass von einer vollständigen Zersetzung des Komplexes, und nicht nur von einer Abspaltung des Fulvenliganden ausgegangen werden muss.

Für den in Kapitel 2 (Abbildung 2.14) vorgestellten Indenyleffekt bedeutet dies, dass er hier keine Rolle spielt, da der Fulvenkomplex in guten Ausbeuten entsteht und keinerlei spektroskopische Daten darauf hindeuten, dass ein Haptizitätswechsel stattgefunden hat.^[64, 65] Stattdessen werden schon nach kurzer Standzeit der NMR-Lösungen Zersetzungsprodukte gefunden, die zunächst auf eine Umlagerung des Komplexes hindeuten, letztendlich aber die vollständige Zerstörung des Komplexes zur Folge haben.

Die im Festkörper gefundenen Hinweise auf eine Wechselwirkung des Lösungsmittels THF mit den Komplexfragmenten konnten in einem NMR-Versuch weiter untersucht werden. Gibt man IndTiCl_3 , den Fulvenliganden (im äquimolaren Verhältnis) und THF-d^8 zusammen in ein NMR-Rohr und beobachtet die Veränderung der Signallagen der chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$, so fällt auf, dass ohne die Zugabe des Reduktionsmittels (Magnesium) keine Wechselwirkung des Liganden mit dem IndTiCl_3 zu erkennen ist. Die Signallagen verändern sich auch nach mehreren Tagen Standzeit nicht, d. h. das Magnesium spielt eine wesentliche Rolle bei der Bildung der Nebenprodukte (vgl. Kapitel 3-4). Daher kann ausgeschlossen werden, dass eine Nebenreaktion zwischen dem IndTiCl_3 und dem Fulven im Sinne eines nucleophilen Angriffes auf das freie Fulven auftritt.

Um einen Einfluss des Indenylsystems aufzuklären, bot sich die Synthese der entsprechenden hydrierten Indenylverbindung ($\text{H}^4\text{-IndTiCl}_3$) an. Ergibt sich beim Tetrahydroindenylfulvenkomplex wieder das eigentlich erwartete Reaktionsverhalten, d. h. die Bildung des Fulventitankomplexes, dann wäre folgerichtig der Indenylligand in erster Konsequenz für die ungewöhnlichen Ergebnisse bei der oben beschriebenen Fulvenkomplexsynthese verantwortlich. Dazu lässt sich das IndTiCl_3 leicht im Stahlautoklaven mit PtO_2 als Katalysator bei 50 bar Wasserstoffüberdruck in einer Methylenchlorid-Lösung hydrieren.^[66, 67] Das $\text{H}^4\text{-IndTiCl}_3$ **35** wird als oranger Feststoff quantitativ im Gramm-Maßstab nach Abbildung 3-11 erhalten. Im Anschluss daran kann der entsprechende Fulvenkomplex **36** mit 6,6-Di-*para*-tolylfulven **4** problemlos und in guten Ausbeuten (58 % d. Th.) synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.

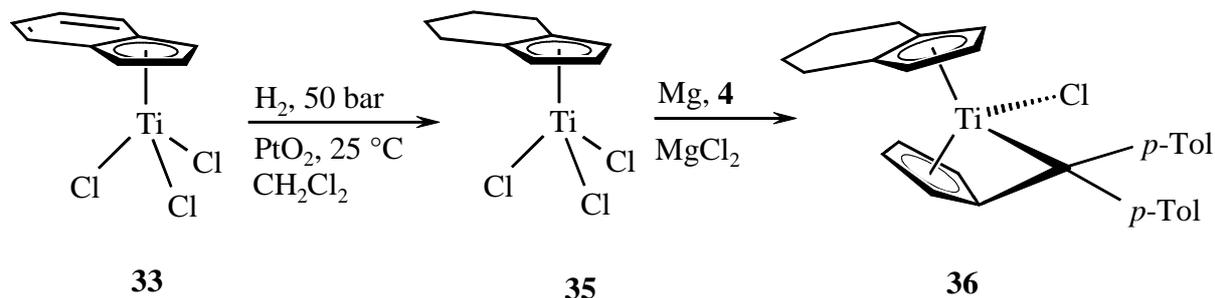


Abbildung 3-11 Darstellung von Tetrahydroindenyltitantrichlorid $\text{H}^4\text{-IndTiCl}_3$ **35** durch direkte Hydrierung am Metall im Stahlautoklaven mit 50 bar Wasserstoffüberdruck und die anschließende Synthese des Fulvenkomplexes **36**.¹²

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) von **36** zeigt den Molekül-Ionenpeak bei $[\text{M}]^+$: 461 mit einer relativen Intensität von 18 %. Die charakteristische Fragmentierung verläuft auch hier über die Abspaltung von HCl ($[\text{M-HCl}]^+$: 423) und des hydrierten H^4 -Indenylliganden ($[\text{M-H}^4\text{Ind}]^+$: 342) mit einer relativen Intensität von 40 bzw. 19 %. Der Ionenpeak des Fulvenliganden wird mit einer relativen Intensität von 88 % detektiert. Massen größer als der des Molekül-Ionenpeaks werden hier im Vergleich zu **34** nicht gefunden.

Wie vermutet, wird in Lösung nun nicht mehr das vormals diskutierte Verhalten des Indenylkomplexes beobachtet. Vielmehr zeigt die Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, dass ein „typischer“ Fulvenkomplex des bislang diskutierten Typs vorliegt, da das charakteristische Kopplungsmuster der vier Fulvenfünfringprotonen im ^1H -NMR gefunden wird. Nebenprodukte sowie ein dynamisches Verhalten ähnlich dem von **21** bzw. **31** werden nicht beobachtet. Die höhere Raumerfüllung (sterischer Anspruch) des hydrierten Indenylsystems lässt offenbar nur die Bildung einer Spezies zu. Die Bildung des Fulvenkomplexes erfolgt somit selektiv.

Tabelle 3-2 zeigt einen Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Fulvene **4** (6,6-Di-*para*-tolylfulven) und **5** (6,6'-Di-*para*-fluorphenylfulven) mit denen der korrespondierenden Fulvenkomplexe **20** (Cp), **21** (Cp*), **34** (Ind) bzw. **36** (H^4 -Ind) für **4** und **31** (Cp*) für **5**.

¹² Der hydrierte Sechsring des Indenylliganden ist in idealisierter Geometrie dargestellt. In Wirklichkeit liegt dieser nicht planar vor.

Tabelle 3-2 Ausgewählte ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Daten [ppm] der Fulventitankomplexe **34**, **36** und **31** in Toluol- d^8 , im Vergleich zum Cp- bzw. Cp*-Komplex **20** bzw. **21** (jeweils in Toluol- d^8) und den freien Fulvenen **4** und **5** in C_6D_6 . (Mess temperatur: 303 K)

	4	20	21	34	36	5	31
H2	6.65	4.41	4.21	3.55	4.20	6.58	4.00
H3	6.57	4.75	4.56	4.58	4.96	6.29	4.75
H4	6.57	6.21	5.98	6.41	5.88	6.29	5.84
H5	6.65	6.42	6.42	7.41	6.52	6.58	6.15
C1	144.3	132.6	130.1		133.9	144.8	125.4
C2	124.8	116.8	116.7	109.3	109.9	124.4	116.5
C3	132.4	111.0	115.8	108.1	108.8	133.2	116.3
C4	132.4	123.8	121.9	114.9	121.7	133.2	120.9
C5	124.8	123.6	124.5	126.8	116.5	124.4	125.1
C6	152.2	125.1	127.4		127.8	149.0	137.4

Die Untersuchung eines Cp-Ligandeffekts auf die NMR-spektroskopisch erhaltenen Daten zeigt bei **20** und **21** im Vergleich zum freien Fulven **4** eine Hochfeldverschiebung aller Fünfringprotonensignale entlang des Fulvenfünfrings: In Richtung H2 \rightarrow H5 werden die charakteristischen großen Differenzen in ihren Signallagen gefunden.

Der H^4 -Indenyltitanfulvenkomplex **36** reiht sich mit seinen NMR-spektroskopischen Daten in die Reihe dieser Komplexe ein und weist große Ähnlichkeiten mit den Komplexen **20**(Cp) und **21**(Cp*) auf. Die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR sind für H2 und H4 im Vergleich zu **20** und **21** zu höherem Feld, für H3 und H5 zu tieferem Feld verschoben. Die Daten aus den ^{13}C -NMR-Spektren zeigen in weiten Bereichen eine große Übereinstimmung.

Für den Indenyltitanfulvenkomplex **34** wird ein stark abweichendes Verhalten gefunden. Während sich H2, H3 und H4 auch hier im Vergleich zum freien Fulven zu hohem Feld verschieben, wird für H5 eine deutliche Tieffeldverschiebung detektiert. Die Differenz zwischen den Signallagen von H2 und H5 ($7.41(\text{H5}) - 3.55(\text{H2}) = 3.86$ ppm) ist die bislang größte beobachtete für niedervalente Fulventitan^{II}komplexe diesen Typs. Da diese Tieffeldverschiebungen durch Wechselwirkungen der π -Elektronenwolken beider

koordinierenden Fünfringe verursacht wird (NOE-Kontakte), muss von einem beträchtlichen Einfluss des Indenylliganden auf das koordinierende Fulven ausgegangen werden. Möglicherweise ist hierfür die freie Drehbarkeit dessen verantwortlich, der so das koordinierte Fulven immer wieder versucht aus der Koordinationssphäre des Titans zu verdrängen. Bestätigen würden dies die Massendifferenzen im Massenspektrum. Offenbar sucht die Verbindung nach Möglichkeiten zu ihrer Stabilisierung. Koordinierende THF-Moleküle könnten als Spacer zwischen Indenyl- und Fulvenligand fungieren. Hinweise auf einen Haptizitätswechsel aufgrund des Indenylligandeffekts (vgl. Abbildung 2-14) werden nicht gefunden.

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum fallen nicht derart deutlich aus wie im ^1H -NMR. Lediglich C4 von **34** sowie C5 von **36** fallen auf, wobei diese Unterschiede nicht durch einen veränderten Koordinationsmodus und damit durch elektronische Effekte erklärt werden können. Vielmehr müssen hierfür auch geometrische Gründe verantwortlich gemacht werden.

Ein mit dem Vergleich der Daten der Cp*-Komplexe **21** und **31** aus Tabelle 3-2 untersuchter Fulvenligandeffekt zeigt, dass auch beim Fluorfulvenkomplex **31** im Vergleich zum freien Fulven **5** die Hochfeldverschiebungen aller Fünfringprotonensignale des Fulvens gefunden werden. Sie fallen allerdings für H2, H4 und H5 deutlicher aus als für **21**. Aufgrund der ansonsten sehr ähnlichen geometrischen Eigenschaften (s.o.) müssen diese doch deutlichen Differenzen in den chemischen Verschiebungen der Fünfringprotonen auf elektronische Effekte der *para*-Substituenten zurückgeführt werden.

Bei den chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR werden deutlich geringere Unterschiede gefunden. Ein Trend ist nicht auszumachen; lediglich die Signale der Kohlenstoffe C1 und C6 zeigen merkliche Differenzen.

Im weiteren wurde das Substitutionsmuster am Fulvenliganden variiert. Dafür wurde zunächst das neu in unserem Arbeitskreis synthetisierte 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulven **7** eingesetzt.

Abbildung 3-12 zeigt das Reaktionsschema zur geplanten Synthese des entsprechenden Benzofulventitan^{II}komplexes **37**.

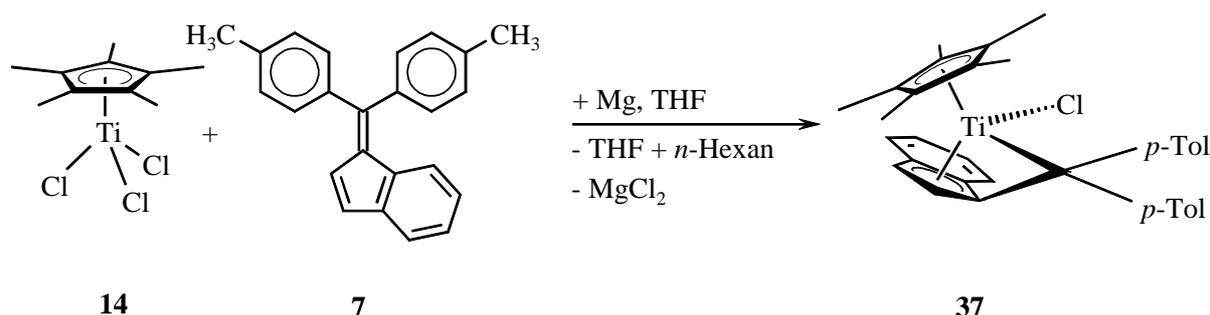


Abbildung 3-12 Geplante Synthese von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-}8,8'\text{-di-}para\text{-tolylbenzofulven})\text{-titanchlorid } \mathbf{37}$.

Bei der Umsetzung tritt schon nach kurzer Zeit eine Braunfärbung der Lösung auf. Nach Aufarbeitung fallen aus der *n*-Hexanlösung orange Kristalle aus, die als das eingesetzte Benzofulven nachgewiesen werden konnten. Nach deren Abtrennung fallen aus dieser Lösung weitere orange Kristalle aus, die sich wiederum als der eingesetzte Ligand erwiesen. Die vormals braune Lösung hellt sich dabei mit jedem Abtrennungsvorgang mehr und mehr auf und bekommt eine merkliche Grünfärbung. Der gewünschte Fulventitan^{II}komplex **37** kann nicht isoliert werden. Auch ein vollständiges Einengen der Reaktionslösung und eine Analyse des grünbraunen, amorphen Feststoffs lieferte keine Hinweise auf die Bildung eines Fulvenkomplexes. Auch hier konnte nur der Fulvenligand und nicht näher zu identifizierende Nebenprodukte gefunden werden. Die direkte Komplexierung des Benzofulvenliganden **7** gelingt somit unabhängig vom verwendeten Cyclopentadienyltitanfragment nicht.

Eine bei dieser Synthese erhaltene heterobimetallische Titan-Magnesium-Spezies sowie ein HCl-Abfangprodukt aus der Umsetzung von CpTiCl_3 mit Magnesium und 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulven **7** werden ausführlich in Kapitel 3-4 besprochen.

3.3 Neue Titankomplexe mit 6,6-disubstituierten Fulvenliganden

3.3.1 Synthese und Charakterisierung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-pentamethylenfulven})\text{titanchlorid } \mathbf{39}$

Das 6,6-Dimethylfulven **2** ist das einfachste in 6,6'-Position disubstituierte Fulven. Aus Gründen der Praktikabilität (Vermeidung von Nebenreaktionen, bessere Handhabbarkeit) wurde das 6,6-Pentamethylenfulven **38** – ein quasi „geschütztes“ 6,6-Dimethylfulven – nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert^[68] und in die Komplexsynthese eingesetzt. Abbildung 3-13 zeigt die Synthese des Fulventitankomplexes **39**, der in einer ausgesprochen guten Ausbeute von 74 % als dunkelgrüner, amorpher Feststoff erhalten wurde.

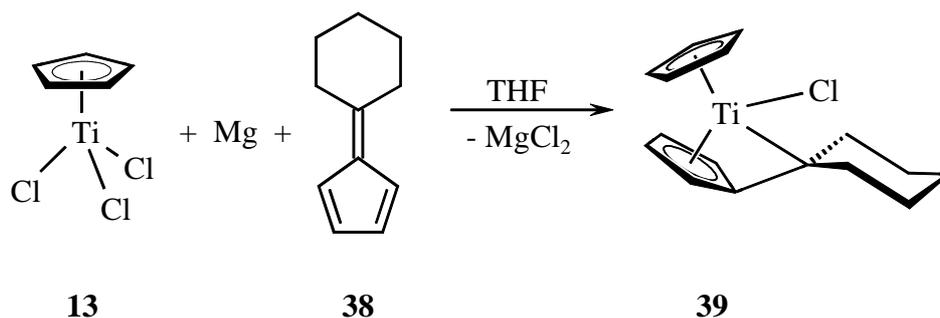


Abbildung 3-13 Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-pentamethylenfulven})\text{titanchlorid } \mathbf{39}$.

Umkristallisationsversuche aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, *n*-Hexan) bzw. Lösungsmittelgemischen lieferten bislang keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) wird der Molekül-Ionenpeak ($m/z = 294 [\text{M}]^+$) mit einer relativen Intensität von 25 % gefunden. Weiterhin zeigt sich die Abspaltung von HCl ($m/z = 257 [\text{M-HCl}]^+$) und die anschließende Abspaltung des Cyclopentadienylrestes ($m/z = 146 [\text{M-Cl-Cp}]^+$) mit einer relativen Intensität von 45 bzw. 94 %. Alle weiteren Fragment-Ionen deuten auf eine Fragmentierung des Fulvenliganden hin.

In deuteriertem Lösungsmittel (C_6D_6) ist der Fulvenkomplex **39** stabil und zeigt auch nach mehreren Wochen in Lösung keine Anzeichen von Zersetzungsprodukten. Die Signale der

Fulvenfünfringprotonen verteilen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in charakteristischer Art und Weise, wie für Fulvenkomplexe üblich, über einen breiten Bereich des Spektrums. Sie werden bei chemischen Verschiebungen δ von 3.66 (H2), 4.81 (H3), 6.22 (H4) und 6.62 ppm (H5) gefunden ($\Delta(\text{ppm})_{\text{H5-H2}} = 2.96$) und reihen sich damit in die bereits bekannter Komplexe diesen Typs ein. Die NMR-spektroskopisch erhaltenen Ergebnisse für Verbindung **39** werden im folgenden Abschnitt zusammen mit den dort beschriebenen, sehr ähnlich substituierten Fulvenkomplexen diskutiert.

3.3.2 Synthese und Reaktionen von 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulven **40**

Aufgrund der hohen Ausbeute und der durchaus vielversprechenden Ergebnisse mit dem 6,6-Pentamethylenfulven **38** sollten diese mit einem ähnlich substituierten und in fester Form vorliegenden Fulvenliganden noch ausgebaut werden. Dazu bietet sich die entsprechende Ligandsynthese unter Verwendung von substituierten Cyclohexylketonen an.

3.3.2.1 Synthese und Charakterisierung des Fulvens **40**

Wird 4-*tert*-Butylcyclohexylketon in die analoge Synthese gemäß Abbildung 3-14 eingesetzt, so wird nach auffallend kurzer Reaktionszeit das kanariengelbe Fulven erhalten. **40** fällt unmittelbar mit dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten in nahezu quantitativer Ausbeute aus der Reaktionslösung aus und kann ohne weitere Aufarbeitung in die Komplexsynthese eingesetzt werden.

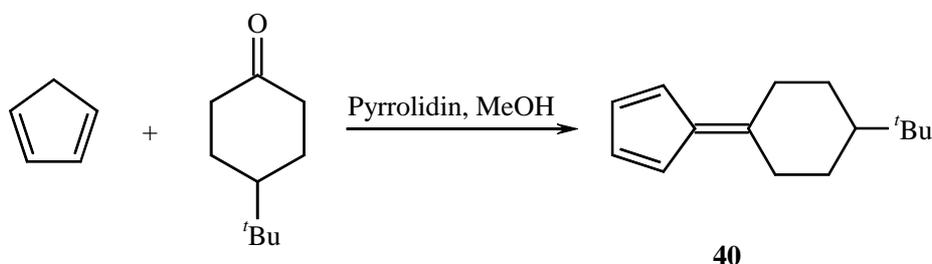


Abbildung 3-14 Darstellung von 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulven **40** durch eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion mit Pyrrolidin als Base.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus der Reaktionslösung sowie auch aus einer Umkristallisation mit Ethanol erhalten werden. **40** kristallisiert bereits bei Raumtemperatur aus Ethanol in Form hellgelber, sehr feiner nadelförmiger Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 8$). Abbildung 3-15 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

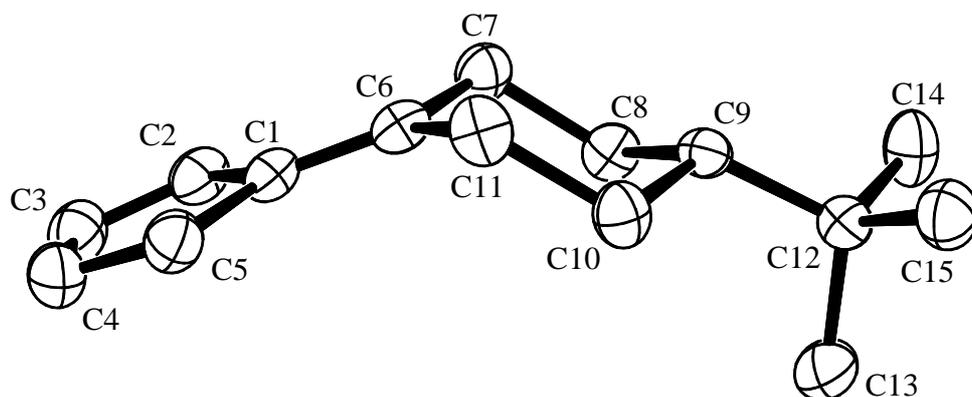


Abbildung 3-15 Molekülstruktur von **40** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: C1-C6 1.343(3), C1-C2 1.471(3), C1-C5 1.474(4), C2-C3 1.350(4), C3-C4 1.452(4), C4-C5 1.348(4), C6-C7 1.501(3), C6-C11 1.502(4), C9-C12 1.563(3), C6-C1-C2 127.8(3), C6-C1-C5 127.3(2), C2-C1-C5 104.9(2), C7-C6-C11 111.7(2), C8-C9-C10 108.28(19), C8-C9-C12 114.1(2), C10-C9-C12 114.52(18).

Alle Bindungslängen und –winkel von **40** liegen im Bereich der Erwartungen. Die Doppelbindungen C2-C3, C4-C5 und C1-C6 reihen sich in die bereits literaturbekannter Pentacyclic Fulvene ein und weisen keinerlei Besonderheiten auf. In Abbildung 3-15 ist gut zu erkennen, dass die Fulven-Einheit (C1-C6) planar ist und der Cyclohexyrling die charakteristische Sesselkonformation aufweist. Für die *tert*-Butylgruppe an C9 ergeben sich somit prinzipiell zwei mögliche Position, einmal die axiale und zum anderen die hier im Festkörper realisierte äquatoriale. Der Winkel C7-C6-C11 ist durch die Einbindung in den Cyclohexyrling mit $111.7(2)^\circ$ deutlich kleiner als der normale Winkel zwischen zwei Substituenten an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom von 120° .

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) zeigt den Molekül-Ionenpeak von **40** ($[M]^+$: 202) mit einer relativen Intensität von 100 %. Die Fragmentierung verläuft über eine Abspaltung der Methylgruppen ($[M-CH_3]^+$: 15 %, $[M-2 CH_3]^+$: 8 %) und der anschließenden Fragmentierung des Cyclohexyrlings durch Abspaltung von CH_2 -Gruppen. Das Pentamethylenfulven-Kation ($[M-C_4H_9]^+$) wird mit einer relativen Intensität von 46 % gefunden. Weitere Fragment-Ionen sind das $[C_6H_4]^+$ und dessen Zersetzungsprodukte.

In Lösung (CDCl_3) zeigt sich, dass lediglich eins der beiden möglichen Konformere vorliegt. In Cyclohexanverbindungen besitzen die axialen und äquatorialen Protonen generell leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen. Bei Cyclohexan selbst sowie bei einfachen Derivaten lässt sich dieser Unterschied bei normaler Temperatur nicht beobachten, da sich die alternativen Sesselkonformationen relativ zur NMR-Zeitskala zu schnell ineinander umwandeln.^[69] In Verbindungen, die in einer einzigen Konformation fixiert sind, kann dieser Effekt jedoch beobachtet werden. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung beträgt ungefähr 0.5 - 0.8 ppm, wobei die Resonanzlage der axialen Protonen bei höherem Feld liegt.^[70]

Für das Fulven **40** wird aber lediglich ein Signalsatz für die chemischen Verschiebungen der Protonen des Cyclohexylrings (in einem Bereich von 1.26 bis 3.11 ppm) gefunden. Es handelt sich um diskrete Signale der chemischen Verschiebungen von insgesamt 9 Protonen (das *ipso*-Wasserstoffatom an C9 eingerechnet). Die Streuung der einzelnen Signale über diesen weiten Bereich deutet auf eine fixierte Konformation des Cyclohexylrings hin. Hinweise auf ein temperaturabhängiges dynamisches Verhalten in Lösung werden nicht gefunden.

Tabelle 3-3 zeigt die NMR-Daten der charakteristischen Fulveneinheit von **40** sowie die anderer symmetrisch disubstituierter Fulvene (**4**, **5**) im Vergleich zum vollständig unsubstituierten $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$ **1**^[71], dem Cyclopentadienring mit einer exocyclischen Doppelbindung.

Tabelle 3-3 Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR [ppm] des Fulvens **40**¹, im Vergleich zu bereits bekannten symmetrisch disubstituierten Fulvenen **4** bzw. **5**, bzw. **1**.²

	H2/H5	H3/H4	C1	C2/C5	C3/C4	C6
40	6.56	6.50	158.1	120.0	130.7	139.1
4	6.65	6.57	144.3	124.8	132.4	152.2
5	6.58	6.29	144.8	124.4	133.2	149.0
1	6.22	6.53	152.6	124.9	134.3	123.4

¹ **40** in CDCl_3 , die Numerierung erfolgt einheitlich wie in Abbildung 3-15 gezeigt ² **1**, **4**, **5** in C_6D_6 . Für alle gilt: ^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz, Messtemperatur: 300 K

Auffällig ist die deutliche Tieffeldverschiebung von C1, und die im Gegenzug detektierte Hochfeldverschiebung von C6 des Fulvens **40** im Vergleich zu den anderen in Tabelle 3-3 verglichenen Verbindungen. Dies deutet auf einen geringen Beitrag der dipolaren

Grenzstruktur **B** (Abbildung 2-2) beim 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulven **40** verglichen mit den anderen Fulvenen hin.

Ansonsten reiht sich das neue Fulven in die Reihe bereits bekannter Fulvene ein und weist keinerlei Besonderheiten auf. Gut erkennbar ist in Tabelle 3-3 allerdings der deutliche Einfluss der Substituenten an C6 auf die chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum, was der Vergleich mit den di-Phenylsubstituierten Fulvenen **4** und **5** belegt.

3.3.2.2 Einsatz des 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulvens **40** in der reduktiven Komplexierung an unterschiedliche Cyclopentadienyltitanfragmente

Die bequeme Zugänglichkeit und die einfache Handhabbarkeit des 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulvens **40** machen es zu einem ausgezeichneten Substrat für Fulvenkomplexsynthesen. Sowohl der CpTi^{II}- als auch der Cp*Ti^{II}-Komplex lässt sich durch die Umsetzung mit Magnesium als Reduktionsmittel gemäß Abbildung 3-16 problemlos darstellen.

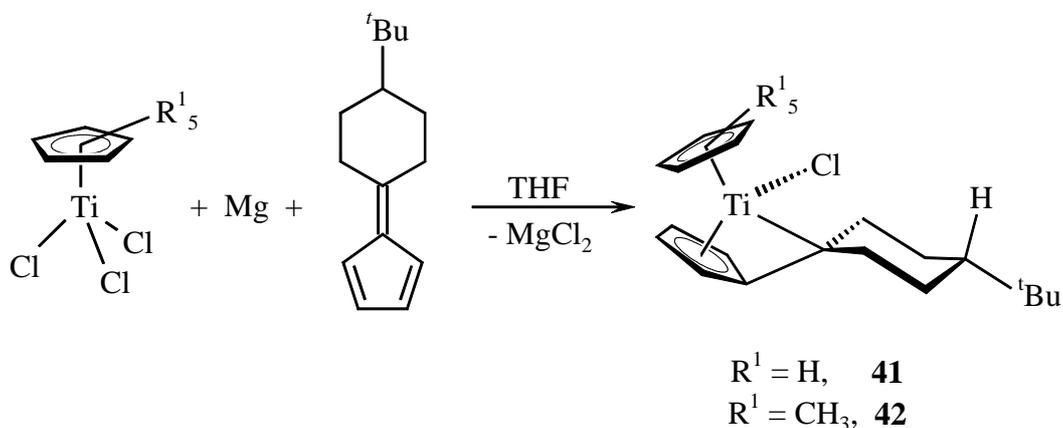


Abbildung 3-16 Darstellung von Fulvenkomplexen mit 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulven **40** und unterschiedlichen Cyclopentadienyltitanfragmenten.

Die Komplexierung verläuft in beiden Fällen glatt und in guten bis sehr guten Ausbeuten für Komplexe dieses Typs (58 % für **41**, 70 % für **42**). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit werden die analytischen Daten beider Komplexe im Folgenden gemeinsam diskutiert und miteinander verglichen.

Wie in nachstehender Abbildung 3-17 gut zu erkennen ist, sind zwei mögliche Stellungen der *tert*-Butylgruppe am Cyclohexylring möglich. Sowohl die in Abbildung 3-16 dargestellte äquatoriale Stellung, als auch die axiale Anordnung der *tert*-Butylgruppe ist im Komplex prinzipiell möglich.

Für die Bildung der axial/äquatorial-Isomere sind die in Abbildung 3-17 beschriebenen Reaktionswege A und B denkbar, wenn von einem Angriff eines $[\text{CpTi}^{\text{II}}\text{Cl}]$ -Fragments an das Fulven ausgegangen wird. Erfolgt dieser von der „oberen“ Seite **A** des planaren π -Systems, so wird das äquatorial-Isomere, im umgekehrten Fall **B** das axial-Isomere gebildet. Es kann von einer π -facialen Selektivität gesprochen, wenn der Angriff gezielt von einer Seite erfolgt.^[72]

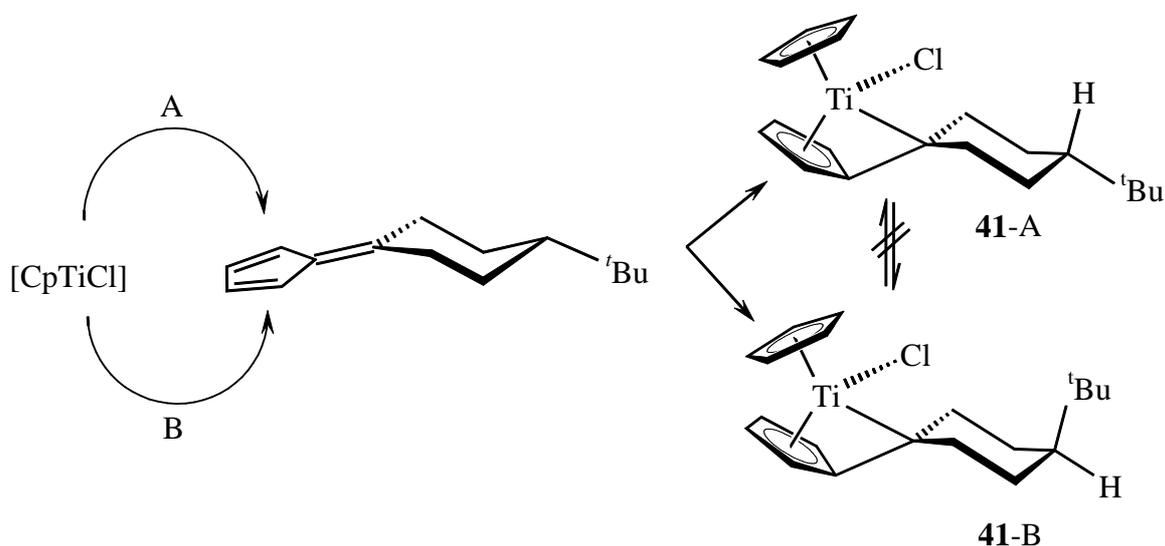


Abbildung 3-17 Reaktionswege zur Komplexierung des 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulvens **40** an ein niedervalentes $[\text{CpTi}^{\text{II}}\text{Cl}]$ -Fragment. π -faciale Selektivität bei der Komplexierung.

