



Imine in der Koordinationssphäre des Titans –
Bindungsmodi und Reaktivität

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

von

Florian Heinz Werner Loose

geboren am 23. Mai 1987 in Berlin-Neukölln

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von Juli 2012 bis Mai 2016 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal

Tag der Disputation: 24. Juli 2016

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die überaus interessante Themenstellung, die exzellente Betreuung dieser Arbeit, die optimalen Arbeitsbedingungen sowie seine ständige Bereitschaft zur fachwissenschaftlichen Diskussion.

Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und seine rege Diskussionsbereitschaft auf Tagungen.

Einen besonderen Dank richte ich an Prof. Dr. Thomas Müller und Dr. André Schäfer für die Kooperation zur quantenchemischen Untersuchung von η^2 - und η^4 -Iminkomplexen.

Den Mitarbeitern der zentralen Analytik gebührt mein Dank für die Durchführung von zum Teil höchst anspruchsvollen analytischen Experimenten zur Charakterisierung meiner Proben. Im Besonderen danke ich Frau Andrea Tschirne und Herrn Dieter Neemeyer für die Ausführung von NMR spektroskopischen Experimenten. Mein besonders herzlicher Dank gilt Herrn Francesco Fabbretti zum einen für die Aufnahme zahlloser Massenspektren sowie die gute und unterhaltsame Einweisung in die Bedienung des Finnigan MAT 95 zur Messung von LIFDI-Spektren und zum anderen für die Bereitstellung eines Leihfahrrades nach dem Defekt meines Unirades.

Herrn Dr. Marc Schmidtman und Herrn Wolfgang Saak danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Marion Friedemann sowie unseren Azubis Leoni Fritsche und Malena Hillje danke ich für die Synthese zahlreicher Ausgangsverbindungen.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Forschungspraktikanten Christoph Schoo, Sandra Künzler, Folkert Maas, Maximilian Schaube und Jannis Kroon für die aktive Unterstützung bei der Synthese und Charakterisierung etlicher Verbindungen.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Beckhaus für die stets gute Arbeitsatmosphäre und die stetige Bereitschaft zur kritischen wissenschaftlichen Diskussion. Im Besonderen möchte ich hier die sehr gute Zusammenarbeit im Herrn Dr. Nicolai Lauterbach und Dr. Christian Adler hervorheben.

Ebenso bedanke ich mich bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der anderen Arbeitsgruppen aus der AC und OC für die ständige Hilfsbereitschaft sowie zahlreiche Material- und Eduktspenden.

Bei meiner gesamten Familie bedanke ich mich für die anhaltende Unterstützung, die mein Studium und die anschließende Promotion ermöglicht hat. Sowohl meine Mutter als auch mein Vater haben wichtige Beiträge hierzu geliefert. Abgesehen von der moralischen und finanziellen Unterstützung meiner Eltern hat meine Mutter wohl durch ihre damalige Tätigkeit am Fritz-Haber-Institut in Berlin frühzeitig meine Begeisterung für die Chemie entfacht. Für die Erhaltung dieser Freude und den Ansporn ein Chemiestudium zu beginnen bedanke ich mich bei allen meinen Chemielehrern sowie Dozenten während meines Studiums. In diesem Zusammenhang danke ich besonders herzlich Herrn Dr. Patrick Zark dafür, dass er mein Interesse an der Metallorganik geweckt hat und mir ein guter Lehrmeister bezüglich der praktischen Laborarbeit war.

Meinen Freunden und Kommilitonen, insbesondere Max Franz, danke ich für die Unterstützung während meines Studiums und die unvergessliche Zeit in Oldenburg.

Abkürzungen und Symbole

Å	Angström
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Ad	Adamantyl
ATR	Attenuated Total Reflection
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Bn	Benzyl
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CI	chemische Ionisation
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp ^N	(2-Dimethylaminoethyl)cyclopentadienyl
Cp ^O	(2-Methoxyethyl)cyclopentadienyl
Ct	Centroid
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
Δ	Differenz
d (NMR)	Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
EBTHI	Ethylenbistetrahydroindenyl
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
et al.	und andere
Et ₂ O	Diethylether
Fv	Pentafulven
η	Haptizität
Hz	Hertz
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMDS	Hexamethyldisilazan
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry
<i>i</i>	<i>ipso</i> -Position, <i>iso</i>
Ind	Indenyl

IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
L	Ligand (allgemein)
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption Ionization
λ	Wellenlänge
μ	verbrückend
M	Metall
m	<i>meta</i> -Position
$\Sigma \alpha$	Winkelsumme
m (IR)	medium
m (NMR)	Multiplet
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
Me	Methyl
MS	mass spectrometry
ν	Wellenzahl
n	<i>normal</i>
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o	<i>ortho</i> -Position
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellepsiod Plot
p	<i>para</i> -Position
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
Py	Pyridyl, Pyridin
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s (IR)	strong
s (NMR)	Singulet
t (NMR)	Triplet
t	<i>tert</i>
T_C	Koaleszenstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
THI	Tetrahydroindenyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-1,2-diamin
vgl.	vergleiche
w (IR)	weak
xs.	Überschuss

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das Verhalten von Schiff'schen Basen als Liganden in der Koordinationssphäre des Titans. Iminliganden besitzen als Heteroolefine zwei klassische Koordinationsformen für die Bindung an ein Metallzentrum. Zum einen erlaubt die C=N Doppelbindung eine η^2 -Koordination. Darüber hinaus ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in der Lage eine dative Bindung zum Titanzentrum auszubilden (η^1 -Bindungsmodus). Die Synthese von Mono- und Bis(η^1 -imin)-komplexen des Titan(IV)-chlorids ermöglicht die spektroskopische und strukturelle Charakterisierung dieser Verbindungsklassen. Anhand von Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von η^1 -Iminkomplexen wird deutlich, dass sich Silylimine zum Aufbau neuartiger Imin-Amido-Titankomplexen durch C–N-Bindungsknüpfung eignen. Intermediär bei der C–N-Kupplung gebildete Titanaazavinylidene werden durch Einführung eines Cp-Liganden und die damit einhergehende Verringerung der Lewis-Acidität des Titanzentrums stabilisiert. η^1 -Imintitan(III)-komplexe stellen wichtige Intermediate bei der zu fünfgliedrigen Metallacyclen führenden McMurry-artigen C–C-Kupplung von Iminen dar. Vertreter dieser Verbindungsklassen sind mittels der reduktiven Komplexierung von Aldiminen und cyclischen Ketiminen ausgehend von $\text{Cp}^\# \text{TiCl}_3$ Precursoren ($\text{Cp}^\# = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) zugänglich. Die Substitution eines Chlorido- mit einem Cp-Liganden resultiert in der Aldol-artigen C–C-Verknüpfung von cyclischen Ketiminen. Ebenso können Titanocenaziridine, deren Iminliganden eine η^2 -Koordination einnehmen, durch die reduktive Komplexierung von Aldiminen erhalten werden. Die Untersuchung einer Vielfalt solcher Titanacyclen zeigt geringfügige Substituenteneinflüsse auf die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften von Titanocenaziridinen. Insertionsreaktionen mit Aldehyden, Ketonen, Nitrilen und Alkinen in die Ti–C Bindung dieser Komplexe führen hochselektiv zum Aufbau fünfgliedriger strukturell charakterisierter Ringsysteme. Im Gegensatz hierzu zeichnen sich Titanaaziridine, die über eine hemilabile intramolekulare Donorfunktion verfügen, durch ein weniger selektives Reaktionsverhalten aus. Kommt in der reduktiven Komplexierung hingegen ein sperriges aromatisch substituiertes Ketimin zum Einsatz, kann ein völlig neuartiger η^4 -Bindungsmodus der Schiff'schen Base beobachtet werden.

Neben Studien zu spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften sowie der Reaktivität von η^1 -, η^2 -, und η^4 -Imintitankomplexen zeigt die Ausbildung von Iminium- und Nitriliumionen sowie Imin-stabilsierter Pentachlorotitanate die Vielseitigkeit Schiff'scher Basen in der Koordinationssphäre des Titans.

Summary

The behavior of Schiff Bases as useful ligands in the coordination sphere of titanium is in focus of this thesis. As heteroolefines, imine ligands are able to coordinate by two classical bonding modes to metal centers. On the one hand, the C=N double bond enables a η^2 -coordination mode of the imine ligand. Moreover, a dative bond to the titanium center could be formed by the lone pair of the nitrogen atom (η^1 -bonding mode). The successful synthesis of mono- and bis- η^1 -imine complexes of titanium(IV) chloride allows the detailed investigation of spectral properties as well as structural data of such compounds. Subsequent C–N coupling of η^1 -imine complexes leads to novel imine-amido titanium complexes. By using chlorotrimethylsilane as leaving group titanazavinylidenes are formed in this reaction. These intermediates undergo immediately the C–N bond formation with an additional imine ligand. The introduction of a Cp ligand to the system decreases the Lewis acidity of the titanium center and increases therefore the stability of titanazavinylidenes that could be studied by spectroscopy and X-ray diffraction. The McMurry like C–C coupling of imines, leading to five membered metallacycles, involves η^1 -imine titanium(III) complexes as key intermediates. Applying the reductive complexation to aldimines as well as cyclic ketimines with $\text{Cp}^\# \text{TiCl}_3$ precursors ($\text{Cp}^\# = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) results in the formation of such compounds that are characterized by spectroscopy and X-ray diffraction. Substitution of one chlorido- by a Cp-ligand of the titanium precursor allows the aldol-like C–C coupling of cyclic ketimines. Also titanocene-aziridines, that contain a η^2 -coordinated Schiff Base, are available by the reductive complexation of aldimines. The investigation of a broad range of such three membered ring systems shows just little influences of the substitution pattern to spectroscopic and structural parameters of titanocenaziridines. Insertion of aldehydes, ketones, nitriles and alkynes in the Ti–C bond of these complexes leads with a high selectivity to five membered structurally characterized titanacycles. In contrast, titanaziridines with an intramolecular hemilabile donor function show a clearly less selective reaction pattern. Moreover a novel η^4 -coordination mode of an imine ligand is accessible by the application of a sterically demanding aromatic ketimine to the reductive complexation.

Beside the studies on spectroscopic and structural parameters as well as on the reactivity of η^1 -, η^2 - and η^4 -imine complexes, the formation of iminium and nitrilium ions likewise the synthesis of imine stabilized pentachlorotitanates underline the great versatility of Schiff bases in the coordination sphere of titanium.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen	5
2.1. η^1 -Iminkomplexe früher Übergangsmetalle	5
2.2. η^2 -Iminkomplexe früher Übergangsmetalle	7
2.2.1. Synthese von η^2 -Iminkomplexen der Gruppe 4 Metalle	7
2.2.2. Reaktivität von Metallaziridinen der Gruppe 4 Elemente	14
2.3. McMurry-artige Iminkupplungen an Gruppe 4 Metallzentren	21
2.4. Aldol-artige Kupplung von Iminen	26
2.5. 1-Aza-1,3-butadienkomplexe früher Übergangsmetalle	29
2.5.1. Reaktivität von Monoazabutadienkomplexen der Gruppe 4 Metalle	34
3. Ergebnisse und Diskussion	39
3.1. η^1 -Koordination von Iminen an Titanzentren	39
3.1.1. η^1 -Iminkomplexe des Titan(IV)-chlorids	39
3.1.1.1. Darstellung von Iminiumionen aus η^1 -Iminkomplexen	44
3.1.2. Neuartige Imin-Amido-Liganden	45
3.1.2.1. Reaktivität des Imin-Amido-Titankomplexes 80	50
3.1.3. Azavinylidenkomplexe ausgehend von Iminen	54
3.1.4. Synthese von Nitriliumionen	58
3.1.5. Cyclopentadienylsubstituierte η^1 -Iminkomplexe des Titans	59
3.2. Reduktive Komplexierung von Iminen	63
3.2.1. Synthese von Titanaaziridinen ausgehend von Cp_2TiCl_2	67
3.2.2. Synthese von Titanaaziridinen ausgehend von Cp^*TiCl_2	76
3.2.3. Synthese intramolekular Donor-stabilsierter Titanaaziridine	78

3.2.3.1.	Synthese der Vorläuferverbindungen ($Cp^N TiCl_3$, $Cp^O TiCl_3$)	79
3.2.3.2.	Synthese von $Cp^X ClTi(\eta^2\text{-Imin})$ Komplexen ($Cp^X = Cp^N, Cp^O$)	89
3.3.	Reaktivität von Titanaaziridinen	95
3.3.1.	Reaktivität von $Cp_2Ti(\eta^2\text{-Imin})$ Komplexen gegenüber Carbonylverbindungen und Nitrilen	96
3.3.2.	Reaktivität von $Cp_2Ti(\eta^2\text{-Imin})$ Komplexen gegenüber Alkinen	102
3.3.3.	Reaktivität Donor-stabilsierter Titanaaziridine	116
3.3.3.1.	Insertion von 4'-Methylacetophenon in 9g	117
3.3.3.2.	Insertion von Aceton in 9g	122
3.3.3.3.	Substitution des Chloridoliganden der Verbindung 9g	124
3.4.	Kupplungsreaktionen von Iminen	125
3.4.1.	Aldol-artige Kupplungsreaktionen	125
3.4.2.	McMurry-artige Kupplungsreaktionen	128
3.5.	η^4-Koordination von Iminen	135
4.	Zusammenfassung und Ausblick	148
5.	Experimenteller Teil	155
5.1.	Allgemeine Arbeitstechniken und Analysemethoden	155
5.1.1.	NMR Spektroskopie	155
5.1.2.	IR Spektroskopie	156
5.1.3.	Massenspektrometrie	156
5.1.4.	Röntgenstrukturanalyse	156
5.1.5.	Thermogravimetrische Analyse	157
5.1.6.	Schmelzpunktbestimmung	157
5.1.7.	Elementaranalysen	157
5.1.8.	Quantenchemische Rechnungen	157
5.2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	160
5.3.	Präparativer Teil	161

5.3.1.	<i>Synthese von Titanaaziridinen mittels reduktiver Komplexierung (AAV1)</i>	161
5.3.2.	<i>Synthese von η^1-Iminkomplexen des Titan(IV)-chlorids (AAV2)</i>	167
5.3.2.1.	<i>Folgereaktionen von η^1-Iminkomplexen des Titan(IV)-chlorids</i>	172
5.3.3.	<i>Synthese von Titanaazavinylidenen (AAV3)</i>	174
5.3.4.	<i>Synthese von Nitriliumionen</i>	176
5.3.5.	<i>Synthese cyclopentadienylsubstituierter η^1-Imintitankomplexe (AAV4)</i>	177
5.3.6.	<i>Synthese von $(Cp^N SiMe_3)TiCl_4(THF)$ (97)</i>	178
5.3.7.	<i>Synthese von $(Cp^O TiCl_2)_2$ (98b)</i>	179
5.3.8.	<i>Insertionsreaktionen in Titanocenaziridine (AAV 5)</i>	180
5.3.8.1.	<i>Insertion von p-Chlorbenzonnitril</i>	180
5.3.8.2.	<i>Insertion von 4-(N,N-Dimethylamino)benzaldehyd</i>	181
5.3.8.3.	<i>Insertion von Aceton</i>	184
5.3.8.4.	<i>Insertion von 1-Indanon</i>	187
5.3.8.5.	<i>Insertion von Alkinen</i>	190
5.3.9.	<i>Insertionsreaktionen in Donor-stabilisierte Titanaaziridine</i>	202
5.3.10.	<i>Aldol-artige Kupplung von Iminen</i>	204
5.3.11.	<i>McMurry-artige Kupplung von Iminen</i>	205
5.3.12.	<i>Synthese von η^4-Iminkomplexen</i>	208
6.	Kristallographischer Anhang	211
7.	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	229
8.	Literatur	241

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Der Einsatz von Iminen (Schiff'schen Basen) als Liganden ist in weiten Bereichen der Organometall- und Koordinationschemie etabliert. Durch den Einbau von Iminfunktionen in polydentate Ligandensysteme ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, die von der Entwicklung sehr aktiver homogener Katalysatoren^[1] bis hin zur Synthese von supramolekularen Komplexen reichen.^[2] In der Koordinationssphäre später Übergangsmetalle ist häufig der η^1 -Bindungsmodus (Abbildung 1, **I**) dominierend,^[1c,3] wobei der Iminligand über eine dative Bindung ausgehend vom freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit dem Metallzentrum verknüpft ist. Dem gegenüber bekommt der η^2 -Koordinationsmodus (Abbildung 1, **IIa**), der eine Metallaaziridin-Struktur (Abbildung 1, **IIb**) impliziert, bei frühen Übergangsmetallen, vor allem in niedriger Oxidationsstufe, eine zunehmende Bedeutung.^[4]

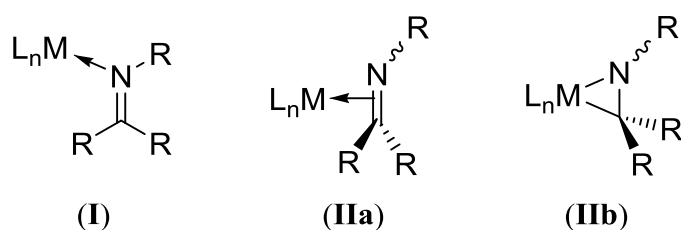
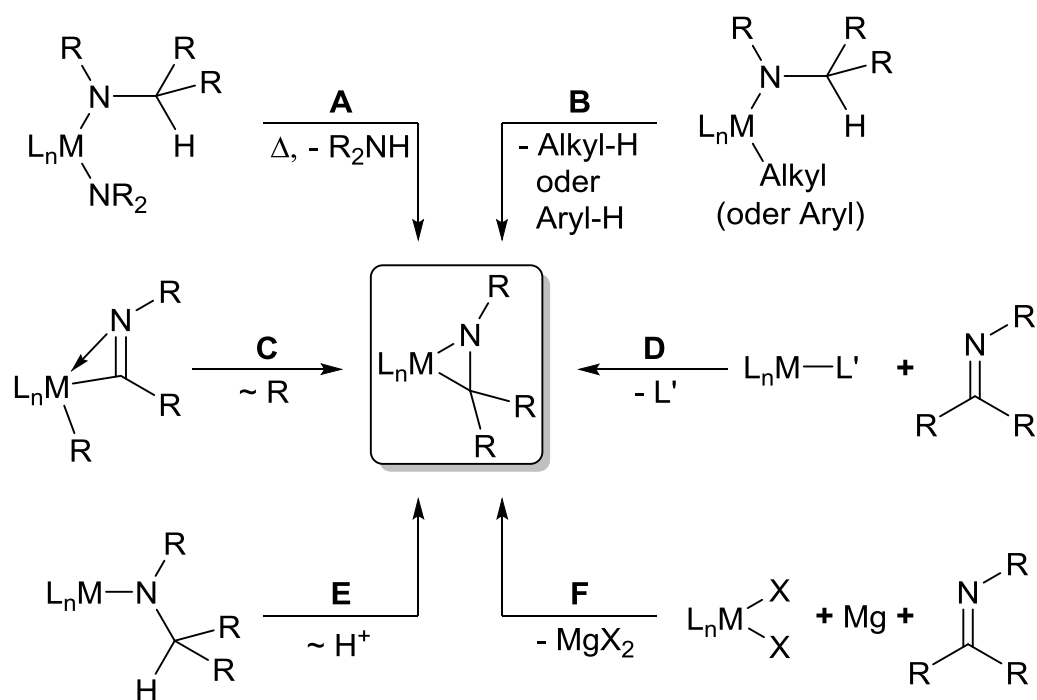


Abbildung 1. Koordinationsformen von Iminen.

Nichtsdestotrotz sind etliche Vertreter von η^1 -Iminkomplexe des Titans bekannt. Zumeist ist die Iminfunktionalität jedoch Teil eines größeren polydentaten Ligandensystems.^[1b,2b,5] Obwohl TiCl_4 -Addukte Schiff'scher Basen gut etablierte Reagenzien in der organischen Synthese darstellen,^[6] sind nur wenige Titankomplexe untersucht, in denen Iminliganden nicht chelatisierend vorliegen.^[7] Insbesondere aufgrund der mangelhaften strukturellen Charakterisierung sowie der wenig untersuchten metallorganischen Folgechemie solcher Titanverbindungen, sollen Untersuchungen zu η^1 -Iminkomplexe des Titans einen Teil dieser Arbeit bilden.

Ebenso wie Verbindungen mit η^1 -koordinierten Iminliganden treten η^2 -Iminkomplexe früher Übergangsmetalle häufig intermediär in der organischen Synthese auf. Eines der frühen Beispiele ist die Darstellung von 2-Aminoalkoholen durch die Kupplung von Iminen mit Aldehyden oder Ketonen durch Niob(III)-komplexe.^[8] Später wurden Pyrrole,^[9] α -trisubstituierte Amine,^[10] Allylamine,^[11] Tetrahydrochinoline,^[10,12] und α -Aminoamidine^[13] durch Zirconocen-Iminkomplexe zugänglich. Mittels des Einsatzes

von *ansa*-Zirconocenderivaten vom Brintzinger-Typ konnten chirale Aminosäureamide^[14] und -ester^[15] sowie enantiomerenreine Allylamine^[16] synthetisiert werden. Die Möglichkeit Titanaaziridine *in situ* aus kurzlebigen (η^2 -Alken)Ti(O^{*i*}Pr)₂ Verbindungen oder vergleichbaren Komplexen zu generieren wurde anhand vielfältiger Kupplungsreaktionen gezeigt.^[17] Insbesondere bei der katalytischen Hydroaminoalkylierung von Alkenen stellen η^2 -Iminkomplexe wichtige Schlüsselintermediate dar, wie für Tantalamide^[18] und -amidate^[19] sowie Zirconiumamide^[20] belegt werden konnte. Für die Hydroaminomethylierung von Styrol stellt Bis(η^5 -indenyl)-titanocendimethyl einen geeigneten Präkatalysator dar.^[21] Die enorme Wichtigkeit von Metallaaziridinen für die Synthese von Aminen durch katalytische C–C-Kupplungen^[4a,22] oder stöchiometrische Reaktionen^[4c,23] wurde mehrfach gezeigt.



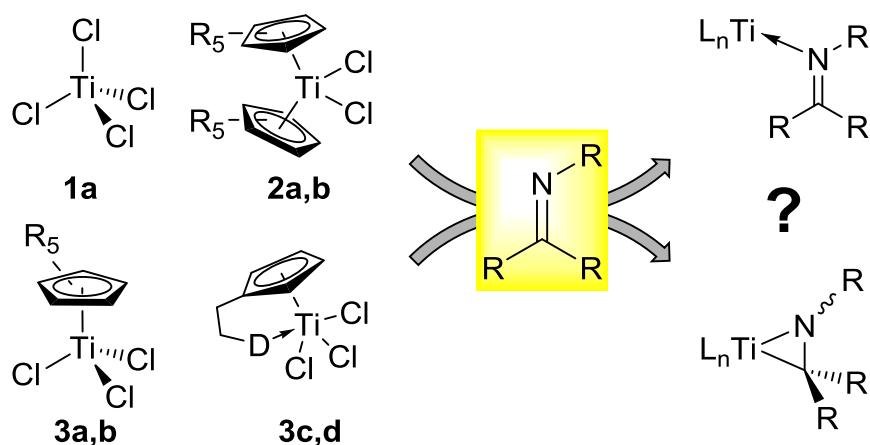
Schema 1. Synthesestrategien zu η^2 -Iminkomplexen früher Übergangsmetalle. **A:** Thermolyse von Übergangsmetallamiden. **B:** Alkyl-H oder Aryl-H Eliminierung von Organylmethylamiden. **C:** Umlagerung von Iminoacylkomplexen. **D:** Ligandenaustausch. **E:** C–H-Aktivierung sekundärer Amide. **F:** Reduktive Komplexierung von Iminen.

Eines der ersten Titanocenaziridine wurde von Teuben et al. durch die Reaktion von Titan(III)-alkylen mit Benzylidenanilin synthetisiert.^[24] Grundsätzlich sind mehrere Syntheserouten zu Metallaaziridinen früher Übergangsmetalle bekannt (Schema 1). Etablierte Strategien beinhalten die Thermolyse von Metallamiden (Methode **A**)^[20,22a,25] oder Metallocenalkylen^[9-11,15a,26] bzw. Arylderivaten^[27] (Methode **B**), die Umlagerung von

Iminoacylkomplexen (Methode C)^[4b,28] sowie Ligandenaustauschreaktionen (Methode D).^[26d,29]

Darüber hinaus ist seit kurzem die unter extrem milden Bedingungen ablaufende C–H-Aktivierung sekundärer Amide ein nützlicher Zugang zu Titanaaziridinen (Methode E).^[30] Deutlich weniger untersucht ist die Möglichkeit, Titanocenaziridine durch die reduktive Komplexierung von Iminen darzustellen (Methode F).^[29b,31] Daher soll die Synthese von Titanocenaziridinen durch die reduktive Komplexierung von Iminen einen zentralen Aspekt dieser Arbeit bilden. In diesem Zusammenhang sollen sowohl Einflüsse der Iminkomponente als auch des Titanprecursors untersucht werden. Darüber hinaus ist es denkbar, über eine solche Route ebenfalls η^1 -Iminkomplexe des Titans darzustellen.

Die Reaktivität von Metallaaziridinen früher Übergangsmetalle ist durch eine Vielzahl an Folgereaktionen geprägt.^[4a,c,32] Zirconaaziridine gehen mit Substraten, die reaktive C–X Mehrfachbindungen aufweisen, Insertionsreaktionen in die Zr–C Bindung ein.^[4c,20,26c] Im Gegensatz dazu können bei Titanaaziridinen häufig Ligandenaustauschreaktionen,^[24,29a,c] aber auch Insertionsreaktionen^[17b-d,23a,29b,30a,b,31,33] beobachtet werden. Aus diesem Grund sind Substituenteneinflüsse des Iminliganden sowie des Titanzentrums auf die Reaktivität von Titanocenaziridinen weitere zu untersuchende Aspekte.



Schema 2. Precursor zur Synthese verschiedener Iminkomplexe des Titans. **2a,b:** R = H, Me. **3a,b:** R = H, Me. **3c,d:** R = NMe₂, OMe.

Allgemein ist das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung des Verhaltens von Iminen in der Koordinationssphäre des Titans. Hierbei steht zum einen die strukturelle Charakterisierung der verschiedenen Bindungsmodi von Iminliganden im Vordergrund. Zum anderen sollen ausgehend von verschiedenen Precursoren Iminkomplexe des Titans in unterschiedlichen Oxidationsstufen synthetisiert werden. Anhand der strukturellen und spektroskopischen

Charakterisierung solcher Iminokomplexe können Rückschlüsse auf die Bindungssituation der Liganden in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Metallzentrums gezogen werden.

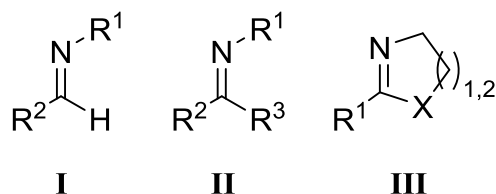
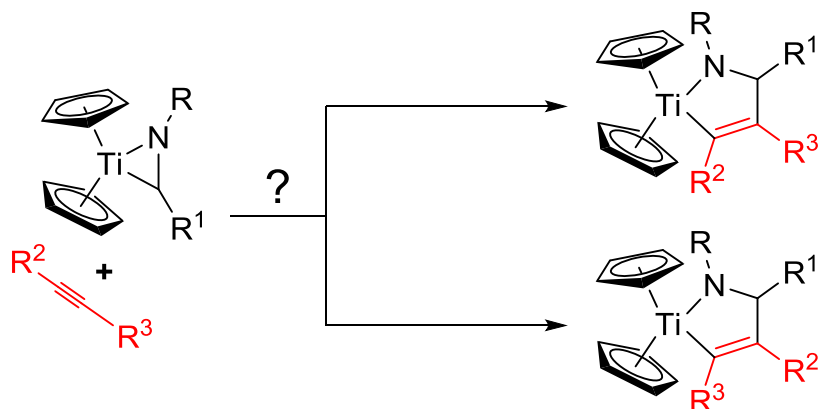


Abbildung 2. Klassen von Iminliganden zur Darstellung von Titaniminkomplexen.

Neben den Einflüssen des Titanzentrums auf die Synthese und Eigenschaften von Iminokomplexen ist die Untersuchung von Substituenteneinflüssen ausgehend von den Iminliganden ein Ziel dieser Arbeit. Zu diesem Zweck ist der Einsatz sowohl von Aldiminen (**I**) und Ketiminen (**II**) als auch von cyclischen Iminen (**III**) mit facettenreichen Substitutionsmustern beabsichtigt. Mittels der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Iminokomplexen des Titans sollen die Kenntnisse über diese Verbindungsklasse ausgeweitet werden. In diesem Zusammenhang sind Ringerweiterungen durch die mögliche Insertion von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen in die Ti–C Bindung von Titanocenaziridinen zu untersuchen.



Schema 3. Untersuchungen zur Regioselektivität bei der Insertion von Alkinen in die Ti–C Bindung von η^2 -Iminokomplexen.

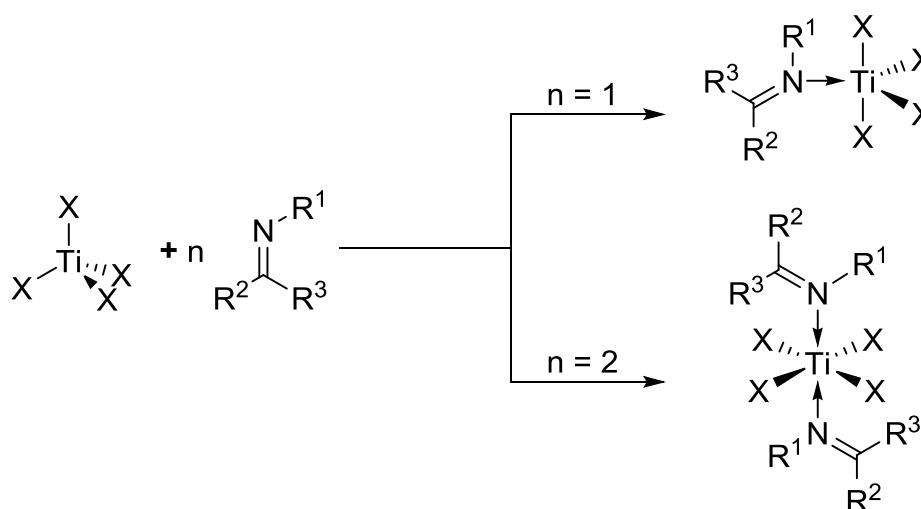
Im Gegensatz zu diesen Substraten verfügen Alkine nicht über ein Haftatom zur Kontrolle der Regioselektivität bei der Insertion in die Ti–C Bindung von Titanocenaziridinen. Aus diesem Grund soll die C–C-Kupplung unter Ringerweiterung von η^2 -Iminokomplexen mit Alkinen eingehend untersucht werden.

2. Grundlagen

2.1. η^1 -Iminokomplexe früher Übergangsmetalle

Schiff'sche Basen stellen häufig einen Bestandteil von Ligandensystemen in der Organometallchemie dar.^[1-2,34] Zumeist ist die Iminfunktion jedoch Teil eines größeren polydentaten Gerüsts.^[1-2,34] Metallkomplexe mit solchen chelatisierenden Ligandensystemen, in denen die Iminfunktion lediglich als Zuschauer-Ligand fungiert, besitzen eine schwer zu überschauende strukturelle Vielfalt.^[1-2,34] Dagegen sind die Struktur und die Eigenschaften sowie die Reaktivität von Komplexen früher Übergangsmetalle mit monodentaten η^1 -gebundenen Iminliganden koordinationschemisch wenig untersucht.

Erste Studien zur Umsetzung von Titan(IV)-halogeniden mit Schiff'schen Basen deuten anhand von Elementaranalysen auf die Bildung von Addukten im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 sowie 1:2 hin.^[6c,7] Hierbei wird die Stöchiometrie der Reaktion durch das Substitutionsmuster des Imins, das Lösungsmittel und das eingesetzte Verhältnis der Reaktanten bestimmt.^[7]

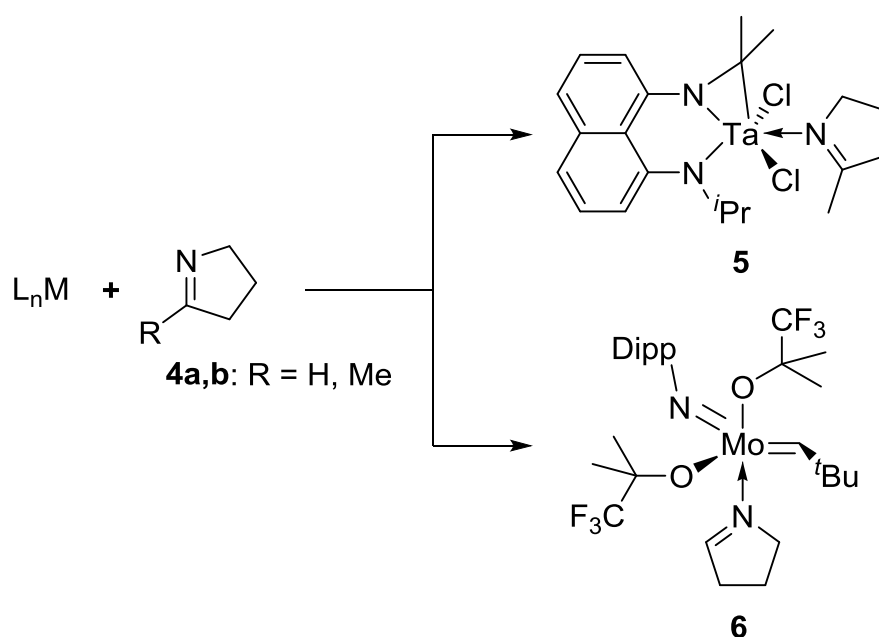


Schema 4. Umsetzungen von Titan(IV)-halogeniden mit Iminen. X = Cl, Br. R¹ = Alkyl, Aryl, Heteroalkenyl. R² = Alkyl, Aryl. R³ = H, Alkyl, Aryl.^[6c,7]

Die, durch die Reaktion von Titan(IV)-halogeniden mit Iminen erhaltenen, Titankomplexe wurden IR und NMR spektroskopisch untersucht.^[7a,b] Hierbei werden jedoch nur unspezifische Verschiebungen der Signale im Vergleich zu nicht koordinierten Iminen beobachtet.^[7a] Somit können aufgrund der spektroskopischen Daten und der mangelnden

strukturellen Charakterisierung lediglich ungenaue Rückschlüsse auf die Konstitution der Komplexe getroffen werden.

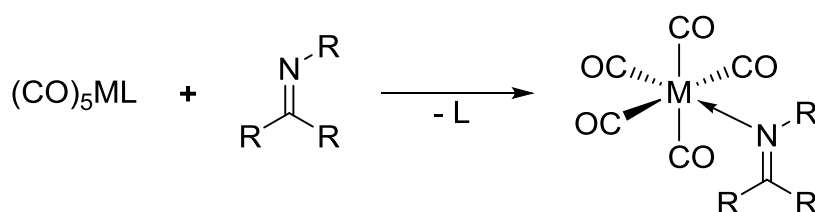
Im Gegensatz hierzu wurden einzelne Komplexe des Tantal,^[35] des Chroms,^[36] des Molybdäns^[37] und des Wolframs^[36b-d,38] mit η^1 -gebundenen, nicht chelatisierenden, Iminliganden ausführlicher studiert. Analog zu Titanverbindungen können η^1 -Iminkomplexe des Tantal und des Molybdäns durch die Addition eines Iminliganden an ein Metallzentrum synthetisiert werden.^[35,37]



Schema 5. Synthese der Komplexe **5** und **6**.^[35,37]

Anhand von Einkristallstrukturanalysen ist die η^1 -Koordination der cyclischen Iminliganden in den Komplexen **5** und **6** eindeutig belegt.^[35,37]

Eine weitere Syntheseroute zu η^1 -Iminkomplexen früher Übergangsmetalle stellt der Ligandenaustausch dar. Durch die Umsetzung geeigneter Metallcarbonyle mit Iminen können Chrom- und Wolframkomplexe mit η^1 -gebundenen Iminliganden dargestellt werden.^[36a,b]



Schema 6. Synthese von η^1 -Iminkomplexen durch Ligandenaustausch. M = Cr, W. L = CO, Cycloocten.^[36a,b]

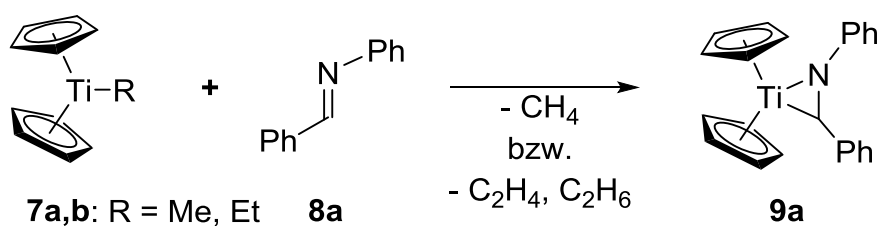
Zusätzlich zu der Möglichkeit η^1 -Iminkomplexe durch die Reaktion geeigneter Precursor mit Iminen zu synthetisieren kann ein solcher η^1 -koordinierter Iminligand in der Koordinationssphäre des Metallzentrums aufgebaut werden.^[36c-f,38]

2.2. η^2 -Iminkomplexe früher Übergangsmetalle

Während bei η^1 -Iminkomplexen die Bindung des Liganden durch das Elektronenpaar des Stickstoffatoms erfolgt, kommt es beim η^2 -Bindungsmodus zu einer Wechselwirkung zwischen der C=N Doppelbindung und dem Metallzentrum. Hierbei führen sowohl σ -Donor- als auch durch π -Akzeptorbindungsanteile zu einer Verringerung der Bindungsordnung zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffatom.^[4b,39] In Abhängigkeit von der Stärke der π -Akzeptorbindung können Iminliganden entweder als neutrale 2-Elektronen Donoren oder als dianionische 4-Elektronen Donoren angesehen werden.^[4a,24] Bei einer stark ausgeprägten Rückbindung bekommt die Formulierung eines η^2 -Iminkomplexes als Metallaaziridin somit die größte Bedeutung.^[4a,b,11,26b] Einhergehend mit der Ausbildung eines Azametallacyclopropans kommt es neben der Verlängerung der C–N Bindung zu einer Änderung der Hybridisierung des Kohlenstoff- und des Stickstoffatoms, sodass die Winkelsummen um diese beiden Atome ein weiteres diagnostisches Kriterium für die Bindungssituation des Iminliganden darstellen. Eine starke Abweichung der Winkelsummen von 360 ° deutet auf eine sp^3 -Hybridisierung und somit auf die Ausbildung eines Metallaaziridins hin.

2.2.1. Synthese von η^2 -Iminkomplexen der Gruppe 4 Metalle

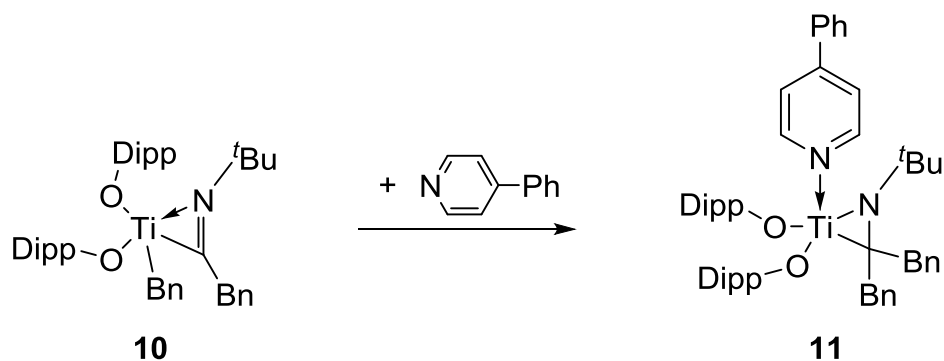
Für die Darstellung von Metallaaziridinen der Gruppe 4 Metalle wurden mehrere Methoden entwickelt. Durch Eliminierungsreaktionen ausgehend von den Verbindungen **7a,b** in Anwesenheit des Imins **8a** war es 1981 erstmals möglich, einen solchen η^2 -Iminkomplex zu synthetisieren.^[24] Die unstimmige Stöchiometrie der Reaktion könnte möglicherweise auf unidentifizierte titanhaltige Nebenprodukte deuten, was zudem die Ausbeute von 45 % erklären würde.^[24] Allerdings existieren hierzu keine detaillierten Untersuchungen.^[24]



Schema 7. Darstellung von **9a** nach Klei und Teuben.^[24]

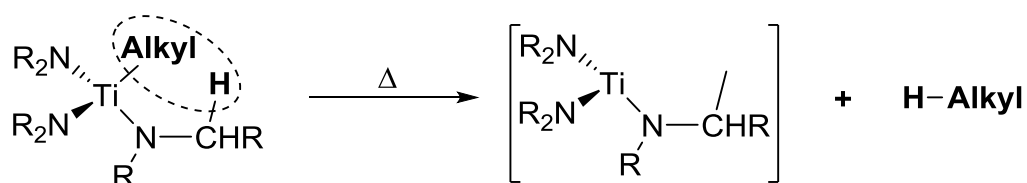
Sowohl IR als auch NMR spektroskopische Daten des grünen Komplexes **9a** zeigen die η^2 -Koordinierung des Iminliganden an.^[24] Wegen fehlender Einkristallstrukturdaten sowie wegen wenig aussagekräftiger Folgereaktionen der Verbindung **9a** konnte die Koordinationsform des Iminliganden jedoch nicht zweifelsfrei belegt werden.^[24]

Durch die Umlagerung des Iminoacylkomplexes **10** gelang es Rothwell et al. das erste strukturell charakterisierte Titanaaziridin **11** darzustellen.^[40]



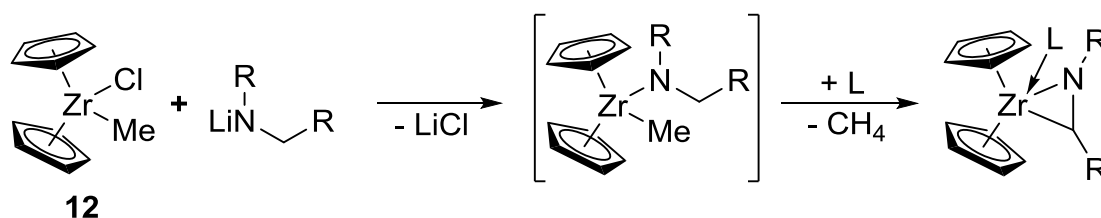
Schema 8. Umlagerung des Iminoacylkomplexes **10** zu dem Titanaaziridin **11**.^[40]

Infolge der Zugabe von Pyridinliganden zu der Verbindung **10** kommt es zu einer Migration der Benzylgruppe vom Titanzentrum zum Kohlenstoffatom des Iminoacylliganden.^[40] Zusätzlich zu Titanaaziridinen^[4b,28a-c,40] können ebenfalls η^2 -Iminkomplexe des Zirkoniums^[28d-f] und des Hafniums^[28g] durch die Umlagerung von Iminoacylverbindungen dargestellt werden.



Schema 9. Thermolyse von Tris(dialkylamido)-titanalkylen unter Ausbildung nicht identifizierter Titan(IV)-spezies und der Abspaltung von Alkanen.^[41]

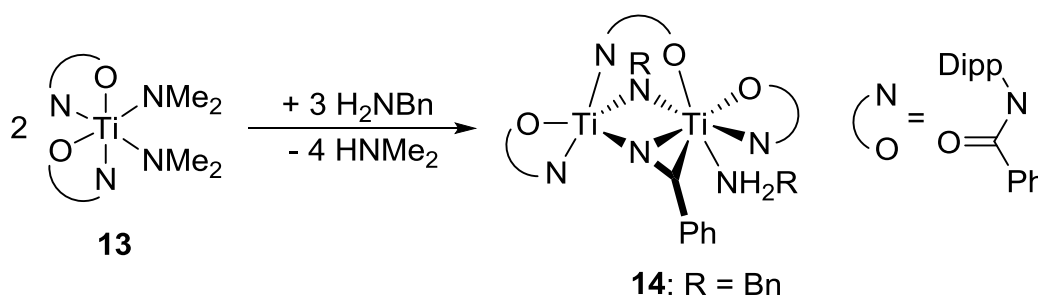
Neben Umlagerungsreaktionen ist gleichermaßen die β -H-Abstraktion ausgehend von Amidokomplexen ein effektiver Zugang zu Metallaaziridinen der Gruppe 4 Elemente. Obwohl Bürger und Kluess bereits 1976 Indizien für diese Synthesemöglichkeit erkannten,^[41] wurde erst 1989 von Buchwald et al. ein breites Spektrum an Zirconocenaziridinen auf diesem Weg dargestellt.^[9,11]



Schema 10. Synthese von Zirconocenaziridinen aus Amidokomplexen durch β -H-Eliminierung. L = THF, PMe_3 . R = Alkyl, Aryl, SiMe_3 .^[9,11]

Wenngleich zahlreiche, durch Methaneliminierung aus Methylzirconocenamiden gewonnene Zirconaaziridine ausschließlich anhand von Abfangreaktionen mit Alkenen, Alkinen, Allenen oder Ketonen identifiziert werden konnten,^[9-12,15b,16,27] ermöglichte dieser präparative Zugang dennoch die strukturelle Charakterisierung einzelner Derivate.^[11] Die Anwendung dieser Synthesestrategie erlaubt ebenfalls die Darstellung von Constrained Geometry η^2 -Iminkomplexen des Zirconiums.^[26c,d] Außerdem sind ausgehend von *ansa*-Zirconocenderivaten des Brintzinger-Typs chirale Zirconaaziridine zugänglich.^[15-16]

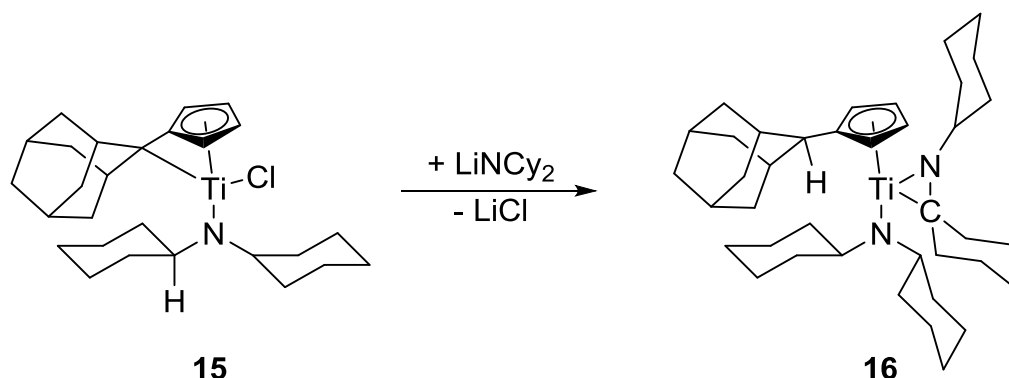
In analoger Weise führt die Umsetzung des Bisamidotitankomplexes **13** mit Benzylamin zu dem zweikernigen Komplex **14** in dem das Aziridinstickstoffatom eine verbrückende Position einnimmt.^[20,22a]



Schema 11. Synthese des Titanaaziridins **14**.^[20,22a]

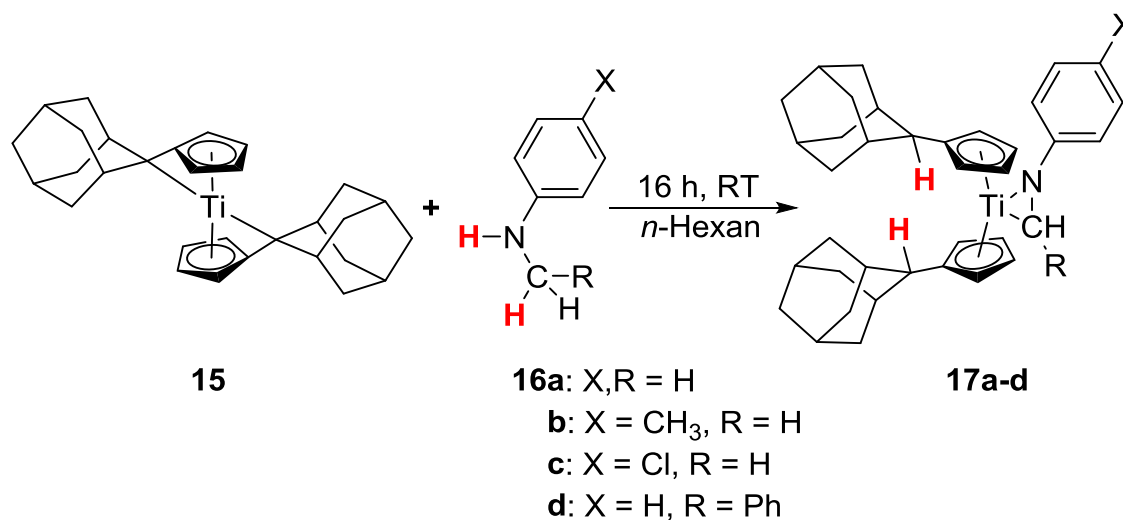
Neben Alkyl- und Amidoliganden besitzen Pentafulvenliganden in der Koordinationssphäre des Titans eine geeignete H-Akzeptorfähigkeit um Titanaaziridine durch β -H-Abstraktion zu synthetisieren.^[30a,b,d,e] Auf diese Weise führt die Umsetzung des

Komplexes **15** mit Lithiumdicyclohexylamid in einer Ausbeute von 68 % zu dem Titanaaziridin **16**.^[30d,e]



Schema 12. Aziridinsynthese durch β -H-Abstraktion ausgehend vom Pentafulven-Titankomplex **15**.^[30d,e]

Die bei einer solchen Synthese anfallende Salzfracht kann umgangen werden, indem der Bis(pentafulven)-titankomplex **15** als Precursor eingesetzt wird.^[30a-c] Bei der Reaktion von **15** mit *N*-Methyl- bzw. *N*-Benzylanilinderivaten erfolgt eine spontane N–H- und C–H-Aktivierung.^[30a-c] Hierbei kommt es durch die Protonierung beider exocyclischen Kohlenstoffatome der Pentafulvenliganden zur Ausbildung der Titanocenaziridine **17a-d**.^[30a-c]

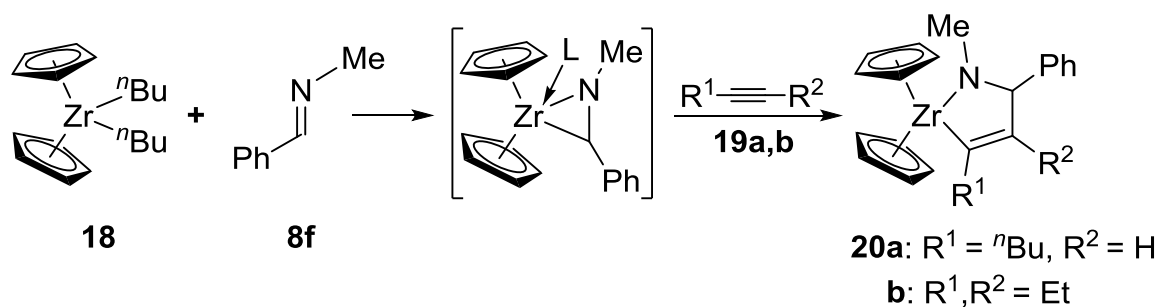


Schema 13. N–H- und C–H-Aktivierung von *N*-Methyl- bzw. *N*-Benzylanilinderivaten durch den Komplex **15** als salzfreier Zugang zu den Titanocenaziridinen **17a-d**.^[30a-c]

Zwar ist die in Schema 13 dargestellte Reaktion auf Anilinderivate begrenzt, jedoch läuft sie unter sehr milden Bedingungen in exzellenten Ausbeuten von bis zu 98 % ab.^[30a-c]

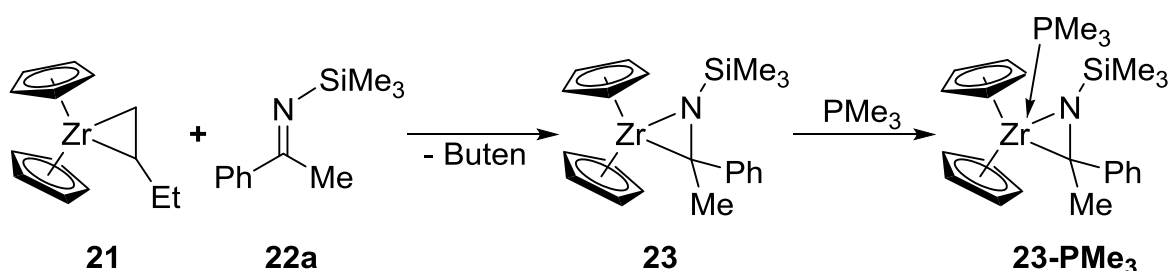
Alternativ zu einer solchen N–H- und C–H-Aktivierung können Metallaziridine der Gruppe 4 Metalle durch klassische Ligandenaustauschreaktionen ebenfalls in einer

salzfreien Synthese dargestellt werden. Zunächst wurden auf diesem Weg gebildete Zirconocenaziridine jedoch nicht isoliert, sondern in situ erzeugt und mit Alkinen umgesetzt.^[42]



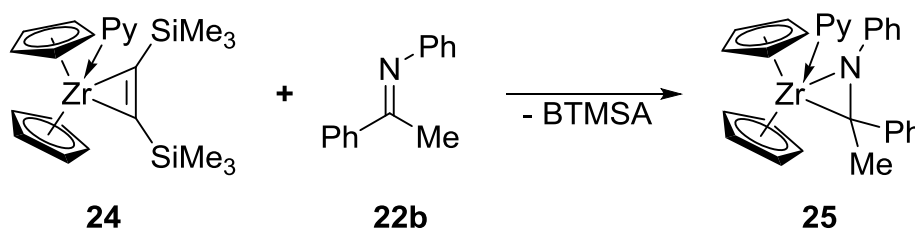
Schema 14. Ligandenaustausch zur Erzeugung von Zirconaaziridinen.^[42]

Anhand der ebenfalls aus einer Ligandenaustauschreaktion erhaltenen Verbindung **23** wird deutlich, dass Zirconocenaziridine dieses Typs einen zusätzlichen Donorliganden zur Stabilisierung benötigen.^[26a] Erst die Koordination von Trimethylphosphan stabilisiert den Komplex **23** soweit, dass er in Form seines Phosphanadduktes **23-PMe₃** isoliert und charakterisiert werden kann.^[26a]



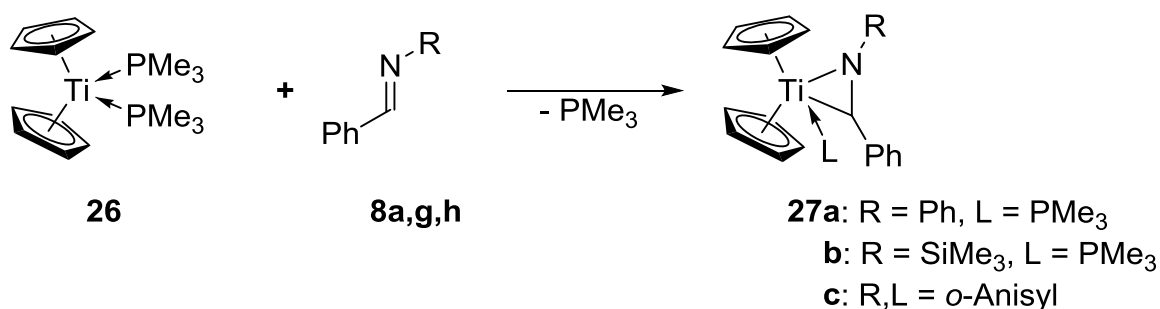
Schema 15. Synthese des Phosphan-stabilisierten Zirconocenaziridins **23-PMe₃**.^[26a]

Neben dem Negishi-Reagenz **21** stellt der Zirconiumkomplex **24** einen geeigneten Precursor für die Synthese von Zirconocenaziridinen durch Ligandenaustauschreaktionen mit Iminen dar.^[43]



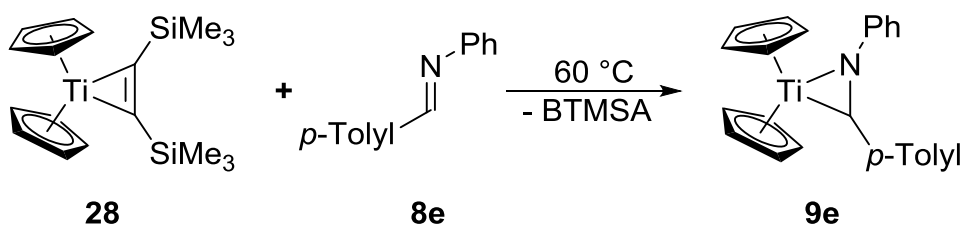
Schema 16. Darstellung des Zirconocenaziridins **25** durch Ligandenaustausch.^[43]

Aufgrund von Einkristallstrukturdaten ist der η^2 -Bindungsmodus des Iminliganden in Komplex **25** eindeutig belegt.^[43b] Wie das Zirconocenaziridin **25** tragen auch die von Norton et al. dargestellten Titankomplexe **27a-c** einen zusätzlichen Donorliganden.^[26d,29a] Dieser resultiert entweder aus dem als Titanocenquelle eingesetzten $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ (**26**) oder stellt eine durch den Iminliganden eingeführte intramolekulare Donorfunktion dar.^[26d,29a]



Schema 17: Ligandenaustausch zur Synthese der Komplexe **27a-c**.^[26d,29a]

In Abwesenheit solcher Donorliganden gelingt die Synthese von Titanocenaziridinen durch den Einsatz des Rosenthal-Reagenz **28** als Titanocenäquivalent.^[29b,c] Die Umsetzung von **28** mit dem Imin **8e** bei 60 °C in *n*-Hexan führt in sehr guter Ausbeute (77 %) zu dem Titanocenaziridin **9e**.^[29b,c]

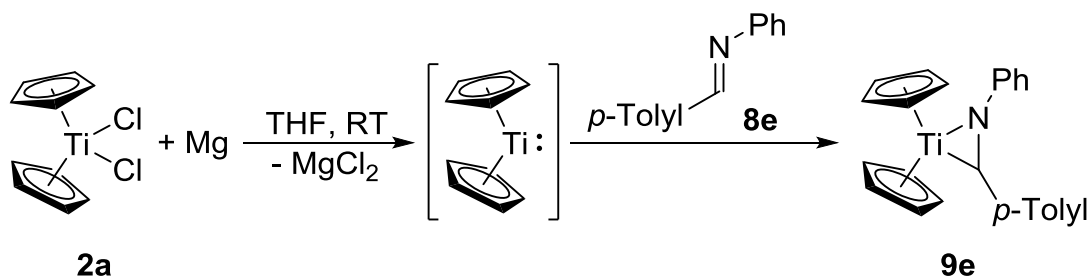


Schema 18. Synthese des Titanocenaziridins **9e**.^[29b,c]

Während der Komplex **27a** sich nur in Anwesenheit eines Überschusses Trimethylphosphan als stabil erweist,^[26d,29a] ist das Titanocenaziridin **9e** über Monate unter inerten Bedingungen lagerfähig.^[29b,c] Anhand von Einkristallstrukturdaten wird zudem deutlich, dass der η^2 -Bindungsmodus des Iminliganden für **9e** eine größere Bedeutung besitzt als für das Phosphanaddukt **27a**.^[26d,29]

Obwohl die Reduktion von Titan(IV)-isopropylat in Anwesenheit von Iminen eine etablierte Strategie in der organischen Synthese zur intermediären Erzeugung von Titanaaziridinen ist,^[17a,b,d,23,33a,b,44] scheiterten erste Versuche Titanocenaziridine auf

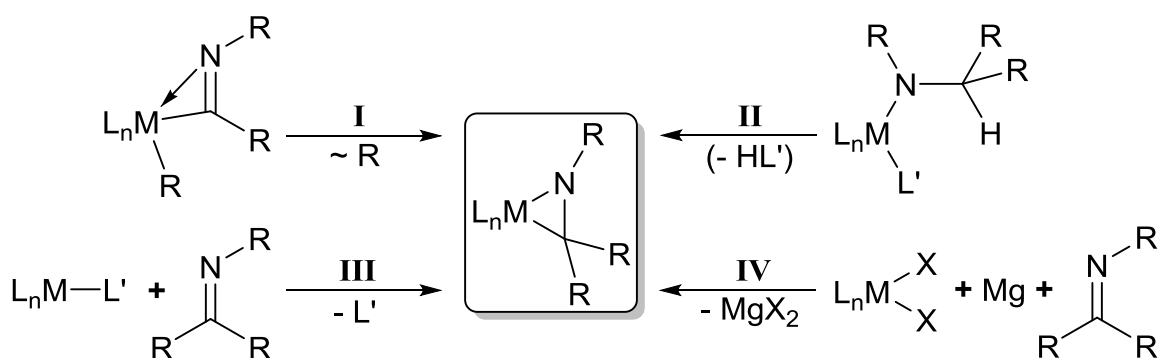
diesem Weg darzustellen.^[26d,29c] Dennoch konnte der Komplex **9e** durch den Einsatz von Magnesium als Reduktionsmittel aus Titanocendichlorid **2a** synthetisiert werden.^[29b,31]



Schema 19. Reduktive Komplexierung des Imins **8e** zur Synthese des Titanocenaziridins **9e**.^[29b,31]

Bei der Reduktion von Titanocendichlorid **2a** wird in situ das Titanocenfragment gebildet, welches durch das anwesende Imin **8e** abgefangen und stabilisiert wird, sodass das Titanocenaziridin **9e** erhalten wird.^[29b,31]

Allgemein können die Synthesekonzepte zu Metallaaziridinen der Gruppe 4 Elemente in vier Kategorien eingeteilt werden (Schema 20). Im Verlauf der Umlagerungsreaktion (Schema 20, **I**) wird ein an das Metallzentrum gebundener Rest auf das benachbarte Kohlenstoffatom übertragen und auf diese Weise der Iminligand aufgebaut. Zwar können auf diesem Weg sowohl Metallaaziridine des Titans^[4b,28a-c,40] als auch des Zirconiums^[28d-f] und Hafniums^[28g] mit vielfältigen Substitutionsmustern erhalten werden, allerdings ist die Methode auf Iminoacylkomplexe als Precursor beschränkt.



Schema 20. Überblick der Synthesestrategien zu Metallaaziridinen der Gruppe 4 Elemente. **I**: Umlagerung von Iminoacylverbindungen. **II**: β -H-Aktivierung. **III**: Ligandenaustausch. **IV**: Reduktive Komplexierung von Iminen.

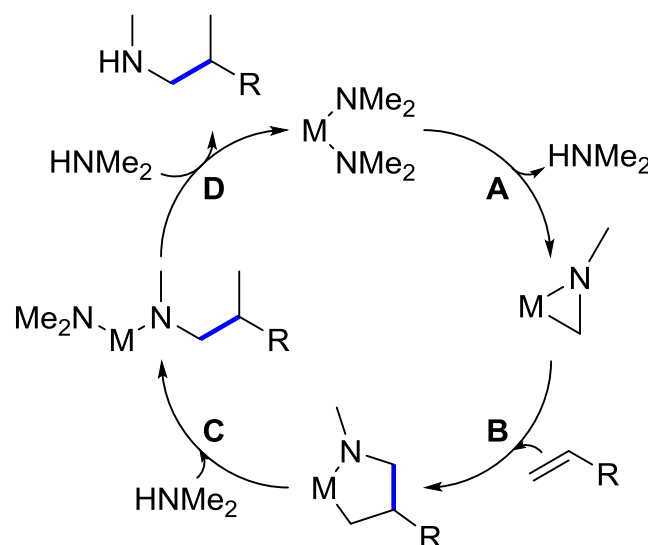
Im Gegensatz dazu weist die β -H-Aktivierung (Schema 20, **II**) eine vergrößerte Flexibilität auf. Wobei jedoch zu beachten ist, dass entweder eine geeignete Abgangsgruppe, wie ein Amin^[20,22a,25] oder Alkan,^[9,11,15-16,24,26c,d,41] eliminiert werden kann oder das Ligandensystem über eine entsprechende H-Akzeptorfunktionalität verfügt.^[30]

Der Austausch von Liganden (Schema 20, III) führt ebenfalls zu Metallaaziridinen.^[26a,d,29,43] Hierbei muss der Precursor jedoch so gewählt werden, dass die reaktive Spezies vollständig und ohne Nebenreaktionen frei gesetzt wird. Bei der Synthese der Komplexe 27a,b ist dies nicht der Fall, sodass ein Phosphanligand am Titanzentrum verbleibt.^[26d,29a] Eine besser geeignete Abgangsgruppe stellt BTMSA dar.^[29b,c,43] Ebenso wie die Wahl des Metallprecursors ist auch der Iminligand entscheidend für den Erfolg der Ligandenaustauschreaktion. Das zu koordinierende Imin muss über bessere Akzeptoreigenschaften verfügen als die Abgangsgruppe.

Obwohl bei der reduktiven Komplexierung von Iminen (Schema 20, IV) das gebildete Magnesiumchlorid abzutrennen ist, besitzt diese Reaktion ein hohes Potential für die Synthese von Metallaaziridinen.^[29b,31] Neben einer hohen Effizienz zeichnet sich die reduktive Komplexierung durch milde Reaktionsbedingungen aus.^[29b,31] Zudem bietet sowohl das Ligandensystem des Metallzentrums als auch das Substitutionsmuster des Imins vielfältige Ansatzpunkte für Modifikationen.^[31]

2.2.2. *Reaktivität von Metallaaziridinen der Gruppe 4 Elemente*

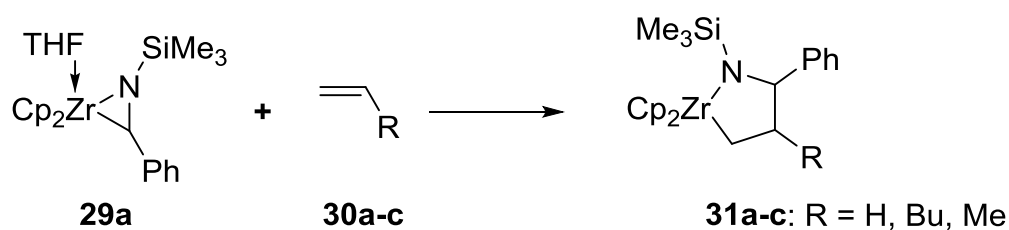
Die Reaktivität von Metallaaziridinen früher Übergangsmetalle ist durch eine Vielzahl an möglichen Folgereaktionen geprägt.^[4a,c,17a,23a,30a,32] Die hohe Polarisierung der Metall–Kohlenstoff Bindung ermöglicht die Insertion von Mehrfachbindungssubstraten unter Ringerweiterung. Die Tendenz, solche Insertionsreaktionen einzugehen, wird bei der katalytischen Hydroaminoalkylierung von Olefinen ausgenutzt.^[4a,18-19,22a-c,25,32,45]



Schema 21. Ringerweiterung von Metallaaziridinen durch Olefine bei der Hydroaminoalkylierung.^[4a,18-19,22a-c,25,32,45]

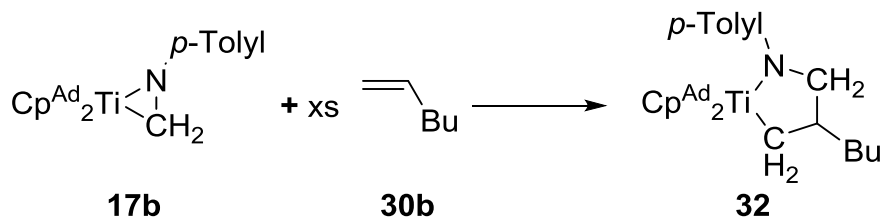
Ausgehend von Amidokomplexen werden Metallaaziridine generiert (Schema 21, **A**), welche daraufhin eine Insertion mit einem Alken eingehen (Schema 21, **B**). Nach Abschluss des Katalysezyklus können Amine erhalten werden, deren konventionelle Darstellung mehrer Synthesestufen beinhaltet.