Die so gebildeten zueinander diastereomeren Komplexe **41-A** und **41-B** sind nicht mehr ineinander umwandelbar, da dazu eine vollständige Ablösung des bereits komplexierten Fulvenliganden notwendig ist.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) deuten die hohen Intensitäten der Fragmente der Cp-Verbindung **41** auf eine wesentlich höhere Stabilität derer im Massenspektrometer, verglichen mit denen der Cp*-Verbindung **42**, hin. Neben dem Molekül-Kation ($[\text{M}]^+ = 351$) wird auch die Abspaltung von HCl und die des Cyclopentadienylliganden mit deutlich höherer Intensität

als beim pentamethylierten Analogon (vgl. Tabelle 3-4) gefunden. Ein Signal für ein aus dem Fulven entstandenes Cyclopentadienylligand-Kation $[\text{C}_5\text{H}_4]^+$ wird im Vergleich zu Verbindung **21** bzw. **31** in beiden Fällen nicht beobachtet.

Tabelle 3-4 Ausgewählte Fragmentierungen und die Intensitäten der gefundenen Signale (in Klammern) der Komplexe **41** und **42** im Massenspektrometer (EI, 70 eV). (Cp' = Cp, Cp*)

	$[\text{M}]^+$	$[\text{M-HCl}]^+$	$[\text{M-HCl-Cp}']^+$	$[\text{Cp}']^+$	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$
41	351(62)	314(100)	202(96)	n. gef.	57(100)
42	421(18)	384(40)	202(92)	n. gef.	57(88)

NMR-spektroskopische Untersuchungen in C_6D_6 und in Toluol- d^8 zeigen für **41** das Vorliegen zweier Fulvenkomplexe in unterschiedlicher Menge. Anhand der chemischen Verschiebungen für die fünf Protonen am Cyclopentadienylring bei $\delta_{\text{H}} = 5.84$ ppm für **41-A** und $\delta_{\text{H}} = 6.0$ ppm für **41-B** kann aus den Integralen ein Verhältnis von **41-A**:**41-B** von 3:1 bestimmt werden. Eine strukturelle Zuordnung **41-A** und **41-B** konnte nicht erfolgen; vermutlich ist aber aus sterischen Gründen (Wechselwirkung des *tert*-Butylrestes mit dem Cyclopentadienylliganden) die äquatoriale Stellung bevorzugt.

Da im Massenspektrum allerdings keine Hinweise auf Nebenprodukte gefunden werden (d. h. keine höheren Massen als die des Molekülionen-Peaks und keine ungewöhnlichen, nicht zuzuordnenden Fragmente), wird der zweite Signalsatz im NMR-Spektrum einer strukturierten Verbindung zugeordnet. Zum weiteren Vergleich siehe Tabelle 3-5 (folgende Seite).

Die Fulvenkomplexe zeigen auch nach mehrtägiger Standzeit in Lösung (C_6D_6 , Tol- d^8) keine Anzeichen von Zersetzungsprodukten. Auch das Verhältnis von **41-A** zu **41-B** bleibt unverändert, was aus den oben bereits beschriebenen Gründen (vgl. Abbildung 3-17) nicht verwunderlich ist.

Ein dynamisches Verhalten wie das für Fulvenkomplex **31** (vgl. Kapitel 3.1), konnte nicht gefunden werden, denn auch bei verminderter bzw. erhöhter Temperatur veränderte sich weder das Verhältnis von **41-A** zu **41-B** (s. o.), noch konnten Zersetzungs- bzw. Nebenprodukte in der NMR-Lösung nachgewiesen werden. Dies bestätigt die Annahme der

überaus „festen“ Koordination des Fulvenliganden an das niedervalente Cyclopentadienyltitanfragment und der strukturellen Integrität des Komplexes in Lösung.

Tabelle 3-5 zeigt ausgewählte Ergebnisse NMR-spektroskopischer Untersuchungen (^1H , ^{13}C) zu beiden Isomeren von **41** und zum Vergleich die Daten der Komplexe **39** und **42** und die des eingesetzten Fulvens **40**.

Tabelle 3-5 Vergleich charakteristischer chemischer Verschiebungen im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum von Fulvenkomplex **41**¹ und **42**¹ im Vergleich zu **39**² und dem freien Fulven **40**³ [ppm]. (Messstemperatur 300 K)

	H2	H3	H4	H5	C(CH ₃) ₃	C1	C6
41-A	3.75	4.87	6.28	6.73	0.85	156.3	140.1
41-B	3.60	4.78	6.15	6.63	⁴	n.gef.	n.gef.
39	3.66	4.81	6.22	6.62	-	n.gef.	n.gef.
42	3.48	4.72	6.09	6.68	0.82	131.2	130.3
40	6.56	6.50	6.50	6.56	1.26	158.1	139.1

¹ (Toluol-d⁸, 500 MHz), ² (C₆D₆, 300 MHz) ³ (CDCl₃, 300 MHz), ⁴ verdeckt

Es zeigt sich, dass die Signallagen des Cp-, verglichen mit denen des Cp*-Komplexes deutlich unterschiedlich sind. Beide Isomere **41-A** wie auch **41-B** zeigen für die Protonen entlang des Fulvenfünfrings eine Verteilung über $\Delta(\delta_{\text{H5A}} - \delta_{\text{H2A}}) = 2.98$ ppm bzw. $\Delta(\delta_{\text{H5B}} - \delta_{\text{H2B}}) = 3.03$ ppm im NMR-Spektrum. Für **39** ergibt sich für die Differenz der Signallagen ein Wert von $\Delta(\delta_{\text{H5}} - \delta_{\text{H2}}) = 2.96$ ppm während er für den Cp*-Komplex **42** $\Delta(\delta_{\text{H5}} - \delta_{\text{H2}}) = 3.2$ ppm beträgt.

Wird die Breite der Streuung der Fünfringprotonensignale auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Cyclopentadienylringen zurückgeführt, so kann die breitere Streuung beim Cp*-Komplex **42** aufgrund sterischer Effekte gut erklärt werden. Ein Vergleich der Cp-Komplexe **41-A** und **41-B** untereinander verdeutlicht, dass die Stellung der *tert*-Butylgruppe am Cyclohexylring des Fulvenliganden offenbar keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des erhaltenen Komplexes hat, da die Signale der Fulvenfünfringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum kaum differieren. Lediglich sterische Wechselwirkungen können dem *tert*-Butylsubstituenten zugesprochen werden, was die Argumentation bzgl. der Stellung der *tert*-Butylgruppe (axial/äquatorial) unterstützt.

Vom Cyclopentadienylkomplex **41** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. **41** kristallisiert aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur in Form von grünen, quaderförmigen Kristallen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). In Abbildung 3-18 ist die Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **41** dargestellt.

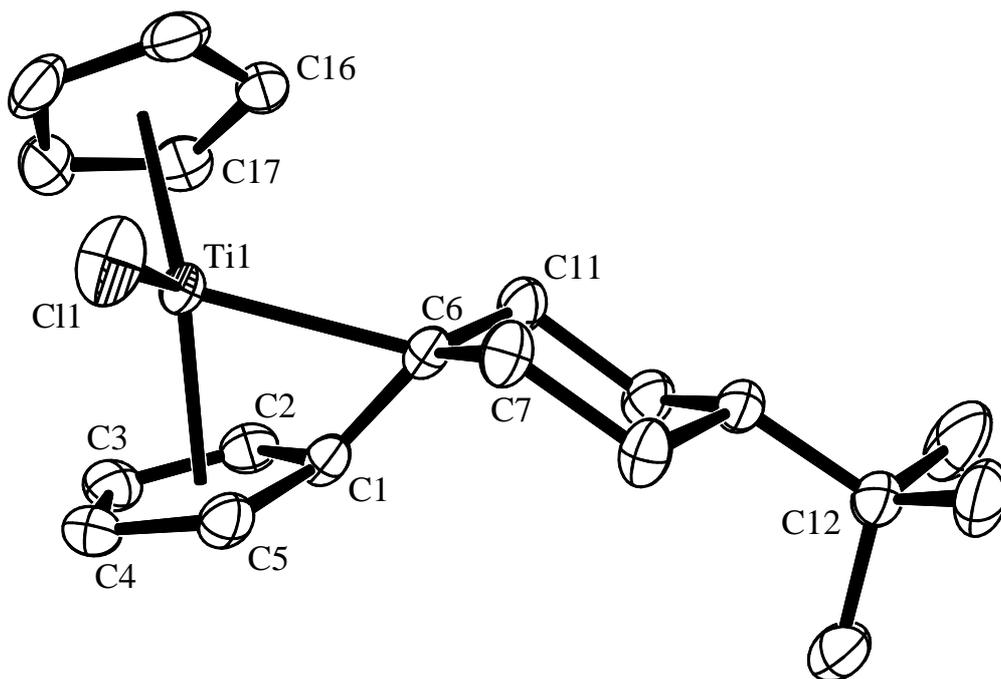


Abbildung 3-18 Molekülstruktur von **41** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Ti1-Cl1 2.3646(7), Ti1-C1 2.1553(17), Ti1-C2 2.298(2), Ti1-C3 2.447(2), Ti1-C4 2.4471(19), Ti1-C5 2.2959(18), Ti1-C6 2.3783(18), C3-C4 1.401(3), Ti1-Ct1 1.994, Ti1-Ct2 2.041, Ct1-Ti1-Ct2 137.9, C1-C6-C7 119.79(16), C1-C6-C11 118.24(17), C7-C6-C11 110.62(16) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C16-20).

Die Molekülstruktur im Kristall weist einen typischen Fulventitankomplex aus, der eine mit $\Theta = 34.4^\circ$ deutliche Abwinkelung des exocyclischen Kohlenstoffatoms C6 aus der Fünfringe Ebene des Fulvens zeigt. Dies deutet bereits auf eine starke koordinative Wechselwirkung des Fulvens mit dem niedervalenten Titanzentrum hin. Dafür spricht auch der mit 2.3355(8) Å leicht verlängerte Ti-Cl1-Abstand, der offenbar durch das stark koordinierende Fulven verursacht wird, d. h. der Chloridligand wird aus der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls herausgedrängt.

Ein Vergleich der untereinander stark differierenden Bindungslängen des Titans zu den Kohlenstoffen des Fulvenfünfrings (C1 bis C5) zeigt einige Besonderheiten. Während der Abstand Ti-C1 nur 2.1798(17) Å beträgt, ist Ti1-C4 mit 2.473(2) Å zum Vergleich um

0.293 Å deutlich geweitet. Das bestätigt die Annahme, dass der Koordinationsmodus in hohem Maße von der olefinischen Grenzform **H** (Abbildung 2-5), einer $\eta^4\text{-}\eta^2$ -Koordination, geprägt ist.

Tabelle 3-6 zeigt eine Gegenüberstellung der Strukturdaten von Fulvenkomplex **41** im Vergleich zum literaturbekannten Fulvenkomplex **21** mit symmetrisch disubstituiertem Fulvenliganden sowie mit **16** (unsymmetrischer Fulvenligand).

Tabelle 3-6 Vergleich charakteristischer Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der erhaltenen Festkörperstruktur von **41** mit denen der Cp*-Komplexe **16** bzw. **21**. (a und Θ sind wie in Kapitel 2.2 definiert)

	41	16	21
Ti-Cl1	2.3646(7)	2.354(1)	2.343(2)
Ti-C6	2.3783(18)	2.367(2)	2.535(5)
Ti-C1	2.1553(17)	2.155(2)	2.183(4)
Ti-C2	2.298(2)	2.286(2)	2.262(4)
Ti-C3	2.447(2)	2.443(2)	2.424(5)
Ti-C4	2.4471(19)	2.446(2)	2.452(5)
Ti-C5	2.2959(18)	2.291(2)	2.313(5)
Ti-Ct1	2.041	1.991	1.996
Ti-Ct2	1.994	2.045	2.114
C1-C6	1.445(3)	1.434(3)	1.428(7)
C2-C3	1.406(3)	1.395(3)	1.446(7)
C3-C4	1.401(3)	1.405(3)	1.380(8)
C4-C5	1.408(3)	1.400(3)	1.389(7)
Ct1-Ti-Ct2	137.9	138.3	137.8
a	0.36	0.31	0.29
Θ	34.4	35.6	29.2

Bis auf den Titan-Chlor-Abstand weisen **41** und **16** eine Übereinstimmung in weiten Bereichen ihrer Strukturdaten auf. Das durchaus unterschiedliche Substitutionsmuster am Fulvenhenkel scheint keinen wesentlichen Einfluss auf die Geometrie des Komplexes zu besitzen. Lediglich der Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten an C6 bringt größere Effekte in den Strukturdaten mit sich, wie es der Vergleich mit **21** zeigt. Durch die dort nur

schwache Koordination des Fulvenliganden aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten an C6 (vgl. Kapitel 3-1) begründet sich die Abweichung.

Die starke Abwinkelung des Kohlenstoffs C6 aus der Ct1-Ebene des Fulvens in **41** zeigt die starke Wechselwirkung des Liganden mit dem Zentralmetall. Eine Begründung dafür ist durch das Substitutionsmuster am Fulvenhenkel gegeben, da der Cyclohexyrling des Fulvens durch seine Sesselkonformation einer sterischen Wechselwirkung mit dem Cyclopentadienyrling ausweichen kann und somit eine effektivere Koordination dessen erst ermöglicht.

3.4 Intermediate, Abfangprodukte und alternative Reduktionsmittel

3.4.1 Interaktion der Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung von Übergangsmetallfulvenkomplexen werden unterschiedliche Methoden angewandt und diskutiert (vgl. vorangegangene Kapitel). Dass die direkte reduktive Komplexierung von Fulvenliganden mittels Magnesium eine exzellente Methode darstellt, um vielfältig substituierte Fulvenliganden an Metalle der Gruppe IV zu komplexieren wurde eingehend dokumentiert. Trotzdem wurden in jüngster Zeit vermehrt Intermediate gefunden, die auf eine Wechselwirkung des gebildeten Magnesiumchlorids mit dem Lösungsmittel THF und den übrigen Ausgangsverbindungen hindeuten. Auch die häufig nur mäßigen Ausbeuten deuten auf die Bildung von Nebenprodukten hin.

So fand PENKHUES bei der versuchten Synthese eines formalen 20-Elektronenkomplexes des Zirkoniums aus Cp^*ZrCl_2 und dem 6,6-Di-*para*-tolylfulven **4** (vgl. Abbildung 2-12) das bereits literaturbekannte, intermediär gebildete Magnesium-THF-Addukt **43** (vgl. Abbildung 3-19) in Form farbloser Kristalle als primäres Reaktionsprodukt der Synthese in einer Ausbeute von 35 %.^[73]

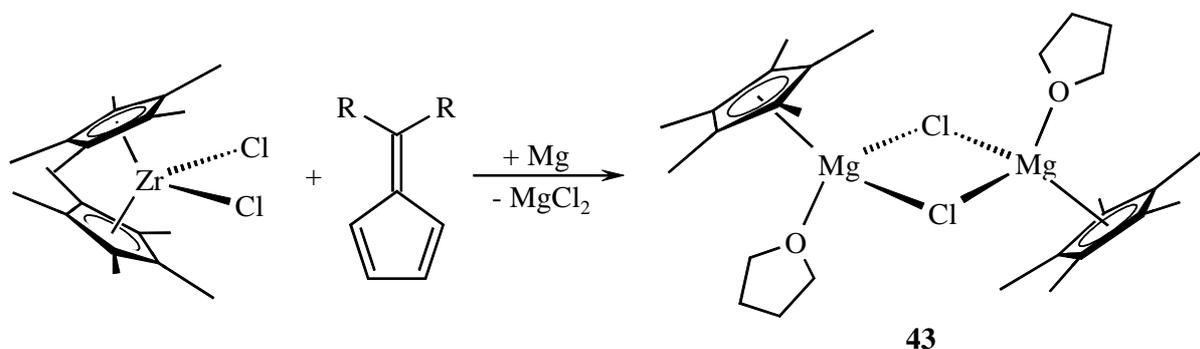


Abbildung 3-19 Bildung des Intermediates **43** bei der versuchten Synthese von formalen 20-Elektronenkomplexen des Zirkoniums mit Cp^*ZrCl_2 unter reduktiven Bedingungen nach PENKHUES.

Während bei der Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 mit unterschiedlichen Fulvenen ($\text{R} = p\text{-Tolyl}$, $p\text{-F-phenyl}$, Phenyl) die formalen 20-Elektronenkomplexe nach Abbildung 2-12 isoliert werden konnten, wird die Bildung des Intermediates **43** auf den zu geringen Koordinationsöffnungswinkel des Cp^*ZrCl_2 im Vergleich zum Cp_2ZrCl_2 zurückgeführt, der bei der Cp-Verbindung mit 95° fast doppelt so groß ist wie bei der des pentamethylierten

Analogons mit 55°. ^[74] Aus allein geometrischen Gründen bleibt dem Fulven kein Platz mehr am Zentralmetall für eine Koordination. Lediglich das in der Reaktionslösung vorhandene THF dient zur koordinativen Absättigung der niedervalenten Verbindung. Neben den gewünschten Fulvenkomplexen scheint also die Bildung von Magnesium-THF-Addukten bevorzugt zu sein.

Dies bestätigt sich auch bei den von BOCKSTIEGEL durchgeführten Reaktionen (vgl. Abbildung 3-20). Wird $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{THF}$ mit zwei Äquivalenten Magnesium in Gegenwart von zwei Äquivalenten 6,6-Di-*para*-tolylfulven **4** in THF als Lösungsmittel reduziert, so wird nach Abtrennung des gebildeten Magnesiumchlorids durch Ausfällung mit 1,4-Dioxan (als $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{Dioxan}$ – Addukt) der gewünschte *bis*-Fulvenkomplex **24** isoliert. Die Bildung des offenbar als Nebenprodukt anfallenden heterobimetallischen Komplexes **44** erklärt BOCKSTIEGEL durch eine Protonierung des Fulvenliganden mittels Lösungsmittelreste. ^[50]

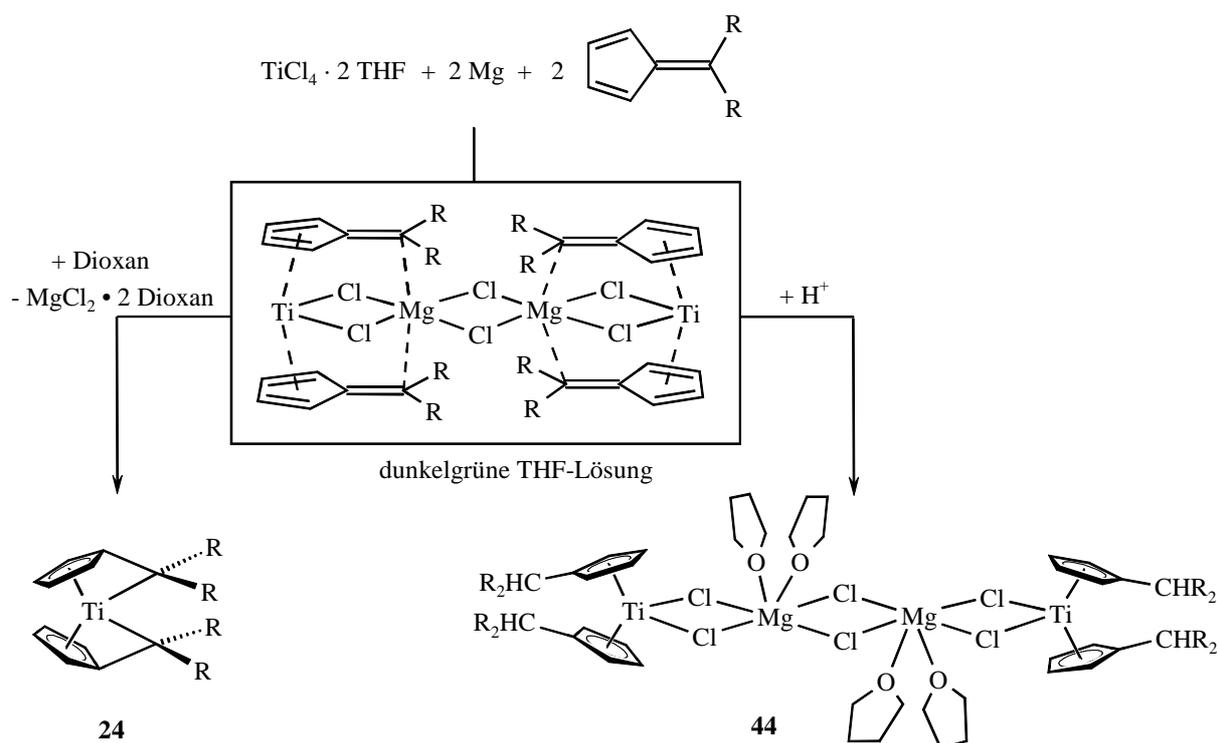


Abbildung 3-20 Diskutierter Mechanismus zur Bildung von *bis*-Fulvenkomplex **24** ($\text{R} = p\text{-Tol}$) und dem Magnesium-Abfangprodukt **44** über eine postulierte heterobimetallische Zwischenstufe.

Für das in der dunkelgrünen THF-Lösung vorliegende Intermediat wird von BOCKSTIEGEL die in Abbildung 3-20 hervorgehobene bimetallische Spezies angenommen, in welcher der

Fulvenligand aufgrund seiner dianionischen Struktur eine verbrückende Funktion zwischen beiden Metallen einnimmt.

SCHERER aus unserer Arbeitsgruppe machte umfangreiche Untersuchungen zu Benzofulvenkomplexen des Titans in unterschiedlichen Oxidationsstufen.

Die Umsetzung von Cp^*TiCl_3 mit Magnesium und 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulven **7** in THF führt auf direktem Wege, d. h. beim äquimolaren Einsatz der Edukte, nicht bei jeder Umsetzung zum gewünschten Fulventitan^{II}komplex **45** (vgl. auch Kapitel 2-3). SCHERER diskutiert in diesem Zusammenhang einen von TEUBEN bereits beschriebenen oxidativen Weg, bei welchem das Zentralmetall zunächst durch den Einsatz von 1.5 Äquivalenten Magnesium auf die Oxidationsstufe +I (**46**) überreduziert, und dann mittels Blei^{II}chlorid wieder um eine Stufe oxidiert wird zum gewünschten chloridhaltigen Fulventitan^{II}komplex **45**.^[75, 76, 77] (vgl. Abbildung 3-21)

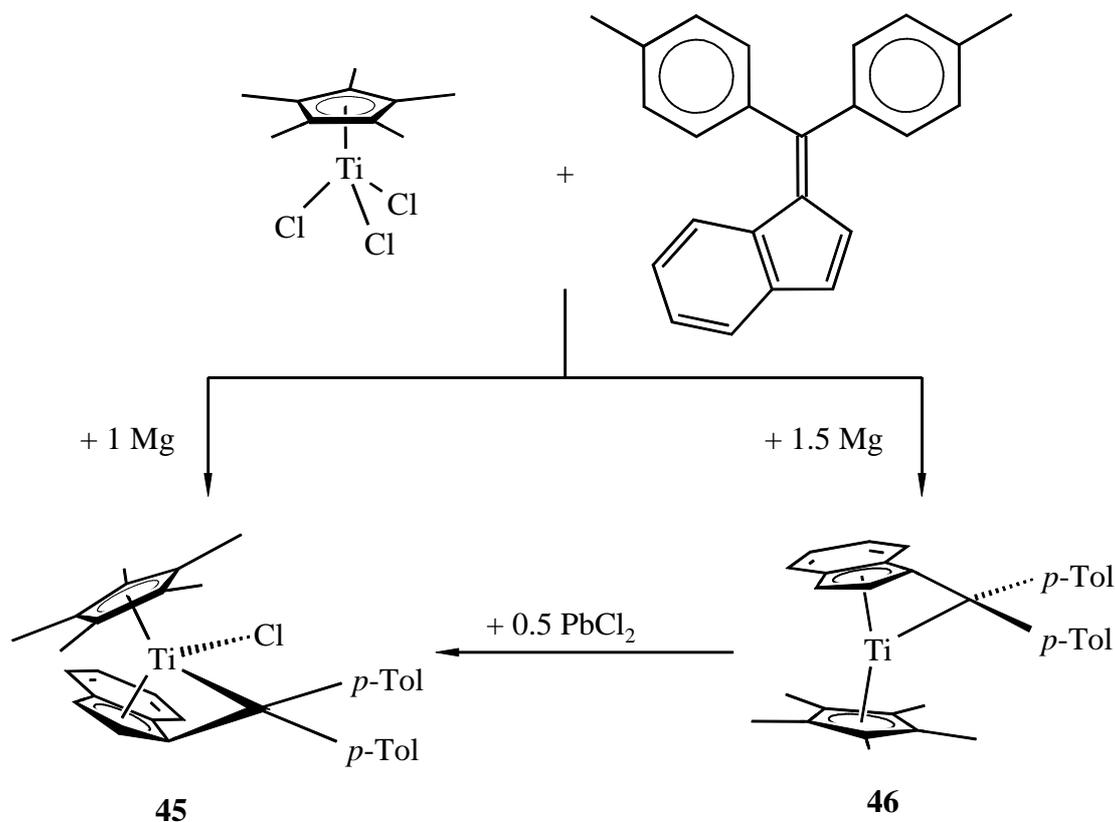


Abbildung 3-21 Reaktion von Cp^*TiCl_3 mit 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulven. Verschiedene Wege zur Synthese von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-8,8'-di-}i>para\text{-tolylbenzofulven})\text{titanchlorid } \mathbf{45}$.

Der bei der Umsetzung von 1.5 Äquivalenten Magnesium eigentlich analog der Verbindung **22** (Kapitel 2-3) erwartete μ -N₂-verbrückte Titan(I)-Stickstoffkomplex des Benzofulvens bildete sich nicht, stattdessen konnte der chloridfreie Fulventitan^Ikomplex **46** isoliert werden, was vermutlich auf den sterischen Einfluss des 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulvenliganden zurückzuführen ist.

3.4.2 Magnesium als Reduktionsmittel

Bei der in Abbildung 3-21 bereits gezeigten Reaktion von Cp*TiCl₃ und 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulven **7** mit Magnesium im äquimolaren Verhältnis in THF kann nach kurzer Reaktionszeit eine grünbraune Reaktionslösung beobachtet werden. Der gewünschte Fulventitan^{II}komplex **45** wird aus der Reaktionslösung nicht isoliert. Auch die auf Seite 34 bereits beschriebenen Aufarbeitungsschritte lieferten keinerlei Hinweise auf die Bildung des Benzofulventitan^{II}komplexes. Es konnte nur der freie Fulvenligand und nicht zuzuordnende Nebenprodukte gefunden werden. Auch in deuterierten Lösungsmitteln wird die Freisetzung des Fulvenliganden wie schon bei SCHERER diskutiert beobachtet, so dass sich der vermeintlich entstandene Fulventitan^{II}komplex (die Farbe der Lösung deutet darauf hin) einer genaueren Analytik entzieht. Offenbar ist der Fulvenligand nur schwach oder nicht an das Titan koordiniert.

Stattdessen konnten aus der verbliebenen *n*-Hexanlösung Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei handelt es sich um die hetero-bimetallische Titan-Magnesium-Verbindung **47**, deren Molekülstruktur im Kristall in Abbildung 3-22 gezeigt ist.

47 kristallisiert bei 0 °C in Form hellblauer Quader in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c, wobei sich in der Elementarzelle zwei Moleküle der Verbindung befinden.

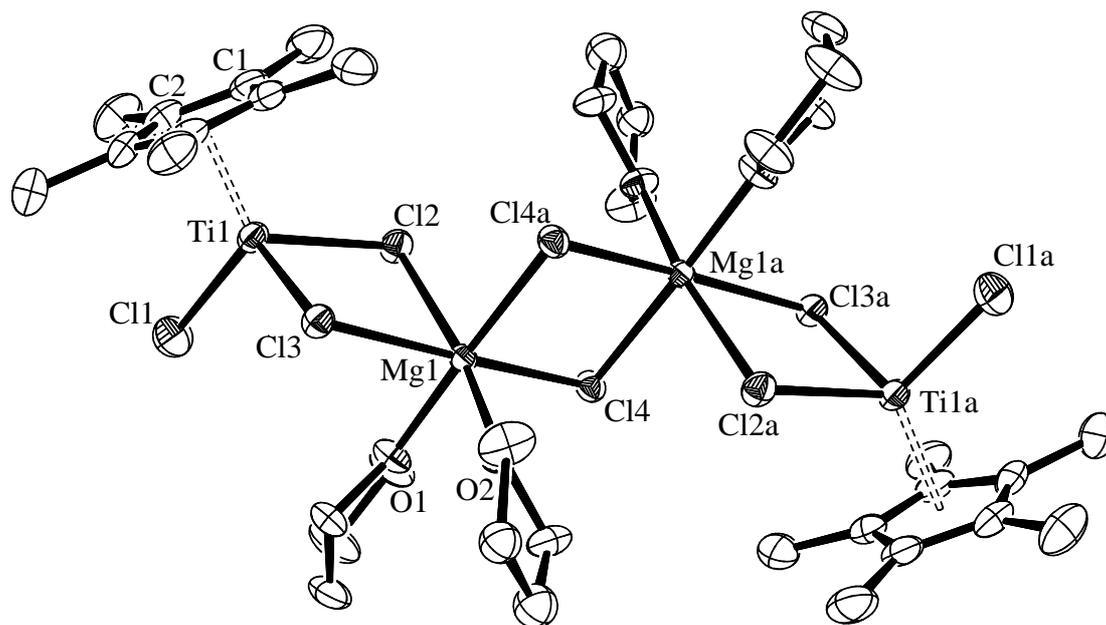


Abbildung 3-22 Molekülstruktur von **47** im Kristall (ohne H-Atome).¹³ Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-Ct1 2.007, Ti1-Cl1 2.2950(8), Ti1-Cl2 2.4016(7), Ti1-Cl3 2.4095(7), Mg1-Cl2 2.5482(9), Mg1-Cl3 2.5220(9), Mg1-O1 2.0589(17), Mg1-O2 2.0904(17), Ct1-Ti1-Cl1 119.2, Cl2-Ti1-Cl3 86.77(2), Cl2-Mg1-Cl3 81.35(3), O1-Mg1-O2 87.07(7) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5).

Beide Titanzentren in Abbildung 3-22 besitzen die formale Oxidationsstufe +III. Sie sind über jeweils zwei Chloridbrücken zu zwei zentralen Magnesiumatomen verbunden. Diese sind zusätzlich über zwei weitere Chloridbrücken miteinander verknüpft. An jedes Magnesium koordinieren zwei Lösungsmittelmoleküle (THF), so dass sich für das Magnesium die Koordinationszahl 6 ergibt. Es ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, während das Titan von einem verzerrten tetraedrischen Koordinationspolyeder umgeben ist.

Der Versuch einer Synthese des entsprechenden Benzofulventitan^{III}komplexes **48** mit CpTiCl₃ als Cyclopentadienyläquivalent liegt nahe, wenn die Ursache für die Bildung der heterobimetallischen Verbindung **47** in der sterischen Hinderung der Liganden am Zentralmetall gesucht wird. Bei der Durchführung der Synthese zeigte sich allerdings, dass bei der Zugabe von THF zu den unter Argon (zur Vermeidung der Entstehung des μ^2 -verbrückten Stickstoffkomplex, vgl. Abbildung 2-11) eingewogenen Edukte (CpTiCl₃, Mg, 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulven) die Farbe der Reaktionslösung rasch von Orange nach Braun

¹³ Ein THF-Ligand ist fehlgeordnet und wurde auf zwei Positionen isotrop mit dem Besetzungsfaktor 0.5 verfeinert. Die Struktur besitzt ein Symmetriezentrum zwischen beiden Magnesium-Atomen in der Mitte. Die zweite Hälfte der Struktur ist also symmetrieerzeugt und nur der Übersicht halber mit aufgezeichnet.

wechselt und sich bis zum vollständigen Verbrauch des Reduktionsmittels auch nicht mehr verändert, so dass der Ansatz aufgearbeitet wurde. Bei einer Umkristallisation aus *n*-Hexan fielen schwarze Kristalle an, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignete waren. **49** kristallisiert bei 0 °C in Form schwarzer Platten in der monoklinen Raumgruppe $I2_1/a$ ($Z = 8$). Das Ergebnis dieser Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 3-23 gezeigt.

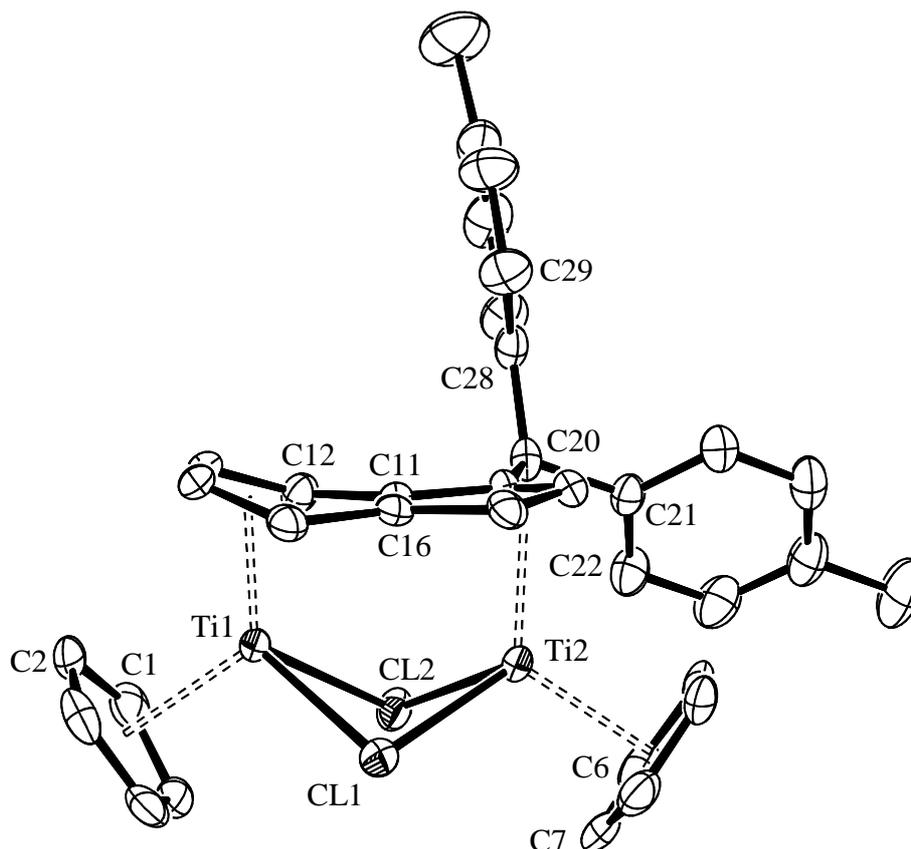


Abbildung 3-23 Molekülstruktur von **49** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-Ct1 2.053, Ti1-Ct2 2.054, Ti1-C11 2.5215(9), Ti1-Cl2 2.5580(9), Ti2-C11 2.4422(8), Ti2-Cl2 2.4358(10), C11-C12 1.435(4), C12-C13 1.423(4), C13-C14 1.385(5), C14-C15 1.408(4), C15-C16 1.456(4), C11-C16 1.418(4), C17-C18 1.413(4), C18-C19 1.396(4), C19-C20 1.517(4), C11-Ti1-Cl2 78.10(3), C11-Ti2-Cl2 82.00(3) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C6-10).

Abbildung 3-23 zeigt zwei Titan^{III}-zentren in einem vergleichsweise kurzen Abstand von 3.257 Å, die über jeweils zwei Chloridbrücken in einer zentralen $[\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ti}]$ -Einheit miteinander verbunden sind. Beide Titanzentren sind stark verzerrt tetraedrisch koordiniert und bilden mit den verbrückenden Chloratomen Winkel von 78.10(3)° (C11-Ti1-Cl2) und 82.00(3)° (C11-Ti2-Cl2). Der relativ kurze Titan-Titan-Abstand wird durch den verbrückenden Benzofulvenliganden verursacht, wobei eine direkte Titan-Titan-Wechselwirkung

ausgeschlossen werden kann. Wesentlich kürzere Titan-Titan-Abstände werden in ähnlichen Verbindungen in der Literatur diskutiert. SAMUEL berichtet von einem gemischtvalenten $\text{Ti}^{\text{II}}/\text{Ti}^{\text{III}}$ -Komplex, in welchem die Titanzentren μ -hydrido-verbrückt sind.^[78] Der Titan-Titan-Abstand beträgt dort 2.745 Å und ist deutlich kürzer als in Verbindung **49** und weiterhin auch deutlich kürzer als der Abstand zweier Titanatome im metallischen α -Titan (2.896 Å).^[79] Generell spricht SAMUEL bei einem kürzeren Titan-Titan-Abstand als 3 Å von einer direkten Titan-Titan-Wechselwirkung. Von Verbindungen mit Titan-Titan-Abständen bis zu 4 Å, abhängig von der verwendeten Ligandenumgebung wird berichtet. Eine derartige Metall-Metall-Wechselwirkung kann in Verbindung **49** somit ausgeschlossen werden.

In Verbindung **49** zeigen die Abstände der Titanatome zu den Kohlenstoffatomen des Benzofulvenliganden deutliche Unterschiede. Während die Abstände beider Titanatome zu den verbrückenden Kohlenstoffen C11 bzw. C16 auffallend groß sind (Ti1-C11 2.579 Å, Ti1-C16 2.616 Å, Ti2-C11 2.618 Å, Ti2-C16 2.595 Å), zeigen die Abstände der jeweiligen Titanatome zu den verbleibenden Kohlenstoffen beider Ringsysteme kleinere Werte (durchschnittlich 2.344 Å für C17-C19 und 2.321 Å C12-C15).

Die Seitenansicht in Abbildung 3-23 zeigt deutlich die Abwinkelung der beiden Kohlenstoffatome C13 und C14 aus der ansonsten planaren Ebene des Benzofulvenliganden, was auf eine $\pi\text{-}\eta^4\text{-}\pi\text{-}\eta^3$ -Koordination desselben hindeutet. Ein aromatischer Zustand wird im Sechsring nicht realisiert.

Die Bindung von C19 zum exocyclischen Kohlenstoffatom C20 ist deutlich verlängert und liegt mit 1.517(4) Å im Bereich typischer $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-C}_{\text{sp}3}$ -Bindungslängen (1.51 Å^[80]). Der Fulvenhenkel wurde offenbar von Lösungsmittelresten protoniert, was sich auch bei der Betrachtung der Bindungswinkel (C19-C20-C21 115.0(2)°, C19-20-28 111.8(3)°, C21-20-28 110.8(2)°) bestätigt, denn sie stimmen mit denen des idealen Tetraeders von 109.3° gut überein. Die Abweichungen erklären sich durch die sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten an C20.

Die Betrachtung der Bindungslängen innerhalb des komplexierten Benzofulvenliganden zeigt ein ungewöhnliches Verhalten. Während die bisherige Argumentation für eine $\pi\text{-}\eta^4$ -

Koordination des Fulvensechsrings spricht, zeigt die Betrachtung der C-C-Bindungslängen im komplexierten Fulven ein anderes Bild. Hier wird eine deutliche Verkürzung von C13-C14 (1.385(5) Å) im Vergleich zu den anderen C-C-Bindungen des Ringsystems gefunden. Lediglich C18-C19 liegt mit 1.396(4) Å in einem ähnlichen Bereich. Alle anderen C-C-Bindungslängen differieren nur wenig untereinander und liegen im Durchschnitt bei 1.427 Å. Möglicherweise sind aber auch andere Faktoren für die bemerkenswerten Bindungslängenabweichungen verantwortlich, denn auch die durch die Protonierung des exocyclischen Fulvenkohlenstoffes C20 um die C19-C20-Bindungsachse frei drehbaren *p*-Tolylreste können zu Instabilitäten, und damit zu einer Verzerrung der Komplexgeometrie führen. Weitere Aussagen zu Verbindung **49** sind aufgrund fehlender analytischer Daten nicht möglich.

Eine weitere heterobinukleare Titan-Magnesium-Verbindung konnte bei der Umsetzung von Cp*TiCl₃ mit Mg und 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulven **40** erhalten werden. Der in Abschnitt 3-3 beschriebene Fulventitan^{II}komplex **42** fällt zwar in ausgesprochen guten Ausbeuten an; ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wird allerdings nicht gefunden. In der *n*-Hexanlösung des Produkts finden sich nach mehrtägiger Lagerung bei 0 °C lediglich hellgrüne, sehr feine Nadeln, die dem Habitus her den Kristallen des freien Fulvens **40** entsprechen.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt aber, dass es sich bei diesen Nadeln um die am Fulvenhenkel protonierte Verbindung **50** handelt. Sie kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/n (Z = 4). Abbildung 3-24 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

Die Bindungen zu den exocyclischen Kohlenstoffatomen C6a und C31 liegen mit 1.54(3) Å bzw. 1.523(4) Å im Bereich typischer C_{sp2}-C_{sp3}-Einfachbindungen.^[80]

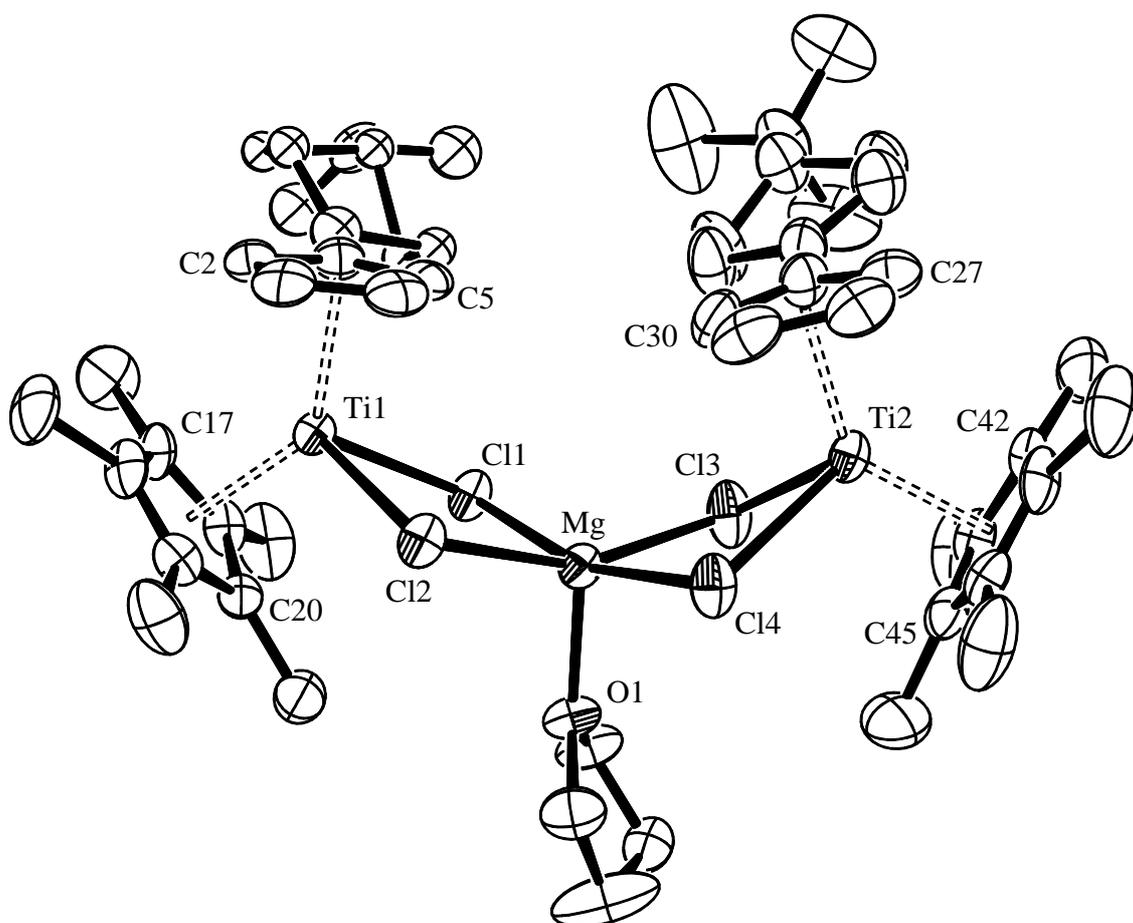


Abbildung 3-24 Molekülstruktur von **50** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Mg-O1 2.011(4), Ti1-Ct1 2.076, Ti1-Ct2 2.083, Ti2-Ct3 2.067, Ti2-Ct4 2.077, C1-C6a 1.54(3), C26-C31 1.523(4), Ti1-Cl1 2.5447(19), Ti1-Cl2 2.612(2), Ti2-Cl3 2.548(2), Ti2-Cl4 2.608(2), Ct1-Ti1-Ct2 134.3, Ct3-Ti2-Ct4 134.6, Cl1-Ti1-Cl2 77.90(6), Cl3-Ti2-Cl4 78.34(6) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C16-20, Ct3 = Schwerpunkt C26-C30, Ct4 = Schwerpunkt C41-C45).

Beide Titanzentren in Abbildung 3-24 besitzen die formale Oxidationsstufe +III. Sie sind durch jeweils zwei Chloridbrücken zu einem zentralen Magnesium verbunden. Das Magnesium hat somit aufgrund des zusätzlich koordinierenden THF-Moleküls die seltene Koordinationszahl Fünf. Der Cyclohexylring (C6-C14) des linken Fulvenliganden ist auf allen Positionen fehlgeordnet, so dass die Kohlenstoffatome isotrop mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert wurden.

Ansonsten weisen die Bindungslängen bzw. –winkel von **50** keine Besonderheiten auf, denn die Titan-Chlor-Abstände liegen mit durchschnittlich 2.596 Å im Bereich der Erwartungen,

genau wie die Magnesium-Sauerstoff-Bindung mit 2.011(4) Å. Überraschend ist, dass sich hier mit der heterobimetallischen Verbindung **50** ein weiterer Strukturtyp bildet, der bislang noch nicht beobachtet wurde. Der protonierte und damit nur noch mono-anionische Fulvenligand bildet formal mit einem halben Äquivalent MgCl_2 eine definierte heterobimetallische Spezies.

FAZIT

Mit den vorgestellten Verbindungen **44**, **47** und **50** konnten heterobimetallische Verbindungen isoliert und strukturell charakterisiert werden, die von vielfältigen Möglichkeiten der Interaktion der eingesetzten Reaktionskomponenten zeugen.

Abhängig vom eingesetzten Fulven stellen die erwarteten Fulventitan^{II}-komplexe nicht von vornherein das bevorzugte Reaktionsprodukt dar, wie vor allem die Versuche mit dem 8,8'-Di-*para*-tolylbenzofulven **7** zeigen. D. h. insbesondere das sterisch anspruchsvolle Fulven ist nur über Umwege an niedervalente Titan^{II}-fragmente zu koordinieren (vgl. Abbildung 3-20). Besonders das bei der Reaktion entstehende Magnesiumchlorid mit einem stark lewissauren Magnesiumatom tritt in Konkurrenz zum niedervalenten Titan. Zur weiteren Stabilisierung derartiger Zwischenstufen bieten sich zusätzlich die in der Reaktionslösung vorhandenen Chloridliganden bzw. Lösungsmittelmoleküle an.

Demzufolge sollten Mg/MgCl_2 -freie Systeme als Alternativen getestet werden. In den folgenden Abschnitten werden dazu die Ergebnisse von Untersuchungen mit Kaliumgraphit und Natriumamalgam vorgestellt.

3.4.3 Kaliumgraphit als Reduktionsmittel

Neuerdings trifft man in der Literatur häufig auf Kaliumgraphit als Reduktionsmittel für Übergangsmetallorganische Reaktionen.^[81] Dieses lässt sich problemlos durch Aufschmelzen von frisch geschnittenem Kalium und Graphitpulver bei 140 °C in einer Argon-Schutzgasatmosphäre synthetisieren. Das stöchiometrische Verhältnis von Kalium zu Graphit kann durch die Einwaage bestimmt werden. Da die Bindungen zwischen den Schichten im Graphit aufgrund ihres Abstands von 335 pm nur sehr schwach sind, lassen sich leicht Moleküle bzw. Atome zwischen diese Schichten einlagern. Das Kalium wird dabei statistisch zwischen die planaren Kohlenstoffschichten eingelagert.^[82]

Die Vorteile des Kaliumgraphits liegen auf der Hand: Zum Einen können die Reduktionen nun direkt in Kohlenwasserstoffen (*n*-Hexan, *n*-Pentan) ausgeführt werden, so dass THF als stabilisierender Ligand für vermeintliche Zwischenstufen ausfällt; und zum anderen entfällt die Lewisbase Magnesium zur Stabilisierung von Zwischenstufen.

Wird Kaliumgraphit als C_{6,5}K in der bereits literaturbekannten Komplexsynthese von **16** eingesetzt (vgl. Abbildung 3-25), so vermindert sich die Ausbeute drastisch im Vergleich zur Reduktion mit Magnesium, was auf die Bildung von Titangraphit zurückgeführt werden konnte. Dieses ist ausgesprochen stabil, so dass die Bildung des Fulventitankomplexes in Konkurrenz mit der Bildung des Titangraphits tritt, wobei der Fulvenkomplex aufgrund der hohen Bildungsenthalpie von Titangraphit deutlich benachteiligt ist.^[83]

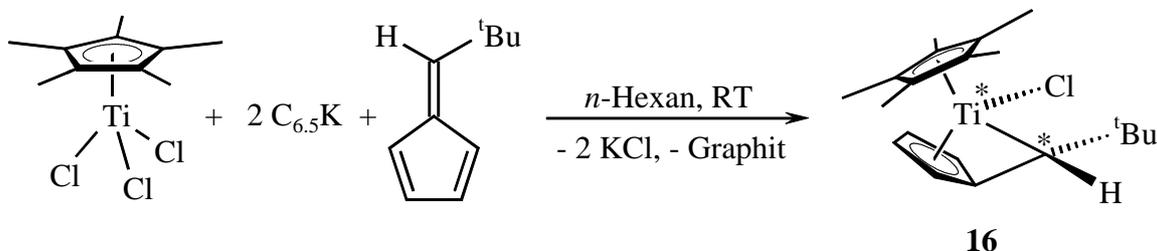


Abbildung 3-25 Synthese von η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -6-*tert*-butylfulven)titanchlorid **16** mit C_{6,5}K als Reduktionsmittel.

Weiterhin findet sich im Massenspektrum (EI, 70 eV) von **16** der Peak für ein C-C-Kopplungsprodukt entsprechend der *ansa*-Verbindung **51** (vgl. Abbildung 3-27 im folgenden Abschnitt) mit einer Intensität von 4 % bei $m/z = 704$.

FAZIT

Trotz aller Schwierigkeiten und Nebenreaktionen ist als klarer Vorteil der Synthese die Reaktionsführung in *n*-Hexan anzuführen, da auf diesem Weg die Bildung von THF-Addukten ausgeschlossen werden kann und auch die Wechselwirkung mit dem lewissauren Magnesiumchlorid unterbleibt. Leider vermindert sich die Ausbeute so drastisch, dass aus ökonomischer Sicht der Einsatz von Kaliumgraphit als nicht vorteilhaft bei der Synthese von Fulventitankomplexen erachtet werden muss. Zudem ergibt sich das Problem, dass sich das pulverförmige Graphit in den zum Abfiltrieren benutzten Frittenplatten festsetzt und diese verstopft.

3.4.4 Natriumamalgam

Eine in der Literatur beschriebene Alternative zum Mg/MgCl₂-System ist Natriumamalgam, welches in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen kommerziell erhältlich ist.^[84] Zur Fulvenkomplexsynthese wurde ein Amalgam mit sowohl 10 als auch 20 Gewichtsprozenten Natrium eingesetzt (welches davon eingesetzt wird, nimmt keinen Einfluss auf die Ausbeuten der untersuchten Reaktionen).

Werden die Reaktionspartner in THF nach der in Abbildung 3-26 gezeigten Stöchiometrie umgesetzt, so bildet sich unmittelbar kolloidales Natriumchlorid und elementares Quecksilber in der Reaktionslösung. Nach 12 h Reaktionszeit kann das Quecksilber/Natriumchloridgemisch über eine Fritte abgetrennt, und die verbleibende Lösung eingeeengt werden. Durch Aufnahme des Rückstands in *n*-Hexan zeigt sich an der klaren Lösung, dass das NaCl vollständig abgetrennt wurde. Dazu ist eine P4-Fritte und die Verwendung von Celite als Filtrierhilfe zwingend erforderlich.

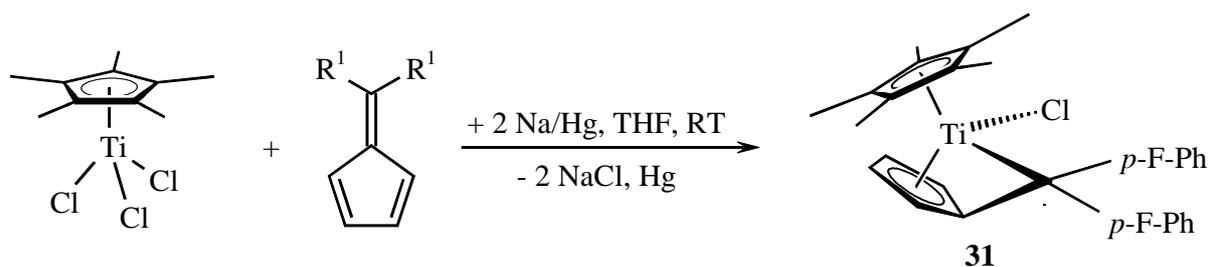


Abbildung 3-26 Synthese und Reaktionsbedingungen von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-di-}p\text{-fluorphenylfulven})\text{titanchlorid } \mathbf{31}$ mit Natriumamalgam als Reduktionsmittel ($R^1 = p\text{-F-Ph}$).

Für Fulvenkomplex **31** ergeben sich unter Verwendung von Natriumamalgam deutlich höhere Ausbeuten von 53 % als im Vergleich mit Magnesium, wo die Ausbeute nur bei 40 % lag.

Bei der analog durchgeführten Synthese von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-(3-}t\text{-butylcyclohexylfulven})\text{titanchlorid } \mathbf{42}$ (vgl. Abbildung 3-16) wird ein auf den ersten Blick überraschendes Ergebnis gefunden. Die Synthese von **42** verläuft zunächst glatt und liefert eine der Magnesiumroute vergleichbare Ausbeute (68 % mit Na/Hg im Vergleich zu 70 % mit Magnesium). Allerdings ergeben Kristallisationsversuche aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (*n*-Hexan, *n*-Pentan, Toluol) in verschiedenen Mischungsverhältnissen hellgelbe, feinkristalline Nadeln, die vom Habitus her dem als Edukt eingesetzten Fulven **40** entsprechen.

Eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Kristalle lieferte allerdings den Beleg für die *ansa*-Verbindung **51** (Abbildung 3-27, folgende Seite) als primäres Kristallisationsprodukt. Offenbar reagiert der Komplex unter Freisetzung des Cp*-Liganden und der Koordination eines weiteren Fulvens zum C-C-gekoppelten Produkt. Die Titan^{III}-Verbindung stabilisiert sich über die Ausbildung der gefundenen dimeren chloridverbrückten Titan^{III}-Spezies **51**. Die Fulvenkopplung ist, wie in Kapitel 2-1 beschrieben, eine bekannte Reaktion. Sie wird sogar oft verwendet, um gezielt derartige *ansa*-Metallocene zu synthetisieren.^[28, 29]

Offensichtlich ist der sterische Anspruch des 6,6-(3-*tert*-Butylcyclohexyl)fulvens **40** im Vergleich zu den *di*-Phenylsubstituierten Fulvenen **3**, **4**, bzw. **5** zu gering um typische C-C-Kupplungsreaktionen zu unterdrücken. In der NMR-Lösung ist die Titan^{III}-Verbindung aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften nicht nachweisbar. Es gelingt für sie

allerdings ein eindeutiger massenspektroskopischer Nachweis, denn das Massenspektrum (EI, 70 eV) von **42** zeigt im Bereich größerer Massen als der des Fulvenkomplexes mehrere Signale. U. a. wird ein Peak bei $m/z = 487$, was der halbierten molaren Massen des Molekülkations der *ansa*-Verbindung entspricht ($[M]^+_{51} = 975.0$ g/mol, $C_{60}H_{87}Cl_2Ti_2$) mit einer Intensität von 100 % gefunden.

51 kristallisiert aus *n*-Hexan in Form gelber Nadeln in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$). Abbildung 3-27 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

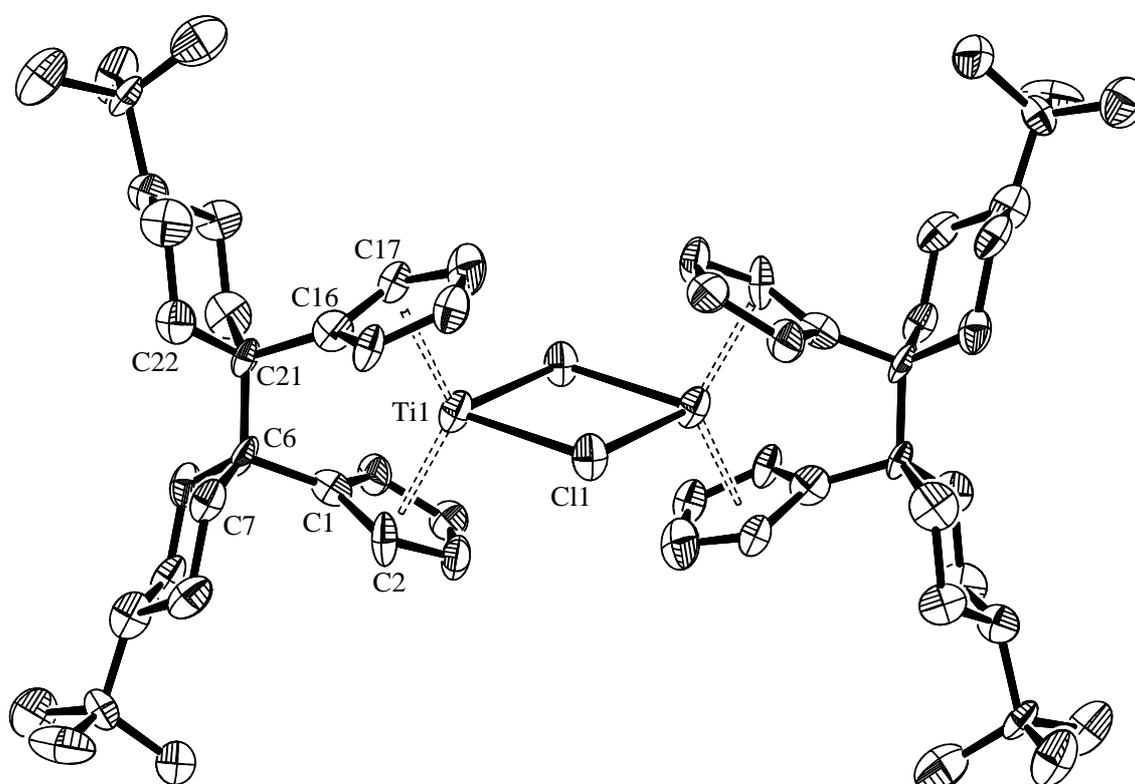


Abbildung 3-27 Molekülstruktur von **51** im Kristall (ohne H-Atome).¹⁴ Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Ti1–Ct1 2.058, Ti1–Ct2 2.047, Ti1–Cl1 2.533(3), Ti1–Cl1# 2.527(3), Ti1–Ti1# 3.812, C1–C6 1.545(9), C6–C7 1.548(12), C6–C21 1.550(9), C21–C22 1.557(11), Ct1–Ti1–Ct2 121.6, Cl1–Ti1–Cl1# 82.22(9). (Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C16–20).

Abbildung 3-27 zeigt zwei Titan^{III}zentren, die über zwei Chloridbrücken miteinander verbunden sind. Die Titanzentren sind stark verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der

¹⁴ Verbindung **51** besitzt ein Symmetriezentrum in der Mitte zwischen beiden Titanatomen; beide Molekülhälften sind nur der Übersicht halber mit aufgezeichnet, eine ist symmetrieezeugt. Die im Text mit einem „#“ gekennzeichneten Atome sind ebendiese symmetrieezeugten Zentren.

Ct1-Ti1-Ct2-Winkel bedingt durch die Verknüpfung der beiden Fulvenliganden mit 121.6° deutlich größer ist als der Cl1-Ti1-Cl1#-Winkel mit $82.22(9)^\circ$. Beide Titanzentren sind mit 3.812 \AA soweit voneinander entfernt, dass eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Die neu gebildete C-C-Bindung zwischen beiden Fulvenen (C6-C21) liegt mit $1.640(10) \text{ \AA}$ deutlich über der einer normalen $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ -Einfachbindung mit 1.53 \AA , was auf eine merkliche Wechselwirkung beider *tert*-Butylsubstituierten Sechsringe hindeutet. Dies ist auch erkennbar an der starken Abwinkelung der Cyclohexylringe voneinander weg.

Die Bildung der *ansa*-Verbindung kann formal durch eine Disproportionierungsreaktion nach Abbildung 3-28 erklärt werden. Vier Fulventitan^{II}-Komplexe disproportionieren zu zwei $Cp^*_2Ti^I-Cl$ -Fragmenten und zwei koordinativ ungesättigten $[Cp_2Ti^{III}Cl]$ -Fragmenten (Cp entspricht dem Fünfring des ehemaligen Fulvenliganden), die im Anschluss daran dimerisieren.

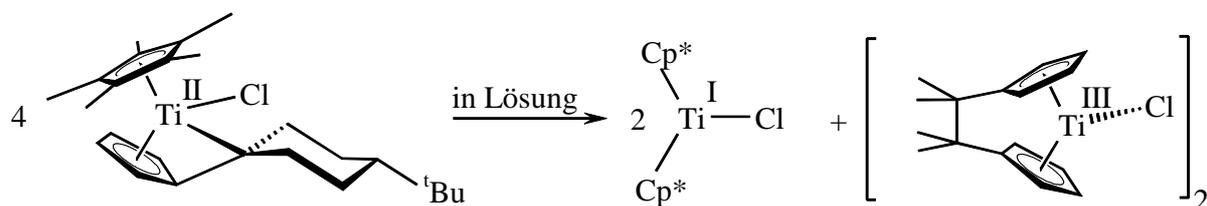


Abbildung 3-28 Formale Erklärung für die Bildung der *ansa*-Verbindung **51** durch Disproportionierung zweier Fulvenkomplexe. Das $Cp^*_2Ti^I-Cl$ wird zur formalen Deutung der Bildung von **51** herangezogen. Es kann nicht nachgewiesen werden.

FAZIT

Natriumamalgam erweist sich als gutes Reduktionsmittel, da es gute Ausbeuten bei der Synthese von Fulventitankomplexen (z.B. **31**) ermöglicht. Die Bildung der *ansa*-Verbindung **51** muss nicht in erster Konsequenz auf das Reduktionsmittel zurückgeführt werden.