Neben katalytischen Synthesen organischer Zielverbindungen mit Hilfe der Hydroaminoalkylierung sind γ -Lactame,^[17f] 1,5-Aminoalkohole,^[17g,23a,33a] Homoallylamine,^[17c,23,33b] Azacyclobutane^[46] und Tetrahydrochinoline^[10,12,17e] durch die stöchiometrische Insertion von Olefinen in Titana- oder Zirconaaziridine zugänglich. Wie bei der Hydroaminoalkylierung werden die intermediär gebildeten Azatitanacyclopentane in der Regel nicht isoliert. Nur wenige, aus Metallaaziridinen dargestellte, Zircona- und Titanacyclen dieses Typs sind eingehend untersucht und charakterisiert.^[11,28b,30a,b,47] Ausgehend von dem Zirconocenaziridin **29a** werden in Umsetzungen mit Alkenen die Komplexe **31a-c** gebildet.^[11]



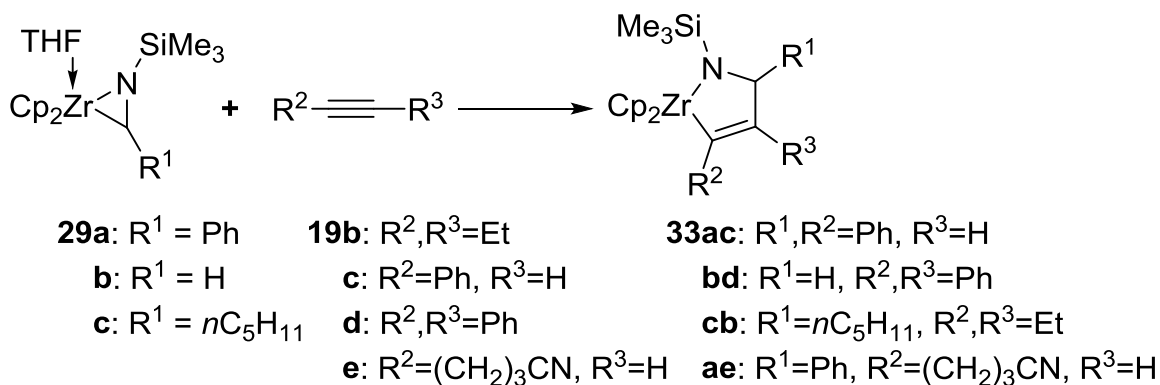
Schema 22. Umsetzung des Zirconocenaziridins **29a** mit Alkenen nach Buchwald.^[11]

Eine analoge Reaktivität gegenüber Styrol weisen von Rothwell synthetisierte Titanverbindungen auf.^[28b] Allerdings erschweren Folgereaktionen die vollständige Charakterisierung des Produkts.^[28b] Rothwell et al. führen dies auf Verunreinigungen des Titanaaziridins zurück.^[28b] Spätere Arbeiten an Titanocenaziridinen liefern jedoch einen Hinweis darauf, dass die Alkenkomponente für eine erfolgreiche Insertion überstöchiometrisch eingesetzt werden muss,^[30a,b] da andernfalls keine Insertion erfolgt.^[31] Wird das Titanocenaziridin **17b** mit einem sehr großen Überschuss an 1-Hexen (**30b**) zur Reaktion gebracht, so kann das Azatitanacyclopentan **32** in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden.^[30a,b]



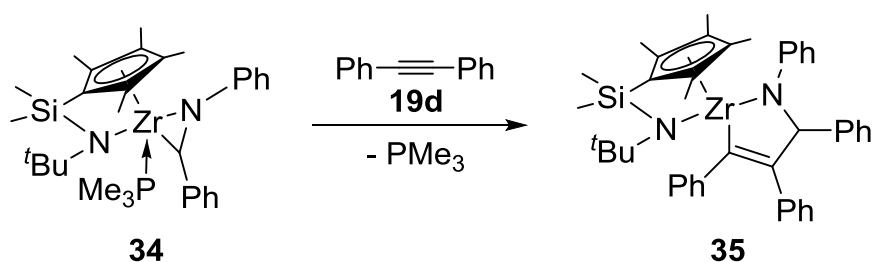
Schema 23. Reaktion des Titanocenaziridins **17b** zu dem Azatitanacyclopentan **32**. Ad = Adamantyl.^[30a,b]

Ebenso wie Olefine besitzen Alkine die Möglichkeit in die M–C Bindung von Metallaaziridinen der Gruppe 4 Metalle zu insertieren. Vereinzelt wird jedoch auch von Ligandenaustauschreaktionen^[26d,29a] und der Protonierung des Iminliganden berichtet.^[30c] Besondere Bedeutung kommt Alkinen als Abfangreagenzien für hoch reaktive Metallaaziridine des Zirconiums^[4c,9-12,16,26c,d,27,28d,42,48] und des Titans^[17a,b,d,49] zu. Gehen solche Abfangreaktionen von *ansa*-Zirconocenaziridinen des Brintzinger-Typs aus, können hohe Enantioselektivitäten bei der Synthese von Allylaminen erreicht werden.^[16] Dessen ungeachtet ist es möglich die metallorganischen Insertionsprodukte von Alkinen in Metallaaziridine zu isolieren und zu charakterisieren. Aus der Umsetzung der Zirconocenaziridine **29a-c** sowohl mit terminalen als auch mit internen Alkinen werden Azazirconacyclopentene in guten Ausbeuten erhalten.^[11]



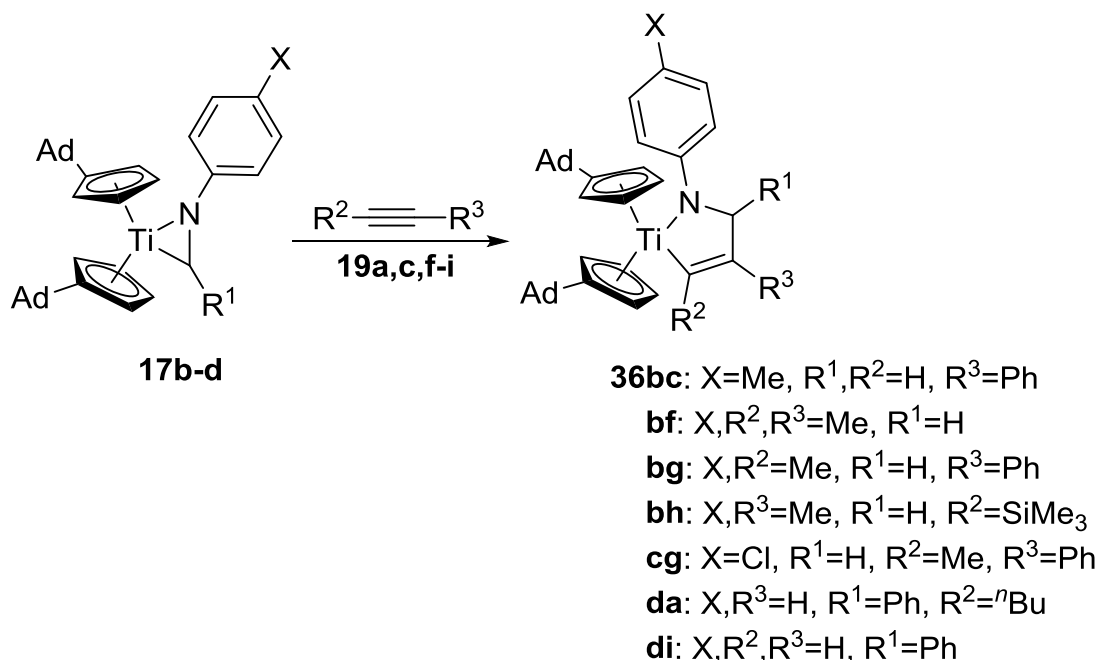
Schema 24. Synthese der Zirconaazacyclopentene **33ac-ae** aus den Zirconocenaziridinen **29a-c**.^[11]

Im Gegensatz zu den Verbindungen **33ac-ae**, die ausschließlich spektroskopisch untersucht sind,^[11] gelingt im Fall des Zirconiumkomplexes **35** auch die strukturelle Charakterisierung durch Röntgenbeugung.^[26c]



Schema 25. Synthese des strukturell charakterisierten Azazirconacyclopentens **35**.^[26c]

Die strukturelle Charakterisierung solcher Azametallacyclopente ist ebenfalls bei analogen Titanokomplexen möglich.^[30a-c] Die Komplexe **36bc-di** werden bei der Reaktion von den Titanocenaziridinen **17b-d** mit Alkinen in guter Ausbeute bei Raumtemperatur gebildet.^[30a-c]



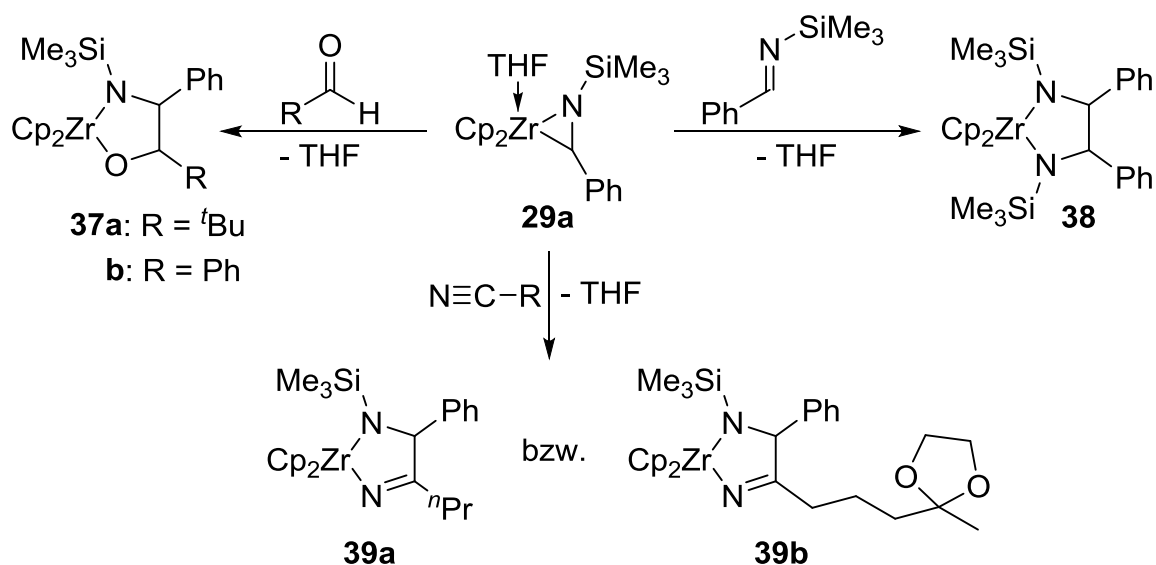
Schema 26. Darstellung der Azatitanacyclopentene **36bc-di** aus den Titanocenaziridinen **17b-d**. Ad = Adamantyl.^[30a-c]

Bei der NMR spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen **36bc-di** wird deutlich, dass die Insertion von Alkinen in die Ti–C Bindung von Titanocenaziridinen mit einer sehr hohen Regioselektivität erfolgt.^[30a-c] Während sich bei Alkininsertionen ausgehend von Titanocenaziridinen, die ausschließlich Wasserstoffatome am Aziridinkohlenstoffatom tragen, der sterisch weniger anspruchsvolle Rest der Alkin Komponente in α -Position zum Titanzentrum orientiert,^[30a,b] erfolgt durch die Einführung einer Phenylgruppe am Kohlenstoffatom des dreigliedrigen Ringes eine Umkehr der Regioselektivität.^[30c] Somit dirigieren Reste am Aziridinkohlenstoffatom die sterisch anspruchsvollere Gruppe des

Alkine in α -Stellung zum Metallzentrum. Dieses allgemeine Muster der Regioselektivität bei der Insertion von Alkinen wird durch Abfangreaktionen von Metallaaziridinen des Titans^[17a,b,d,49] und Zirconiums^[9,11,16,28d,42,48a] bestätigt. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden trimethylsilylsubstituierte Alkine. Werden diese Substrate mit Titana- bzw. Zirconaaziridinen umgesetzt, so erfolgt die Insertion stets mit der Trimethylsilylgruppe in α -Position zum Metallzentrum.^[9-10,16,17b,28d,30a,b,48a,49]

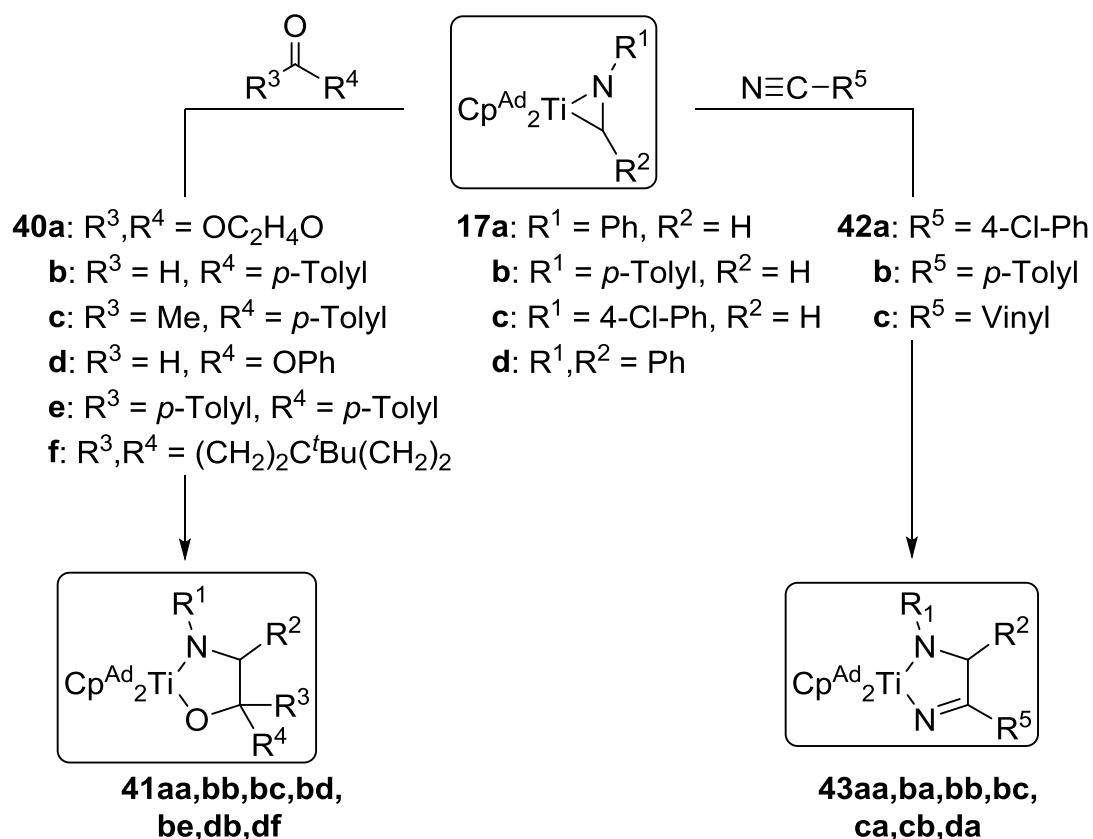
Neben C–C Mehrfachbindungen sind ebenfalls Substrate, die eine polare Doppel- oder Dreifachbindung zwischen Kohlenstoff und einem Heteroatom aufweisen, befähigt in die M–C Bindung von Metallaaziridinen der Gruppe 4 Elemente zu insertieren. Die Insertion erfolgt regioselektiv dahingehend, dass das elektronegravere Heteroatom an das Metallzentrum koordiniert und der elektropositivere Teil eine Bindung zum Aziridinkohlenstoffatom ausbildet. Vereinzelt sind jedoch auch Ligandenaustauschreaktionen von Titanocenaziridinen mit Kohlendioxid, Isocyanaten, Carbodiimiden und Ketonen bekannt.^[14,29a,c]

Anwendung finden Insertionen von Nitrilen,^[17a,30a,b,33c] Iminen,^[17a] Aldehyden,^[30a,b,48b,50] Ketonen,^[10,30a,b,50] Isocyanaten,^[13-15] Carbodiimiden^[13] und Ethylencarbonaten^[13-15,26a,51] in Metallaaziridine des Titans und des Zirconiums bei der Synthese von β -funktionalisierten Aminen. Obwohl die hierbei in situ erzeugten fünfgliedrigen Metallacyclen zumeist sofort nach der Reaktion einer nasschemischen Aufarbeitung unterzogen werden, können Insertionsprodukte von Heteromehrfachbindungssubstraten in Zircona- und Titanaaziridine isoliert werden.



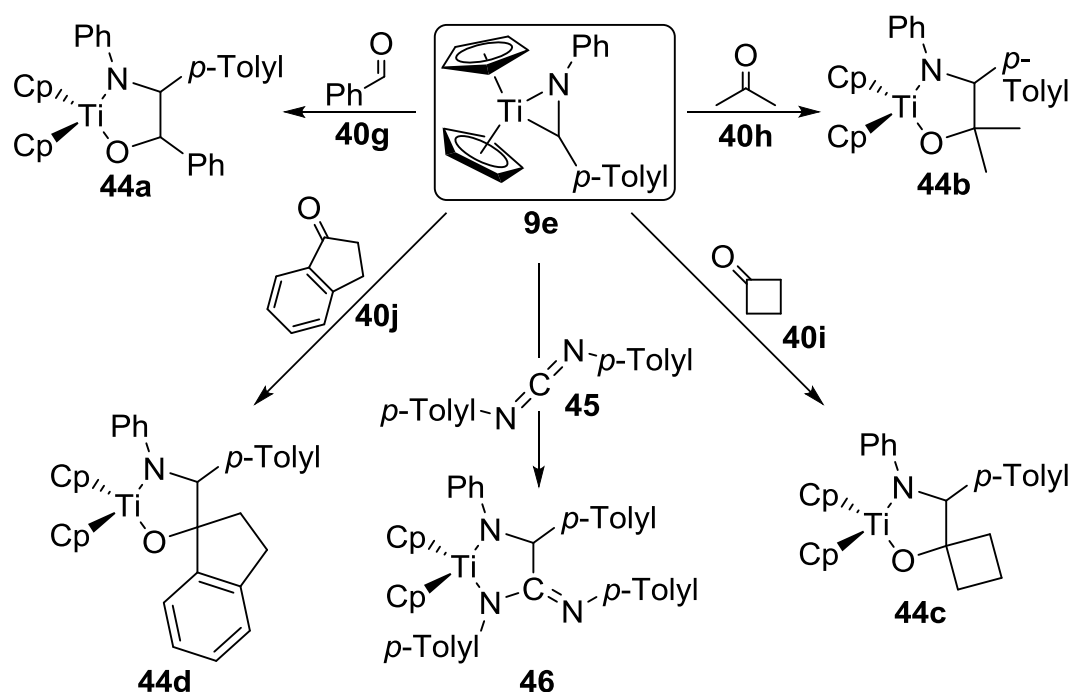
Schema 27. Umsetzung des Zirconocenaziridins **29a** mit Aldehyden, Nitrilen und Iminen.^[11]

Aus Reaktionen des Zirconocenaziridins **29a** werden die Metallacyclen **37-39** erhalten.^[11] Anhand spektroskopischer Daten wird die Regiochemie der Insertionsreaktionen bestätigt,^[11] die ebenso bei Umsetzungen von Titanocenaziridinen zu beobachten ist.^[30a-c]



Schema 28. Insertion von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen in die Ti-C Bindung der Titanocenaziridine **17a-d**. Ad = Adamantyl.^[30a-c]

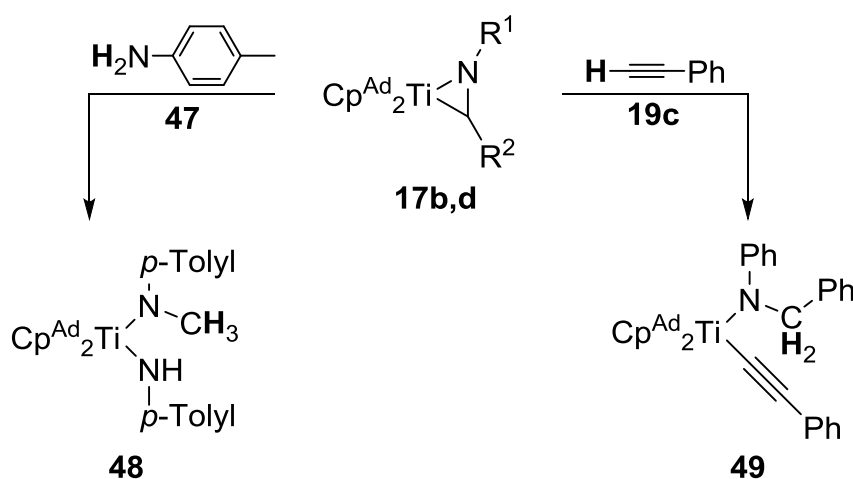
Die hohe Effizienz der Synthesemethode für die Titanocenaziridine **17a-d** ermöglicht es, deren Reaktivität gegenüber einer Vielzahl an Aldehyden, Ketonen und Nitrilen eingehend zu untersuchen.^[30a-c] NMR spektroskopische Experimente bestätigen eindeutig die Ausbildung der fünfgliedrigen Titanacyclen **41** und **43**.^[30a-c] Überdies sind die Komplexe **41bb,bb,be,db** und **43aa,ba,cb,da** durch Röntgenbeugung strukturell charakterisiert.^[30a-c] Einen ebenso effizienten Zugang zu Titanocenaziridinen wie die β -H-Aktivierung stellt die reduktive Komplexierung des Imins **8e** dar.^[29b,31] Somit sind Folgereaktionen der Verbindung **9e** mit Aldehyden, Ketonen und Carbodiimininen ebenfalls untersucht.^[29b,31]



Schema 29. Reaktivität des Titanocenaziridins **9e** gegenüber Aldehyden, Ketonen und Carbodiimiden.^[29b,31]

Der deutliche Trend von Metallaziridinen Insertionsreaktionen in die M–C Bindung mit Substraten, die polare Doppelbindungen besitzen, wird durch das Reaktionsverhalten der Verbindung **9e** bekräftigt.^[29b,31]

Neben Insertionsreaktionen in die Ti–C Bindung sind Titanocenaziridine mit dem Aziridinkohlenstoffatom befähigt als H-Akzeptor zu fungieren.^[30b,c]

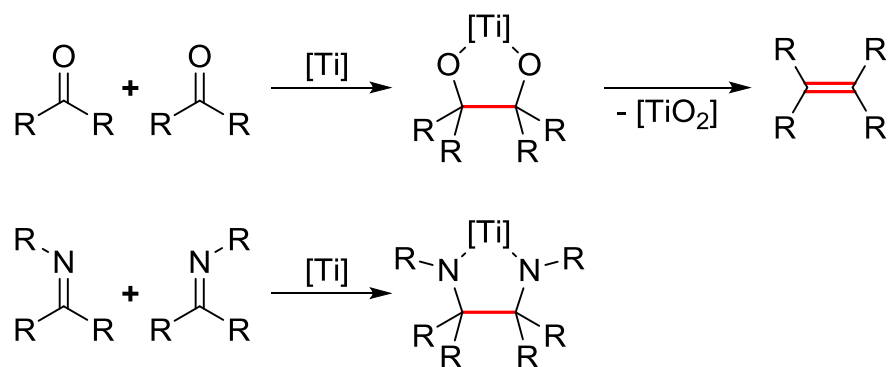


Schema 30. H-Akzeptorfunktionalität des Iminliganden der Komplexe **17b,d**. Ad = Adamantyl.^[30b,c]

Durch die Protonierung des Aziridinkohlenstoffatoms der Verbindungen **17b** und **17d** mit *p*-Toluidin (**47**) bzw. Phenylacetylen (**19c**) werden die Amidokomplexe **48** und **49** gebildet.^[30b,c]

2.3. McMurry-artige Iminkupplungen an Gruppe 4 Metallzentren

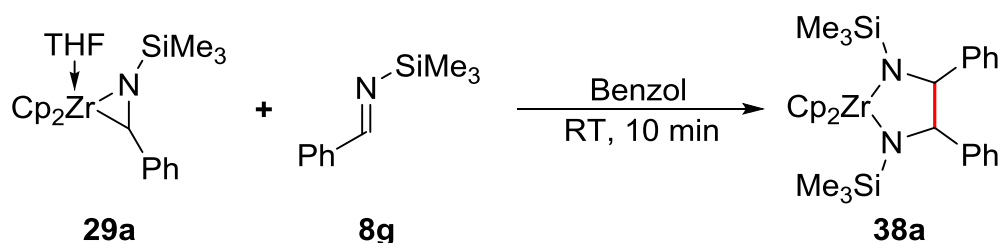
Die reduktive Kupplung von Carbonylverbindungen zu Pinakolen oder Alkenen stellt ein mächtiges Werkzeug der Synthesechemie dar.^[52] Der von McMurry 1974 beschriebene Einsatz einer oxophilen niedervalenten Titanspezies ist einer der effizientesten Wege zur Synthese von Alkenen aus Carbonylverbindungen.^[52]



Schema 31. McMurry Kupplung von Carbonylverbindungen (oben).^[52] Übertragung der McMurry Reaktion auf Imine (unten).

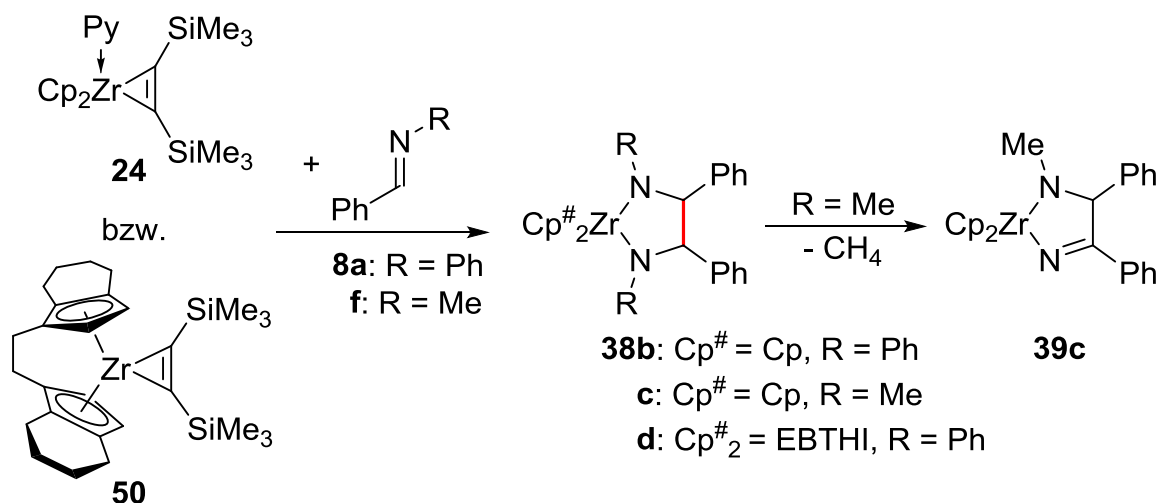
Die Übertragung dieser Metathese-ähnlichen Reaktion von Carbonylverbindungen auf Imine führt im ersten Schritt zu fünfgliedrigen Titanacyclen, wie sie bei der Insertion von Iminen in die M–C Bindung von Metallaziridinen ausgebildet werden.^[11,17a] Eine nasschemische Aufarbeitung solcher Diazatitanacyclopentane ermöglicht die Synthese von vicinalen Diaminen.^[17a] Da eine große Anzahl an Natur- sowie Wirkstoffen über eine 1,2-Diaminofunktion verfügt und 1,2-Diamine überdies Einsatz in der Synthese- sowie Komplexchemie finden, wächst das Interesse an Darstellungsmethoden für vicinale Diamine stetig.^[53] Eine Möglichkeit zur Synthese von 1,2-Diaminen stellt die Übertragung der McMurry Reaktion auf Imine dar.^[53a,54] Für solche C–C-Kupplungsreaktionen ist ein breites Spektrum an Reagenzien bekannt.^[53a,54-55] Insbesondere eignen sich niedervalente Gruppe 4 Spezies zur Verknüpfung von Iminen.^[17a,54,56] Die Freisetzung von 1,2-Diaminen erfolgt hierbei durch die Hydrolyse von Diazametallacyclopentanen oder deren Umsetzung mit Methyleniodid.^[17a,56f,i]

Das erste isolierte und spektroskopisch untersuchte McMurry-artige Kupplungsprodukt eines Imins stellt der aus der Umsetzung des Zirconocenaziridins **29a** erhaltene Komplex **38a** dar.^[11]



Schema 32. Synthese des Diazazirconacyclopentans **38a**.^[11]

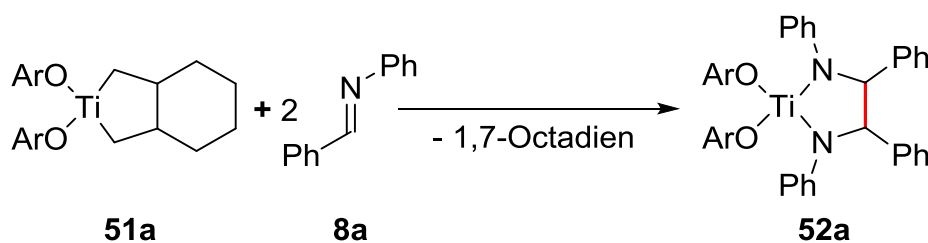
Die Insertion des Imins **8g** in das Zirconocenaziridin **29a** und die damit einhergehende C–C-Bindungsknüpfung erfolgt innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur.^[11] Ebenso wie die Verbindung **29a** repräsentieren Acetylenkomplexe geeignete niedervalente Zirconium-precursor zur McMurry-artigen Kupplung von Iminen.^[43a,57]



Schema 33. Kupplung der Imine **8a,f** ausgehend von den Zirconocenkomplexen **24, 50**.^[43a,57]

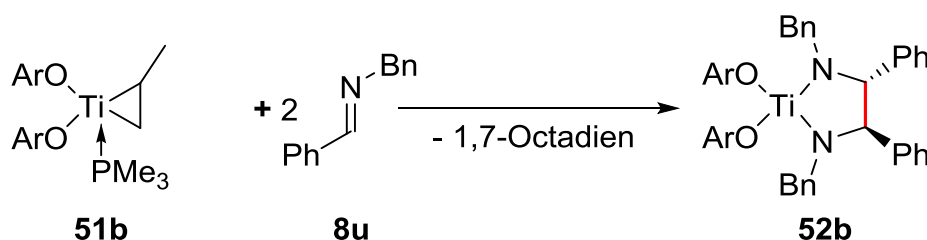
Während die Komplexe **38b,d** isoliert, spektroskopisch untersucht und strukturell charakterisiert sind,^[57] kommt es bei der Verbindung **38c** zur Eliminierung von Methan, sodass nur deren Folgeprodukt **39c** erhalten werden kann.^[43a] Sowohl die Zr–N Abstände (2.105 Å - 2.138 Å)^[57] als auch die Bindungslängen der neu geknüpften C–C Bindungen (1.543 Å - 1.584 Å)^[57] der Komplexe **38b,d** befinden sich in guter Übereinstimmung mit Zirconocenkomplexen von 1,2-Diaminen die durch andere Syntheserouten aufgebaut werden (Zr–N: 2.072 Å - 2.174 Å; C–C: 1.514 Å - 1.527 Å).^[58]

Gleichermaßen wie Zirconocenkomplexe eignen sich Titanalkoxide zur McMurry-artigen Kupplung von Iminen.^[59] Bei der Reaktion der Verbindung **51a** mit dem Imin **8a** wird das Diazatitanacyclopentan **52a** im NMR Maßstab ausgebildet.^[59]



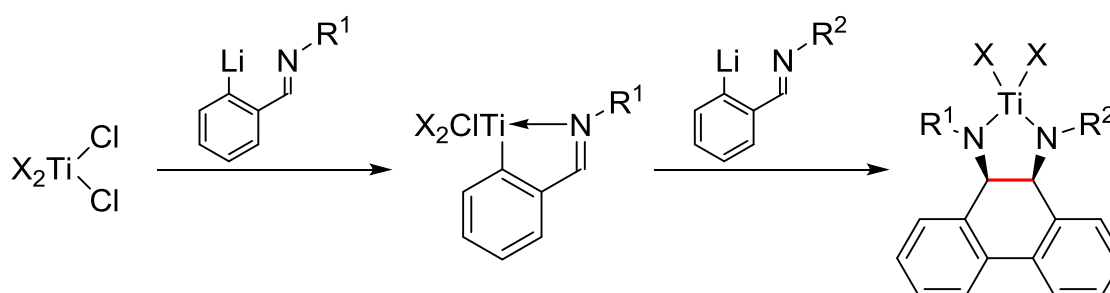
Schema 34. McMurry-artige Kupplung des Imins **8a** ausgehend von dem Titankomplex **51a**. Ar = 2,6-Diphenylphenyl.^[59]

Anhand der NMR spektroskopischen Untersuchung dieser Reaktion wird deutlich, dass 1,7-Octadien als Abgangsgruppe fungiert und der Komplex **52a** als *cis/trans*-Isomerenmischung entsteht.^[59] Im Gegensatz hierzu wird das Diazatitanacyclopentan **52b** selektiv mit einer *trans*-Anordnung der Substituenten gebildet.^[59]



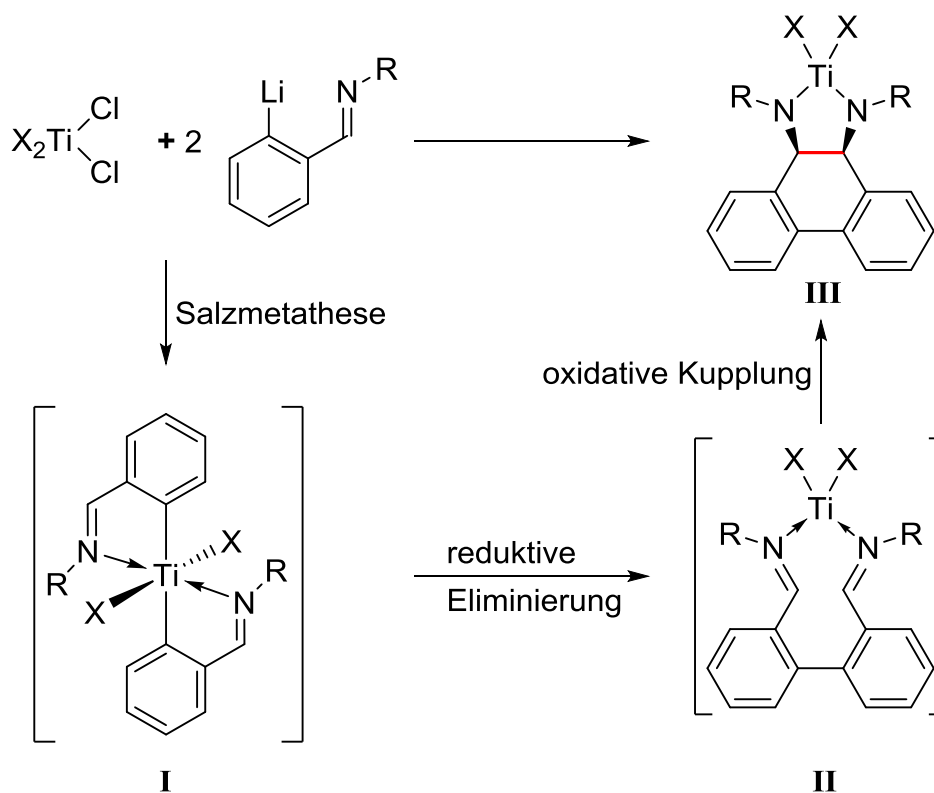
Schema 35. McMurry-artige Iminkupplung ausgehend von **51b**. Ar = 2,6-Diphenylphenyl.^[59]

Durch die McMurry-artige Kupplung von Iminen in der Koordinationssphäre des niederwertigen Titans ist es weiterhin möglich, Dihydrophenanthren-Gerüste von Liganden aufzubauen.^[60]



Schema 36. Synthese von Bisamidotitankomplexen durch McMurry-artige Iminkupplung. X = Cl, O^tPr. R¹, R² = Alkyl bzw. Aryl.^[60]

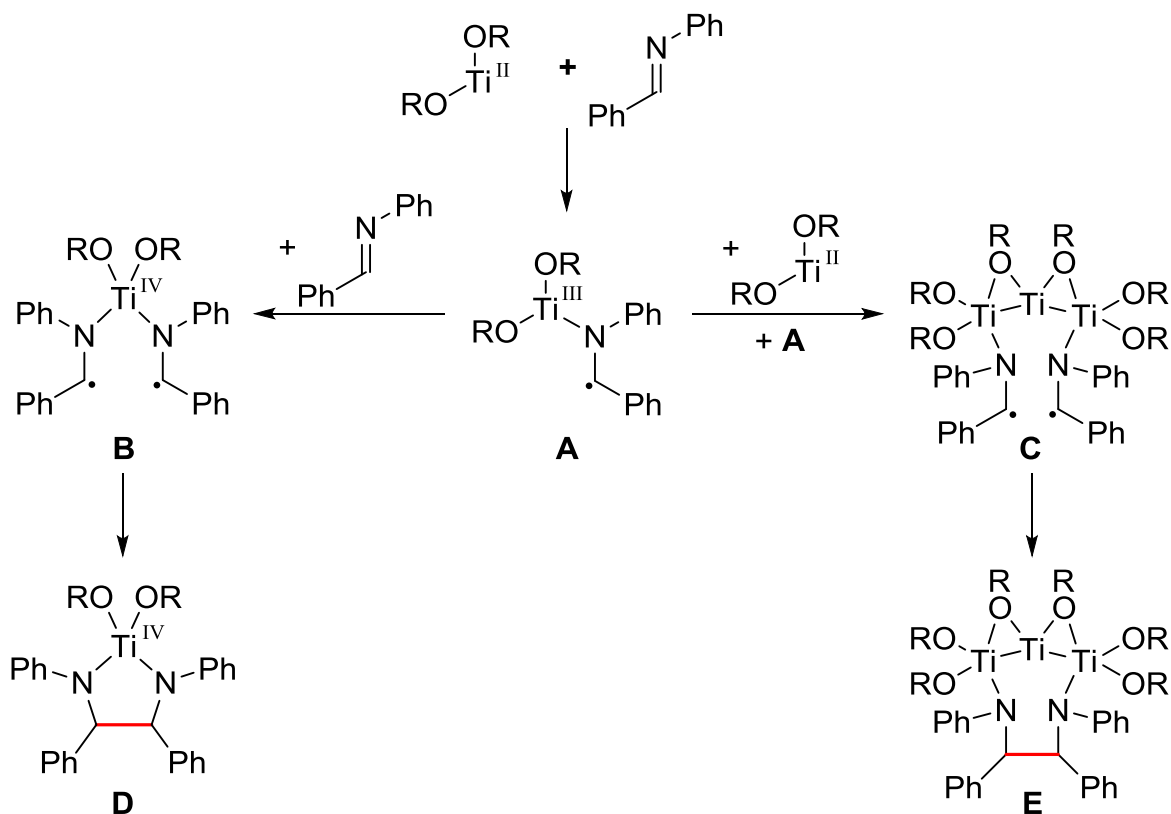
Auf diesem Syntheseweg ist eine Vielzahl an Chlorido- sowie Alkoholatkomplexen des Titans darstellbar und strukturell charakterisierbar.^[60] Mechanistische Vorstellungen gehen davon aus, dass nach der doppelten Salzmetathese zunächst ein Bis(η^1 -imin)-titan(IV)-komplex vorliegt (Schema 37, I).^[60]



Schema 37. Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung der Komplexe des Typs **III**. X = Cl, O'Pr. R = Alkyl, Aryl.^[60]

Der Titan(IV)-komplex **I** reagiert in der Folge unter reduktiver Eliminierung zu einem η^1 -Iminkomplex, der ein Titan(II)-zentrum aufweist (Schema 37, **II**).^[60] Aus dieser niedervalenten Titanspezies **II** erfolgt dann die oxidative Kupplung wobei die Iminfunktionen McMurry-artig zu den Komplexen des Typs **III** verknüpft werden.^[60] Durch die zuvor ausgebildete C–C Bindung erfolgt diese Iminkupplung mit einer sehr hohen Selektivität zugunsten der *cis*-Anordnung der Substituenten an den ehemaligen Iminkohlenstoffatomen.^[60] Aufgrund ihrer geringen Stabilität können die Intermediate **I** und **II** allerdings nicht isoliert werden.^[60] Zu Verbindungen des Typs **III** analoge Titankomplexe können auch aus den zuvor auf ähnlichem Weg dargestellten *N,N*-bidentaten Hydrophenanthrenliganden synthetisiert werden.^[61] Hierbei erfolgt der Aufbau des Hydrophenanthren-Gerüsts durch die Kupplung zweier Imine durch Samarium- und Ytterbiumverbindungen.^[61]

Über den detaillierten Verlauf McMurry-artiger Iminkupplungen in der Koordinationssphäre niedervalenter Gruppe 4 Metallzentren gibt es mehrere Vorstellungen. Allen gemeinsam ist die einleitende Reduktion des Metallzentrums in die Oxidationsstufe +II.^[56d,h,i,60,62] Daran anschließend ist zum einen ein radikalischer Ablauf denkbar (Schema **38**).^[56a,d,h]

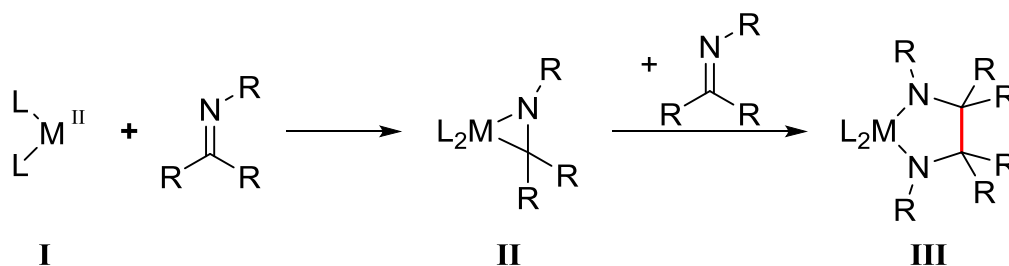


Schema 38. Radikalischer Reaktionsmechanismus für die McMurry-artige Iminkupplung.^[56h]

Durch die oxidative Addition eines Imins wird ein Titan(III)-komplex des Typs **A** (Schema 38) gebildet.^[56h] Dieser reagiert in der Folge entweder mit einem weiteren Äquivalent Imin zum Biradikal **B** oder dimerisiert zusammen mit der Titan(II)-verbindung zu einem mehrkernigen Komplex des Typs **C**.^[56h] Durch die Kombination der Radikale erfolgt dann die C–C-Bindungsknüpfung zu den Komplexen **D** oder **E**.^[56h] Massenspektrometrische Untersuchungen des mit Methanol hydrolysierten Reaktionsgemischs sowie quantenchemischen Rechnungen liefern Indizien, dass die Reaktion präferiert über die dreikernigen Komplexe **C** und **E** verlaufen könnte.^[56h]

Vor dem Hintergrund, dass Metallaaziridine des Titans und Zirconiums Ringerweiterungen mit Iminen eingehen,^[11,17a] ist dem über Insertionsreaktionen verlaufenden Mechanismus für die McMurry-artige Kupplung von Iminen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit eine größere Bedeutung beizumessen (Schema 39).^[56i,62] Weiterhin treten bei der McMurry-artigen Iminkupplung nur wenige Nebenprodukte auf.^[56c,d,h,i,62] Dies steht im Gegensatz zu dem radikalischen Mechanismus, da die intermediär gebildeten Radikale eine Vielzahl an Abfangreaktionen eingehen müssten. Zudem können die Nebenprodukte ebenso durch Folgereaktionen von Metallaaziridinen erklärt werden.^[56i,62] Der über Metallaaziridine verlaufende Reaktionsmechanismus für die McMurry-artige Kupplung

von Iminen beginnt ebenfalls mit der Reduktion eines geeigneten Precursors zu einem Komplex mit einem Metall(II)-zentrum (Schema 39, **I**).^[56i,62]

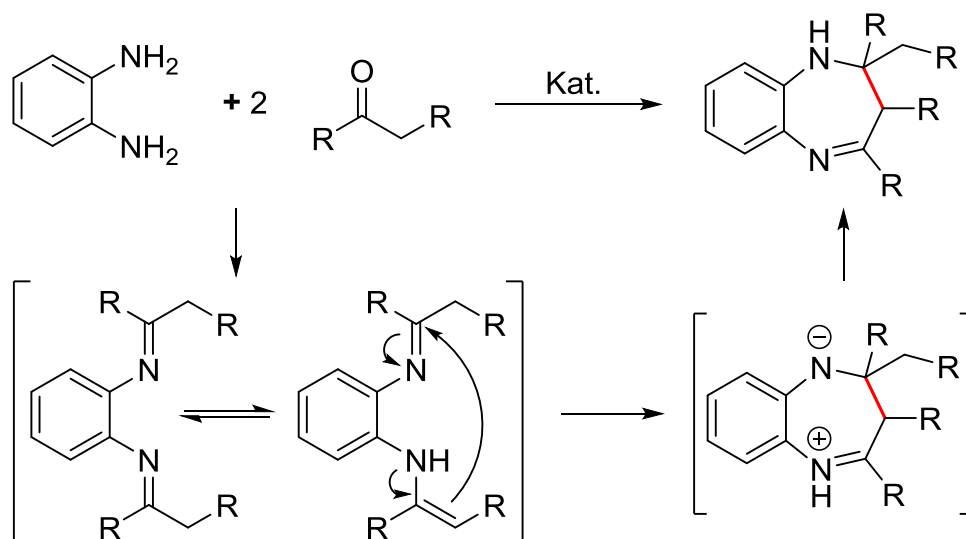


Schema 39. Verlauf der McMurry-artigen Kupplung von Iminen über Metallaaziridine. M = Ti, Zr. L = Cp, O^{*i*}Pr.^[56i,62]

Der niedervalente Komplex **I** wird dann durch einen Iminliganden stabilisiert.^[56i,62] Hierbei kommt es zur Ausbildung eines Metallaaziridins **II**.^[56i,62] Unter Insertion eines weiteren Äquivalents an Imin erfolgt die Ringerweiterung zu dem Diazametallacyclopentan **III**.^[56i,62]

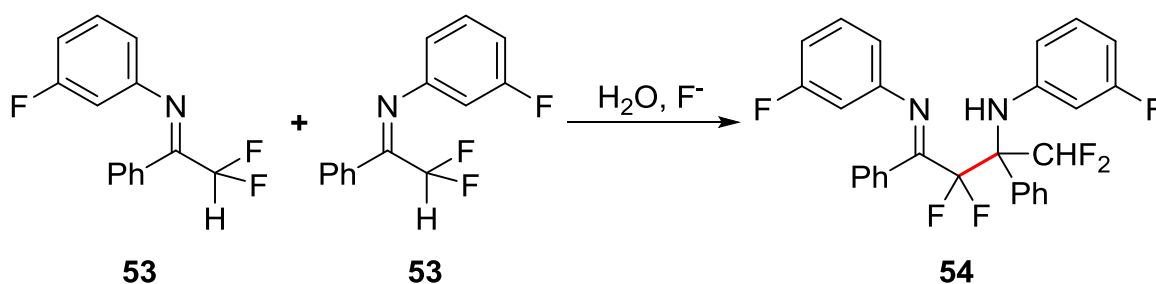
2.4. Aldol-artige Kupplung von Iminen

Die Verknüpfung von Schiff'schen Basen über ein zum Stickstoffatom β -ständiges Kohlenstoffatom wird in der organischen Chemie häufig genutzt um 1,5-Benzodiazepine aufzubauen.^[63] Hierbei werden die Imine in der Regel in situ aus 1,2-Diaminobenzol und Ketonen generiert.^[63b,64] Neben Organokatalysatoren^[63a] und Zeolithen^[63b] sind Verbindungen von Hauptgruppenelementen,^[63b,64d,65] Lanthanoiden^[63a,66] sowie späten^[63,64c,e,67] als auch frühen^[63b,64b,68] Übergangsmetallen in der Lage, diese intramolekulare Kupplungsreaktion zu katalysieren.



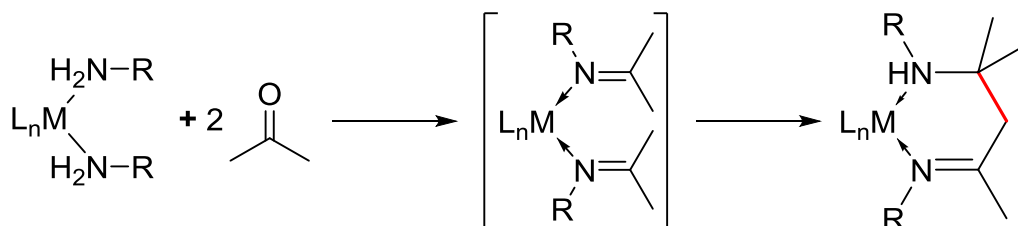
Schema 40. Synthese von 1,5-Benzodiazepinen durch Iminkupplung.^[63b,64]

Eine solche Kupplungsreaktion von Iminen kann ebenfalls intermolekular erfolgen. Die Aldol-artige Verknüpfung zweier Äquivalente des fluorierten Ketimin **53** in wässriger Umgebung in Gegenwart von Fluoridionen führt zu der Verbindung **54**.^[69]



Schema 41. Kupplungsreaktion des Ketimins **53**.^[69]

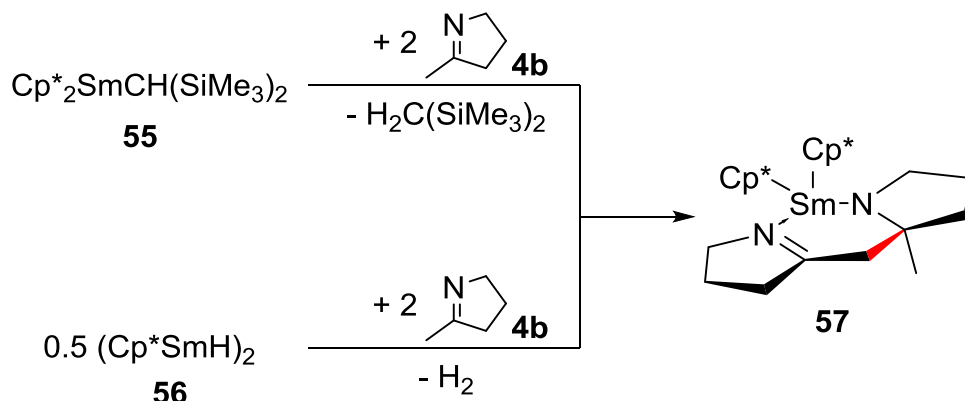
Zusätzlich zu Anwendungen in der organischen Synthese können Imine ebenfalls in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallzentren in situ erzeugt und Aldol-artig zu chelatisierenden Ligandensystemen verknüpft werden.^[70] Diese Methode ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl an Komplexen des Kupfers,^[70a-c] Nickels,^[70a,c,d] Platins,^[70f] Rhodiums^[70e] und Iridiums.^[70g]



Schema 42. Aldol-artige Iminkupplung an in situ erzeugten Iminkomplexen. M = Cu, Ni, Pt, Rh, Ir.^[70]

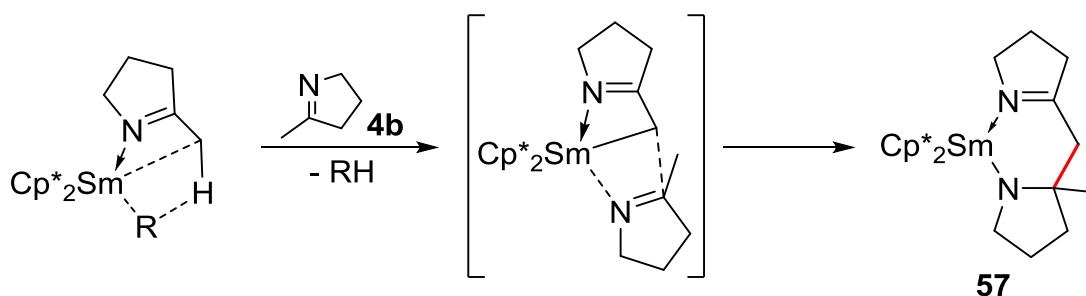
Solche sechsgliedrigen Azametallacyclen des Rhodiums und Iridiums, die zusätzlich über Cp*-Liganden verfügen, sind überdies durch Aldol-artige Kupplungsreaktionen ausgehend von zuvor isolierten η^1 -Iminkomplexen zugänglich.^[70g,71]

Die Umsetzung der Samariumkomplexe **55**, **56** mit dem cyclischen Imin **4b** zeigt, dass eine Aldol-artige Kupplung Schiff'scher Basen auf isolierbaren Iminen aufbauen kann.^[72]



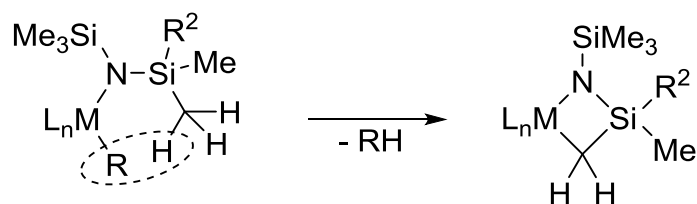
Schema 43. Darstellung des Komplexes **57** durch Aldol-artige Kupplung des cyclischen Imins **4b**.^[72]

Bei der Synthese der Samariumverbindung **57** wird die Deprotonierung der Methylgruppe eines Iminliganden als Schlüsselschritt angesehen.^[72] Nach der Eliminierung einer geeigneten Abgangsgruppe erfolgt die Insertion eines zweiten, präkoordinierten Äquivalents des cyclischen Imins **4b** (Schema 44).^[72]



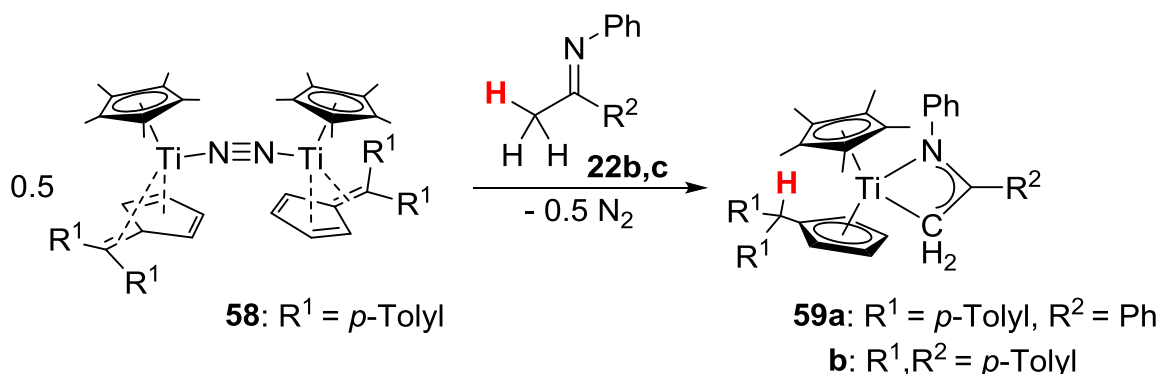
Schema 44. Mechanistische Vorstellung von der Kupplung des cyclischen Imins **4b** am Samariumzentrum.^[72]

Die γ -C-H-Aktivierung, wie sie bei der Aldol-artigen Kupplung des Imins **4b** am Samariumzentrum auftritt, ist ebenfalls eine für Komplexe der Gruppe 4 Metalle bekannte Reaktion. Zumeist ist ein solcher Reaktionsweg jedoch auf Silylamide des Titans,^[30d,e,73] Zirconiums^[73a,74] und Hafniums^[73a,74a,b] beschränkt.



Schema 45. γ -C–H-Aktivierung an Silylamiden der Gruppe 4 Elemente. M = Ti, Zr, Hf. ^[30d,e,73-74]

Zusätzlich zu Silylamiden können auch Iminliganden durch ein Titanzentrum in γ -Position aktiviert werden.^[75] Auf diese Weise führt die Umsetzung des Titan-Stickstoffkomplexes **58** mit den Iminen **22b,c** zu den Verbindungen **59a,b**.^[75] Neben der spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen **59a,b** sind die Komplexe **59a,b** strukturell charakterisiert.^[75]



Schema 46. Synthese der Titankomplexe **59a,b** durch γ -C–H-Aktivierung an den Iminen **22b,c**.^[75]

Die Einkristallstrukturdaten der Komplexe **59a,b** deuten auf σ -Bindungen zwischen dem Titanzentrum und dem Stickstoffatom (Ti–N: 2.101(1) Å bzw. 2.106(1) Å) hin.^[75] Sowohl die C–N sowie die C–C Bindungslängen innerhalb der Metallacyklen von **59a,b** als auch die Winkelsummen um diese Atome legen ein delocalisiertes Doppelbindungssystem nahe.^[75] Allerdings können die langen Ti–C Abstände in den Komplexen **59a,b** (2.479(1) Å bzw. 2.442(1) Å) als ein Indiz für eine durch Rückbindungsanteile geschwächte lokalisierte C=C Doppelbindung interpretiert werden.^[75]

2.5. 1-Aza-1,3-butadienkomplexe früher Übergangsmetalle

Die formale Erweiterung von Iminen um eine Vinylgruppe am Iminkohlenstoffatom führt zu 1-Aza-1,3-butadienen. Durch die zusätzliche konjugierte Doppelbindung ergeben sich zusätzliche Bindungsmodi für diese Ligandenklasse im Vergleich zu Schiff'schen Basen. Für eine η^2 -Koordination (Abbildung 3, **A**) von 1-Aza-1,3-butadienen über die C=N

Doppelbindung an frühe Übergangsmetalle sind nur wenige Beispiele mit Tantalzentren bekannt.^[76] Vielmehr koordinieren 1-Aza-1,3-butadiene unter Einbeziehung beider Doppelbindungen an ein Metallzentrum. Während bei späten Übergangsmetallen häufig der η^4 - π -Bindungsmodus (Abbildung 3, **B**) beobachtet wird,^[77] besitzt die σ^2, π -Koordination (Abbildung 3, **C**) für frühe Übergangsmetalle eine größere Bedeutung.^[76,78]

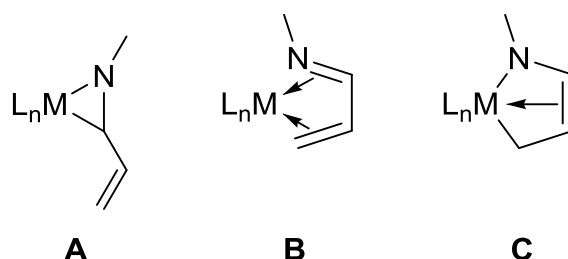


Abbildung 3. Ausgewählte Bindungsmodi von 1-Aza-1,3-butadienen an Übergangsmetalle. **A:** η^2 -Koordination. **B:** η^4 - π -Koordination. **C:** σ^2, π -Koordination.

Als diagnostische Kriterien über den Anteil des η^4 - π -Bindungsmodus bzw. der σ^2, π -Koordination in einem Metallkomplex bekommen mehrere Strukturparameter Bedeutung. Neben Bindungslängen und -winkeln innerhalb des Monoazabutadienliganden sind die Differenz $\Delta = \frac{M-C2 + M-C3}{2} - \frac{M-N + M-C1}{2}$ sowie der Faltungswinkel zwischen der Ebene M, N, C1 (Abbildung 4, gelb) und der Ebene C1, C2, C3, N (Abbildung 4, blau) von besonderem Interesse.^[78e]

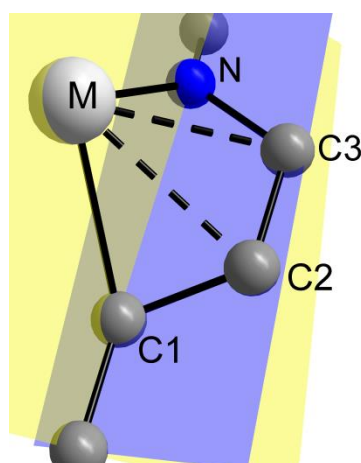
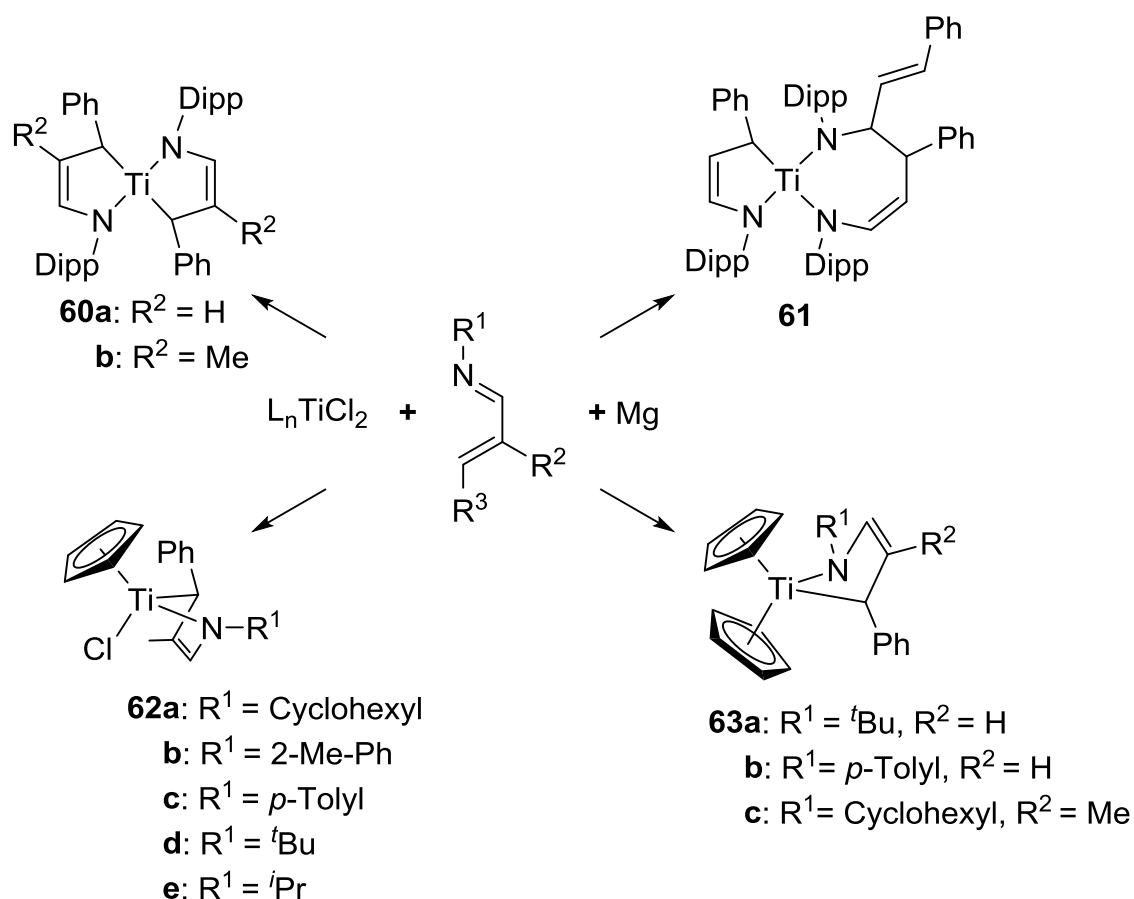


Abbildung 4. Veranschaulichung charakteristischer Strukturparameter von Monoazabutadienkomplexen. Gelb: Ebene M, N, C1. Blau: Ebene C1, C2, C3, N.

In Komplexen mit hauptsächlich η^4 - π -gebundenem Monoazabutadienliganden beträgt $\Delta = -0.10 \text{ \AA} - -0.01 \text{ \AA}$,^[77f-n] wohingegen bei einem vorherrschendem σ^2, π -Bindungsmodus

Differenzen im Bereich von $\Delta = 0.12 \text{ \AA} - 0.54 \text{ \AA}$ beobachtet werden.^[76b,c,78c-j] Somit ist der Anteil der σ^2, π -Koordination umso größer je höher die Differenz Δ ist. Anhand der Bindungslängendifferenz Δ wird deutlich, dass das Metallzentrum in σ^2, π -Monoazabutadienkomplexen weniger zentral über dem π -System des Liganden angeordnet ist als in η^4 - π -Komplexen. Dies spiegelt sich zudem in dem Faltungswinkel der Ebenen M, N, C1 (Abbildung 4, gelb) und C1, C2, C3, N (Abbildung 4, blau) wieder, sodass für η^4 - π -Komplexe deutlich größere Faltungswinkel ($93.5^\circ - 123.5^\circ$)^[77f-h,77j,k,m] als bei σ^2, π -Monoazabutadienkomplexen ($49.1^\circ - 76.2^\circ$)^[76b,c,78c-j] zu beobachten sind.

Die reduktive Komplexierung von 1-Aza-1,3-dienen stellt neben Umlagerungs- und Additionsreaktionen^[78d,h] die bedeutendste Synthesestrategie zu Monoazabutadienkomplexen dar.^[78e-g,78j]



Schema 47. Synthese von Titanaazabutadienkomplexen nach Scholz et al..^[78e-g,78j]

Durch die reduktive Komplexierung von 1-Aza-1,3-butadienen gelang es Scholz et al. eine Vielzahl an Monoazabutadienkomplexen (Schema 47) mit Titanzentrum zu

synthetisieren.^[78e-g,78j] Durch die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen **60a,b**, **61**, **62b** und **63c** wurde die σ^2, π -Koordination der Azabutadienliganden belegt.^[78e-g,78j]

Aufgrund der Ligandensphäre des Titanzentrums der Komplexe **62a-e** ergeben sich jeweils zwei mögliche Isomere für die Verbindungen. Durch eine detaillierte NMR spektroskopische Untersuchung der Komplexe **62a-d** wurde gezeigt, dass die Liganden der Verbindungen **62a-c** in der *supine*-Form koordinieren, wohingegen das *supine*- und das *prone*-Isomer von **62d** in einem Verhältnis von 2:3 vorliegen.^[78e] In einem Temperaturbereich von -80 °C bis +80 °C erfolgt keine Umwandlung (Envelope Umlagerung) der Isomere von **62a-d**.^[78e] Selbst bis zu einer Temperatur von +100 °C bleibt das Isomerenverhältnis von **62d** konstant.^[78e]

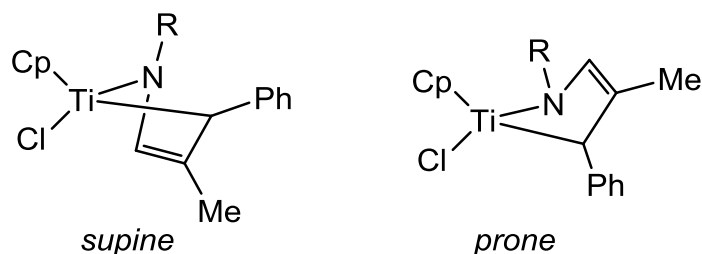
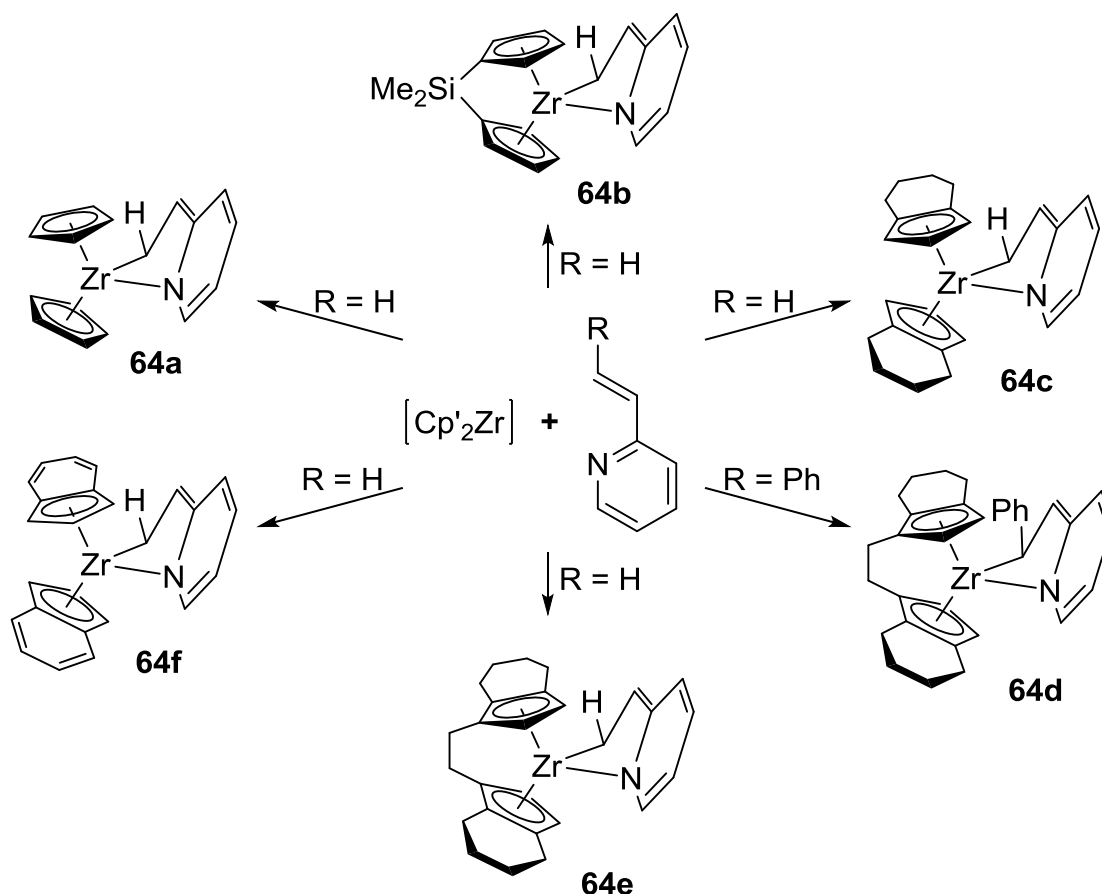


Abbildung 5. Isomere der Azabutadienkomplexe **62a-d**.^[78e]

Bemerkenswerterweise können die zur Ausbildung eines Monoazabutadienkomplexes benötigten konjugierten Doppelbindungen Bestandteil eines aromatischen Systems sein.^[79] In diesem Kontext gelang es Rosenthal et al. 2-Vinylpyridin an niedervalente Zirconiumzentren zu koordinieren.^[79] Während aus der Umsetzung von in situ erzeugten Zirconocenen mit 2-Vinylpyridinen die σ^2, π -Azabutadienkomplexe **64a-f** erhalten werden (Schema 48),^[79a,c] sind bei analogen Reaktionen an Gruppe 4 Metallzentren mit 2-Phenylpyridin nur NMR spektroskopische Indizien für die Ausbildung von Monoazabutadienkomplexen zu beobachten.^[79d]



Schema 48. Darstellung der Monoazabutadienkomplexe **64a-f**.^[79a,c]

Bei der NMR spektroskopischen Untersuchung der Komplexe **64a,e** kann beobachtet werden, dass **64e** selbst bei erhöhter Temperatur konformationsstabil ist, wohingegen **64a** bereits bei Raumtemperatur eine schnelle Envelope Umlagerung zeigt.^[79a] Anhand der NMR spektroskopischen Daten ergibt sich für diesen Prozess von Verbindung **64a** eine freie Aktivierungsenthalpie von 58.6 kJ/mol,^[79a] die sich in guter Übereinstimmung mit denen klassischer Monoazabutadienkomplexe des Zirconiums befindet.^[78a]

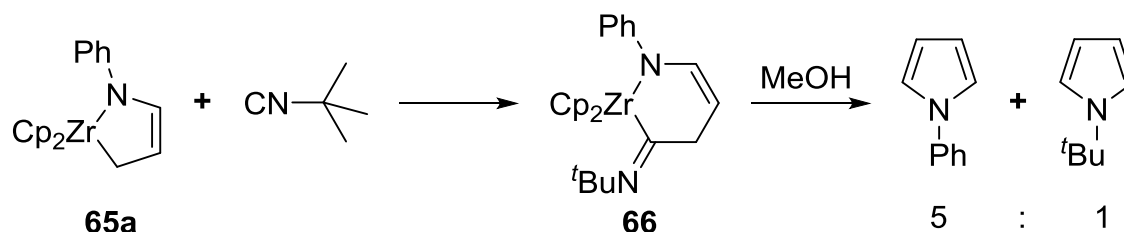
Neben den Ergebnissen aus der NMR spektroskopischen Untersuchung von **64a-f** zeigt auch der Vergleich charakteristischer Strukturparameter der Verbindungen **64a,c,e** mit denen klassischer Monoazabutadienkomplexe früher Übergangsmetalle die sehr hohe Ähnlichkeit beider Verbindungsklassen. Die Bindungslängendifferenzen

$$\Delta = \frac{M-C2 + M-C3}{2} - \frac{M-N + M-C1}{2} \text{ der Komplexe } \mathbf{64a,c,e} \text{ (0.39 \AA - 0.46 \AA)}^{[79a,c]}$$

gleich den Werten klassischer 1-Aza-1,3-butadienkomplexe früher Übergangsmetalle ($\Delta = 0.22 \text{ \AA} - 0.54 \text{ \AA}$).^[76b,c,78c-j] Auch die Faltungswinkel von **64a,c,e** ($52.3^\circ - 58.2^\circ$)^[79a,c] stimmen mit denen klassischer Komplexe ($49.1^\circ - 76.2^\circ$)^[76b,c,78c-j] überein.

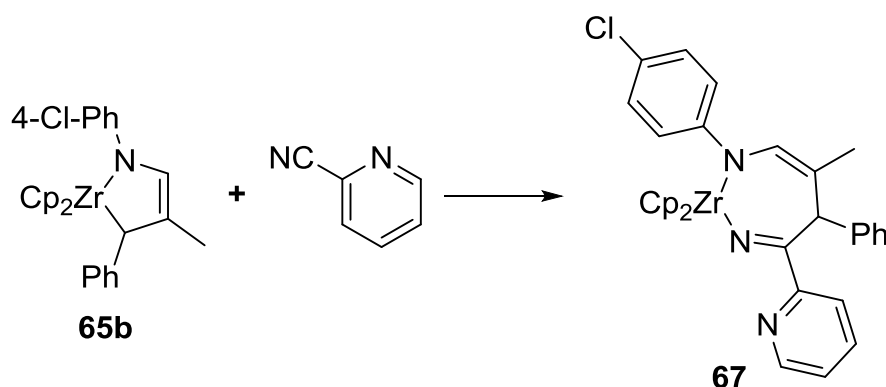
2.5.1. Reaktivität von Monoazabutadienkomplexen der Gruppe 4 Metalle

Bereits erste Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von Azazirconacyclopentenen zeigen deren Befähigung Insertionsreaktionen in die M–C Bindung einzugehen.^[78a] Die Umsetzung des Komplexes **65a** mit *tert*-Butylnitril führt zu dem sechsgliedrigen Zirconacyclus **66**.^[78a]



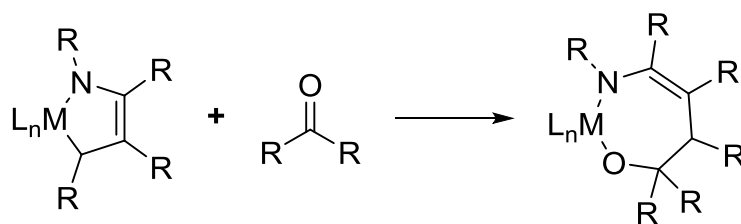
Schema 49. Umsetzung von **65a** mit *tert*-Butylnitril.^[78a]

Aus der Hydrolyse von **66** mit Methanol können substituierte Pyrrole erhalten werden.^[78a] Hierbei wurde der intermediär gebildete Metallacyclus ebenso wie zumeist bei Pyrrolsynthesen durch die Umsetzung von Azazirconacyclopentenen mit Nitrilen und Acylcyaniden^[80] nicht isoliert und charakterisiert.^[78a] Eine Ausnahme bildet der Komplex **67**, der durch die Reaktion der Verbindung **65b** mit 2-Cyanopyridin dargestellt werden kann.^[80a]



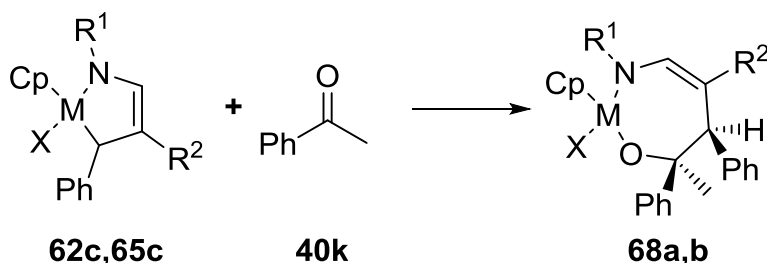
Schema 50. Synthese des Komplexes **67**.^[80a]

Zusätzlich zur NMR spektroskopischen Untersuchung konnte der Komplex **67** durch Röntgenbeugung strukturell charakterisiert werden.^[80a] Ebenso wie bei Umsetzungen von Azazirconacyclopentenen mit Nitrilen erfolgt bei Reaktionen von Monoazabutadienkomplexen der Gruppe 4 Metalle mit Ketonen eine Insertion in die M–C Bindung.^[78c-e,78g,i]



Schema 51. Reaktionsverhalten von Monoazabutadienkomplexen der Gruppe 4 Metalle gegenüber Ketonen.^[78c-e,78g,i]

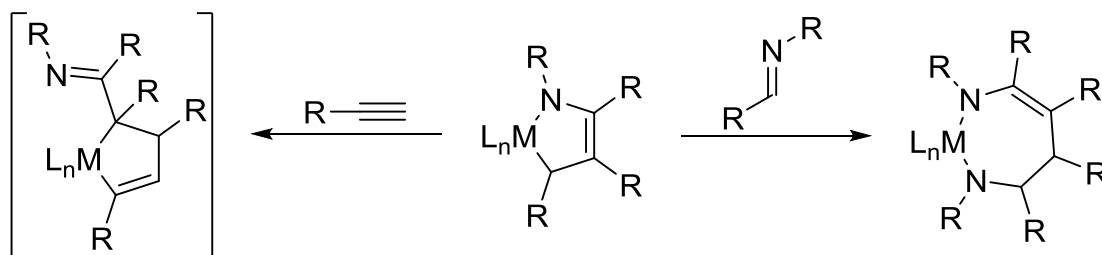
Werden prochirale Ketone für eine solche Insertionsreaktion in chirale Monoazabutadienkomplexe eingesetzt, so bilden sich die siebengliedrigen Metallacyklen **68a,b** mit einer sehr hohen Diastereoselektivität.^[78c,e] Sowohl in dem Titan- als auch in dem Zirconiumkomplex befinden sich die Phenylsubstituenten an der neu geknüpften C–C Bindung in *cis*-Anordnung zueinander.^[78c,e]



Schema 52. Insertion von Acetophenon in die M–C Bindung der Verbindungen **62c** (M = Ti, X = Cl, R¹ = *p*-Tolyl, R² = Me), **65c** (M = Zr, X = Cp, R¹ = 2-Me-Ph, R² = H).^[78c,e]

Während sich der Titankomplex **68a** mit Chloridoligand bei Raumtemperatur ausbildet,^[78e] muss das Reaktionsgemisch aus dem Bis(cyclopentadienyl)-zirconiumkomplex **65c** und Acetophenon (**40k**) 18 h auf 80 °C erhitzt werden um einen vollständigen Umsatz zu erzielen.^[78c] Diese Unterschiede im Reaktionsverhalten von Bis(cyclopentadienyl)- und Mono(cyclopentadienyl)-komplexen wurden mehrfach bei Umsetzungen von Aldehyden und Ketonen mit Monoazabutadienkomplexen der Gruppe 4 Metalle beobachtet.^[78a,c,e] Als mögliche Ursachen hierfür kommen sowohl sterische Gründe als auch elektronische Einflüsse in Betracht.^[78e] Die untersuchten Bis(cyclopentadienyl)-monoazabutadienkomplexe der Gruppe 4 Metalle verfügen über 18 Valenzelektronen (VE), wohingegen entsprechende Mono(cyclopentadienyl)-derivate elektronenärmer sind (14 VE).^[78a,c,e]

Wie Isonitrile, Nitrile und Ketone sind Alkine sowie Imine ebenfalls befähigt in die M–C Bindung von Monoazabutadienkomplexen der Gruppe 4 Metalle zu insertieren.^[44,78g]

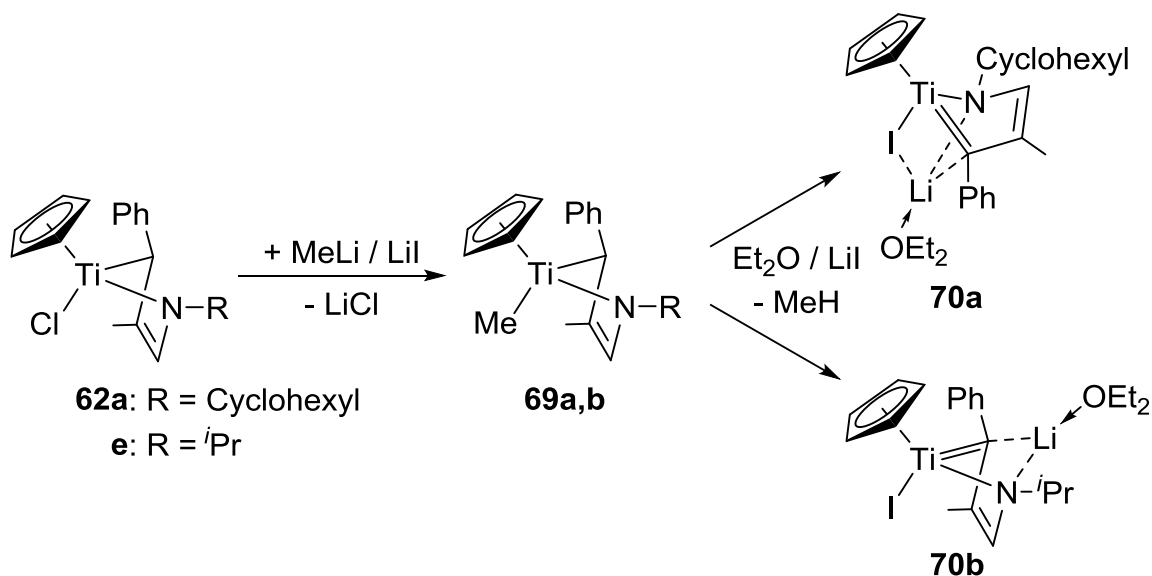


Schema 53. Reaktivität von Monoazabutadienkomplexen des Titans und Zirconiums gegenüber Alkinen und Iminen.^[44,78g]

Die aus der Insertion von Alkinen gebildeten Metallacyclen wurden jedoch nicht isoliert und charakterisiert, sondern in situ erzeugt und in Folgereaktionen eingesetzt.^[44]

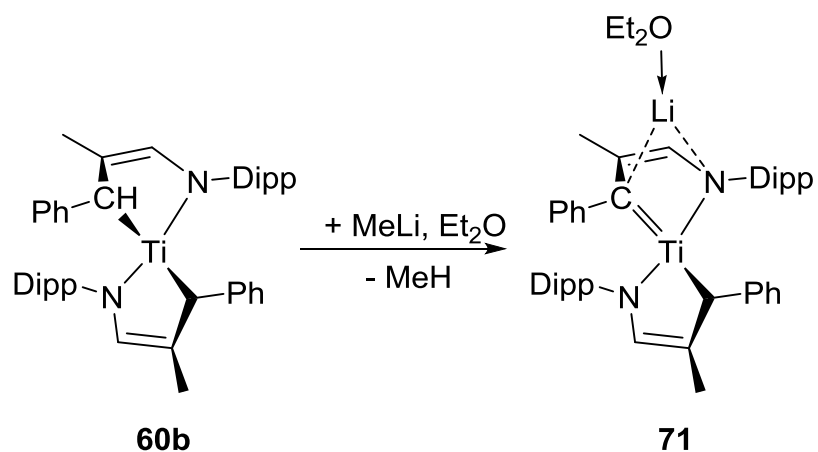
Monoazabutadienkomplexe, die einen Chloridoliganden tragen, können mit Methylolithium in einer Salzmetathese zu den entsprechenden Methylverbindungen umgesetzt werden.^[78f]

Die Komplexe **69a,b** verfügen allerdings über eine geringe thermische Stabilität.^[78f]



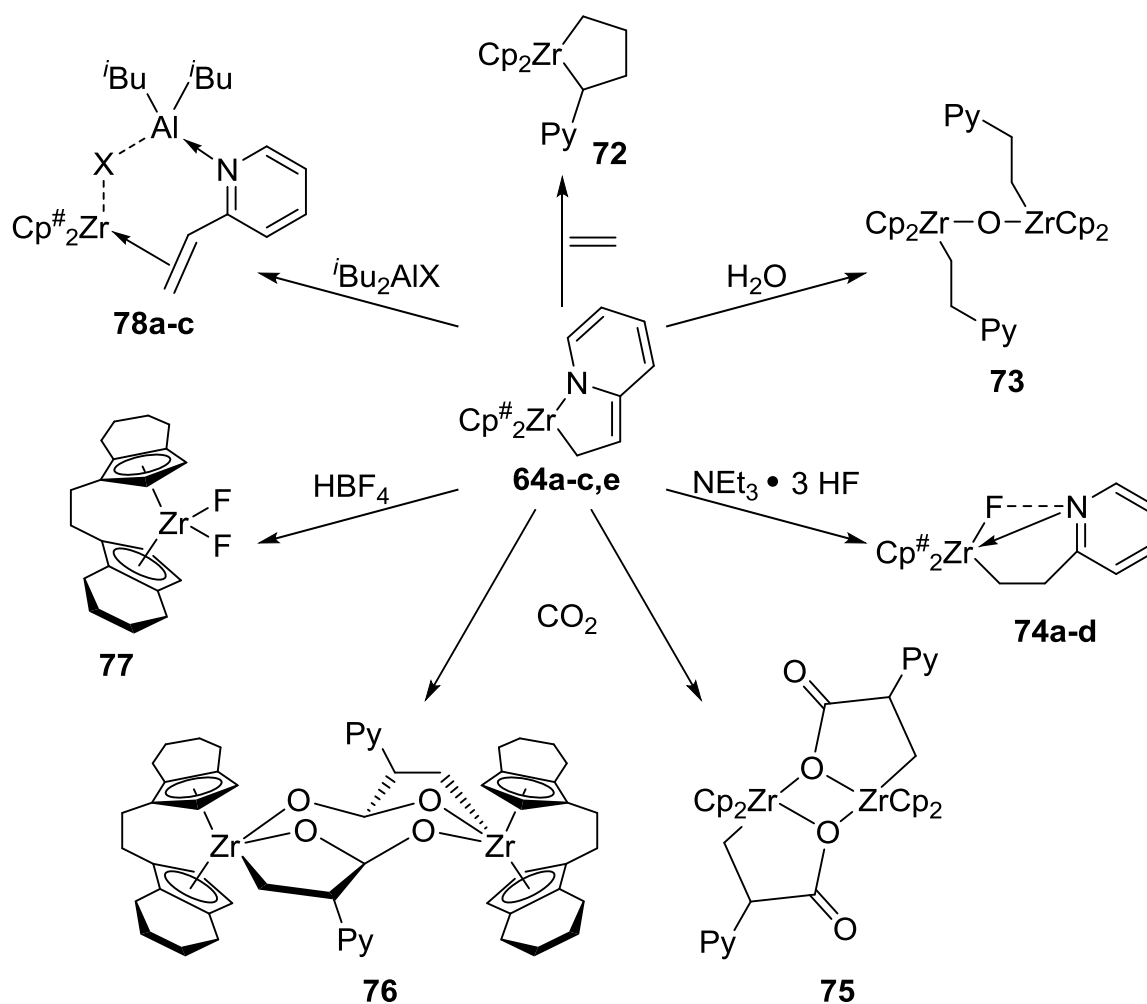
Schema 54. Darstellung der Komplexe **69a,b** sowie deren thermische Folgereaktion.^[78f]

Durch die Eliminierung von Methan aus den Verbindungen **69a,b** werden die Alkylidenkomplexe **70a,b** gebildet.^[78f] Eine ähnliche Reaktion zeigt der Monoazabutadienkomplex **60b**.^[78j] Durch die Deprotonierung in α -Position zum Titanzentrum entsteht ebenfalls ein Alkylidenkomplex.^[78j]



Schema 55. Deprotonierung des Monoazabutadienkomplexes **60b** zum Alkylidenkomplex **71**.^[78j]

Im Vergleich zu klassischen 1-Aza-1,3-butadienkomplexen früher Übergangsmetalle weisen die Vinylpyridinkomplexe des Typs **64** eine veränderte Reaktivität auf.^[79a-c]



Schema 56. Überblick über die Reaktivität von σ^2, π -Vinylpyridinkomplexen. Py: 2-Pyridyl. **74a-d**: $\text{Cp}^\#_2 = \text{Cp}_2, \text{rac}-(\text{EBTI}), (\text{THI})_2, \text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2$. **78a-c**: $\text{Cp}^\# = \text{Cp}, \text{X} = \text{H}; \text{Cp}^\# = \text{THI}, \text{X} = \text{H}; \text{Cp}^\# = \text{Cp}, \text{X} = \text{F}$.^[79a-c]

Zwar erfolgen mit Ethylen und Kohlendioxid Insertionsreaktionen, wobei jedoch keine siebengliedrigen Zirconacyclen erhalten werden.^[79a] Stattdessen werden das Zirconacyclopentan **72** bzw. die zweikernigen Komplexe **75** und **76** gebildet.^[79a] Bei der Umsetzung von σ^2, π -Vinylpyridinkomplexen des Zirconiums mit H-aciden Verbindungen wie Wasser oder Triethylamintrihydrofluorid werden die Substrate addiert, sodass die Komplexe **73** und **74a-d** isoliert werden können.^[79a,c] Dagegen führt die Reaktion mit Tetrafluorborsäure direkt zum Zirconocendifluorid **77**.^[79a] Auch die heterobimetallischen Komplexe **78a-c** lassen sich aus Zirconiumkomplexen von 2-Vinylpyridin synthetisieren.^[79b]

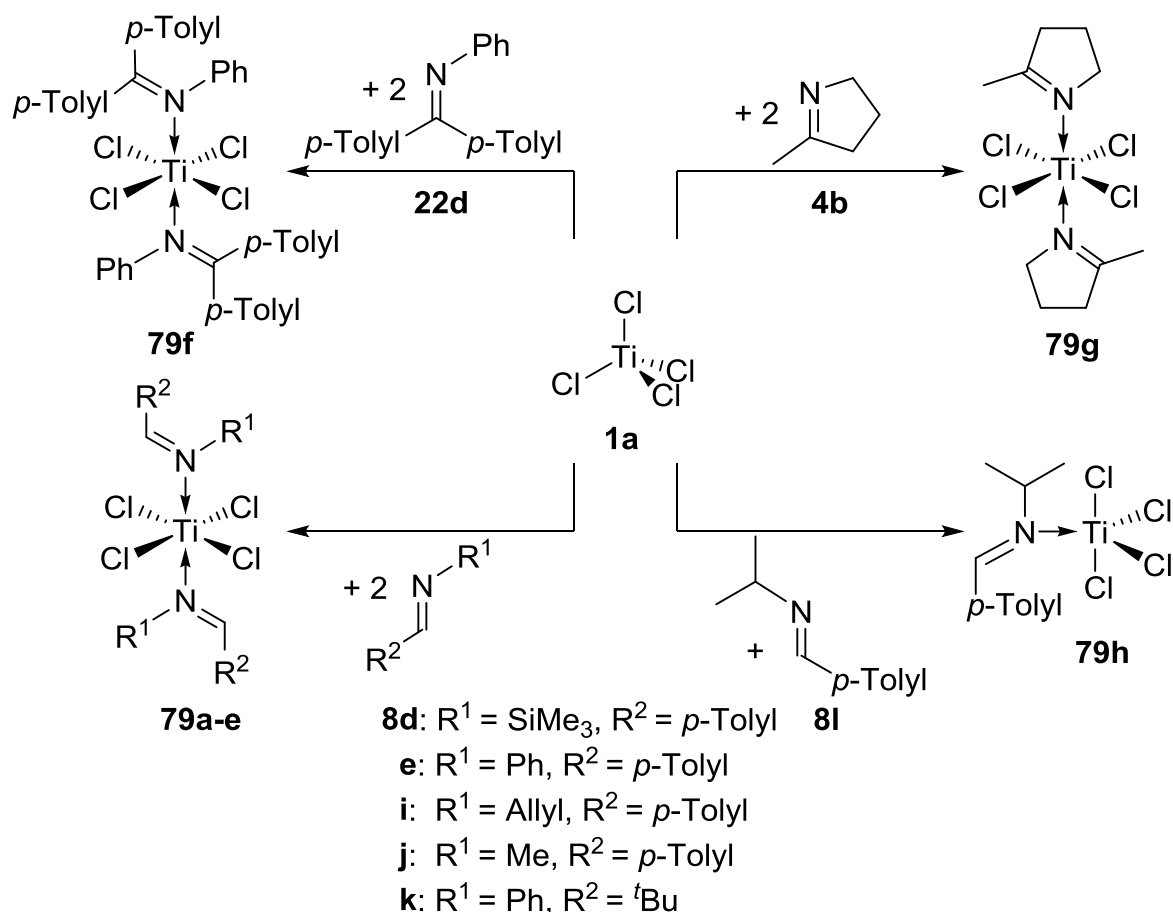
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. η^1 -Koordination von Iminen an Titanzentren

Schiff'sche Basen sind als Liganden in der Organometallchemie früher Übergangsmetalle weit verbreitet. Während die η^2 -Koordination von Iminen oft zur Stabilisierung niedervalenter Titanfragmente angewendet wird,^[4b,17b,22c,26d,29-30,31-32,81] sind dativ über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms gebundene Iminfunktionen zumeist Teile größerer chelatisierender Ligandensysteme,^[1a,b,82] die sogar Bausteine supramolekularer Komplexe sein können.^[83] Durch den häufig rigiden Backbone dieser mehrzähligen Ligandensysteme wird die Iminfunktionalität in dem η^1 -Bindungsmodus fixiert. Gleichwohl sind η^1 -Imintitankomplexe Katalysatoren sowie Intermediate in einer Vielzahl leistungsfähiger und in der Synthese anwendbarer Reaktionen zur Knüpfung neuer C–C Bindungen.^[1a,5a,c,60a,81a,84] Dennoch ist wenig über die Synthese und Struktur von η^1 -Imintitankomplexen bekannt, in denen ein monodentater Iminligand vorliegt.^[7a,c,85]

3.1.1. η^1 -Iminkomplexe des Titan(IV)-chlorids

Sowohl die Umsetzung von Aldiminen als auch von Ketiminen mit Titan(IV)-chlorid **1a** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur führt zu η^1 -Iminkomplexen. Die Komplexe **79a-h** bilden sich sofort nach der Zugabe von TiCl_4 (**1a**) zu der Lösung des entsprechenden Imins in *n*-Hexan. Zur Vervollständigung der Reaktion wurden die Suspensionen anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle η^1 -Iminkomplexe, die einen aromatischen Rest am Iminkohlenstoffatom tragen (**79a-d,f,h**), sowie die Verbindung **79g** besitzen eine gelbe bis orange Farbe. Dagegen weist der η^1 -Iminkomplex **79e** ohne eine aromatische Gruppe an dieser Position eine dunkelgrüne Farbe auf. Neben dem Farbunterschied wirkt sich der Substituent auch auf die Löslichkeit der η^1 -Iminkomplexe in Toluol und Benzol aus. Durch die Einführung eines aliphatischen Rests am Iminkohlenstoffatom von **79e** verringert sich die Löslichkeit verglichen mit **79a-d,f,h** in diesen Lösungsmitteln drastisch.



Schema 57. Synthese der η^1 -Iminkomplexe **79a-h**.

Während die Umsetzung der Aldimine **8d,e,i-k**, des Ketimins **22d** und des cyclischen Imins **4b** mit Titan(IV)-chlorid **1a** zu den extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Bis(η^1 -imin)-komplexen **79a-g** führt, wird aus der Reaktion des Aldimins **8l** der Mono(η^1 -imin)-komplex **79h** erhalten. In Tabelle 1 sind die IR Banden der C=N Streckschwingungen der η^1 -Iminkomplexe **79a-h** denen der unkoordinierten Imine **4b**, **22d** und **8d,e,i-l** gegenübergestellt.

Tabelle 1. Vergleich von IR Banden der η^1 -Iminkomplexe **79a-h** mit denen der Imine **4b**, **22d** und **8d,e,i-l**.

Komplex	$\nu(\text{C=N})$ [cm^{-1}]	Imin	$\nu(\text{C=N})$ [cm^{-1}]
79a	–	8d	1657
79b	1582	8e	1585
79c	1600	8i	1649
79d	1597	8jc	1651
79e	1665	8k	1683
79f	1604	22d	1620
79g	1604	4b	1650
79h	1624	8l	1641

In Relation zu den unkoordinierten Iminen **4b**, **22d** und **8d,e,i-l** sind die Banden der C=N Streckschwingung der η^1 -Iminkomplexe **79a-h** bei kleineren Wellenzahlen zu beobachten. Die Verschiebung dieser IR Bande ist jedoch gerade am Beispiel des Imins **8e** ($\nu(\text{C}=\text{N}) = 1585 \text{ cm}^{-1}$) und des korrespondierenden Komplexes **79b** ($\nu(\text{C}=\text{N}) = 1582 \text{ cm}^{-1}$) wenig aussagekräftig. Grundsätzlich werden in der Literatur ebenfalls unspezifische Verschiebungen der C=N Bande durch die η^1 -Koordination von Iminen an Titan(IV)-chlorid **1a** beschrieben.^[7a]

Anders als bei η^2 -Iminkomplexen des Titans, bei denen die C=N Bindung durch Rückbindungsanteile geschwächt wird,^[4b,26d,29-30,31,81a] wirkt sich die dative Bindung der η^1 -Iminkomplexe kaum auf die ^1H - sowie ^{13}C -NMR chemische Verschiebung der Signale der N-CH Einheit aus. Dementsprechend treten bei diesen ^1H - und ^{13}C -NMR Signalen der η^1 -Iminkomplexe **79a-h** nur geringfügige Verschiebungen zu den entsprechenden Signalen der unkoordinierten Imine **4b**, **22d** und **8d,e,i-l** auf (Tabelle 2).

Tabelle 2. Vergleich charakteristischen NMR Daten der η^1 -Iminkomplexe **79a-h** mit denen der unkoordinierten Imine **4b**, **22d** und **8d,e,i-l**.

Komplex	$\delta^1\text{H}$ (N-CH)	$\delta^{13}\text{C}$ (N-CH)	Imin	$\delta^1\text{H}$ (N-CH)	$\delta^{13}\text{C}$ (N-CH)
79a	8.47	–	8d	8.97	167.9
79b	8.05	162.0	8e	8.16	159.9
79c	7.77	167.0	8i	7.97	161.2
79d	9.85	175.7	8j	7.95	161.7
79e	7.79 ^[a]	175.0 ^[a]	8k	7.50	172.1
79f	–	175.9	22d	–	167.7
79g	–	188.1	4b	–	172.6
79h	7.95	165.1	8l	8.06	157.6

[a] In CDCl_3 gemessen.

Zur strukturellen Charakterisierung von η^1 -Iminkomplexen des Titan(IV)-chlorids konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **79b,d,g,h** durch langsames Einengen einer Lösung in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Benzol erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Komplexe **79b,d,g,h** sind in Abbildung 6 und Abbildung 7 dargestellt.

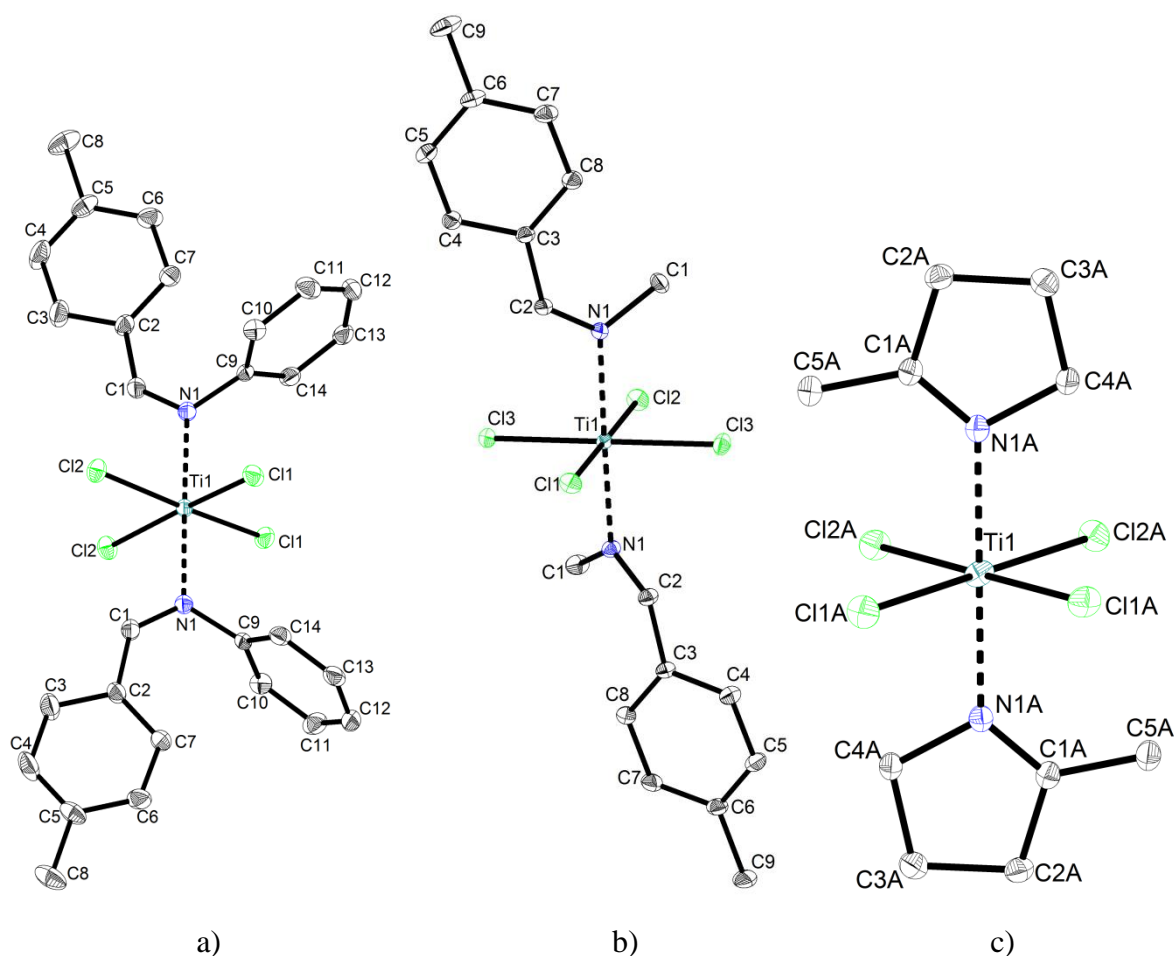


Abbildung 6. a) Molekülstruktur des Komplexes **79b** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.197(1), Ti1–Cl1 2.260(1), Ti1–Cl2 2.330(1), N1–C1 1.292(2), N1–Ti1–N1 178.96(5), N1–Ti1–Cl1 87.48(3), N1–Ti1–Cl2 93.35(3), Cl1–Ti1–Cl2 89.97(1), N1–C1–C2 131.89(11). b) Molekülstruktur des Komplexes **79d** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.189(1), Ti1–Cl1 2.296(1), Ti1–Cl2 2.280(1), Ti1–Cl3 2.306(1), N1–C2 1.291(1), N1–Ti1–N1 175.76(3), N1–Ti1–Cl1 92.12(2), N1–Ti1–Cl2 87.88(2), N1–Ti1–Cl3 88.47(2), N1–C2–C3 130.90(6). c) Molekülstruktur des Komplexes **79g** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome und Fehlordnung der Iminliganden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1A 2.191(1), Ti1–Cl1A 2.300(1), Ti1–Cl2A 2.296(1), N1A–C1A 1.291(2), N1A–Ti1–N1A 179.75(8), N1A–Ti1–Cl1A 92.11(5), N1A–Ti1–Cl2A 91.74(5), Cl1A–Ti1–Cl2A 91.79(2).

Obwohl die Barriere der *E/Z*-Isomerisierung von Aldiminen stark vom Substitutionsmuster abhängig ist, wird die *E*-Konfiguration der C=N Doppelbindung sowohl in Lösung als auch im Festkörper deutlich bevorzugt.^[86] Infolge der Koordination an das Titan(IV)-zentrum weisen die Iminliganden in den Bis(η^1 -imin)-komplexen **79b,d** eine *Z*-Konfiguration auf. Indes befinden sich die Substituenten der C=N Doppelbindung des Mono(η^1 -imin)-komplexes **79h** in einer *E*-Anordnung. Da die Ausbildung der Iminaddukte unabhängig von dem eingesetzten Verhältnis zwischen Imin und Titan(IV)-chlorid **1a**

erfolgt, scheint die Isomerisierung der C=N Doppelbindung ausschlaggebend für die Stöchiometrie des gebildeten η^1 -Iminkomplexes zu sein. In den Bis(η^1 -imin)-komplexen **79b,d,g** ist das Titanzentrum oktaedrisch umgeben, wobei sich die Iminliganden in einer *trans*-Anordnung zueinander befinden. In der Verbindung **79h** ist das Titanzentrum hingegen verzerrt trigonal bipyramidal durch den äquatorialen Iminliganden und die vier Chloridoliganden koordiniert.

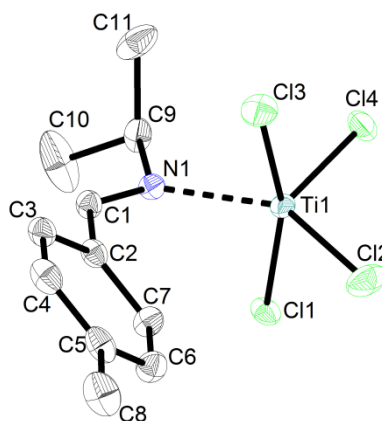


Abbildung 7. Molekülstruktur des Komplexes **79h** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.135(2), N1–C1 1.282(4), Ti1–C11 2.270(1), Ti1–Cl2 2.212(1), Ti1–Cl3 2.275(1), Ti1–Cl4 2.189(1), C11–Ti1–Cl3 162.81(4), Cl2–Ti1–Cl4 107.88(4), Cl4–Ti1–N1 112.31(7), N1–Ti1–Cl2 139.79(7), C11–Ti1–Cl2 93.82(4), C11–Ti1–Cl4 96.93(3), C11–Ti1–N1 82.75(7).

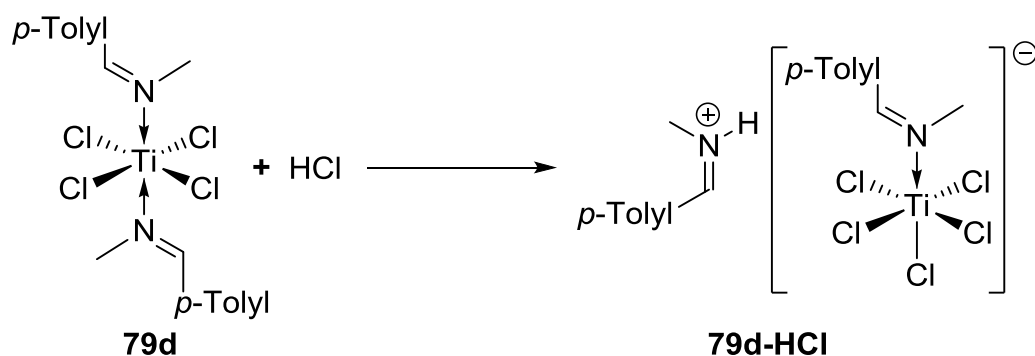
Die Ti1–N1 Bindungslängen der Komplexe **79b,d,g** sind mit 2.197(1) Å, 2.189(1) Å beziehungsweise 2.191(1) Å im Vergleich zu strukturell charakterisierten polydentaten η^1 -Iminkomplexen des Titans (2.137(2) Å - 2.148(2) Å)^[82a] leicht verlängert. Mit hoher Wahrscheinlichkeit resultiert diese leichte Verlängerung daraus, dass in den Verbindungen **79b,d,g** die Iminliganden nicht über weitere Haftatome mit dem Titanzentrum verknüpft sind. Aufgrund der η^1 -Koordination über das freie Elektronenpaar der Iminliganden in den Komplexen **79b,d,g** sind die C=N Doppelbindungen (1.292(2) Å, 1.291(1) Å bzw. 1.291(2) Å) nahezu unverändert gegenüber unkoordinierten Iminen (1.279 Å).^[87]

Ausschließlich die Reaktion von Titan(IV)-chlorid **1a** mit dem Imin **8l** führt zu der Ausbildung eines Adduktes im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1. Wie aus Abbildung 7 ersichtlich wird, befindet sich das Titanzentrum in dem Komplex **79h** in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Umgebung. Dabei nimmt der Iminligand eine äquatoriale Position ein. Im Gegensatz zu den Verbindungen **79b,d** befindet sich die C=N Doppelbindung des Aldiminkomplexes **79h** infolge des sterischen Anspruchs seiner *iso*-Propylgruppe in der *E*-Konfiguration. Diese Anordnung scheint ausschlaggebend für die verglichen mit den

Verbindungen **79b,d,g** ungewöhnliche Stöchiometrie des Komplexes **79h** zu sein. Dennoch befindet sich der Iminligand von **79h** eindeutig im η^1 -Koordinationsmodus, was anhand der guten Übereinstimmung der Ti–N und C=N Bindungslängen von 2.135(2) Å bzw. 1.282(4) Å mit denen der Komplexe **79b,d,g** deutlich wird.

3.1.1.1. Darstellung von Iminiumionen aus η^1 -Iminkomplexen

Bei der Umsetzung des η^1 -Iminkomplexes **79d** mit einem Äquivalent HCl wird das Iminiumpentachlorotitanat **79d-HCl** gebildet. Dieser gelbe Feststoff zeichnet sich durch eine große Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit aus.



Schema 58. Darstellung des Iminiumsalzes **79d-HCl**.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Iminiumsalzes **79d-HCl** können bei Raumtemperatur aus Benzol erhalten werden. Die Verbindung **79d-HCl** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **79d-HCl** ist in Abbildung 8 dargestellt.

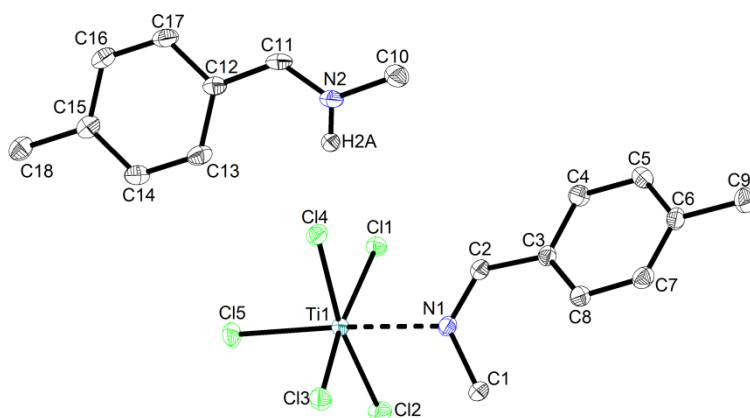
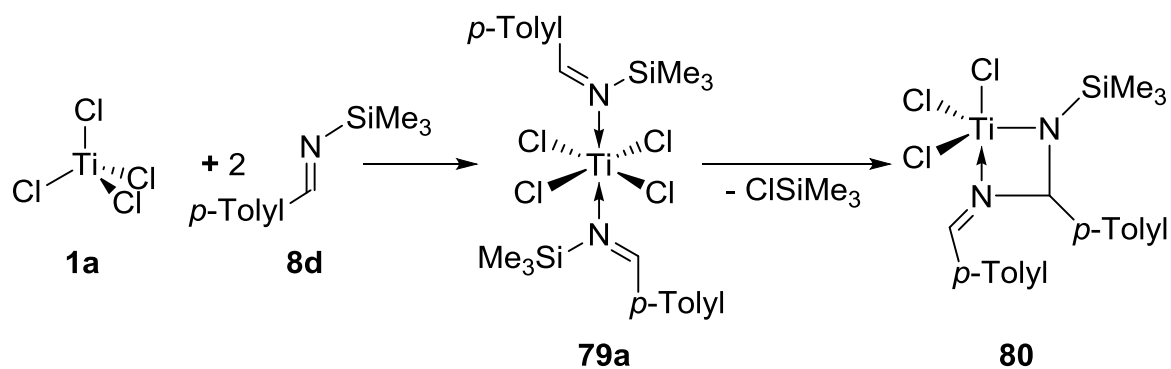


Abbildung 8. Molekülstruktur des Komplexes **79d-HCl** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide (H2A: 20 %), Wasserstoffatome, außer H2A, zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.271(2), N1–C2 1.285(3), N2–C11 1.279(3), C11–Ti1–Cl3 170.15(3), Cl2–Ti1–Cl4 170.99(3), Cl5–Ti1–N1 176.55(5), C1–N1–C2 120.5(2).

Sowohl das Iminiumkation als auch das Donor-stabilisierte Pentachlorotitanatanion der Verbindung **79d-HCl** weisen eine hohe strukturelle Gemeinsamkeit zu bereits bekannten Ionen dieser Art auf. Es ist jedoch wenig über die Kombination solcher Kationen und Anionen bekannt. Lediglich zwitterionischen Titankomplexe und Imidazoliumtitanate vereinen beide Strukturmerkmale.^[82a,88] Allerdings ist der C–N Abstand derartiger Imidazoliumionen (1.322(3) Å - 1.332(5) Å) durch die Delokalisierung der C=N Doppelbindung länger als in dem Iminiumion von **79d-HCl** (1.279(3) Å).^[88b] Die N2–C11 Bindungslänge der Verbindung **79d-HCl** befindet sich trotzdem in sehr guter Übereinstimmung mit den C–N Abständen strukturell charakterisierter Iminiumchlorotitanate (1.282(6) Å - 1.298(4) Å).^[5e,82a,88a,89] Die sp²-Hybridisierung von N2 im Iminiumion sowie N1 im Donor-stabilisierten Pentachlorotitanatanion zeigt sich anhand der Winkelsummen um diese Atome von jeweils 360 °. Mit einer Länge von 2.271(2) Å ist die dative Bindung des Iminliganden an das Pentachlorotitanatanion verglichen mit den η¹-Iminkomplexen **79b,d,g,h** (2.135(2) Å - 2.197(1) Å) und N-Donor-stabilisierten Pentachlorotitanaten (2.167(3) Å - 2.234(3) Å) leicht aufgeweitet.^[88b,90] Gegenüber unkoordinierten Iminen (N=C: 1.279)^[87] ist die N1–C2 Bindung (1.285(3) Å) des Iminliganden in der Verbindung **79d-HCl** kaum verändert und befindet sich in exzellenter Übereinstimmung mit den C=N Bindungslängen der η¹-Iminkomplexe **79b,d,g,h** (1.282(4) Å - 1.292(2) Å). Wie von Donor-stabilisierten Pentachlorotitanaten bekannt ist,^[88b,90-91] sind auch in der Verbindung **79d-HCl** die zum Iminliganden *cis*-ständigen Chloroliganden in Richtung von N1 verschoben.

3.1.2. Neuartige Imin-Amido-Liganden

Während der Synthese des η¹-Iminkomplexes **79a** ist zu beobachten, dass die Verbindung **79a** bereits bei Raumtemperatur eine Folgereaktion eingeht. Bei dieser Umwandlung wird durch die Eliminierung von Chlorotrimethylsilan selektiv der neuartige Komplex **80** ausgebildet. Die Verbindung **80** kann als roter Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von 131 °C in hoher Ausbeute (91 %) erhalten werden.



Schema 59. Folgereaktion des Komplexes **79a** bei Raumtemperatur.

Die Eliminierung von Chlorotrimethylsilan aus **79a** und die Ausbildung der Verbindung **80** kann mittels zeitaufgelöster $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verfolgt werden. Hierfür wurde zunächst der η^1 -Iminkomplex **79a** in *n*-Hexan als Lösungsmittel synthetisiert, die Reaktion jedoch nach 30 min abgebrochen und der auf diese Weise erhaltene gelbe Feststoff mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie untersucht (Abbildung 9).

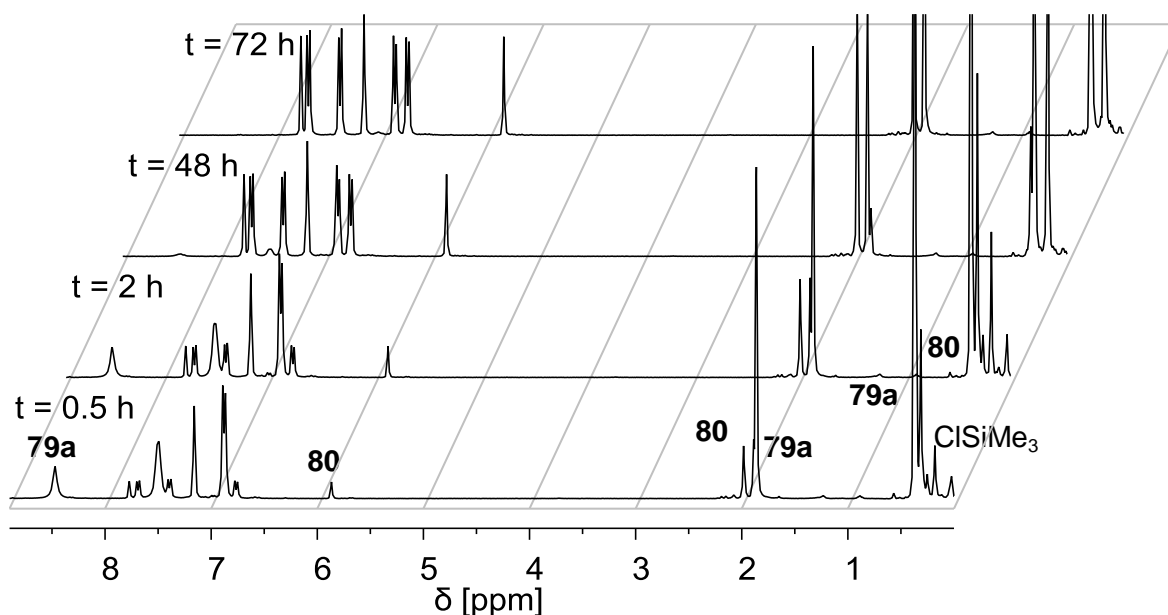


Abbildung 9. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Untersuchung (300.14 MHz, 295 K, C_6D_6) der Bildung des Komplexes **80**.

Bereits nach einer Reaktionszeit von 30 min sind neben den charakteristischen Signalen des η^1 -Iminkomplexes **79a** bei einer $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebung von 0.37 ppm, 1.86 ppm bzw. 8.47 ppm typische Signale der Verbindung **80** ersichtlich ($\delta = 0.31$ ppm, 1.98 ppm, bzw. 5.87 ppm). Zudem ist bei $\delta = 0.18$ ppm das Signal von Chlorotrimethylsilan zu beobachten. Im Verlauf der Reaktion ist deutlich zu erkennen, dass die $^1\text{H-NMR}$ Signale des η^1 -Iminkomplexes **79a** im Verhältnis zu denen der

Verbindung **80** deutlich abnehmen und dass der Anteil an Chlorotrimethylsilan sich erhöht. Bereits nach 48 h ist der η^1 -Iminkomplex **79a** nahezu komplett zu **80** abreagiert, jedoch beobachtet man erst nach 72 h einen vollständigen Umsatz. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **80** nach vollständiger Reaktion ist in Abbildung 10 dargestellt.

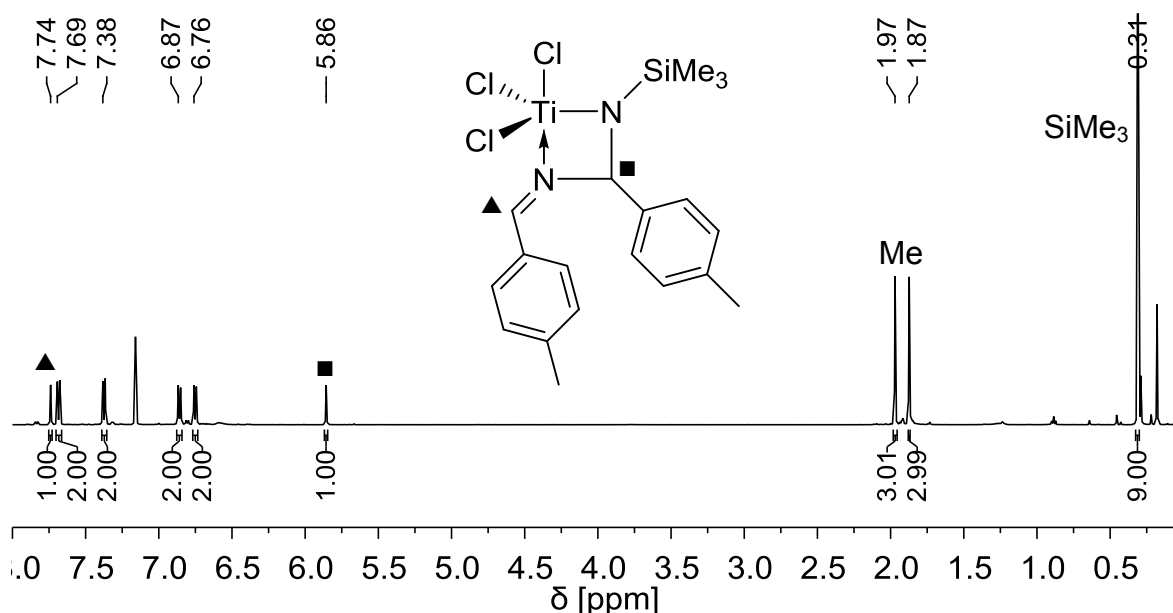


Abbildung 10. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) des Komplexes **80**.

Neben den Signalen der Trimethylsilyl- und Methylgruppen ($\delta = 0.31$ ppm bzw. 1.87 ppm, 1.97 ppm) sowie den Signalen der aromatischen Ringsysteme ($\delta = 6.76$ ppm, 6.87 ppm, 7.38 ppm, 7.69 ppm) ist bei einer $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebung von 7.74 ppm das Signal des exocyclischen Iminprotons der Verbindung **80** zu beobachten. Verglichen mit unkoordinierten Iminen ($\delta = 7.99$ ppm - 8.97 ppm) ist dieses Signal zu höherem Feld verschoben.^[81a] Im Verhältnis zu dem η^1 -Iminkomplex **79a** ($\delta = 8.47$ ppm) ist die Hochfeldverschiebung stärker ausgeprägt. Andererseits werden für η^2 -Komplexe vergleichbarer Imine Signale bei deutlich höherem Feld beobachtet (5.47 ppm - 6.53 ppm).^[81a] Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.86 ppm im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Komplexes **80** kann dem Wasserstoffatom des zentralen viergliedrigen Ringes zugeordnet werden.

Zusätzlich zu diesen $^1\text{H-NMR}$ Signalen sind die $^{13}\text{C-NMR}$ chemischen Verschiebungen von den Signalen der entsprechenden Kohlenstoffatome von Interesse. Während das $^{13}\text{C-NMR}$ Signal der Iminfunktion des Komplexes **80** ($\delta = 166.2$ ppm) kaum gegenüber dem Imin **8d** ($\delta = 167.9$ ppm) verschoben ist, tritt das Signal des Ringkohlenstoffatoms bei 82.2 ppm auf.

In einem ^1H , ^{15}N -HMBC NMR Experiment ist das C=N Signal der Verbindung **80** bei einer chemischen Verschiebung von 276.6 ppm zu erkennen. In Relation zu unkoordinierten Iminen ($\delta = 314.7 \text{ ppm} - 346.4 \text{ ppm}$) ist das Signal des Komplexes **80** ins Hochfeld verschoben, befindet sich jedoch bei tieferem Feld als die Signale von η^2 -Iminkomplexen ($\delta = 211.3 \text{ ppm} - 226.4 \text{ ppm}$).^[81a] Das ^{15}N -NMR Signal des an das Titanzentrum σ -gebundenen Stickstoffatoms weist eine chemische Verschiebung von 380.3 ppm auf und befindet sich somit im Bereich sekundärer Titanamide.^[30e]

Durch langsames Einengen einer Lösung in *n*-Hexan können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **80** erhalten werden. Der Komplex **80** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

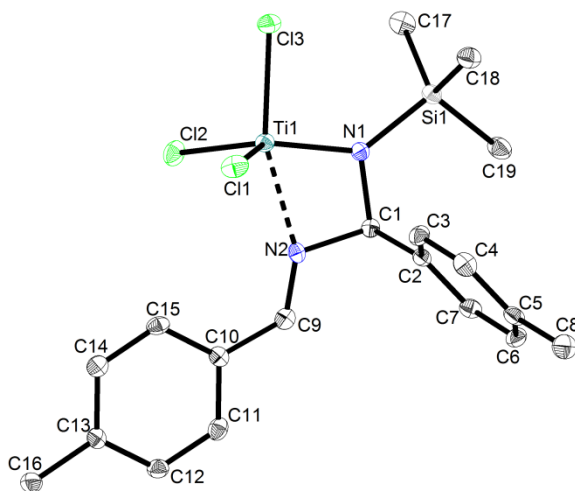


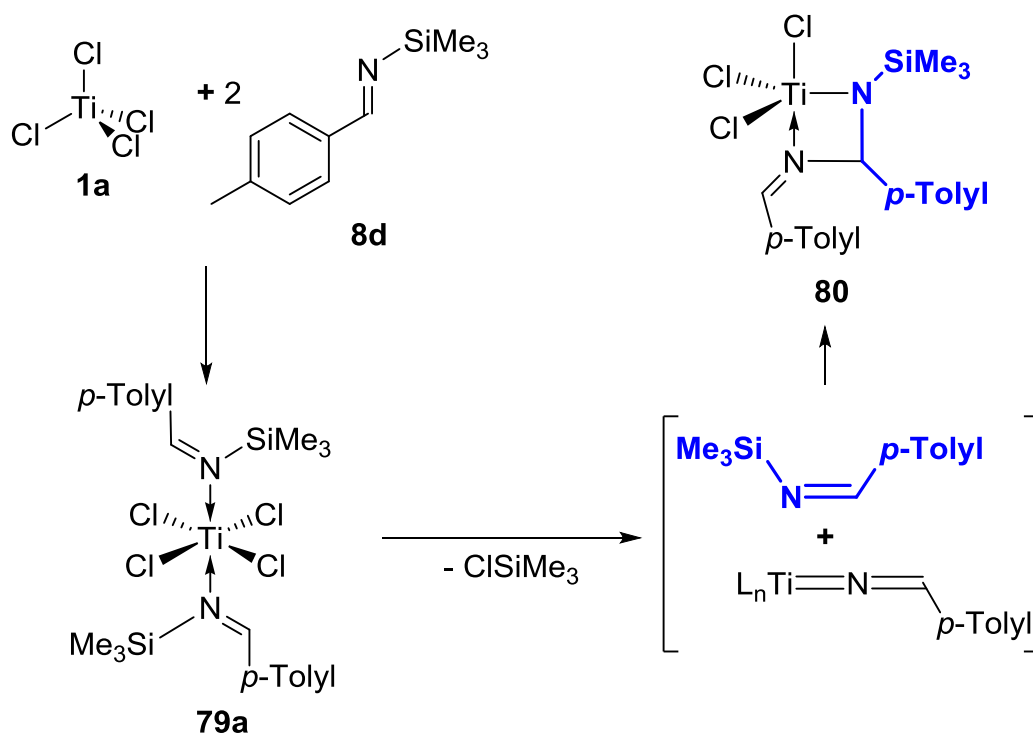
Abbildung 11. Molekülstruktur des Komplexes **80** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome, zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.884(2), Ti1–N2 2.188(2), Ti1–C11 2.246(1), Ti1–Cl2 2.241(1), Ti1–Cl3 2.249(1), N1–C1 1.457(3), N2–C1 1.496(3), N2–C9 1.278(3), N1–Ti1–N2 67.14(9), N2–Ti1–Cl3 161.33(6), N1–C1–C2 100.21(19), N2–C9–C10 127.8(3).

Wie in Abbildung 11 zu erkennen ist, befindet sich das Titanzentrum des Komplexes **80** in einer stark verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationssphäre. Hierbei nehmen die beiden Stickstoffatome eine axiale und eine äquatoriale Position ein. Die Ti1–N1 Bindung befindet sich mit einer Länge von 1.884(2) Å in guter Übereinstimmung mit sekundären Titanamiden (1.813(2) Å - 1.930(2) Å).^[30d,e,92] Aufgrund des Ti1–N2 Abstandes (2.188(2) Å), der sehr gut im Einklang mit den η^1 -Iminkomplexen **79b,d,g,h** (2.135(2) Å - 2.197(1) Å) ist, lässt sich auf eine dative Bindung zwischen Ti1 und N2 schließen. Die dative Ti1–N2 Bindung wirkt sich nicht auf die exocyclische N2–C9 Doppelbindung (1.278(3) Å) aus, was anhand eines Vergleichs mit typischen C=N Bindungslängen von

Iminen (1.28 Å) deutlich wird.^[87,93] Die N1–C1 und N2–C1 Abstände von 1.457(3) Å und 1.496(3) Å zeigen an, dass es sich sowohl bei der ehemaligen Iminbindung als auch bei der neu geknüpften N–C Bindung in Komplex **80** um Einfachbindungen handelt.^[87]

Das in der Verbindung **80** neu ausgebildete Imin-Amido-Ligandensystem wurde bisher ausschließlich an einem Samariumzentrum beobachtet.^[72] Es stellt eine Erweiterung klassischer chelatisierender N,N-; N,O- und O,O-Ligandensysteme dar,^[94] wobei jedoch zu beachten ist, dass der Imin-Amido-Ligand des Komplexes **80** infolge der sp^3 -Hybridisierung des Ringkohlenstoffatoms nicht in der Lage ist seine negative Ladung zu delokalisieren. Daher kann das dativ koordinierte Stickstoffatom in **80** deutlich von dem σ -gebundenen unterschieden werden.

Obwohl Chlorotrimethylsilan eine in der Organometallchemie weit verbreitete Abgangsgruppe darstellt,^[82b,95] ist es notwendig eine mechanistische Vorstellung für die Ausbildung des Komplexes **80** zu entwickeln. Ein Vorschlag für den Reaktionsverlauf bei der Synthese der Verbindung **80** aus Titan(IV)-chlorid **1a** und dem Imin **8d** ist in Schema 60 dargestellt.



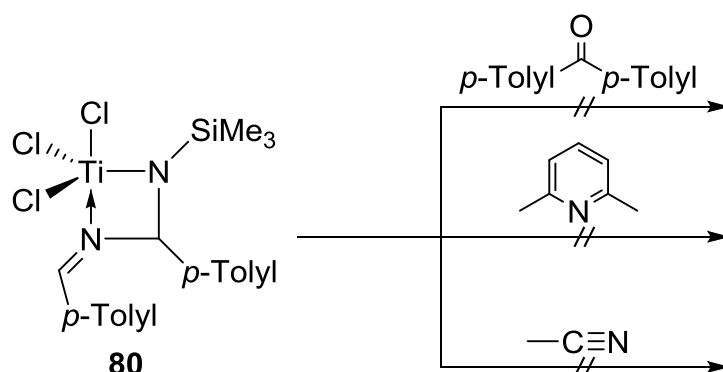
Schema 60. Mechanistische Vorstellung der Ausbildung des Komplexes **80**.

Im ersten Schritt der Reaktion von Titan(IV)-chlorid **1a** und dem Imin **8d** kommt es zur Ausbildung des η^1 -Iminkomplexes **79a**. Durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie kann die Verbindung **79a** als Intermediat nachgewiesen werden. Bereits nach 30 min Reaktionszeit wird aus **79a** Chlorotrimethylsilan eliminiert, was ebenfalls $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch

nachgewiesen wurde. Das dabei entstehende Titanaazavinyliden ist jedoch so kurzlebig, dass es nicht detektiert werden kann und lediglich die Entstehung des Komplexes **80** zu beobachten ist. Die hohe Geschwindigkeit der Reaktion des Titanaazavinylidens mit einem zweiten Äquivalent des Imins **8d** ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf seine hohe Lewis-acidität zurückzuführen. Um ein solches Intermediat soweit zu stabilisieren, dass es isolierbar wird, müsste die Lewis-acidität des Titanzentrums durch die Einführung geeigneter Liganden herabgesetzt werden.

3.1.2.1. *Reaktivität des Imin-Amido-Titankomplexes 80*

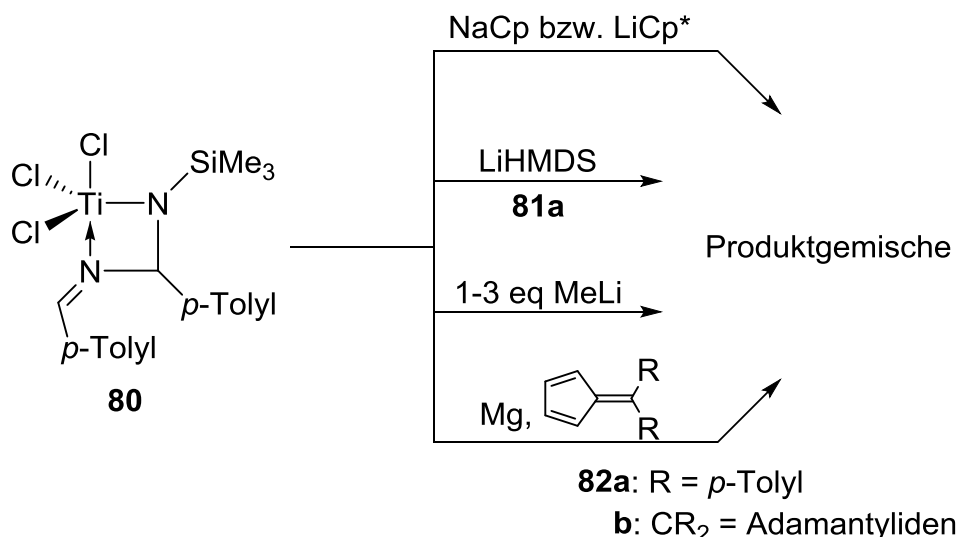
Weil die Verbindung **80** durch ihr besonderes Imin-Amido-Ligandensystem eine völlig neue Klasse von Titankomplexen begründet, ist es notwendig, ihre Reaktivität zielgerichtet zu untersuchen. Zunächst wurde überprüft inwieweit die intramolekulare *N*-Donorfunktion des Komplexes **80** durch weitere potentielle Liganden aus der Koordinationssphäre des Titanzentrums zu verdrängen ist.



Schema 61. Versuche zur Umsetzung von **80** mit 4,4'-Dimethylbenzophenon, 2,6-Lutidin und Acetonitril.

Allerdings kommt es weder bei der Umsetzung des Komplexes **80** mit 4,4'-Dimethylbenzophenon noch mit 2,6-Lutidin oder Acetonitril zu der Ausbildung eines Produktes. Es sind lediglich die Edukte zurückzugewinnen. Mit großer Wahrscheinlichkeit resultiert diese verhaltene Reaktivität des Titankomplexes **80** gegenüber weiteren Donorliganden aus entropischen Effekten.

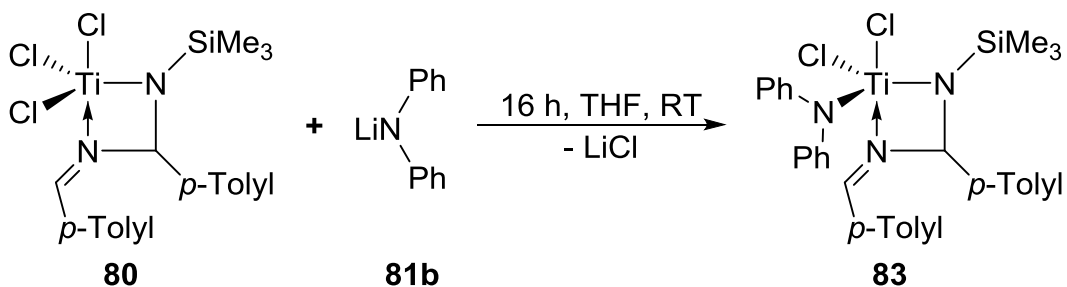
Einen weiteren Ansatz für Folgereaktionen bieten die Chloridoliganden der Verbindung **80**.



Schema 62. Versuche zur Substitution der Chloridoliganden des Titankomplexes **80**.

Ebenso wie bei den Reaktionen des Imin-Amido-Komplexes **80** mit NaCp, LiCp*, LiHMDS (**81a**) und Methylithium kommt es bei Versuchen, einen Pentafulvenliganden **82a** bzw. **82b** reaktiv einzuführen, zu der Ausbildung von Produktgemischen, die sich nicht weiter trennen lassen.

Im Gegensatz zu diesen Versuchen Chloridoliganden des Komplexes **80** zu substituieren, wird der Bisamidokomplex **83** bei der Umsetzung von **80** mit dem Lithiumamid **81b** in THF bei Raumtemperatur gebildet.



Schema 63. Synthese des Komplexes **83**.