3.4.5 Konsequenzen aus Abschnitt 3.4

Prinzipiell sind alle drei beschriebenen Methoden (Mg, Kaliumgraphit und Natriumamalgam) zur reduktiven Komplexierung für eine Synthese von Fulvenkomplexen nutzbar. Letztendlich finden sich für jedes untersuchte Reduktionsmittel Argumente für und wider seine Verwendung. Kaliumgraphit ($C_{6.5}K$) offenbart aber deutliche Nachteile, da mit der Bildung von Titangraphit ein zu stabiles Nebenprodukt möglich ist, welches die Ausbeute in der Komplexsynthese deutlich herabsetzt.

Natriumamalgam erweist sich als gutes Reduktionsmittel, da es Ausbeutesteigerungen bei der Synthese von Fulventitankomplexen ermöglicht. Die Bildung der *ansa*-Verbindung **51** muss nicht in erster Konsequenz auf das Reduktionsmittel zurückgeführt werden. Vielmehr ist der Fulvenligand selbst aufgrund seines Substitutionsmusters am exocyclischen Kohlenstoffatom dazu prädestiniert dieses Nebenprodukt zu ermöglichen.

Für die Synthese von **31** überzeugt Natriumamalgam, so dass hier eine besonders wirkungsvolle Alternative zum Magnesium gefunden wurde. Als nachteilig ist nur die mit seiner Verwendung verbundene kostenintensive Entsorgung der Reaktionsabfälle anzusehen.

Magnesium bleibt deswegen insbesondere aus ökonomischer Sicht eine gute Alternative, wobei die teilweise höheren Ausbeuten mit Natriumamalgam aufgrund der auch kosten- und zeitintensiven Synthese der Edukte (z. B. Cp^*TiCl_3) seinen Einsatz rechtfertigen.

Für die gezeigten 6,6-Pentamethylenfulventitankomplexe **39**, **40** und **41** wie auch der Indenyl- und Tetrahydroindenylkomplexe **34** und **36** bleibt das Magnesium allerdings das Reduktionsmittel der Wahl.

3.5 Reaktivität von Fulventitankomplexen - 1,2-Insertion von Ketonen in Titan-Kohlenstoffbindungen

3.5.1 Allgemeines

Wie in Kapitel 2.4 bereits angedeutet, verfügen Fulvenkomplexe der frühen Übergangsmetalle über eine charakteristische Reaktivität, die durch die nach der Komplexbildung an elektronenarme Übergangsmetallfragmente erfolgte Reaktivitätsumpolung bestimmt wird.

STROOT fand in diesem Zusammenhang, dass bei der Umsetzung des diastereomerenreinen vorliegenden Fulvenkomplexes **16** mit Ketonen wie Benzophenon ($R = \text{Ph}$, sterisch anspruchsvoll) oder Aceton ($R = \text{Me}$) die Bildung zweier Diastereomere, von denen jedes ein Enantiomerenpaar bildet, beobachtet werden kann. Beide Stereozentren sind in Abbildung 3-29 mit einem '*' markiert. Die Enantiomerenpaare liegen jeweils als Racemate vor.^[85]

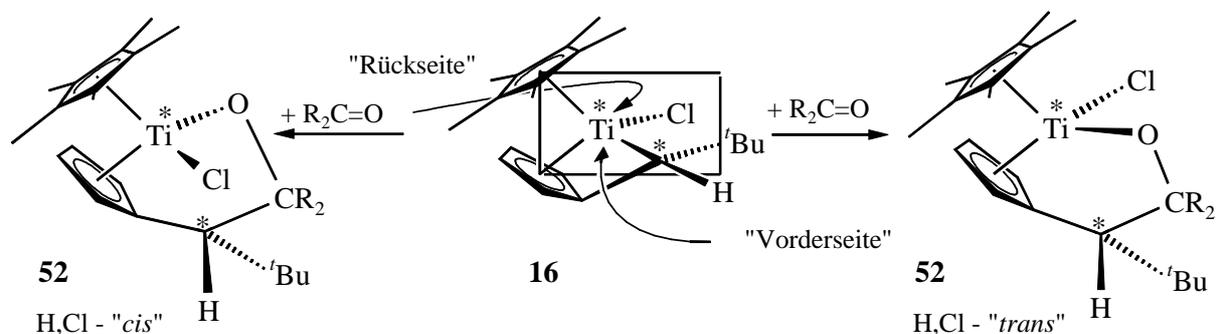


Abbildung 3-29 Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des „H,Cl-cis“- bzw. „H,Cl-trans“-Diastereomeren (**52-cis/trans**) bei der Insertion von Benzophenon ($R = \text{Ph}$). Sterisch begünstigte Vorderseite, elektronisch begünstigte Rückseite von Komplex **16**.

Die in Abbildung 3-28 vorgenommene Zuordnung „H,Cl-cis“ bzw. „H,Cl-trans“ für die beiden Diastereomere von Verbindung **52** erfolgt nach der bereits in Abbildung 2-18 eingeführten Nomenklatur.

Die Bildung der Diastereomeren konnte als Folge eines seitendifferenzierenden Angriffs der Carbonylverbindung auf das Titanzentrum gedeutet werden, wobei eine Steuerung der Diastereomerenverhältnisse durch die Variation der eingesetzten Carbonylverbindung erfolgen kann. Eine Umsetzung von **16** mit sterisch anspruchsvollem *R*-(+)-Campher liefert ausschließlich das „H,Cl-*cis*“-Diastereomer, wohingegen bei der Umsetzung mit Aceton das „H,Cl-*trans*“-Diastereomer gebildet wird. Bei der Insertion von Benzophenon mit „mittlerem“ sterischen Anspruch wird die Bildung beider Diastereomeren gefunden.

Interessanterweise kann das Diastereomerenverhältnis bei der Insertion von unterschiedlich disubstituierten Benzophenonen durch den in *para*-Stellung des Phenylrings befindlichen Substituenten, aufgrund der daraus resultierenden unterschiedlichen Polarität der zu insertierenden Carbonylfunktion, effektiv gesteuert werden. So wird bei der Insertion von 4,4'-Difluorbenzophenon (Substituent mit $-I$ -Effekt) bevorzugt das „H,Cl-*trans*“-Diastereomer, bei 4,4'-Dimethylaminobenzophenon (Substituent mit $+I$ -Effekt) das „H,Cl-*cis*“-Diastereomer gebildet. Allerdings wird nahezu immer die Umlagerung des *cis*-Diastereomeren in das *trans*-Produkt (und umgekehrt) in Lösung beobachtet, woraus eine Labilität der Ti-O-Bindung gefolgert wurde. Dies konnte auch durch umfangreiche kinetische Studien bestätigt werden, woraus auf einen assoziativen Umlagerungsmechanismus geschlossen wurde, in dem der Komplex selber bzw. eine andere zugesetzte Lewissäure (LS) die Umlagerung induziert (vgl. Abbildung 3-30).

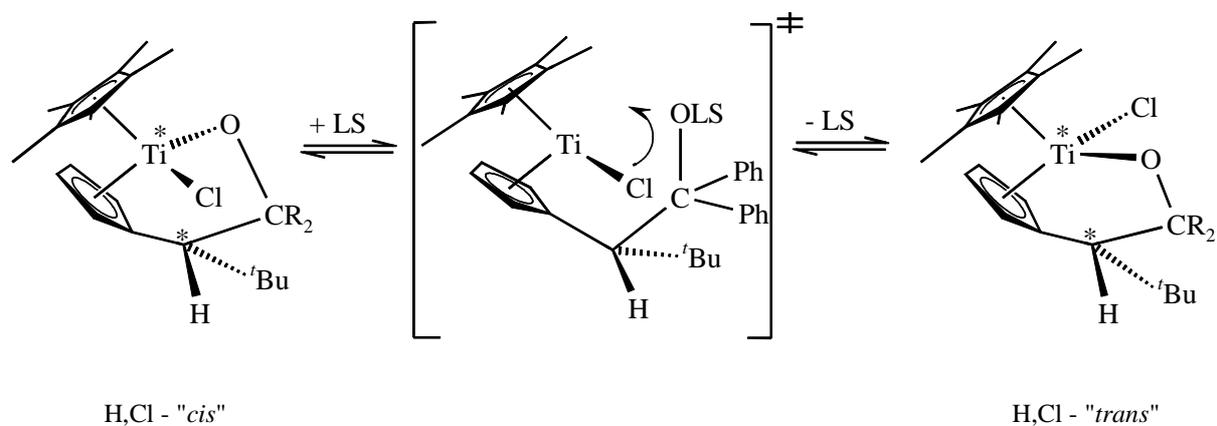


Abbildung 3-30 Diskutierter assoziativer Umlagerungsmechanismus bei der Insertion von Benzophenon vom H,Cl-„*cis*“- zum H,Cl-„*trans*“-Diastereomeren von **52** (LS = zugesetzte Lewissäure, vgl. Text).

BAHLMANN fand beim Zirkoniumfulvenkomplex **53** ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten gegenüber Ketonen. Während sich die metallacyclischen Insertionsprodukte **54** bei der Umsetzung mit Benzaldehyd (**54a**), Benzophenon (**54b**) und 4,4'-Dimethylbenzophenon (**54c**) bildeten, fand er bei der Umsetzung mit Aceton unabhängig von der Stöchiometrie die zweifache Insertion des Ketons (vgl. Abbildung 3-31). Ein Molekül insertiert dabei wie erwartet in die Zirkonium-CH₂-Bindung, das zweite Molekül Aceton geht aber eine unerwartete Reaktion mit einem Kohlenstoffatom des komplexierten Fulvens ein, wobei sich unter Verlust dessen η^5 -Koordination die *bis*-Insertionsverbindung **55** bildete.^[86]

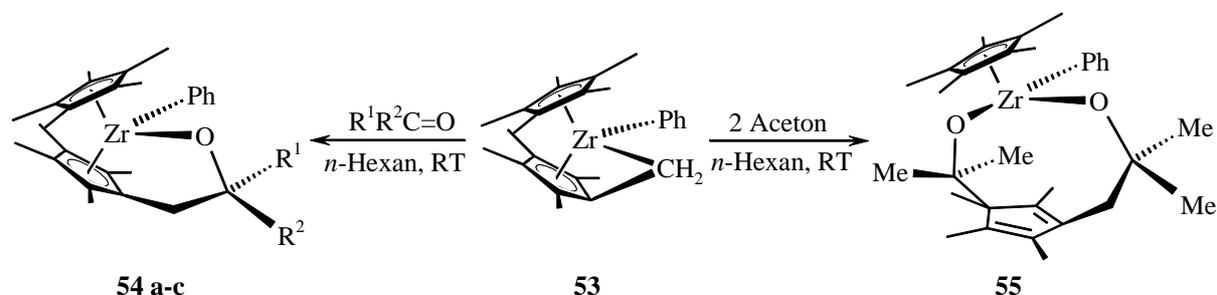


Abbildung 3-31 Reaktionen von Fulvenkomplex **53** mit Carbonylverbindungen zu **54 a-c** und **55**: R¹ = H, R² = Ph **54a**; R¹ = R² = Ph **54b**; R¹ = R² = *p*-Tolyl **54c**.

BAHLMANN untersuchte auch das Reaktionsverhalten von formalen 20-Elektronenkomplexen gegenüber Ketonen (vgl. Abbildung 3-32), wobei auch hier eine Abhängigkeit des Insertionsverhaltens von der Reaktivität des eingesetzten Ketons gefunden wurde.

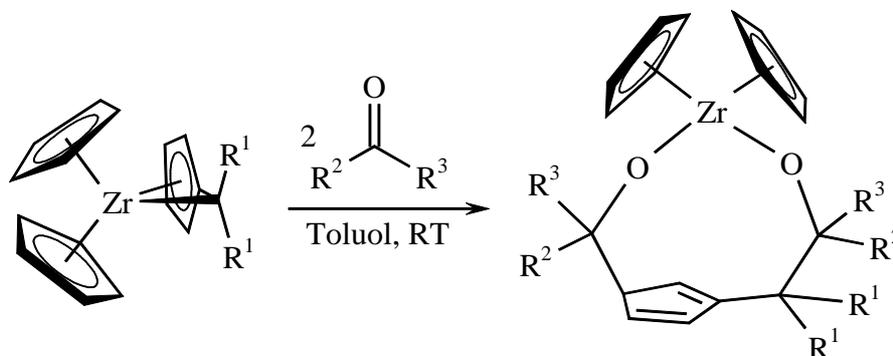


Abbildung 3-32 Ketoninsertionen beim Zirkoniumfulvenkomplex **56** (R¹ = *p*-Tol) unter Bildung der *bis*-Insertionsverbindungen **57a-c** (R² = H, R³ = Ph **57a**; R² = R³ = Ph **57b**; R² = R³ = *p*-Tolyl **57c**).

Während ein *mono*-Insertionsprodukt in keinem der untersuchten Reaktionen beobachtet wurde, bildete sich bei der Umsetzung mit Benzaldehyd bereits bei einem Molverhältnis von 1:1 die *bis*-Insertionsverbindung **57a**. Bei Umsetzungen mit Benzophenon und *p*-Tolyl-Benzophenon wurden diese erst bei einem Molverhältnis von 1:2 (**57b**, **57c**) erhalten. Bei Umsetzungen mit Benzoylchlorid, Trifluoracetophenon und Trichlortrifluoracetone wird die Freisetzung des Fulvens aus dem Komplex gefunden.

Im Folgenden wird eine Insertionsreaktion bei Fulvenkomplex **16** (mit unsymmetrisch substituiertem Fulvenliganden) und bei Fulvenkomplexen mit neuen, symmetrisch disubstituierten Fulvenliganden **39**, **42** (aus Kapitel 3-3) vorgestellt und die erhaltenen Produkte miteinander verglichen. Insbesondere sollen dabei neue Aspekte und Einflüsse hinsichtlich des Substitutionsmusters am Fulvenliganden bzw. am eingesetzten Keton untersucht werden.

3.5.2 Reaktion von Fulvenkomplex **16** mit Diisopropylketon (C_3H_7)₂O

Wird $Cp^*Ti(C_5H_4C(H)(^tBu)Cl$ **16** in *n*-Hexan gelöst und diese Lösung im Anschluss mit einem leichten Überschuss an Diisopropylketon versetzt, so tritt unmittelbar ein Farbwechsel von Grün nach Rot und anschließend zu Orange ein. Nach weiteren 14 h Reaktionszeit wird die Lösung vollständig eingengt und das Insertionsprodukt in guten Ausbeuten von 84 % erhalten (vgl. Abbildung 3-33).

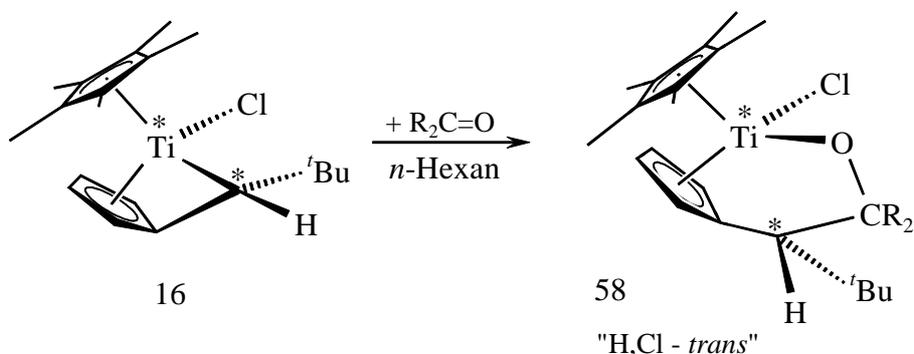


Abbildung 3-33 Diisopropylketoninsertion in Fulventitankomplex **16** unter Bildung der „H,Cl-*trans*“-Insertionsverbindung **58** ($R = CH(CH_3)_2$). Bereits bekannt sind die Metallacyklen mit $R = Me$ (**59**), Ph (**60**).

Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan wird **58** bei -10 °C in Form gelber, quaderförmiger Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$) erhalten. Abbildung 3-34 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

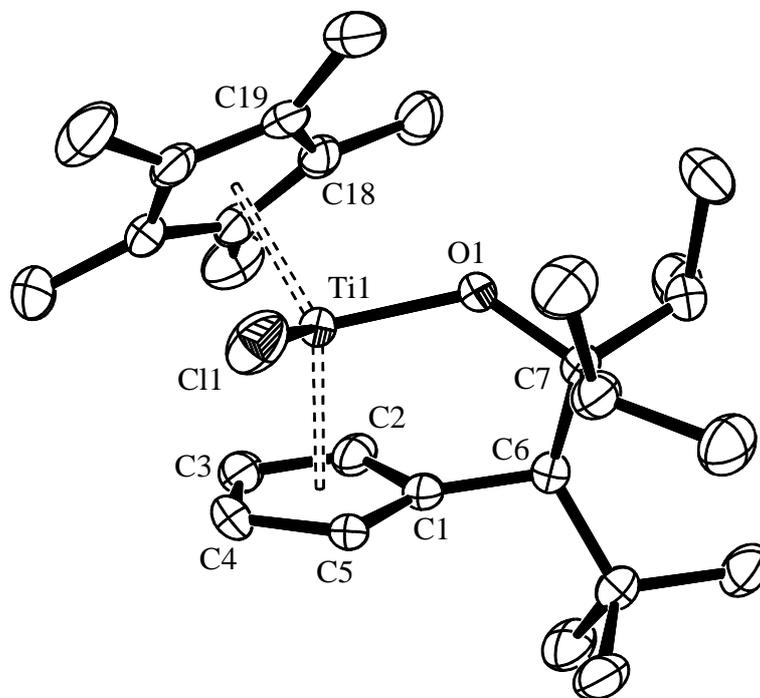


Abbildung 3-34 Molekülstruktur von **58** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: C1-C2 1.426(5), C2-C3 1.411(5), C3-C4 1.385(6), C4-C5 1.419(5), C1-C5 1.390(5), C1-C6 1.502(4), C6-C7 1.598(5), C7-O1 1.445(4), Ti1-O1 1.875(2), Ti1-Cl1 2.3664(1), Ti1-Ct1 2.110, Ti1-Ct2 2.047, Ct1-Ti1-Ct2 132.9, Cl1-Ti1-O1 100.93(7), Ti1-O1-C7 132.02(19), O1-C7-C6 103.1(2), C1-C6-C7 107.6(3) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C14-19).

In der hier gezeigten Molekülstruktur im Kristall liegt somit, wenn wir die in Abbildung 2-19 eingeführte Nomenklatur für derartige Komplexe zugrunde legen, das „H,Cl-*trans*“-Diastereomer der Verbindung vor. Dies steht im Einklang mit den von STROOT erhaltenen Ergebnissen, der auch bei sterisch weniger anspruchsvollen Ketonen wie Aceton oder Paraformaldehyd eine Insertion zum „H,Cl-*trans*“-Produkt beobachtete. Allerdings fand er in beiden Fällen die Umlagerung zum „H,Cl-*cis*“-Diastereomeren in Lösung. Dies wird bei der hier durchgeführten Reaktion mit Diisopropylketon nicht beobachtet. Vielmehr besteht in Lösung (C_6D_6) ein konstantes Verhältnis zwischen beiden Diastereomeren (**58a/b**), welches sich auch nach mehrwöchiger Standzeit im abgeschmolzenen NMR-Rohr nicht verändert. Aufgrund der teilweise starken Abweichung der Signallagen können beide Diastereomeren zweifelsfrei 1H - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Signallagen von Verbindung **58** zu Verbindung **59** und **60** wird von einem analogen Insertionsverhalten ausgegangen, so dass die Zuordnung der NMR-Signale analog zu den Ergebnissen in der Literatur vorgenommen wird.^[87] Verbindung **58a** ist demzufolge das im Überschuss (Verhältnis **58a:58b** = 75:25) gebildete „H,Cl-*trans*“-Diastereomer. Tabelle 3-7 zeigt einen Vergleich charakteristischer chemischer Verschiebungen von Verbindung **58a/b** im Vergleich zu **59a/b** und **60a/b**.

Tabelle 3-7 Ausgewählte chemische Verschiebungen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum¹ in ppm der Verbindungen **58a/b** im Vergleich zu **59a/b** bzw. **60a/b**.² (Messtemperatur: 300 K)

NR	Cp*	H6	H2	H3	H4	H5	C6	C7	C5
59a	1.81	2.35	4.97	5.34	5.54	6.72	63.6	105.4	119.0
59b	1.81	3.12	5.18	5.67	4.94	6.85	62.7	103.7	120.5
60a	1.57	4.03	5.21	5.24	6.01	6.78	58.0	112.8	121.2
60b	1.81	4.56	4.87	5.71	5.86	6.89	59.3	109.8	135.8
58a	1.82	3.00	4.85	5.42	5.50	6.67	58.3	119.8	119.8
58b	1.85	3.72	4.92	5.49	5.72	6.89	59.5	119.8	138.1

¹ **59a/b**, **60a/b** in C₆D₆, 500 MHz, **58a/b** in C₆D₆, 300 MHz, ² Die Nummerierung erfolgt allgemein in der in Abbildung 3-34 gezeigten Art und Weise.

Für alle Metallacyklen charakteristisch sind dabei jeweils die chemischen Verschiebungen der Protonen bzw. Kohlenstoffe am Fulvenfünfring sowie die des exocyclischen Protons bzw. Kohlenstoffs (H6 bzw. C6) des Fulvens. Tabelle 3-7 zeigt diesbezüglich, dass sich die Signallagen beider Diastereomeren **59a/b** nur unwesentlich unterscheiden. Im ¹H-NMR-Spektrum beträgt die Differenz zwischen **59a** und **59b** (für die chemischen Verschiebungen der Protonen H2 bis H6) im Durchschnitt 0.40 ppm, während für dieselben Protonen bei Verbindung **58a/b** eine mittlere Differenz von lediglich 0.26 ppm erhalten wird. Im ¹³C-NMR-Spektrum ergeben sich deutlichere Unterschiede.

Während die in Tabelle 3-7 gezeigten Signallagen bei Verbindung **59a** im Vergleich zu **59b** nur unwesentlich (um durchschnittlich 0.97 ppm) differieren, unterscheiden sie sich für **58a/b** etwas deutlicher. Für C5 wird mit 18.3 ppm die auffälligste Abweichung von allen gefunden. Die Differenz der Signallagen der Kohlenstoffatome in **58a/b** beträgt im Durchschnitt nur 2.0 ppm.

In Tabelle 3-8 werden ausgewählte Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse von **58** sowie zum Vergleich die analogen Daten der literaturbekannten Komplexe **59** und **60** gegenübergestellt und im Anschluss miteinander verglichen.

Tabelle 3-8 Vergleich von Bindungslängen¹ [Å] und –winkeln² [°] von **58** im Vergleich zu **59** und **60**.

	Ti-O	Ti-Ct1	Ti-Ct2	C6-C7	Ti-Cl	α	β	γ
58	1.888(2)	2.064	2.108	1.515(5)	2.366(11)	132.4	104.9	127.7
59	1.854(1)	2.059	2.094	1.507(3)	2.388(1)	133.2	107.2	132.0
60	1.881(2)	2.050	2.111	1.515(3)	2.398(1)	132.9	107.8	137.1

¹ Die Nummerierung erfolgt einheitlich nach der in Abbildung 3-33 vorgenommenen Art und Weise;

² α : (Ct1-Ti-Ct2), β : (C1-C6-C7), γ : Ti-O-C7).

Es ist gut erkennbar, dass sich die Strukturdaten von **58** in die der bekannten Strukturen mit ähnlichem Substitutionsmuster einreihen und nur wenig Auffälligkeiten aufweisen. Die mit 1.888(2) Å deutlich verkürzte Titan-Sauerstoff-Bindung deutet in allen drei Metallacyclen auf einen möglichen Ti-O-Doppelbindungsanteil durch $O(p_{\pi}) \rightarrow Ti(d_{\pi})$ -Wechselwirkungen hin. Diese sind offenbar aufgrund der erhöhten Ringgröße möglich. In viergliedrigen Metallacyclen werden deutlich größere Ti-O-Bindungsabstände gefunden, da dort diese Überlappung der Orbitale nicht möglich ist.^[88-90]

Lediglich die Winkel β und γ im Metallacyclus fallen in **58** deutlich kleiner aus. Bemerkenswert ist, dass die Bindungslängen und -winkel von **58** sich eher an **60** annähern als an **59**, dem Aceton-Insertionsprodukt, wo doch vom sterischen Anspruch beider Substituenten am Keton eigentlich ein umgekehrtes Ergebnis zu erwarten gewesen wäre. Der Ti-O-Abstand hingegen deutet mit 1.888(2) Å wieder auf eine größere Ähnlichkeit zu **60** hin.

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) von **58** zeigt den Molekül-Ionenpeak mit einer relativen Intensität von 12 %, wobei eine Fragmentierung über die Abspaltung des Ketons ($m/z = 316$ $[M-C_7H_{14}O]^+$) mit einer Intensität von 20 % gefunden wird. Neben den auch sonst üblichen

Fragment-Ionen wird das Kation des Fulvenliganden ($m/z = 135$ $[\text{M-Cp}^*\text{TiCl}]^+$) nicht gefunden, was im Einklang mit den Ergebnissen aus der Literatur steht.^[91]

Da am Ende des Abschnitts noch einmal die erhaltenen Strukturdaten mit allen neu synthetisierten Insertionsprodukten untereinander und mit Werten aus der Literatur verglichen werden, sei für die weitere Diskussion von Verbindung **58** auf Seite 76 am Ende dieses Kapitels verwiesen.

3.5.3 Umsetzungen von Fulvenkomplex **39** mit Aceton

Auch die in Abschnitt 3-3 vorgestellte Verbindung **39** zeigt eine hohe Reaktivität gegenüber Aceton (vgl. Abbildung 3-35). Wird der in *n*-Hexan gelöste Fulvenkomplexes mit einem Überschuss an Aceton versetzt, so wechselt die Farbe unmittelbar von Grün nach Orange und verbleibt bei diesem Farbton. Daher wird eingengt und das Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert.

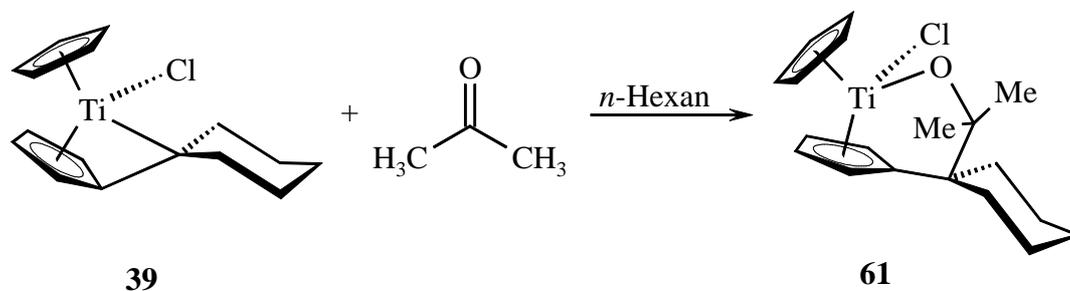


Abbildung 3-35 Bildung des metallacyclischen Insertionsproduktes **61** unter Insertion von Aceton.

61 fällt bei -70 °C in Form hellgelber, nahezu farbloser für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter quaderförmiger Kristalle an und kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$). Abbildung 3-36 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

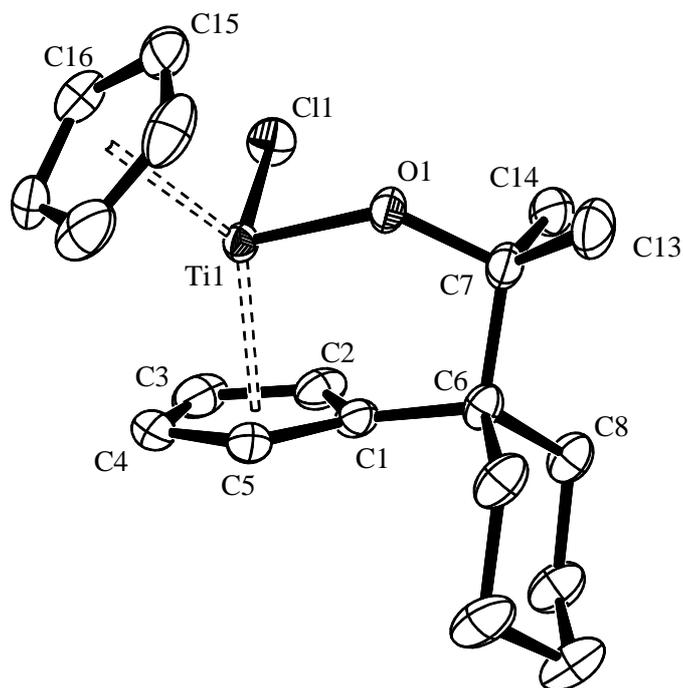


Abbildung 3-36 Molekülstruktur von **61** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-Ct1 2.055, Ti1-Ct2 2.091, Ti1-O1 1.8546(14), Ti-Cl1 2.4217(7), C1-C6 1.518(3), C1-C2 1.444(2), C2-C3 1.406(3), C3-C4 1.388(4), C4-C5 1.426(3), C5-C1 1.428(3), C6-C7 1.597(3), C7-O1 1.444(2), C1-C6-C7 105.75(15), C6-C7-O1 107.80(15), Ti1-O1-C7 130.74(12), Ct1-Ti1-Ct2 132.8. (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C15-19)

Für C6 ergibt sich eine nahezu ideale Tetraederumgebung, wenn von geometrischen Zwängen durch die Einbindung in den Cyclohexylring abgesehen wird. Die Winkel C1-C6-C7, C1-C6-C8, C1-C6-C12 bzw. C8-C6-C12 liegen mit gerundeten 106°, 111°, 106° bzw. 107° im Bereich des idealen Tetraeders mit 109°.

Da die erhaltenen Strukturdaten ansonsten sehr gut mit den bereits bekannten und denen der Verbindung **58** übereinstimmen, wird auch sie am Ende dieses Abschnitts gemeinsam mit den anderen Insertionsprodukten diskutiert.

3.5.4 Umsetzung von Fulvenkomplex **36** mit Aceton

Sowohl von Indenyl- als auch von Tetrahydroindenylfulventitankomplex **34** bzw. **36** konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden (vgl. Kapitel 3.2). Um so bedeutsamer waren Strukturen der korrespondierenden metallacyclischen Ketoninsertionsprodukte.

Der Fulvenkomplex **36** zeigt gegenüber Aceton eine vergleichbare Reaktivität wie die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Fulvenkomplexe **16** bzw. **39** (vgl. Abbildung 3-37), so dass auch hier nach Zugabe eines Überschusses Aceton (p. a.) zu einer Lösung des Komplexes in *n*-Hexan ein oranger, nahezu gelber Feststoff erhalten werden konnte.

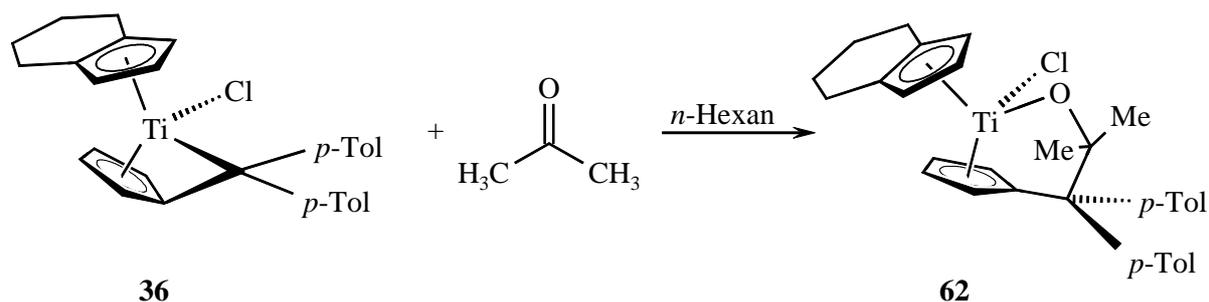


Abbildung 3-37 Bildung des metallacyclischen Insertionsproduktes **62**.