Der dunkelrote Komplex **83** zeichnet sich durch eine schlechte Löslichkeit in *n*-Hexan aus, löst sich jedoch in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern. Die Verbindung **83** weist eine thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von 118 °C auf. In Abbildung 12 ist das ¹H-NMR Spektrum des Komplexes **83** dargestellt.

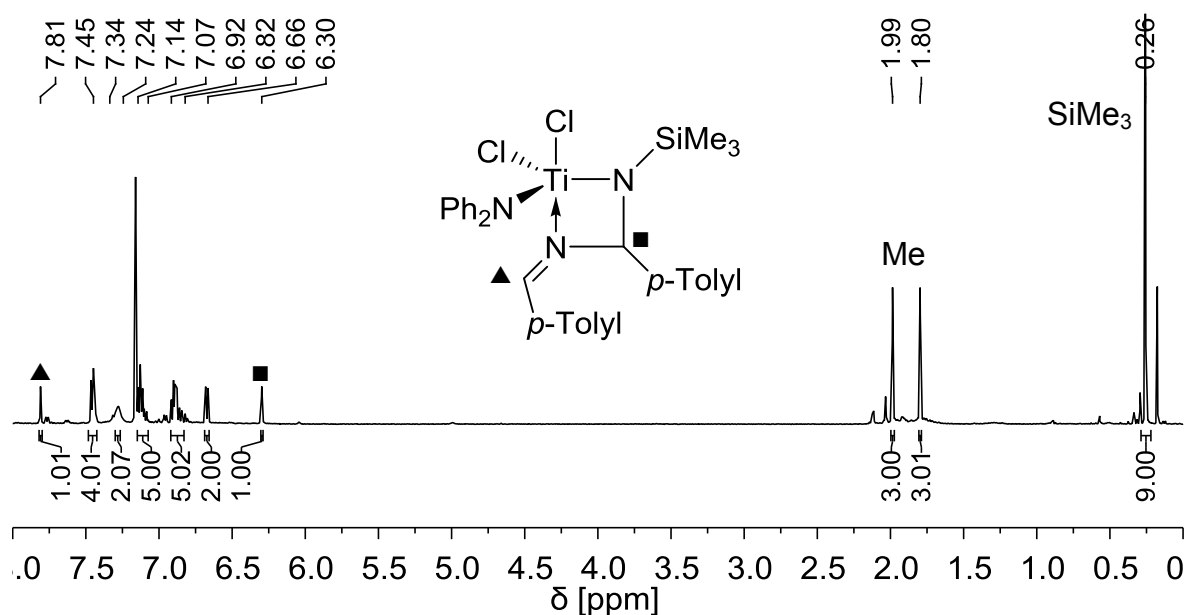


Abbildung 12. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) des Komplexes **83**.

Von besonderem Interesse sind die Signale des Iminprotons und des Wasserstoffatoms am zentralen viergliedrigen Ringsystem der Verbindung **83** bei einer $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebung von 7.81 ppm bzw. 6.30 ppm. Gegenüber dem Komplex **80**, dessen korrespondierende Signale chemische Verschiebungen von 7.74 ppm bzw. 5.86 ppm aufweisen, sind diese beiden Signale der Verbindung **83** durch die Substitution eines Chloridoliganden zu tieferem Feld verschoben.

Im Unterschied zu den $^1\text{H-NMR}$ Signalen des Komplexes **83** werden die charakteristischen $^{13}\text{C-NMR}$ Signale wenig von dem Austausch eines Chloridoliganden durch einen Amidoliganden beeinflusst. Die Signale des Imin- bzw. Ringkohlenstoffatoms von **83** bei einer chemischen Verschiebung von 166.0 ppm bzw. 85.2 ppm sind kaum merklich gegenüber den jeweiligen $^{13}\text{C-NMR}$ Signalen der Titanverbindung **80** ($\delta = 166.2$ ppm bzw. 82.2 ppm) verschoben.

Ähnlich wie das $^{13}\text{C-NMR}$ Signal des Iminkohlenstoffatoms des Komplexes **83** wird die Lage des $^{15}\text{N-NMR}$ Signal des dativ koordinierten Stickstoffatoms ($\delta = 279.9$ ppm) wenig durch den Diphenylamidoliganden im Vergleich zu **80** ($\delta = 276.6$ ppm) verändert. Dagegen ist das $^{15}\text{N-NMR}$ Signal des σ -gebundenen Stickstoffatom innerhalb des viergliedrigen Ringes der Verbindung **83** ($\delta = 331.3$ ppm) in Relation zu dem entsprechenden Signal des Komplexes **80** ($\delta = 380.3$ ppm) durch den Austausch eines Chloridoliganden um ca. 50 ppm zu höherem Feld verschoben. Für den Diphenylamidoliganden des Titan Komplexes **83** kann in der Untersuchung mittels $^1\text{H},^{15}\text{N-HMBC}$ NMR

Experimenten kein Signal beobachtet werden, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die $^3J_{N,H}$ Kopplungskonstante an dieser Stelle im Molekül zurückzuführen ist.

In der massenspektrometrischen Untersuchung des Komplexes **83** mittels LIFDI (liquid injection field desorption ionization) konnte bei $m/z = 595$ das Signal des Mutterions der Verbindung detektiert werden.

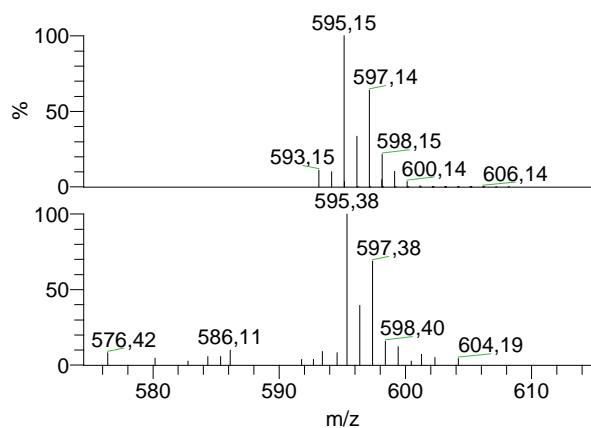


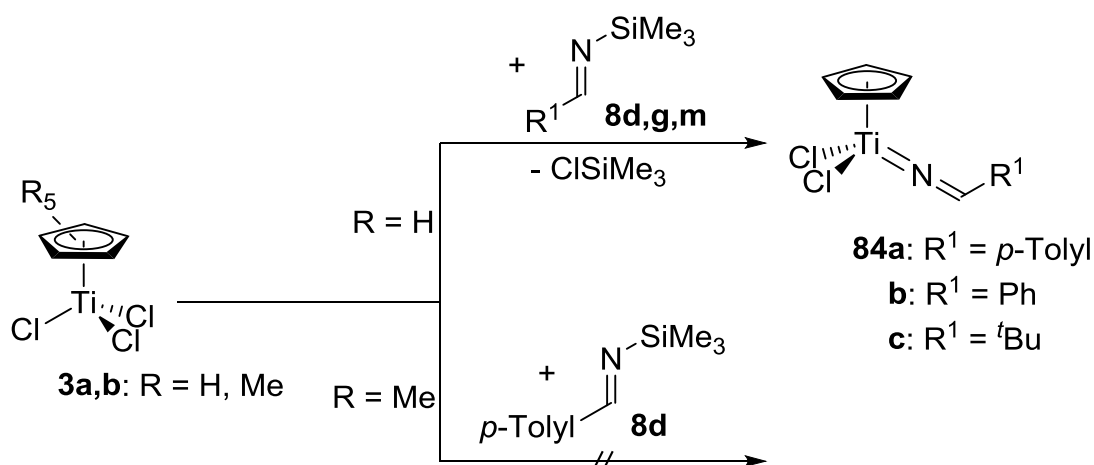
Abbildung 13. Unten: Ausschnitt aus dem LIFDI-Massenspektrum von **83**. Oben: Berechnetes Isotopenmuster für $[C_{31}H_{35}Cl_2N_3SiTi]^+$.

Das gemessene Isotopenmuster des Mutterions von Komplex **83** ist in Abbildung 13 (unten) dargestellt. Es befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem für $[C_{31}H_{35}Cl_2N_3SiTi]^+$ berechneten Isotopenmuster (Abbildung 13, oben).

Anhand der Umsetzungen des Imin-Amido-Titankomplexes **80** mit verschiedenen Substraten konnten wichtige Erkenntnisse über das Verhalten seines neuartigen Ligandensystems gewonnen werden. Gegenüber Donoren zeigt sich der Komplex **80** als äußerst reaktionsträge. Hingegen führen Versuche, Chloridoliganden reaktiv auszutauschen, zu komplexen Produktgemischen. Folglich erscheint das Ligandensystem der Verbindung **80** unter reduktiven Bedingungen äußerst empfindlich. Salzmetathesen ausgehend von dem Komplex **80** führen, wie am Beispiel der Verbindung **83** gezeigt, teilweise zum Erfolg. In einigen Fällen kommt es trotzdem auch hierbei zur Ausbildung von Produktgemischen, die jedoch vereinzelt Indizien für die Ausbildung potentiell interessanter Hauptprodukte aufweisen. Aus diesen Gründen besitzt der Austausch eines oder mehrerer Chloridoliganden des Komplexes **80** via Salzmetathese den besten Ansatzpunkt für seinen weiteren Einsatz in der Synthese.

3.1.3. Azavinylidenkomplexe ausgehend von Iminen

Um den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die Bildung des Imin-Amido-Komplexes **80** (Schema 60) zu untermauern, sollte die Synthese von Titanaazavinylidenen näher untersucht werden. Da die während der Bildung von **80** intermediär auftretenden Titanaazavinylidene über eine solch hohe Reaktivität verfügen, dass sie weder zu isolieren noch spektroskopisch zu charakterisieren sind, ist es notwendig diese Komplexe zu stabilisieren. Vermutlich ist die hohe Lewis-Acidität des Titanzentrums ausschlaggebend für die Reaktivität solcher Komplexe. Für den Beweis der Möglichkeit aus Silyliminen durch die Eliminierung von Chlorotrimethylsilan Titanaazavinylidene zu erhalten, muss dementsprechend die Lewis-Acidität des Metallzentrums gesenkt werden. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll einen Cyclopentadienylliganden einzuführen. Die starke Abhängigkeit der Eliminierung von Chlorotrimethylsilan aus Silyliminen von der Lewis-Acidität des Metallzentrums im Titan-Precursor wird anhand der Umsetzungen von **3a,b** mit den Iminen **8d,g,m** deutlich. Während zwischen dem Imin **8d** und Cp*TiCl₃ (**3b**), das sich durch seinen elektronenreichen Cp*-Liganden auszeichnet, keine Reaktion zu beobachten ist, können ausgehend von **3a** die Titanaazavinylidene **84a-c** synthetisiert werden.



Schema 64. Darstellung der Titanaazavinylidene **84a-c**.

Die roten Titanaazavinylidene **84a-c** können aus den Silyliminen **8d,g,m** in guten Ausbeuten (bis zu 86 %) erhalten werden. Im Gegensatz zu den aromatisch substituierten Komplexen **84a,b**, die bereits bei Raumtemperatur gebildet werden, erfolgt ein Umsatz des Imins **8m** mit CpTiCl₃ (**3a**) erst bei einer Temperatur von 80 °C. Exemplarisch für die Verbindungsklasse der Titanaazavinylidene ist in Abbildung 14 das ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **84a** dargestellt.

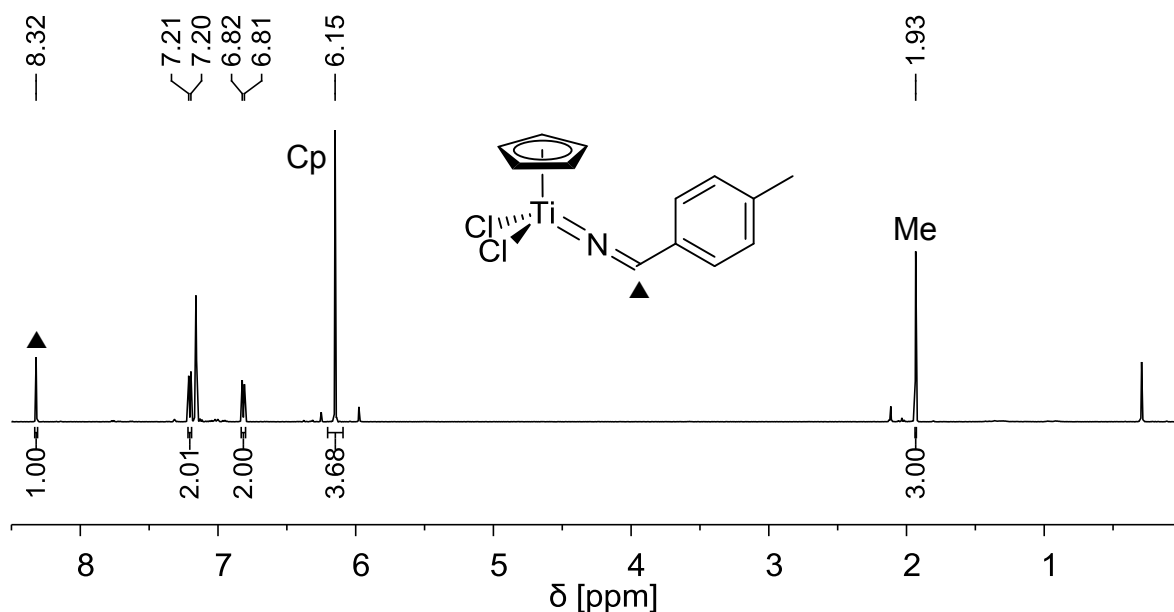
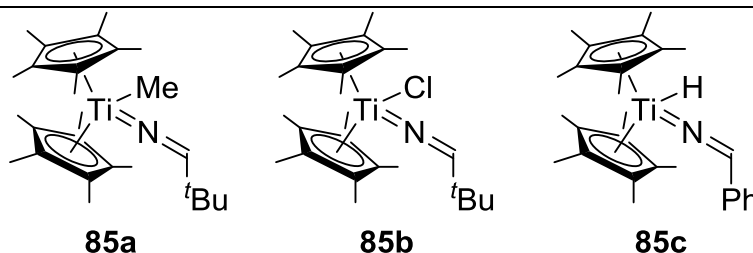


Abbildung 14. ^1H -NMR Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) des Komplexes **84a**.

Neben den Signalen der Wasserstoffatome der aromatischen Ringsysteme und der Methylgruppe ist bei einer ^1H -NMR chemischen Verschiebung von 8.32 ppm das $\text{N}=\text{CH}$ Signal des Komplexes **84a** zu erkennen. Zur besseren Übersicht sind neben den ^1H -NMR chemischen Verschiebungen der Signale der $\text{N}=\text{CH}$ Gruppe der Komplexe **84a-c** auch die entsprechenden ^{13}C - und ^{15}N -NMR chemischen Verschiebungen mit denen der literaturbekannten Verbindungen **85a-c** in Tabelle 3 verglichen.^[96]

Tabelle 3. Vergleich charakteristischer NMR Daten der Titanaazavinylidene **84a-c** mit denen der literaturbekannten Komplexe **85a-c**.^[96]

Komplex	$\delta^1\text{H}$ ($\text{N}=\text{CH}$)	$\delta^{13}\text{C}$ ($\text{N}=\text{CH}$)	$\delta^{15}\text{N}$ ($\text{N}=\text{CH}$)
84a	8.32	173.1	122.4
84b	8.40	173.7	125.1
84c	7.86	187.2	121.1
85a	7.78	163.9	–
85b	7.61	166.2	–
85c	8.79	153.0	–



In der ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchung treten die $\text{N}=\text{CH}$ Signale der Titanaazavinylidene **84a-c** ($\delta = 7.86$ ppm - 8.40 ppm) bei tieferem Feld auf als die

korrespondierenden Signale der Verbindungen **85a,b** ($\delta = 7.78$ ppm bzw. 7.61 ppm).^[96a,b] In Relation zu dem Hydridkomplex **85c** ($\delta = 8.79$ ppm) sind die N=CH Signale der Titanaazavinylidene **84a-c** jedoch bei höherem Feld zu beobachten.^[96c] Betrachtet man die ¹H-NMR chemische Verschiebung des N=CH Signals der Komplexe **84a-c** und **85a-c** bezüglich des Substituenten am ehemaligen Iminkohlenstoffatom, so wird ersichtlich, dass die Signale alkylsubstituierter Verbindungen bei höherem Feld auftreten als die Signale von Komplexen, die einen Arylsubstituenten tragen.^[96]

Wie die ¹H-NMR Signale der N=CH Gruppe von **84a-c**, sind auch die entsprechenden ¹³C-NMR Signale der Komplexe **84a-c** mit chemischen Verschiebungen von 173.1 ppm, 173.7 ppm bzw. 187.2 ppm gegenüber den Signalen der Verbindungen **85a,b** ($\delta = 163.9$ ppm bzw. 166.2 ppm) bei tieferem Feld zu beobachten.^[96a,b] Im Gegensatz zu der ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchung der Titanaazavinylidene **84a-c** sind die ¹³C-NMR Signale der N=CH Einheit dieser Komplexe in Relation zu **85c** ($\delta = 153.0$ ppm) tieffeldverschoben.^[96c] Überdies kann die ¹³C-NMR chemische Verschiebung des N=CH Signals der Verbindungen **84a-c** mit Titanaazavinylidenen verglichen werden, die einen zweiten Substituenten am N=C Kohlenstoffatom tragen. Für solche Komplexe sind in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Kohlenstoffatoms sowie des Titanzentrum ¹³C-NMR chemische Verschiebungen im Bereich von 165.7 ppm bis 212.3 ppm bekannt.^[57a,97] Mit diesen ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen befinden sich die Signale der Komplexe **84a-c** in guter Übereinstimmung.

In der ¹⁵N-NMR spektroskopischen Untersuchung der Komplexe **84a-c** werden die Signale der Stickstoffatome bei chemischen Verschiebungen von 122.4 ppm, 125.1 ppm bzw. 121.1 ppm beobachtet. Diese sind gegenüber unkoordinierten Iminen ($\delta = 314.7$ ppm - 346.4 ppm) sowie η^2 -Iminkomplexen ($\delta = 210.6$ ppm - 266.5 ppm) zu höherem Feld verschoben.^[29b,30a-c,31,81a]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **84a-c** können aus einer Lösung in Toluol erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Komplexe **84a-c** im Festkörper sind in Abbildung 15 dargestellt.

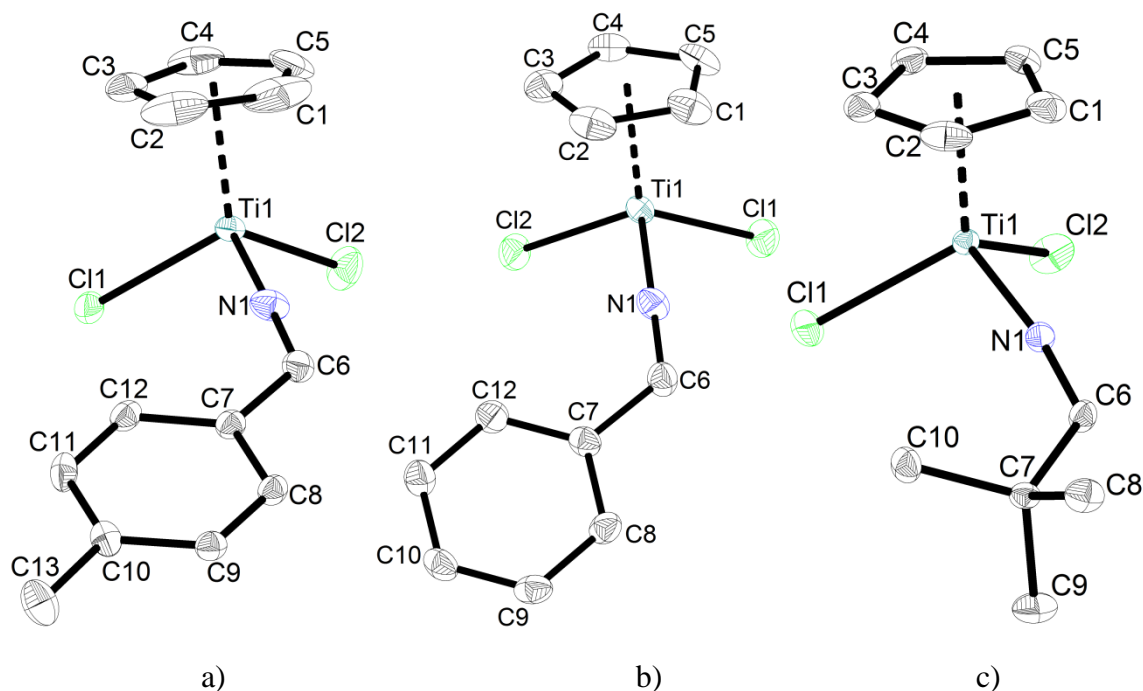


Abbildung 15. a) Molekülstruktur des Komplexes **84a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Cl1 2.278(1), Ti1–Cl2 2.274(1), Ti1–N1 1.842(2), N1–C6 1.263(3), Ti1–N1–C6 172.90(19), N1–C6–C7 125.0(2). b) Molekülstruktur des Komplexes **84b** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Cl1 2.269(1), Ti1–Cl2 2.291(1), Ti1–N1 1.847(2), N1–C6 1.267(2), Ti1–N1–C6 169.17(15), N1–C6–C7 124.94(18). c) Molekülstruktur des Komplexes **84c** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome und Fehlordnung der Iminliganden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Cl1 2.271(1), Ti1–Cl2 2.281(1), Ti1–N1 1.845(1), N1–C6 1.257(1), Ti1–N1–C6 168.74(6), N1–C6–C7 125.95(7).

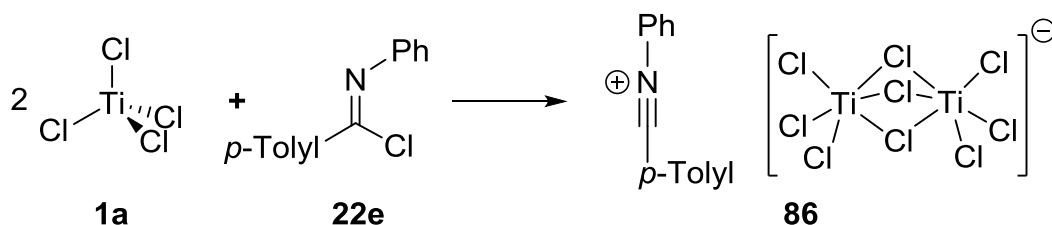
In den Komplexen **84a-c** ist das Titanzentrum verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Ti1–N1 Bindungslängen von **84a-c** sind mit 1.842(2) Å, 1.847(2) Å bzw. 1.845(1) Å in einem sehr engen Bereich, der sich in guter Übereinstimmung mit Ti–N Bindungslängen strukturell charakterisierter Titanaazavinylidene (1.762(2) Å - 1.901(2) Å) befindet.^[57a,97a,b,98] Die N1–C6 Bindungslängen der Verbindungen **84a-c** (1.263(3) Å, 1.267(2) Å bzw. 1.257(1) Å) sind im Vergleich zu bekannten Titanaazavinylidenen (1.259(3) Å - 1.332(4) Å) relativ kurz, befinden sich aber dennoch im erwarteten Bereich.^[57a,97a,b,98] Neben den Ti–N und N=C Bindungslängen rechtfertigen auch die Ti1–N1–C6 Bindungswinkel der Komplexe **84a-c** (172.90(19)°, 169.17(15)° bzw. 168.74(6)°) deren Beschreibung als Titanaazavinylidene, da diese kaum von dem optimalen Winkel von 180° abweichen.

Anhand der Komplexe **84a-c** konnte gezeigt werden, dass es bei geeigneter Lewis-acidität des Titanzentrums möglich ist, aus den Silyliminen **8d,g,m** Titanaazavinylidene durch die

Eliminierung von Chlorotrimethylsilan zu synthetisieren, zu isolieren und zu charakterisieren. Die erfolgreiche Synthese von **84a-c** untermauert somit das intermediäre Auftreten von Titanaazavinylidenen bei der Darstellung des Imin-Amido-Komplexes **80** und folglich den hierfür aufgestellten Reaktionsmechanismus.

3.1.4. Synthese von Nitriliumionen

Obwohl Nitriliumionen als Intermediate in einer Vielzahl organischer Synthesen identifiziert wurden,^[99] sind nur wenige Vertreter dieser Substanzklasse strukturell charakterisiert.^[99a,100] Geeignete Precursor für Nitriliumionen stellen Imidoylchloride dar, die als chloresubstituierte Imine interpretiert werden können. Bei der Synthese von Nitriliumionen aus Imidoylchloriden kommen neben Trimethylsilyltriflaten^[99a] starke Lewis-Säuren zum Einsatz,^[100a,101] welche zum Teil eine hohe Toxizität besitzen oder deren Anionen die Reaktivität der Nitriliumsalze einschränken.^[101a-c,101e,f] Vor diesem Hintergrund scheint es interessant, die Reaktivität von Titan(IV)-chlorid **1a** gegenüber dem Imidoylchlorid **22e** zu untersuchen. Gibt man zu einer Lösung des Imidoylchlorids **22e** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur Titan(IV)-chlorid **1a**, so entsteht augenblicklich ein gelber Niederschlag. Zur Vervollständigung des Umsatzes wurde das Reaktionsgemisch weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung erhält man das Nitriliumsalz **86**.



Schema 65. Reaktion von Titan(IV)-chlorid **1a** mit dem Imidoylchlorid **22e** zum Nitriliumsalz **86**.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **86** können durch langsames Einengen einer Lösung in Benzol erhalten werden. Das Nitriliumsalz **86** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie aus Abbildung 16 ersichtlich wird, beinhaltet **86** als Gegenion zu dem Nitriliumkation ein $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ -Anion, welches bereits mehrfach strukturell untersucht wurde.^[102]

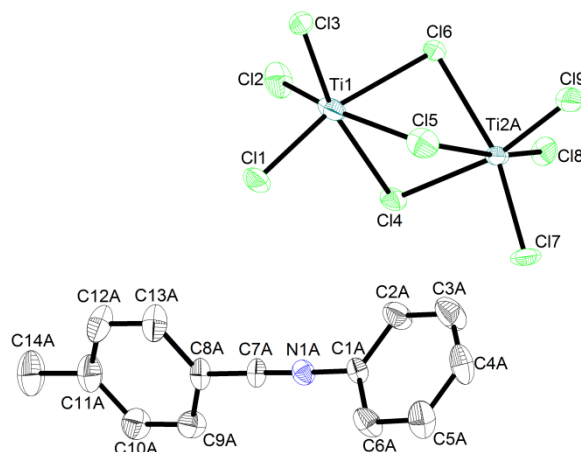


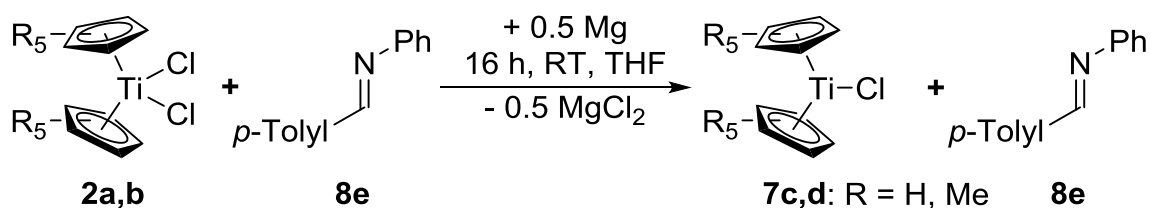
Abbildung 16. Molekülstruktur der Verbindung **86** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome, Fehlordnung und zweite Hälfte der asymmetrischen Einheit zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1A–C1A 1.398(7), N1A–C7A 1.145(9), C7A–C8A 1.414(9), C1A–N1A–C7A 176.7(7), N1A–C7A–C8A 177.9(8), C1A–N1A–C7A–C8A 4.7.

Das Nitriliumion der Verbindung **86** weist eine N1A–C7A Bindungslänge von 1.145(9) Å auf. Diese Bindungslänge befindet sich in guter Übereinstimmung mit N≡C Dreifachbindungen bereits strukturell charakterisierter Nitriliumionen (1.123(9) Å - 1.140(4) Å).^[99a,100] Die lineare Konfiguration des Nitriliumions von **86** wird anhand der C1A–N1A–C7A und N1A–C7A–C8A Winkel von 176.7(7) ° bzw. 177.9(8) ° sowie dem kleinen Torsionswinkel C1A–N1A–C7A–C8A (4.7 °) deutlich.

Durch die erfolgreiche Umsetzung von Titan(IV)-chlorid **1a** mit dem Imidoylchlorid **22e** wird anhand des Produktes **86** gezeigt, dass Titan(IV)-chlorid **1a** als Lewis-Säure geeignet ist, um Nitriliumionen darzustellen. Somit wurde eine alternative Synthesemöglichkeit für diese Verbindungsklasse eröffnet, die keinen Einsatz von toxischem SbCl₅ erfordert.

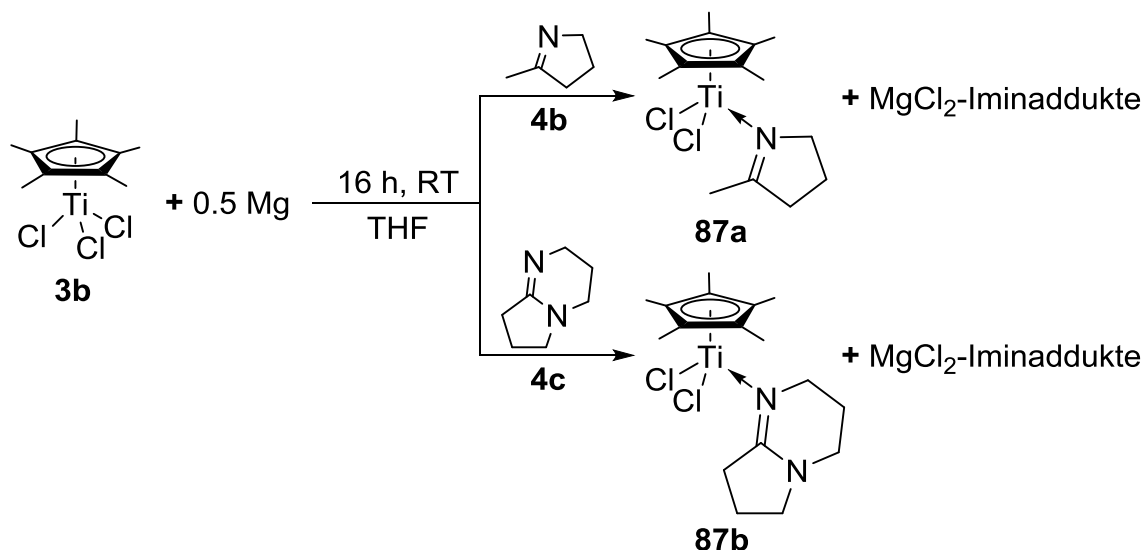
3.1.5. Cyclopentadienylsubstituierte η^1 -Iminkomplexe des Titans

Die reduktive Komplexierung von Iminen stellt ein sehr nützliches Konzept zur Synthese von η^2 -Iminkomplexen des Titans dar.^[29b,31,81a] Zum besseren Verständnis dieser Reaktion sowie McMurry-artiger Kupplungen von Iminen in der Koordinationssphäre niedervalenter Titanzentren ist es von großer Wichtigkeit, cyclopentadienylsubstituierte Titan(IV)-precursor reduktiv zu η^1 -Iminkomplexen umzusetzen.



Schema 66. Reduktion von **2a,b** mit 0.5 eq Magnesium in Anwesenheit des Imins **8e**.

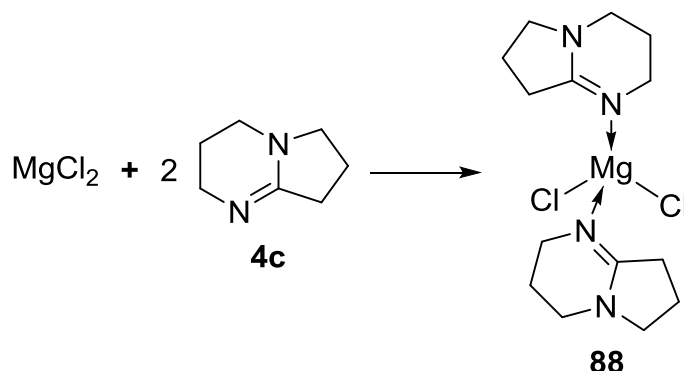
Bei der Reduktion der Titanverbindungen **2a,b** mit 0.5 Äquivalenten Magnesium in Anwesenheit des Imins **8e** werden jedoch keine Iminkomplexe ausgebildet. Stattdessen entstehen die Verbindungen **7c,d**. Durch massenspektrometrische Untersuchungen mittels LIFDI konnte der Komplex **7c** identifiziert werden, welcher im Festkörper mit hoher Wahrscheinlichkeit in Form seines Dimers vorliegt.^[103] Die Verbindung **7d** wurde anhand ihrer charakteristischen Gitterkonstanten identifiziert.^[104] Ursächlich für das Ausbleiben der Koordination des Imins **8e** an die Titan(III)-zentren sind vermutlich elektronische Effekte. Zur Bekräftigung dieser These wurde ebenfalls die Verbindung **3b**, in der verglichen mit **2b** formal ein Cp*-Ligand (6-Elektronen Donor) durch einen Chloridoliganden (2-Elektronen Donor) ersetzt ist, als Precursor für die reduktive Synthese von η^1 -Iminkomplexen des Titans eingesetzt.



Schema 67. Synthese der η^1 -Iminkomplexe **87a,b**.

Aus der Reduktion von **3b** mit 0.5 Äquivalenten Magnesium in Anwesenheit der cyclischen Imine **4b,c** werden die beiden η^1 -Iminkomplexe **87a,b** erhalten. Die verhältnismäßig geringen Ausbeuten an **87a,b** von 41 % bzw. 25 % resultieren daraus, dass die cyclischen Imine **4b,c** in der Lage sind, das bei der Reaktion gebildete Magnesiumchlorid zu komplexieren.^[105] Auch der überstöchiometrischen Einsatz der

Iminkomponente oder eine veränderte Reaktionsführung steigern die Ausbeute der Titankomplexe **87a,b** nicht merklich.^[105]



Schema 68. Ausbildung des Magnesiumkomplexes **88**.

Der Magnesiumkomplex **88** konnte ausschließlich mittels röntgenkristallographischer Analyse als Nebenprodukt der Synthesen von **87b** identifiziert werden. Die Verbindung **88** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

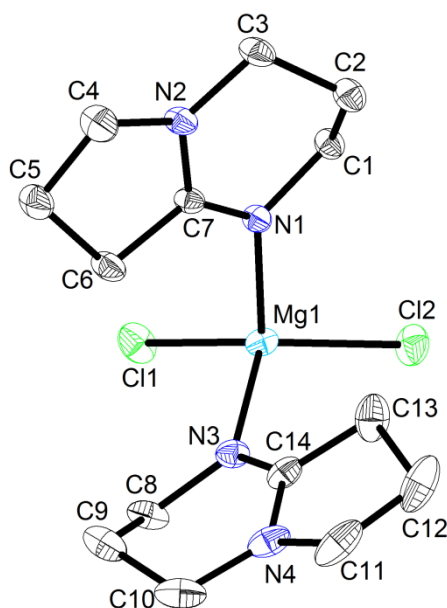


Abbildung 17. Molekülstruktur der Verbindung **88** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome und Fehlordnung zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg1–N1 2.074(1), Mg1–N3 2.088(1), Mg1–Cl1 2.311(1), Mg1–Cl2 2.296(1), N1–C7 1.301(1), N3–C14 1.305(2), N1–Mg1–N3 106.55(4), Cl1–Mg1–Cl2 114.49(4).

Aus Abbildung 17 wird ersichtlich, dass das Magnesiumzentrum des Komplexes **88** verzerrt tetraedrisch umgeben ist. Wichtige Strukturparameter der Magnesiumverbindung **88** befinden sich in guter Übereinstimmung mit (-)-Sparteinkomplexen von Magnesium-

chlorid.^[106] Durch das weniger rigide Rückgrat der Verbindung **88** sind jedoch im Vergleich zu (-)-Sparteinkomplexen die Mg–N Abstände leicht verkürzt und die N–Mg–N sowie Cl–Mg–Cl Bindungswinkel etwas aufgeweitet.^[106]

Nichtsdestotrotz können die η^1 -Iminkomplexe **87a,b** isoliert werden. Durch die labile dative Bindung der Iminliganden an die Titanzentren der Verbindungen **87a,b** können in der massenspektrometrischen Untersuchung keine Signale der Molekülonen beobachtet werden. Stattdessen ist im LIFDI-Massenspektrum des Komplexes **87a** bei $m/z = 506$ ein Signal zu erkennen, das auf die Dissoziation des Iminliganden und eine anschließende Dimerisierung des Fragments zurückzuführen ist.

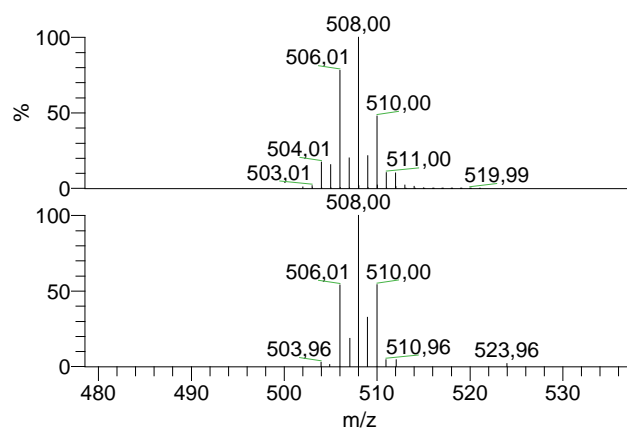


Abbildung 18. Unten: Ausschnitt aus dem LIFDI-Massenspektrum von **87a**. Oben: Berechnetes Isotopenmuster für $[(\mathbf{87a}\text{-Imin})_2]^+$.

Ein Ausschnitt aus dem LIFDI-Massenspektrum der Verbindung **87a** ist in Abbildung 18 (unten) dargestellt. Es ist zudem ersichtlich, dass sich das Isotopenmuster des Signals bei $m/z = 506$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem für $[(\mathbf{87a}\text{-Imin})_2]^+$ berechneten Isotopenmuster (Abbildung 18 oben) befindet.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der η^1 -Iminkomplexe **87a,b** können aus *n*-Hexan bzw. einem Gemisch aus *n*-Hexan und Benzol gewonnen werden. Die Verbindungen **87a,b** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. $P2_1/c$ mit jeweils vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Aus Abbildung 19 ist zu erkennen, dass die Titanzentren der Komplexe **87a,b** verzerrt tetraedrisch umgeben sind. Erwartungsgemäß sind die Iminliganden der Komplexe **87a,b** über dative Bindungen (Ti–N: 2.167(2) Å bzw. 2.147(1) Å) koordiniert. Diese Ti–N Bindungslängen der Verbindungen **87a,b** befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Abständen innerhalb der η^1 -Iminkomplexe **79b,d,g,h** (Ti–N: 2.135(2) Å - 2.197(1) Å).

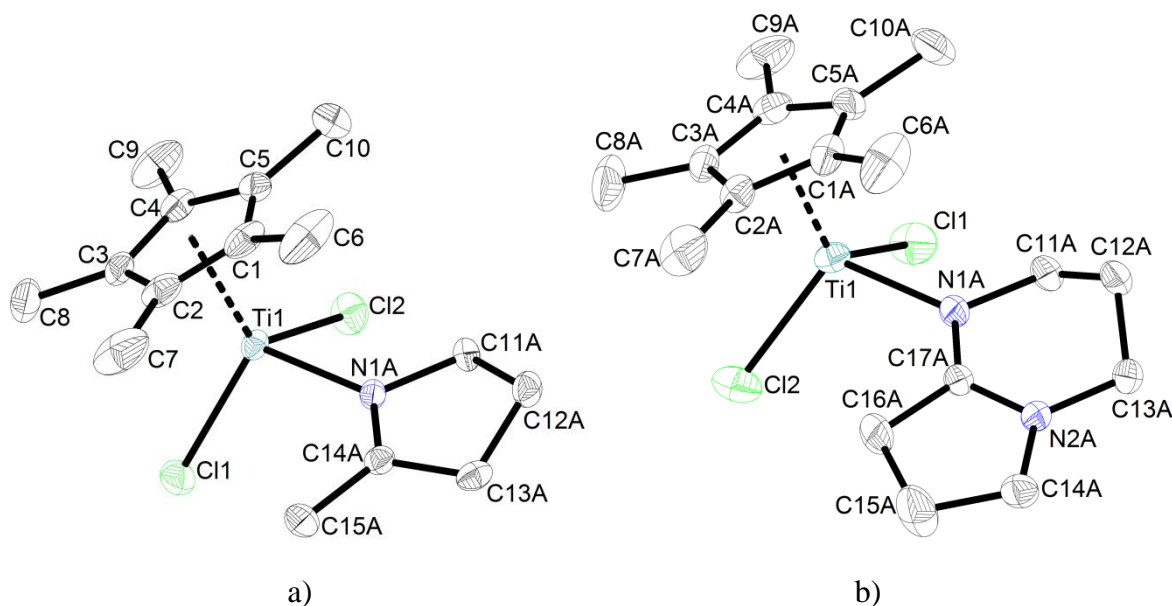


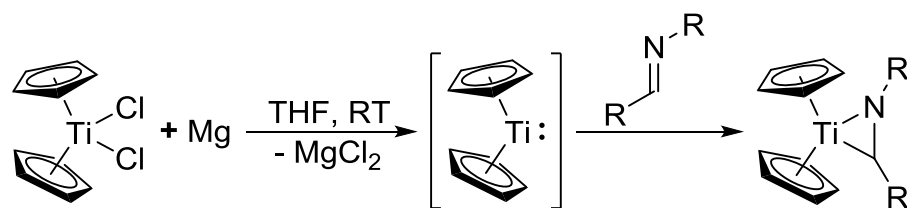
Abbildung 19. a) Molekülstruktur des Komplexes **87a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome und Fehlordnung zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1A 2.167(2), N1A–C14A 1.282(3); Cl1–Ti1–Cl2 101.80(2), N1A–Ti1–Cl1 111.71. b) Molekülstruktur des Komplexes **87b** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome und Fehlordnung zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1A 2.147(1), N1A–C17A 1.311(2); Cl1–Ti1–Cl2 101.910(1), N1A–Ti1–Cl1 115.56.

Auch die N=C Doppelbindungen der Titan(III)-komplexe **87a,b** mit einer Länge von 1.282(3) Å bzw. 1.311(2) Å weisen keinen Unterschied zu den Titan(IV)-verbindungen **79b,d,g,h** (N=C: 1.282(4) Å - 1.292(2) Å) auf. Wie in den η^1 -Iminkomplexen des Titan(IV)-chlorids **79b,d,g,h** wird die N=C Doppelbindung der Titan(III)-verbindungen **87a,b** nicht durch die dative Bindung beeinflusst und ist somit im Vergleich zu unkoordinierten Iminen (1.279 Å) kaum verändert.^[87]

Anhand der Komplexe **87a,b** wird gezeigt, dass die Möglichkeit besteht, Imine an Titan(III)-zentren zu koordinieren. Hierbei bevorzugt der Iminligand den η^1 -Bindungsmodus.

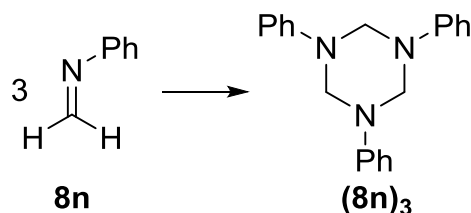
3.2. Reduktive Komplexierung von Iminen

Unter den zahlreichen Synthesestrategien zu Titanaaziridinen hat sich die reduktive Komplexierung von Aldiminen in letzter Zeit zunehmend als effizienter Zugang zu dieser Verbindungsklasse etabliert.^[29b,31,81a] Hierbei wird ein geeigneter Titan(IV)-precursor in Anwesenheit eines Imins in THF bei Raumtemperatur mit Magnesium reduziert.^[29b,31,81a]



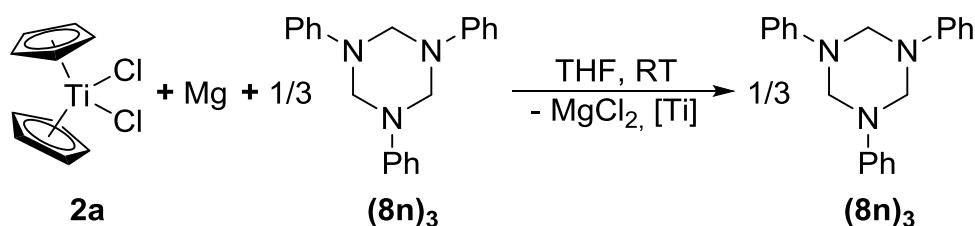
Schema 69. Reduktive Komplexierung von Aldiminen.^[29b,31,81a]

Das dabei intermediär gebildete Titanocenfragment wird augenblicklich von der Iminkomponente abgefangen und stabilisiert. Zunächst erscheint diese Reaktion relativ unkompliziert. Bei detaillierter Betrachtung wird jedoch klar, dass für ein Gelingen der reduktiven Komplexierung das Imin zugänglich sein muss. Dies ist beispielsweise schon bei *N*-Methylenanilin **8n** nicht der Fall, es liegt in Form seines Trimers (**8n**)₃ vor.^[107]



Schema 70. Trimerisierung von *N*-Methylenanilin **8n** zum Hexahydrotriazin (**8n**)₃.

Versucht man, in der Annahme, dass ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen vorliegt,^[107] das Hexahydrotriazin (**8n**)₃ als synthetisches Äquivalent für *N*-Methylenanilin in der reduktiven Komplexierung einzusetzen, so kann man lediglich das Hexahydrotriazin (**8n**)₃ reisolieren.

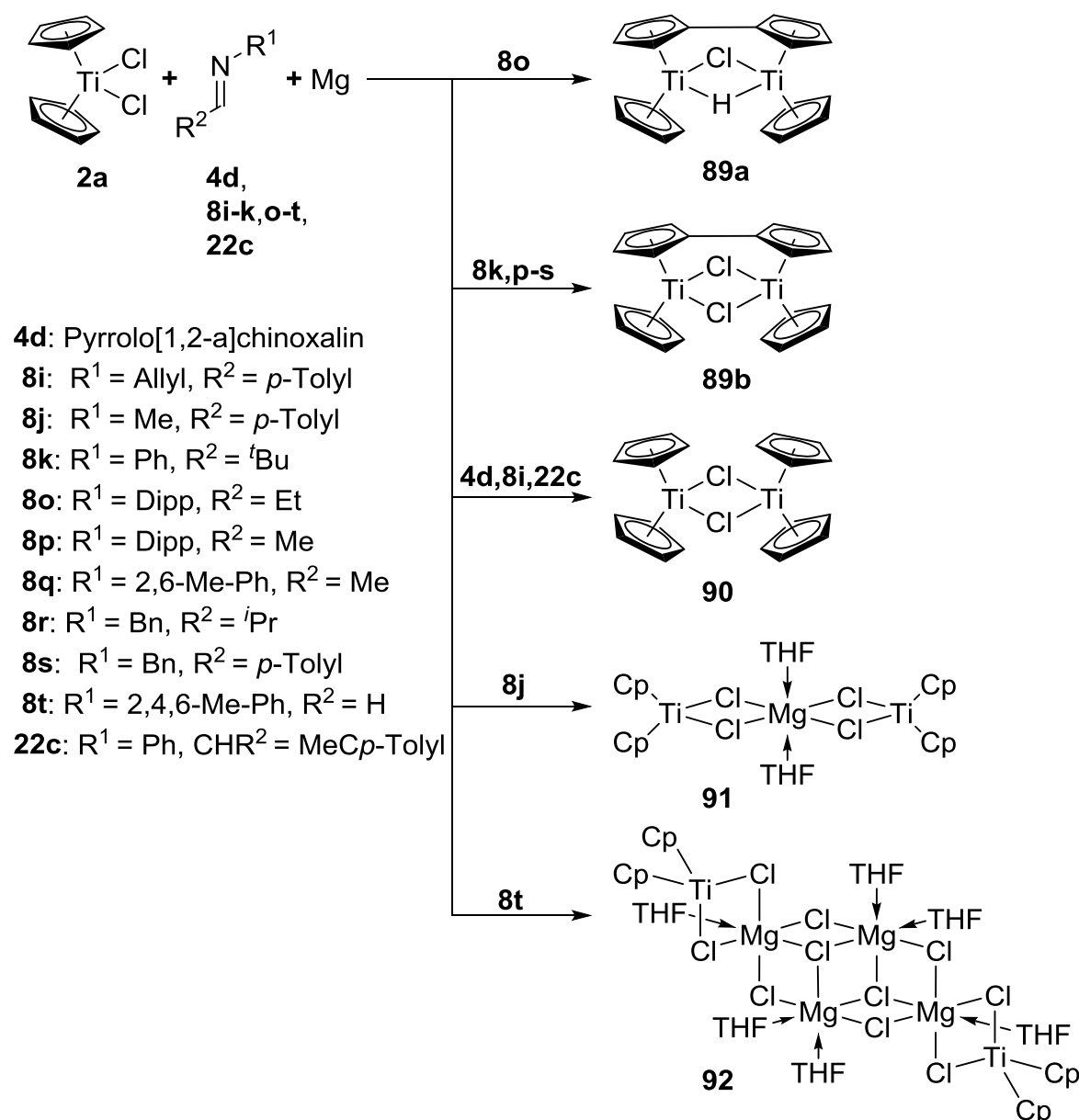


Schema 71. Versuch der Bildung eines Titanaaziridins aus dem Hexahydrotriazin (**8n**)₃.

Hierbei konnte die während der Reaktion gebildete Titankomponente nicht näher charakterisiert werden.

Eine Trimerisierung, wie sie für das *N*-Methylenanilin **8n** zu beobachten ist, kann umgangen werden, wenn sterisch anspruchsvollere Substituenten am Imin eingeführt werden.^[108] In der reduktiven Komplexierung verhindern jedoch Reste mit einem zu großen Raumbedarf die Ausbildung eines Titanaaziridinrings. Stattdessen können aus den

Versuchen zur reduktiven Komplexierung der Imine **4d**, **8i-k,o-t** und **22c** die Komplexe **89-92** erhalten werden. Die Komplexe **89-91** wurden bereits in der Literatur als Reduktionsprodukte von Bis(cyclopentadienyl)-titanverbindungen beschrieben.^[103,109]



Schema 72. Überblick über die gebildeten Titankomplexe **89-92** bei dem Einsatz ungeeigneter Imine in der reduktiven Komplexierung.

Die Komplexe **89-92** wurden mittels Massenspektrometrie und Röntgenbeugung identifiziert. Da die verbrückende Hydridposition des Komplexes **89a** zu 5 % mit Chlorid dotiert ist, weichen die Gitterkonstanten von den aus der Literatur bekannten ab.^[109a] Anhand der mit den Literaturdaten übereinstimmenden Zellparameter war es möglich, die Komplexe **89b-91** zu identifizieren.^[103b,109c,d] Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen die Bildung dieser Verbindungen.

Der Magnesiumchloridcluster **92** ist in seinem Aufbau der Verbindung **91** relativ ähnlich, zeichnet sich jedoch durch drei weitere oktaedrisch umgebene Magnesiumzentren aus. Die Verbindung **92** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$.

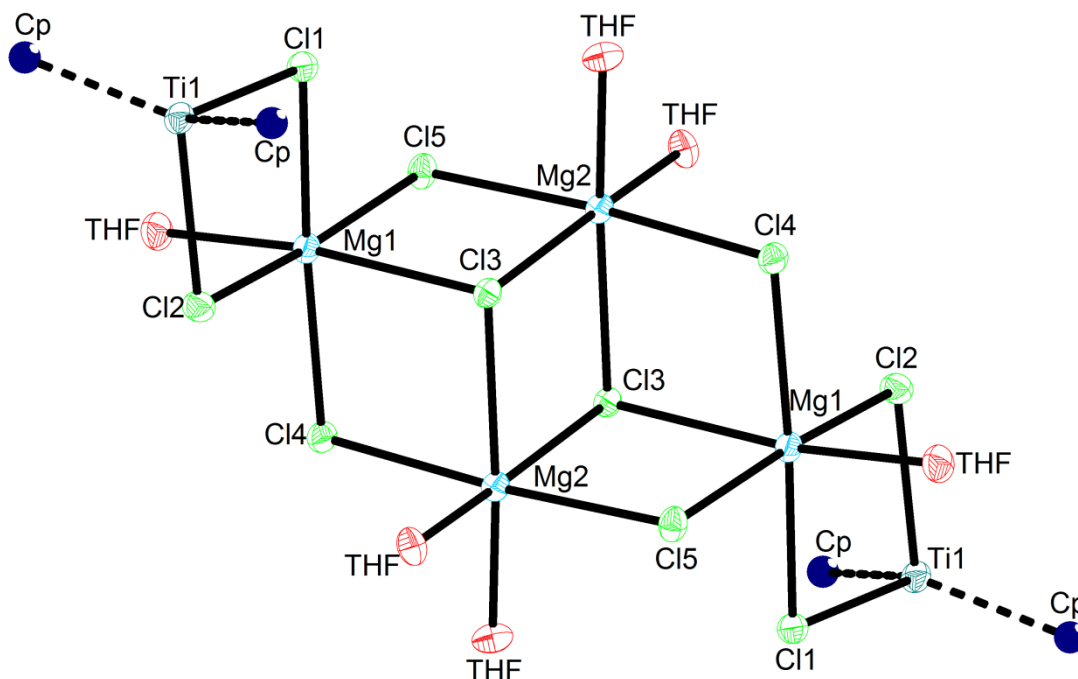


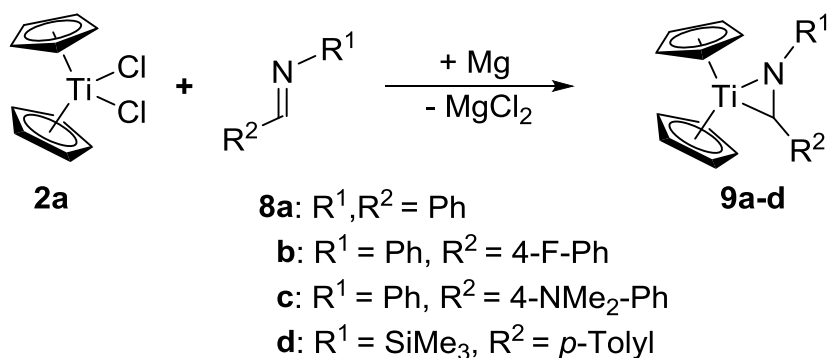
Abbildung 20. Molekülstruktur des Komplexes **92** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome, Cyclopentadienyl- und THF-Liganden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ti1–Cl1 2.520(1), Ti1–Cl2 2.545(1), Mg1–Cl1 2.488(1), Mg1–Cl2 2.486(1), Mg1–Cl3 2.563(1), Mg1–Cl4 2.480(1), Mg1–Cl5 2.463(1), Mg2–Cl3 2.546(1), Mg2–Cl4 2.478(1), Mg2–Cl5 2.485(1).

Sowohl die Ti–Cl als auch die Mg–Cl Bindungslängen der Verbindung **92** befinden sich in guter Übereinstimmung mit denen des kleineren Komplexes **91**.^[109d]

Die Bildung der Komplexe **89-92** in der reduktiven Komplexbildung belegt die erfolgreiche Reduktion des Titanocendichlorids **2a**. Anhand der Verbindungen **89a,b** wird deutlich, dass diese Reduktion bis zum Titanocenfragment stattfinden kann. Zudem kann gefolgert werden, dass die Imine **4d**, **8i-k,o-t** und **22c** nicht in der Lage sind, dieses hochreaktive Intermediat zu stabilisieren. Aus diesem Grund geht das Titanocenfragment typische Folgereaktionen ein.

3.2.1. Synthese von Titanaaziridinen ausgehend von Cp_2TiCl_2

Setzt man Imine in der reduktiven Komplexierung ein, die in der Lage sind über eine η^2 -Koordination das Titanocenfragment zu stabilisieren, so lassen sich ausgehend von Titanocendichlorid **2a** die Titanaaziridine **9a-d** synthetisieren.^[81a]



Schema 73. Synthese der Titanocenaziridine **9a-d**.

Mit dieser Synthesemethode lassen sich die Titanocenaziridine **9a-d** im Multigramm-Maßstab mit guten Ausbeuten darstellen.^[81a] Die grünen η^2 -Iminkomplexe **9a-d** zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit aus und verfügen über eine schlechte Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, lösen sich jedoch gut in Aromaten und Ethern.^[81a] Exemplarisch für diese Verbindungsklasse ist in Abbildung 21 das 1H -NMR Spektrum der Verbindung **9a** dargestellt.

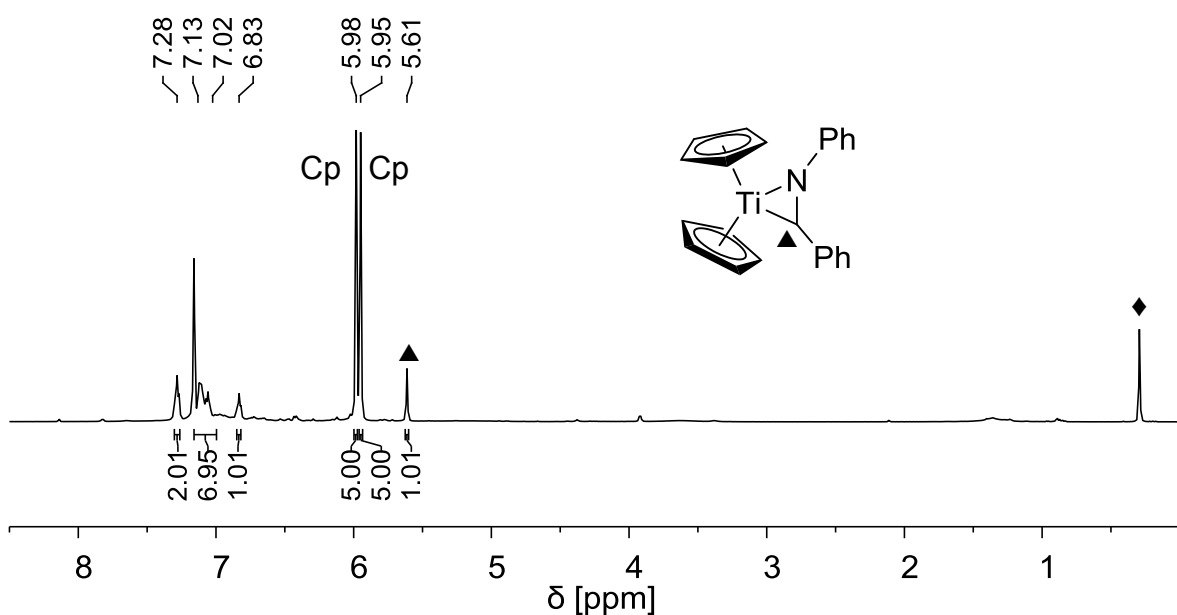
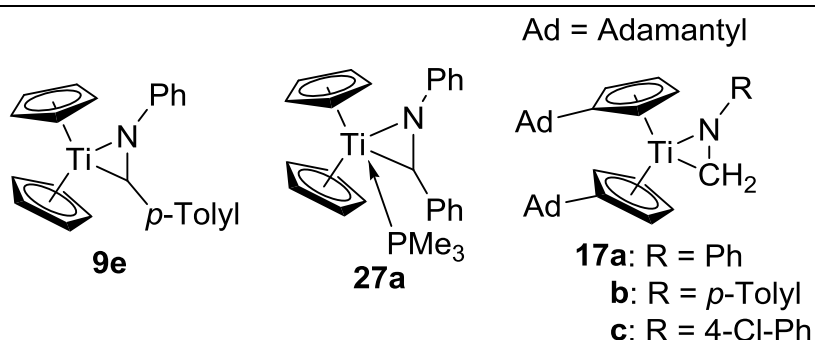


Abbildung 21. 1H -NMR Spektrum (499.87 MHz, 298 K, C_6D_6) des Titanocenaziridins **9a**. \blacklozenge = Schliff fett.

Die beiden Cyclopentadienylliganden des Komplexes **9a** erzeugen die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 5.95 ppm bzw. 5.98 ppm. Die unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebung der Signale der beiden Cyclopentadienylliganden resultiert aus einer ungleichen chemischen Umgebung oberhalb und unterhalb des zentralen Titanacyclus und wurde bereits für diese Verbindungsklasse beobachtet.^[29b,c,31,81a] Weitere NMR spektroskopische Daten der Titanocenaziridine **9a-d** sind in Tabelle 4 denen der freien Iminliganden **8a-e** und denen der aus der Literatur bekannten Komplexe **9e**, **17a-c** und **27a** gegenübergestellt.^[26d,29-30,31]

Tabelle 4. Vergleich der NMR spektroskopischen Daten der Titanocenaziridine **9a-d** mit den Iminen **8a-e** und den bekannten Verbindungen **9e**, **17a-c** und **27a**.^[26d,29-30,31] Die Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta = \delta(\text{Imin}) - \delta(\text{Komplex})$) zum freien Liganden ist in Klammern angegeben.

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (N-CH)	$\delta^{13}\text{C}$ (N-CH)	$\delta^{15}\text{N}$ (N-CH)
9a	5.61 (2.54)	116.7 (43.3)	226.4 (104.5)
9b	5.47 (2.52)	115.5 (42.9)	224.0 (105.5)
9c	5.70 (2.60)	120.6 (39,3)	226.2 (88.6)
9d	6.53 (2.44)	132.4 (35.5)	214.6 (131.8)
8a	8.15	160.0	330.9
8b	7.99	158.4	329.5
8c	8.30	159.9	314.7
8d	8.97	167.9	346.4
8e	8.16	159.9	327.7
9e	5.63 (2.53)	119.0 (40.9)	226.2 (101.5)
27a	2.87 (5.28)	52.5 (107.5)	–
17a	4.03	95.3	222.3
17b	4.06	96.2	225.1
17c	3.86	93.4	217.0



Das $^1\text{H-NMR}$ Signal des Aziridinprotons der Verbindungen **9a-d** befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 5.47 ppm - 6.53 ppm und ist damit gegenüber den korrespondierenden Iminen **8a-d** um ca. 2.5 ppm ins Hochfeld verschoben. Eine Verschiebungsdifferenz in diesem Bereich stellt sich bei dem Vergleich mit der

Verbindung **9e** ($\Delta\delta = 2.53$ ppm) als typisch für solche Titanocenaziridine heraus.^[29b,c,81a] Die Verschiebung des N-CH ¹H-NMR Signals zu höherem Feld resultiert aus der deutlichen Schwächung der ehemaligen Doppelbindung durch die Koordination des Iminliganden an das Titanzentrum.^[29b,c,81a] Gegenüber den Komplexen **17a-c** und **27a** treten die N-CH Signale der Titanocenaziridine **9a-d** im ¹H-NMR Spektrum bei deutlich tieferem Feld auf.^[26d,29a,30a,b] Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Komplex **27a** einen zusätzlichen Phosphanliganden trägt, der die elektronische Situation am Titanzentrum verändert. Es wurde berichtet, dass der Titankomplex **27a** erstaunlicherweise nur bei einem Überschuss an PMe₃ stabil ist,^[26d,29a] während die Titanocenaziridine **9a-d** unter Inertbedingungen über Wochen selbst in Lösung keine Zersetzung zeigen. Bereits diese Erkenntnisse weisen darauf hin, dass für den Komplex **27a** die Titanaaziridin-Grenzstruktur eine erheblich geringere Bedeutung besitzt als für die Verbindungen **9a-d** und den Komplex **9e**.^[29b,c,81a] Im Vergleich zu den Verbindungen **17a-c** treten die N-CH Signale der Titanocenaziridine **9a-d** in der ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchung bei tieferem Feld auf. Dies könnte als Indiz dafür interpretiert werden, dass in den Verbindungen **9a-d** ein geringerer Rückbindungsanteil als in den Komplexen **17a-c** vorliegt.^[30a,b,81a] Es ist jedoch zu beachten, dass die Titanaaziridine **17a-c** keine Substituenten am Kohlenstoffatom des zentralen dreigliedrigen Rings tragen und zudem über sterisch anspruchsvolle adamantylsubstituierte Cyclopentadienylliganden verfügen.

Die ¹H-NMR chemische Verschiebung des N-CH Signals der Titanocenaziridine **9a-e** weist die gleiche Beeinflussung durch die Substituenten auf wie die chemischen Verschiebung der entsprechenden Signale der freien Imine **9a-e**.^[29b,c,81a] Die kleinste ¹H-NMR chemische Verschiebung ist bei dem Derivat **9b** zu beobachten (5.47 ppm), das sich durch den elektronenziehenden Fluorsubstituenten auszeichnet. Das Signal des Komplexes **9a** mit jeweils einer Phenylgruppe am Ringstickstoff- und Ringkohlenstoffatom besitzt mit 5.61 ppm eine geringfügig kleinere ¹H-NMR chemische Verschiebung als das N-CH Signal der Verbindung **9e**,^[29b,c] das durch den +I-Effekt der *para*-Methylgruppe beeinflusst ist. Die *N,N*-Dimethylaminofunktion des Titanaaziridins **9c** führt durch ihren +M-Effekt zu einer weiteren Verschiebung des Signals zu tieferem Feld (5.70 ppm). Eine größere Tieffeldverschiebung des N-CH Signals ist nur bei dem Komplex **9d** (6.53 ppm), der eine Trimethylsilylgruppe am Stickstoffatom trägt zu beobachten.

Betrachtet man jedoch die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta = \delta(\text{Imin}) - \delta(\text{Komplex})$ des N-CH Signals, so ist ein weiterer Einfluss des Substitutionsmusters zu beobachten. Hierbei ist für

die trimethylsilylsubstituierte Verbindung **9d** mit $\Delta\delta = 2.44$ ppm die geringste Differenz gegenüber dem Imin **8d** zu beobachten. Die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ steigt bei den Titanocenaziridinen **9b** und **9e** an (2.52 ppm bzw. 2.53 ppm).^[29b,c] Während die Differenz der $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebungen zwischen Komplex und freiem Imin beim Komplex **9a** ($\Delta\delta = 2.54$ ppm) nur geringfügig größer ist als bei der Verbindung **9e** ($\Delta\delta = 2.53$ ppm),^[29b,c] weist das *N,N*-dimethylaminosubstituierte Titanocenaziridin **9c** eine deutlich größere Verschiebungsdifferenz auf (2.60 ppm).

Neben der $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebung des Signals des Ringprotons ist ebenfalls die chemische Verschiebung des $^{13}\text{C-NMR}$ Signals des Aziridinkohlenstoffatoms der Komplexe **9a-d** von Interesse. Exemplarisch für die Verbindungsklasse der Titanocenaziridine ist in Abbildung 22 das $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum der Verbindung **9a** dargestellt.

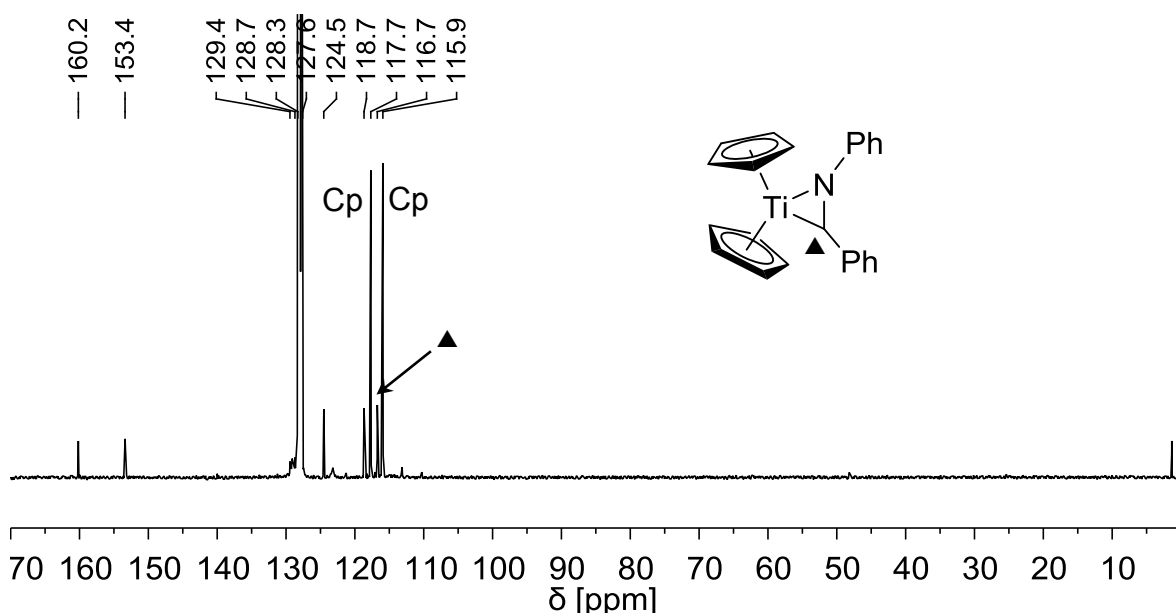


Abbildung 22. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (125.69 MHz, 299 K, C_6D_6) der Verbindung **9a**.

Gegenüber den unkoordinierten Iminen **8a-d** sind die N-CH Signale der Titanocenaziridine **9a-d** um ca. 40 ppm zu höherem Feld verschoben. Während die $^{13}\text{C-NMR}$ chemische Verschiebung dieses Signals denselben Trend wie die $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebung des Signals des Ringprotons aufweist, zeigt sich bei der Verschiebungsdifferenz zwischen den Komplexen **9a-e** und den Iminen **8a-e** eine leicht veränderte Tendenz.^[29b,c,81a] Die kleinste Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta = \delta(\text{Imin}) - \delta(\text{Komplex})$) weist das trimethylsilylsubstituierte Titanocenaziridin **9d** ($\Delta\delta = 35.5$ ppm) auf. Bei dem Komplex **9c** mit elektronenschiebender *para-N,N*-Dimethylaminofunktion zeigt sich eine größere Differenz von $\Delta\delta = 39.3$ ppm, die sich in der gleichen Größen-

ordnung wie bei dem literaturbekannten Titanaaziridin **9e** (40.9 ppm) befindet.^[29b,c] Diese Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen freiem Imin und Komplex steigt dann weiter über die Verbindung **9b** (42.9 ppm) mit elektronenziehendem *para*-Fluor Substituenten bis zu dem Titanocenaziridin **9a** (43.3 ppm), welches über zwei Phenylgruppen verfügt.

Verglichen mit dem Phosphan-stabilisierten Komplex **27a** und den Verbindungen **17a-c**, die keinen weiteren Substituenten am Aziridinkohlenstoffatom tragen, treten die N–CH Signale der Titanocenaziridine **9a-e** in der ¹³C-NMR spektroskopischen Untersuchung bei tieferem Feld auf.^[26d,29-30,81a] Der Unterschied in der ¹³C-NMR chemischen Verschiebung dieses Signals zu den Komplexen **17a-c** ist vermutlich durch das Substitutionsmuster am Kohlenstoffatom des zentralen dreigliedrigen Ringes zu erklären und könnte eventuell auf einen geringfügig kleineren Rückbindungsanteil in den Titanocenaziridinen **9a-e** hindeuten.^[26d,29-30,81a] Besonders bemerkenswert ist jedoch der große Unterschied in der ¹³C-NMR chemischen Verschiebung zwischen Komplex **9a** und dem Phosphanaddukt **27a** von 64.4 ppm.^[26d,29a] Eine solch große Abweichung zwischen den chemischen Verschiebungen der N–CH Signale legt Abweichungen in der Koordination des Iminliganden der Verbindungen **9a** und **27a** nahe.^[26d,29a]

Die ¹⁵N-NMR Signale von den Stickstoffatomen der Aziridinringe der Komplexe **9a-d** befinden sich in einem Bereich von 214.6 ppm - 226.4 ppm und sind somit in guter Übereinstimmung mit den Signalen der Verbindungen **9e** (226.2 ppm) und **17a-c** (217.0 ppm - 225.1 ppm).^[29b,30a,b,31] Bei dem Vergleich der Titanocenaziridine **9a-e**, die einen Substituenten am Kohlenstoffatom des zentralen Dreirings tragen, weist das Signal des Komplexes **9a** (226.4 ppm) die größte ¹⁵N-NMR chemische Verschiebung auf. Die entsprechenden Signale der Verbindungen **9c** und **9e** sind bei identischem Feld zu beobachten (226.2 ppm).^[29b,c,31,81a] Demgegenüber ist das ¹⁵N-NMR Signal der *para*-fluor-substituierten Verbindung **9b** (224.0 ppm) geringfügig zu höherem Feld verschoben. Weiter zu höherem Feld (214.6 ppm) verschoben ist das Signal der Verbindung **9d**, die eine Trimethylsilylgruppe am Stickstoffatom trägt.

Im Gegensatz zu den ¹⁵N-NMR chemischen Verschiebungen der Titanocenaziridine **9a-e** und **17a-c**, die sich in einem engen Bereich befinden, weichen die Verschiebungsdifferenzen zu den unkoordinierten Iminen **8a-e** zum Teil deutlich voneinander ab. Da die zu den Komplexen **17a-c** korrespondierenden Imine aufgrund ihrer geringen Stabilität nicht ¹⁵N-NMR spektroskopisch untersucht sind,^[30a,b,107] entfällt für sie die Berechnung der

Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta = \delta(\text{Imin}) - \delta(\text{Komplex})$ sowie deren Vergleich mit den Verbindungen **9a-e**. Während die ^{15}N -NMR Signale der Komplexe **9a,b,e** gegenüber den Iminen **8a,b,e** um ca. 100 ppm zu höherem Feld verschoben sind, lässt sich für den mit elektronenschiebender *N,N*-Dimethylaminofunktion substituierten Komplex **9c** eine geringere Verschiebungsdifferenz (88.6 ppm) ermitteln. Titanocenaziridine, die eine Phenylgruppe am Ringstickstoffatom tragen, (**9a-c,e**) weisen eine Hochfeldverschiebung von maximal 105.5 ppm auf. Im Gegensatz dazu ist bei dem an dieser Position trimethylsilylsubstituierten Komplex **9d** eine Verschiebung des ^{15}N -NMR Signals gegenüber dem unkoordinierten Imin **8d** um 131.8 ppm zu höherem Feld zu beobachten. Da der Phosphan-stabilisierte Komplex **27a** nicht ^{15}N -NMR spektroskopisch untersucht wurde, sind aufgrund der NMR spektroskopischen Daten keine abschließenden Schlussfolgerungen bezüglich der strukturellen Unterschiede zwischen **9a-e** und **27a** möglich.^[26d,29,31,81a]

Neben den spektroskopischen Untersuchungen wurden die Titanocenaziridine **9a-d** mittels Röntgenbeugung strukturell charakterisiert. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **9a-d** sind in Abbildung 23 und Abbildung 24 dargestellt.

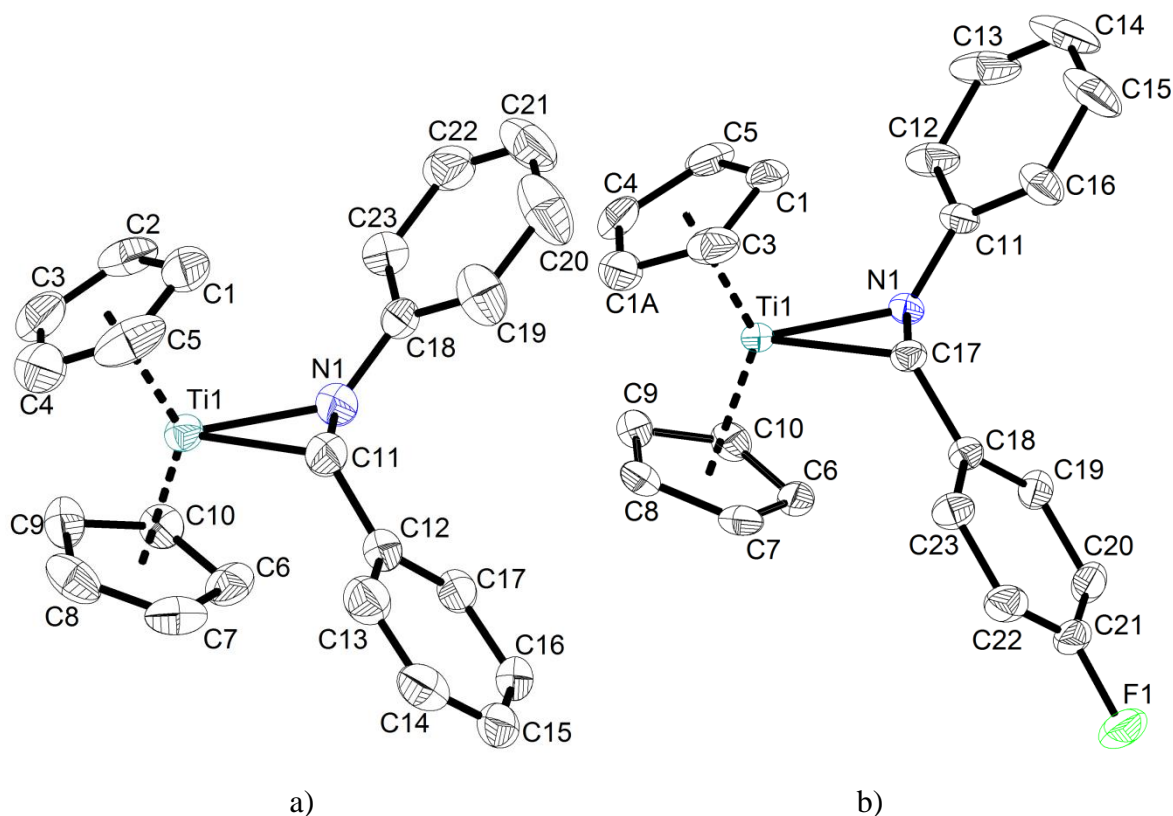


Abbildung 23. a) Molekülstruktur des Komplexes **9a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.010(2), Ti1–C11 2.161(2), N1–C11 1.393(3), N1–Ti1–C11 38.82(8), N1–C11–Ti1 64.72(12), C11–N1–Ti1 76.46(13). b) Molekülstruktur des Komplexes **9b** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.995(1), Ti1–C17 2.179(1), N1–C17 1.407(1), N1–Ti1–C17 39.09(4), N1–C17–Ti1 63.34(6), C17–N1–Ti1 77.56(6).

In den Komplexen **9a-d** ist das Titanzentrum von den Cyclopentadienylliganden und dem η^2 -koordinierten Iminliganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Substituenten am Kohlenstoff- und Stickstoffatom des dreigliedrigen Ringes befinden sich bei den Titanacyclen **9a-d** ebenso wie bei der bereits beschriebenen Verbindung **9e** in *trans*-Anordnung zueinander.^[29b,c]

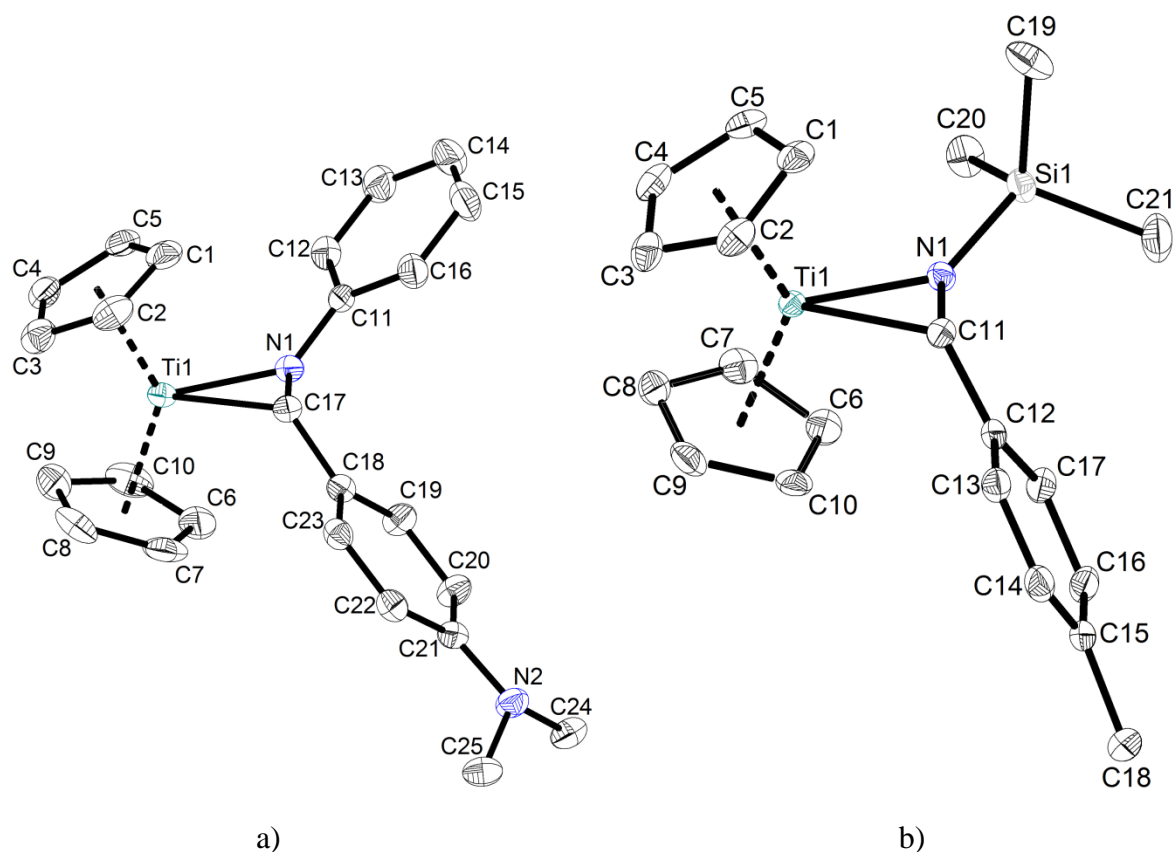


Abbildung 24. a) Molekülstruktur des Komplexes **9c** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.986(1), Ti1–C17 2.213(1), N1–C17 1.407(2), N1–Ti1–C17 38.67(5), N1–C17–Ti1 61.94(7), C17–N1–Ti1 79.39(8). b) Molekülstruktur des Komplexes **9d** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.964(1), Ti1–C11 2.202(1), N1–C11 1.400(2), N1–Ti1–C11 38.75(5), N1–C11–Ti1 61.42(7), C11–N1–Ti1 79.82(8).

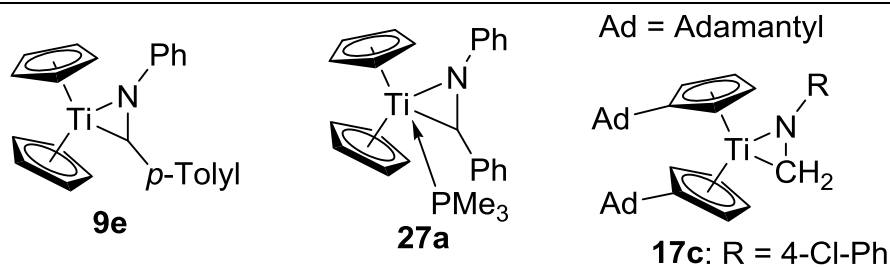
Charakteristische Bindungslängen und -winkel der Titanocenaziridine **9a-d** sind in Tabelle 5 denen der literaturbekannten Verbindungen **9e**, **17c** und **27a** gegenübergestellt.^[26d,29-30]

Durch die Rückbindung in das π^* -Orbital des Iminliganden wird die C–N Bindung geschwächt. Folglich ist, analog zu den Verbindungen **9e**, **17c** und **27a**,^[26d,29-30] die C–N Bindung der Titanocenaziridine **9a-d** verglichen mit unkoordinierten Iminen (1.279 Å)^[87] aufgeweitet. Daraus resultieren C–N Bindungslängen von 1.393 Å - 1.407 Å in den Komplexen **9a-d**. Diese befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den C–N Abständen der strukturell ähnlichen Verbindungen **9e** (1.403(2) Å) und **17c** (1.407(1) Å),^[29b,c,30a,b] sind allerdings im Verhältnis zu dem Phosphan-stabilisierten Komplex **27a** (1.382(2) Å) leicht verlängert.^[26d,29a] Die verglichen mit **27a** längere C–N Bindung der Titanocenaziridine **9a-d** und **17c** deutet auf einen höheren Rückbindungsanteil in den Komplexen **9a-d** und **17c** ohne zusätzlichen Donorliganden. Daraus ergibt sich ein höherer Anteil der Metallaziridin-Grenzstruktur (vgl. Kap. 1, Abbildung 1) an der

Bindungssituation des Iminliganden für die Verbindungen **9a-d** und **17c**, wohingegen in Komplex **27a** die side-on Koordination zur Beschreibung des Bindungsverhältnisses zunehmend Bedeutung erlangt. Neben der C–N Bindungslänge wird dies auch durch die Winkelsummen um das Stickstoff- und das Kohlestoffatom des dreigliedrigen Ringes deutlich. Für die Titanocenaziridine **9a-e** sind an diesen Stellen Winkelsummen zu beobachten, die deutlich von 360° abweichen und somit eine Umhybridisierung von sp^2 in den unkoordinierten Iminen **8a-e** zu sp^3 in den Komplexen **9a-e** anzeigen. Auch die Phosphan-stabilisierte Verbindung **27a** weist um das zentrale Kohlestoffatom eine Winkelsumme von 310° auf.^[26d,29a] Allerdings ist das Stickstoffatom von **27a** trigonal planar umgeben ($\sum \angle N = 360^\circ$), was eine sp^2 Konfiguration an dieser Stelle anzeigt.

Tabelle 5. Vergleich charakteristischer Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Titanocenaziridine **9a-d** mit den bekannten Komplexen **9e**, **17c** und **27a**.^[26d,29-30]

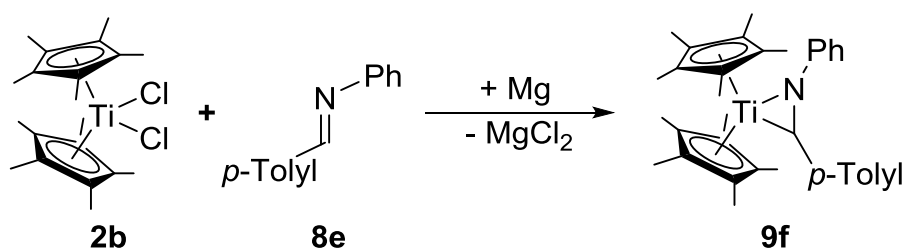
Verbindung	Ti–N	Ti–C	C–N	$\sum \angle C$	$\sum \angle N$
9a	2.010(2)	2.161(2)	1.393(3)	315	337
9b	1.995(1)	2.179(1)	1.407(1)	309	332
9c	1.986(1)	2.213(1)	1.407(2)	310	342
9d	1.964(1)	2.202(1)	1.400(2)	309	353
9e	1.987(2)	2.185(2)	1.403(2)	309	339
27a	1.992(2)	2.302(2)	1.382(2)	310	360
17c	1.969(1)	2.132(1)	1.407(1)	305	347



Die Ti–N Bindungslängen der Titanocenaziridine **9a-d** (1.964(1) Å - 2.010(2) Å) befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen der Komplexe **9e** (1.987(2) Å) und **17c** (1.969(1) Å),^[29b,c,30a,b] sowie dem Phosphan-stabilisierten Derivat **27a** (1.992(2) Å).^[26d,29a] Dem gegenüber sind die Ti–C Abstände der Verbindungen **9a-d** (2.161(2) Å - 2.202(1) Å) ebenso wie die Ti–C Bindungen der bekannten Verbindungen **9e** (2.185(2) Å) und **17c** (2.132(1) Å) im Vergleich zu dem Komplex **27a** (2.302(2) Å) etwas verkürzt,^[26d,29-30] was die These eines geringeren Rückbindungsanteil bei der Koordination des Iminliganden in Derivat **27a** im Verhältnis zu den Titanocenaziridinen **9a-e** und **17c** unterstützt.

3.2.2. Synthese von Titanaaziridinen ausgehend von $Cp^*_2TiCl_2$

Zusätzlich zur Betrachtung des Einflusses der Iminliganden auf die reduktive Komplexierung und die Parameter der daraus gebildeten Titanaaziridine wurden Effekte des Ligandensystems am Titanzentrum untersucht. In diesem Zusammenhang wurden anstelle unsubstituierter Cyclopentadienylliganden das elektronenreichere und sterisch anspruchsvollere permethylierte Cp^* -System eingesetzt. Reduziert man den Precursor **2b** bei Raumtemperatur mit Magnesium in Tetrahydrofuran in Anwesenheit des Imins **8e**, so wird das Titanocenaziridin **9f** gebildet. Infolge der hohen Löslichkeit des Komplexes **9f** kann dieser nicht wie die Verbindungen **9a-e** zur Reinigung gewaschen werden, sondern muss mit *n*-Hexan aus dem Rohprodukt extrahiert werden.^[29b,31,81a] Nach der Aufarbeitung kann das Titanocenaziridin **9f** in einer Ausbeute von 83 % als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher dunkelgrüner Feststoff erhalten werden.



Schema 74. Synthese des Titanocenaziridins **9f**.

Analog zu den Titanocenaziridinen **9a-e** sind im ¹H-NMR Spektrum zwei Signale für die Cp^* -Liganden des Komplexes **9f** bei einer chemischen Verschiebung von 1.62 ppm bzw. 1.77 ppm zu erkennen.^[29b,c,81a] Das ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **9f** ist in Abbildung 25 dargestellt.

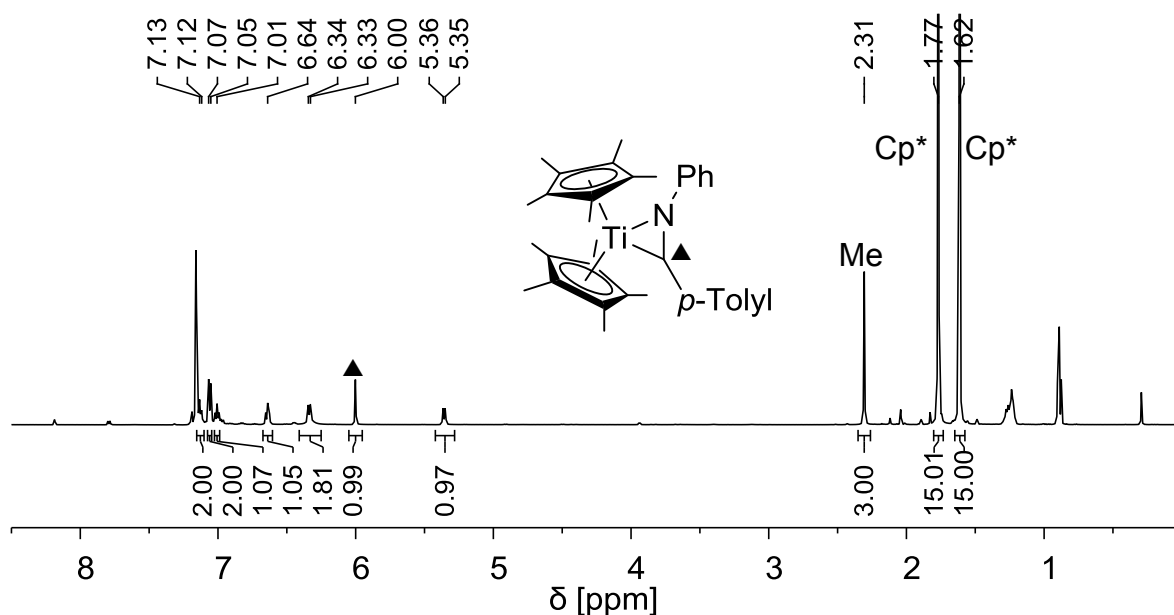


Abbildung 25. ^1H -NMR Spektrum (500.13 MHz, 297 K, C_6D_6) des Titanocenaziridins **9f**.

Neben den Signalen der Cp^* -Liganden, der *para*-Methylgruppe (2.31 ppm) und den Signalen der Wasserstoffatome der aromatischen Substituenten ist bei einer chemischen Verschiebung von 6.00 ppm das Signal der N–CH Gruppe des dreigliedrigen Ringsystems ersichtlich. Erwartungsgemäß ist das N–CH Signal des Komplexes **9f** (6.00 ppm) in der ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchung gegenüber dem unkoordinierten Imin **8e** (8.16 ppm) zu höherem Feld verschoben.^[29b,c,81a] Während für die Titanocenaziridine **9a-e** Tieffeldverschiebungen von 2.44 ppm - 2.60 ppm gegenüber den Iminen **8a-e** beschrieben wurden,^[29b,c,81a] ist bei dem Komplex mit permethylierten Cyclopentadienylliganden diese Verschiebung weniger stark ausgeprägt ($\Delta\delta = 2.16$ ppm). Folglich ist das ^1H -NMR Signal der N–CH Gruppe des Komplexes **9f** im Vergleich zu dem Signal der Verbindung **9e** mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden (5.63 ppm) bei tieferem Feld zu beobachten.^[29b,c,81a]

Zusätzlich zu den ^1H -NMR Signalen des Komplexes **9f** ist auch ^{13}C -NMR chemische Verschiebung der N–CH Einheit von Interesse. In Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR spektroskopischen Untersuchungen der Titanocenaziridine **9a-e** ist das N–CH Signal der Verbindung **9f** (108.9 ppm) gegenüber dem freien Imin **8e** (159.9 ppm) zu höherem Feld verschoben.^[29b,c,81a] Diese Hochfeldverschiebung des Signals des Titanocenaziridins **9f** ($\Delta\delta = 51.0$ ppm) ist zwar stärker ausgeprägt als bei den Derivaten **9a-e** ($\Delta\delta = 35.5$ ppm - 43.3 ppm),^[29b,c,81a] liegt jedoch unter der des Phosphan-stabilisierten Komplexes **27a** ($\Delta\delta = 107.5$ ppm).^[26d,29a] Da die zu den Methylidenanilinkomplexen **17a-c** korrespondierenden Imine nicht in monomerer Form charakterisiert sind,^[30a,b] ist lediglich die ^{13}C -NMR

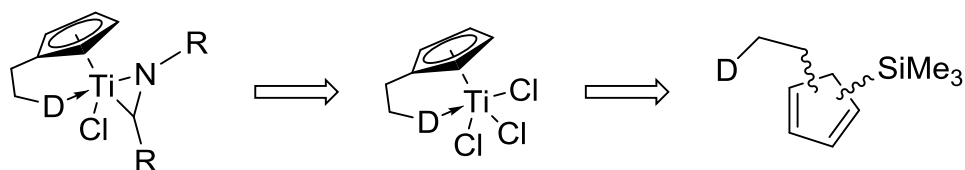
chemische Verschiebung des N–CH Signals zu vergleichen. In Relation zu den Verbindungen **17a-c** (93.4 ppm - 96.2 ppm) ist das Signal des Titanocenaziridins **9f** (108.9 ppm) bei tieferem Feld zu erkennen.^[30a,b]

Ebenso wie die ¹H- und ¹³C-NMR spektroskopischen Daten des Komplexes **9f** zeigt auch die ¹⁵N-NMR chemische Verschiebung des Signals der Verbindung **9f** die Ausbildung des dreigliedrigen Ringsystem. Die chemische Verschiebung des ¹⁵N-NMR Signals des Titanocenaziridins **9f** von 211.3 ppm befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Signalen der Komplexe **9a-e** und **17a-c** (210.6 ppm - 226.4 ppm).^[29b,30a,b,31,81a] Durch die Komplexierung des Iminliganden wird dieses Signal im Verhältnis zum unkoordinierten Imin **8e** (327.7 ppm) um 116.4 ppm zu höherem Feld im Titanocenaziridin **9f** (211.3 ppm) verschoben.^[29b,c,31,81a] Die im Komplex **9f** beobachtete Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ ist größer als bei der analogen Verbindung **9e** ($\Delta\delta = 101.5$ ppm),^[29b,31,81a] die sich lediglich durch die unsubstituierten Cyclopentadienylliganden von **9f** unterscheidet. Auch gegenüber den Titanocenaziridinen **9a,b** ($\Delta\delta = 104.5$ ppm bzw. 105.5 ppm) ist der Unterschied in der ¹⁵N-NMR chemischen Verschiebung zwischen unkoordiniertem Imin und dem entsprechenden Komplex bei dem Derivat **9f** größer.^[81a] Lediglich der Titankomplex **9c** mit elektronenschiebender *N,N*-Dimethylaminofunktion weist eine höhere Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta = 131.8$ ppm) auf.^[81a] Folglich scheint sich die durch das Cp*-Ligandensystem induzierte elektronische Situation des Titanzentrums im Komplex **9f** stärker auf die ¹⁵N-NMR Verschiebungsdifferenz auszuwirken als Substituenteneinflüsse der Iminliganden innerhalb der Komplexe **9a,b,e**.^[29b,81a] Lediglich eine elektronenschiebende Gruppe am Iminliganden, wie in der Verbindung **9c**, bedingt eine stärkere Abschirmung des Stickstoffatoms.^[81a]

3.2.3. *Synthese intramolekular Donor-stabilsierter Titanaaziridine*

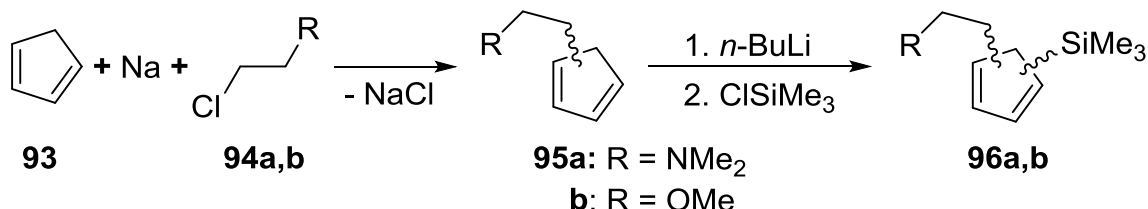
Zur Optimierung der Reaktivität von Titanaaziridinen erscheint es vorteilhaft, die Koordinationssphäre des Titanzentrums im Vergleich zu den Bis(cyclopentadienyl)-komplexen **9a-f** zu öffnen.^[29b,c] Weil aus CpTiCl₃ (**3a**) bzw. Cp*TiCl₃ (**3b**) erzeugte niedervalente Titanspezies Imine in einer McMurry-artigen Reaktion kuppeln,^[81a] ist es notwendig eine stabilisierende Gruppe einzuführen. Hierfür scheint die Möglichkeit Titanaaziridine durch einen Donor zu stabilisieren geeignet.^[26d,29a] Um dennoch die Reaktivität der zu erwartenden Komplexe nicht zu stark abzusenken, soll hierfür eine hemilabile intramolekulare Donorfunktion zum Einsatz kommen. Im folgenden Schema 75

ist die Synthesestrategie zu intramolekular Donor-stabilisierten Titanaaziridinen dargestellt.



Schema 75. Synthesestrategie zu Titanaaziridinen mit intramolekularer Donorfunktion.

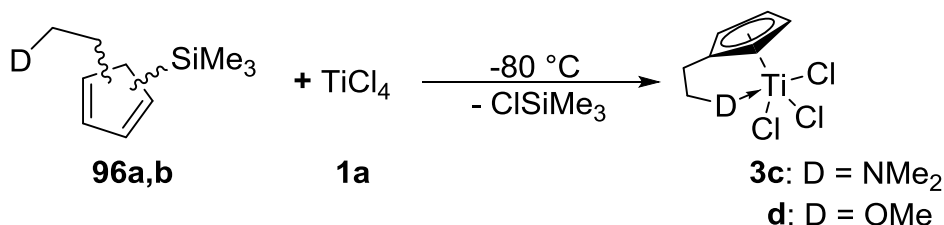
Die Titanacyclen sollten über die reduktive Komplexierung von Iminen ausgehend von $\text{Cp}^{\text{X}}\text{TiCl}_3$ Precursoren ($\text{Cp}^{\text{X}} = \text{Cp}^{\text{N}}, \text{Cp}^{\text{O}}$) darstellbar sein. Diese wiederum sind zugänglich aus den entsprechenden trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienderivaten.^[1b,110] Die Cyclopentadienderivate **96a,b** können in einer mehrstufigen Synthese in guter Ausbeute aus Cyclopentadien **93** erhalten werden.^[110a,f,111]



Schema 76. Synthese von $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) und $\text{Cp}^{\text{O}}\text{SiMe}_3$ (**96b**).

3.2.3.1. Synthese der Vorläuferverbindungen ($\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiCl}_3$, $\text{Cp}^{\text{O}}\text{TiCl}_3$)

Setzt man die Cyclopentadienderivate **96a,b** in Toluol oder Dichlormethan bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit Titan(IV)-chlorid **1a** um, so können die Komplexe **3c,d** als dunkelgelber bzw. orange-farbener Feststoff erhalten werden.^[110a,d,110f-i,112]



Schema 77. Synthese der Titankomplexe **3c,d** mit hemilabiler Donorfunktion.

Versuche zur Optimierung der Synthese zeigen, dass sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan als Lösungsmittel gute Ausbeuten zu erhalten sind, während die Reaktion in *n*-Hexan nur in Spuren zu dem Produkt führt. Auch bei erhöhten Temperaturen ($-10\text{ }^\circ\text{C}$ -

0 °C) sinkt die Ausbeute drastisch. Wird das Cyclopentadienderivat vor der Reaktion frisch entgast, so erhöht sich die Ausbeute drastisch. Mit diesen Bedingungen ist es möglich den Komplex **3d** in Ausbeuten von 99 % (Lit.: 65 % - 87 %) ^[110f-h] direkt nach dem vollständigen Einengen des Reaktionsgemischs zu isolieren. ^[112]

Im Gegensatz zu der Synthese des Komplexes **3d** verläuft die Bildung der Verbindung **3c** selbst unter optimierten Bedingungen mit unvollständigem Umsatz zum Produkt. Auch durch die Aufarbeitung des Komplexes **3c** bei -20 °C ist die Bildung eines unbekanntes, in Benzol unlöslichen Nebenproduktes nicht zu unterdrücken. Vereinzelt finden sich auch in der Literatur Hinweise auf dessen Bildung. In diesem Zusammenhang beschreiben Rausch et al. die erhaltene Titanverbindung **3c** als ausreichend rein für folgende Synthesen, verweisen jedoch darauf, dass **3c** nicht analytisch rein vorliegt. ^[110a]

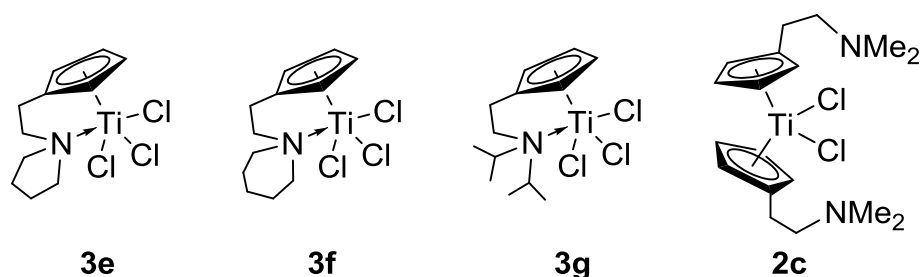
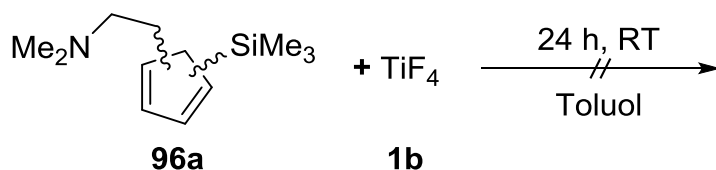


Abbildung 26. Titan Komplexe mit hemilabilem Ligandensystem, bei deren Synthese Nebenprodukte auftreten. ^[110b,113]

Weiterhin sind bei der Darstellung der zu **3c** analogen Halbsandwichkomplexe **3e-g**, ^[110b,113a] sowie der Sandwichverbindungen **2c** als Nebenprodukte auftretende Koordinationspolymere (intermolekulare Donorwechselwirkung) zu beobachten. ^[113b,c]

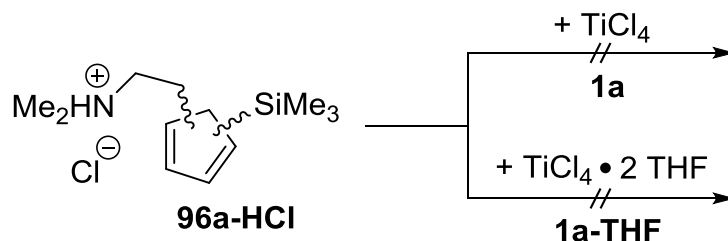
Da es für die folgenden Syntheseschritte notwendig ist, die Verbindung **3c** in hoher Reinheit im Multigramm-Maßstab darzustellen, wurden alternative Konzepte zur Darstellung getestet. Zur Unterdrückung intermolekularer Wechselwirkungen zwischen dem Lewis-sauren Titanzentrum und der basischen Aminofunktion kann entweder die Acidität des Titanprecursors gesenkt werden oder die *N,N*-Dimethylaminogruppe durch Protonierung abgesättigt werden.



Schema 78. Umsetzung von Cp^NSiMe₃ (**96a**) mit Titan(IV)-fluorid **1b**.

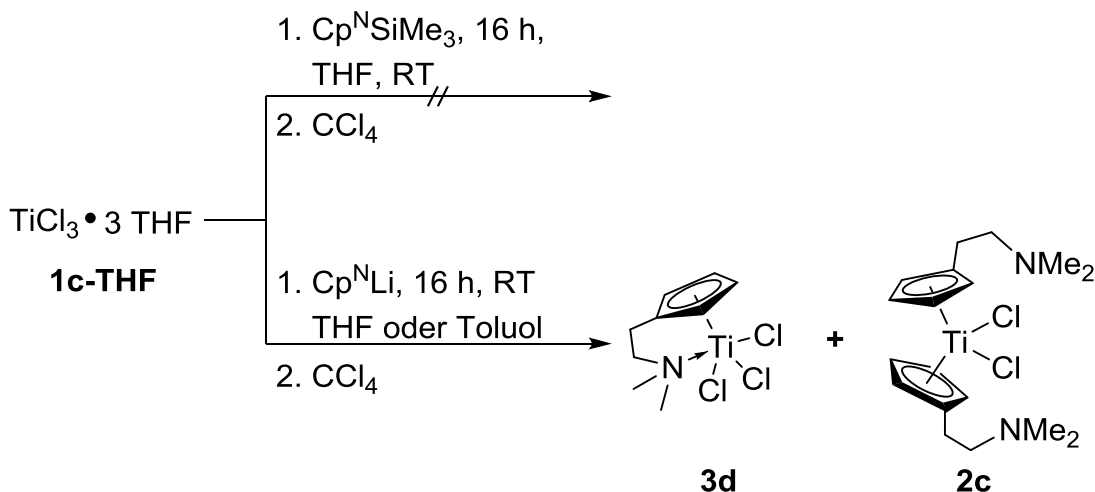
Zwischen Titan(IV)-fluorid **1b** und $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) kommt es jedoch zu keiner Reaktion. Nach einer Reaktionszeit von 24 h sind lediglich die Edukte zu isolieren und $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch nachzuweisen.

Die Umsetzung des Hydrochlorids **96a-HCl** mit Titan(IV)-chlorid **1a** bzw. dem THF-Addukt **1a-THF** in Toluol bzw. THF bei Raumtemperatur führt ebenfalls nicht zur Ausbildung eines Produktes.



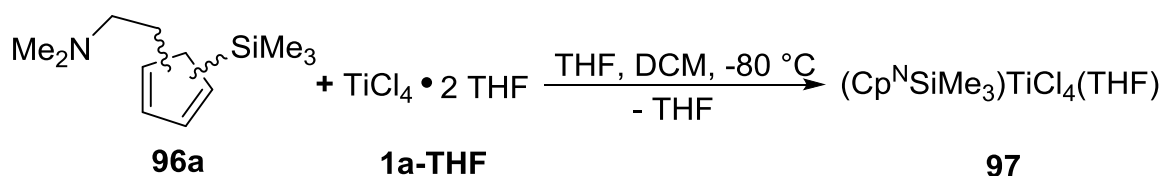
Schema 79. Umsetzung des Hydrochlorids **96a-HCl** mit Titan(IV)-chlorid **1a** bzw. dessen THF-Addukts **1a-THF**.

Während der Versuch, $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (**1c-THF**) mit $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) bei Raumtemperatur in THF zur Reaktion zu bringen, nach der oxidativen Aufarbeitung mit CCl_4 ^[114] kein Produkt liefert, wird bei der Umsetzung von $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (**1c-THF**) mit $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Li}$ (**95a-Li**) in THF oder Toluol gefolgt von einer Oxidation mit CCl_4 ein Gemisch der Komplexe **3d** und **2c** erhalten.



Schema 80. Syntheseversuche des Komplexes **3d** ausgehend von $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (**1c-THF**).

Im Gegensatz hierzu reagiert $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) bei -80°C mit **1a-THF** sowohl in THF als auch in Dichlormethan nahezu quantitativ zu einem hellgelben Feststoff. Dieser verfügt über eine sehr schlechte Löslichkeit in Aliphaten, Aromaten, Ethern, sowie Chloroform, Dichlormethan und Brombenzol.



Schema 81. Reaktion von $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) mit **1a-THF**.

Zur Durchführung der Reaktion wurde **1a-THF** in THF bzw. Dichlormethan bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und mit $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch langsam im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h war eine rote Lösung zu beobachten, aus der sich nach 16 h ein hellgelber Niederschlag absetzte. Nach anschließender Filtration, Wäsche mit *n*-Hexan und Entfernung des restlichen Lösungsmittels im Hochvakuum wurde das Produkt **97** isoliert.

Die sehr schlechte Löslichkeit des gebildeten Produkts **97** erschwert seine Charakterisierung mittels NMR Spektroskopie. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abbildung 27) finden sich jedoch Indizien für den Austausch eines THF-Liganden durch einen $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ -Liganden.

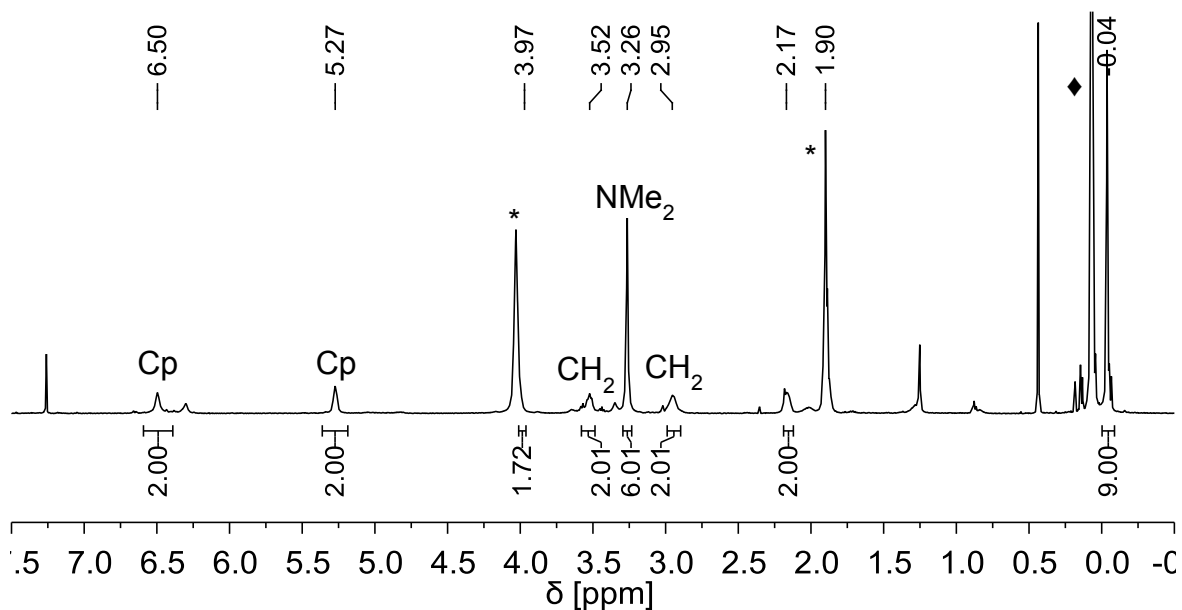


Abbildung 27. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500.13 MHz, 298 K, CDCl_3) der Verbindung **97**. *THF (unkoordiniert). \blacklozenge = Schliff fett.

Neben den Signalen des $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ -Liganden, die gegenüber unkoordiniertem $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ deutlich verschoben sind, finden sich bei einer $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebung von 2.17 ppm bzw. 3.97 ppm Signale, die auf einen koordinierten THF-Liganden deuten.

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der Verbindung **97** konnte sie nicht mit LIFDI Massenspektrometrie charakterisiert werden. Unter Verwendung der Elektronenstoßionisation (EI) bzw. chemischer Ionisation (CI) ist lediglich ein Signal des $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ -Liganden zu erkennen. Deshalb wurde der Komplex **97** in getrocknetem Ethanol aufgenommen und mittels ESI Massenspektrometrie (Elektrosprayionisation) untersucht um anhand gebildeter Folgeprodukte bzw. Fragmente Rückschlüsse auf seinen Aufbau ziehen zu können. Das so erhaltene ESI-Massenspektrum ist in Abbildung 28 dargestellt.

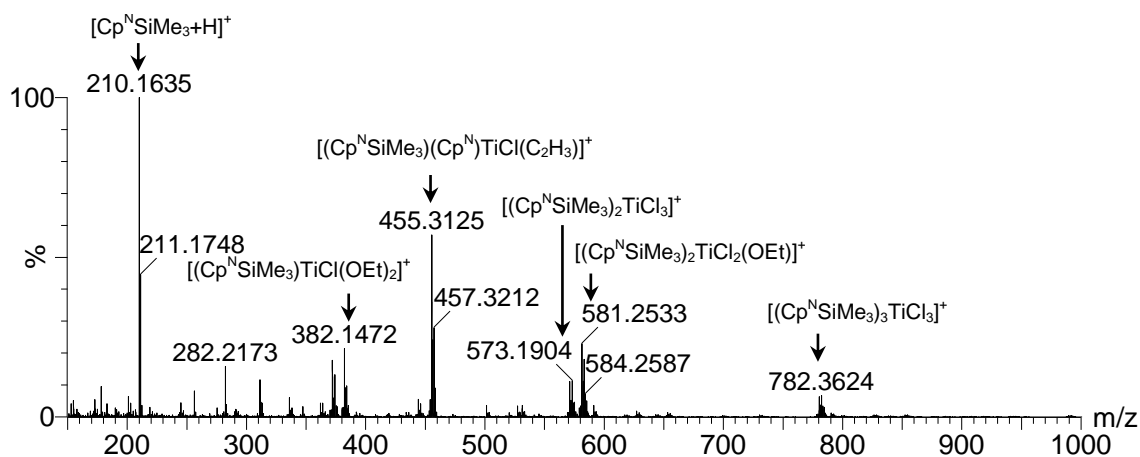


Abbildung 28. ESI-Massenspektrum (positive mode) der Verbindung **97** in getrocknetem Ethanol.

Das Basissignal des Spektrums bei $m/z = 210$ ist $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ in protonierter Form zuzuordnen ($[\mathbf{96a}+\text{H}]^+$). Das Vorhandensein einer intakten $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ Einheit zeigt eindeutig, dass es bei der Reaktion von **96a** mit **1a-THF** nicht zur Eliminierung von Chlorotrimethylsilan kommt. Eine Betrachtung der Signale mit dem Isotopenmuster des Titans belegt zudem die Möglichkeit der Koordination von $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) an das Metallzentrum. In Abbildung 29 (a, unten) ist das Signal bei $m/z = 780$ dargestellt.

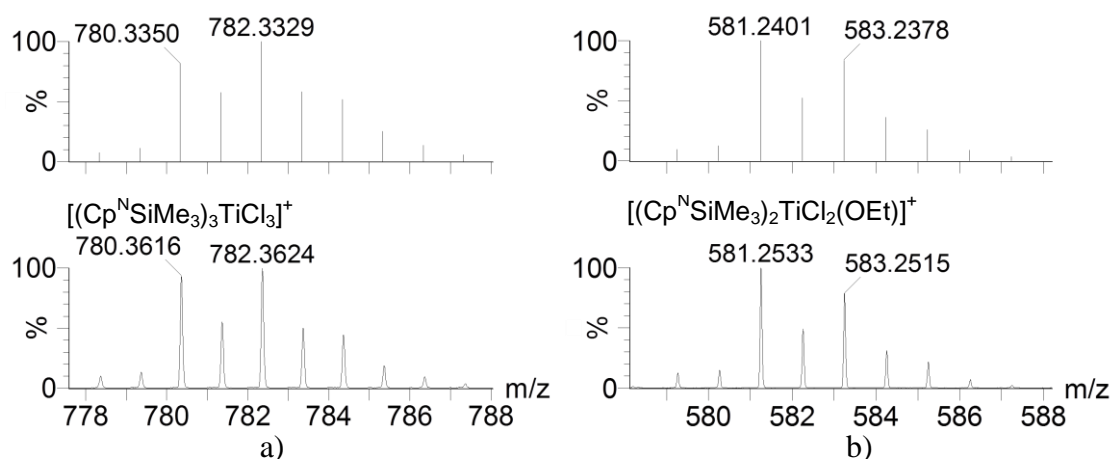


Abbildung 29. a) Unten: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (positive mode) von **97** in EtOH. Oben: Berechnetes Isotopenmuster für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_3\text{TiCl}_3]^+$. b) Unten: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (positive mode) von **97** in EtOH. Oben: Berechnetes Isotopenmuster für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_2(\text{OEt})]^+$.

Anhand des Isotopenmusters dieses Signals ist zu erkennen, dass das Fragment neben Titan auch drei Chloratome enthalten muss. Durch Hinzufügen von drei $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ -Liganden **96a** ergibt sich die Masse von 780. Das für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_3\text{TiCl}_3]^+$ ($[\text{C}_{36}\text{H}_{69}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Si}_3\text{Ti}]^+$) berechnete Isotopenmuster ist ebenfalls in Abbildung 29 (a, oben) dargestellt und befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemessenen (Abbildung 29 a, unten). Das Signal des ESI-Massenspektrums (positive mode) der in Ethanol aufgenommenen Verbindung **97** bei $m/z = 581$ (Abbildung 29 b, unten) weist ein Isotopenmuster auf, welches ein Titan- und zwei Chloratome in diesem Ion anzeigt. Im MS/MS-Modus wird ein neutraler $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ -Ligand **96a** abgespalten. Anhand der Masse von 581 ist festzustellen, dass dieses Ion noch einen weiteren $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ -Liganden sowie einen Ethanolat-Rest tragen muss. Das für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_2(\text{OEt})]^+$ ($[\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Ti}]^+$) berechnete Isotopenmuster (Abbildung 29 b, oben) befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem bei $m/z = 581$ detektiertem Signal.

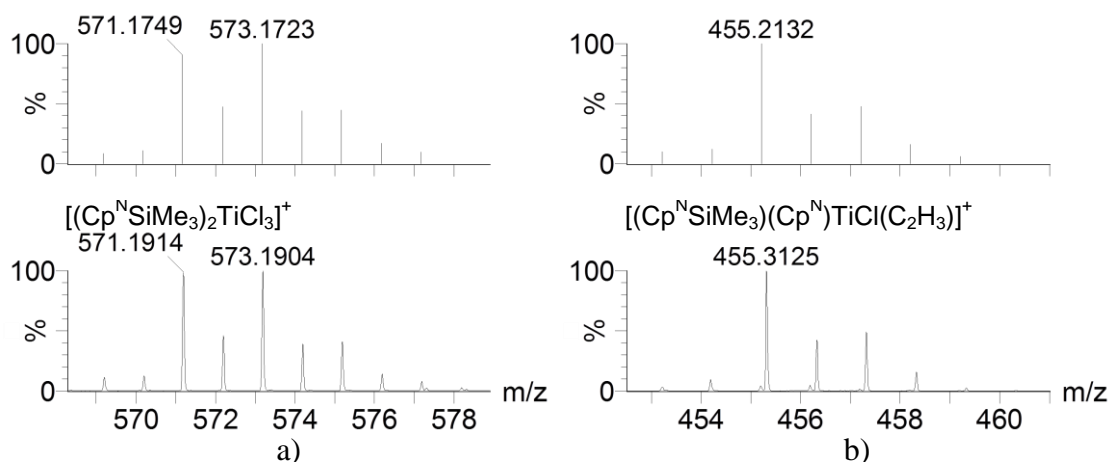


Abbildung 30. a) Unten: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (positive mode) von **97** in EtOH. Oben: Berechnetes Isotopenmuster für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_3]^+$. b) Unten: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (positive mode) von **97** in EtOH. Oben: Berechnetes Isotopenmuster für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)(\text{Cp}^{\text{N}})\text{TiCl}(\text{C}_2\text{H}_3)]^+$.

Das bei $m/z = 571$ detektierte Signal (Abbildung 30 a, unten) ist $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_3]^+$ (für $[\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}]^+$ berechnetes Isotopenmuster: Abbildung 30 a, oben) zuzuordnen. Neben den bisher beobachteten Umlagerungs- und Ligandenaustauschreaktionen, die durch das Lösen von **97** in trockenem Ethanol auftreten, kann zudem auch die Abspaltung von Chlorotrimethylsilan unter MS-Bedingungen beobachtet werden. Das Signal bei $m/z = 455$ (Abbildung 30 b, unten) fragmentiert im MS/MS-Modus zu einem protonierten $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ -Liganden. Aus dem Isotopenmuster wird deutlich, dass das Ion neben einem Titan- und Chloratom auch einen Cp^{N} -Liganden sowie eine Vinylgruppe tragen muss. Das für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)(\text{Cp}^{\text{N}})\text{TiCl}(\text{C}_2\text{H}_3)]^+$ berechnete Isotopenmuster (Abbildung 30 b, oben) befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Signal.

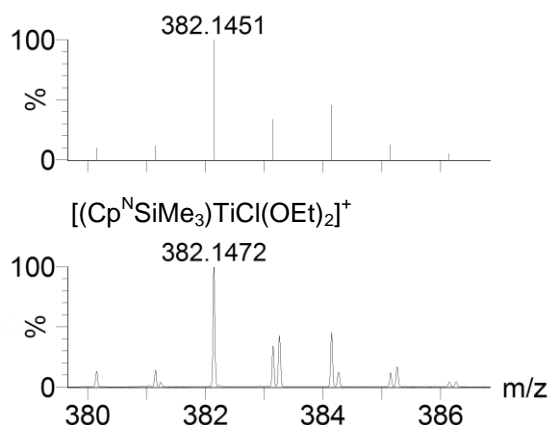
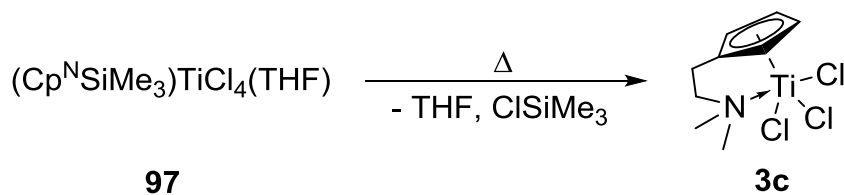


Abbildung 31. Unten: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (positive mode) von **97** in EtOH. Oben: Berechnetes Isotopenmuster für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)\text{TiCl}(\text{OEt})_2]^+$.

Auch das Ion mit $m/z = 382$ (Abbildung 31, unten) besitzt neben einem Titan- und Chloratom einen $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ -Liganden. Zusätzlich trägt es zwei Ethanolat-Reste. Das für $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)\text{TiCl}(\text{OEt})_2]^+$ berechnete Isotopenmuster (Abbildung 31 oben) befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Signal.

In der massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindung **97** mittels ESI (positive mode) konnten zwar ausschließlich Folgeprodukte und Fragmente detektiert werden, aber es konnte deutlich gezeigt werden, dass $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ **96a** in der Lage ist, an ein Titanzentrum mit geeigneter Lewis-Acidität zu koordinieren ohne Chlorotrimethylsilan zu eliminieren. Somit wurde die Verbindung **97** nicht direkt nachgewiesen, es finden sich jedoch zahlreiche Indizien für ihre Existenz.

Die Verbindung **97** weist einen Zersetzungspunkt von 120 °C auf. Hierbei verändert sich die Farbe von hellgelb zu einem dunklen Orange. Dieser Farbwechsel und die zu beobachtende Gasentwicklung könnten Hinweise darauf sein, dass sich **97** bei erhöhter Temperatur unter der Abspaltung von THF und Chlorotrimethylsilan in den Komplex **3c** überführen lässt.



Schema 82. Mögliche Reaktion von **97** zu dem Komplex **3c**.

Um die thermische Folgereaktion des Komplexes **97** näher zu charakterisieren, wurde dieser thermogravimetrisch analysiert. Im Temperaturbereich bis 1000 °C sind dabei vier mit einem Massenverlust einhergehende Stufen zu beobachten (Abbildung 32).

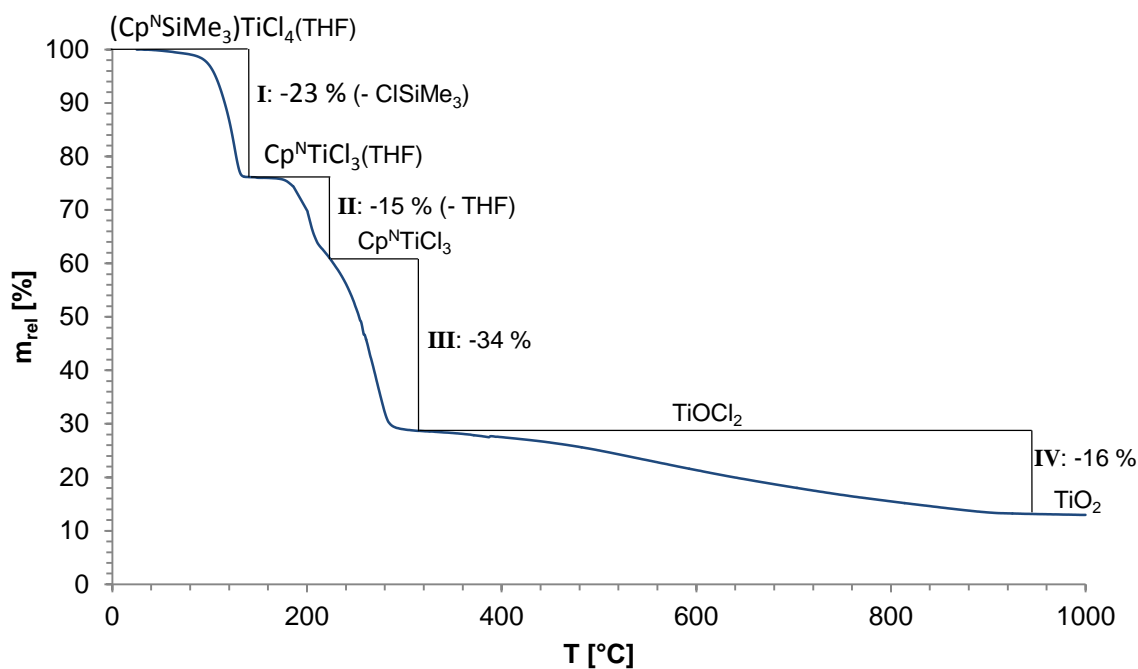
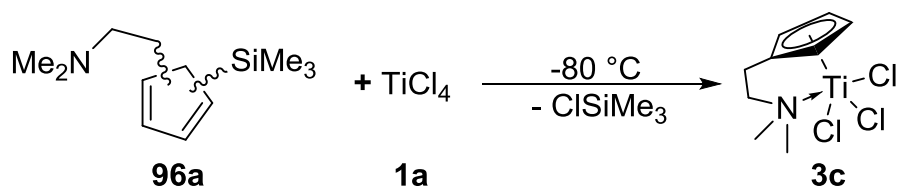


Abbildung 32. Thermogravimetrische Analyse des Komplexes **97**.

Im ersten Schritt bei einer Temperatur von 80 °C - 135 °C ist ein Massenverlust von 23 % ersichtlich. Diese Verringerung der Masse entspricht der Eliminierung von Chlorotrimethylsilan aus dem Komplex **97**. Die zweite Stufe (165 °C - 215 °C) weist einen Massenverlust von 15 % auf, was der Abspaltung von THF entspricht, sodass $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiCl}_3$ (**3c**) erzeugt wird. Oberhalb von 215 °C bis zu einer Temperatur von 310 °C erfolgt eine weitere thermische Abbaureaktion mit einer Massenabnahme von 34 % (Stufe **III**). Mit großer Wahrscheinlichkeit wird bei dieser Reaktion Titanylchlorid gebildet, welches bei weiterer Temperaturerhöhung zu Titandioxid reagiert. Anhand der ersten und zweiten Stufe des thermischen Abbaus der Verbindung **97** wird ersichtlich, dass die aus der Zersetzung des Komplexes **97** abgeleitete Folgereaktion wie in Schema 82 dargestellt eintritt.

Alle Versuche, **97** auf diese Weise im Synthesemaßstab thermisch umzulagern, ergaben jedoch nicht den Komplex **3c**, sondern eine dunkel rote Substanz mit einer sehr schlechten Löslichkeit sowohl in *n*-Hexan als auch in Benzol. Vermutlich werden beim Erhitzen von **97** Koordinationspolymere gebildet, wie sie auch bei der klassischen Synthese von **3c** aus Titan(IV)-chlorid **1a** und $\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3$ (**96a**) als Nebenprodukte anfallen.



Schema 83. Klassische Synthese des Titankomplexes **3c**.

Um auf diesem Weg dargestelltes $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiCl}_3$ (**3c**) von den gebildeten Nebenprodukten abzutrennen und in einer hohen Reinheit zu erhalten, ist es notwendig, das Rohprodukt mit Benzol über Sand zu extrahieren, was die Ausbeute drastisch reduziert (24 %). Die NMR spektroskopischen Daten des so erhaltenen Komplexes **3c** befinden sich in Übereinstimmung mit den zuvor berichteten NMR chemischen Verschiebungen der Signale.^[110a,d] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **3c** lassen sich aus einer heiß gesättigten Lösung in Benzol erhalten. Der Komplex **3c** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

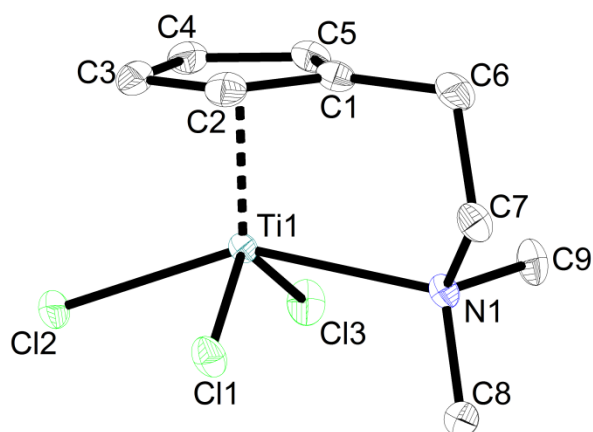
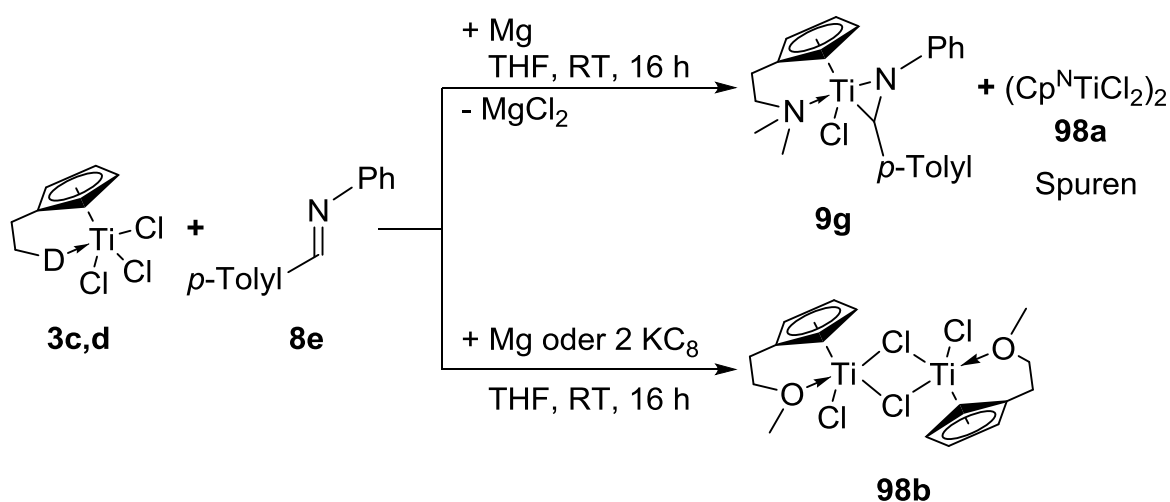


Abbildung 33. Molekülstruktur der Verbindung **3c** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.395(1), Ti1–Cl1 2.310(1), Ti1–Cl2 2.357(1), Ti1–Cl3 2.302(1); Cl2–Ti1–N1 150.57(2), Cl1–Ti1–Cl3 131.63(1), Ct–Ti1–N1 100.50, Ct–C1–C6 175.70.

Aus Abbildung 33 ist ersichtlich, dass das Titanzentrum von **3c** stark verzerrt pyramidal umgeben ist. Die intramolekulare *N*-Donorfunktion koordiniert im Festkörper analog zu dem Komplex **3e** und den methylierten Verbindungen $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiMeCl}_2$ (**3h**) sowie $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiMe}_2\text{Cl}$ (**3i**)^[110b,115] über eine dative Bindung (2.395(1) Å) an das Titanatom. Auch die weiteren Bindungslängen und -winkel weisen keine unerwarteten Besonderheiten auf.

3.2.3.2. Synthese von $Cp^X ClTi(\eta^2\text{-Imin})$ Komplexen ($Cp^X = Cp^N, Cp^O$)

Während sich aus dem Precursor **3c** und dem Imin **8e** mit Magnesium als Reduktionsmittel das Titanaaziridin **9g** als grüner Feststoff in Ausbeuten bis zu 68 % darstellen lässt,^[81a] kommt es beim Einsatz von $Cp^O TiCl_3$ (**3d**) in der reduktiven Komplexierung von Iminen nicht zur Ausbildung analoger Azatitanacyclen.



Schema 84. Versuche zur Synthese intramolekular Donor-stabilsierter Titanaaziridine.

Selbst die Verwendung von KC_8 als Reduktionsmittel oder der Einsatz überstöchiometrischer Mengen an Imin oder Reduktionsmittel führen nicht zu Titanaaziridinen. Es erfolgt selektiv die Ausbildung der dimeren Titan(III)-verbindung **98b**. Die hierzu analoge Verbindung **98a** tritt in der reduktiven Komplexierung lediglich in Spuren im Rohprodukt auf. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der dimeren Verbindungen **98a,b** können aus einer gesättigten Lösung in Toluol erhalten werden. Die Komplexe **98a,b** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit jeweils zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **98a,b** im Festkörper sind in Abbildung 34 dargestellt.