Eine Umkristallisation aus *n*-Hexan liefert hellgelbe, quaderförmige Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **62** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$). Abbildung 3-38 (folgende Seite) zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) wird der Molekülionen-Peak von **62** mit einer Intensität von 19 % ($m/z = 518$) gefunden. Die Fragmentierung verläuft hier nicht über die ansonsten typische Abspaltung des insertierten Ketons, sondern über die primär ablaufende Freisetzung des Fulvenliganden ($m/z = 260 [M-C_{20}H_{18}]^+$) mit einer Intensität von 100 %. Erst im Anschluss daran wird das Keton freigesetzt, deutlich zu erkennen an den Massendifferenzen $m/z = 15$ für die Methylgruppen ($m/z = 245, 230$) des Acetons. Ein Signal für den Fulven-, wie auch für den Tetrahydroindenylliganden wird nicht gefunden, dafür allerdings die

Fragment-Ionen des Tetrahydroindenylliganden, die offenbar durch die Freisetzung von CH₂-Gruppen (Massendifferenz 14) aus dem Liganden ($m/z = 105, 91$) entstehen.

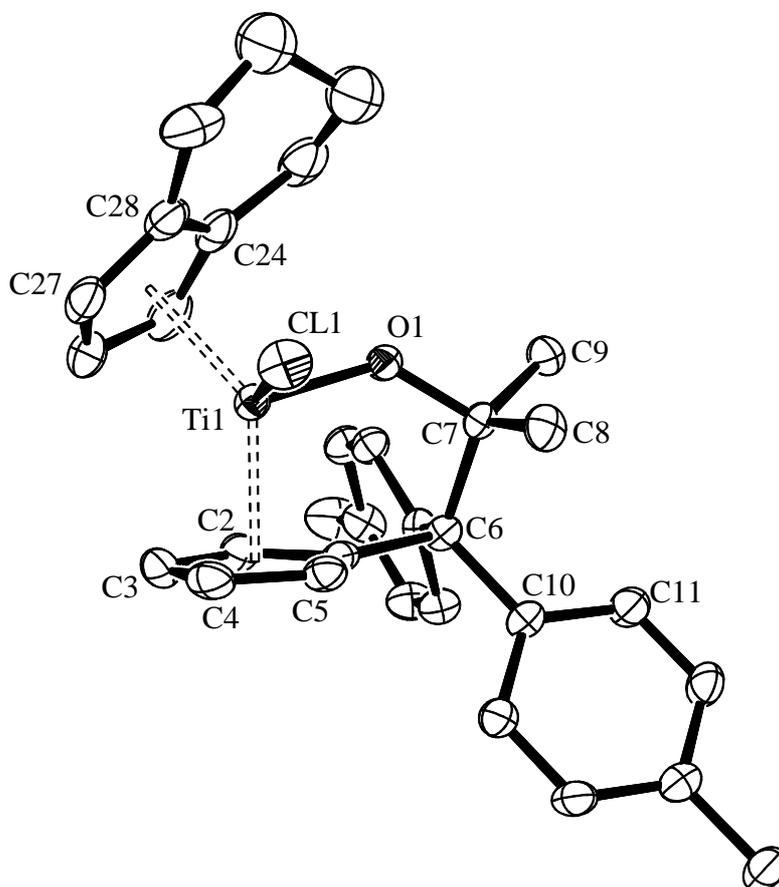


Abbildung 3-38 Molekülstruktur von **62** im Kristall (ohne H-Atome)¹⁵. Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Ti1-Ct1 2.106, Ti1-Ct2 2.055, Ti1-Cl1 2.3833(9), C1-C2 1.411(4), C2-C3 1.403(5), C3-C4 1.388(5), C4-C5 1.404(5), C5-C1 1.411(4), C1-C6 1.518(4), C6-C7 1.611(4), O1-C7 1.430(3), Ti1-O1 1.851(2), Ct1-Ti1-Ct2 133.1, Ti1-O1-C7 131.7, O1-C7-C6 105.8, C1-C6-C7 104.2, C10-C6-C17 109.8 (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C24-28).

In Abbildung 3-38 ist das sterisch überfrachtete, verzerrt tetraedrisch koordinierte Zentralmetall gut zu erkennen. Die Strukturdaten liegen jedoch im Bereich der anderen Ketoninsertionsprodukte, so dass die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse am Ende des Abschnitts diskutiert und mit den Werten der Literatur verglichen werden. Es sei lediglich angemerkt, dass der Tetrahydroindenylligand einer sterischen Wechselwirkung mit dem Fulvenfünfring ausweicht und der hydrierte Sechsring quasi oberhalb des metallacyclischen Henkels zu finden ist. Dies ist vermutlich auch der Grund dafür, warum der

¹⁵ Die Kohlenstoffe C30 und C31 des hydrierten Indenylrings sind fehlgeordnet und isotrop mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert.

Tetrahydroindenylligand keinen großen Einfluss auf die Strukturdaten von Komplex **62** hat (vgl. Abschnitt 3.5.6).

3.5.5 Umsetzung von Fulvenkomplex **42** mit *p*-Tolylacetophenon

Bislang wurden nur Fulvenkomplexe mit unsymmetrisch oder symmetrisch substituiertem Fulvenliganden mit symmetrisch substituierten Ketonen (mit Ausnahme des *bis*-Fulvenkomplexes **24**) umgesetzt. Kaum untersucht sind Reaktionen von Fulvenkomplexen mit symmetrisch substituiertem Fulvenliganden mit unsymmetrisch substituierten Ketonen. Als ideales Substrat bot sich der in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Fulvenkomplex **42** an.

Abbildung 3-39 zeigt die Umsetzung von Fulvenkomplex **42** mit dem unsymmetrisch substituierten und somit prochiralem *p*-Tolylacetophenon. Die Reaktion verläuft in guten Ausbeuten in *n*-Hexan bei Raumtemperatur unter Bildung eines dunkelgelben, amorphen Feststoffs.

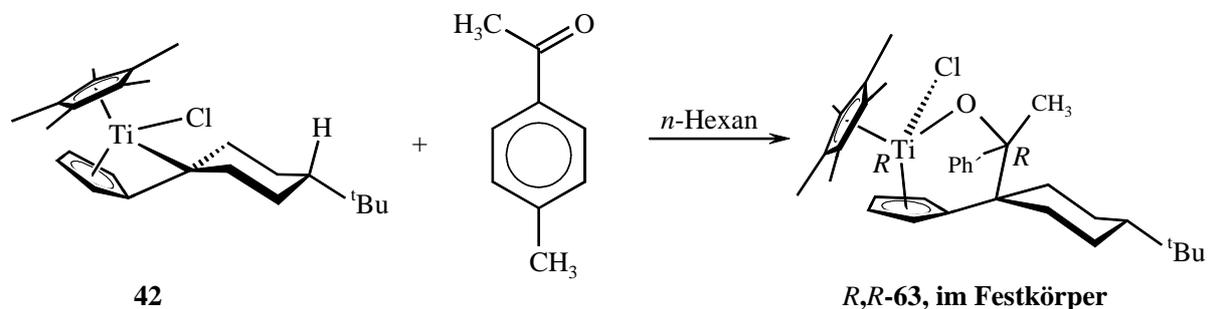


Abbildung 3-39 Diastereoselektive Insertion von prochiralem *p*-Tolylacetophenon. Nur das (*R,R*)-Diastereomerenpaar der Insertionsverbindung **63**¹⁶ ist abgebildet. ($\text{Ph}' = p\text{-Tolyl}$)

Aus der Orientierung des Insertionssubstrats bei der Reaktion ergeben sich aus stereochemischer Sicht unterschiedliche Produkte. Im σ - π -Chelatkomplex können der Chlorligand am Zentralmetall und die Methylgruppe am Kohlenstoff der insertierten Carbonylgruppe entweder auf unterschiedlichen Seiten einer gedachten Ebene durch das

¹⁶ Für die Zuordnung der Stereochemie wurden die üblichen Sequenzregeln nach Cahn-Ingold-Prelog (CIP-Regeln) verwendet (s. Lehrbücher der Organischen Chemie^[70, 80]). Es werden zwei Diastereomerenpaare gebildet, welche zueinander enantiomer sind. Im Festkörper wird das (*R,R*)/(*S,S*)-Diastereomerenpaar gefunden. In diesem sind der Chlorligand und die Methylgruppe des insertierten Ketons *cis*-ständig bzgl. der gedachten Ebene durch das Metallzentrum und dem Fulvenhenkelkohlenstoff C6.

Metallzentrum und dem Fulvenhenkelkohlenstoff C6, oder alternativ auf gleichen Seiten dieser Ebene stehen (vgl. Abschnitt 2-4). Es ergeben sich zwei mögliche Diastereomenpaare welche zueinander enantiomer sind. Im Festkörper wird das (*R,R*)/(*S,S*)-Diastereomerenpaar gefunden. In diesem sind der Chlorligand und die Methylgruppe des insertierten Ketons *cis*-ständig bezogen auf die oben definierte Ebene.

Auch in Lösung zeigt sich, dass primär nur ein Diastereomerenpaar gebildet wird, wie ¹H-NMR-Messungen in C₆D₆ bzw. Toluol-d⁸ bestätigen. Für die chemischen Verschiebungen der 15 Protonen am Cp*-Ring bzw. der neun Protonen an der *tert*-Butylgruppe am Cyclohexylring wird jeweils nur ein einziges Signal gefunden, wobei auf die exakte Zuordnung der Signale der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen des Cyclohexylrings aufgrund der Häufung der Signale in einem sehr engen Bereich von 0.7 bis 2.2 ppm verzichtet wurde. Allerdings kann nach mehreren Stunden Standzeit der Lösung im abgeschmolzenen NMR-Rohr die Bildung einer isomeren Verbindung beobachtet werden, da nun ein zweiter Signalsatz für die Fünfringprotonen eines komplexierten Fulvens gefunden wird. Weiterhin kommen Signale für die chemischen Verschiebungen weiterer Methylenprotonen eines Cyclohexylrings sowie eines weiteren Cp*-Liganden hinzu.

In Tabelle 3-9 des folgenden Abschnitts sind die NMR-spektroskopisch erhaltenen Daten beider Verbindungen gegenübergestellt und mit denen von Verbindung **58a/b** und **60a/b** verglichen.

Nach mehrtägiger Standzeit der Insertionsverbindung in deuteriertem Lösungsmittel (C₆D₆ wie Toluol-d⁸) zeigen sich deutliche Anzeichen von Zersetzungsprodukten, wobei die gefundenen Signallagen auf eine Freisetzung des insertierten Ketons hindeuten.

Die Signale der einzelnen Fragmente lassen sich allerdings aufgrund der Signalhäufung nicht zweifelsfrei zuordnen, so dass von einer vollständigen Zersetzung des Komplexes ausgegangen wird.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten von **63** aus einem *n*-Hexan/Toluol-Gemisch bei Raumtemperatur erhalten werden. **63** kristallisiert in Form gelber, prismenförmiger Kristalle in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c, wobei sich in der Elementarzelle 4 Moleküle der Verbindung befinden. Abbildung 3-40 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

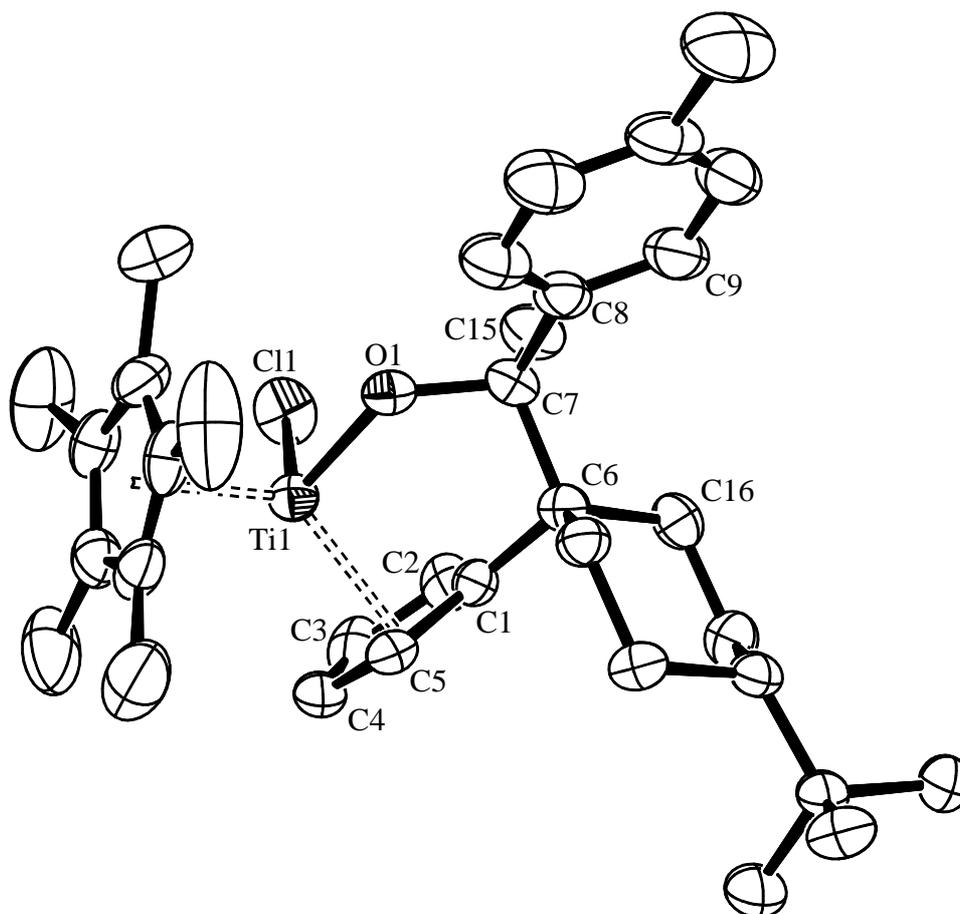


Abbildung 3-40 Molekülstruktur von **63** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Ti1-O1 1.888(2), Ti1-Cl1 2.3924(11), Ti1-Ct1 2.064, Ti1-Ct2 2.108, C1-C2 1.427(5), C2-C3 1.417(5), C3-C4 1.3976, C4-C5 1.410(5), C1-C5 1.410(5), C1-C6 1.515(5), C6-C7 1.596(5), C7-O1 1.451(4), Ct1-Ti1-Ct2 132.4, C1-C6-C7 104.9, C6-C7-O1 106.6, Ti1-O1-C7 127.7, C16-C6-C20 107.7 (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C25-29).

Da sich auch die Daten von **63** gut in die Reihe der bereits bekannten Metallacyclen einreicht, werden diese im folgenden Abschnitt zusammen mit den anderen Insertionsverbindungen diskutiert.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung wird das Signal des Molekül-Kations mit einer Intensität von 2 % ($m/z = 554$) gefunden, wobei die typische Fragmentierung über die Abspaltung des insertierten Ketons ($m/z = 420$ $[M-C_9H_{10}O]^+$) und der Freisetzung von HCl ($m/z = 384$) verläuft. Ein Signal für den Fulvenliganden ($m/z = 202$ $[C_{15}H_{22}]^+$) wird mit einer Intensität von 21 % beobachtet.

3.5.6 Vergleich der metallacyclischen Insertionsprodukte

3.5.6.1 Strukturdaten

In Tabelle 3-9 sind nun ausgewählte Strukturdaten der erhaltenen metallacyclischen Insertionsprodukte gegenübergestellt, so dass sie im Anschluss miteinander verglichen und in den Kontext derartiger, literaturbekannter σ - π -Chelatkomplexe eingeordnet werden können. Dazu bietet sich ein Vergleich mit den literaturbekannten metallacyclischen Insertionsprodukten **59** und **60** an.

Tabelle 3-9 Bindungslängen¹ [Å] und –winkel² [°] der in diesem Abschnitt vorgestellten metallacyclischen Insertionsprodukte im Vergleich zu denen von **59** und **60**.

	Ti-O	O-C7	C6-C7	C1-C6	Ti-Cl	α	β	γ
61	1.855(1)	1.444(2)	1.597(3)	1.518(3)	2.4217(7)	132.8	105.8	130.7
58	1.888(2)	1.451(4)	1.596(5)	1.515(5)	2.366(11)	132.4	104.9	127.7
59	1.854(1)	1.436(3)	1.569(3)	1.507(3)	2.388(1)	133.2	107.2	132.0
62	1.851(2)	1.430(3)	1.611(4)	1.518(4)	2.3833(9)	133.1	104.2	131.7
60	1.881(2)	1.439(3)	1.601(3)	1.515(3)	2.398(1)	132.9	107.8	137.1
63	1.888(2)	1.451(4)	1.596(5)	1.515(5)	2.3924(11)	132.4	104.9	127.7

¹Die Nummerierung erfolgt einheitlich nach der in Abbildung 3-34 vorgenommenen Art und Weise;

² α : (Ct1-Ti-Ct2), β : (C1-C6-C7), γ : (Ti-O-C7).

Die Titan-Sauerstoff-Abstände derer in Tabelle 3-9 verglichenen Metallacyclen sind gegenüber Titan-Sauerstoff-Einfachbindungen deutlich verkürzt so dass ein möglicher Titan-Sauerstoff-Doppelbindungsanteil durch $O(p_\pi) \rightarrow Ti(d_\pi)$ -Wechselwirkungen angenommen werden kann. Die Insertionsverbindungen können aufgrund dessen als 18-Elektronen-Komplexe aufgefasst werden.^[92] Grundsätzlich sind die Titan-Sauerstoff-Bindungen in den Aceton-Insertionsverbindungen **59**, **61** und **62** im Vergleich zu den anderen in Tabelle 3-9 leicht verkürzt.

Als Konsequenz dieser Bindungsverkürzung und der dadurch erhöhten Elektronendichte am Titan, wird die Titan-Chlor-Bindung gegenüber der im eingesetzten Fulvenkomplex leicht

geweitet (Abschwächung der $\text{Cl}(d_{\pi})\text{-Ti}(d_{\pi})$ -Wechselwirkung), was für Verbindung **61** nachgewiesen werden kann (2.366(11) Å in **58** im Vergleich zu 2.355(1) Å in **16**).

Die O-C7-, sowie die C1-C6-Bindungen liegen für alle beschriebenen Metallacyklen im Bereich typischer O-C_{sp³}- bzw. C_{sp³}-C_{sp³}-Einfachbindungen (1.43 bzw. 1.53 Å), wohingegen die C6-C7-Bindungen alle deutlich verlängert sind. In **62** ist diese Bindung mit 1.611(4) Å am längsten, so dass aufgrund der Ähnlichkeit zu **60** (1.601 Å) von einem erheblichen Einfluss der Substituenten an C6 des Fulvenliganden ausgegangen werden muss.

Die Bindungswinkel zeigen sich überraschenderweise in allen beschriebenen metallacyclischen Insertionsprodukten weitgehend tolerant gegenüber den mitunter doch sehr unterschiedlichen Substitutionsmustern am Metallacyclus.

3.5.6.2 Kernresonanzspektroskopische Daten

Auch die Signale der chemischen Verschiebungen in den NMR-Experimenten zeigen eine deutliche Abhängigkeit ihrer Lage vom Substitutionsmuster am Metallacyclus. Tabelle 3-10 zeigt eine Gegenüberstellung der kernresonanzspektroskopisch erhaltenen Daten der neuen Verbindungen **63a** und **63b** sowie **58a** und **58b**. Zum Vergleich sind die literaturbekannten Daten der Bezophenoninsertionsprodukte **60a** und **60b** hinzugefügt.

Tabelle 3-10 Ausgewählte chemische Verschiebungen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum¹ [ppm] der Verbindungen **63a/b** und **58a/b** im Vergleich zu **60a/b**.² Nicht angegebene chemische Verschiebungen konnten nicht bestimmt werden. (Messtemperatur: 303 K).

NR	Cp*	H2	H3	H4	H5	C6	C7	C1
63a	1.82	5.05	5.40	5.71	7.04	48.1	135.7	148.1
63b	1.89	5.17	5.55	5.59	6.82	43.2		147.3
60a	1.57	5.21	5.24	6.01	6.78	58.0	112.8	121.2
60b	1.81	4.87	5.71	5.86	6.89	59.3	109.8	135.8
58a	1.82	4.85	5.42	5.50	6.67	58.3	119.8	148.1
58b	1.85	4.92	5.49	5.72	6.89	59.5	119.8	138.1

¹ **60a/b**, **63a/b** in C₆D₆, 500 MHz, **58a/b** in C₆D₆, 300 MHz, ² Die Nummerierung der Atome erfolgt allgemein in der in Abbildung 3-34 gezeigten Art und Weise.

Zunächst fällt auf, dass die Signallagen der chemischen Verschiebung der 15 Wasserstoffprotonen des Cp*-Liganden in **60a** im Vergleich zu **60b** sehr unterschiedlich sind, während dies bei den anderen Insertionsprodukten nicht beobachtet wird.

Für die Signale der chemischen Verschiebungen der Fünfringprotonen der Fulvenliganden zeigt sich eine starke Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an C6 bzw. C7 des Metallacyclus. So zeigt sich die zunehmende Tieffeldverschiebung der Fünfringprotonensignale des Fulvens in Richtung H2 → H5 für alle betrachteten Insertionsverbindungen, was durch den Einfluss der Cyclopentadienylliganden aufgrund ihres Anisotropiekegels hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 2-3).

Ein Vergleich beider Isomere jeweils einer Verbindung zeigt, dass sich die Signallagen der chemischen Verschiebungen der Fünfringprotonen teilweise sehr deutlich ändern, was auf eine stark unterschiedliche Geometrie am Titan schließen lässt.

Weiterhin zeigt **63a** auch die höchste beobachtete Tieffeldverschiebung für ein Proton am Fulvenfünfring (7.04 ppm für H5), wobei die Fünfringprotonensignale ansonsten gut mit denen der anderen Verbindungen übereinstimmen.

Auch die Signale der chemischen Verschiebungen der ehemaligen Fulvenhenkelkohlenstoffe C6 zeigen deutliche Differenzen. Auffällig sind die geringen Werte für **63a/b**, während die der anderen Verbindungen im Vergleich um mindestens 10 ppm zu tieferem Feld verschoben gefunden werden. Grundsätzlich zeigt sich hier, dass der Henkelkohlenstoff in der Insertionsverbindung sp^3 -hybridisiert vorliegt, während für die Fulvenkomplexe noch der Beitrag einer olefinischen Grenzform **G** (vgl. Abbildung 2-5) angenommen wurde.

Eindeutige Trends sind aber auch hier nicht auszumachen.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten Bildung und Reaktionen von Fulventitankomplexen des Typs $\text{LTi}(\eta^6\text{-Fulven})\text{Cl}$ untersucht werden. Dabei sollten Einflüsse des Liganden L und der Substituenten R^1 und R^2 herausgearbeitet werden (vgl. Abbildung 4-1, links).

In diesem Zusammenhang wurden die Fulvenkomplexe $\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(p\text{-Tol})_2\}\text{Cl}$ **21** und $\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(p\text{-F-Ph})_2\}\text{Cl}$ **31** hinsichtlich ihrer Strukturen im Festkörper und in Lösung miteinander verglichen. Zur Komplexbildung der freien Pentafulvene $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(p\text{-X-Ph})_2$ (X: CH_3 **4**, F **5**) wurde die direkte reduktive Anbindung mittels Magnesium und Verwendung von Cp^*TiCl_3 genutzt. Auf diese Art und Weise wurde **31** erstmalig dargestellt.

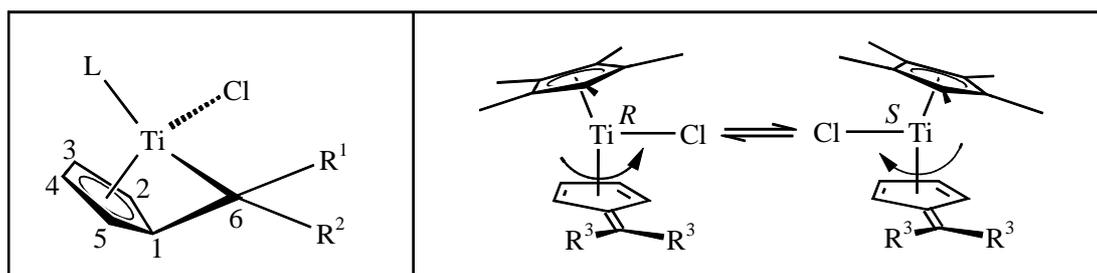


Abbildung 4-1 links: Ansatzpunkte zur Variation des Substitutionsmusters in Fulventitan^{IV}-Komplexen (L = Ind, H⁴-Ind; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$). Ct1 = Schwerpunkt C1-C5.
rechts: Dynamisches Verhalten von Fulvenkomplex **21** ($\text{R}^3 = p\text{-Tol}$) und **31** ($\text{R}^3 = p\text{-F-phenyl}$) mit symmetrisch disubstituiertem Fulvenliganden in Lösung.

Der Vergleich von Bindungslängen und -winkeln von **21** und **31** zeigt einen nahezu identischen Aufbau beider Fulvenkomplexe. Auch in Lösung zeigt **31** ein dynamisches Verhalten, welches bereits für **21** gefunden wurde.

So wird eine Rotation des Fulvenliganden um die Ti-Ct1-Achse detektiert, wofür eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger_{\text{C}} = 59.0 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$ erforderlich ist. Die Koaleszenztemperatur T_{C} liegt für **31** um 16 K tiefer als bei **21**. Insgesamt lassen sich keine gravierenden Einflüsse des Substituenten X am Fulvenliganden erkennen. In Tabelle 4-1 sind die erhaltenen Ergebnisse gegenübergestellt.

Tabelle 4-1 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den NMR-Experimenten zu den Fulventitankomplexen **21** ($R^1 = p\text{-Tol}$) und **31** ($R^1 = p\text{-F-Ph}$). Wichtige Strukturdaten (Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]) und Ergebnisse der weiterführenden NMR-Experimente in Lösung zu beiden Komplexen.

	31	21
Ti-C6	2.5221(16)	2.535(5)
Ti-Cl	2.3355(8)	2.343(2)
Ct1-Ti-Ct2	137.3	137.8
a^1	0.31	0.29
Θ	29.6	29.2
T_C [K]	298 ± 2	314 ± 2
ΔG_C^\ddagger [kJ/mol]	59.0 ± 0.5	58.5 ± 0.5

¹ (a und Θ sind wie bei Abbildung 2-5 definiert)

Im Weiteren wurden die Substitutionsmuster der Fulventitankomplexe dahingehend variiert, dass anstelle einfacher Cyclopentadienylliganden Indenyl- und H^4 -Tetrahydroindenylliganden verwendet wurden. Auf diese Art und Weise gelang erstmals die Synthese derer in Abbildung 4-2 gezeigten Fulventitankomplexe **34** und **36**.

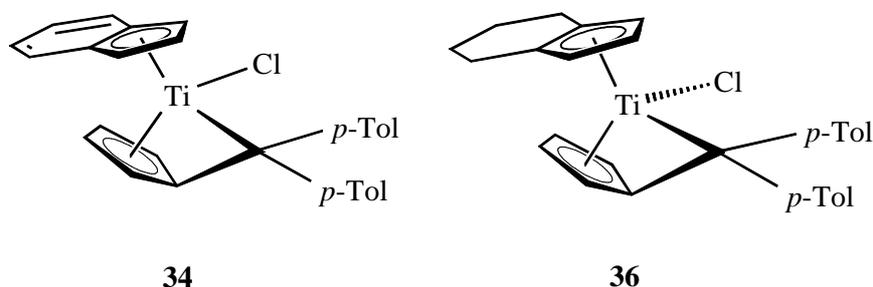


Abbildung 4-2 Indenyl- bzw. H^4 -Tetrahydroindenyltitanfulvenkomplex **34** und **36**.

Beide Verbindungen zeigen in Lösung kein temperaturabhängiges dynamisches Verhalten, wobei im Falle von **34** zwei isomere Fulvenkomplexe in Lösung nachgewiesen werden konnten, die sich vermutlich hinsichtlich der Ausrichtungen des Indenylrestes zum Fulvenhenkel unterscheiden. Die Ergebnisse der NMR-Experimente beweisen aufgrund der erheblichen Tieffeldverschiebung der Fünfringprotonen von **34** den Einfluss des Indenylliganden auf das koordinierende Fulven. Mit 7.41 ppm wird für H_5 in **34** die bislang deutlichste Tieffeldverschiebung für ein Fünfringproton an derartigen Fulvenkomplexen gefunden, was auf eine erhebliche sterische Wechselwirkung beider Ringsysteme hindeutet.

Während der Indenyltitanfulvenkomplex **34** als Strukturisomerenpaar vorliegt, wird für den sterisch anspruchsvolleren H^4 -Indenylfulvenkomplex **36** nur ein Isomer gefunden. **36** wird selektiv gebildet und reiht sich mit seinen analytischen Daten in die vergleichbarer Fulvenkomplexe mit identischem Fulvenliganden ein.

In einem weiteren Schwerpunkt wurden die Substitutionsmuster am Fulvenliganden durch die Verwendung von 6,6-Pentamethylenfulven **38** bzw. 6,6-(3-*tert*-Butylpentamethylen)fulven **40** weitergehend studiert. Zunächst wurde die Molekülstruktur von **40** im Festkörper aufgeklärt.

Durch die Synthese des Fulvens **40** stand ein Ligand mit einem sterisch anspruchsvollem *tert*-Butylsubstituenten am Cyclohexylyring des Fulvens zur Verfügung, der in Abhängigkeit vom verwendeten $[LTi^{II}Cl]$ -Fragment von verschiedenen Seiten an das niedervalente Cyclopentadienyltitanfragment angreifen kann. Nach Abbildung 4-3 sind die Produkte bei einem Angriff von $[LTi^{II}Cl]$ über Weg A bzw. Weg B an das Fulvens nicht identisch (π -faciale Selektivität). Für $L = Cp$ ($R^1 = H$) entsteht **41-A** zu **41-B** im Verhältnis 3/1. Für $L = Cp^*$ ($R^1 = Me$) wird selektiv **42-A** gebildet. Eine Umwandlung des äquatorial-Produktes in das axial-Produkt bzw. umgekehrt kann ausgeschlossen werden.

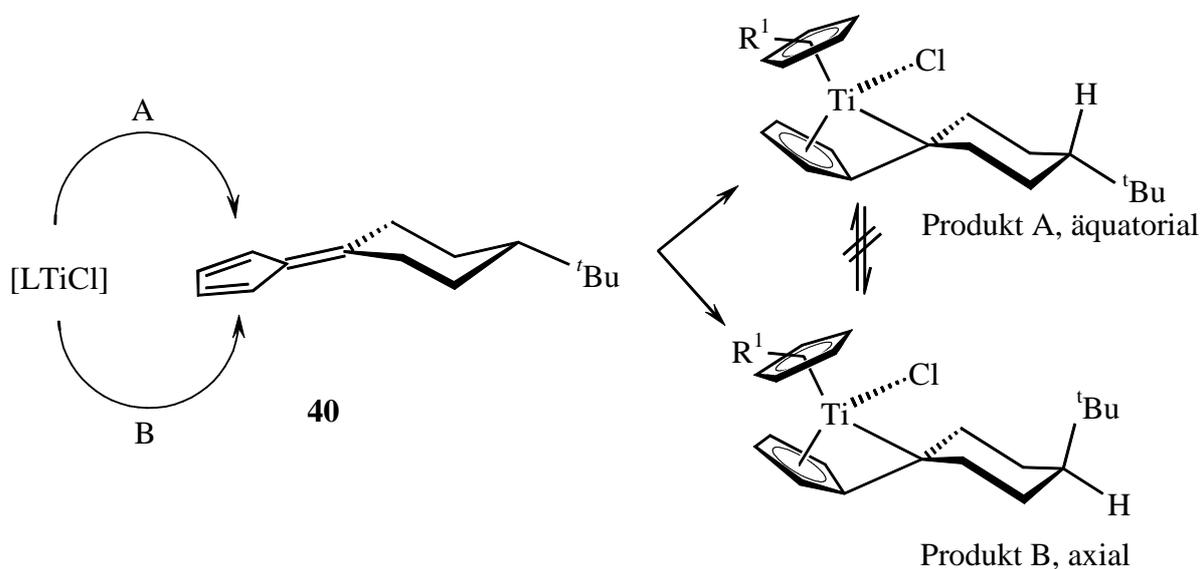


Abbildung 4-3 Diskutierte Reaktionswege **A** bzw. **B** zur Komplexierung des 6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulvens **40** an ein niedervalentes $[LTi^{II}Cl]$ -Fragment. π -faciale Selektivität bei der Komplexierung ($L = Cp, Cp^*$) und mögliche Produkte (äquatorial, axial). $R^1 = H$ **41**, $R^1 = CH_3$ **42**.