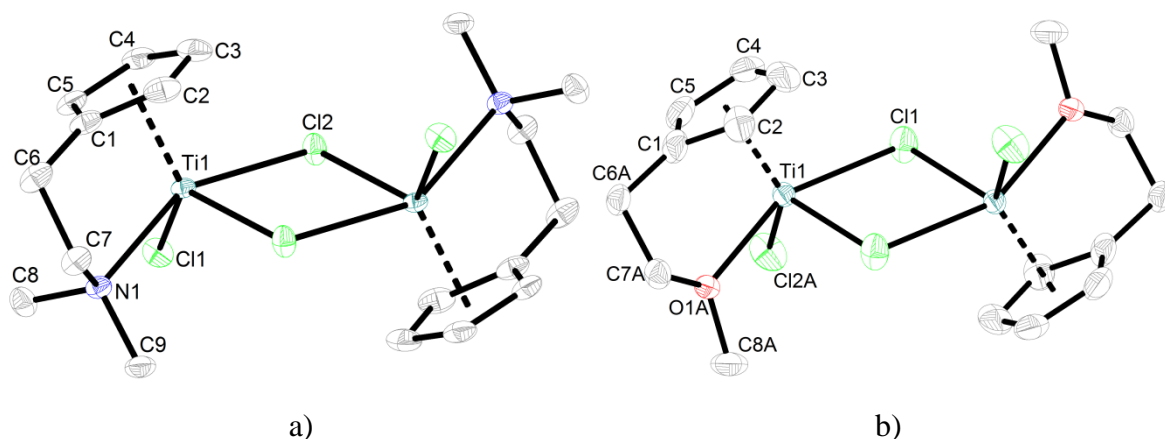
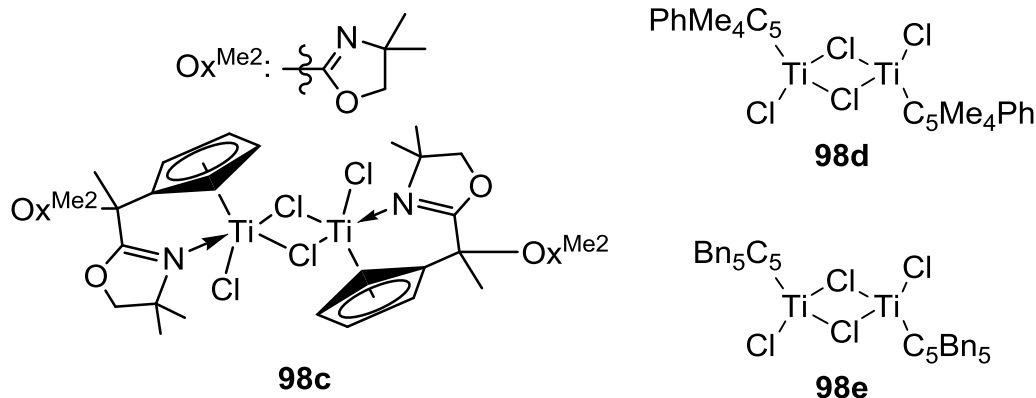


Abbildung 34. a) Molekülstruktur des Komplexes **98a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ti1' 3.864(1), Ti1–Cl1 2.355(1), Ti1–Cl2 2.565(1), Ti1–Cl2' 2.427(1), Ti1–N1 2.341(1), Cl2–Ti1–Cl2' 78.63(2), Ti1–Cl2–Ti1' 101.37(2). b) Molekülstruktur des Komplexes **98b** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome und Fehlordnung zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ti1' 3.770(1), Ti1–Cl1 2.542(1), Ti1–Cl1' 2.419(1), Ti1–Cl2A 2.353(2), Ti1–O1A 2.219(2), Cl1–Ti1–Cl1' 81.08(1), Ti1–Cl1–Ti1' 98.92(1).

Sowohl in Komplex **98a** als auch in der Verbindung **98b** koordiniert der intramolekulare Donor über eine dative Bindung an das Titanatom (Ti1–N1 2.341(1) Å bzw. Ti1–O1A 2.219(2) Å). Wie aus Abbildung 34 ersichtlich wird, sind in den Komplexen **98a,b** die Titan(III)-zentren über zwei Chloratome verbrückt. Dieses Strukturmotiv findet sich ebenfalls in dem über eine intramolekulare *N*-Donorfunktion verfügenden Komplex **98c** und den Verbindungen **98d,e** mit sterisch anspruchsvoll substituierten Cyclopentadienyl-liganden.^[116] Zum Vergleich sind charakteristische Bindungslängen und -winkel der Komplexe **98a,b** denen von **98c-e** in Tabelle 6 gegenübergestellt.

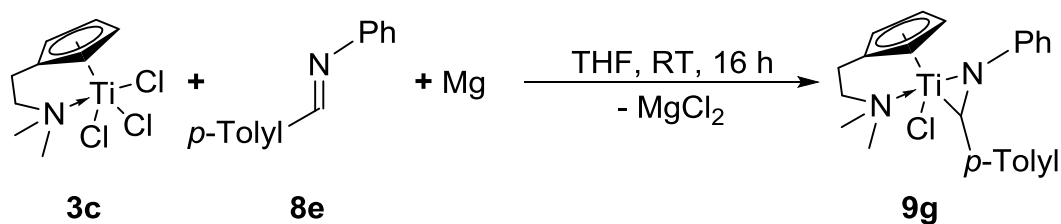
Tabelle 6. Vergleich charakteristischer Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe **98a,b** mit den bekannten Komplexen **98c-e**.^[116]

Verbindung	Ti–Ti'	Ti–Cl _{br}	Ti–Cl _{br} '	Cl _{br} –Ti–Cl _{br} '	Ti–Cl _{br} –Ti'
98a	3.864(1)	2.565(1)	2.427(1)	78.63(2)	101.37(2)
98b	3.770(1)	2.542(1)	2.419(1)	81.08(1)	98.92(1)
98c	3.844(2)	2.570(1)	2.435(1)	79.68(3)	101.32(4)
98d	3.335(1)	2.401(1)	2.396(1)	91.93(3)	88.07(3)
98e	3.374(2)	2.403(2)	2.401(1)	90.77(5)	89.23(5)



Sowohl in den Komplexen **98a,b** als auch in **98c** finden sich zwei deutlich verschiedene Abstände des Titanzentrums zu den beiden verbrückenden Chloratomen (ca. 2.56 Å bzw. ca. 2.42 Å).^[116a] Zudem liegen die Cl_{br}–Ti–Cl_{br}' und Ti–Cl_{br}–Ti' Winkel der Verbindungen **98a,b** und **98c** bei etwa 80 ° und 101 °,^[116a] sodass der zentrale viergliedrige Ring aus Titan und Chlor ein Parallelogramm ergibt. Im Gegensatz hierzu weisen die Komplexe **98d,e** einen nahezu perfekt quadratischen Vierring aus Titan und Chlor auf.^[116b] Zunächst scheint der sterische Anspruch der Substituenten der Cyclopentadienylliganden der Verbindungen **98d,e** die unterschiedliche Geometrie zu erklären. Eine deutlich größere Bedeutung für die verschiedenen Geometrien sollten jedoch die intramolekularen Donorfunktionen der Verbindungen **98a,b** und **98c** besitzen. Durch ihren *trans*-Einfluss wird die zum Donor *trans*-ständige Ti–Cl_{br} Bindung geschwächt, sodass diese verlängert wird. Durch die verzerrte verbrückende Einheit ist der Abstand der Titanatome in **98a,b** und **98c** mit etwa 3.83 Å deutlich länger als in den Komplexen **98d,e** (ca. 3.35 Å).^[116b] Da diese Abstände jedoch wesentlich über der Summe der Kovalenzradien (2.64 Å)^[117] liegen, weisen weder **98a,b** und **98c** noch **98d,e** eine Bindung zwischen den Titan(III)-zentren auf.

Trotz des in Spuren auftretenden Nebenprodukts **98a** kann das Titanaaziridin **9g** in guter Ausbeute im Multigramm-Maßstab durch die reduktive Komplexierung von **8e** synthetisiert werden.^[81a]



Schema 85. Darstellung des Titanaaziridins **9g**.

Das grüne Titanaaziridin **9g** verfügt über eine gute Löslichkeit in Ethern sowie Aromaten, ist allerdings nahezu unlöslich in *n*-Hexan. Das ¹H-NMR Spektrum des η^2 -Iminkomplexes **9g** ist in Abbildung 35 gezeigt.

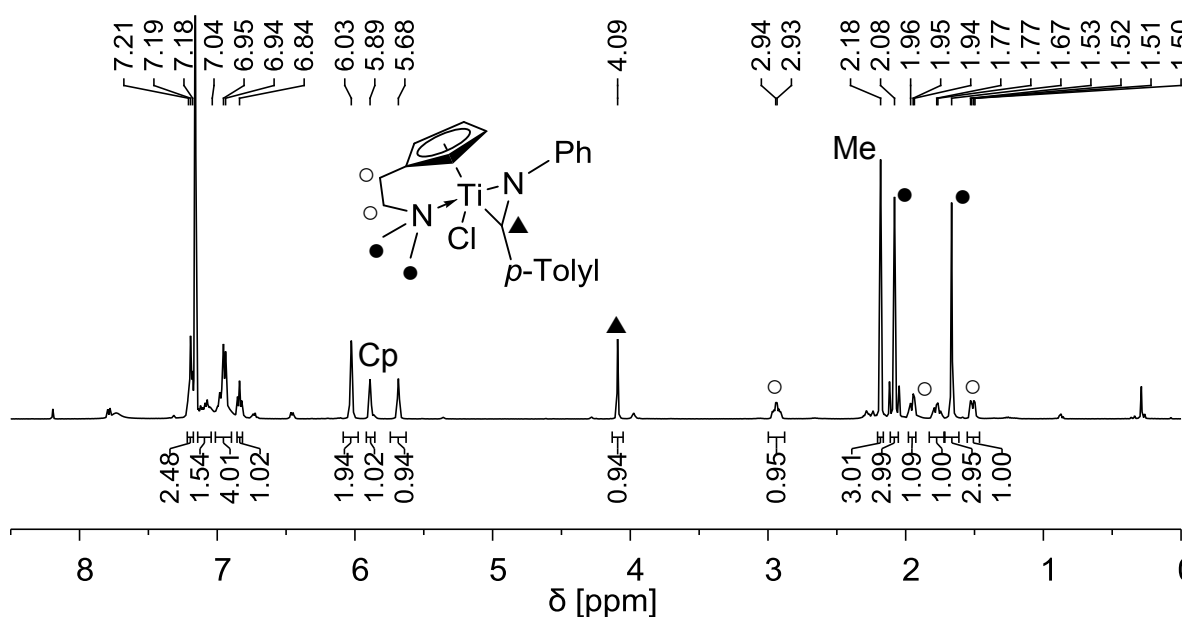


Abbildung 35. ¹H-NMR Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C₆D₆) des Titanaaziridins **9g**.

Bei einer ¹H-NMR chemischen Verschiebung von 4.09 ppm ist das Signal des Ringprotons der Verbindung **9g** erkennbar. Neben dem Chloridoliganden wirkt sich die intramolekulare *N*-Donorfunktion im Besonderen auf die ¹H-NMR chemische Verschiebung dieses Signals aus. Verglichen mit dem Phosphan-stabilisierten Komplex **27a** ($\delta = 2.87$ ppm) ist die Auswirkung des hemilabilen Donorliganden geringer.^[26d,29a] Die Hochfeldverschiebung des N-CH Signals des Titanaaziridins **9g** gegenüber dem unkoordinierten Imin **8e** von $\Delta\delta = 4.07$ ppm ist jedoch deutlich stärker ausgeprägt als bei den Titanocenziridinen **9a-e** ($\Delta\delta = 2.44 - 2.60$ ppm).^[29b,c,81a]

Auch das ^{13}C -NMR Signal des Ringkohlenstoffatoms der Verbindung **9g** bei einer chemischen Verschiebung von 90.5 ppm ist in Relation zu den entsprechenden Signalen der Bis(cyclopentadienyl)-komplexe **9a-e** ($\delta = 115.5 - 132.4$ ppm) bei höherem Feld zu beobachten.^[29b,c,81a] Die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung dieses Signals des Titanaaziridins **9g** befindet sich in einem Bereich in dem auch die entsprechenden Signale der Methylenanilinkomplexe **17a-c** ($\delta = 93.1 - 95.4$ ppm) auftreten.^[30a,b] Im Vergleich zu dem Phosphan-stabilisierten Komplex **27a** ($\delta = 52.5$ ppm) ist das Signal des Titanaaziridins **9g** bei tieferem Feld zu erkennen.^[26d,29a]

Neben den ^1H - und ^{13}C -NMR spektroskopischen Daten sind die ^{15}N -NMR Signale des Titanaaziridins **9g** von besonderem Interesse. Bei einer chemischen Verschiebung von 45.9 ppm ist das Signal der hemilabilen *N*-Donorfunktion zu beobachten. Mit dieser ^{15}N -NMR chemischen Verschiebung befindet sich das Signal in einem für tertiäre Amine typischen Bereich,^[118] ist jedoch gegenüber dem Signal des unkoordinierten Cp^{N} (**95a**) ($\delta = 25$ ppm) um 20.9 ppm zu tieferem Feld verschoben.^[119] Diese Tieffeldverschiebung stellt ein Indiz dafür dar, dass die *N,N*-Dimethylaminogruppe selbst in Lösung an das Titanzentrum koordiniert. Neben dem Signal der *N*-Donorfunktion ist in der ^{15}N -NMR spektroskopischen Untersuchung des Titanaaziridins **9g** bei einer chemischen Verschiebung von 266.5 ppm das Signal des Stickstoffatoms innerhalb des dreigliedrigen Ringsystems zu beobachten. Im Verhältnis zu dem unkoordinierten Imin **8e** ($\delta = 327.7$ ppm) ist das *N*-CH Signal des Komplexes **9g** um 61.2 ppm zu höherem Feld verschoben.^[29b,81a] Diese Hochfeldverschiebung ist deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Titanocenaziridinen **9a-e** ($\Delta\delta = 88.6 - 131.8$ ppm).^[29b,81a]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Titanaaziridins **9g** können aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan/Benzol (2.33:1) bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung **9g** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 36 ist die Molekülstruktur von **9g** dargestellt.

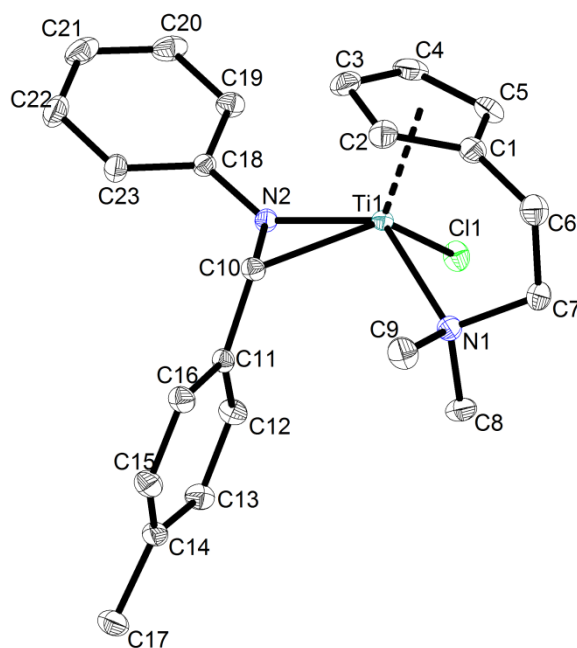


Abbildung 36. Molekülstruktur des Komplexes **9g** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N2 1.906(1), Ti1–N1 2.288(1), Ti1–C10 2.174(1), N2–C10 1.412(1), N2–Ti1–C10 39.82(2), N2–C10–Ti1 59.81(3), C10–N2–Ti1 80.38(4).

Wie in der Vorläuferverbindung $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiCl}_3$ (**3c**) ist das Titanzentrum des Komplexes **9g** stark verzerrt pyramidal umgeben. Hierbei koordiniert die *N*-Donorfunktion über eine dative Bindung (Ti1–N1 2.288(1) Å) an das Titan. Erwartungsgemäß ist die N2–C10 Bindung (1.412(1) Å) wie in den Titanocenaziridinen **9a-e**^[29b,c,81a] im Vergleich zu unkoordinierten Iminen (1.279 Å)^[87] durch die Rückbindung vom Titanzentrum in das π^* -Orbital der ehemaligen Doppelbindung verlängert. Wie die NMR spektroskopischen Daten bereits angedeutet haben, ist diese Aufweitung der N–C Bindung in dem Titanaaziridin **9g** stärker ausgeprägt als in dem Phosphan-stabilisierten Komplex **27a**, der eine N–C Bindungslänge von 1.382(2) Å aufweist.^[26d,29a,81a] Auch gegenüber dem Methylenanilinkomplex **17c** (N–C: 1.407(1) Å) und den Titanocenaziridinen **9a-e** (C–N: 1.393(3) Å - 1.407(1) Å) ist die Verlängerung der N–C Bindung des Komplexes **9g** stärker ausgeprägt.^[29b,c,30a,b,81a] Zusätzlich zu der verhältnismäßig langen N–C Bindung zeichnet sich das Titanaaziridin **9g** durch eine relativ kurze Ti1–N2 Bindung (1.906(1) Å) in Relation zu der Phosphan-stabilisierten Verbindung **27a** (1.992(2) Å),^[26d,29a] dem Methylenanilinkomplex **17c** (1.969(1) Å)^[30a,b] und den Titanocenaziridinen **9a-e** (1.986(1) Å - 2.010(2) Å) aus.^[29b,c,81a] Ebenso wie die Ti1–N2 Bindung ist auch die Ti1–C10 Bindung des Titanaaziridins **9g** (2.174(1) Å) kürzer als der entsprechende Ti–C Abstand des Phosphan-stabilisierten Komplexes **27a** (2.302(2) Å).^[26d,29a] Die Ti1–C10

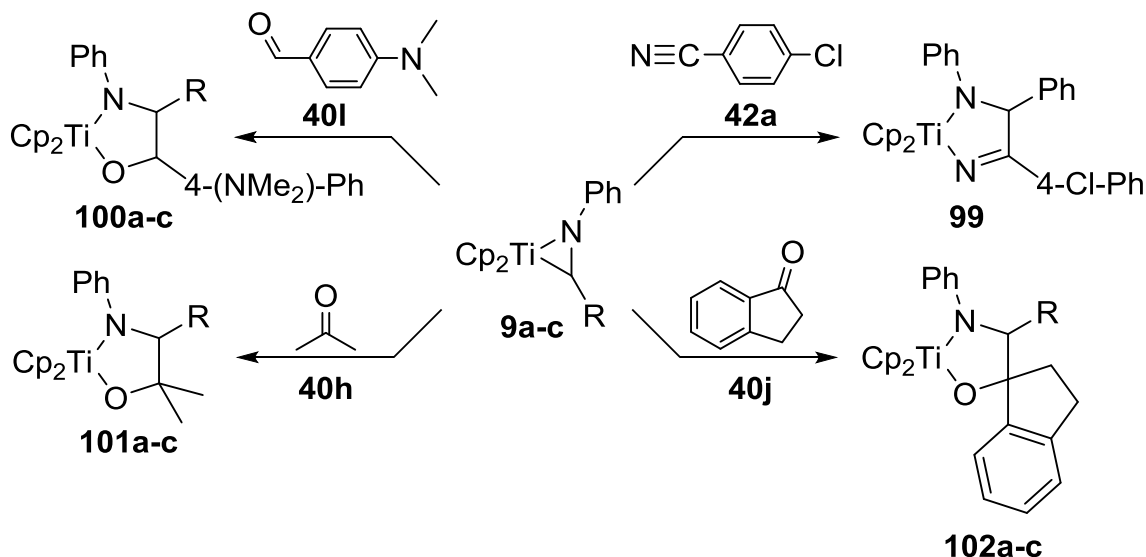
Bindungslänge von **9g** befindet sich in guter Übereinstimmung mit denen der Titanocenaziridine **9a-e** (2.161(2) Å - 2.213(1) Å), wobei lediglich **9a** eine kürzere Ti–C Bindung (2.161(2) Å) als **9g** aufweist.^[29b,c,81a] Während die Ti–N Bindung des *N*-Donorstabilisierten Titanaaziridins **9g** kürzer als die des Methylenanilinkomplexes **17c** ist, befindet sich der Ti–C Abstand der Verbindung **9g** im Gegensatz dazu oberhalb der Ti–C Bindungslänge von **17c** (2.132(1) Å).^[30a,b] Neben den Bindungslängen zeigen auch die Winkelsummen um N2 und C10 von 347 ° bzw. 306 ° in der Verbindung **9g** eine starke Rückbindung an, die zur sp³ Hybridisierung dieser beiden Atome führt. Folglich ist die Bindungssituation des Iminliganden in **9g**, wie in den Titanocenaziridinen **9a-e** und dem Methylenanilinkomplex **17c**,^[29b,c,30a,b,81a] vorzugsweise durch die Azatitanacyclopropan-Grenzstruktur zu beschreiben.

3.3. *Reaktivität von Titanaaziridinen*

Die Reaktivität von Titanaaziridinen zeichnet sich durch ein großes Spektrum an Folgereaktionen aus. Neben Austauschreaktionen des Iminliganden^[24,26d,29a,c] sind Titanaziridine in der Lage, Insertionsreaktionen in die Ti–C Bindung mit einer Vielzahl an Substraten mit reaktiven Mehrfachbindungen einzugehen.^[17a-d,23a,29b,30a-c,31,33,49] Vor diesem Hintergrund wurde die Reaktivität der neu entwickelten Titanaaziridine **9a-c** gegenüber Aldehyden, Ketonen, und Nitrilen untersucht. Weiterhin wurden die Reaktivitätsstudien solcher Bis(cyclopentadienyl)-systeme auf Alkine ausgeweitet, da solche Substrate bisher nicht mit dem Titanaaziridin **9e** umgesetzt wurden. Zudem sollte es durch die Vielzahl der synthetisierten Titanaaziridine möglich sein, Rückschlüsse auf Substituenteneinflüsse bei Folgereaktionen zu ziehen.

3.3.1. *Reaktivität von $Cp_2Ti(\eta^2\text{-Imin})$ Komplexen gegenüber Carbonylverbindungen und Nitrilen*

Analog zu den Komplexen **9e** und **17a-c**,^[29b,30a,b,31] gehen die Titanaaziridine **9a-c** Insertionsreaktionen mit Carbonylverbindungen und Nitrilen in die Ti–C Bindung ein.^[81a]



Schema 86. Überblick über die Insertionen von Carbonylverbindungen und Nitrilen in die Titanaaziridine **9a-c** (R = Ph, 4-F-Ph, 4-(NMe₂)-Ph).

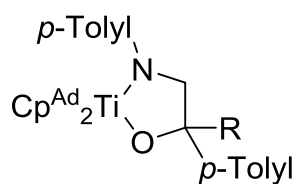
Insertionsreaktionen in das dreigliedrige Ringsystem der Titanaaziridine **9a-c** laufen, ebenso wie für die Verbindungen **9e** und **17a-c** berichtet, bereitwillig in *n*-Hexan bei Raumtemperatur ab.^[29b,30a,b,31] Bei einigen Umsetzungen empfiehlt es sich jedoch, Benzol als Lösungsmittel einzusetzen, um die Löslichkeit der Komponenten zu erhöhen und so die Ausbeute der Reaktion zu steigern. Die Ringerweiterungsreaktionen führen hoch regioselektiv durch die als Haftatom fungierenden Sauerstoff- und Stickstoffatome der Substrate zu den orangefabenen bis roten fünfgliedrigen Metallheterocyclen **99-102** (Schema 86). Diese Verbindungsklasse zeichnet sich im Allgemeinen durch eine schlechte Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus. Die Verbindungen **99-102** besitzen jedoch eine deutlich höhere Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Neben der hohen Regioselektivität der Insertionsreaktionen ist besonders bemerkenswert, dass die Reaktionen der Titanaaziridine **9a-c** mit 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd **40i** diastereoselektiv verlaufen, was aus der NMR spektroskopischen Untersuchung der Komplexe **100a-c** hervorgeht. So ist beispielsweise im ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **100a** lediglich der einzelne Signalsatz eines Diastereomers ersichtlich (vgl. Abbildung 37).

Tabelle 7. Vergleich der NMR spektroskopischen Daten der Insertionsprodukte **99-102** mit den bekannten Verbindungen **41bb,be, 43aa, 44a,b,d** und **103**.^[29b,30a,b,31,59,120]

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (N-CH)	$\delta^{13}\text{C}$ (N-CH)	$\delta^{15}\text{N}$ (N-CH)
100a	5.66 ($^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz)	93.0	174.4 (43.1 NMe ₂)
100b	5.94 ($^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz)	93.7	172.2 (42.5 NMe ₂)
100c	5.65 ($^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz)	92.8	179.5 (41.7, 42.6 NMe ₂)
101a	5.44	91.1	172.0
101b	5.32	90.1	170.4
101c	5.44	91.0	177.9 (43.1 NMe ₂)
102a	5.89	92.0	172.2
102b	5.75	90.9	169.7
102c	5.87	91.9	178.5 (51.0 NMe ₂)
99	6.40	92.6	162.6 (92.7 N=C)
44a	5.50	92.3	175.7
44b	5.44	90.9	173.2 (Toluol- <i>D</i> ₈)
44d	5.87	91.7	173.4
41bb	4.23	75.7	171.5
41be	4.86	71.3	178.5
43aa	5.03	74.6	144.2 (161.1 N=C)
103	5.81	90.6	–

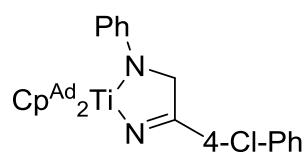
Ad = Adamantyl



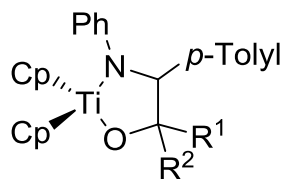
41bb: R = H

be: R = *p*-Tolyl

Ad = Adamantyl



43aa

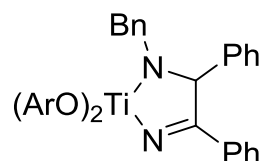


44a: R¹ = Ph, R² = H

b: R¹, R² = Me

d: R¹CR² = 1-Indan

Ar = 2,6-Diphenylphenyl



103

Die wichtigsten NMR spektroskopischen Daten der Insertionsprodukte **99-102** sind in Tabelle 7 zusammengefasst und den Daten der literaturbekannten Verbindungen **41bb,be**, **43aa**, **44a,b,d** und **103** gegenübergestellt.^[29b,30a,b,31]

In Analogie zu den Titanaaziridinen **9a-e** und den bekannten Komplexen **41bb,be**, **43aa**, **44a,b,d** sind in den ¹H-NMR Spektren der fünfgliedrigen Insertionsprodukte **99-102** jeweils zwei Signale der Cyclopentadienylliganden zu beobachten.^[29b,c,30a,b,31] Exemplarisch für diese Verbindungsklasse ist in Abbildung 37 das ¹H-NMR Spektrum des Titanaaoazolidines **100a** dargestellt.

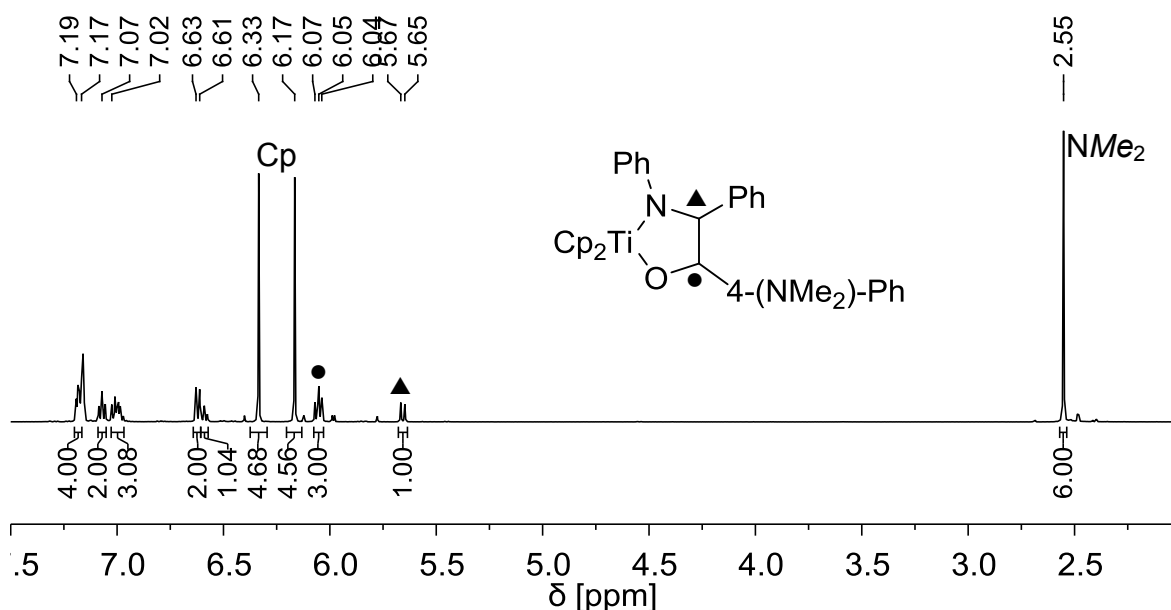


Abbildung 37. ¹H-NMR Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C₆D₆) des Titankomplexes **100a**.

Die Verschiebungsdifferenz der beiden Cp-Signale der Verbindung **100a** bei 6.17 ppm bzw. 6.33 ppm liegt mit 0.16 ppm deutlich über der für das entsprechende Titanaaziridin **9a** beobachteten von 0.03 ppm. Dieses Verhalten lässt sich wie bei den bekannten Insertionsprodukten **44a-d** des Titanaaziridins **9e** auf die deutlich unterschiedliche chemische Umgebung oberhalb und unterhalb des Titanaoxazolidinrings zurückführen.^[29b,31] Die Signale der Cyclopentadienylliganden der weiteren fünfgliedrigen Insertionsprodukte **99-102** zeigen ein analoges Verhalten und sehr ähnliche chemische Verschiebungen.

Von besonderem Interesse sind die chemischen Verschiebungen der Signale des zentralen Titanacyclus der Komplexe **99-102**. Die Signale der N-CH Einheit der Insertionsprodukte **99-102** finden sich in ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchungen in einem relativ scharfen Bereich von 5.32 ppm bis 6.40 ppm und befinden sich somit in guter Überein-

stimmung mit den chemischen Verschiebungen der Signale bekannter analoger Verbindungen.^[29b,30a-c,31] Durch die formale Einführung eines Substituenten in α -Position zum Stickstoffatom, verglichen mit den Komplexen **41bb**, **41be** und **43aa** ($\delta(\text{N-CH}) = 4.23 \text{ ppm} - 5.03 \text{ ppm}$),^[30a,b] wird dieser Bereich zu tieferem Feld verschoben.

Während diese Signale von **100a,b** (5.66 ppm bzw. 5.94 ppm) im Vergleich zu den Titanaaziridinen **9a,b** (5.61 ppm bzw. 5.47 ppm) zu tieferem Feld verschoben sind, zeigt sich für das Titanaoxazolidin **100c** (5.65 ppm) eine Hochfeldverschiebung des Signals im Vergleich zu Verbindung **9c** (5.70 ppm). Die Signale der N-CH Einheit der Titanaoxazolidine **100a-c** weisen eine charakteristische $^3J_{\text{H,H}}$ Kopplung zu dem benachbarten Ringproton von 9.5 Hz - 9.6 Hz auf, was eine *anti*-Anordnung der beiden Ringprotonen anzeigt. Folglich befinden sich die aromatischen Substituenten in einer *gauche*-Konformation.

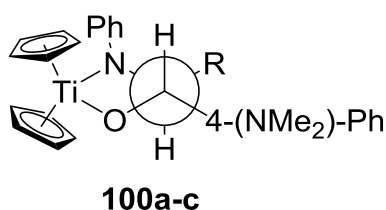


Abbildung 38. Anordnung der Substituenten in den Titankomplexen **100a-c** (R = Ph, 4-F-Ph, 4-(NMe₂)-Ph).

Diese Anordnung der Substituenten zueinander ist durch ihren sterischen Anspruch begründet. Da sich sowohl in dem bekannten Komplex **44a** als auch in den Titanaoxazolidinen **100a-c** eine solche Anordnung der Substituenten findet,^[29b,31] kann davon ausgegangen werden, dass deren sterische Repulsion ursächlich für die hohe Diastereoselektivität der Reaktion ist.

Die Insertion von Ketonen in die Ti-C Bindung der Titanaaziridine **9a-c** führt ebenso wie die Insertion von Aldehyden zu Titanaoxazolidinen. Die hierbei aus der Insertion von Aceton **40h** erhaltenen Produkte **101a-c** verfügen im Gegensatz zu den Komplexen **100a-c** und **102a-c** jedoch nur über ein Stereozentrum im zentralen Titanacyclus. Ähnlich wie die Insertion von 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd **40l** verlaufen auch die Reaktionen der Titanaaziridine **9a-c** mit 1-Indanon **40j** diastereoselektiv aufgrund der sterischen Abstoßung der anspruchsvollen Reste sowohl am Aziridinkohlenstoffatom der Komplexe **9a-c** als auch am Carbonylkohlenstoffatom des 1-Indanons **40j**.

Während die Insertion von Aceton **40h** in die Titanaaziridine **9a-c** (5.61 ppm, 5.47 ppm, 5.70 ppm) zu einer Hochfeldverschiebung des ¹H-NMR Signals der zentralen N-CH

Einheit bei den Titanaoxazolidinen **101a-c** (5.44 ppm, 5.32 ppm, 5.44 ppm) führt, kommt es durch die Reaktion der Titanaaziridine **9a-c** mit 1-Indanon **40j** bei den Komplexen **102a-c** (5.89 ppm, 5.75 ppm, 5.87 ppm) zu einer Verschiebung der Signale ins tiefe Feld. Dieser Trend der Verschiebung der $^1\text{H-NMR}$ Signale der Titanaoxazolidine **101** und **102** ist in guter Übereinstimmung mit den bekannten Reaktivitätsstudien des Komplexes **9e**.^[29b,31] Folglich scheinen Substituenteneinflüsse auf die Insertion von Ketonen in die Ti-C Bindung von Titanaaziridinen gering zu sein, wohingegen die chemische Verschiebung des $^1\text{H-NMR}$ Signals der N-CH Einheit von Titanaoxazolidien, resultierend aus der Insertion von Aldehyden, deutlich stärker beeinflusst wird.

Während in den Titanaoxazolidinen **102a-c** eine Tieffeldverschiebung von maximal 0.28 ppm des $^1\text{H-NMR}$ Signals der N-CH Gruppe im Vergleich zu den Titanaaziridinen **9a-c** beobachtet wird, kommt es bei der Insertion von *p*-Chlorbenzonnitril **42a** in das Titanaaziridin **9a** zu einer deutlich größeren Verschiebung zu tiefem Feld (0.79 ppm) des entsprechenden Signals in dem Diazatitanacyclopenten **99** (6.40 ppm). Diese Verschiebung des Signals im Vergleich zu dem Titanaaziridin **9a** befindet sich in guter Übereinstimmung mit den von Lauterbach für Nitrilinsertionen in Titanaaziridine beschriebenen, die eine Tieffeldverschiebung von ca. 1 ppm erwarten lassen.^[30a,b] Außerdem findet sich das Signal bei etwas tieferem Feld als das entsprechende Signal bei 5.81 ppm des Komplexes **103**,^[59,120] was durch das veränderte Ligandensystem des Titanzentrums sowie das Substitutionsmuster des Metallacyclus zu begründen ist.

Neben der chemischen Verschiebung der $^1\text{H-NMR}$ Signale ist auch die Verschiebung der $^{13}\text{C-NMR}$ Signale der fünfgliedrigen Insertionsprodukte **99-102** an der Stelle des ehemaligen Aziridin-Kohlenstoffatoms von besonderem Interesse. Da durch die Insertionsreaktionen der partielle Doppelbindungscharakter, wie er in den Titanaaziridinen **9a-c** vorliegt, vollständig aufgehoben wird, sind die $^{13}\text{C-NMR}$ Signale der N-CH Einheit der Insertionsprodukte **99-102** gegenüber den Titanaaziridinen **9a-c** deutlich stärker zu hohem Feld verschoben, als die entsprechen Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum. Bei allen Insertionsprodukten **99-102** ist dieses Signal in einem relativ scharfen Bereich von 90 ppm - 94 ppm zu beobachten. Diese Verschiebung erfolgt nicht zu so hohem Feld wie bei den Komplexen **41bb**, **41be** und **43aa** ($\delta(\text{N-CH}) = 71 \text{ ppm} - 76 \text{ ppm}$),^[30a,b] was aus dem Substitutionsmuster dieses Kohlenstoffatoms abzuleiten ist. Vergleicht man die chemische Verschiebung des Signals des Komplexes **99** von 92.6 ppm mit der des bekannten

Diazatitanacyclopentens **103** von 90.6 ppm stellt man eine sehr gute Übereinstimmung fest.^[59,120]

Im Gegensatz zu der ¹H-NMR chemischen Verschiebung des Signals der N-CH Einheit der Komplexe **99-102** zeigt die chemische Verschiebung der entsprechenden Signale im ¹³C-NMR Spektrum eine wesentlich geringere Sensitivität für elektronische Effekte ausgehend vom aromatischen Substituenten am ehemaligen Iminkohlenstoffatom.

Durch die Insertion von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen in die Titanaaziridine **9a-c** erfährt das ¹⁵N-NMR Signal des zentralen Metallacyclus eine Hochfeldverschiebung. Während die Signale der Titanaaziridine **9a-c** bei einer chemischen Verschiebung von etwa 225 ppm zu beobachten sind, erzeugen die fünfgliedrigen Insertionsprodukte **99-102** ¹⁵N-NMR Signale in einem Bereich von 162.6 ppm bis 179.5 ppm.^[81a] In Übereinstimmung mit den literaturbekannten Komplexen **41bb**, **41be** und **43aa** ($\delta(N-CH) = 144.2 \text{ ppm} - 178.5 \text{ ppm}$) ist die geringste Hochfeldverschiebung für die Insertionsprodukte von Aldehyden **100a-c** (172.2 ppm - 179.5 ppm) zu beobachten.^[29b,30a,b,31] Die ¹⁵N-NMR Signale der Titanaoxazolidine **101** und **102** befinden sich im Vergleich hierzu bei höherem Feld (169.7 ppm - 178.5 ppm). In der Reihe der Insertionsprodukte von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen weist das Signal des Diazatitanacyclopentens **99** mit einer chemischen Verschiebung von 162.6 ppm die größte Hochfeldverschiebung gegenüber dem dazugehörigen Titanaaziridin **9a** ($\delta = 226.4 \text{ ppm}$) auf. Betrachtet man die chemische Verschiebung der ¹⁵N-NMR Signale der Verbindungen **100-102**, sowie der literaturbekannten Komplexe **44a,b,d** in Bezug auf eine Abhängigkeit von der *para*-Substitution des aromatischen Rests des ehemaligen Aziridinkohlenstoffatoms, so ist auch hier ein Trend ersichtlich.^[29b,31] Die kleinsten chemischen Verschiebungen werden für die Derivate **100b**, **101b** und **102b** mit elektronenziehender *para*-Fluor Substitution beobachtet. Diese Werte steigen dann über die unsubstituierten Komplexe **100a**, **101a** und **102a** und die *para*-Methylverbindungen **44a,b,d** mit einem +I-Effekt bis hin zu den Titanaoxazolidinen **100c**, **101c** und **102c** mit einer elektronenschiebenden (+M-Effekt) *N,N*-Dimethylaminofunktion an dieser Stelle an. Der Substituenteneffekt auf die ¹⁵N-NMR chemische Verschiebung der Signale der fünfgliedrigen Titanacyclen **100-102** und **44a,b,d** zeigt dieselbe Reihenfolge der chemischen Verschiebungen, wie sie bereits bei den Titanaaziridinen **9a-c,e** in ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchungen beobachtet wurde. Es zeigt sich folglich ein geringfügiger elektronischer Effekt ausgehend von der *para*-Substitution des aromatischen

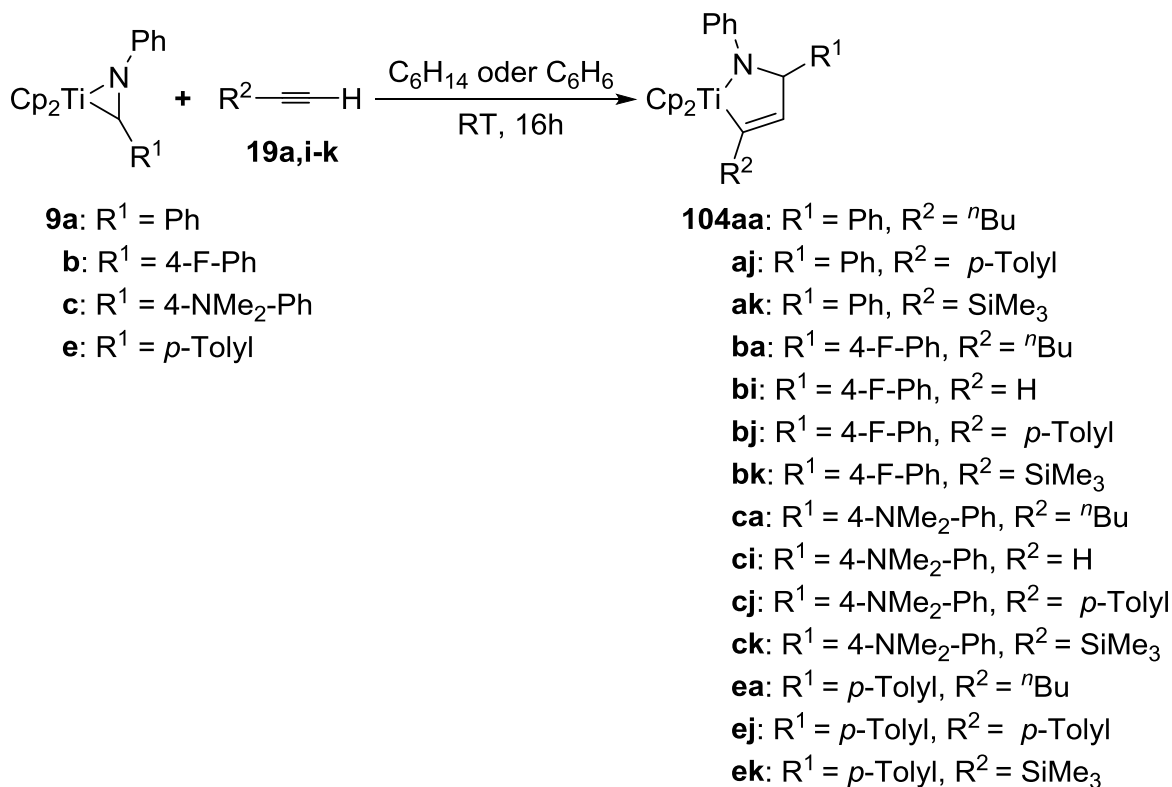
Rests. Dieser Einfluss wirkt sich weniger auf die generelle Reaktivität der Titanaaziridine aus, sondern lediglich auf die spektroskopischen Eigenschaften der Insertionsprodukte **99-102**.

Neben der NMR spektroskopischen Untersuchung der Komplexe **99-102** wurden die Verbindungen **99-102** auch massenspektrometrisch charakterisiert. In allen Fällen konnte entweder mittels chemischer Ionisation (*iso*-Butan) oder LIFDI das Molekülionensignal der Verbindungen beobachtet werden. Diese Signale zeigen die für die entsprechenden Verbindungen zu erwartenden Isotopenmuster. Während in Untersuchungen mittels chemischer Ionisation stets die Fragmentierung des Molekülionensignals beobachtet werden kann, zeichnen sich die LIFDI-Spektren durch das alleinige Auftreten des Mutterionensignals aus.

3.3.2. *Reaktivität von Cp₂Ti(η^2 -Imin) Komplexen gegenüber Alkinen*

Neben Carbonylverbindungen und Nitrilen wurden ebenfalls Alkine mit den Titanaaziridinen **9a-c,e** umgesetzt. Nach bisherigen Erkenntnissen sollte eine Insertion der C–C Dreifachbindung in die Ti–C Bindung der Titanaaziridine **9a-c,e** möglich sein.^[17a,b,28b,30a,b,49,59,121] Im Gegensatz zu den literaturbekannten Methylenanilinkomplexen **17b,c** zeigen die Titanaaziridine **9a-c,e** eine äußerst verhaltene Reaktivität gegenüber internen Alkinen.^[30a,b] Bei allen Versuchen, die Komplexe **9a-c,e** mit internen Alkinen umzusetzen, wurde keine Reaktion beobachtet und das entsprechende Titanaaziridin konnte zurück erhalten werden.

Befindet sich die C–C Dreifachbindung endständig am Substrat, so wird eine schnelle Reaktion mit den Titanaaziridinen **9a-c,e** beobachtet. Sowohl in Benzol als auch in *n*-Hexan vorgelegte Titanaaziridine bilden sofort nach Zugabe eines terminalen Alkins rote bis orangefarbene Insertionsprodukte. Zur Vervollständigung der Reaktion werden die Reaktionsgemische trotzdem über 16 h bei Raumtemperatur gerührt.



Schema 87. Insertionsreaktionen der Alkine **19a,i-k** in die Ti–C Bindung der Titanocenaziridine **9a-c,e**.

Auf diese Weise konnten die Azatitanacyclopentene **104** zum Teil in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.^[81a] Ähnlich den Insertionsreaktionen von Carbonylverbindungen und Nitrilen verlaufen auch die Umsetzungen der Titanaaziridine **9a-c,e** mit den Alkinen **19a,i-k** regioselektiv. Wie bereits aus den ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchungen der fünfgliedrigen Titanacyclen **104** deutlich wird, orientiert sich der Substituent des entsprechenden Alkins stets zum Titanzentrum und die Methingruppe bindet an das Aziridinkohlenstoffatom.

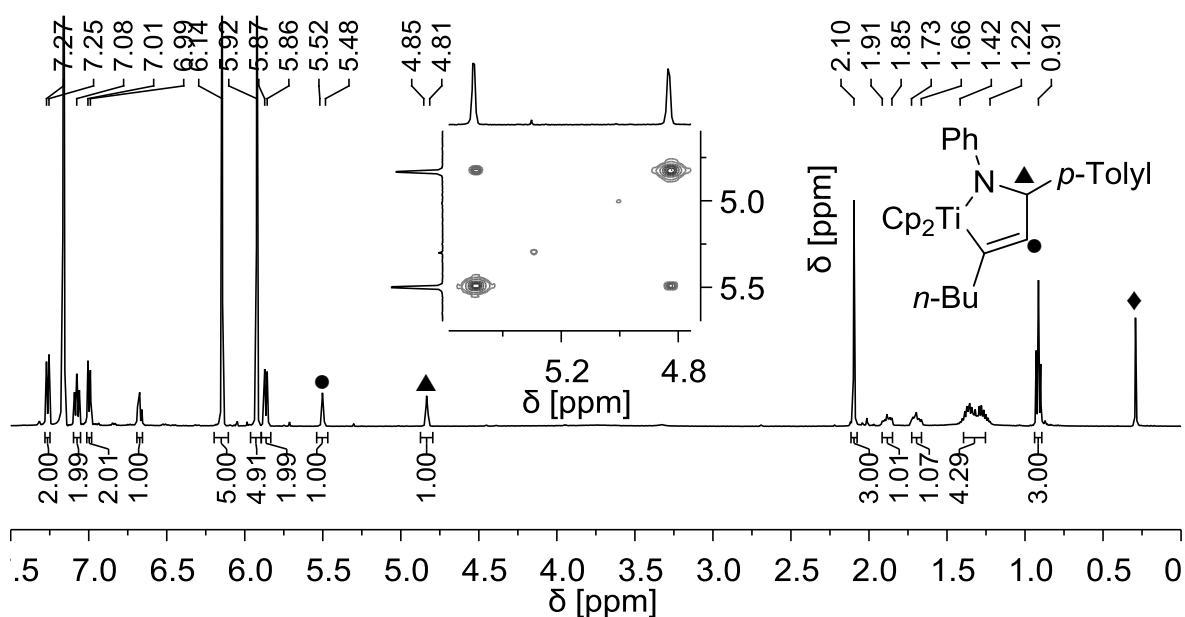


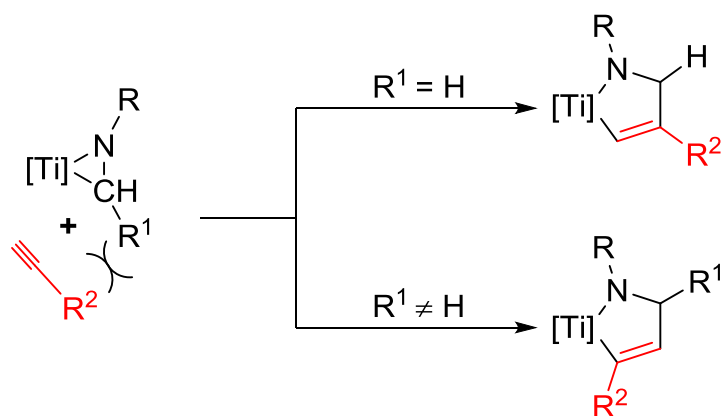
Abbildung 39. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) der Verbindung **104ea**. Insert: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ Spektrum des Komplexes **104ea**. \blacklozenge = Schliff fett.

Beispielhaft für diese Verbindungsklasse ist in Abbildung 39 das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Komplexes **104ea** dargestellt. Neben den Signalen des Backbones und der Cyclopentadienylliganden des Azatitanacyclopentens **104ea** sind im Bereich von 4.81 ppm - 5.52 ppm die zwei Signale der beiden Ringprotonen zu erkennen. Bereits durch ein $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ NMR Experiment (Abbildung 39 Insert) wird die vicinale Kopplung dieser beiden Kerne deutlich, was einen ersten Hinweis auf die Orientierung der Substituenten gibt.

Die im Vergleich zu den Erkenntnissen von Lauterbach inverse Regioselektivität erklärt sich durch den Substituenten am Aziridinkohlenstoffatom der Verbindungen **9a-c,e**.^[30a,b] Während die Methylenanilinkomplexe **17b,c** an dieser Position lediglich Wasserstoffatome tragen, verfügen die Titanaaziridine **9a-c,e** über einen aromatischen Substituenten. Aufgrund der sterischen Abstoßung dieser aromatischen Gruppen und der Reste der Alkine **19a,j,k** orientieren sich diese während der Insertion mit der sterisch weniger anspruchsvollen Methingruppe zum Aziridinkohlenstoffatom der Komplexe **9a-c,e**.

Dass die Substituenten am Aziridinkohlenstoffatom die Orientierung der Insertion von Alkinen in Titanaaziridine dirigieren, zeigt sich zudem an den Ergebnissen von Sato et al.,^[17a,b,d] sowie an den Resultaten von Liu.^[49] Auch bei solchen alkoxy-substituierten Komplexen erfolgt die Insertion des Alkins in die Ti-C Bindung aufgrund des sterischen Anspruchs am Aziridinkohlenstoffatom in der gleichen Richtung wie bei den Titanocenaziridinen **9a-c,e**.^[17a,b,d,49] Allerdings isolierten die Arbeitsgruppen um Sato und

Liu die gebildeten Titanacyclen nicht, sondern schlossen aufgrund der organischen Produkte aus der wässrigen Aufarbeitung dieser auf deren Existenz.^[17a,b,d,49] Dieses allgemeine Reaktionsmuster von Titanaaziridinen gegenüber von Alkinen ist in Schema 88 zusammengefasst.



Schema 88. Einfluss des Substituenten am Aziridinkohlenstoffatom auf das Reaktionsverhalten von Titanaaziridinen gegenüber Alkinen.^[17a,b,d,30a,b,49,81a]

Während der generelle Reaktionsverlauf der Insertionen der Alkine **19a,i-k** in die Titanocenaziridine **9a-c,e** keine Abhängigkeit von der Natur der Gruppen R^1 und R^2 zeigt, solange $R^1 \neq H$ ist, weisen die NMR spektroskopischen Daten der Insertionsprodukte **104** (Tabelle 8) geringfügige Substituenteneinflüsse auf.

Betrachtet man zunächst die $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebung des N-CH Signals der Azatitanacyclopentene **104** in Bezug auf R^1 , so ist zu beobachten, dass die entsprechenden Signale der phenyl- und *para*-tolylsubstituierten Komplexe **104aa,aj,ak** und **104ea,ej,ek** bei gleicher Alkin Komponente, also gleichem Rest R^2 , dieselbe chemische Verschiebung aufweisen. Im Vergleich zu diesen Verbindungen sind die Signale der Komplexe mit elektronenziehendem *para*-Fluorsubstituenten am aromatischen System **104ba,bj,bk** um ca. 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben. Die elektronenschiebende *N,N*-Dimethylamino-funktion der Azatitanacyclopentene **104ca,cj,ck** wirkt sich in einer sehr geringen Tieffeldverschiebung des $^1\text{H-NMR}$ Signals der N-CH Gruppe um ca. 0.02 ppm gegenüber den Komplexen **104aa,aj,ak** und **104ea,ej,ek** aus. Auch bei den Insertionsprodukten von Acetylen **19i** in die Titanaaziridine **9b,c** ist zu beobachten, dass das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ Signal des *para-N,N*-dimethylaminosubstituierten Komplexes **104ci** bei tieferem Feld zu beobachten ist als das Signal der Verbindung **104bi** mit elektronenziehendem *para*-Fluorsubstituenten.

Neben der Abhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebung des N-CH Signals von dem Substituenten R^1 ist auch ein Einfluss des Substituenten R^2 auf die chemische Verschiebung dieses Signals bei den Komplexen **104** ersichtlich. Die N-CH Signale der Azatitanacyclopentene **104ak,bk,ck,ek** mit Trimethylsilylgruppe in α -Position zum Titanzentrum sind verglichen mit denen der *n*-butylsubstituierten Komplexe **104aa,ba,ca,ea** um ca. 0.1 ppm bei höherem Feld zu beobachten. Gegenüber den Insertionsprodukten von 1-Hexin **104aa,ba,ca,ea** sind die Signale der Komplexe **104aj,bj,cj,ej** mit aromatischen *para*-Tolyl-Rest in α -Stellung zum Titanzentrum um weitere 0.1 ppm ins Tieffeld verschoben. Mit einer chemischen Verschiebung des N-CH Signals von 4.87 ppm bzw. 5.00 ppm weisen die unsubstituierten Azatitanacyclopentene **104bi,ci** in der $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Untersuchung nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen auf wie die Signale der entsprechenden *para*-tolylsubstituierten Komplexe **104bj,cj** (4.83 ppm bzw. 4.95 ppm).

Im Vergleich zu den von Rothwell synthetisierten Azatitanacyclopentenen **105a,b** weisen die $^1\text{H-NMR}$ Signale der N-CH Gruppe der Komplexe **104** eine um 0.16 ppm - 0.50 ppm höhere chemische Verschiebung auf.^[59] Dieser Unterschied begründet sich in den Aryloxyl-Liganden der Komplexe **105a,b**, während die Benzylsubstitution an den Stickstoffatomen der Azatitanacyclopentene **105a,b** wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle spielt.

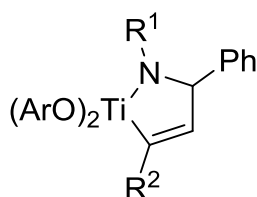
Die $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebung des Signals der C-CH Gruppe der Azatitanacyclopentene **104** zeigt ebenso wie die $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebung des N-CH Signals eine geringe Abhängigkeit von den Substituenten R^1 und R^2 des zentralen fünfgliedrigen Ringsystems. Gegenüber den freien Alkinen **19a,i-k** sind diese Signale der Komplexe **104** um 2.55 ppm - 3.88 ppm durch die neu geknüpfte C-C Bindung und die daraus resultierende Umhybridisierung des Kohlenstoffatoms ins Tieffeld verschoben.^[122] Betrachtet man diese Tieffeldverschiebung des C-CH Signals in Bezug auf den Substituenten R^1 der Titanocenaziridine **9a-c,e**, so beobachtet man, dass die Verschiebungsdifferenz zwischen den $^1\text{H-NMR}$ Signalen der Komplexe **104** und den freien Alkinen **19a,i-k** von den *para*-fluorsubstituierten Verbindungen **104ba,bi-bk** ($\Delta\delta = 2.55 \text{ ppm} - 3.66 \text{ ppm}$) über die Komplexe **104aa,aj,ak** mit Phenyl-Rest am ehemaligen Aziridinkohlenstoffatom ($\Delta\delta = 2.67 \text{ ppm} - 3.72 \text{ ppm}$) und die *para*-tolylsubstituierten Derivate **104ea,ej,ek** ($\Delta\delta = 2.70 \text{ ppm} - 3.74 \text{ ppm}$) zu den Azatitana-

cyclopentenen **104ca,ci-ck** mit *para*-*N,N*-Dimethylaminogruppe ($\Delta\delta = 2.78$ ppm - 3.88 ppm) ansteigt.

Tabelle 8. Vergleich der NMR spektroskopischen Daten der Alkininsertionsprodukte **104** mit den bekannten Verbindungen **105a,b**.^[59]

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (N-CH)	$\delta^1\text{H}$ (C-CH)	$\delta^{13}\text{C}$ (N-CH)	$\delta^{13}\text{C}$ (C-CH)	$\delta^{13}\text{C}$ (Ti-C)	$\delta^{15}\text{N}$ (N-CH)
104aa	4.83	5.47	64.6	119.8	202.4	179.8
104aj	4.93	5.80	64.6	123.7	196.5	177.5
104ak	4.75	6.00	66.7	135.1	215.4	176.9
104ba	4.72	5.36	63.8	119.6	202.3	178.1
104bi	4.87	5.57	67.9	127.5	188.7	178.3
104bj	4.83	5.68	63.9	123.6	196.6	176.2
104bk	4.64	5.88	66.0	134.8	215.6	174.6
104ca	4.84	5.57	63.8	120.5	201.8	184.6
						(41.8 NMe ₂)
104ci	5.00	5.79	68.1	128.5	188.1	–
104cj	4.95	5.91	63.9	124.4	195.8	182.6
						(41.8 NMe ₂)
104ck	4.76	6.10	66.0	136.2	214.5	181.6
						(41.7 NMe ₂)
104ea	4.83	5.50	64.3	120.0	202.2	181.1
104ej	4.93	5.83	64.3	123.9	196.2	178.7
104ek	4.75	6.02	66.5	135.4	215.2	178.0
105a	4.50	6.74	58.9	138.4	207.5	–
105b	4.62	7.39	54.5	137.4	228.4	–

Ar = 2,6-Diphenylphenyl



105a: R¹ = Bn, R² = Ph

b: R¹ = Ph, R² = SiMe₃

Die Substituentenabhängigkeit des C-CH Signals der Titanacyclen **104** wird auch bei der Betrachtung der ¹H-NMR chemischen Verschiebung dieses Signals bezüglich des über das Alkin eingeführten Rests R² deutlich. Die kleinste ¹H-NMR chemische Verschiebung dieses Signals weisen die Komplexe **104aa,ba,ca,ea** mit *n*-Butylgruppe in α -Position zum Titanzentrum auf (5.36 ppm - 5.57 ppm). Über die *para*-tolylsubstituierten Derivate

104aj,bj,cj,ej (5.68 ppm - 5.91 ppm) steigt die chemische Verschiebung des C–CH Signals zu den Komplexen mit Trimethylsilylgruppe **104ak,bk,ck,ek** (5.88 ppm - 6.10 ppm) an. Sowohl der unsubstituierte Komplex **104bi** mit 5.57 ppm als auch die Verbindung **104ci** (5.79 ppm) weisen eine geringere chemische Verschiebung dieses Signals auf als die *para*-tolylsubstituierten Verbindungen **104bj,cj** (5.68 ppm bzw. 5.91 ppm), die jedoch über der chemischen Verschiebung der Signale der aliphatisch substituierten Azatitanacyclopentene **104ba,ca** (5.36 ppm bzw. 5.57 ppm) liegt.

Wie die Komplexe **104** zeigen auch die von Rothwell beschriebenen Azatitanacyclopentene **105a,b**, dass das ^1H -NMR Signal der C–CH Gruppe bei einer aromatischen Substitution in α -Position zum Titanzentrum (6.74 ppm) im Vergleich zu einer Trimethylsilylgruppe an dieser Stelle (7.39 ppm) bei höherem Feld zu beobachten ist.^[59] Im Vergleich zu den Verbindungen **105a,b** finden sich die Signale der Komplexe **104** jedoch bei höherem Feld. Dies begründet sich mit dem unterschiedlichen Ligandensystem der Komplexe. Im Unterschied zu den literaturbekannten Aryloxyverbindungen **105a,b** zeichnen sich die Azatitanacyclopentene **104** durch die beiden Cyclopentadienylliganden aus.

Neben der chemischen Verschiebung der charakteristischen ^1H -NMR Signale der Azatitanacyclopentene **104** ist auch die chemische Verschiebung der Signale der Komplexe **104** in der ^{13}C -NMR spektroskopischen Untersuchung von Interesse. Exemplarisch für diese Verbindungsklasse ist in Abbildung 40 das ^{13}C -NMR Spektrum des Komplexes **104ea** dargestellt.

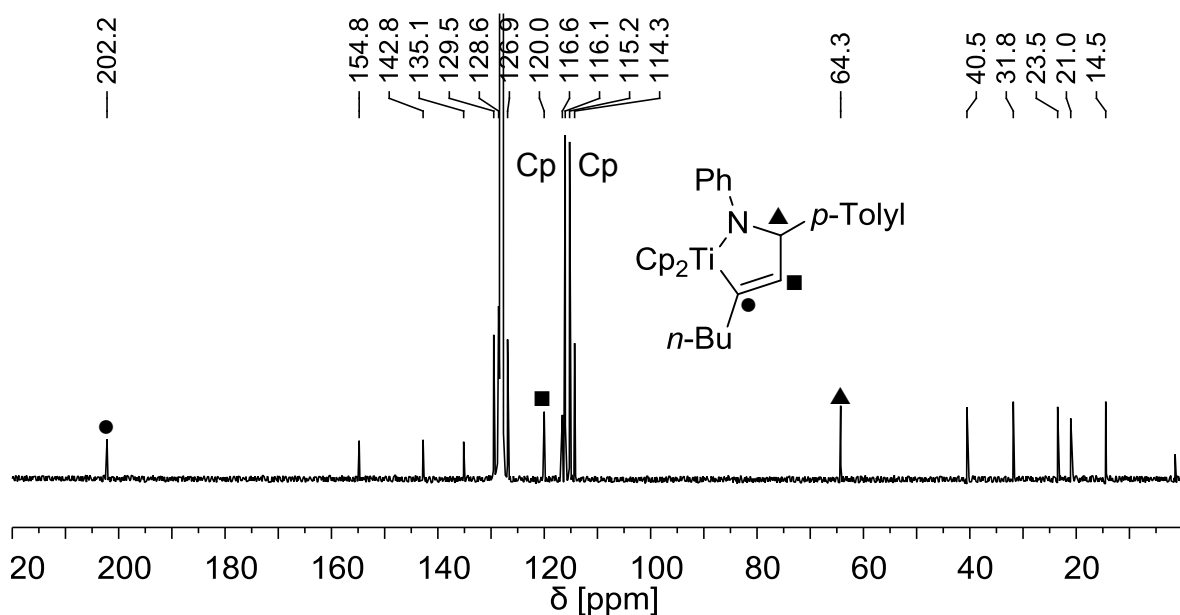


Abbildung 40. ^{13}C -NMR Spektrum (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) der Verbindung **104ea**.

Abgesehen von den Signalen des Backbones des Komplexes **104ea** sind bei einer chemischen Verschiebung von 64.3 ppm bzw. 202.2 ppm die Signale des N–CH sowie des Ti–C zu erkennen. Mittels zweidimensionaler NMR Techniken konnten diese beiden Signale zweifelsfrei den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Gegenüber den Titanocenaziridinen **9a-c,e** ist das N–CH Signal der Komplexe **104** in der ^{13}C -NMR spektroskopischen Untersuchung durch die Ringerweiterung um ca. 50 ppm zu höherem Feld verschoben. Erstaunlicherweise wird die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des Signals wenig von dem Substituenten an diesem Kohlenstoffatom (R^1) beeinflusst. Auch der mit den Alkinen **19a,i-k** eingeführte Substituent R^2 wirkt sich kaum auf die chemische Verschiebung des Signals aus. So ist zwischen den Komplexen **104aa,ba,ca,ea** mit aliphatischer *n*-Butylgruppe und den Verbindungen **104aj,bj,cj,ej** mit aromatischem Substituenten R^2 kein Unterschied in der ^{13}C -NMR chemischen Verschiebung des N–CH Signals festzustellen. Im Gegensatz zu den von Rothwell beschriebenen Azatitanacyclo-pentenen **105a,b** zeigen die Verbindungen mit Trimethylsilylgruppe in α -Position zum Titanzentrum **104ak,bk,ck,ek** das ^{13}C -NMR Signal des N–CH im Vergleich zu den aromatisch substituierten Komplexen **104aj,bj,cj,ej** bei geringfügig tieferem Feld (ca. 2 ppm).^[59] Die ^{13}C -NMR Signale der an dieser Stelle unsubstituierten Azatitanacyclo-pentene **104bi,ci** ($\text{R}^2 = \text{H}$) finden sich gegenüber denen der Komplexe **104bk,ck** um ca. 1 ppm bei tieferem Feld. Zwar sind diese Verschiebungsdifferenzen wenig signifikant, lassen aber dennoch einen Trend erkennen.

Eine stärkere Abhängigkeit von den Substituenten R^1 und R^2 der Komplexe **104** zeigt die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des C–CH Signals. Die Signale der Verbindungen **104** sind im Bereich von 119.6 ppm bis 136.2 ppm zu beobachten und befinden sich in guter Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR spektroskopischen Daten der bekannten Azatitanacyclopentene **105a,b** (137.4 ppm - 138.4 ppm).^[59] Die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung dieser Signale der Komplexe **104** weist in Bezug auf den Substituenten R^1 am ehemaligen Aziridinkohlenstoffatom erwartungsgemäß den gleichen Trend auf wie die chemische Verschiebung der C–CH Signale in der ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchung.

Auch der Substituenteneinfluss auf die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des C–CH Signals der Verbindungen **104** ausgehend von der Gruppe R^2 der Alkinkomponente weist die gleiche Tendenz auf, wie sie bereits in der ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchung des korrespondierenden Signals zu beobachten ist. Während Rothwell für den trimethylsilylsubstituierten Komplex **105b** eine um 1.0 ppm geringere chemische Verschiebung als für die Verbindung **105a** mit aromatischem Substituenten R^2 beschreibt,^[59] finden sich die ^{13}C -NMR Signale der C–CH Gruppe der Bis(cyclopentadienyl)-titankomplexe **104ak,bk,ck,ek** ($R^2 = \text{SiMe}_3$) um ca. 1.5 ppm bei tieferem Feld als die entsprechenden Signale der Komplexe **104aj,bj,cj,ej**, die einen aromatischen Rest R^2 in α -Position zum Metallzentrum tragen.