Die Aufklärung der Molekülstruktur von **41** zeigte den mit 2.3783(16) Å bislang kürzesten Titan^{II}-C6-Abstand in einen *mono*-Fulventitan^{II}komplex, sowie ein mit 34.4° deutlich aus der Fünfringebene des Fulvens abgewinkeltes exocyclisches Kohlenstoffatom C6.

Ein dynamisches Verhalten wurde in keinem der untersuchten Fälle gefunden.

Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass synthesebedingt gebildetes MgCl₂ als Lewisäure in die Fulvenkomplexbildung eingreifen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildung heterobimetallischer Titan-Magnesium-Komplexe gefunden, die einerseits unter vollständiger Verdrängung des eingesetzten Fulvenliganden entstehen (**47**), andererseits durch die Aufnahme eines Protons zu [Cp*{η⁵-C₅H₄C(H)(4-*tert*-BuCy)}TiCl]₂ · MgCl₂ · THF (**50**) reagieren.

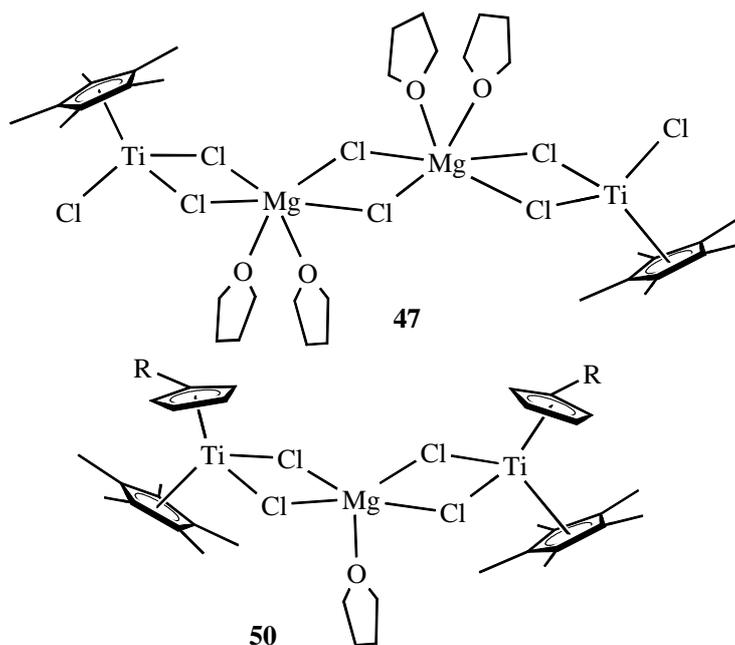


Abbildung 4-3 Heterobimetallische Titan-Magnesium-Verbindungen. Intermediat **47** bzw. H⁺-Abfangprodukt **50** (R = 4-*tert*-Butylcyclohexyl).

Während **47** einem zweikernigen Titankomplex darstellt, dessen Titanzentren über zwei oktaedrisch koordinierte Magnesiumatome verknüpft sind, wird in **50** ein fünffach koordiniertes Magnesiumzentrum gefunden. Die vollständige Verdrängung des Fulvenrestes im Zuge der Bildung von **47** wird offensichtlich durch die große Raumerfüllung des verwendeten 8,8'-*Di-para*-tolylbenzofulvens **8** begünstigt. In geringen Ausbeuten lässt sich

das Fulven auch als Brückenligand zwischen zwei Titanzentren einsetzen. Diesbezüglich wurde **49** ausgehend von $\text{CpTiCl}_3/\text{Mg}$ und **8** in Form eines Protoneneinfangproduktes erhalten.

Die Bildung von heterobinuclearen Titan/Magnesium-Verbindungen lässt sich durch alternative Reduktionsmittel verhindern. Während mit der Verwendung von Kaliumgraphit ($\text{C}_{6.5}\text{K}$) aufgrund vielfältiger Nebenprodukte keine überzeugende Alternative zum Magnesium gefunden wurde, war der Gebrauch von Natriumamalgam vielversprechend. Die meisten Komplexsynthesen gelingen hiermit in zumeist besseren Ausbeuten.

In einem abschließenden Themengebiet wurde die Reaktivität des bereits bekannten Fulvenkomplexes **16** zusammen mit den neu synthetisierten Komplexen **36**, **39** und **42** gegenüber Ketonen untersucht. Im Fokus des Interesses standen dabei neue Substitutionsmuster der gebildeten Metallacyclen. Abbildung 4-4 zeigt eine Übersicht über die synthetisierten Insertionsprodukte, die alle mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten.

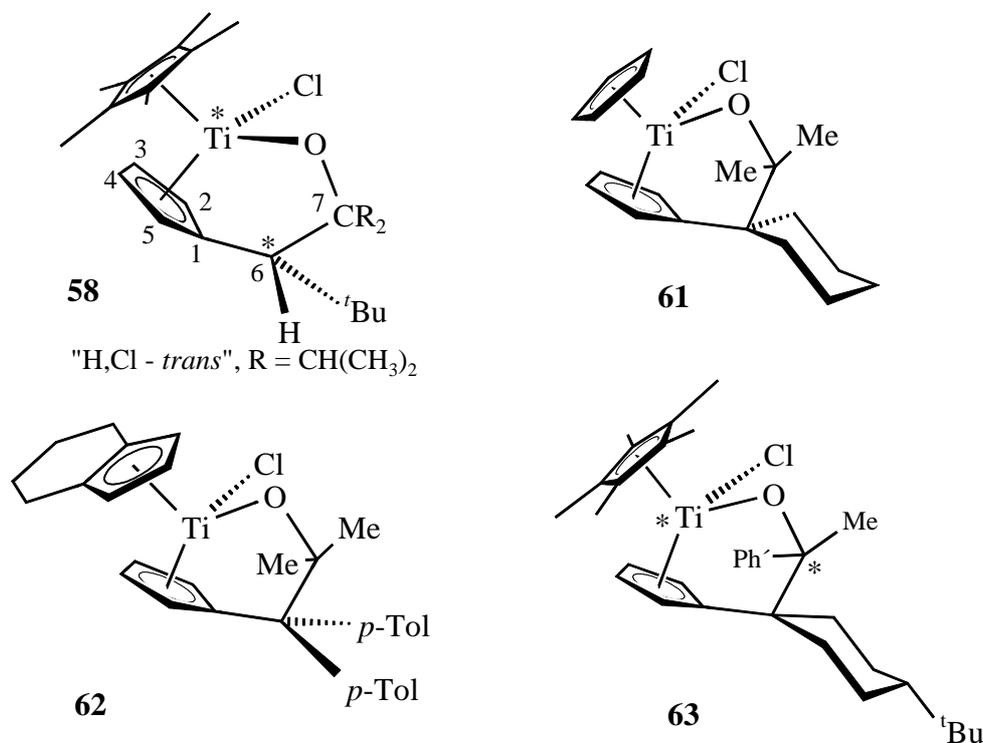


Abbildung 4-4 Neue σ - π -Chelatkomplexe mit neuartigen Substitutionsmustern am Metallacyclus ($\text{Ph}' = p\text{-Tol}$).

Trotz des mitunter sehr unterschiedlichen Substitutionsmusters am Metallacyclus, sowohl an C6 als auch an C7 (allg. Numerierung wie in **58**), zeigen sich keine wesentlichen Veränderungen in den Strukturparametern. Die charakteristischen Bindungslängen (Ti-O, O-C7, C7-C6) liegen im Bereich literaturbekannter Vertreter derartiger Verbindungen.

Insgesamt bereichern die vorgestellten Untersuchungen die Kenntnisse zu Struktur- und Wirkungsbeziehungen von Titanfulvenkomplexen. Die Natur der in 6,6'-Position befindlichen Reste am Fulvenliganden entscheidet über die Stärke der Bindung vom Titan zum exocyclischen Kohlenstoffatom, wobei auch deutliche Einflüsse des Co-Liganden L nachgewiesen wurden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle Umsetzungen wurden unter Verwendung der gängigen Schlenk-Technik durchgeführt. Die eingesetzten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit Stickstoffgas gespült. Spezielle Arbeiten wie das Einwiegen und Abfüllen fester Substanzen wurden in Handschuh-Boxen unter Argonatmosphäre durchgeführt, flüssige Substanzen mittels Einwegspritzen, Edelstahl- oder Teflonkanülen durch ein Septum zugegeben. Zur Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen erfolgte die Kühlung durch Kältemischungen (Eis/Wasser: 0, -10 °C, Isopropanol/Trockeneis: -78 °C)

Alle verwendeten Chemikalien haben, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, die Qualität „rein“ oder eine vergleichbare und wurden über den üblichen Chemikalienhandel bezogen.

Entsorgung

Die verwendeten Chemikalien wurden nach den Richtlinien für die Entsorgung von Sonderabfällen an der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg beseitigt.

Lösungsmittel und Reagenzien

Die Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen unter Schutzgas (N₂) getrocknet und destilliert. Als Trockenmittel wurden verwendet: Natrium für Toluol sowie eine Na/K-Legierung für 1,4-Dioxan, *n*-Hexan, *n*-Pentan und THF.

Analytik - Verwendete Geräte und Analysenmethoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker 500 AVANCE*- oder einem *Bruker 300 AVANCE*-NMR-Spektrometer aufgenommen. Tieftemperaturspektren (< 273 K) wurden auf einem Bruker 300 Advance Spektrometer aufgenommen (Messfrequenz:

^1H -NMR: 300.1 MHz, ^{13}C -NMR: 75.5 MHz). Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Das Restprotonensignal bzw. das Kohlenstoffsignal des jeweiligen Lösungsmittels wurde als interner Standard verwendet. Die Kalibrierung der ^{19}F -NMR-Spektren erfolgte gegen CFCl_3 als externem Standard. Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz (Hz) notiert. Folgende Abkürzungen werden zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

Die Zuordnung der ^1H -Signale erfolgte mittels ^1H - und H,H-COSY-NMR; die der ^{13}C -NMR-Signale mittels ^{13}C -NMR-, ^1H -NMR- und ^1H - ^{13}C -HETCOR-Daten.

Sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Substanzen, wie auch die Hoch- und Tieftemperaturversuche, wurden im abgeschmolzenen NMR-Rohr vermessen.

Infrarotspektroskopie (IR)

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

Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden an einem *Finnigan MAT 212* gemessen, wobei die Methoden der Elektronenstossionisation (EI) und der chemischen Ionisation (CI) verwendet wurden.

Es werden nur besonders charakteristische Signale aufgeführt und deren Massen als dimensionslose Zahlen angegeben. Die in Klammern angegebenen Signalintensitäten beziehen sich auf das Basissignal.

Elementaranalysen (EA)

Die Elementaranalysen wurden in den *Analytischen Laboratorien GmbH* in 51789 Lindlar durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

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

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurde für die Strukturbestimmungen in Markröhrchen eingeschlossen, die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit der Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) als Röntgenquelle. Die Messungen wurden bei 193(2) K durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit „Direkten Methoden“ (SHELXL-97^[93]), die Verfeinerung gegen F^2 . Kristalldaten. Angaben zur Messung und zur Strukturlösung sowie Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der jeweiligen Verbindungen befinden sich im Kristallographischen Anhang (Kapitel 7) dieser Arbeit.

5.2 Präparativer Teil

5.2.1 Ausgangsverbindungen

Diejenigen Substrate, die nicht explizit in ihrer Darstellung beschrieben werden, sind bei kommerziellen Anbietern erworben worden.

Pentamethylcyclopentadien Cp*H:

Darstellung aus Diethylketon und Acetaldehyd in drei Stufen.^[94]

η^5 -Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid Cp*TiCl₃:

Darstellung aus Cp*H und TiCl₄ in drei Stufen.^[95]

η^5 -Cyclopentadienyltitantrichlorid CpTiCl₃:

Darstellung aus Cp₂TiCl₂ und TiCl₄.^[96]

η^5 -Indenyltitantrichlorid IndTiCl₃:

Darstellung aus Inden, Trimethylchlorsilan und TiCl₄ in zwei Stufen.^[97]

η^5 -Tetrahydroindenyltitantrichlorid H⁴-IndTiCl₃:

Darstellung aus IndTiCl₃, Pt und H₂.^[98]

Kaliumgraphit C_{6,5}K: ^[99]

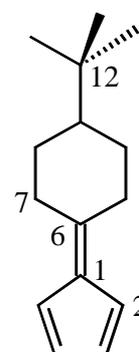
In einem ausgeheizten Schlenkgefäß mit möglichst großem Rührer werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 5 g (0.416 mol) Graphitpulver und 2.504 g (0.064 mol) Kalium vorgelegt. Anschließend wird auf 140 °C erhitzt, wobei das Kalium schmilzt und sich teilweise mit dem Graphit vermischt. Erst dann wird der Rührer eingeschaltet und es entsteht ein bronzefarbenes Gemenge aus Kaliumgraphit mit der stöchiometrischen Formel C_{6,5}K.

Ausbeute: 7.504 g (100 %)

6,6-(3-*tert*-Butyl)pentamethylenfulven C₁₅H₂₂ 40

Darstellung aus Cyclopentadien, 4-*tert*-Butylcyclohexanon und Pyrrolidin in Methanol. Modifizierte Synthese aus der Literatur^[100]:

Zu einer Lösung von 34.4 g (0.044 mol) 4-*tert*-Butylcyclohexanon in 220 ml Methanol gibt man 14 ml frisch destilliertes Cyclopentadien und 28 ml Pyrrolidin. Nach wenigen Minuten fällt das hellgelbe Produkt aus und wird über eine P4-Fritte abgesaugt. Mehrmaliges Waschen mit kleinen Portionen Methanol und eine Umkristallisation aus Ethanol liefert das hellgelbe Produkt in Form feiner Nadeln.



Ausbeute: 20.0 g (66 %)

Schmelzpunkt: 82 °C (Zers.)

Elementaranalyse: C₁₅H₂₂

ber.: C 89.04 % H 10.96 %

gef.: C 88.86 % H 11.05 %

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 0.87 (s, 9 H, H13), 1.26 (m, H8/10_(äquatorial)), 1.34 (m, 1 H, H9_(axial)), 2.03 (m, 2 H, H8/10_(axial)), 2.24 (m, 2 H, H7/11_(äquatorial)), 3.11 (m, 2 H, H7/11_(äquatorial)), 6.50 (m, 2 H, H3/4), 6.56 (d, 2 H, H2/5).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 27.6 (C13), 29.3 (C8/10), 32.5 (C12), 33.6 (C7/11), 48.1 (C9), 120.0 (C2/5), 130.7 (C3/4), 139.1 (C6), 158.2 (C1).

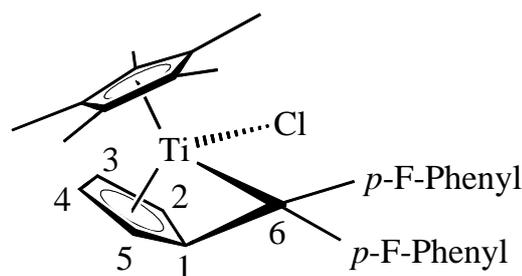
IR (KBr-Pressling) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3103$ (m), 3067 (m), 2971 (s), 2947 (s), 2921 (s), 2860 (s), 2836 (s), 1641 (vs), 1618 (s), 1472 (s), 1466 (s), 1439 (s), 1368 (s), 1362 (m), 1084 (m), 853 (m), 776 (vs), 759 (vs), 690 (m), 612 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 202 (100) $[\text{M}]^+$, 187 (32) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 174 (8), 159 (21), 145 (46) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 131 (70), 117 (56), 105 (36), 92 (83), 78 (38), 67 (16) $[\text{Cp}]^+$, 57 (96) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 41 (38).

5.2.2 Darstellung der Fulvenkomplexe

5.2.2.1 Darstellung von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-di-}p\text{-fluorphenylfulven})\text{titanchlorid}$ (**31**)

In einem Schlenkgefäß mit Rührfisch werden 1.448 g (5.0 mmol) Cp^*TiCl_3 , 1.334 g (5.01 mmol) 6,6-Di-*para*-fluorphenylfulven und 1.150 g (10.01 mmol) Natriumamalgam (20 % Natrium) vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 50 ml THF zugegeben und der Ansatz



anschließend 15 h gerührt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von Rot nach Dunkelrot. Anschließend wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in ca. 70 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwerlösliche NaCl mit den Quecksilberkügelchen über eine P4-Fritte abfiltriert. Das Filtrat wird auf 15 ml eingengt und bei Raumtemperatur stehen gelassen. **31** fällt in Form braunroter Kristalle isoliert werden.

Ausbeute:	1.283 g (53 %)
Schmelzpunkt:	83 °C (Zers.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ClF}_2\text{Ti}$
	ber.: C 69.36 % H 5.61 %
	gef.: C 69.19 % H 5.58 %

$^1\text{H-NMR}$ (Tol- d^8 , 500 MHz, 263 K) [ppm]: $\delta = 1.50$ (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.00 (m, 1 H, H2), 4.57 (m, 1 H, H3), 5.84 (m, 1 H, H4), 6.15 (m, 1 H, H5), 6.59, 6.68, 6.90 (m, 8 H, C_6H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Tol- d^8 , 125 MHz, 273 K) [ppm]: $\delta = 12.2$ ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 116.3 (C3), 116.5 (C2), 120.9 (C4), 125.1 (C5), 122.1, 124.0, 134.8, 137.8 (Ph- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 125.4 (C1), 130.3 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 137.4 (C6), 160.2 (Ph- $\underline{\text{C}}\text{F}$), 163.4 (Ph- $\underline{\text{C}}\text{F}$).

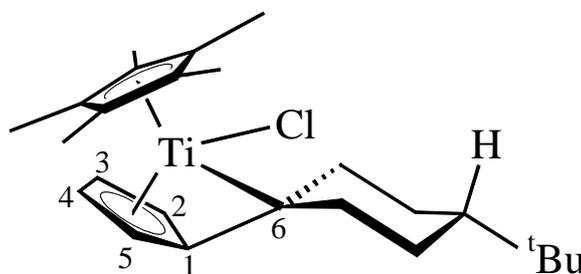
$^{19}\text{F-NMR}$ (Tol- d^8 , 282 MHz, 300 K) [ppm]: $\delta = -115.9, -116.5$.

IR (KBr-Pressling) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3490$ (m), 3025 (m), 3010 (m), 2920 (w), 2900 (w), 2879 (w), 1601 (s), 1507 (vs), 1454 (m), 1430 (m), 1377 (w), 1235 (s), 1220 (s), 1156 (s), 1097 (m), 1014 (m), 841 (vs), 823 (m), 792 (w), 770 (m), 729 (m), 694 (w), 673 (m), 570 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 485 (25) $[\text{M}]^+$, 447 $[\text{M-HCl}]^+$, 350 (4) $[\text{M-Cp}^*]^+$, 312 (4) $[\text{M-Cp}^*-\text{Cl}]^+$, 266 (100) $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_2]^+$, 251 (42), 244 (30), 218 (12), 170 (19). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ClF}_2\text{Ti}$; ber.: 484.1285, gef.: 484.1421 g mol^{-1} .

5.2.2.2 Darstellung von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-(3-tert-butylpentamethylenfulven)titanchlorid (42)}$

In einem Schlenkgefäß mit Rührfisch werden 1000 mg (3.45 mmol) Cp^*TiCl_3 , 704.6 mg (3.48 mmol) 6,6-(3-*tert*-Butylpentamethylen)fulven **40** und 84.6 mg (3.48 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 50 ml THF



zugegeben und der Ansatz anschließend 15 h gerührt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von Rot nach intensiv Grün. Anschließend wird vollständig eingengt, der Rückstand in ca. 50 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwerlösliche MgCl_2 abfiltriert. Nach Einengen der *n*-Hexanlösung auf 20 ml kann **42** in Form hellgrüner Nadeln isoliert werden.

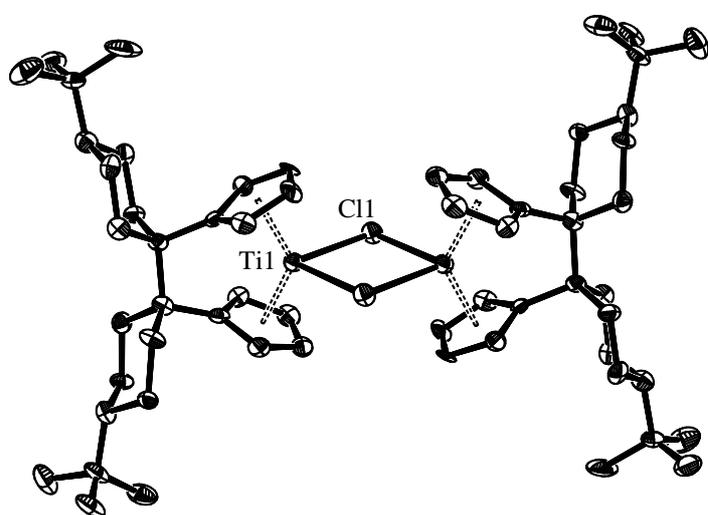
Ausbeute:	1.008 g (70 %)
Schmelzpunkt:	86 °C (Zers.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{ClTi}$
	ber.: C 71.34 % H 8.86 %
	gef.: C 71.07 % H 9.00 %

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 0.82 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 1.73 (s, 15 H, Cp^*), 0.73, 1.02, 1.24, 1.41, 1.58, 1.81, 1.96, 2.09, 2.23, 1.73 (m, je 1 H, C_6H_9), 3.48 (m, 1 H, H2), 4.72 (m, 1 H, H3), 6.09 (m, 1 H, H4), 6.68 (m, 1 H, H5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 12.7 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 31.9 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$)₃, 32.5, 33.9, 34.4, 35.3, 36.2, 49.3 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 117.1 (C2), 117.3 (C3), 119.9 (C4), 125.3 (C5), 129.3, 130.3, 131.2.

IR (KBr-Pressling) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3488 (m), 3021 (m), 3019 (m), 2884 (w), 2871 (w), 2865 (s), 1444 (m), 1439 (m), 1287 (w), 1231 (s), 1220 (s), 1156 (s), 1097 (m), 1014 (m), 841 (vs), 823 (m), 792 (w), 770 (m), 760 (s), 729 (m), 694 (w), 665 (m), 658 (m), 570 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 421 (18) $[\text{M}]^+$, 384 (40) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 202 (92) $[\text{M} - \text{Cp}^* - \text{Cl}]^+$, 187 (21), 159 (14), 145 (35), 131 (46), 92 (71), 57 (100), 43 (83). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{ClTi}$; ber.: 420.2137, gef.: 420.2254 g mol^{-1} .

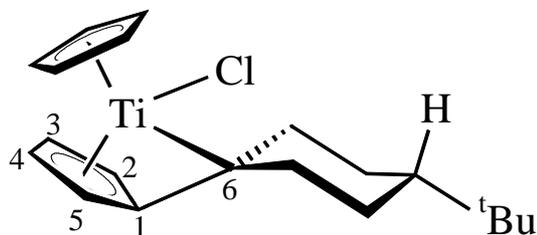


Aus Kristallisationsversuchen von **42** in *n*-Hexan bzw. Lösungsmittelgemischen aus *n*-Hexan und Toluol fällt in allen Fällen das Nebenprodukt **51** in Form gelber luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Nadeln an. **51** konnte massenspektroskopisch, sowie röntgenographisch untersucht werden.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 974 (5) $[\text{M}]^+$, 891 (5), 690 (19), 623 (16), 487 (100) $[\text{M} - \text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{TiCl}]^+$, 450 (60) $[\text{M} - \text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{TiCl} - \text{HCl}]^+$, 351 (85), 254 (30), 202 (15), 148 (70), 57 (58). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{Ti}_2$; ber.: 974.5222, gef.: 974.4988 g mol^{-1} .

5.2.2.3 Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-(3-tert-butylpentamethylenfulven)})\text{titanchlorid}$ (**41**)

In einem Schlenkgefäß werden 1000 mg (4.56 mmol) CpTiCl_3 , 930.5 mg (4.60 mmol) 6,6-(3-*tert*-Butylpentamethylen)fulven **40** und 111.9 mg (4.60 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 50 ml THF zugegeben und der Ansatz danach bis zum



vollständigen Verbrauch der Magnesiumspäne (ca. 15 h) gerührt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von Gelb nach Grün. Anschließend wird die Lösung vollständig eingengt, der Rückstand in ca. 40 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwerlösliche MgCl_2 abfiltriert. Nach Einengen der *n*-Hexanlösung auf 15 ml kann **41** in Form grüner Nadeln isoliert werden.

Ausbeute: 936 mg **41a** + **41b** (58 %)

Schmelzpunkt: 86 °C (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ClTi}$

ber.: C 68.49 % H 7.76 %

gef.: C 67.16 % H 8.16 %

41 (Hauptprodukt) $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 0.85 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 0.52 - 2.93 (m, 9 H, C_6H_9), 3.75 (m, 1 H, H2), 4.87 (m, 1 H, H3), 5.84 (s, 5 H, Cp), 6.28 (m, 1 H, H4), 6.73 (m, 1 H, H5).

41 (Nebenprodukt) $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 0.72 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 0.52 - 2.93 (m, 9 H, C_6H_9), 3.60 (m, 1 H, H2), 4.78 (m, 1 H, H3), 6.00 (s, 5 H, C_5H_5), 6.15 (m, 1 H, H4), 6.63 (m, 1 H, H5).

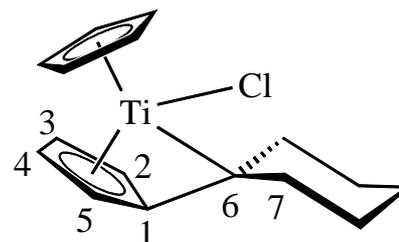
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 28.1 (C13), 47.7 (C9), 25.7 – 36.1 (C7 - C11), 112.5 (C_5H_5), 112.6 (C3), 115.3 (C2), 121.8 (C4), 126.1 (C5), 140.1 (C6), 156.3 (C1).

IR (KBr-Pressling) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3488$ (m), 3021 (m), 3019 (m), 2884 (w), 2871 (w), 2861 (s), 1456 (m), 1433 (m), 1292 (w), 1220 (s), 1156 (s), 1097 (m), 1014 (m), 841 (vs), 823 (m), 792 (w), 770 (m), 760 (s), 729 (m), 704 (w), 691 (w), 660 (m), 651 (s), 590 (m), 565 (w), 542 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (62) $[\text{M}]^+$, 314 (100) $[\text{M}-\text{HCl}]^+$, 254 (45), 213 (41), 202 (96) $[\text{M}-\text{Cp}-\text{Cl}]^+$, 187 (30), 148 (88), 131 (78), 92 (83), 57 (88), 41 (72). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ClTi}$; ber.: 350.1281, gef.: 350.1411 g mol^{-1} .

5.2.2.4 Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6-pentamethylenfulven})\text{-titanchlorid } \mathbf{39}$

In einem Schlenkgefäß mit Rührfisch werden 1000 mg (4.56 mmol) CpTiCl_3 und 111.9 mg (4.60 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Bei 0°C werden 672.4 mg (4.60 mmol) in 50 ml THF gelöstes 6,6-Pentamethylenfulven zugegeben und der Ansatz danach unter Erwärmung auf Raumtemperatur bis zum vollständigen Verbrauch der



Magnesiumspäne (ca. 8 h) gerührt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von Hellgelb nach Grün. Anschließend wird vollständig eingengt, der Rückstand in ca. 60 ml *n*-Pentan aufgenommen und das schwerlösliche MgCl_2 abfiltriert. Nach Einengen der *n*-Pentanlösung kann **39** in Form eines dunkelgrünen amorphen Feststoffs isoliert werden.

Ausbeute:	995 mg (74 %)
Schmelzpunkt:	98°C (Zers.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClTi}$
	ber.: C 65.22 % H 6.50 %
	gef.: C 65.87 % H 6.89 %

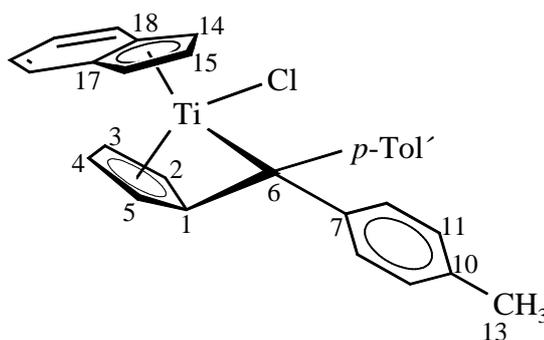
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 303 K) [ppm]: $\delta = 1.24, 1.35, 1.44, 1.59$ (m, 10 H, C_6H_{10}), 3.66 (m, 1 H, H2), 4.81 (m, 1 H, H3), 5.83 (s, 5 H, C_5H_5), 6.22 (m, 1 H, H4), 6.62 (m, 1 H, H5).

IR (KBr-Pressling) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3211$ (m), 3125 (m), 3069 (m), 3021 (w), 2985 (w), 2855 (s), 2945 (m), 1974 (m), 1322 (w), 1314 (s), 1225 (s), 1200 (s), 1154 (m), 1103 (m), 954 (vs), 823 (m), 812 (w), 754 (m), 744 (s), 736 (m), 694 (w), 658 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 (25) $[\text{M}]^+$, 257 (45) $[\text{M}-\text{HCl}]^+$, 146 (94) $[\text{M}-\text{Cp}-\text{Cl}]^+$, 187 (19), 159 (14), 145 (35), 132 (45), 92 (71), 57 (100), 43 (83). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClTi}$; ber.: 294.6045, gef.: 294.5441 g mol^{-1} .

5.2.2.5 Darstellung von $(\eta^5\text{-Indenyl})(\eta^6\text{-6,6-di-}p\text{-tolylfulven})\text{titanchlorid}$ (**34**)

In einem Schlenkgefäß mit Rührfisch werden 1.346 g (5.00 mmol) IndTiCl_3 , 1.305 g (5.05 mmol) 6,6-Di-*p*-tolylfulven und 122.8 mg (5.05 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 50 ml THF zugegeben und der Ansatz danach bis zum vollständigen Verbrauch der Magnesiumspäne (ca. 8 h) gerührt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von Rotviolett nach Dunkelgrün.



Anschließend wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in ca. 40 ml Toluol aufgenommen und das schwerlösliche MgCl_2 abfiltriert. Nach Einengen der verbleibenden Toluollösung erhält man **34** in Form eines dunkelgrünen, amorphen Feststoffes.