Von besonderem Interesse ist die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des Signals, welches dem an das Titanzentrum gebundenen quartären Kohlenstoffatom zuzuordnen ist. Bei den Azatitanacyclopentenen **104** befinden sich diese Signale in einem Bereich von 188.1 ppm - 215.6 ppm,^[81a] wobei die Signale der an der C=C Doppelbindung unsubstituierten Derivate **104bi,ci** ($R^2 = \text{H}$) im Vergleich zu den weiteren Komplexen des Typs **104** eine um ca. 20 ppm geringere chemische Verschiebung aufweisen. In Relation zu den Alkinen **19a,i-k** (71.8 ppm - 93.0 ppm) weist das ^{13}C -NMR Signal eine Tieffeldverschiebung von etwa 117 ppm auf.^[122c,123] Diese starke Tieffeldverschiebung begründet sich in der direkten Koordination des Kohlenstoffatoms an das Titanzentrum.^[30a,b,59] Verglichen mit den von Rothwell synthetisierten Azatitanacyclopentenen **105a,b** ist die bei den Komplexen **104** beobachtete Tieffeldverschiebung geringfügig schwächer ausgeprägt.^[59] Sie befindet sich jedoch im Einklang mit den Ergebnissen von Rothwell unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Ligandensystems des Titanzentrums der Verbindungen **104** und **105a,b**.^[59]

Während die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des C–CH Signals der Komplexe **104** sowohl von dem Substitutionsmuster des aromatischen Restes R^1 am ehemaligen Aziridinkohlenstoffatom als auch vom Substituenten R^2 in α -Stellung zum Titanzentrum beeinflusst wird, zeigt die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des Ti–C Signals nahezu ausschließlich eine Abhängigkeit von dem über die Alkine **19a,i-k** eingeführtem Substituenten R^2 . Die geringste Differenz der ^{13}C -NMR chemischen Verschiebung zwischen dem Azatitanacyclopenten und dem entsprechenden Alkin ($\Delta\delta = \delta(\text{Azatitanacyclopenten}) - \delta(\text{Alkin})$) ist bei den *para*-tolylsubstituierten Komplexen **104aj,bj,cj,ej** ($\Delta\delta = 111.8 \text{ ppm} - 112.6 \text{ ppm}$) zu beobachten.^[122c] Diese Differenz $\Delta\delta$ steigt dann über die unsubstituierten Verbindungen **104bi,ci** ($\Delta\delta = 116.3 \text{ ppm} - 116.9 \text{ ppm}$) und die Derivate mit aliphatischem *n*-Butyl-Rest **104aa,ba,ca,ea** ($\Delta\delta = 117.2 \text{ ppm} - 117.8 \text{ ppm}$) bis zu den Azatitanacyclopentenen mit Trimethylsilylgruppe in α -Position zum Titanzentrum **104ak,bk,ck,ek** ($\Delta\delta = 121.5 \text{ ppm} - 122.6 \text{ ppm}$) an.^[123]

Durch ^1H , ^{15}N -HMBC NMR Experimente wurde die chemische Verschiebung des Signals der Stickstoffatome der Azatitanacyclopentene **104** bestimmt. Die ^{15}N -NMR Signale des an das Titanzentrum koordinierten Stickstoffatoms der fünfgliedrigen Komplexe **104** sind in einem Bereich von 174.6 ppm - 184.6 ppm zu beobachten. Wie bereits bei den Insertionen von Carbonylverbindungen in die Titanocenaziridine **9a-c** beschrieben, ist dieser Bereich typisch für solche fünfgliedrigen Titanacyclen. Auch mit den Ergebnissen von Lauterbach ($\delta(^{15}\text{N}) = 167.1 \text{ ppm} - 179.0 \text{ ppm}$), dessen Azatitanacyclopentene jedoch ein verändertes Substitutionsmuster der Doppelbindung aufweisen, befinden sich diese ^{15}N -NMR chemischen Verschiebungen in guter Übereinstimmung.^[30a,b] Vergleicht man die ^{15}N -NMR chemischen Verschiebungen des N–CH Signals der Verbindungen **104** hinsichtlich des Substituenten R^1 in Nachbarschaft zu dem Stickstoffatom, so lässt sich die gleiche Abfolge der Signale wie bei den Titanaoxazolidinen **100-102** erkennen. Bei verhältnismäßig hohem Feld (174.6 ppm - 178.1 ppm) sind die Signale der Komplexe **104ba,bj,bk** mit elektronenziehendem *para*-Fluorsubstituenten zu beobachten. Der Wechsel zu einem unsubstituierten Phenyl-Rest wirkt sich in einer Verschiebung des ^{15}N -NMR Signals zu tieferem Feld (176.9 ppm - 179.8 ppm) bei den Verbindungen **104aa,aj,ak** aus. Darüber hinaus steigt die ^{15}N -NMR chemische Verschiebung des Signals durch den +I-Effekt der *para*-Methylgruppe der Titanacyclen **104ea,ej,ek** (178.0 ppm - 181.1 ppm) an. Der +M-Effekt der *N,N*-Dimethylaminofunktion der Azatitanacyclopentene **104ca,cj,ck** führt dazu, dass die ^{15}N -NMR Signale der N–CH Einheit dieser

Komplexe bei noch tieferem Feld beobachtet werden können (181.6 ppm - 184.6 ppm). Neben dem Zusammenhang der ^{15}N -NMR chemischen Verschiebung des *N*-CH Signals der Verbindungen **104** von dem Substituenten R^1 am ehemaligen Aziridinkohlenstoffatom ist auch eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung dieses Signals von dem über die Alkine **19a,j,k** eingeführten Substituenten R^2 festzustellen. Gegenüber den in α -Position zum Titanzentrum aromatisch substituierten Azatitanacyclopenten **104aj,bj,cj,ej** (176.2 ppm - 182.6 ppm) befinden sich die ^{15}N -NMR Signale der Komplexe **104ak,bk,ck,ek** mit Trimethylsilylgruppe bei höherem Feld (174.6 ppm - 181.6 ppm). Wird der aromatische Rest R^2 der Verbindungen **104aj,bj,cj,ej** durch eine aliphatische *n*-Butylgruppe in den Titanacyclen **104aa,ba,ca,ea** ersetzt, verschiebt sich das ^{15}N -NMR Signal zu tieferem Feld (178.1 ppm - 184.6 ppm).

Um die Regiochemie der Insertion von Alkinen in die Ti-C Bindung der Titanocenziridine **9a-c,e** weiter zu untermauern, wurden die Azatitanacyclopentene **104aa,aj,bj,ca,ea** mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Die fünfgliedrigen Ringsysteme **104aa,aj,bj,ca,ea** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Ausnahme **104aa**: $P2_1/n$). Die Molekülstrukturen der Komplexe **104aa,aj,bj,ca,ea**, in denen das Titanzentrum verzerrt tetraedrisch umgeben ist, sind in Abbildung 41, Abbildung 42 und Abbildung 43 dargestellt.

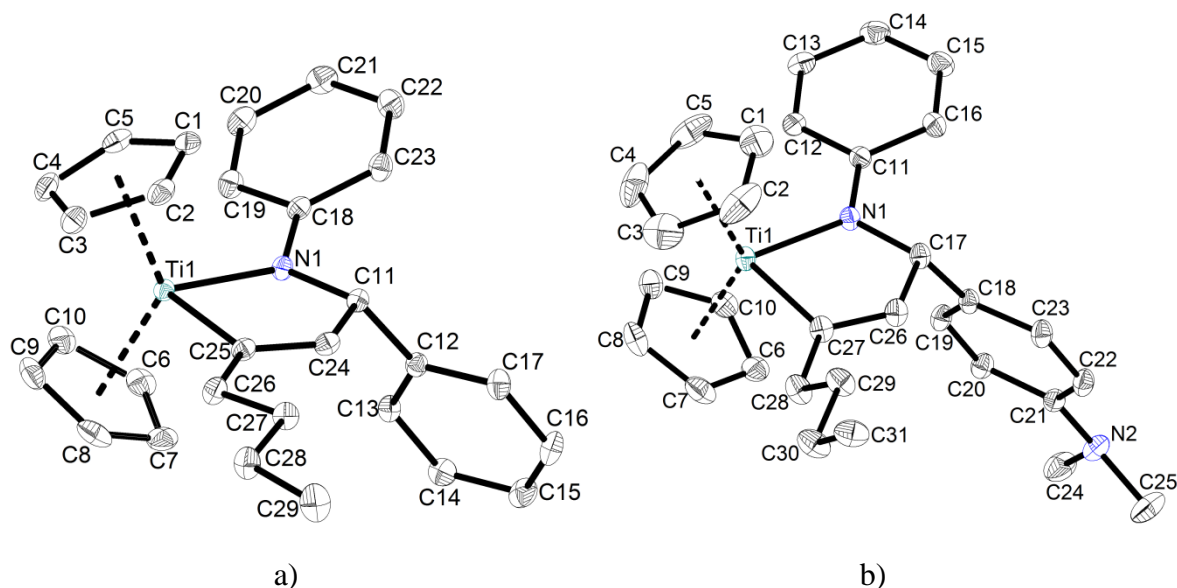


Abbildung 41. a) Molekülstruktur des Komplexes **104aa** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.046(1), Ti1–C25 2.142(2), N1–C11 1.468(2), C11–C24 1.513(2), C24–C25 1.334(2), N1–Ti1–C25 82.96(5), C24–C25–Ti1 108.67(10), N1–C11–C24 109.95(12), C11–C24–C25 124.05(13). b) Molekülstruktur des Komplexes **104ca** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.047(1), Ti1–C27 2.128(1), N1–C17 1.466(1), C17–C26 1.517(1), C26–C27 1.336(1), N1–Ti1–C27 82.61(3), C26–C27–Ti1 109.42(6), N1–C17–C26 109.39(6), C17–C26–C27 123.54(7).

In Tabelle 9 sind die wichtigsten Strukturparameter der Komplexe **104aa,aj,bj,ca,ea** denen der literaturbekannten Azatitanacyclopentene **36bc,bh,cg** und **106** gegenübergestellt.^[28b,30a,b] Zwar weisen die Komplexe **36bc,bh,cg** und **106** ein im Vergleich zu den Derivaten **104aa,aj,bj,ca,ea** verändertes Substitutionsmuster des zentralen fünfgliedrigen Titanacyclus sowie zum Teil eine deutlich verschiedene Ligandensphäre des Titanzentrums (Komplex **106**) auf, jedoch stellen die Verbindungen **36bc,bh,cg** und **106** die wenigen bisher strukturell charakterisierten Azatitanacyclopentene dar.^[28b,30a,b] Trotz dieser Unterschiede zwischen den Azatitanacyclopentenen **104aa,aj,bj,ca,ea** und den bekannten Verbindungen **36bc,bh,cg** und **106** befinden sich die wichtigsten Strukturparameter in guter Übereinstimmung.^[28b,30a,b]

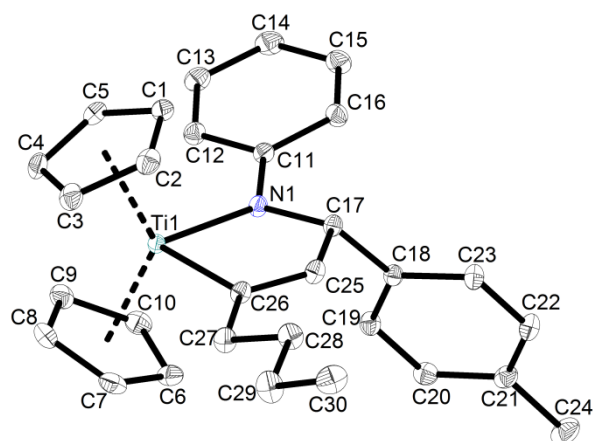


Abbildung 42. Molekülstruktur des Komplexes **104ea** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.046(1), Ti1–C26 2.134(1), N1–C17 1.466(1), C17–C25 1.511(1), C25–C26 1.338(1), N1–Ti1–C26 83.35(2), C25–C26–Ti1 108.37(5), N1–C17–C25 110.20(5), C17–C25–C26 124.05(6).

Im Vergleich zu dem von Rothwell synthetisierten Aryloxykomplex **106** zeigen die Verbindungen **104aa,aj,bj,ca,ea** aufgrund ihrer Cyclopentadienylliganden leicht verlängerte Ti–N sowie Ti–C Bindungen.^[28b] Weiterhin sind die N–C und C–C Bindungen innerhalb der fünfgliedrigen Ringsysteme der Komplexe **104aa,aj,bj,ca,ea** gegenüber dem Azatitanacyclopenten **106** geringfügig verkürzt.^[28b]

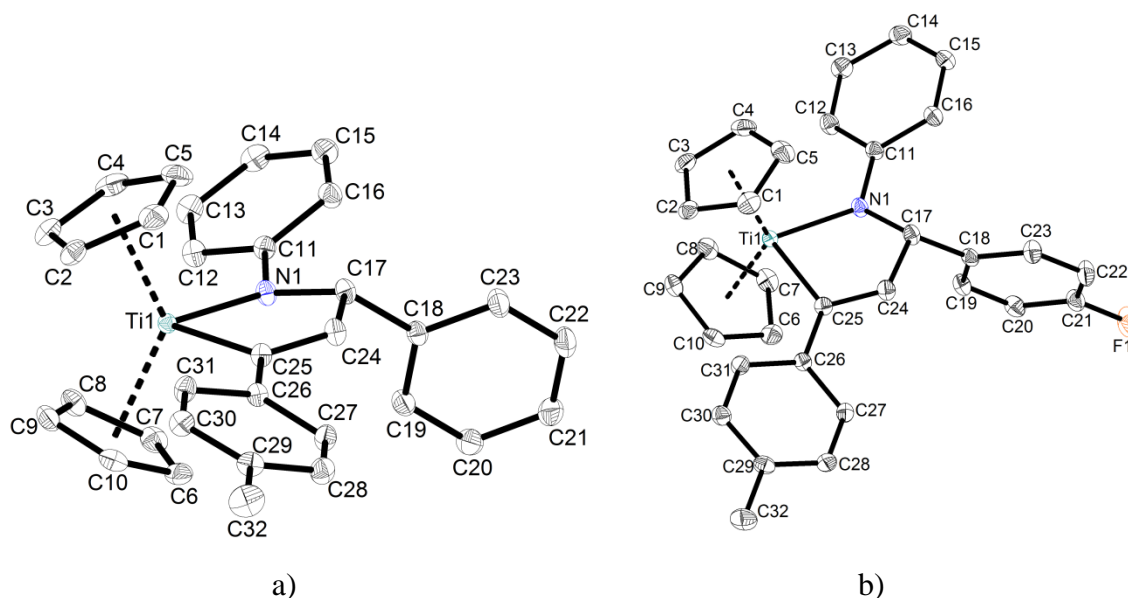


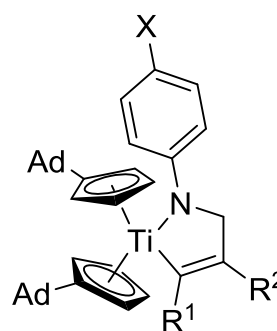
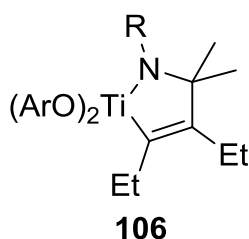
Abbildung 43. a) Molekülstruktur des Komplexes **104aj** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.025(1), Ti1–C25 2.153(1), N1–C17 1.464(1), C17–C24 1.506(1), C24–C25 1.345(1), N1–Ti1–C25 83.70(3), C24–C25–Ti1 106.92(5), N1–C17–C24 110.37(6), C17–C24–C25 124.17(7). b) Molekülstruktur des Komplexes **104bj** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.029(1), Ti1–C25 2.160(1), N1–C17 1.463(2), C17–C24 1.506(2), C24–C25 1.345(2), N1–Ti1–C25 83.04(4), C24–C25–Ti1 107.41(8), N1–C17–C24 110.08(9), C17–C24–C25 124.02(11).

Tabelle 9. Vergleich charakteristischer Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Azatitanacyclopentene **104aa,aj,bj,ca,ea** mit den bekannten Komplexen **36bc,bh,cg** und **106**.^[28b,30a,b]

Verbindung	Ti–N	Ti–C	N–C	C–C	C=C	N–Ti–C
104aa	2.046(1)	2.142(2)	1.468(2)	1.513(2)	1.334(2)	82.96(5)
104ca	2.047(1)	2.128(1)	1.466(1)	1.517(1)	1.336(1)	82.61(3)
104ea	2.046(1)	2.134(1)	1.466(1)	1.511(1)	1.338(1)	83.35(2)
104aj	2.025(1)	2.153(1)	1.464(1)	1.506(1)	1.345(1)	83.70(3)
104bj	2.029(1)	2.160(1)	1.463(2)	1.506(2)	1.345(2)	83.04(4)
36bc	2.034(1)	2.117(1)	1.460(1)	1.505(1)	1.348(1)	80.59(3)
36bh	2.028(3)	2.152(3)	1.459(4)	1.504(4)	1.349(4)	84.67(9)
36cg	2.042(1)	2.139(2)	1.462(2)	1.505(2)	1.346(2)	82.59(5)
106	1.881(1)	2.053(2)	1.506(2)	1.540(2)	1.345(2)	84.73(7)

Ad = Adamantyl

Ar = 2,6-Diphenylphenyl
R = 2,6-Dimethylphenyl



36bc: X=Me, R¹=H, R²=Ph

bh: X,R²=Me, R¹=SiMe₃

cg: X=Cl, R¹=Me, R²=Ph

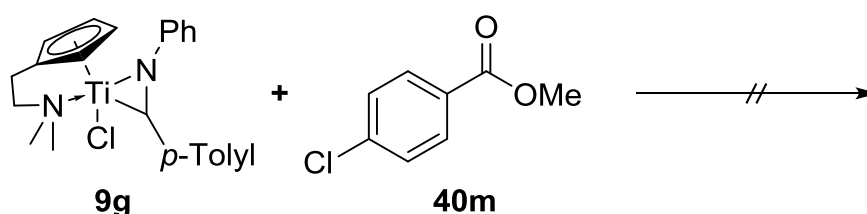
Größere strukturelle Gemeinsamkeiten sind zwischen den Azatitanacyclopentenen **104aa,aj,bj,ca,ea** und den von Lauterbach beschriebenen Komplexen **36bc,bh,cg**, die ebenfalls Cyclopentadienylliganden tragen, zu beobachten.^[30a,b] Trotz der unterschiedlichen Substituenten der Azatitanacyclen **104aa,aj,bj,ca,ea** und **36bc,bh,cg** weisen die Komplexe nahezu identische Bindungslängen und -winkel auf.^[30a,b]

Mit Ti–N Bindungslängen im Bereich von 2.025(1) Å - 2.047(1) Å weisen die Komplexe **104aa,aj,bj,ca,ea** eine Ti–N Einfachbindung auf, wie sie ebenfalls in Titanocenamiden,^[124] sowie Titanaoxazolidinen gefunden wird.^[29b] Die Ti–C_{sp²} Bindungen der Komplexe **104aa,aj,bj,ca,ea** (2.128(1) Å - 2.160 Å) liegen im Bereich bekannter Titan–Kohlenstoff Einfachbindungen.^[30a,b,125] Durch die Insertion der Alkine **19a,j** in die Titanocenaziridine **9a-c,e** wird erwartungsgemäß der partielle Doppelbindungscharakter zwischen dem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom aufgehoben, sodass sich in den Azatitanacyclopentenen **104aa,aj,bj,ca,ea** zwischen diesen Atomen Einfachbindungen mit

1.464(1) Å - 1.468(2) Å befinden ($C_{sp^3}-N_{sp^3}$: 1.469 Å).^[87] Auch die neu geknüpften C–C Bindungen der Komplexe **104aa,aj,bj,ca,ea** (1.506(1) Å - 1.517(1) Å) befinden sich in guter Übereinstimmung mit $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ Bindungslängen von Cyclopentenderivaten (1.512 Å).^[87] Im Vergleich zu typischen $C_{sp^2}=C_{sp^2}$ Bindungslängen von 1.323 Å in Cyclopenten sind die C=C Doppelbindungen der Verbindungen **104aa,aj,bj,ca,ea** durch die Koordination an das Titanzentrum geringfügig aufgeweitet (1.334(2) Å - 1.345(1) Å).^[87]

3.3.3. *Reaktivität Donor-stabilsierter Titanaaziridine*

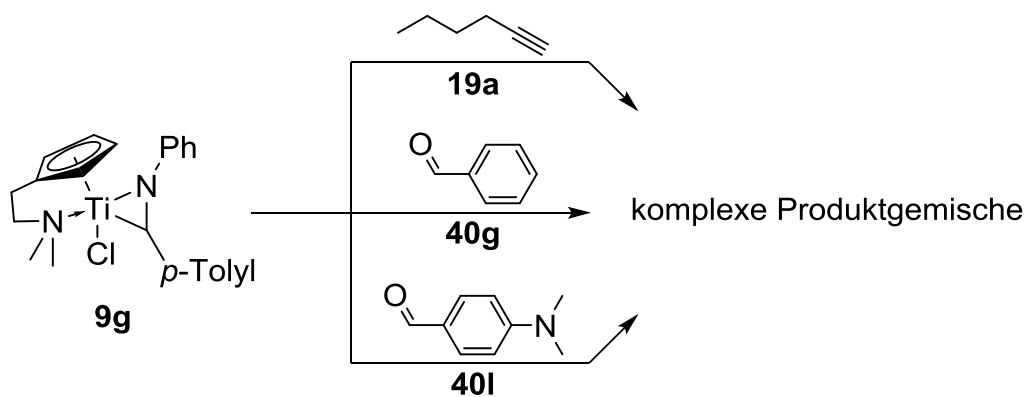
Das Titanaaziridin **9g** zeichnet sich gegenüber den Titanocenaziridinen **9a-f** neben seinem Chloridoliganden im Besonderen durch seine hemilabile intramolekulare *N*-Donorfunktion aus. Infolge dessen weist die Verbindung **9g** im Vergleich zu den Komplexen **9a-f** eine deutlich offenere Koordinationssphäre des Titanzentrums auf.^[126] Dies zeigt sich insbesondere in der Reaktivität des Titanaaziridins **9g**. Während die Titanocenaziridine **9a-c,e** bereitwillig in hoher Selektivität Insertionsreaktionen mit Aldehyden, Ketonen, Nitrilen und Alkinen eingehen, ist das Titanaaziridin **9g** durch ein weniger selektives Reaktionsverhalten gekennzeichnet.



Schema 89. Reaktivität des Titanaaziridins **9g** gegenüber *p*-Chlorbenzoesäuremethylester **40m**.

Wird versucht, das Titanaaziridin **9g** mit dem Ester **40m** umzusetzen, so kommt es in *n*-Hexan bei Raumtemperatur innerhalb von 16 h zu keinem Umsatz. Es kann lediglich der Komplex **9g** nach der Aufarbeitung zurück gewonnen werden.

Gegenüber Aldehyden und Alkinen stellt sich die Verbindung **9g** als deutlich reaktiver heraus. Es ist jedoch nicht möglich, Insertionsprodukte solcher Substrate in die Ti–C Bindung des Komplexes **9g** zu isolieren.

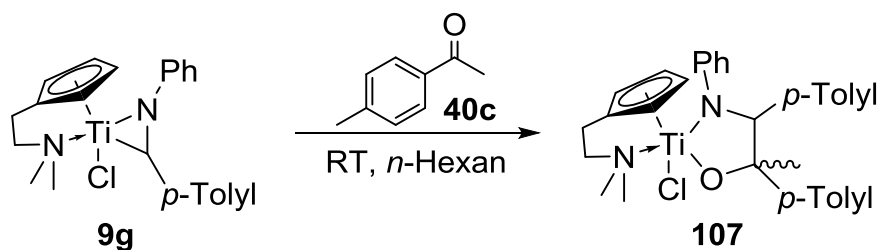


Schema 90. Reaktivität des Komplexes **9g** bezüglich Aldehyden und Alkinen.

Aufgrund der im Vergleich zu den Titanocenaziridinen **9a-f** weiter geöffneten Koordinationssphäre des Titanaaziridins **9g** ist seine Reaktion mit Aldehyden und Alkinen weniger selektiv. Folglich können aus den Umsetzungen lediglich Produktgemische erhalten werden. Infolge der äußerst komplexen Zusammensetzung dieser Gemische ist es nicht möglich, einzelne Komponenten zu isolieren beziehungsweise zu identifizieren.

3.3.3.1. Insertion von 4'-Methylacetophenon in **9g**

Die geringe Selektivität bei den Reaktionen des Titanaaziridins **9g** wird ebenfalls in Umsetzungen mit Ketonen deutlich. Während bei der Umsetzung der Titanocenaziridine **9a-c,e** mit prochiralen Ketonen wie beispielsweise 1-Indanon **40j** die Titanaoxazolidine **44d** und **102a-c** diastereomerenrein erhalten werden,^[29b] wird bei der Reaktion des Komplexes **9g** mit 4'-Methylacetophenon **40c** ein Diastereomergemisch des Titanaoxazolidins **107** gebildet.



Schema 91. Insertion von 4'-Methylacetophenon **40c** in das Titanaaziridin **9g**.

Aus dem ¹H-NMR Spektrum des Titanaoxazolidins **107** wird deutlich, dass die beiden Diastereomere der Verbindung **107** bei der Reaktion entstehen. Die Abbildung 44 zeigt einen Ausschnitt aus dem ¹H-NMR Spektrum des Komplexes **107**, in dem die Signale des Cyclopentadienylliganden und der N-CH Gruppe zu erkennen sind. Bei einer chemischen

Verschiebung von 5.37 ppm, 5.63 ppm, 5.92 ppm und 6.47 ppm sind die Signale der Cyclopentadienylliganden des Hauptdiastereomers ersichtlich. Die Signale des zweiten Diastereomers sind dagegen bei einer $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebung von 5.35 ppm, 5.42 ppm und 6.41 ppm - 6.43 ppm zu beobachten. Diese Signale der Cyclopentadienylliganden der beiden Diastereomere stehen ebenso wie die N-CH Signale bei 5.98 ppm bzw. 5.46 ppm in einem Verhältnis von 1.7:1. Somit liegt das Überschussdiastereomer zu 63 % vor.

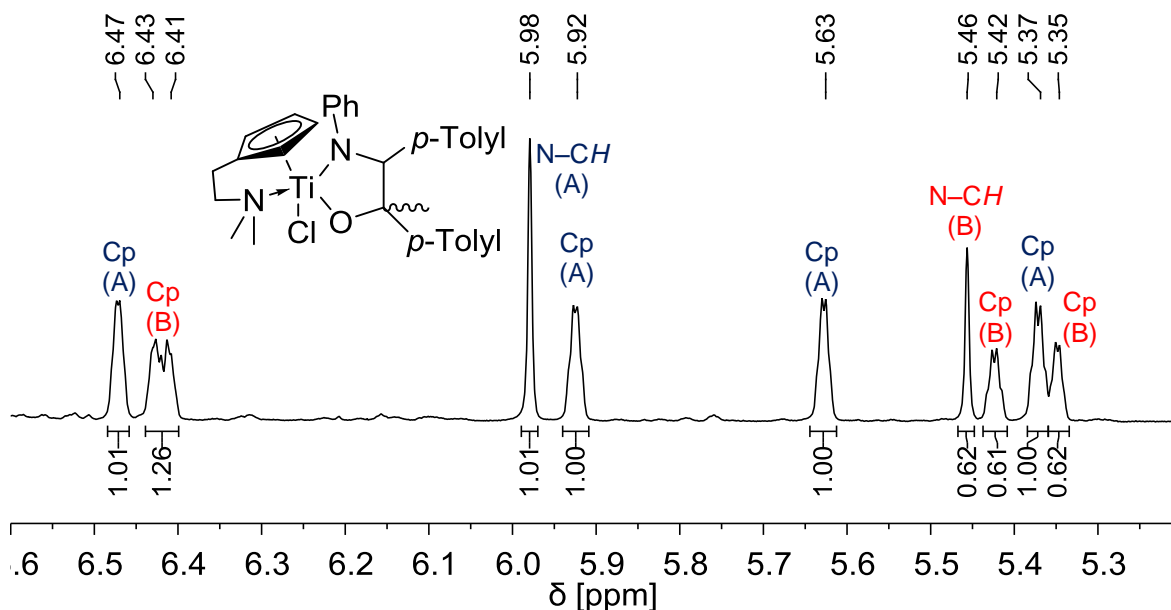


Abbildung 44. Ausschnitt (Cp-Bereich) aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) des Titanaoxazolidins **107**. Signale des Hauptdiastereomers (A). Signale des Unterschussdiastereomes (B).

Die chemischen Verschiebungen der N-CH Signale der beiden Isomere des Komplexes **107** befinden sich in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebungen der Titanaoxazolidine **44b-d**, **101a-c** und **102a-c** (5.32 ppm - 5.89 ppm).^[29b,31,81a] Hierbei ist jedoch das Signal des Hauptdiastereomers (5.98 ppm) bei tieferem Feld zu beobachten als das des Unterschussdiastereomers (5.46 ppm).

Auch in der $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopischen Untersuchung des Komplexes **107** fällt auf, dass die N-CH Signale der beiden Diastereomere deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen (96.2 ppm bzw. 100.2 ppm), wobei das Signal des Überschussdiastereomers bei höherem Feld auftritt. Verglichen mit den Titanaoxazolidinen **44b-d**, **101a-c** und **102a-c**, deren N-CH Signale eine $^{13}\text{C-NMR}$ chemische Verschiebung von 90.1 ppm - 92.0 ppm besitzen, sind die entsprechenden Signale des Komplexes **107** durch die veränderte Ligandensphäre des Titanzentrums zu tieferem Feld verschoben.

Dieser Einfluss des Chloridoliganden und der intramolekularen *N*-Donorfunktion des Titanaoxazolidins **107** wird besonders in der ^{15}N -NMR chemischen Verschiebung des Signals des Stickstoffatoms im zentralen Fünfring deutlich. Während die Signale der Komplexe **44b-d**, **101a-c** und **102a-c** durchweg eine deutlich geringere chemische Verschiebung aufweisen als die Signale der korrespondierenden Titanocenaziridine **9a-c,e**,^[29b,31] sind die ^{15}N -NMR Signale der beiden Diastereomere des Komplexes **107** (312.3 ppm bzw. 327.8 ppm) gegenüber dem Titanaaziridin **9g** (266.5 ppm) um ca. 50 ppm zu tieferem Feld verschoben. Folglich liegt an dieser Position im Titanaoxazolidin **107** eine ähnlich starke Entschirmung wie im freien Imin **8e** vor, das ein ^{15}N -NMR Signal bei einer chemischen Verschiebung von 327.7 ppm erzeugt. Eine solche Tieffeldverschiebung des ^{15}N -NMR Signals erscheint, verglichen mit den Titanaoxazolidinen **44b-d**, **101a-c** und **102a-c**, deren Signale gegenüber den korrespondierenden Titanaaziridinen **9a-c,e** eine Hochfeldverschiebung aufweisen,^[29b,81a] zunächst außergewöhnlich. Bei näherer Betrachtung ist dieses Phänomen jedoch gut zu erklären. Durch die formale Substitution eines Cyclopentadienylliganden (6-Elektronen Donor) in dem Titanaoxazolidin **107** durch einen Chloridoliganden (2-Elektronen Donor) wird die Lewis-Acidität des Titanzentrums drastisch erhöht. Auch die Koordination des intramolekularen *N*-Donors ist nicht im Stande, dies vollständig auszugleichen. Folglich ergibt sich eine Wechselwirkung des Titans mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms im zentralen fünfgliedrigen Ring. Durch diese Interaktion kommt es zu einer zumindest partiellen Umhybridisierung dieses Stickstoffatoms in Richtung sp^2 , welche die starke Entschirmung des Signals bedingt.^[118a,d]

Dass die Tieffeldverschiebung des Signals auf einen möglichen *trans*-Einfluss des intramolekularen *N*-Donors zurückzuführen sein könnte, lässt sich durch einen Vergleich mit den Amidokomplexen **108a,b** ausschließen.^[30e]

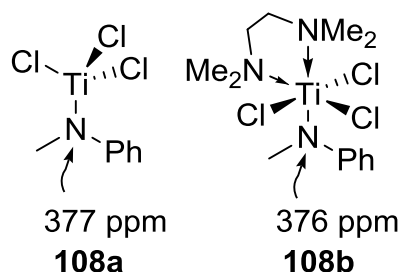


Abbildung 45. *Trans*-Einfluss von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als *N*-Donor auf die ^{15}N -NMR chemische Verschiebung eines Imidoliganden in den Komplexen **108a,b**.^[30e]

Die beiden Signale der Stickstoffatome der Amidoliganden in den Komplexen **108a,b** weisen lediglich eine Verschiebungsdifferenz von 1 ppm auf.^[30e]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Titanaoxazolidins **107** können bei Raumtemperatur durch langsames Einengen einer benzolischen Lösung in der Glove-Box erhalten werden. Die Verbindung **107** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. In der Kristallstruktur findet sich ausschließlich eines der beiden Diastereomere, welches racemisch vorliegt.

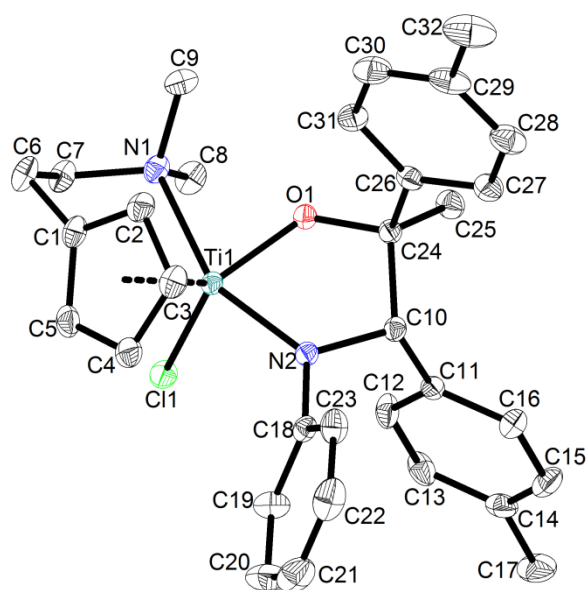
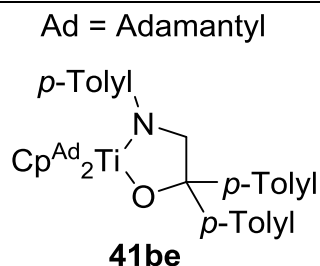
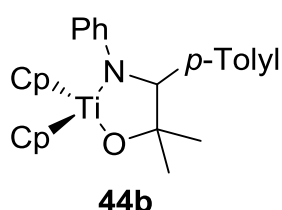


Abbildung 46. Molekülstruktur des Komplexes **107** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.467(1), Ti1–N2 1.962(1), Ti1–O1 1.852(1), N2–C10 1.477(2), O1–C24 1.418(2), C10–C24 1.566(2), N1–Ti1–N2 150.59(4), N2–Ti1–O1 78.93(4), Ti1–N2–C10 118.65(8), Ti1–N2–C18 129.56(8), C10–N2–C18 111.79(10).

Im Komplex **107** liegt das Titanzentrum stark verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert vor. Die intramolekulare *N*-Donorfunktion befindet sich in *trans*-Anordnung zu dem Stickstoffatom des fünfgliedrigen Titanacyclus. Zur besseren Übersicht sind die charakteristischen Bindungslängen und -winkel des Titanaoxazolidins **107** in Tabelle 10 denen der bekannten Verbindungen **41be** und **44b** gegenübergestellt.^[29b,30a,b] Die Ti1–N1 Bindungslänge des Komplexes **107** von 2.467(1) Å zeigt eine dative Bindung der intramolekularen Donorfunktion an. Im Vergleich zu bekannten Titancomplexen tertiärer Amine (Durchschnitt: 2.296 Å)^[127] ist diese Bindung etwas verlängert. Sie befindet sich jedoch in guter Übereinstimmung mit der entsprechenden Bindungslänge von Cp^NTiCl₃ (**3e**) (2.395(1) Å),^[81a] sowie weiterer bekannter Titan(IV)-halbsandwichkomplexe mit intramolekularem *N*-Donor (2.272 Å - 2.445 Å).^[110b,115,128]

Tabelle 10. Vergleich charakteristischer Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Titanaoxazolidins **107** mit den bekannten Komplexen **41be** und **44b**.^[29b,30a,b]

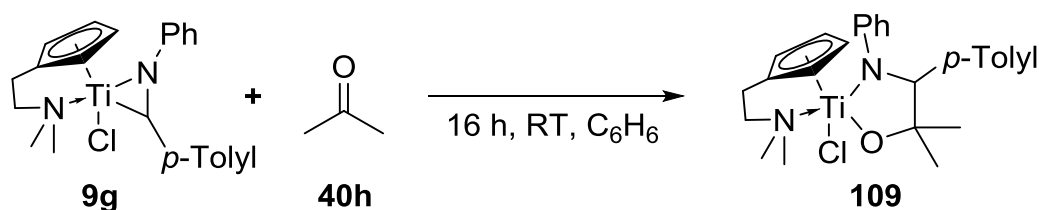
Verbindung	Ti–N	Ti–O	C–C	N–Ti–O	C–O–Ti	$\sum \alpha$ N
107	1.962(1)	1.852(1)	1.566(2)	78.93(4)	124.51(8)	360
41be	2.044(2)	1.882(1)	1.534(3)	82.38(6)	119.47(12)	357
44b	2.051(2)	1.841(2)	1.424(3)	80.52(9)	123.30(17)	351



Sowohl die Ti–N (1.962(1) Å) als auch die Ti–O (1.852(1) Å) Bindungslänge innerhalb des zentralen Fünfrings des Komplexes **107** ist in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen der aus Ketonen gebildeten Titanaoxazolidine **41be** und **44b**,^[29b,30a,b] wobei die Ti–N Bindung jedoch leicht verkürzt ist. Diese Verringerung des Abstandes um ca 0.09 Å kann als Indiz für eine Interaktion des Titanzentrums mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms interpretiert werden. Auch die planare Umgebung des Stickstoffs, ersichtlich anhand der Winkelsumme von 360 ° um das Stickstoffatom stützt ebenso wie die ¹⁵N-NMR chemische Verschiebung des entsprechenden Signals diese These. Die C–C Bindung im Titanacyclus der Verbindung **107** ist mit 1.566(2) Å im Vergleich zu den Bis(cyclopentadieny)-komplexen **41be** und **44b** geringfügig verlängert.^[29b,30a,b] Dies ist mit der in Relation zu den Verbindungen **41be** und **44b** veränderten Ligandensphäre des Titanzentrums sowie den unterschiedlichen Substituenten am zentralen fünfgliedrigen Ringsystem der Komplexe **107** und **41be** sowie **44b** zu begründen.^[29b,30a,b]

3.3.3.2. Insertion von Aceton in **9g**

Aus der Umsetzung des Titanaziridins **9g** mit Aceton **40h** ist das Titanaoxazolidin **109** in Form eines roten Feststoffes zugänglich. Da aufgrund der symmetrischen Substitution des Acetons **40h** bei der Insertion in die Ti–C Bindung der Verbindung **9g** kein neues Stereozentrum generiert wird, entfällt bei dieser Reaktion das Problem der Diastereoselektivität.



Schema 92. Synthese des Titanaoxazolidins **109**.

In Abbildung 47 ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **109** dargestellt. Für den substituierten Cyclopentadienylliganden sind vier Signale mit einer chemischen Verschiebung von 5.40 ppm, 5.47 ppm, 6.26 ppm und 6.40 ppm zu beobachten. Bei einer chemischen Verschiebung von 5.25 ppm ist das N–CH Signal des Titanaoxazolidins **109** zu erkennen. Diese $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebung lässt sich zwischen denen der entsprechenden Signale der Titanocenoxazolidinen **44b** sowie **101a-c** (5.32 ppm - 5.44 ppm) und dem Derivat **41be** (4.86 ppm) mit Adamantylcyclopentadienylliganden einordnen.^[29b,30a,b]

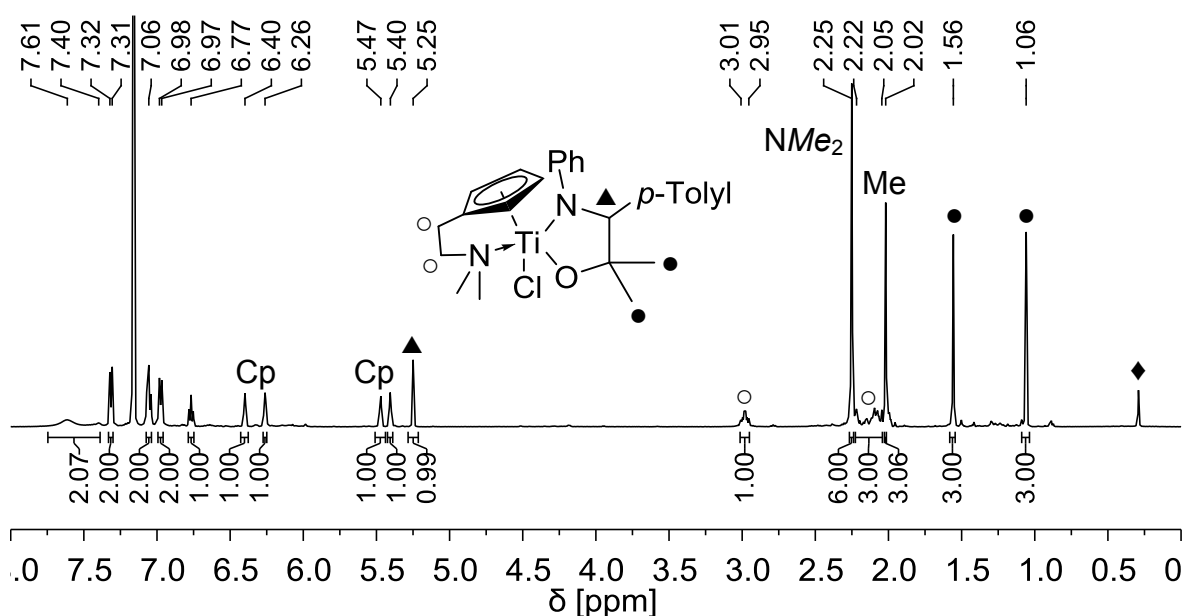


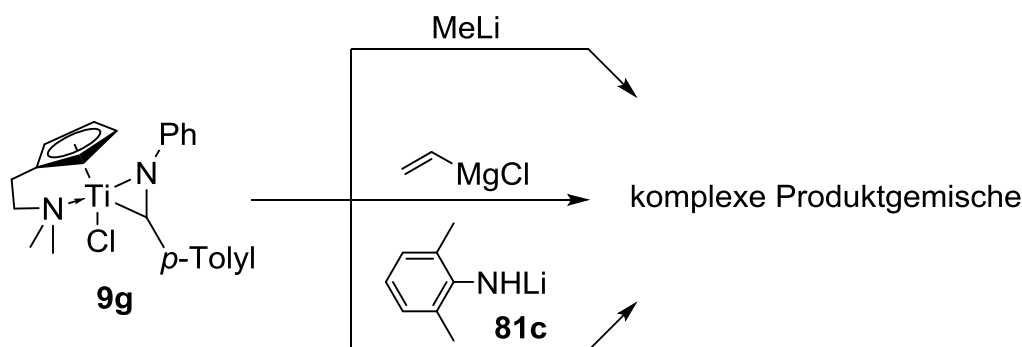
Abbildung 47. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) der Verbindung **109**. ◆ = Schliff fett.

Im Gegensatz zu der ^1H -NMR chemischen Verschiebung ist das N–CH Signal in der ^{13}C -NMR spektroskopischen Untersuchung des Donor-stabilisierten Titanaoxazolidins **109** (97.9 ppm) verglichen mit den Signalen der Komplexe **41be**, **44b** und **101a-c** (71.3 ppm - 91.1 ppm) bei tieferem Feld zu beobachten.^[29b,30a,b] Gegenüber den Derivaten **44b** und **101a-c** mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden fällt die Differenz der ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen dieses Signals mit $\Delta\delta \sim 7$ ppm deutlich geringer aus als gegenüber der Verbindung **41be** ($\Delta\delta = 26.6$ ppm).^[29b,30a,b]

Neben den ^1H - und ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der Signale des Komplexes **109** sind die ^{15}N -NMR Daten dieser Verbindung von besonderem Interesse. Das Signal der intramolekularen *N*-Donorfunktion befindet sich mit einer chemischen Verschiebung von 47.5 ppm erwartungsgemäß im Bereich tertiärer Amine.^[118] Diese ^{15}N -NMR chemische Verschiebung ist um 1.6 ppm größer als die des Titanaaziridins **9g** ($\delta = 45.9$ ppm),^[81a] befindet sich jedoch deutlich oberhalb der des freien substituierten Cyclopentadiens **95a** ($\delta = 25$ ppm).^[119] Von größerer Bedeutung ist das ^{15}N -NMR Signal bei einer chemischen Verschiebung von 315.4 ppm, welches dem an das Titanzentrum σ -gebundenen Stickstoffatom zugeordnet werden kann. Analog zu dem Komplex **107** und im Gegensatz zu den Verbindungen **44b** und **101a-c** ist dieses Signal des Titanaoxazolidins **109** gegenüber dem korrespondierenden Titanaaziridin **9g** um 48.9 ppm zu tieferem Feld verschoben und befindet sich somit eher am unteren Verschiebungsbereich nicht koordinierter Imine (314.7 ppm - 346.4 ppm) als im Bereich der Bis(cyclopentadienyl)-titanaoxazolidine **44b** und **101a-c** (170.4 ppm - 177.9 ppm).^[29b,81a] Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit zwischen den Titanaoxazolidinen **109** und **107** kann davon ausgegangen werden, dass die außergewöhnliche ^{15}N -NMR chemische Verschiebung des *N*-CH Signals der Verbindung **109** ebenfalls nicht von der *trans*-ständigen *N*-Donorfunktion herrührt. Vielmehr scheint aus denselben Gründen wie bei dem Komplex **107** der Wechsel zum Chloridoliganden ausschlaggebend zu sein, der eine Steigerung der Lewis-Acidität des Titanzentrums und somit eine Interaktion des Titans mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms bewirkt.

3.3.3.3. Substitution des Chloridoliganden der Verbindung **9g**

Neben den Untersuchungen zur Reaktivität des Titanaaziridins **9g** bezüglich Insertionen in die Ti–C Bindung wurden ebenfalls Versuche unternommen, den Chloridoliganden der Verbindung **9g** zu substituieren. Hierfür wurde der Komplex **9g** mit Methyllithium, Vinylmagnesiumchlorid, und Lithium-2,6-dimethylanilid **81c** in Benzol zur Reaktion gebracht.



Schema 93. Umsetzungen des Titanaaziridins **9g** zur Substitution des Chloridoliganden.

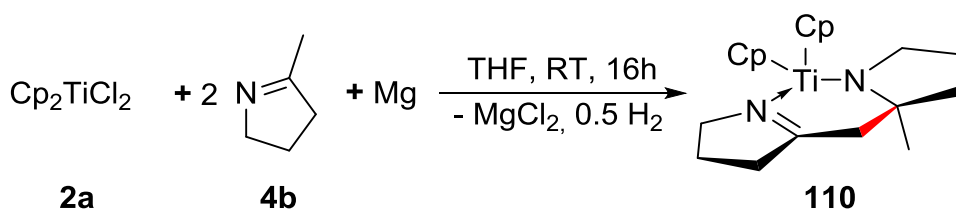
Es konnten jedoch nur äußerst komplexe Produktgemische aus den Umsetzungen erhalten werden. Dieses Phänomen kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen nicht optimiert, da der Titanprecursor **3c** relativ schlecht zugänglich ist und somit die Verfügbarkeit des Titanaaziridins **9g** limitiert. Sowohl das Reaktionsmedium als auch die Reaktionstemperatur und -zeit bieten in diesem Zusammenhang einen großen Spielraum. Auch die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Komponenten eröffnen Potential für Verbesserungen. Darüber hinaus könnten die möglichen Produkte aus den Umsetzungen des Titanaaziridins **9g** mit Methyllithium und Vinylmagnesiumchlorid eine geringe thermische Stabilität aufweisen, was eine Handhabung der Komplexe bei tiefen Temperaturen erfordern würde. Möglicherweise ließen sich solche Reaktionsprodukte durch eine Feinabstimmung des Ligandensystems bezüglich elektronischer und kinetischer Effekte stabilisieren. Weitere intensivere Studien zum Austausch des Chloridoliganden der Verbindung **9g** wurden jedoch aufgrund der schlechten Verfügbarkeit der Vorläuferverbindung **3c** des Titanaaziridins **9g** nicht unternommen.

3.4. Kupplungsreaktionen von Iminen

Durch die reduktive Komplexierung von Aldiminen ist eine Vielzahl an Titanocenaziridinen und η^1 -Iminkomplexen zugänglich.^[29b,31,81a] Werden jedoch sterisch anspruchsvolle aromatisch substituierte Ketimine als Substrate für diese Reaktion eingesetzt, kommt es nicht zu der Ausbildung solcher dreigliedrigen Ringsysteme. Vielmehr binden diese Ketimine über einen η^4 -Azabutadien Koordinationsmodus an das niedervalente Titanzentrum.^[29b]

3.4.1. Aldol-artige Kupplungsreaktionen

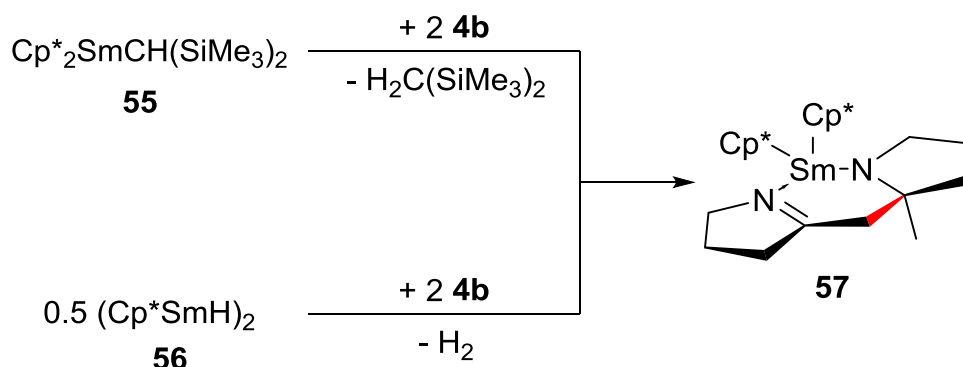
Um eine η^4 -Koordination von Ketiminen zu unterdrücken wurde das cyclische Imin **4b** in der reduktiven Komplexierung eingesetzt.^[81a] Allerdings führt die Reduktion von Titanocendichlorid **2a** mit Magnesium in Anwesenheit von 2-Methyl-1-pyrrolin **4b** nicht zu einem Titanaaziridin. Anstelle dessen ist eine C–H-Aktivierung an der Methylgruppe von **4b** mit anschließender Aldol-artiger C–C-Kupplung zu beobachten. Die Titan(III)-verbindung **110** kann in einer Ausbeute von 67 % als violetter Feststoff isoliert werden. Der Komplex **110** erweist sich als thermisch stabil bis zu einer Temperatur von 124 °C und verfügt über eine schlechte Löslichkeit in *n*-Hexan, löst sich hingegen in Aromaten und Ethern.



Schema 94. Synthese des Aldol-artigen Kupplungsprodukts **110**.

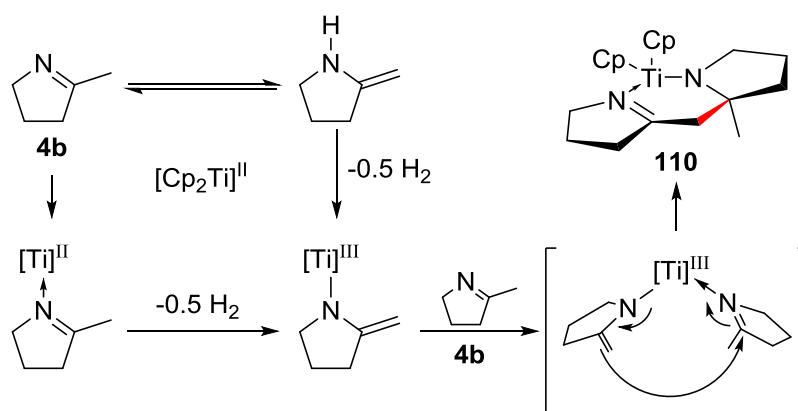
Solche Aldol-artigen Kupplungen werden in der organischen Synthese überwiegend als intramolekulare Reaktionen zur Darstellung von 1,5-Benzodiazepinen eingesetzt.^[63] Darüber hinaus können intermediär in der Koordinationssphäre später Übergangsmetalle gebildete Imine auf diesem Weg zum Aufbau von Komplexen mit chelatisierendem Ligandensystem genutzt werden.^[70] Eine vergleichbare Kupplung des cyclischen Imins **4b** ist bisher ausschließlich am Samariumzentrum bekannt, wobei der Komplex **57** gebildet wird.^[72] Im Gegensatz zu der Titanverbindung **110** trägt der Samariumkomplex **57** keine

unsubstituierten Cyclopentadienylliganden, sondern weist elektronenreichere und sterisch anspruchsvollere Cp*-Liganden auf.^[72]



Schema 95. Synthese des Samariumkomplexes **57**.^[72]

Als Schlüsselschritt bei der Ausbildung des Kupplungsproduktes **57** wird die Deprotonierung der Methylgruppe von **4b** beschrieben.^[72] Vor dem Hintergrund, dass Titanzentren ebenfalls in der Lage sind γ -C-H-Aktivierungen,^[30d,e,73] insbesondere mit Iminen^[75] einzugehen, erscheint ein solcher Reaktionsverlauf auch für die Ausbildung von **110** plausibel.



Schema 96. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung des Komplexes **110**.

Zunächst wird aus Cp_2TiCl_2 (**2a**) und Magnesium ein Titanocen-Fragment erzeugt. Dieses reagiert entweder direkt mit dem cyclischen Imin **4b** oder dessen Tautomer unter Wasserstoffabspaltung und Ausbildung eines Azaallylkomplexes (Schema 96). Die Umsetzung dieser Titan(III)-spezies mit einem weiteren Äquivalent des Imins **4b** führt dann zu dem Komplex **110**.

In der massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindung **110** mittels LIFDI konnte das Signal des Mutterions bei $m/z = 343$ detektiert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Komplexes **110** können bei Raumtemperatur aus Benzol erhalten

werden. Die Titan(III)-verbindung **110** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

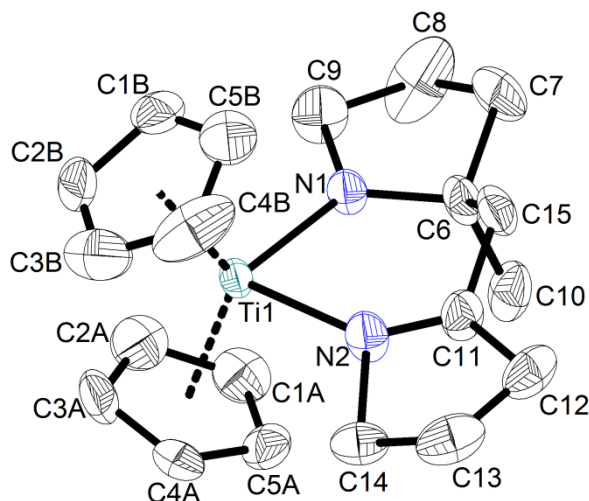
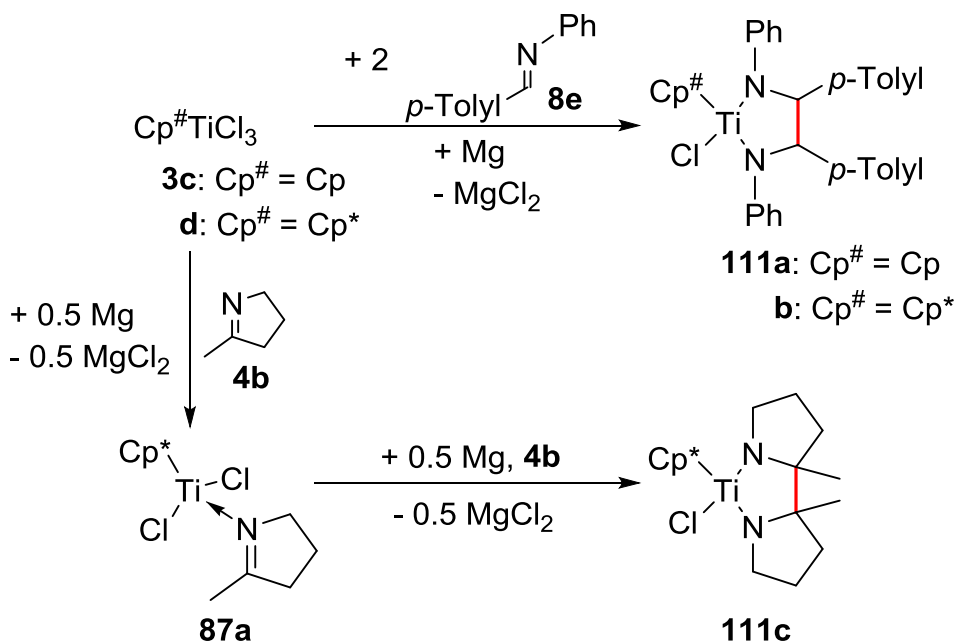


Abbildung 48. Molekülstruktur des Komplexes **110** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome und Fehlordnung der Cyclopentadienylliganden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.012(1), Ti1–N2 2.196(1), N1–C6 1.474(2), N2–C11 1.245(2), C6–C15 1.526(3), C11–C15 1.530(2), N1–Ti1–N2 84.04(4), C6–N1–Ti1 130.51(9), C11–N2–Ti1 131.13(10), N1–C6–C15 109.03(16), N2–C11–C15 118.86(13), C6–C15–C11 110.82(16), C1–Ti1–C2 130.4.

Das Titanzentrum von **110** ist verzerrt tetraedrisch umgeben (Abbildung 48). Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel zeigen deutlich die verschiedenen Bindungssituationen der beiden Stickstoffatome an das Titanzentrum. Während N1 als Amidoligand an Ti1 gebunden ist (Ti1–N1 2.012(1) Å) fungiert N2 als intramolekularer Donor (Ti1–N2 2.196(1) Å). Dementsprechend verhalten sich auch die N1–C6 und N2–C11 Bindungen (N1–C6 1.474(2) Å bzw. N2–C11 1.245(2) Å), sodass zwischen N1 und C6 eine Einfachbindung und zwischen N2 und C11 eine Doppelbindung lokalisiert ist. Die neu geknüpfte C6–C15 Bindung (1.526(3) Å) stellt eine typische C_{sp^3} – C_{sp^3} Bindung (1.530 Å) dar.^[87] Im Vergleich mit dem bekannten Samariumkomplex **57** (C–N 1.454(6) Å, C=N 1.276(7) Å, C–C 1.501(8) Å) zeigen die N–C und C–C Bindungslängen der Verbindung **110** eine große Ähnlichkeit.^[72]

3.4.2. McMurry-artige Kupplungsreaktionen

Ersetzt man die Titan-Precursor **2a,b** in der reduktiven Komplexierung von Iminen durch die Mono(cyclopentadienyl)titan(IV)-verbindungen **3a,b**, so werden nicht die entsprechenden Titanaaziridine gebildet. Anstelle dessen kommt es zur Ausbildung der Diazatitanacyclopentane **111a-c**.^[81a] Diese McMurry-artigen Kupplungsprodukte zweier Imine werden unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie der Imine **4b** und **8e** ausgebildet. Aus der Reduktion von **3a,b** mit Magnesium in Anwesenheit der Imine **4b** und **8e** können die Diazacyclopentane **111a-c** in Form von dunkelroten Kristallen erhalten werden, die eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit aufweisen als Titanaaziridine.



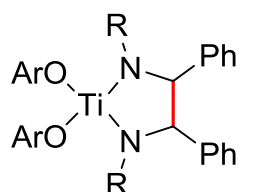
Schema 97. Synthese der Azatitanacyclopentane **111a-c**.

Die McMurry-artige Kupplung zweier Imine in der Koordinationssphäre eines niedervalenten Titanzentrums weist starke Ähnlichkeit mit dem Reaktionsverhalten von aryloxysubstituierten Titanacyclopentanen auf.^[59] Charakteristische NMR spektroskopische Daten der Verbindungen **111a-c** sind in Tabelle 11 zusammengefasst und denen der strukturell verwandten Komplexe **52a,b** gegenübergestellt.^[59]

Tabelle 11. Vergleich der NMR spektroskopischen Daten der Azatitanacyclopentane **111a-c** mit den bekannten Verbindungen **52a,b**.^[59]

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (N-CH)	$\delta^{13}\text{C}$ (N-CH)
111a	5.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.35$ Hz), 5.91 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.35$ Hz)	74.6, 80.8
111b	5.88	73.8
111c	–	83.4, 84.4
52a	4.93 (s), 5.41(s)	70.8, 73.7
52b	4.68	76.3

Ar = 2,6-Diphenylphenyl

**52a:** R = Ph**b:** R = Bn

Während das Diazatitanacyclopentan **52a** als Gemisch seines *cis*- und *trans*-Isomers vorliegt,^[59] werden die Komplexe **111a-c** hoch stereoselektiv gebildet. Anhand der ^1H -NMR Signale der Ringprotonen von Verbindung **111a** ($\delta = 5.68$ ppm bzw. 5.91 ppm), die eine Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H,H}} = 4.35$ Hz aufweisen, kann auf eine *trans*-Anordnung der *para*-Tolylgruppen in **111a** geschlossen werden. Im Gegensatz zu **111a** kann in der ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchung des Komplexes **111b** jeweils lediglich ein Signal der Methylgruppen ($\delta = 1.78$ ppm) und der Ringprotonen ($\delta = 5.88$ ppm) beobachtet werden. Dies deutet auf eine höhere Symmetrie des Komplexes **111b** im Vergleich zu dem Diazatitanacyclopentan **111a** hin. In Relation zu den Aryloxykomplexen **52a,b** ($\delta = 4.68 - 5.41$ ppm) treten die N-CH Signale der Verbindungen **111a,b** bei tieferem Feld auf.^[59] Die Abwesenheit von Ringprotonen in dem Komplex **111c** erhöht die Bedeutung der ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der Signale des zentralen fünfgliedrigen Ringes. Gegenüber den bekannten Verbindungen **52a,b** ($\delta = 70.8$ ppm - 76.3 ppm)^[59] sind die Signale des Komplexes **111c** bei tieferem Feld ($\delta = 83.4$ ppm bzw. 84.4 ppm) zu beobachten und befinden sich in dem Bereich der Signale des Diazatitanacyclopentans **111a** ($\delta = 74.6$ ppm bzw. 80.8 ppm). Dagegen ist die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des N-CH Signals von **111b** ($\delta = 73.8$ ppm) sehr ähnlich zu derjenigen von Verbindung **52a** ($\delta = 73.7$ ppm) und verglichen mit **52b** ($\delta = 76.3$ ppm) bei höherem Feld zu erkennen.^[59]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **111a,b** bzw. **111c** können bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan/Benzol (4:1) bzw. bei +4 °C aus *n*-Hexan erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Komplexe **111a-c** sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt.

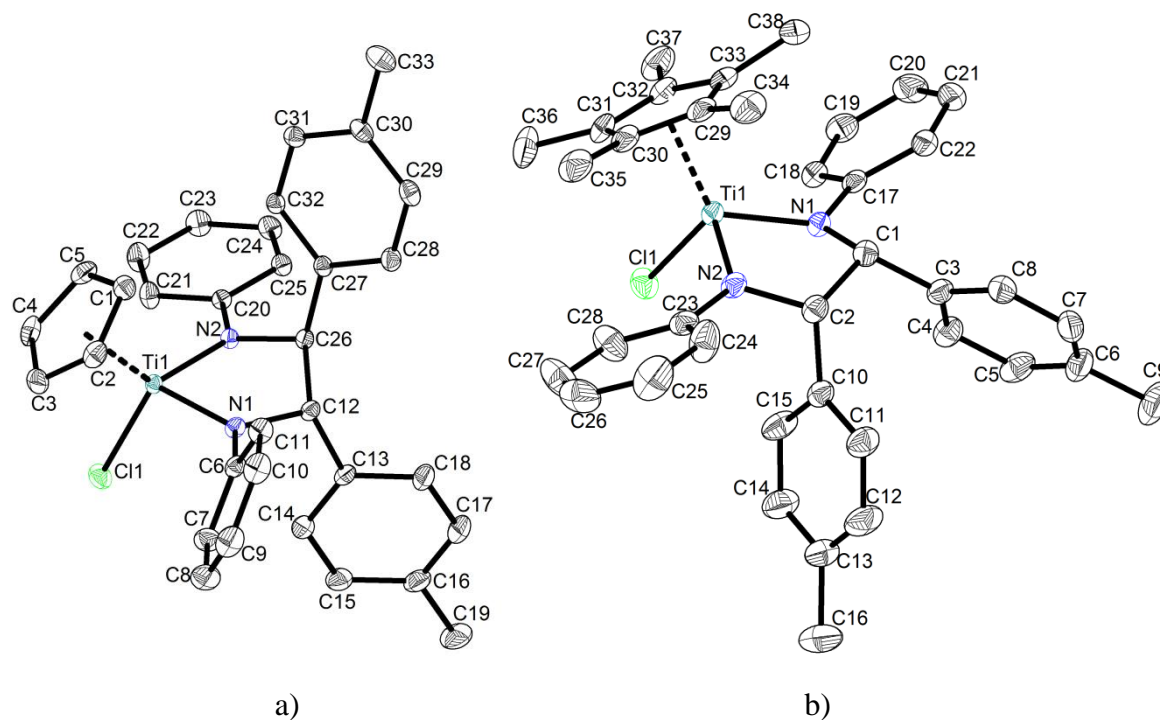
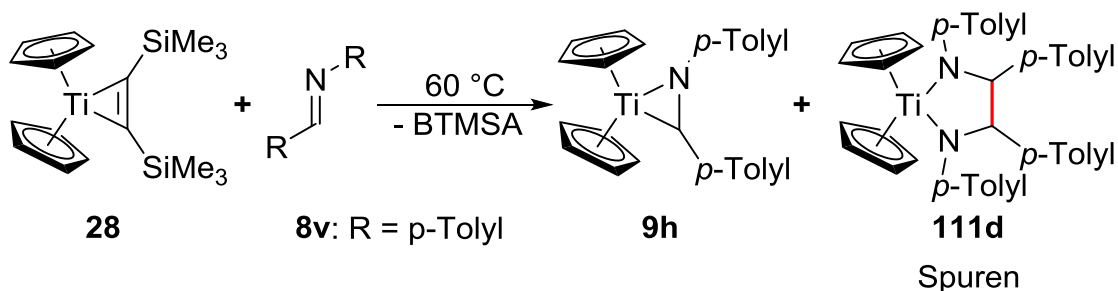


Abbildung 49. a) Molekülstruktur des Komplexes **111a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.893(1), Ti1–N2 1.941(1), N1–C12 1.475(1), N2–C26 1.474(1), C12–C26 1.564(1), N1–Ti1–N2 86.49(3), N1–C12–C26 109.13(7), N2–C26–C12 108.08(7), Cl1–Ti1–Ct 112.28, C13–C12–C26–C27 140.47. b) Molekülstruktur des Komplexes **111b** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.919(2), Ti1–N2 1.937(2), N1–C1 1.481(2), N2–C2 1.482(2), C1–C2 1.568(3), N1–Ti1–N2 86.72(6), N1–C1–C2 108.37(14), N2–C2–C1 110.08(14), Cl1–Ti1–Ct 113.90, C3–C1–C2–C10 32.76.

Die Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**28**) mit dem Imin **8v** führt primär zu **9h**,^[29c,31] wobei jedoch der Komplex **111d** in Spuren als Nebenprodukt gebildet wird.



Schema 98. Auftreten des McMurry-artigen Kupplungsprodukts **111d** bei der Synthese von **9h**.

Die Diazatitanacyclopentane **111a-c** weisen eine große strukturelle Ähnlichkeit zu dem Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-komplex **111d** auf, dessen Molekülstruktur ebenfalls in Abbildung 50 dargestellt ist. Anhand der Molekülstrukturen wird deutlich, dass sich die Substituenten an den Kohlenstoffatomen der fünfgliedrigen Titanacyclen **111a,c,d** in *trans*-Stellung zueinander befinden. Im Gegensatz dazu weisen die *para*-Tolylgruppen der Verbindung **111b** eine *cis*-Anordnung auf, wie sie ebenfalls von Mu et al. bei McMurry-artigen Iminkupplungen beobachtet wird.^[60]

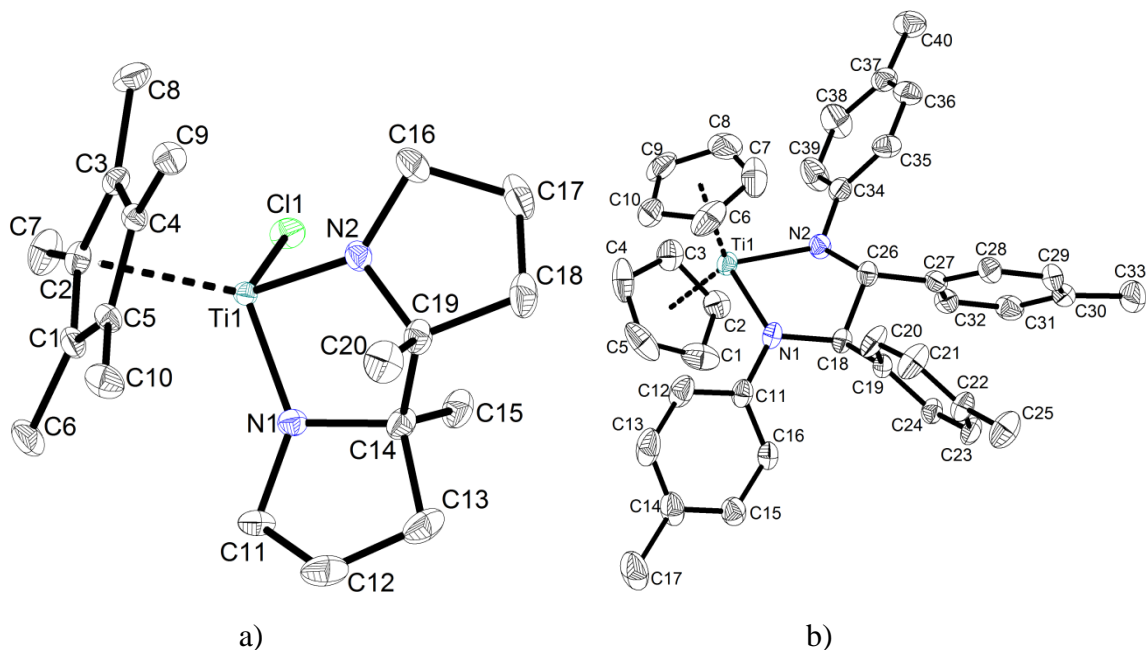


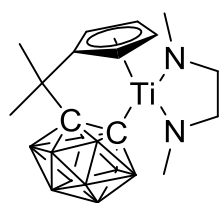
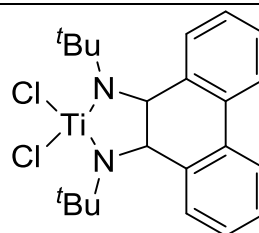
Abbildung 50. a) Molekülstruktur des Komplexes **111c** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.890(1), Ti1–N2 1.887(1), N1–C14 1.515(2), N2–C19 1.488(2), C14–C19 1.572(2), N1–Ti1–N2 85.04(4), N1–C14–C19 104.24(9), N2–C19–C14 104.25(9), C11–Ti1–Ct 112.20, C15–C14–C19–C20 166.06. b) Molekülstruktur des Komplexes **111d** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.024(2), Ti1–N2 2.048(2), N1–C18 1.470(2), N2–C26 1.470(2), C18–C26 1.539(3), N1–Ti1–N2 82.50(6), N1–C18–C26 109.01(15), N2–C26–C18 107.64(15), Ct1–Ti1–Ct2 127.39, C19–C18–C26–C27 65.77(19).