Ausbeute:	1.824 g (80 %)
Schmelzpunkt:	96 °C (Zers.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{ClTi}$
	ber.: C 76.25 % H 5.52 %
	gef.: C 76.08 % H 5.69 %

$^1\text{H-NMR}$ Hauptprodukt (Toluol- d^8 , 500 MHz, 303 K) [ppm]: $\delta = 2.05, 2.18$ (s, 6 H, $\text{H}_{13}/13'$), 3.55 (m, 1 H, C_5H_4), 4.58 (m, 1 H, C_5H_4), 6.41 (m, 1 H, C_5H_4), 7.41 (m, 1 H, C_5H_4), 6.82 – 7.21 (m, 12 H, Ph_{CH} , $\text{Indenyl}_{\text{CH}}$).

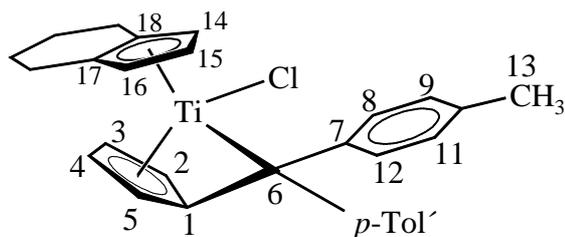
$^{13}\text{C-NMR}$ Hauptprodukt (Toluol- d^8 , 125 MHz, 303 K) [ppm]: $\delta = 20.7$ ($\text{Ph}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$), 51.2, 51.3 (C14, C15, C16), 108.1 (C3), 109.3 (C2), 114.9 (C4), 126.8 (C5), 121.2, 122.6, 125.2, 126.1, 127.9, 128.2, 128.9 (C1 und alle restlichen $\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.0 (C17/18).

IR (KBr-Pressling) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3450$ (s), 3020 (m), 2918 (m), 2854 (m), 1648 (m), 1634 (w), 1605 (w), 1510 (s), 1451 (w), 1080 (w), 824 (s), 806 (s), 763 (m), 731 (m), 695 (m), 592 (m), 575 (m), 539 (w), 508 (m), 485 (m), 446 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 456 (14) $[\text{M}]^+$, 419 (40) $[\text{M-HCl}]^+$, 369 (12), 342 (100) $[\text{M-Ind}]^+$, 258 (24) $[\textit{p}$ -Tolylfulven] $^+$, 230 (26), 197 (18), 115 $[\text{M-TiCl-p-Tolylfulven}]^+$, 91 (95), 43 (30).
Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{ClTi}$; ber.: 456.8269, gef.: 456.4522 g mol^{-1} .

5.2.2.6 Darstellung von $(\eta^5\text{-Tetrahydroindenyl})(\eta^6\text{-6,6-di-para-tolylfulven})\text{titanchlorid}$ (**36**)

In einem Schlenkgefäß mit Rührfisch werden 500.0 mg (1,828 mmol) $\text{H}^4\text{IndTiCl}_3$, 476.9 mg (1.846 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylfulven und 46.7 mg (1.846 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 50 ml THF versetzt. Der Ansatz wird danach bis zum vollständigen Verbrauch der Magnesiumspäne (ca. 12 h) gerührt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von Orange nach Dunkelrot.



Anschließend wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in ca. 40 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwerlösliche MgCl_2 abfiltriert. Nach Einengen der *n*-Hexanlösung auf 15 ml kann **36** als amorpher, hellbrauner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:	355.0 mg (58 %)
Schmelzpunkt:	88 °C (Zers.)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{ClTi}$
	ber.: C 75.41 % H 7.68 %
	gef.: C 75.96 % H 7.89 %

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 2.09 (s, 6 H, Ph- CH_3), 2.07, 2.09, 2.11, 2.13 (m, 8 H, Cyclohexyl), 4.20 (m, 1 H, H2), 4.96 (m, 1 H, H3), 5.88 (m, 1 H, H4), 6.53 (m, 1 H, H5), 6.51 (m, 1 H, H15), 6.61, 6.63 (2 d, je 1 H, H14/16), 6.84 (d, 4 H, H9/9'/11/11'), 7.31 (d, 4 H, H8/8'/12/12').

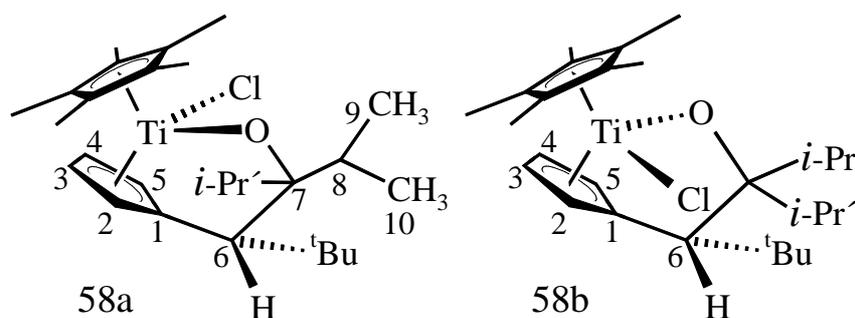
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 20.8, 20.9, 21.0 (C19-C22), 21.0 (C13), 108.8 (C3), 109.9 (C2), 116.5 (C5), 121.7 (C4), 127.5 (C9/C11), 127.8 (C6), 128.7 (C8/C12), 129.4 (C15), 129.8 (C14/C16), 133.9 (C1), 134.9 (C17/C18), 140.3, 142.9 (C7/C10).

IR (KBr-Pressling) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2919 (m), 2851 (m), 2359 (w), 1638 (w), 1581 (m), 1510 (m), 1443 (m), 1383 (w), 1362 (s), 1352 (w), 1261 (m), 1183 (s), 1110 (s), 1018 (w), 823 (m), 797 (w), 761 (m), 703 (m), 673 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 461 (18) $[\text{M}]^+$, 423 (40) $[\text{M-HCl}]^+$, 342 (100) $[\text{M-H}^+\text{Ind}]^+$, 321 (19), 284 (48), 258 (88) $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}]^+$, 243 (70), 198 (30), 165 (20), 117 (16), 91 (40). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{ClTi}$; ber.: 461.1553, gef.: 461.1305 g mol^{-1} .

5.2.3 Umsetzungen von Fulventitankomplexen mit Ketonen

5.2.3.1 Umsetzung von **16** mit Diisopropylketon. Darstellung von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^5 : \eta^1\text{-1-(1-tert-butyl)-2,2-(diisopropylethox-2-yl)cyclopentadienyl})\text{titanchlorid}$ (**58**)



In einem Schlenkgefäß mit Rührfisch werden 1026 mg (2.2 mmol) **16** in *n*-Hexan vorgelegt und anschließend mit 313 mg (2.2 mmol)

Diisopropylketon ver-

setzt. Die zunächst rote und nach ca. 5 Stunden orange Lösung wird 14 h gerührt und

anschließend zur Trockne eingengt. **58** wird als oranger, amorpher Feststoff isoliert. Eine Umkristallisation aus *n*-Hexan liefert **58** in Form gelber, quaderförmiger Kristalle.

Ausbeute:	863 mg (84 %)
Schmelzpunkt:	87 °C (Zers.)
Elementaranalyse:	C ₂₇ H ₄₃ ClOTi
	ber.: C 69.45 % H 9.28 %
	gef.: C 69.96 % H 9.64 %

¹H-NMR 58/a (C₆D₆, 300 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 0.90, 1.00, 1.08, 1.13 (s, je 3 H, H9/9'/10/10'), 1.05 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.82 (s, 15 H, Cp*), 2.02, 2.84 (sept, je 1 H, H 8/8'), 3.0 (1 H, H6), 4.85 (m, 1 H, H2), 5.42 (m, 1 H, H3), 5.50 (m, 1 H, H4), 6.67 (m, 1 H, H5).

¹H-NMR 58/b (C₆D₆, 300 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 0.90, 1.00, 1.08, 1.13 (s, je 3 H, H 9/9'/10/10'), 1.05 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.85 (s, 15 H, Cp*), 2.02, 2.84 (sept, je 1 H, H 8/8'), 3.72 (1 H, H6), 4.92 (m, 1 H, H2), 5.49 (m, 1 H, H3), 5.72 (m, 1 H, H4), 6.89 (m, 1 H, H5).

¹³C-NMR 58/a (C₆D₆, 125 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 13.0 (C₅(C(CH₃)₅), 18,6; 21,0; 21,8 (C9/9', C10/10'), 30.6 (C(C(CH₃)₃), 34.1, 38.7 (C8/8'), 58.3 (C6), 108.0 (C2), 112.9 (C3), 114.5 (C4), 119.8 (C7/5), 123.8 (C(CH₃)₅), 148.1 (C1).

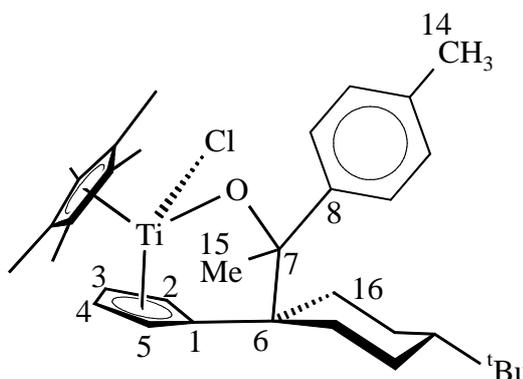
¹³C-NMR 58/b (C₆D₆, 125 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 12.7 (C₅(C(CH₃)₅), 18,6; 21,0; 21,8 (C9/9', C10/10'), 30.8 (C(C(CH₃)₃), 34.1 (C8), 38.6 (C10/10'), 59.5 (C6), 103.0 (C2), 109.4 (C3), 115.0 (C4), 119.8 (C7/5), 123.8 (C(CH₃)₅), 148.1 (C1).

IR (KBr-Pressling) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 3112 (m), 3098 (m), 2951 (m), 2921 (w), 1638 (w), 1587 (m), 1520 (m), 1389 (m), 1384 (w), 1361 (s), 1347 (w), 1338 (m), 1328 (w), 1095 (m), 1083 (s), 1011 (m), 1018 (m), 953 (m), 926 (m), 790 (w), 785 (m), 632 (m), 598 (m), 586 (m), 510 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 466 (12) [M]⁺, 352 (25) [M-C₇H₁₄O]⁺, 316 (20) [M-C₇H₁₄O-HCl]⁺, 275 (100) [M-Cp*]⁺, 218 (84) [M-C₇H₁₄O-Fv]⁺, 135 (32) [Cp*]⁺, 133 (12) [Fv]⁺, 104 (5), 57 (18). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für C₂₇H₄₃ClOTi; ber.: 466,2482 gef.: 466,2421 g mol⁻¹.

5.2.3.2 Umsetzung von **42** mit *p*-Tolylacetophenon. Darstellung von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^1 -1,1-(3-*tert*-butylcyclohexyl)-2-methyl-2-*para*-tolylethox-2-yl)titanchlorid (**63**)

In einem Schlenkgefäß mit Rührfisch werden 841.8 mg (2,0 mmol) **42** in *n*-Hexan vorgelegt und anschließend mit 268.4 mg (2.0 mmol) in 20 ml *n*-Hexan gelöstem *p*-Tolylacetophenon versetzt. Die Lösung färbt sich dabei unmittelbar gelbbraun und wird über Nacht gerührt. Die nun dunkelgelbe Lösung wird zur Trockne eingeeignet und **63** als gelbbrauner, amorpher Feststoff isoliert. Eine Umkristallisation aus Toluol/*n*-Hexan (Verhältnis ca. 1/5) liefert **63** in Form hellgelber, quaderförmiger Kristalle.



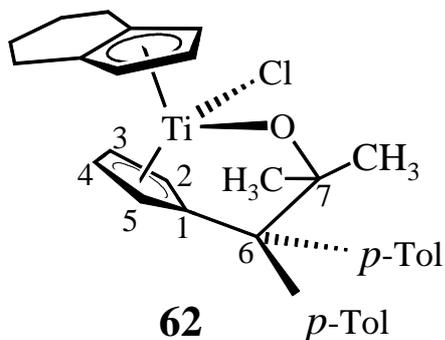
Ausbeute:	830 mg (75 %)
Schmelzpunkt:	78 °C (Zers.)
Elementaranalyse:	C ₃₄ H ₄₇ ClOTi
	ber.: C 73.57 % H 8.53 %
	gef.: C 72.99 % H 8.61 %

¹H-NMR (Überschussverbindung, C₆D₆, 500 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 0.67 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.73 – 2.01 (m, 9 H, C₆H₉), 1.82 (s, 15 H, C(CH₃)₅), 2.15 (s, 3 H, PhCH₃), 2.21 (s, 3 H, COCH₃), 5.05, 5.40, 5.71, 7.04 (m, je 1 H, C₅H₄).

¹³C-NMR (Überschussverbindung, C₆D₆, 125 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 12.7 (C(CH₃)₅), 29.4 (C(CH₃)₃), 22.1 – 35.0 (C16 – 20), 28.5 (C15), 30.1 (C14), 49.9 (C6), 105.7, 106.9, 117.2, 130.2 (C2 – C5), 124.6 (C(CH₃)₅), 135.7 (C7), 148.1 (C1).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 554 (2) [M]⁺, 518 (22) [M-HCl]⁺, 420 (10) [M-C₉H₁₀O]⁺, 384 (20) [M-C₉H₁₀O-HCl]⁺, 352 (70), 218 (21), 202 (15) [C₁₅H₂₂]⁺, 134 (37), 119 (100), 91 (58), 65 (12). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für C₃₄H₄₇ClOTi; ber.: 554.2845, gef.: 554.1725 g mol⁻¹.

5.2.3.3 Umsetzung von **36** mit Aceton. Darstellung von (η^5 -Tetrahydroindenyl)(η^5 : η^1 -1-(1,1-di-*para*-tolyl-2,2-dimethylethox-2-yl)titanchlorid (**62**)



Wird der magnesiumchloridhaltige Frittenrückstand und der im Reaktionskolben verbliebene Rest der Reaktionslösung von Versuch 5.2.2.6 nach der Abfiltration vom MgCl_2 mit Aceton (p. a.) versetzt, fällt aus der hellgelben Acetonlösung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ ein hellgelber kristalliner Feststoff aus, welcher massenspektroskopisch wie röntgenographisch untersucht werden konnte.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 518 (19) $[\text{M}]^+$, 378 (9), 280 (6), 259 $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}]^+$, 244 (30), 195 (19), 165 (16), 153 (5), 105 (19), 91 (8). Exakte Massenbestimmung (EI, 70 eV) für $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{ClOTi}$ ber.: 518.1856, gef.: 518.1825 g mol^{-1} .

6 Literaturverzeichnis

- [1] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1952**, *64*, 323; b) H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 541; c) G. Natta, *Macromol. Chem.*, **1955**, *16*, 213; d) G. Natta, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 553.
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, DP 973 626, **1960**.
- [3] M. Rosenblum, G. Wilkinson, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 2125.
- [4] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. i. u. Z.*, **1994**, *28*, 197.
- [5] D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1953.
- [6] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1983**, *4*, 417.
- [7] a) H.H. Brintzinger, G. Huttner, J. von Seyerl, J.A. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *173*, 175. b) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1255.
- [8] H.H. Brintzinger, G. Huttner, F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *232*, 233.
- [9] a) G.W. Coates, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1223, b) G.W. Coates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 467.
- [10] a) G.W. Knight, S.Y. Lai, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.F. Schmidt, J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, EP-B 416 815, **1991**, Dow Chemical Company, b) J.A.M Canich, H.W. Turner, Patent WO-A 92/12162, **1992**, Exxon.
- [11] P.-J. Sinnema, A.L. Spek, J.H. Teuben, L. Veen, N. Veldman, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4245.
- [12] a) J. Okuda, *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 1649. b) F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *520*, 245.
- [13] L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, L. Resconi, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1253.
- [14] R.L. Halterman, A. Togni (Hrsg.), *Metallocenes*, 1. Auflage, **1998**, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [15] J.-M. Basset, C. Copéret, M. Chabanas, R.P. Saint-Arroman, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 164.

- [16] B. Drießen-Hölscher, W. Keim in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; G. Ertl., H. Knötzinger, J. Weitkamp (Ed.), VCH, Weinheim, **1997**, 575-656.
- [17] S. Bresadola, D. Fregonese, S. Mortara, *J. Mol. Cat. A*, **2001**, 172, 89; J. D. Gale, C.R.A. Catlow, M.J. Gillian, *Top. Catal.*, **1999**, 9, 235.
- [18] M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, N. Nenov, *Polymer Bull.*, **2002**, 47, 391.
- [19] M. de Fatima, V. Marques, S.C. Moreira, *J. Mol. Cat. A*, **2003**, 192, 93.
- [20] Y. Rohlfiing, M. Wark, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 142, 1067.
- [21] B. Cornils, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1709.
- [22] S. Becke (Bayer AG), R. Beckhaus, Patent DE 197.32.804, **1997**.
- [23] S. Becke, R. Beckhaus, D. Haase, J. Heinrichs, A. Lützen, W. Saak, J. Stroot, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 2112; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2056.
- [24] K.P. Zeller in *Methoden der organischen Chemie (Houben Weyl)*, **1985**, V/2c, 504-595, Thieme Verlag, Stuttgart.
- [25] M. Friedemann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [27] W. Küppers, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, **1999**.
- [28] J.J. Eisch, F.A. Owuor, X. Shi, *Organometallics*, **1998**, 17, 5219.
- [29] J.J. Eisch, F.A. Owuor, X. Shi, *Organometallics*, **1999**, 18, 1583.
- [30] G.T. Crisp, P.W. Jolly, H.J. Kraus, C. Krüger, H. Werner, *Organometallics*, **1983**, 2, 1369.
- [31] A. Christofides, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 279.
- [32] F. Edelmann, B. Lubke, U. Behrens, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 1325.
- [33] R. Beckhaus, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 686.
- [34] J.M. Fischer, W.E. Piers, V.G. Young Jr., *Organometallics*, **1996**, 15, 2410.
- [35] C.P. Brock, L.E. Schock, T.J. Marks, *Organometallics*, **1987**, 6, 232.
- [36] J.E. Bercaw, A.R. Bulls, W.P. Schäfer, M. Serfas, *Organometallics*, **1987**, 6, 1219.
- [37] G.A. Luinstra, J.H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3361.
- [38] P.H.P. Brinkmann, G.A. Luinstra, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 125.
- [39] C.P. Brock, T.J. Marks, L.E. Schock *Organometallics*, **1987**, 6, 232]
- [40] S. Becke (Bayer AG, Leverkusen), R. Beckhaus, J. Heinrichs, Internationales Patent WO 99/24445, **1997**.

- [41] A. Scherer, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg, **2001**.
- [42] S. Kraft, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [43] M. Penkhues, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2001**.
- [44] M. Wagner, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1999**.
- [45] (a) P.G. Gassman, J.W. Hershberger, D.W. Macomber *Organometallics*, **1983**, *2*, 1470. (b) P.G. Gassman, C.H. Winter, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1592. (c) D.H. Cao, P.A. Deck, D.A. Dobbs, P.G. Gassman, C.H. Winter, *Organometallics*, **1992**, *11*, 959.
- [46] V. Bejenke, L.G. Bell, H.H. Brintzinger, P. Friedrich, G. Huttner, D.J. Neugebauer *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *145*, 329 und die dort zitierte Literatur.
- [47] (a) F. Basolo, M.E. Rerek, L.-N. Ji, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1983**, 1208. (b) F. Basolo, M.E. Rerek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5908. (c) F. Basolo, A. K. Kakkar, N.J. Taylor, T.B. Marder, J.K. Chen, N. Hallinan, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *198*, 219. (d) C. P. Casey, J. M. O'Connor, *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 307. (e) M.J. Calhorda, C.C. Romao, L.F. Veiros, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 868.
- [48] R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, *Z. Kristallogr. NCS*, **2002**, *217*, 47.
- [49] R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, *Z. Kristallogr. NCS*, **2002**, *217*, 49.
- [50] G. Bockstiegel, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2003**.
- [51] G. Erker, U. Korek, *Z. Naturforsch.*, **1989**, *44b*, 1593.
- [52] J.L. de Boer, C.E. Hissink, A. Meetsma, J.W. Pattiasina, A.L. Spek, J.H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7758.
- [53] J. Heinrichs, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1999**.
- [54] M. Diekmann, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg, **2002**.
- [55] M. Diekmann, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [56] R. Beckhaus, M. Friedemann, D. Haase, A. Lützen, W. Saak, J. Stroot, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 797.
- [57] S. Forsen, R.A. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 2892.
- [58] T.D.W. Claridge, *High-resolution NMR techniques in organic chemistry*, **1999**, Pergamon Press, New York.
- [59] J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, K. Lee, A. Nakamura, K. Tatsumi, H. Yamamoto, H. Yasuda, *Organometallics*, **1989**, *8*, 105.
- [60] J. Blenkins, F. van Bollhuis, B. Hessen, J.H. Teuben, A.J. Wagner, *Organometallics*, **1987**, *6*, 459.
- [61] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, **1985**, *24*, 1.
- [62] R. Benn, G. Erker, T. Mühlenbernd, A. Rufinska, *Chem. Ber.*, **1987**, *120*, 507.

- [63] J.C.W. Chen, R.O. Day, M.D. Rausch, T.E. Ready, *Macromolecules*, **1993**, 26, 5822.
- [64] M.J. Calhorda, L.F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185, 37.
- [65] L.F. Veiros, *Organometallics*, **2000**, 19, 3127.
- [66] J.C.W. Chien, M.D. Rausch, T.E. Ready, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 519, 21.
- [67] P.N. Nickias, K.K. Borodychuk, T.H. Newman, Dow Chemical Company, US Patent 5.536.797, **1996**.
- [68] M. Neuenschwander in *The Chemistry of double-bonded functional groups*, S. Patai (Hrsg.), Bd. 2, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, **1989**, 1131.
- [69] J. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, **1995**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [70] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Auflage, **1986**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [71] P.A. Baron, R.D. Brown, F.R. Burdens, P.J. Domaille, J.E. Kent, *J. Mol. Spectrosc.*, **1972**, 43, 401.
- [72] R.L. Haltermann, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 965.
- [73] R.E. Cramer, P.N. Richmann, J.W. Gilje, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 408, 131.
- [74] H.H. Brintzinger, P. Burger, K. Hortmann, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 66, 127.
- [75] G.A. Luinstra, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 420, 337.
- [76] G.A. Luinstra, J.H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1470.
- [77] P.H. Brinkmann, G.A. Luinstra, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 125.
- [78] J. Britten, F. Gauvin, F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1489.
- [79] A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, **1995**, Walter de Gruyter Verlag, Berlin.
- [80] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 5th ed., **1992**, John Wiley & Sons Verlag, New York.
- [81] A. Fürstner, B. I. Glänzer, R. Csuk, *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 85.
- [82] E. Moore, L. Smart, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg Verlag, **1998**.
- [83] K. Nützel, *Organo-Magnesium-Verbindungen aus Grignard-Verbindungen*, Houben-Weyl, 4th Ed., Vol XIII/2a, 197 ff.
- [84] P.E. Fanwick, B. Hanna, J. Lee, I.P. Rothwell, M.G. Thorn, J.S. Vilaro, *Organometallics*, **2000**, 19, 5636.
- [85] S. Becke, R. Beckhaus, D. Haase, J. Heinrichs, A. Lützen, W. Saak, J. Stroot, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 2112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2056.

- [86] B. Bahlmann, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2001**.
- [87] R. Beckhaus, D. Haase, A. Lützen, W. Saak, J. Stroot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1729.
- [88] A. Gomez-Carrera, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 315, 329.
- [89] R. Bortolin, A.J. Carty, I. Munday, V. Patel, N.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 456.
- [90] F.H. Allen, L. Brammer, O. Kennard, A.G. Orpen, R. Taylor, D.G. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1.
- [91] J. Stroot, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2001**.
- [92] J.A. Bandy, C.E. Davies, J.C. Green, M.L.H. Green, N.J. Hazel, A. Izquierdo, J.J. Martin-Polo, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2037.
- [93] G.M. Sheldrick, *SHELX-97 – Program for structure solutions*, Universität Göttingen, **1997**. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 467.
- [94] F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 243, 119.
- [95] G. Hidago, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (W. A. Herrmann, Hrsg.), **1996**, Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 95.
- [96] A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1156.
- [97] T.E. Ready, R.O. Day, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *Macromolecules*, **1993**, 26, 5822.
- [98] J.C.W. Chien, M.D. Rausch, T.E. Ready, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 519, 21.
- [99] L.S. Hegedus, T. Lejon, M.A. Schwindt, *Organometallics*, **1990**, 9, 2841.
- [100] R.D. Little, K.J. Stone, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1849.

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 (Kapitel 5.1). Die Wasserstoffatome wurden – wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt – mit idealisierter Geometrie verfeinert. Die Kristalldaten sind in der Reihenfolge der Verbindungsnummern verzeichnet. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} –Tensors.

Tabelle 7-1 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Fulvenkomplex **31**.

Summenformel	$C_{28} H_{27} Cl F_2 Ti$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	484.85
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.22 x 0.17
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Gitterkonstanten [\AA , $^\circ$]	a = 9.1203(18) α = 78.21(3) b = 10.447(3) β = 74.01(2) c = 13.594(3) γ = 74.23(3)
Z	2
Zellvolumen [\AA^3]	1186.4(5)
Dichte (berechnet) [$mg\ cm^{-3}$]	1.357
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.502
F(000)	504
Gemessener Θ – Bereich [$^\circ$]	2.39 bis 26.03
Anzahl der gemessenen Reflexe	14664
Unabhängige Reflexe	4324 [$R_{int} = 0.0417$]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3276
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max., min.)	0.9195, 0.8639
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4324 / 0 / 397
Goodness-of-fit an F^2	0.915
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0290$, $wR2 = 0.0667$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0444$, $wR2 = 0.0707$
Restelektronendichte (max., min.) [$e.\ \text{\AA}^{-3}$]	0.222 and -0.194

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

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	7653(1)	7639(1)	2904(1)	22(1)
Cl(1)	10077(1)	7085(1)	3338(1)	41(1)
F(1)	3464(2)	3881(1)	886(1)	47(1)
F(2)	11520(2)	792(1)	4044(1)	53(1)
C(1)	6188(2)	6303(2)	3867(1)	24(1)
C(2)	5131(2)	7589(2)	3663(1)	27(1)
C(3)	5368(2)	8513(2)	4196(1)	35(1)
C(4)	6502(3)	7845(2)	4754(1)	37(1)
C(5)	6999(2)	6498(2)	4573(1)	31(1)
C(6)	6957(2)	5408(2)	3102(1)	22(1)
C(7)	6022(2)	5086(2)	2476(1)	22(1)
C(8)	6763(2)	4399(2)	1618(1)	26(1)
C(9)	5919(2)	4001(2)	1079(1)	32(1)
C(10)	4315(2)	4289(2)	1402(1)	32(1)
C(11)	3526(2)	4947(2)	2237(2)	33(1)
C(12)	4391(2)	5331(2)	2774(1)	29(1)
C(13)	8235(2)	4229(2)	3355(1)	23(1)
C(14)	9731(2)	3957(2)	2720(2)	29(1)
C(15)	10842(2)	2800(2)	2946(2)	35(1)
C(16)	10427(2)	1934(2)	3823(2)	34(1)
C(17)	8977(3)	2157(2)	4480(2)	36(1)
C(18)	7874(3)	3304(2)	4236(1)	32(1)
C(19)	8031(3)	9711(2)	1905(2)	38(1)
C(20)	9168(2)	8690(2)	1365(2)	37(1)
C(21)	8359(2)	7937(2)	1041(1)	32(1)
C(22)	6741(2)	8507(2)	1339(1)	29(1)
C(23)	6533(2)	9620(2)	1864(1)	32(1)
C(24)	8406(5)	10736(3)	2377(3)	66(1)
C(25)	10914(3)	8549(3)	1074(2)	62(1)
C(26)	9103(4)	6856(2)	349(2)	49(1)
C(27)	5470(3)	8168(2)	996(2)	43(1)
C(28)	5018(3)	10607(2)	2163(2)	50(1)

Tabelle 7-3 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Fulven **40**.

Summenformel	C ₁₅ H ₂₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	202.33	
Kristallgröße [mm ³]	0.63 x 0.08 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 6.0774(2)	α = 90
	b = 12.4275(8)	β = 93.763(5)
	c = 33.6150(15)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [Å ³]	2533.4(2)	
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.061	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.059	
F(000)	896	
Gemessener Θ – Bereich [°]	2.43 bis 25.89	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19592	
Unabhängige Reflexe	4609 [R _{int} = 0.1185]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2040	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9965, 0.9639	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4609 / 0 / 271	
Goodness-of-fit an F ²	0.772	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0737	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1253, wR2 = 0.0918	
Restelektronendichte (max., min.) [e. Å ⁻³]	0.152 and -0.137	

Tabelle 7-4 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] von **40**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-2359(4)	-2831(2)	9330(1)	37(1)
C(2)	-3692(5)	-3492(2)	9586(1)	47(1)
C(3)	-2563(6)	-4405(2)	9676(1)	59(1)
C(4)	-491(6)	-4397(2)	9484(1)	58(1)
C(5)	-347(5)	-3467(2)	9281(1)	45(1)
C(6)	-2863(4)	-1863(2)	9171(1)	38(1)
C(7)	-1369(5)	-1238(2)	8917(1)	41(1)
C(8)	-766(4)	-154(2)	9114(1)	38(1)
C(9)	-2812(4)	520(2)	9189(1)	34(1)
C(10)	-4322(4)	-152(2)	9440(1)	39(1)
C(11)	-4913(4)	-1242(2)	9247(1)	44(1)
C(12)	-2279(4)	1669(2)	9358(1)	39(1)
C(13)	-944(5)	1626(2)	9761(1)	56(1)
C(14)	-946(5)	2301(2)	9061(1)	55(1)
C(15)	-4429(5)	2287(2)	9407(1)	57(1)
C(16)	3985(4)	-734(2)	7948(1)	30(1)
C(17)	6002(4)	-130(2)	7877(1)	36(1)

Fortsetzung **Tabelle 7-4**

Atom	x	y	z	U(eq)
C(18)	5778(5)	878(2)	8015(1)	42(1)
C(19)	3634(5)	989(2)	8178(1)	42(1)
C(20)	2557(4)	40(2)	8140(1)	36(1)
C(21)	3536(4)	-1777(2)	7860(1)	32(1)
C(22)	1462(4)	-2338(2)	7962(1)	36(1)
C(23)	2018(4)	-3310(2)	8230(1)	33(1)
C(24)	3537(4)	-4111(2)	8037(1)	28(1)
C(25)	5635(4)	-3503(2)	7938(1)	34(1)
C(26)	5113(4)	-2517(2)	7671(1)	36(1)
C(27)	3978(4)	-5162(2)	8278(1)	32(1)
C(28)	5112(5)	-4941(2)	8691(1)	51(1)
C(29)	1778(4)	-5741(2)	8329(1)	47(1)
C(30)	5412(4)	-5923(2)	8050(1)	43(1)

Tabelle 7-5 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Fulvenkomplex **41**.

Summenformel	C ₂₀ H ₂₇ Cl Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	350.77	
Kristallgröße [mm ³]	0.32 x 0.18 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.0462(5)	α = 87.804(11)
	b = 11.4644(10)	β = 88.215(10)
	c = 11.5891(11)	γ = 75.071(10)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	903.69(13)	
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.289	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.616	
F(000)	372	
Gemessener Θ – Bereich [°]	2.51 bis 25.94	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10906	
Unabhängige Reflexe	3247 [R _{int} = 0.0501]	
Beobachtete Reflexe (I > 2 σ (I))	2430	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9409, 0.8272	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3247 / 0 / 307	
Goodness-of-fit an F ²	0.924	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0639	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0684	
Restelektronendichte (max., min.) [e. Å ⁻³]	0.248 and -0.262	

Tabelle 7-6 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **41**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1091(1)	2805(1)	3667(1)	20(1)
Cl(1)	4039(1)	3251(1)	4189(1)	41(1)
C(1)	1334(3)	894(2)	3849(2)	24(1)
C(2)	-733(3)	1434(2)	4062(2)	28(1)
C(3)	-975(3)	2058(2)	5099(2)	32(1)
C(4)	874(3)	1881(2)	5589(2)	32(1)
C(5)	2288(3)	1149(2)	4859(2)	29(1)
C(6)	2193(3)	947(2)	2706(2)	24(1)
C(7)	4394(3)	510(2)	2528(2)	29(1)
C(8)	5024(3)	-865(2)	2358(2)	30(1)
C(9)	3954(3)	-1250(2)	1359(2)	28(1)
C(10)	1726(3)	-755(2)	1540(2)	30(1)
C(11)	1132(3)	626(2)	1691(2)	29(1)
C(12)	4618(3)	-2639(2)	1158(2)	32(1)
C(13)	4149(4)	-3380(2)	2203(2)	40(1)
C(14)	6845(4)	-3025(2)	919(3)	51(1)
C(15)	3571(6)	-2933(2)	108(3)	65(1)
C(16)	-107(3)	3613(2)	1848(2)	31(1)
C(17)	-1730(3)	3700(2)	2614(2)	31(1)
C(18)	-1606(4)	4507(2)	3481(2)	38(1)
C(19)	78(4)	4919(2)	3237(2)	43(1)
C(20)	1011(4)	4365(2)	2229(2)	37(1)

Tabelle 7-7 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **47**.

Summenformel	$\text{C}_{36} \text{H}_{62} \text{Cl}_8 \text{Mg}_2 \text{O}_4 \text{Ti}_2$	
Molmasse [g mol^{-1}]	986.88	
Kristallgröße [mm^3]	0.65 x 0.34 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [\AA , $^\circ$]	$a = 13.2967(6)$	$\alpha = 90$
	$b = 14.6311(5)$	$\beta = 107.281(5)$
	$c = 12.7708(5)$	$\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	2372.35(16)	
Dichte (berechnet) [mg cm^{-3}]	1.382	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.848	
F(000)	1028	
Gemessener Θ – Bereich [$^\circ$]	2.17 bis 25.92	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19098	
Unabhängige Reflexe	4580 [$R_{\text{int}} = 0.0426$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3589	

Fortsetzung **Tabelle 7-7**

Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max., min.)	0.8905, 0.6087
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4580 / 0 / 233
Goodness-of-fit an F^2	1.025
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0931
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0978
Restelektronendichte (max., min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.596 and -0.376

Tabelle 7-8 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **47**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	2897(1)	1493(1)	7786(1)	23(1)
Mg(1)	317(1)	905(1)	5934(1)	19(1)
Cl(1)	2914(1)	3059(1)	7693(1)	43(1)
Cl(2)	2216(1)	1047(1)	5897(1)	27(1)
Cl(3)	1199(1)	1089(1)	7964(1)	24(1)
Cl(4)	-414(1)	770(1)	3942(1)	23(1)
O(1)	164(1)	2306(1)	5842(1)	27(1)
O(2)	-1163(1)	875(1)	6194(1)	27(1)
C(1)	4383(2)	583(2)	7975(2)	34(1)
C(2)	4735(2)	1397(2)	8568(2)	36(1)
C(3)	4278(2)	1443(2)	9444(2)	33(1)
C(4)	3651(2)	656(2)	9394(2)	32(1)
C(5)	3707(2)	129(2)	8482(2)	31(1)
C(6)	4701(2)	233(3)	7016(3)	49(1)
C(7)	5490(2)	2082(3)	8355(3)	53(1)
C(8)	4431(3)	2198(2)	10278(3)	50(1)
C(9)	3098(2)	390(2)	10211(2)	41(1)
C(10)	3172(2)	-775(2)	8143(3)	45(1)
C(11)	-144(2)	2898(2)	6605(2)	29(1)
C(12)	-564(2)	3728(2)	5937(2)	39(1)
C(13)	208(3)	3836(2)	5276(3)	49(1)
C(14)	448(3)	2869(2)	5036(2)	38(1)
C(15)	-2124(2)	1246(2)	5453(2)	35(1)
C(16A)	-2854(5)	1338(5)	6131(5)	41(1)
C(17A)	-2370(5)	742(4)	7200(5)	36(1)
C(16B)	-3012(6)	901(6)	5909(6)	53(2)
C(17B)	-2586(6)	483(6)	6826(7)	56(2)
C(18)	-1445(2)	295(2)	6977(3)	43(1)

Tabelle 7-9 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **49**.

Summenformel	C ₃₄ H ₃₁ Cl ₂ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	606.29	
Kristallgröße [mm ³]	0.29 x 0.25 x 0.12	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/a	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.2014(4)	α = 90
	b = 10.3365(3)	β = 94.544(4)
	c = 37.5294(12)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [Å ³]	5491.7(3)	
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.467	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.799	
F(000)	2504	
Gemessener Θ – Bereich [°]	2.04 bis 25.94	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22315	
Unabhängige Reflexe	5221 [R _{int} = 0.0840]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3461	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9102, 0.8013	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5221 / 0 / 467	
Goodness-of-fit an F ²	0.905	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0755	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0706, wR2 = 0.0822	
Restelektronendichte (max., min.) [e. Å ⁻³]	0.325 and -0.347	

Tabelle 7-10 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² · 10³] von **49**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	4476(1)	1292(1)	4256(1)	21(1)
Ti(2)	3513(1)	4153(1)	4250(1)	22(1)
Cl(1)	4437(1)	3015(1)	4730(1)	27(1)
Cl(2)	4763(1)	3348(1)	3901(1)	28(1)
C(1)	5799(2)	401(3)	4019(1)	34(1)
C(2)	5417(2)	-577(3)	4224(1)	32(1)
C(3)	5493(3)	-204(3)	4583(1)	38(1)
C(4)	5963(2)	992(3)	4603(1)	42(1)
C(5)	6149(2)	1359(3)	4265(1)	40(1)

Fortsetzung **Tabelle 7-10**

Atom	x	y	z	U(eq)
C(6)	4010(3)	6223(3)	4074(1)	37(1)
C(7)	4432(3)	5979(3)	4415(1)	36(1)
C(8)	3724(3)	5921(3)	4651(1)	35(1)
C(9)	2866(3)	6126(3)	4456(1)	35(1)
C(10)	3038(3)	6308(3)	4094(1)	35(1)
C(11)	2880(2)	2016(2)	3943(1)	22(1)
C(12)	3401(2)	1027(3)	3776(1)	26(1)
C(13)	3454(2)	-189(3)	3954(1)	28(1)
C(14)	3302(2)	-277(3)	4314(1)	27(1)
C(15)	3090(2)	819(3)	4516(1)	25(1)
C(16)	2708(2)	1918(3)	4309(1)	21(1)
C(17)	2169(2)	3017(3)	4398(1)	25(1)
C(18)	1964(2)	3723(3)	4078(1)	25(1)
C(19)	2437(2)	3183(2)	3802(1)	22(1)
C(20)	2381(2)	3452(3)	3404(1)	25(1)
C(21)	2300(2)	4879(3)	3302(1)	26(1)
C(22)	3061(3)	5513(3)	3177(1)	37(1)
C(23)	3003(3)	6808(3)	3076(1)	46(1)
C(24)	2175(3)	7503(3)	3108(1)	41(1)
C(25)	1418(3)	6863(3)	3236(1)	40(1)
C(26)	1468(3)	5566(3)	3329(1)	32(1)
C(27)	2121(5)	8912(4)	2995(2)	68(2)
C(28)	1604(2)	2663(3)	3201(1)	28(1)
C(29)	896(3)	2055(3)	3364(1)	38(1)
C(30)	223(3)	1312(4)	3169(1)	47(1)
C(31)	228(3)	1165(3)	2805(1)	44(1)
C(32)	922(3)	1812(4)	2639(1)	49(1)
C(33)	1589(3)	2549(3)	2832(1)	41(1)
C(34)	-471(5)	282(6)	2600(2)	72(2)

Tabelle 7-11 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **50**.

Summenformel	C ₅₄ H ₈₄ Cl ₄ Mg O Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1011.12	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.14 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.7433(12)	α = 90
	b = 46.593(5)	β = 90.51(2)
	c = 13.197(3)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	5376.1(15)	
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.249	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.543	
F(000)	2160	
Gemessener Θ – Bereich [°]	1.60 bis 22.32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25841	
Unabhängige Reflexe	6726 [R _{int} = 0.1445]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3250	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9786, 0.8761	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6726 / 0 / 536	
Goodness-of-fit an F ²	0.821	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1011	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1305, wR2 = 0.1209	
Restelektronendichte (max., min.) [e. Å ⁻³]	0.391 and -0.315	

Tabelle 7-12 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] von **50**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	930(1)	1887(1)	797(1)	26(1)
Ti(2)	4923(1)	1143(1)	4381(1)	31(1)
Cl(1)	136(2)	1624(1)	2399(1)	33(1)
Cl(2)	3044(2)	2046(1)	2090(1)	33(1)
Cl(3)	2081(2)	1260(1)	4253(1)	46(1)
Cl(4)	4973(2)	1700(1)	4197(1)	40(1)
Mg(1)	2402(2)	1721(1)	3446(2)	30(1)
O(1)	1440(5)	1978(1)	4484(3)	35(1)
C(1)	756(8)	1454(1)	-214(5)	37(2)
C(2)	1227(8)	1686(1)	-825(5)	37(2)
C(3)	2686(9)	1779(2)	-496(5)	45(2)
C(4)	3127(9)	1605(2)	310(5)	47(2)

Fortsetzung **Tabelle 7-12**

Atom	x	y	z	U(eq)
C(5)	1949(8)	1408(2)	503(5)	40(2)
C(6A)	-700(40)	1267(8)	-310(30)	31(2)
C(7A)	-935(16)	1066(3)	485(10)	31(2)
C(8A)	-2882(17)	996(3)	407(9)	31(2)
C(9A)	-2904(17)	805(3)	-626(10)	31(2)
C(10A)	-2775(17)	1088(3)	-1442(11)	31(2)
C(11A)	-1071(17)	1165(3)	-1308(11)	31(2)
C(6B)	-580(40)	1287(9)	-370(30)	48(2)
C(7B)	-1400(20)	1148(3)	566(12)	48(2)
C(8B)	-2255(19)	872(3)	305(11)	48(2)
C(9B)	-3316(19)	921(3)	-502(12)	48(2)
C(10B)	-2470(20)	990(3)	-1478(12)	48(2)
C(11B)	-1310(20)	1264(3)	-1248(13)	48(2)
C(12)	-4601(9)	690(2)	-718(5)	54(2)
C(13A)	-4750(20)	443(3)	94(12)	62(3)
C(14A)	-4660(20)	532(4)	-1770(12)	62(3)
C(15A)	-5890(20)	877(3)	-679(13)	62(3)
C(13B)	-5480(20)	641(4)	322(13)	79(3)
C(14B)	-4180(20)	437(4)	-1267(14)	79(3)
C(15B)	-5920(20)	867(4)	-1308(14)	79(3)
C(16)	-1555(7)	2096(1)	948(5)	35(2)
C(17)	-1253(8)	2099(1)	-85(5)	42(2)
C(18)	31(8)	2284(2)	-227(5)	39(2)
C(19)	481(7)	2393(1)	713(5)	35(2)
C(20)	-484(8)	2279(1)	1459(5)	33(2)
C(21)	-2909(8)	1944(2)	1435(6)	63(2)
C(22)	-2285(9)	1974(2)	-912(6)	67(3)
C(23)	626(10)	2387(2)	-1255(5)	66(3)
C(24)	1685(9)	2623(2)	881(6)	62(2)
C(25)	-477(9)	2364(2)	2562(5)	55(2)
C(26)	4533(9)	827(2)	2972(5)	42(2)
C(27)	5990(9)	778(2)	3387(5)	47(2)
C(28)	6936(10)	1016(2)	3258(5)	54(2)
C(29)	6066(10)	1224(2)	2744(5)	56(2)
C(30)	4596(9)	1109(2)	2583(5)	51(2)
C(31)	3258(10)	621(2)	2883(6)	55(2)
C(32)	1809(10)	717(2)	2450(6)	66(3)
C(33)	435(10)	525(2)	2536(7)	71(3)
C(34)	816(9)	214(2)	2388(6)	57(2)
C(35)	2182(10)	124(2)	3021(6)	65(2)
C(36)	3515(9)	326(2)	2985(6)	58(2)
C(37)	-563(10)	4(2)	2357(7)	60(2)

Fortsetzung **Tabelle 7-12**

Atom	x	y	z	U(eq)
C(38)	-1836(12)	119(2)	1651(10)	139(5)
C(39)	-98(11)	-297(2)	2041(8)	95(3)
C(40)	-1285(12)	-17(2)	3416(8)	115(4)
C(41)	4078(8)	953(2)	5978(5)	35(2)
C(42)	5262(9)	777(1)	5661(5)	37(2)
C(43)	6591(8)	947(2)	5665(5)	43(2)
C(44)	6231(8)	1227(2)	5934(4)	36(2)
C(45)	4621(8)	1231(2)	6141(5)	40(2)
C(46)	2432(8)	856(2)	6199(6)	67(3)
C(47)	5140(11)	453(2)	5551(6)	70(3)
C(48)	8198(9)	824(2)	5491(6)	80(3)
C(49)	7348(10)	1469(2)	6115(6)	80(3)
C(50)	3769(11)	1488(2)	6581(6)	77(3)
C(51)	44(8)	1899(2)	5005(5)	46(2)
C(52)	297(8)	1999(2)	6071(5)	46(2)
C(53)	1214(11)	2267(2)	5940(7)	99(4)
C(54)	2127(9)	2221(2)	5009(5)	52(2)

Tabelle 7-13 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **51**.

Summenformel	C ₆₀ H ₈₈ Cl ₂ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	976.00	
Kristallgröße [mm ³]	0.24 x 0.04 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/a	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 23.129(3)	α = 90
	b = 6.6462(4)	β = 98.838(15)
	c = 36.145(5)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	5490.3(10)	
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.181	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.424	
F(000)	2104	
Gemessener Θ – Bereich [°]	2.26 bis 26.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20870	
Unabhängige Reflexe	5309 [R _{int} = 0.5003]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	1130	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9874, 0.9051	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5309 / 0 / 271	

Fortsetzung **Tabelle 7-13**

Goodness-of-fit an F^2	0.590
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.0901
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2845, wR2 = 0.1661
Restelektronendichte (max., min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.277 and -0.286

Tabelle 7-14 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **51**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	4476(1)	1292(1)	4256(1)	21(1)
Ti(2)	3513(1)	4153(1)	4250(1)	22(1)
Cl(1)	4437(1)	3015(1)	4730(1)	27(1)
Ti(1)	202(1)	-1107(3)	-450(1)	24(1)
Cl(1)	51(1)	-2270(4)	196(1)	29(1)
C(1)	-190(2)	-1993(9)	-1081(1)	22(2)
C(2)	-524(2)	-398(8)	-960(2)	28(2)
C(3)	-810(2)	-1136(10)	-667(2)	30(2)
C(4)	-651(2)	-3188(10)	-606(1)	32(3)
C(5)	-268(2)	-3717(8)	-862(2)	25(2)
C(6)	180(3)	-1914(13)	-1402(2)	24(2)
C(7)	107(3)	154(14)	-1601(2)	26(2)
C(8)	-508(3)	515(14)	-1836(2)	25(2)
C(9)	-683(3)	-1143(15)	-2123(2)	24(2)
C(10)	-653(3)	-3126(14)	-1906(2)	26(2)
C(11)	-33(3)	-3567(15)	-1701(2)	27(2)
C(12)	-1282(4)	-805(17)	-2386(2)	36(3)
C(13)	-1315(4)	1406(17)	-2537(2)	44(3)
C(14)	-1803(3)	-1207(19)	-2182(2)	46(3)
C(15)	-1318(4)	-2197(18)	-2726(2)	54(3)
C(16)	957(2)	-1674(9)	-802(1)	21(2)
C(17)	1069(2)	-2941(8)	-483(2)	28(2)
C(18)	1194(2)	-1697(10)	-161(1)	34(3)
C(19)	1159(2)	339(9)	-282(2)	33(3)
C(20)	1013(2)	353(8)	-678(2)	27(2)
C(21)	864(3)	-2325(14)	-1219(2)	22(2)
C(22)	1295(3)	-1159(16)	-1432(2)	26(2)
C(23)	1943(3)	-1604(14)	-1278(2)	26(2)
C(24)	2096(3)	-3827(17)	-1311(2)	31(2)
C(25)	1687(3)	-5062(14)	-1103(2)	29(2)

Fortsetzung **Tabelle 7-14**

Atom	x	y	z	U(eq)
C(26)	1030(3)	-4603(14)	-1241(3)	28(2)
C(27)	2765(3)	-4318(16)	-1184(2)	33(3)
C(28)	2857(4)	-6617(16)	-1223(3)	44(3)
C(29)	3123(4)	-3232(18)	-1454(3)	56(4)
C(30)	2969(4)	-3670(20)	-782(3)	62(4)

Tabelle 7-15 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Insertionsprodukt **58**.

Summenformel	C ₂₇ H ₄₃ Cl O Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	466.96	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.17 x 0.12	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.9002(6)	α = 90
	b = 9.6107(5)	β = 91.151(5)
	c = 18.5417(8)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	2476.5(2)	
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.252	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.470	
F(000)	1008	
Gemessener Θ – Bereich [°]	2.20 bis 25.90	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18229	
Unabhängige Reflexe	4771 [R _{int} = 0.1278]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2618	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9458, 0.8719	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4771 / 0 / 271	
Goodness-of-fit an F ²	0.845	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1117	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1020, wR2 = 0.1270	
Restelektronendichte (max., min.) [e. Å ⁻³]	0.345 and -0.513	

Tabelle 7-16 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **58**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	-1947(1)	1843(1)	838(1)	24(1)
Cl(1)	-264(1)	1733(1)	677(1)	44(1)
O(1)	-2368(2)	2418(2)	-82(1)	25(1)
C(1)	-2799(3)	3902(4)	1186(2)	32(1)
C(2)	-2858(3)	2964(4)	1763(2)	31(1)
C(3)	-1917(3)	2762(4)	2061(2)	34(1)
C(4)	-1293(3)	3632(4)	1673(2)	33(1)
C(5)	-1822(3)	4293(4)	1122(2)	32(1)
C(6)	-3620(3)	4503(5)	761(2)	48(1)
C(7)	-3783(3)	2461(5)	2081(2)	50(1)
C(8)	-1630(3)	1942(5)	2715(2)	49(1)
C(9)	-254(3)	3901(5)	1876(2)	53(1)
C(10)	-1443(3)	5314(4)	586(2)	49(1)
C(11)	-2645(2)	-85(3)	247(2)	26(1)
C(12)	-3161(3)	193(4)	888(2)	31(1)
C(13)	-2542(3)	-103(4)	1481(2)	39(1)
C(14)	-1659(3)	-514(4)	1221(2)	39(1)
C(15)	-1728(3)	-519(3)	456(2)	30(1)
C(16)	-3049(2)	271(3)	-487(2)	27(1)
C(17)	-2533(2)	1664(3)	-747(2)	26(1)
C(18)	-3227(2)	-1073(4)	-951(2)	31(1)
C(19)	-2323(3)	-1951(4)	-1091(2)	39(1)
C(20)	-3904(3)	-2002(4)	-509(2)	43(1)
C(21)	-3771(3)	-756(4)	-1659(2)	40(1)
C(22)	-3224(3)	2543(4)	-1234(2)	37(1)
C(23)	-4251(3)	2689(5)	-958(2)	48(1)
C(24)	-2839(4)	4007(4)	-1381(2)	54(1)
C(25)	-1528(3)	1418(4)	-1091(2)	31(1)
C(26)	-1553(3)	1016(4)	-1891(2)	42(1)
C(27)	-818(3)	2627(5)	-1014(2)	46(1)

Tabelle 7-17 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Insertionsprodukt **61**.

Summenformel	C ₁₉ H ₂₅ Cl O Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	352.74	
Kristallgröße [mm ³]	0.38 x 0.22 x 0.11	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.7264(6)	α = 90
	b = 7.6994(3)	β = 98.649(8)
	c = 22.8232(16)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	1689.73(17)	
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.387	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.664	
F(000)	744	
Gemessener Θ – Bereich [°]	2.12 bis 25.83	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12129	
Unabhängige Reflexe	3086 [R _{int} = 0.0667]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2319	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9306, 0.7865	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3086 / 0 / 199	
Goodness-of-fit an F ²	0.683	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0862	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0968	
Restelektronendichte (max., min.) [e. Å ⁻³]	0.362 and -0.331	

Tabelle 7-18 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² · 10³] von **61**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	2427(1)	8538(1)	2028(1)	19(1)
Cl(1)	1935(1)	11616(1)	2062(1)	31(1)
O(1)	4006(1)	8624(2)	1664(1)	23(1)
C(1)	1800(2)	7522(3)	1033(1)	23(1)
C(2)	1576(2)	6181(3)	1440(1)	31(1)
C(3)	487(3)	6688(4)	1744(1)	41(1)
C(4)	65(2)	8343(4)	1555(1)	42(1)
C(5)	866(2)	8874(3)	1112(1)	31(1)
C(6)	2989(2)	7602(3)	672(1)	22(1)
C(7)	3525(2)	5757(3)	574(1)	31(1)
C(8)	2431(3)	4611(3)	201(1)	39(1)
C(9)	1949(3)	5429(4)	-405(1)	43(1)
C(10)	1418(3)	7266(4)	-333(1)	37(1)

Fortsetzung **Tabelle 7-18**

Atom	x	y	z	U(eq)
C(11)	2489(2)	8394(3)	51(1)	29(1)
C(12)	4155(2)	8782(3)	1046(1)	25(1)
C(13)	4009(2)	10699(3)	890(1)	34(1)
C(14)	5650(2)	8220(4)	996(1)	37(1)
C(15)	4137(3)	7275(4)	2775(1)	41(1)
C(16)	2887(3)	6355(4)	2762(1)	47(1)
C(17)	1908(3)	7528(4)	2968(1)	40(1)
C(18)	2588(2)	9087(3)	3085(1)	34(1)
C(19)	3940(2)	8935(4)	2961(1)	36(1)

Tabelle 7-19 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Insertionsprodukt **62**.

Summenformel	Ti Cl O C ₃₂ H ₃₅ · 0.5 (O C ₄ H ₈)
Molmasse [g mol ⁻¹]	555.00
Kristallgröße [mm ³]	0.54 x 0.16 x 0.15
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.2522(3) α = 90 b = 15.1178(8) β = 101.446(4) c = 20.241(8) γ = 90
Z	4
Zellvolumen [Å ³]	2774.9(2)
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.329
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.433
F(000)	1176
Gemessener Θ – Bereich [°]	2.46 bis 25.95
Anzahl der gemessenen Reflexe	21574
Unabhängige Reflexe	5184 [R _{int} = 0.0575]
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3629
Absorptionskorrektur	keine
Transmission (max., min.)	0.9379, 0.7999
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5184 / 7 / 330
Goodness-of-fit an F ²	0.966
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1285
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0741, wR2 = 0.1394
Restelektronendichte (max., min.) [e. Å ⁻³]	0.863 and -0.969

Bem.: Der Tetrahydroindenylligand ist fehlgeordnet und wurde auf zwei Positionen isotrop mit dem Besetzungsfaktor 0,5 verfeinert. Die Elementarzelle enthält ein halbes Molekül THF.

Tabelle 7-20 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **62**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	2768(1)	7628(1)	2091(1)	20(1)
Cl(1)	4253(1)	8835(1)	2588(1)	32(1)
O(1)	1227(2)	7734(1)	2545(1)	22(1)
C(1)	3198(4)	6400(2)	2911(2)	32(1)
C(2)	2778(4)	6085(2)	2249(2)	36(1)
C(3)	3923(4)	6280(2)	1912(2)	36(1)
C(4)	4994(4)	6758(2)	2338(2)	34(1)
C(5)	4561(4)	6823(2)	2968(2)	32(1)
C(6)	5414(5)	7187(3)	3618(2)	49(1)
C(7A)	4771(9)	6971(5)	4209(3)	57(2)
C(8A)	3122(8)	7041(4)	4063(3)	53(2)
C(9)	2398(5)	6336(3)	3481(2)	49(1)
C(6B)	5414(5)	7187(3)	3618(2)	49(1)
C(7B)	4149(19)	7217(9)	4111(7)	52(3)
C(8B)	3311(12)	6349(7)	4073(5)	39(2)
C(9B)	2398(5)	6336(3)	3481(2)	49(1)
C(10)	661(3)	8098(2)	1308(1)	22(1)
C(11)	1225(3)	7340(2)	1041(1)	25(1)
C(12)	2606(4)	7552(2)	896(2)	31(1)
C(13)	2931(4)	8423(2)	1084(2)	32(1)
C(14)	1737(3)	8766(2)	1336(1)	25(1)
C(15)	-720(3)	8146(2)	1605(1)	20(1)
C(16)	-106(3)	8240(2)	2405(1)	21(1)
C(17)	269(4)	9199(2)	2624(2)	29(1)
C(18)	-1106(4)	7884(2)	2859(1)	28(1)
C(19)	-1594(3)	7281(2)	1425(1)	21(1)
C(20)	-1132(3)	6488(2)	1751(1)	24(1)
C(21)	-1839(4)	5697(2)	1561(2)	29(1)
C(22)	-3032(4)	5653(2)	1027(2)	31(1)
C(23)	-3495(4)	6435(2)	700(2)	32(1)
C(24)	-2805(4)	7237(2)	893(1)	27(1)
C(25)	-3767(5)	4781(2)	820(2)	49(1)
C(26)	-1678(3)	8945(2)	1313(1)	21(1)
C(27)	-2852(4)	9228(2)	1587(2)	29(1)
C(28)	-3702(4)	9951(2)	1335(2)	30(1)
C(29)	-3439(3)	10412(2)	778(1)	26(1)
C(30)	-2321(4)	10106(2)	482(2)	29(1)
C(31)	-1450(4)	9390(2)	745(1)	27(1)
C(32)	-4361(4)	11201(2)	506(2)	36(1)
O(2)	-1840(9)	4513(7)	-337(5)	129(2)

Tabelle 7-20 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(33)	-905(13)	5239(8)	-427(7)	129(2)
C(34)	619(11)	5199(9)	46(8)	129(2)
C(35)	536(12)	4364(9)	473(7)	129(2)
C(36)	-1045(13)	4021(8)	222(7)	129(2)

Tabelle 7-21 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **63**.

Summenformel	C ₃₄ H ₄₇ Cl O Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	555.07	
Kristallgröße [mm ³]	0.27 x 0.25 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.2467(13)	α = 90
	b = 9.9190(4)	β = 92.702(9)
	c = 16.8918(14)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	3053.8(4)	
Dichte (berechnet) [mg cm ⁻³]	1.207	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.392	
F(000)	1192	
Gemessener Θ – Bereich [°]	2.23 bis 26.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25664	
Unabhängige Reflexe	5873 [R _{int} = 0.1336]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2807	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9472, 0.9016	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5873 / 0 / 339	
Goodness-of-fit an F ²	0.804	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0945	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1178, wR2 = 0.1131	
Restelektronendichte (max., min.) [e. Å ⁻³]	0.300 and -0.308	

Tabelle 7-22 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] von **63**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	3093(1)	1948(1)	848(1)	33(1)
Cl(1)	3026(1)	2739(1)	2181(1)	56(1)
O(1)	2960(1)	3603(2)	308(1)	34(1)
C(1)	1889(2)	1940(4)	227(2)	35(1)
C(2)	2304(2)	832(4)	-51(2)	41(1)
C(3)	2427(2)	-88(4)	583(3)	54(1)
C(4)	2131(2)	468(4)	1258(3)	55(1)
C(5)	1794(2)	1699(4)	1038(2)	46(1)
C(6)	1708(2)	3228(4)	-224(2)	34(1)
C(7)	1815(2)	3028(4)	-1122(2)	36(1)
C(8)	1273(2)	2022(4)	-1519(2)	38(1)
C(9)	473(2)	2452(4)	-1417(2)	37(1)
C(10)	357(2)	2621(4)	-531(2)	42(1)
C(11)	903(2)	3623(4)	-126(2)	41(1)
C(12)	-108(2)	1546(4)	-1858(2)	42(1)
C(13)	78(2)	1367(4)	-2739(2)	54(1)
C(14)	-867(2)	2200(4)	-1843(3)	54(1)
C(15)	-146(2)	139(4)	-1487(3)	59(1)
C(16)	2277(2)	4315(4)	133(2)	36(1)
C(17)	2038(2)	4962(4)	916(2)	50(1)
C(18)	2415(1)	5491(2)	-458(1)	41(1)
C(19)	3051(1)	5508(2)	-880(2)	53(1)
C(20)	3154(1)	6512(3)	-1438(1)	61(1)
C(21)	2621(2)	7497(2)	-1575(1)	60(1)
C(22)	1986(1)	7480(2)	-1152(2)	61(1)
C(23)	1882(1)	6477(3)	-594(1)	55(1)
C(24)	2721(3)	8588(5)	-2213(3)	83(2)
C(25)	4175(2)	1880(5)	90(2)	46(1)
C(26)	4369(2)	2512(4)	821(2)	47(1)
C(27)	4335(2)	1530(4)	1418(2)	46(1)
C(28)	4083(2)	321(4)	1064(2)	47(1)
C(29)	4000(2)	548(5)	241(2)	49(1)
C(30)	4222(2)	2512(7)	-715(3)	99(2)
C(31)	4602(3)	3941(5)	960(4)	98(2)
C(32)	4598(3)	1665(7)	2272(2)	96(2)
C(33)	3995(3)	-1021(6)	1488(4)	100(2)
C(34)	3880(2)	-522(6)	-398(3)	101(2)

7.2 Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
allg.	allgemein
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
COSY	korrelierte NMR-Spektroskopie (engl.: correlated spectroscopy)
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung (\rightarrow NMR)
d	Tag
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss
d. Th.	der Theorie
Et	Ethyl
gef.	gefunden
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
Fp	Festpunkt
Fv	Fulven allgemein
ΔG^\ddagger	freie Aktivierungsenthalpie
h	Stunde
H ⁴ -Ind	Tetrahydroindenyl
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
Ind	Indenyl
IR	Infrarot
m	Multiplett (\rightarrow NMR)
M	Metall (allgemein)
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance)

NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl.: Nuclear Overhauser Effect)
P	Druck
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	Engl.: parts per million
R	Rest (allgemein)
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
s	Singulett (→ NMR)
sept.	Septett (→ NMR)
s.o.	siehe oben
t	Triplett (→ NMR)
T	absolute Temperatur
<i>tert.</i>	tertiär
<i>tert</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
<i>v</i>	Wellenzahl (→ IR)
vgl.	vergleiche
Z	Formeleinheiten pro Zelle
z.B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
≠	bezogen auf den Gleichgewichtszustand

TABELLARISCHER LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN:

Werner Küppers
Gneisenastr. 14
26 131 Oldenburg
geboren am 09. Juni 1974 in Heinsberg, ledig

SCHULBILDUNG:

1980 – 1984

kath. Grundschule Haaren

1984 – 1993

Kreisgymnasium Heinsberg

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

HOCHSCHULAUFBILDUNG:

10/1993 – 10/1999

Studium der Chemie an der RWTH Aachen

15.10.1999

Abschluss: Diplom-Chemiker

PROMOTION:

01/2000 – 05/2003

Anfertigung der vorliegenden Dissertation an
der Universität Oldenburg im

Fachbereich Chemie

Tag der Disputation: 8. Juli 2003

BERUFSTÄTIGKEIT:

04/1999 – 12/1999

Wissenschaftliche Hilfskraft an der
RWTH Aachen am Institut für Anorganische
Chemie

01/2000 – 05/2003

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich
Chemie der Universität Oldenburg