Zum Vergleich sind in Tabelle 12 charakteristische Bindungslängen und -winkel der Komplexe **111a-d** denen der bereits strukturell untersuchten Verbindungen **112** und **113** gegenübergestellt.^[60a,129] Sowohl in den Cyclopentadienylkomplexen **111a-d** und **112** als auch in der Verbindung **113** ist das Titan(IV)-zentrum verzerrt tetraedrisch umgeben.^[60a,129] Zudem ist ersichtlich, dass die Substituenten der Ringkohlenstoffatome von **111a,c,d** sich in einer *trans*-Anordnung befinden, wohingegen die Substituenten des Komplexes **111b** *cis*-Konfiguration bevorzugen. Die *cis*-Anordnung der *para*-Tolyl-

gruppen der Verbindung **111b** begründet sich mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den sterischen Anspruch des Cp*-Liganden, wohingegen dessen elektronischer Einfluss eine untergeordnete Rolle spielt. Dass sich die Substituenten am zentralen Fünfring von **111c** trotz des Cp*-Liganden in *trans*-Stellung befinden, resultiert aus den anellierten Ring-systemen, die durch das cyclische Imin **4b** eingeführt werden.

Tabelle 12. Vergleich charakteristischer Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Diazatitanacyclopentane **111a-d** mit den bekannten Komplexen **112** und **113**.^[60a,129]

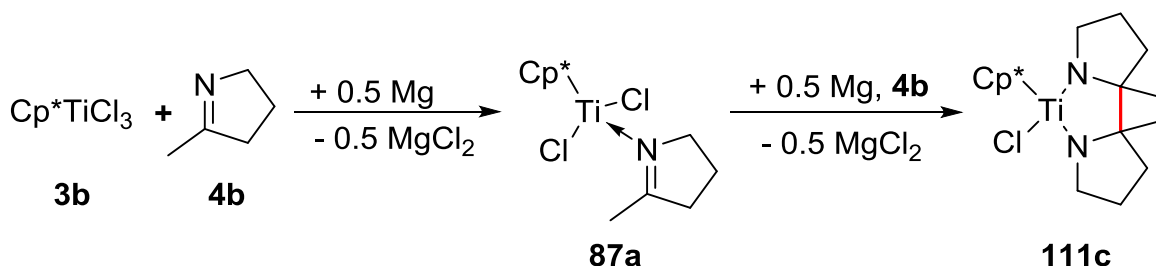
Verbindung	Ti–N1	Ti–N2	NC–CN	N1–Ti–N2
111a	1.893(1)	1.941(1)	1.564(1)	86.49(3)
111b	1.919(2)	1.937(2)	1.568(3)	86.72(6)
111c	1.890(1)	1.887(1)	1.572(2)	85.04(4)
111d	2.024(2)	2.048(2)	1.539(3)	82.50(6)
112	1.869(6)	1.869(6)	1.58(2)	96.2(4)
113	1.852(2)	1.870(2)	1.540(4)	90.21(9)

**112****113**

Während die Ti–N Bindungslängen der Diazatitanacyclopentane **111a-c**, **112** und **113** im Bereich zwischen 1.852(2) Å und 1.941(1) Å liegen,^[60a,129] weist der Bis(cyclopentadienyl)titanokomplex **111d** Ti–N Abstände von 2.024(2) Å bzw. 2.048(2) Å auf. Diese verlängerten Ti–N Bindungen können auf zwei unterschiedliche Effekte zurückgeführt werden. Zum einen könnte eine sterische Repulsion zwischen den beiden Cyclopentadienylliganden und dem Diamidoliganden für eine Verlängerung der Ti–N Bindungen verantwortlich sein. Jedoch zeigen sperrig substituierte Alkoxy- und Chloridokomplexe Ti–N Abstände unterhalb von 2.0 Å.^[60-61] Zum anderen führt der formale Austausch eines Chloridoliganden (2-Elektronen Donor) durch einen Cyclopentadienylliganden (6-Elektronen Donor) zu einer Verringerung der Lewis-Acidität des Titan-zentrums. Somit wird die mögliche Interaktion des Titans mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome geschwächt, sodass die Ti–N Bindungen in **111d** verlängert werden. Im Umkehrschluss sollten allerdings die Ti–N Bindungen des Komplexes **113** verglichen mit denen von **111a-c** entsprechend verkürzt sein.^[60a] Mit Ti–N Abständen von 1.852(2) Å und 1.870(2) Å in dem Komplex **113** ist diese Verringerung gegenüber **111a-c** (Ti–N:

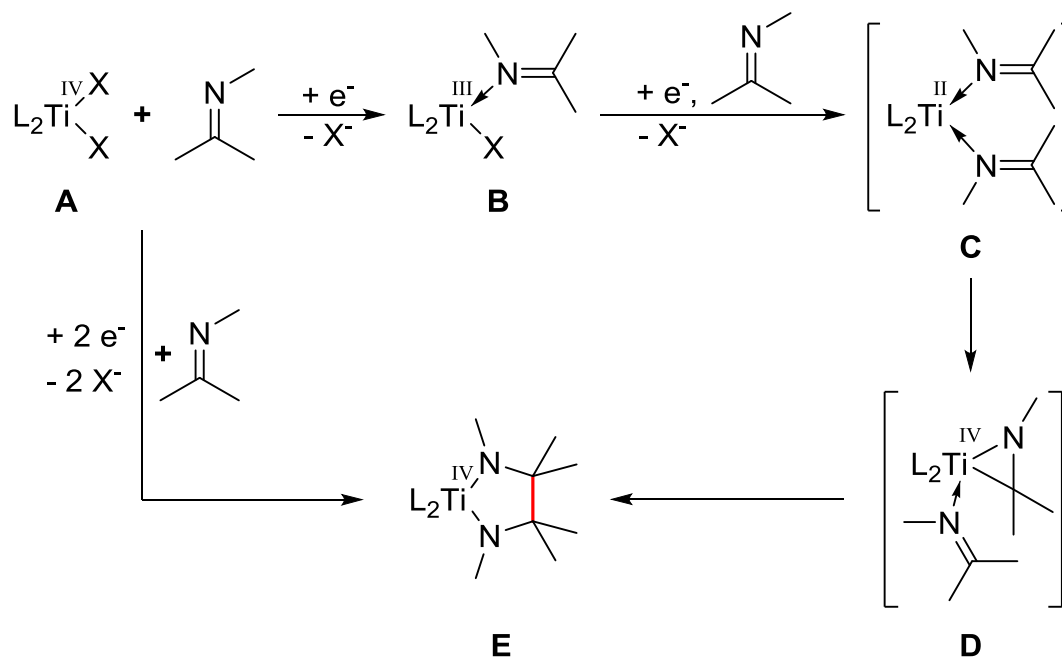
1.887(1) Å - 1.941(1) Å) weniger stark ausgeprägt als die Verlängerung der Ti–N Bindung in **111d**.^[60a] Die NC–CN Bindungslängen der Diazatitanacyclopentane **111a-d** (1.539(3) Å - 1.572(2) Å) befinden sich in guter Übereinstimmung mit denen der Komplexe **112** und **113** (1.58(2) Å bzw. 1.540(4) Å).^[60a,129] Während die Verbindungen **112** und **113** N1–Ti1–N2 Winkel von 96.2(4) ° bzw. 90.21(9) ° aufweisen,^[60a,129] beträgt dieser Winkel in den Diazatitanacyclopentanen **111a-d** 82.50(6) ° - 86.72(6) °.

Um das Verständnis von dem Reaktionsmechanismus solcher McMurry-artigen Iminkupplungen auszubauen, wurde die Reaktion am Beispiel von **111c** in zwei Teilschritte zerlegt (Schema 99). Tatsächlich lässt sich das Diazatitanacyclopentan **111c** durch die Reduktion des η^1 -Iminkomplexes **87a** in Anwesenheit von 2-Methyl-1-pyrrolin **4b** synthetisieren,^[81a] was deutlich zeigt, dass **87a** ein Intermediat der McMurry-artigen Kupplungsreaktion von Iminen darstellt.



Schema 99. Synthese des Azatitanacyclopentans **111c** über den η^1 -Iminkomplex **87a**.

Zudem sind bei der Reduktion von **87a** Indizien für die Ausbildung eines Titanaaziridins zu beobachten,^[105] das durchaus befähigt sein könnte eine Insertionsreaktion mit einem Imin einzugehen.^[4c,11,17a] Betrachtet man weiterhin die Möglichkeit, Donor-stabilisierte Titanaaziridine zu synthetisieren,^[26d,29a,81] sowie die Lewis-Acidität von Titan(III)- und Titan(IV)-zentren, so verliert der von Samuelson vorgeschlagene radikalische Mechanismus drastisch an Bedeutung.^[56h] Ferner sind die von Mu et al. erarbeiteten mechanistische Vorstellungen, welche einen Bis(η^1 -imin)-komplex enthalten, zu berücksichtigen.^[60] Fasst man diese einzelnen Punkte zusammen, so gelangt man zu dem in Schema 100 dargestellten Reaktionsmechanismus der McMurry-artigen Kupplung von Iminen in der Koordinationssphäre des niedervalenten Titans.

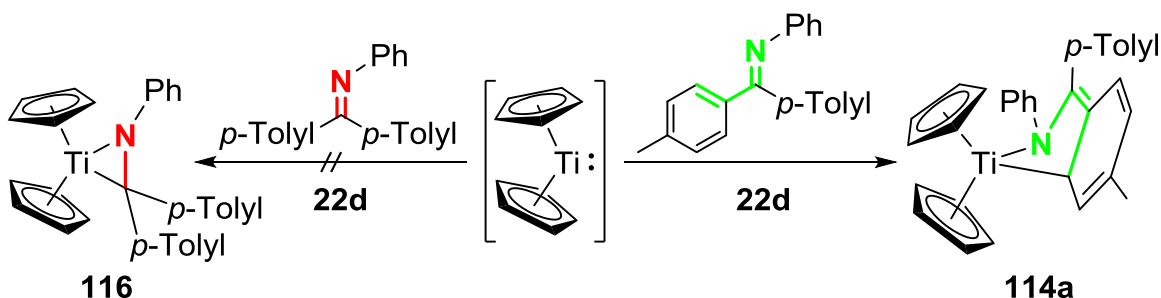


Scheme 100. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die McMurry-artige Kupplung von Iminen.

Zunächst führt die Reduktion eines geeigneten Titan(IV)-precursors **A** in Anwesenheit eines Imins zu einem η^1 -Imintitan(III)-komplex **B**, wie anhand von **87a,b** gezeigt werden konnte. Bei der Reduktion von **B** unter Zugabe eines zweiten Äquivalents Imin kommt es zur Ausbildung eines Bis(η^1 -imin)-titan(II)-komplexes **C**, wie er bereits von Mu et al. postuliert wurde.^[60] Dieser Titan(II)-komplex **C** stabilisiert sich unverzüglich durch den Haptizitätswechsel eines Iminliganden. Die Ausbildung eines Donor-stabilisierten Titanaaziridins **D** steht im Einklang mit dem Erfolg bei der Synthese der Verbindungen **9g** und **27a-c**.^[26d,29a,81] Aufgrund der hohen Reaktivität von **D** insertiert der zweite Iminligand so schnell in die Ti–C Bindung von **D**, dass sich das Titanaaziridin **D**, ebenso wie der Komplex **C**, NMR spektroskopisch nicht beobachten lässt. Allerdings finden sich Indizien für Ausbildung eines Titanaaziridins bei der Reduktion des η^1 -Iminkomplexes **87a** in Abwesenheit eines zusätzlichen Iminliganden.^[105] Die Ausbildung des McMurry-artigen Kupplungsproduktes **E** aus dem Komplex **D** erfolgt analog zu bekannten Insertionsreaktionen von Iminen in Ti–C Bindungen von Metallaaziridinen.^[4c,11,17a]

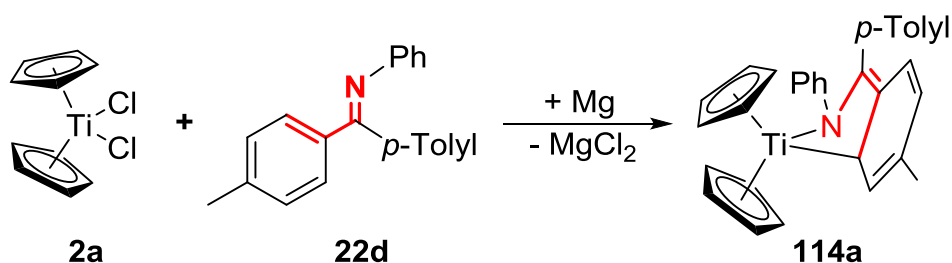
3.5. η^4 -Koordination von Iminen

Während Aldimine mit einem Titanocenfragment zu Titanaaziridinen reagieren, koordiniert das aromatisch substituierte und sterisch anspruchsvolle Ketimin **22d** nicht in einem η^2 -Bindungsmodus an niedervalente Titanatfragmente. Vielmehr reagiert **22d** unter Einbeziehung einer *para*-Tolylgruppe als Monoazabutadien.



Schema 101. Verhalten des Imins **22d** in der Koordinationssphäre einer Titanoceneinheit.

Durch den Einsatz des sperrigen Ketimins **22d** in der reduktiven Komplexierung ist es möglich, den bereits von Plettenberg 2011 beschriebenen violetten Iminkomplex **114a** im Multigrammaßstab in deutlich verbesserter Ausbeute (11.518 g, 83 %) zu synthetisieren.^[29b,c]



Schema 102. Synthese des Azabutadienkomplexes **114a** durch die reduktive Komplexierung des Imins **22d**.

Die Signale des Komplexes **114a** weisen in $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Untersuchungen auf einen dynamischen Prozess hin.^[29c] Da der Komplex **114a** zunächst als Titanaaziridin interpretiert wurde, ist davon ausgegangen worden, dass diese Beobachtung auf eine mögliche Inversion am Stickstoffatom zurückzuführen ist.^[29c] In der weiteren Untersuchung der Verbindung **114a** stellte sich jedoch durch Einkristallstrukturanalyse heraus, dass sich der Iminligand in Komplex **114a** in einen neuartigen Koordinationsmodus befindet.^[29b] Die Verbindung **114a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

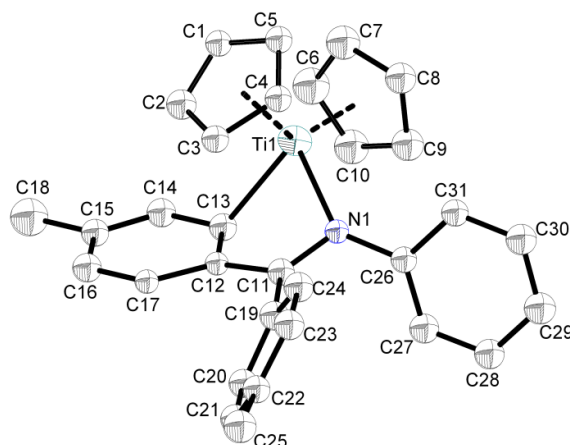


Abbildung 51. Molekülstruktur des Komplexes **114a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

In Abbildung 51 wird ersichtlich, dass der Iminligand des Komplexes **114a** über das Stickstoffatom sowie einen der beiden aromatischen Reste am Iminkohlenstoffatom an das Titanzentrum koordiniert. Aufgrund der geringen Qualität der Röntgenstrukturanalyse wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion der Bindungslängen und -winkel im Iminkomplex **114a** verzichtet. Aus dem η^4 -Bindungsmodus des Iminliganden resultiert, dass der von Plettenberg NMR spektroskopisch beobachtete Prozess nicht mit einer Inversion am Stickstoffatom zu erklären ist, sondern auf eine Envelope Umlagerung zurückgeführt werden kann.^[29b] Für diesen Prozess ergibt sich anhand der Koaleszenztemperatur $T_C = 218$ K und dem Signalabstand $\Delta\nu = 378$ Hz eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 19.14T_C \left(10.32 + \lg \frac{T_C}{2,22\Delta\nu} \right) = 42$ kJ/mol (Abbildung 52). Diese Aktivierungsbarriere befindet sich in guter Übereinstimmung mit denen von Butadienkomplexen (27.2 kJ/mol - 59.8 kJ/mol)^[130] und klassischen (54.5 kJ/mol)^[78a] sowie nichtklassischen (58.6 kJ/mol)^[79a] Monoazabutadienkomplexen früher Übergangsmetalle.

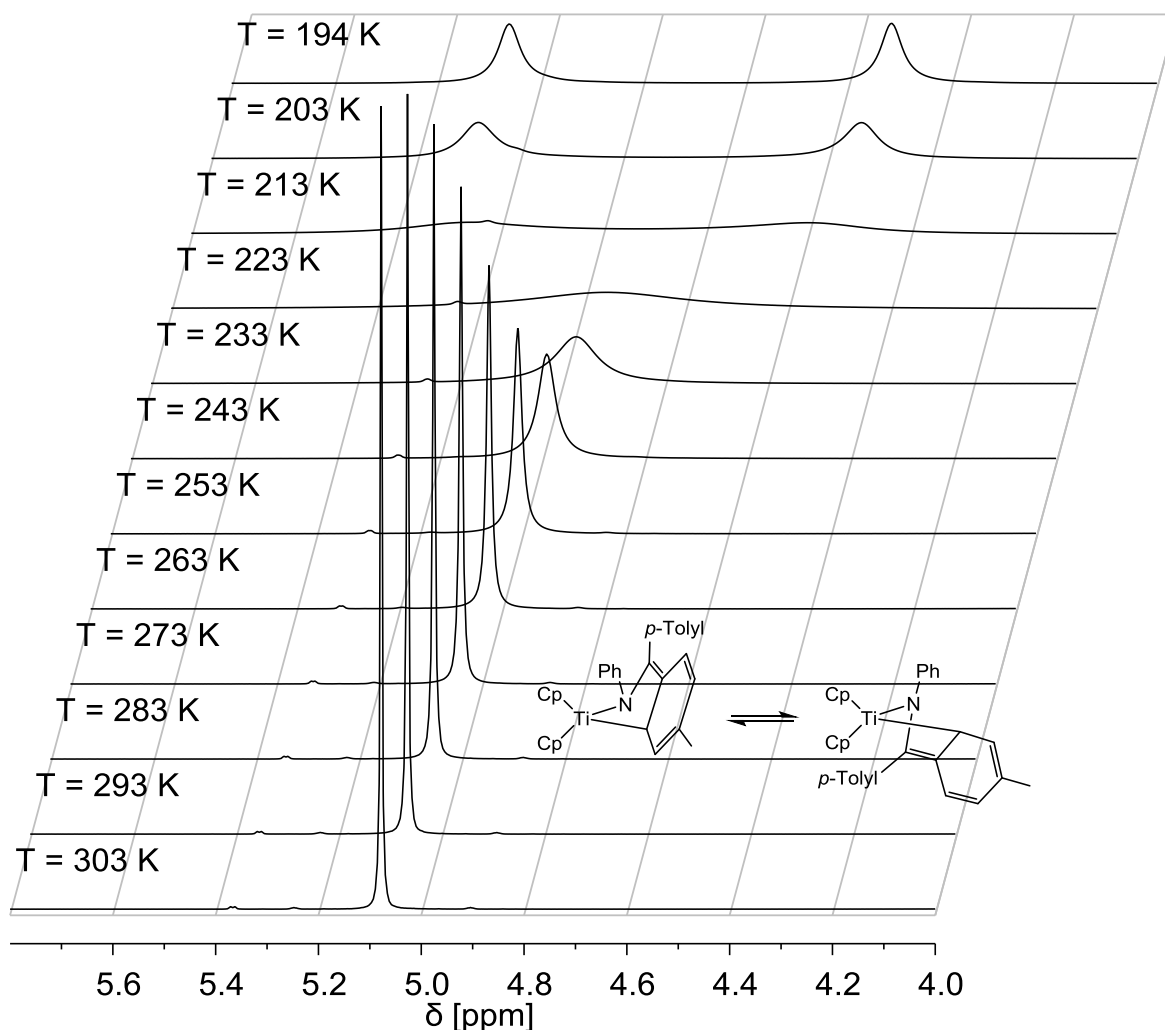
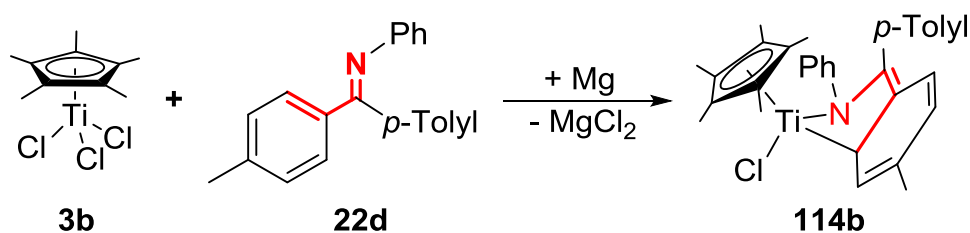


Abbildung 52. Ausschnitt (Cp-Bereich) aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren (499.87 MHz, Toluol- D_8) des Komplexes **114a** im Temperaturbereich von 194 K bis 303 K.

Trotz der geringen Qualität der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **114a** ist es möglich, diese η^4 -Koordinationsform von Iminen weiter strukturell zu untersuchen. Neben dem Einsatz von Titanocendichlorid **2a** als Precursor in der reduktiven Komplexierung des Imins **22d** ist es auch möglich, das Synthesekonzept auf Cp^*TiCl_3 (**3b**) anzuwenden. Bei der Reduktion von **3b** mit Magnesium in der Anwesenheit des Imins **22d** wird der violette, zu **114a** analoge η^4 -Komplex **114b** in moderater Ausbeute (55 %) erhalten.^[29b]



Schema 103. Synthese des Azabutadienkomplexes **114b**.

Die Umkristallisation der Verbindung **114b** aus *n*-Hexan führt zu dunkel violetten Plättchen, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Der Komplex **114b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *I*2/*a* mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **114b** im Festkörper ist in Abbildung 53 dargestellt.

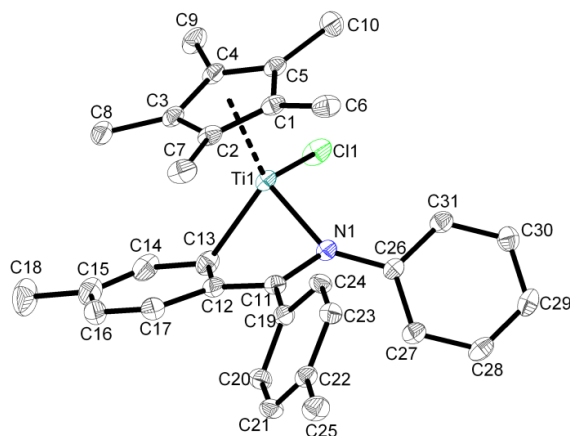
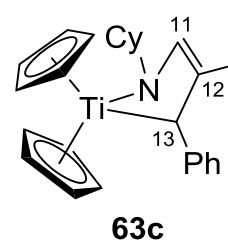
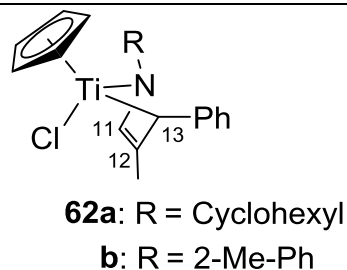
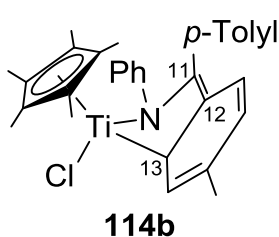


Abbildung 53. Molekülstruktur des Komplexes **114b** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.941(1), Ti1–C11 2.399(2), Ti1–C12 2.441(2), Ti1–C13 2.247(2), N1–C11 1.393(2), C11–C12 1.425(2), C12–C13 1.438(2), C13–C14 1.430(2), C14–C15 1.352(3), C15–C16 1.426(3), C16–C17 1.366(2), C12–C17 1.445(2), C19–C20 1.400(2), C20–C21 1.386(2), C21–C22 1.3902(2), C22–C23 1.395(2), C23–C24 1.389(2), C19–C24 1.394(2), C11–Ti1–N1 35.48(5), Ti1–N1–C11 90.50(9), N1–C11–Ti1 54.02(7).

Es ist offensichtlich, dass sich der Iminligand in Komplex **114b** ebenso wie in der Verbindung **114a** in der η^4 -Koordinationsform befindet. Zum besseren Verständnis dieses Koordinationsmodus sind die charakteristischen Bindungslängen und -winkel des Komplexes **114b** denen des freien Imins **22d** und den von Scholz et al. strukturell charakterisierten Azabutadienkomplexen **62a,b** und **63c** in Tabelle 13 gegenübergestellt.^[78e,f] Im Vergleich zu dem unkoordinierten Imin **22d** mit einer C=N Bindungslänge von 1.283(1) Å weist der Azabutadienkomplex **114b** eine Vergrößerung des C–N Abstandes auf 1.393(2) Å auf.^[29b,c] Diese Bindungslänge befindet sich in guter Übereinstimmung mit denen der von Scholz et al. charakterisierten Komplexe **62a,b** und **63c**, die Bindungslängen in einen Bereich von 1.354(5) - 1.385(2) Å aufweisen.^[78e,f] Neben dieser Verlängerung der C=N Doppelbindung ist eine Verkürzung der C11–C12 Bindung (1.425(2) Å) im Komplex **114b** gegenüber dem Imin **22d** mit einem Bindungsabstand von 1.497(1) Å zu beobachten.^[29b,c] Die Winkelsumme von 360° um C11 weist deutlich auf die sp^2 -Hybridisierung an diesem Atom hin.

Tabelle 13. Vergleich wichtiger Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Azabutadienkomplexe **114a,b** mit dem freien Imin **22d** sowie den literaturbekannten Komplexen **62a,b** und **63c**.^[29b,c,78e,f]

	22d	114a	114b	62a	62b	63c
Ti1–N1		2.02(1)	1.941(1)	1.902(3)	1.920(1)	2.016(3)
Ti1–C11		2.67(1)	2.399(2)	2.323(3)	2.332(2)	2.660(7)
Ti1–C12		2.75(1)	2.441(2)	2.374(3)	2.381(1)	2.715(9)
Ti1–C13		2.37(1)	2.247(2)	2.147(3)	2.136(1)	2.278(4)
N1–C11	1.283(1)	1.32(2)	1.393(2)	1.376(4)	1.385(2)	1.354(5)
C11–C12	1.497(1)	1.47(2)	1.425(2)	1.394(4)	1.386(2)	1.375(6)
C12–C13	1.396(2)	1.42(2)	1.438(2)	1.449(4)	1.442(2)	1.446(6)
N1–Ti1–C13		78.5(4)	84.18(6)	87.3(1)	87.60(5)	80.3(1)
Faltungswinkel		51.1	67.6	67.0	106.4	130.9



Das Verhalten des Imins **22d** als Azabutadienligand in der Koordinationssphäre eines niedervalenten Titanzentrums wird überdies durch lokalisierte Doppelbindungen zwischen C14 und C15 (1.352(3) Å) sowie C16 und C17 (1.366(2) Å) im Komplex **114b** untermauert. Aufgrund des relativ langen Abstandes zwischen Ti1 und C11 von 2.399(2) Å kann hier von einer eher schwachen Wechselwirkung ausgegangen werden. Bei einem eingehenden Vergleich der Strukturdaten des η^4 -Iminkomplexes **114b** mit denen der literaturbekannten Azabutadienkomplexe **62a,b** und **63c** wird dieses Verhalten des Iminliganden besonders deutlich. Sowohl die Ti1–N1 (1.941(1) Å) Bindung als auch die Ti1–C13 Bindung (2.247(2) Å) von **114b** befinden sich in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Bindungslängen der Azatitanacyclopent-4-ene **62a,b** und **63c** (Ti–N: 1.902 - 2.016 Å; Ti–C: 2.136 - 2.278 Å).^[78e,f] Besonders stark ist diese Übereinstimmung zu den strukturell verwandten Komplexen **62a,b** (siehe Tabelle 13), jedoch weist der Azabutadienkomplex **114b** im Vergleich zu **62a,b** eine geringe Verlängerung sowohl der Ti–N als auch der Ti–C Bindung auf. Dies resultiert wahrscheinlich aus einer geringfügig schwächeren Wechselwirkung des Iminliganden mit dem Titanzentrum, da die zur η^4 -Koordination benötigte C=C Doppelbindung des Imins einen Ausschnitt aus der aromatischen *para*-Tolylgruppe darstellt. Der Anteil der η^4 -Koordination an der Bindungssituation des Iminliganden in Komplex **114b** gegenüber einer möglichen σ^2 -Koordination

kann durch die Differenz $\Delta = \frac{\text{Ti1-C11} + \text{Ti1-C12}}{2} - \frac{\text{Ti1-N1} + \text{Ti1-C13}}{2}$ analysiert werden.^[78e]

Die Differenz $\Delta = 0.326 \text{ \AA}$ des Komplexes **114b** ist im Vergleich zu hauptsächlich η^4 -koordinierten Azabutadienen relativ hoch,^[77a,e,f] befindet sich jedoch im gleichen Bereich wie in den Komplexen **62a** (0.324 \AA), **62b** (0.328 \AA) und **63c** (0.541 \AA).^[78e,f] Dies zeigt deutlich, dass der η^4 -Anteil in Komplex **114b** deutlich größer als in **63c** ist, sich jedoch in der gleichen Größenordnung wie bei **62a,b** befindet.

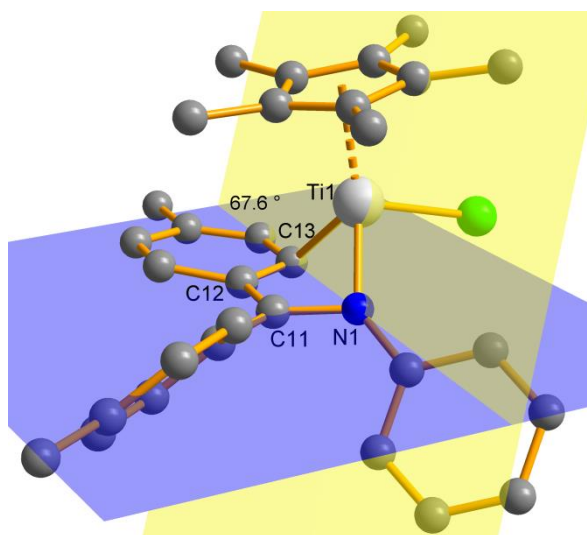


Abbildung 54. Winkel zwischen der Ebenen (N1, C11, C12, C13; blau) und der Ebene (Ti1, N1, C13; gelb) des Komplexes **114b**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die η^4 -Koordination des Iminliganden in Komplex **114b** wird zudem dadurch deutlich, dass sich N1, C11, C12 und C13 in einer Ebene befinden, die um 67.6° gegenüber der Ebene Ti1, N1, C13 geneigt ist. Damit weist der Komplex **114b** einen Faltungswinkel sehr nahe dem der Verbindung **62a** (67.0°) auf.^[78f] Obwohl sich die Liganden in den Komplexen **62a,b** in der *supine*-Anordnung befinden, koordiniert das Imin in der Verbindung **114b** in der *prone*-Form.

Auch die Ergebnisse NMR spektroskopischer Untersuchungen der Verbindung **114b** stehen im Einklang mit dem η^4 -Kordinationsmodus des Iminliganden. Während das ^1H -NMR Spektrum des Komplexes **114b** bei einer Temperatur von 353 K aufgrund eines dynamischen Prozesses verbreiterte Signale zeigt, sind die Signale bei tiefen Temperaturen deutlicher separiert (Abbildung 55).

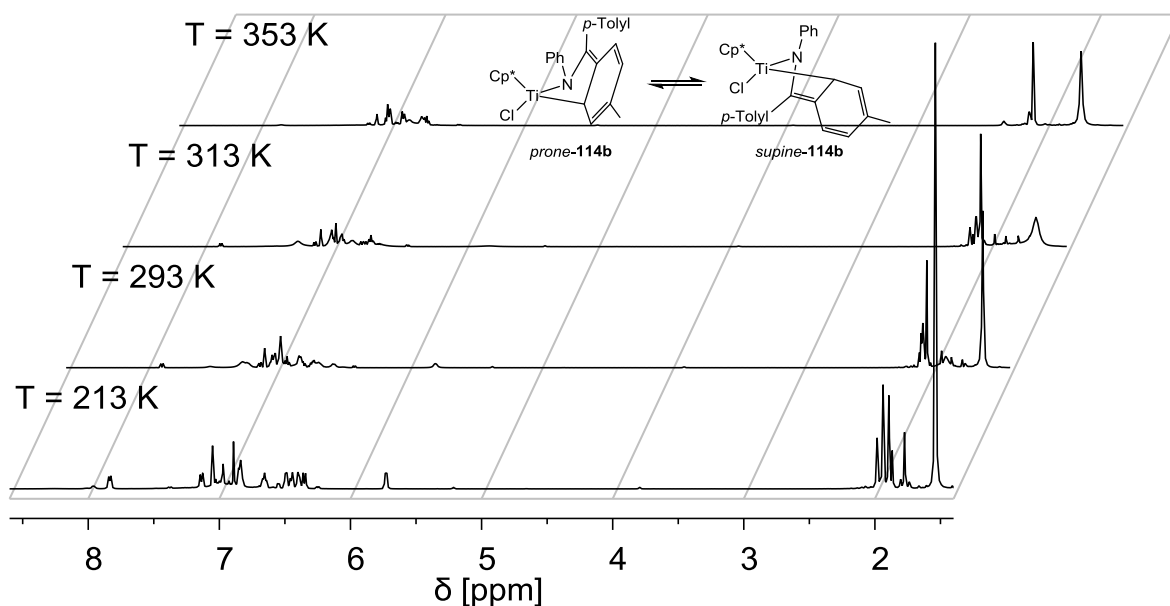


Abbildung 55. $^1\text{H-NMR}$ Spektren (499.87 MHz, Toluol- D_8) des Komplexes **114b** im Temperaturbereich von 213 K bis 353 K.

Der beobachtete Prozess könnte sich auf verschiedene Ursachen zurückführen lassen. Es könnte die Ti–C Bindung zur zweiten *ortho*-Position der *para*-Tolylgruppe wechseln oder sogar eine Koordination zum zweiten *para*-Tolyl-Rest durch eine Rotation um die Ti–N Bindung erfolgen. Deutlich wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich bei dem beobachteten Phänomen um eine Envelope Umlagerung handelt. Bei hoher Temperatur findet eine schnelle Umwandlung zwischen dem *prone*- und dem *supine*-Isomer statt, wohingegen das Gleichgewicht bei einer Temperatur von 213 K derart verlangsamt ist, dass die Signale beider Isomere beobachtet werden können (Abbildung 56).

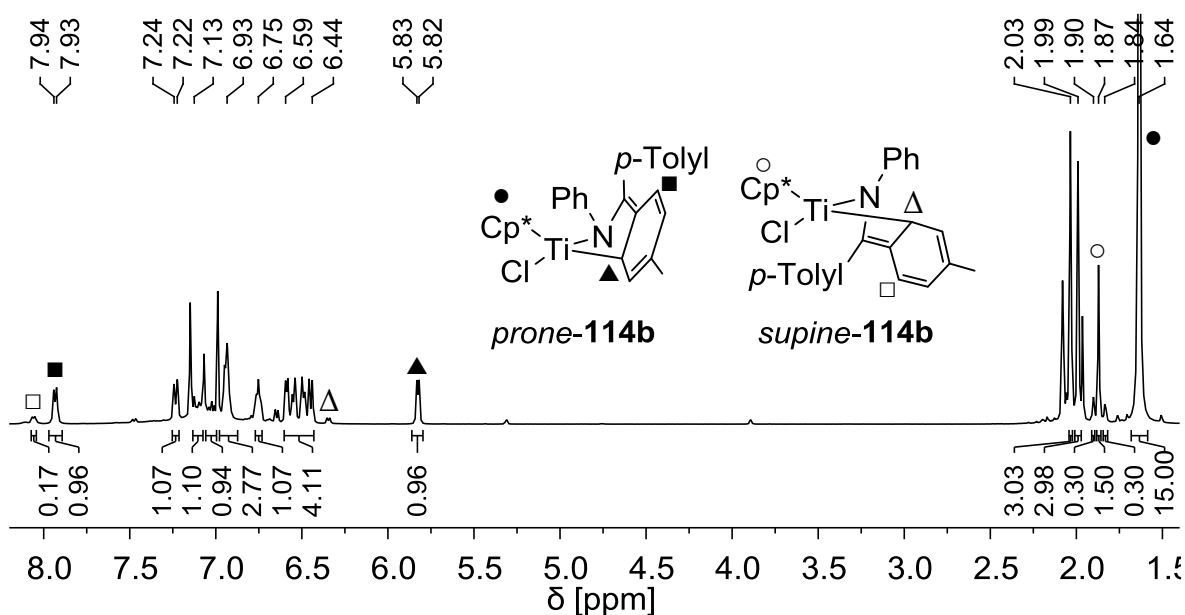


Abbildung 56. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (499.87 MHz, 213 K, Toluol- D_8) des Komplexes **114b**.

Da in der Einkristallstrukturanalyse das *prone*-Isomer des Komplexes **114b** beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Signale der Hauptkomponente im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei 213 K dem *prone*-Isomer zugeordnet werden können und die weniger intensiven Signale von dem *supine*-Isomer erzeugt werden. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 1.64 ppm bzw. 1.87 ppm sind den Cp^* -Liganden des *prone*- bzw. *supine*-Isomers zuzuordnen und stehen in einem Verhältnis von 10:1. Aus dem Verhältnis der beiden Isomere von $K = 10/1$ ergibt sich ein Unterschied der freien Enthalpie zwischen *prone*- und *supine*-Isomer von:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) = -8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 213\text{K} \cdot \ln(10) = -4.08 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die folgende Diskussion der NMR Spektren wird aufgrund des hohen Überschusses von 10:1 des *prone*-Isomers auf dieses beschränkt. Von besonderem Interesse ist das Signal des Ti-CH bei einer chemischen Verschiebung von 5.83 ppm.^[29b] Dieses, im Vergleich zum unkoordinierten Imin **22d** (7.63 ppm bzw. 6.99 ppm) ins Hochfeld verschobene Signal tritt zwar bei einer deutlich höheren chemischen Verschiebung auf,^[29c] als die entsprechenden Signale der bekannten Azabutadienkomplexe **62a** (0.43 ppm), **62b** (0.66 ppm) und **63c** (0.66 ppm),^[78e,f] befindet sich aber dennoch in Übereinstimmung mit der beobachteten Koordinationsform. Dass das Signal bei tieferem Feld gegenüber den Signalen der Verbindungen **62a,b** und **63c** beobachtet wird, begründet sich damit, dass die an das Titanzentrum koordinierende C–H Einheit Teil der aromatischen *para*-Tolylgruppe des Liganden ist.

Neben der chemischen Verschiebung des $^1\text{H-NMR}$ Signals der koordinierten C–H Gruppe ist auch die Verschiebung des zugehörigen Signals im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von gesteigertem Interesse. Das Signal der Verbindung **114b** bei einer chemischen Verschiebung von 102.2 ppm lässt sich anhand von Korrelationsspektren eindeutig dem koordinierten Kohlenstoffatom zuordnen. Im Vergleich zu dem unkoordinierten Imin **22d** (129.6 ppm bzw. 129.8 ppm) ist das Signal durch die Bindung des Kohlenstoffatoms an das Titanzentrum ins hohe Feld verschoben.^[29c] Die Lage des Signals bei 102.2 ppm ist im Einklang mit den Azabutadienkomplexe **62a,b**, sowie weiteren analogen Verbindungen, deren entsprechenden Signale in einem Bereich von 101.4 ppm - 104.3 ppm beobachtet werden.^[78e,f] Die $^1J_{\text{C,H}}$ Kopplungskonstante an dieser Stelle der Verbindung **114b** weist auf eine Umhybridisierung des Kohlenstoffatoms hin. Gegenüber dem unkoordinierten Imin **22d** ($^1J_{\text{C,H}} = 160$ Hz) ist diese um 12 Hz auf 148 Hz verkleinert.^[29b] Im Verhältnis zu den von Scholz et al. beobachteten Kopplungskonstanten von Azabutadienkomplexen von 142

136 Hz - 141 Hz scheint die Hybridisierung des koordinierten Kohlenstoffatoms der Verbindung **114b** somit einen geringfügig höheren s-Anteil aufzuweisen.^[78e,f] Dies begründet sich ebenso wie die chemische Verschiebung des ¹H-NMR Signals darin, dass die *ortho*-Position einen Teil des aromatischen Systems des Iminliganden darstellt.

Anhand von quantenmechanischen Berechnungen (Gaussian09 Rev. B.01)^[131] mit dem Dichtefunktional M06-2X^[132] sind Untersuchungen zur Bindungssituation von Iminliganden in der η^2 - und η^4 -Koordination möglich.^[29b] Anhand der geringen Abweichungen zwischen charakteristischen Strukturparametern, die aus der Einkristallstrukturanalyse sowie den Geometrieoptimierungen der Verbindungen **9e** und **114a,b** erhalten werden, zeigt sich die Eignung dieser Methode zur Beschreibung solcher Systeme.^[29b]

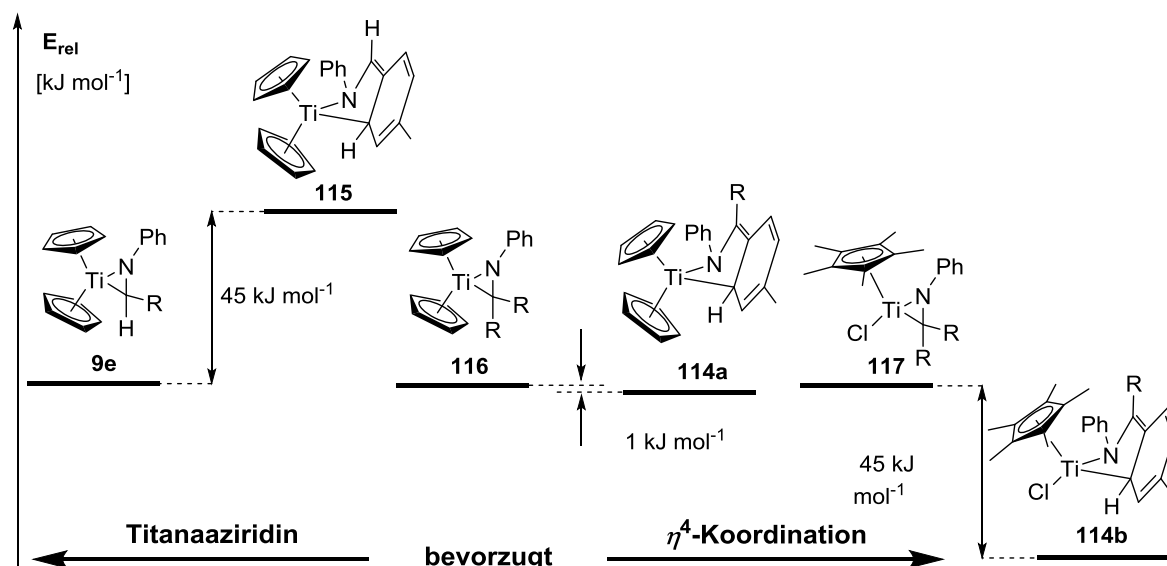
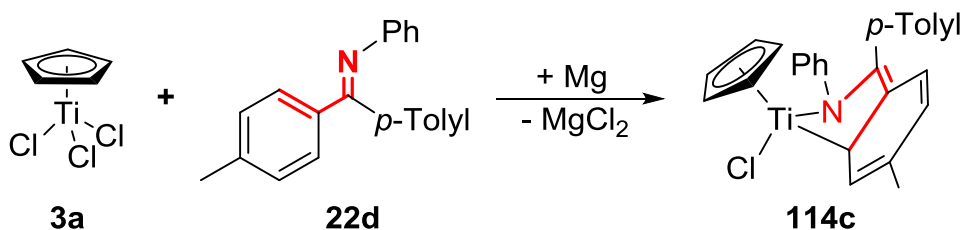


Abbildung 57. Berechnete relative Energien (M062X/6-311+G(d,p) (C,H,N), SDD (Ti)) von Isomerenpaaren aus Titanazaaziridinen und Azatitanacyclopenteten. R = *p*-Tolyl.^[29b]

In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erweist sich das Titanocazaaziridin **9e** in der quantenchemischen Berechnung stabiler als der isomere η^4 -Iminkomplex **115**.^[29b] In gleicher Weise wird die experimentell gefundene inverse Stabilität für das Isomerenpaar **117** und **114b** gut durch die Berechnungen abgebildet.^[29b] Eine detaillierte Betrachtung des Komplexes **114b** zeigt einen Energieunterschied zwischen seinem *prone*- und *supine*-Konformer von 7.4 kJ/mol zugunsten des *prone*-Isomers.^[29b] Die Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten sowie Entropiebeiträgen bei T = 298 K führt zu einer freien Gibbs-Energiedifferenz der beiden Konformere der Verbindung **114b** von $\Delta G_{298}(\textit{prone}/\textit{supine}) = -5$ kJ/mol.^[29b] Dieser Wert befindet sich im Einklang mit den Ergebnissen der ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchung von **114b**.^[29b] Anhand des aus

dem Tieftemperatur ($T = 213 \text{ K}$) $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ermittelten Verhältnisses der beiden Isomere ergibt sich eine Differenz $\Delta G_{213}(\text{prone/supine}) = -4 \text{ kJ/mol}$.^[29b] Somit liefern die quantenchemischen Berechnungen ein weiteres Indiz dafür, dass in der Lösung von **114b** in Toluol die *prone*-Konformation das Überschussisomer darstellt.^[29b] Im Gegensatz zu den Isomerenpaaren **9e/115** und **117/114b** weist das Titanaaziridin **116** in der quantenchemischen Berechnung fast exakt die gleiche Energie wie der isolierte und strukturell charakterisierte η^4 -Iminkomplex **114a** auf.^[29b] Folglich scheinen Entropie-, Solvatisierungs- und Gittereffekte, die nicht in den Gasphasenberechnungen berücksichtigt werden, in unbekannter Gewichtung ausschlaggebend für die Bildung des η^4 -Iminkomplexes **114a** unter experimentellen Bedingungen zu sein.^[29b]

In Analogie zu der Synthese von **114b** aus **3b** führt auch die Reduktion von CpTiCl_3 (**3a**) mit Magnesium in Anwesenheit des Imins **22d** zur Ausbildung eines Azabutadienkomplexes des Titans. Das violette Produkt **114c** wird nach der Aufarbeitung in einer Ausbeute von 90 % als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten.



Schema 104. Synthese des Azabutadienkomplexes **114c**.

Analog zu dem Azabutadienkomplex **114b** ist auch bei der $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Untersuchung der Verbindung **114c** ein dynamischer Prozess in Lösung zu bemerken (Abbildung 58). Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Verbindungen **114c** und **114b** kann davon ausgegangen werden, dass bei dem Komplex **114c** ebenfalls die Umwandlung zwischen *prone*- und *supine*-Isomer beobachtet werden kann. Im Unterschied zu **114b** ist für die Verbindung **114c** selbst bei einer Temperatur von 213 K ausschließlich der Signalsatz eines der beiden Isomere zu erkennen.

Besonders deutlich wird dies anhand der Signale des Cyclopentadienylliganden ($\delta = 5.52 \text{ ppm}$) und der beiden Methylgruppen ($\delta = 1.92 \text{ ppm}$ bzw. 2.03 ppm) des Komplexes **114c**. Während das Signal des Ti-CH der Verbindung **114b** deutlich von den weiteren Signalen der aromatischen Reste separiert ist ($\delta = 5.83 \text{ ppm}$), tritt dieses Signal des Komplexes **114c**, der über einen unsubstituierten Cyclopentadienylliganden verfügt,

bei einer ^1H -NMR chemischen Verschiebung von 6.30 ppm auf. Somit ist die Hochfeldverschiebung des Signals im Vergleich zu dem unkoordinierten Imin **22d** (7.63 ppm bzw. 6.99 ppm) für die Verbindung **114c** weniger stark ausgeprägt als bei dem durch einen Cp^* -Liganden charakterisierten Azabutadienkomplex **114b**.

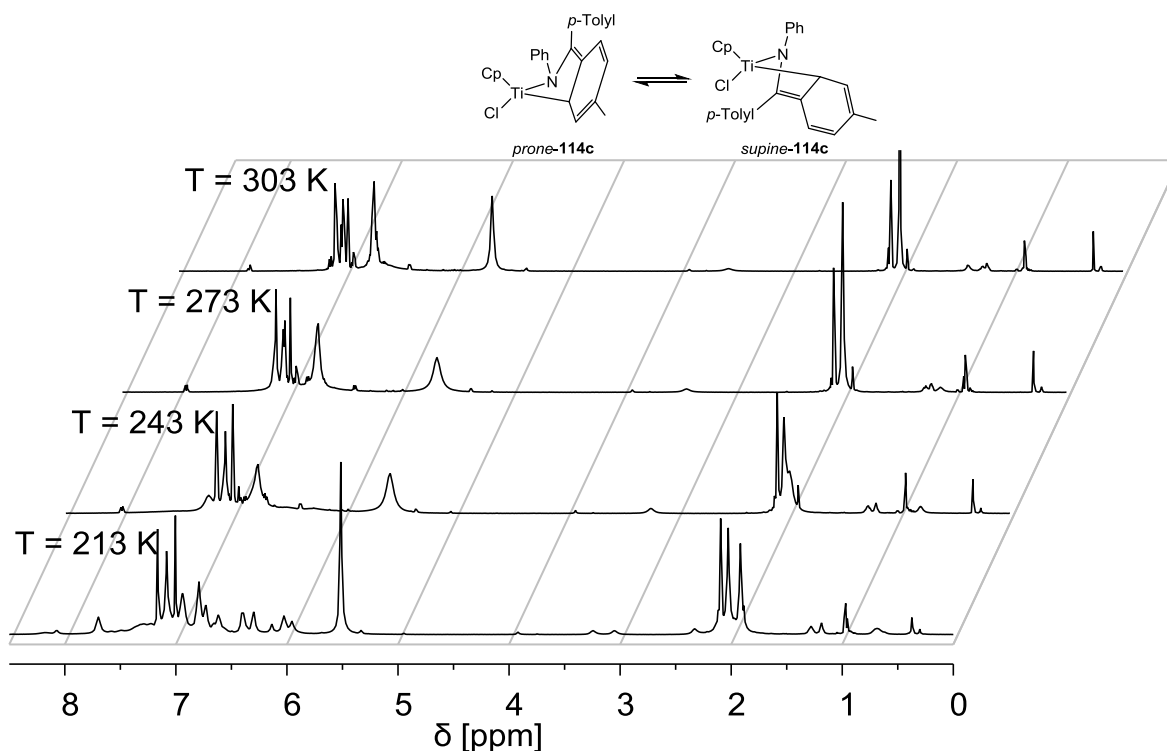


Abbildung 58. ^1H -NMR Spektren (499.87 MHz, Toluol- D_8) des Komplexes **114c** im Temperaturbereich von 213 K bis 303 K.

In der ^{13}C -NMR spektroskopischen Untersuchung des Komplexes **114c** tritt bei einer chemischen Verschiebung von 103.0 ppm ein Signal auf, das durch Korrelationsspektren der an das Titanzentrum gebundenen CH-Gruppe zugeordnet werden kann. Diese chemische Verschiebung befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem Signal der Verbindung **114b** (102.2 ppm) sowie den Signalen klassischer Azabutadienkomplexe des Titans ($\delta = 101.4 \text{ ppm} - 104.3 \text{ ppm}$).^[29b,78e,f]

In der massenspektrometrischen Untersuchung des Komplexes **114c** mittels LIFDI konnte bei $m/z = 433$ das Signal des Mutterions der Verbindung detektiert werden.

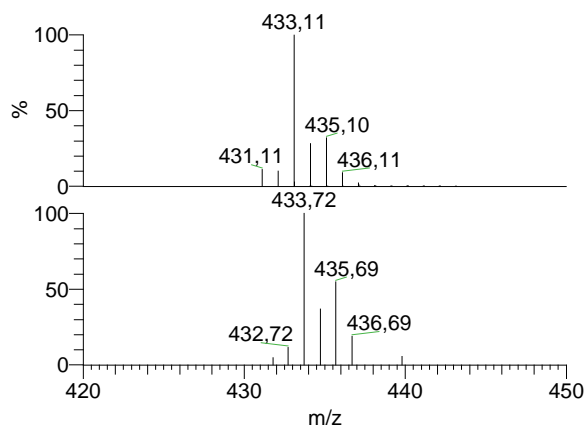
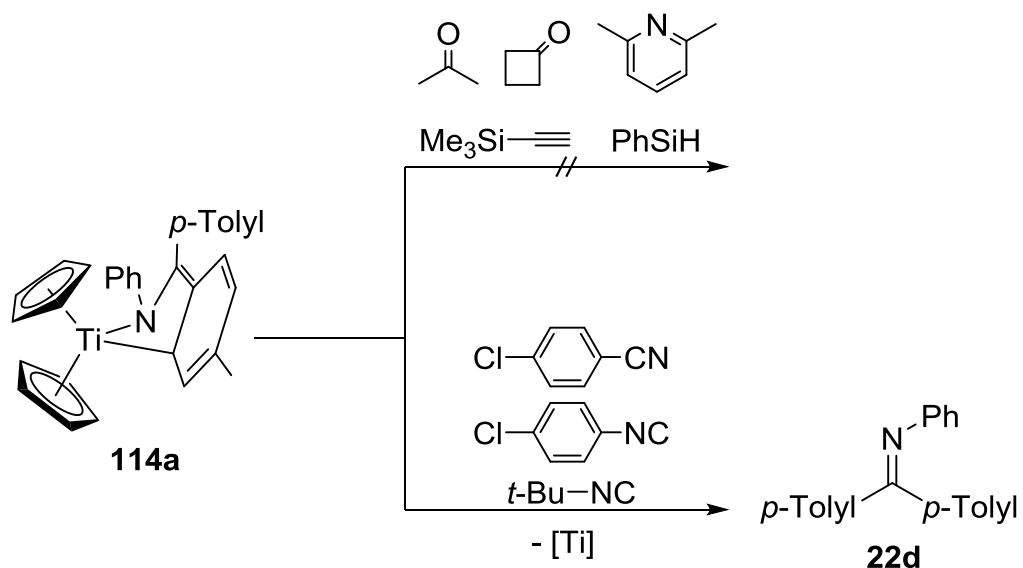


Abbildung 59. Unten: Ausschnitt aus dem LIFDI-Massenspektrum von **114c** Oben: Berechnetes Isotopenmuster für $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClNTi}]^+$.

Das gemessene Isotopenmuster des Mutterions von Komplex **114c** ist in Abbildung 59 (unten) dargestellt. Es befindet sich in Einklang mit dem für $[\text{CpClTi}(\mathbf{22d})]^+$ ($[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClNTi}]^+$) berechneten Isotopenmuster (Abbildung 59, oben).

Zusammenfassend kann man feststellen, dass Ketimine mit hohem sterischen Anspruch in einem neuartigen Bindungsmodus an das niedervalente Titanzentrum koordinieren. Zur Ausbildung solcher η^4 -Iminkomplexe reagiert das Imin **22d** in Form eines Azabutadiens unter Einbeziehung einer Doppelbindung des Aryl-Rests. Die gebildeten Titanaazacyclobutene **114a-c** weisen eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zu bekannten klassischen Azabutadienkomplexen des Titans auf und unterscheiden sich lediglich geringfügig in ihren spektroskopischen Eigenschaften von diesen.

Während η^2 -Imintitankomplexe vielfältige Insertionsreaktionen mit Alkylaldehyden, Ketonen, Nitrilen, Carbodiimiden und Alkinen eingehen,^[17a,b,d,23a,28b,29b,c,30a-c,31,33c,49-50,81a] zeigen sich Azabutadienkomplexe des Titans bis auf einzelne Ausnahmen wenig reaktiv für Folgereaktionen.^[78d-h] Diesbezüglich stellt sich der η^4 -Iminkomplex **114a** ebenfalls als inert in vergleichbaren Reaktionen heraus.^[29b]

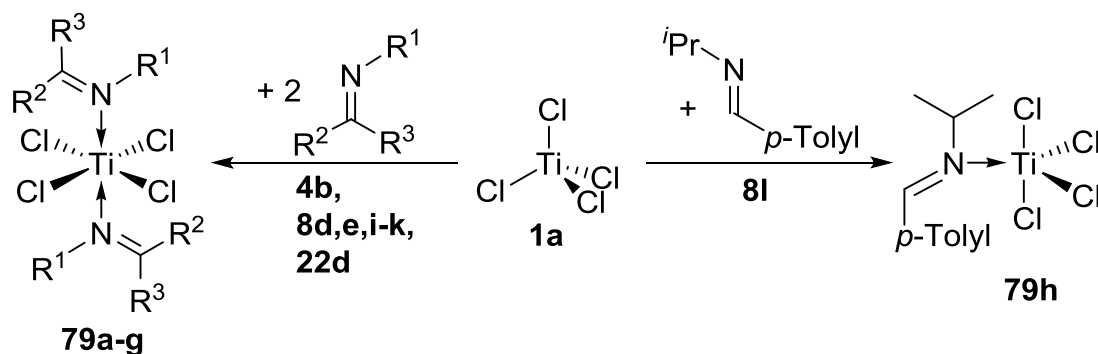


Schema 105: Reaktivitätsstudien der Verbindung **114a**.

In Umsetzungen mit Nitrilen und Isonitrilen kann lediglich die Abspaltung des Iminliganden beobachtet werden, wobei die gebildete Titanspezies nicht näher zu charakterisieren ist.

4. Zusammenfassung und Ausblick

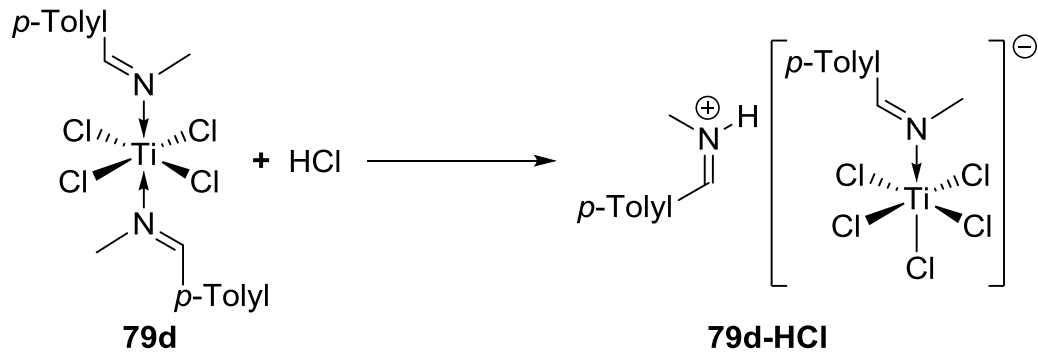
Im Fokus dieser Arbeit steht das Verhalten von Schiff'schen Basen als vielseitige Liganden in der Koordinationssphäre des Titans. Als Heteroolefine verfügen Imine über zwei klassische Bindungsmodi an ein Metallzentrum. Zum einen können Iminliganden analog zu Olefinen in der η^2 -Form an ein niedervalentes Titanzentrum koordinieren. Darüber hinaus ermöglicht das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms von Iminen die Ausbildung einer dativen Bindung zu dem Titanzentrum eines Komplexes (η^1 -Koordination). Überdies wird im Fall von aromatisch substituierten Ketiminen ein neuartiger η^4 -Kordinationsmodus beobachtet. Titankomplexe aller drei Bindungsmodi sowie eine Vielzahl von daraus gebildeten kleinen Titanacyclen wurden isoliert, charakterisiert und mittels Röntgenbeugung strukturell untersucht.



Schema 106. Synthese der η^1 -Iminkomplexe **79a-h**.

Zahlreiche Aldimine (**8d,e,i-k**) sowie Ketimine (**4b**, **22d**) reagieren mit Titan(IV)-chlorid **1a** zu den entsprechenden Bis(η^1 -imin)-komplexen **79a-g**. Ausschließlich bei der Umsetzung von Titan(IV)-chlorid **1a** mit dem Imin **8l** kommt es zur Ausbildung eines Adduktes der Stöchiometrie 1:1 (**79h**). Einkristallstrukturdaten zeigen, dass für die unterschiedliche Stöchiometrie der Reaktionen die E/Z-Isomerisierung des Iminliganden entscheidend ist.

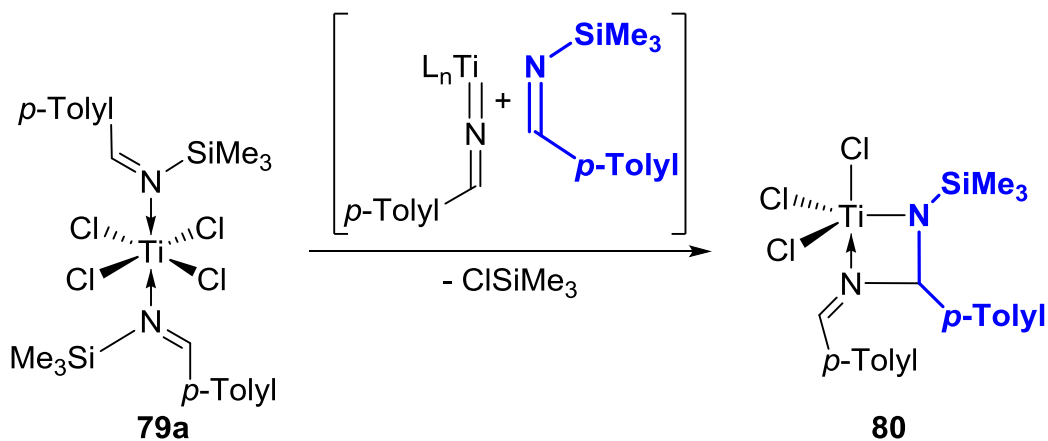
Neben ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeichnen sich η^1 -Iminkomplexe des Titan(IV)-chlorids durch eine ausgeprägte Reaktivität aus.



Schema 107. Protonenakzeptorfähigkeit von Iminliganden.

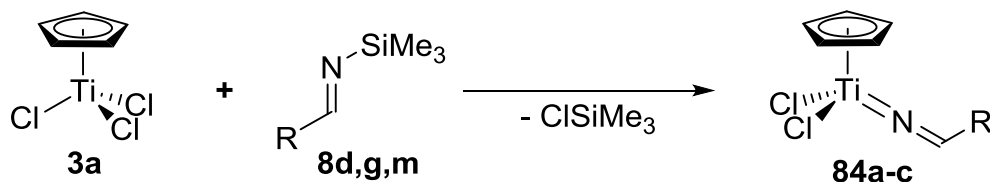
Die Synthese des Iminumchlorotitanats **79d-HCl** zeigt die Protonenakzeptorfähigkeit von Iminliganden und deren Eignung zur Stabilisierung von Pentachlorotitanatanionen. Die Nutzung dieser Eigenschaften stellt einen Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen dar.

Aus dem η^1 -Iminkomplex **79a** wird das neuartige Imin-Amido-Ligandensystem der Verbindung **80** durch die Eliminierung von Chlorotrimethylsilan aufgebaut.



Schema 108. Ausbildung des neuartigen Komplexes **80** aus dem η^1 -Iminkomplex **79a**.

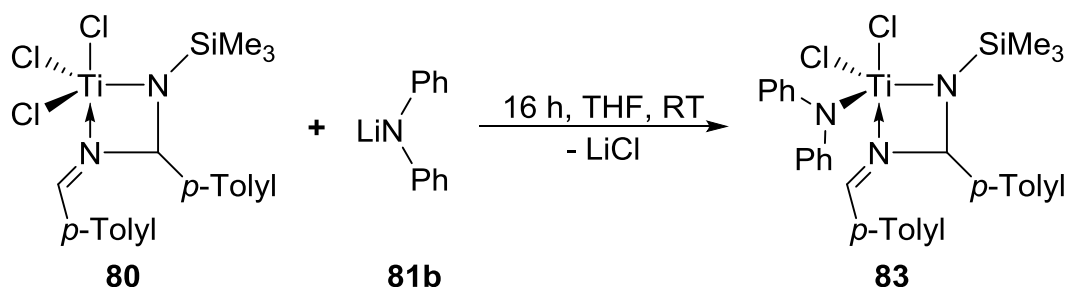
Durch die Absenkung der Lewis-Acidität des Titanzentrums werden Azavinylidenkomplexe, wie sie intermediär bei dieser Reaktion auftreten, stabilisiert.



Schema 109. Ausbildung der Titanaazavinylidene **84a-c** (R = Ph, *p*-Tolyl, *t*-Bu).

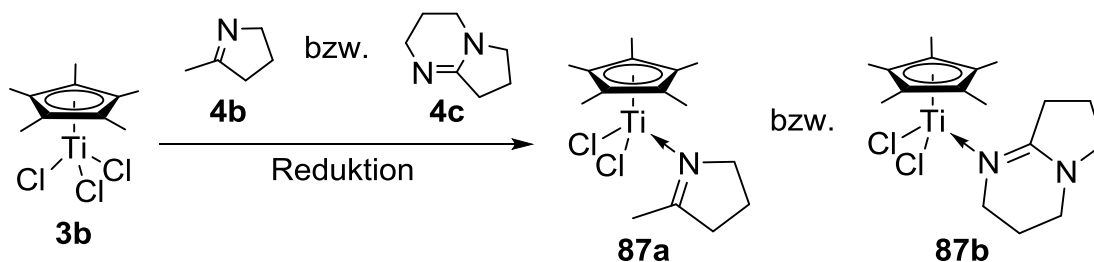
Sowohl die Verbindungen **84a-c** als auch der Imin-Amido-Komplex **80** besitzen aufgrund ihrer funktionellen Gruppen ein hohes Potential für die Synthese innovativer

Titanverbindungen. Zwar zeigt sich das Ligandensystem des Imin-Amido-Komplexes **80** als äußerst empfindlich bei Versuchen, einen Chloridoliganden zu substituieren, dennoch ist der Komplex **83** durch die Umsetzung von **80** mit Lithiumdiphenylamid **81b** zugänglich.



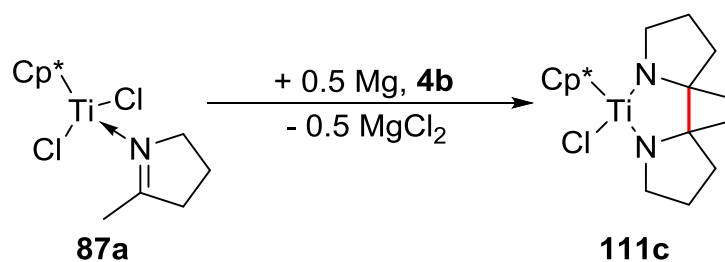
Schema 110. Substitution eines Chloridoliganden des Komplexes **80** durch einen Amidoliganden.

Nicht nur am Titan(IV)-zentrum ist die Ausbildung von η^1 -Iminkomplexen möglich. Die reduktive Komplexierung der cyclischen Imine **4b,c** ermöglicht die Synthese und Charakterisierung der Titan(III)-verbindungen **87a,b**.



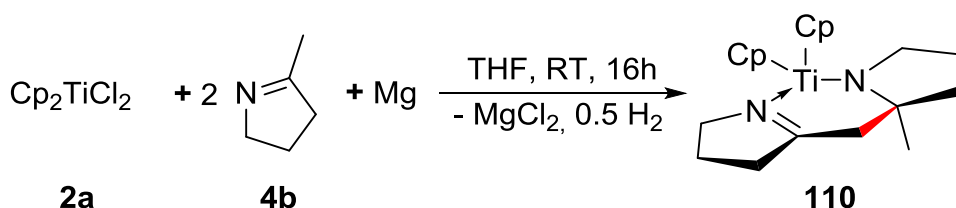
Schema 111. Synthese der η^1 -Iminkomplexe **87a,b** durch reduktive Komplexierung der Imine **4b,c**.

Die η^1 -Iminkomplexe **87a,b** stellen einen wichtigen Baustein zum Verständnis McMurry-artiger Kupplungsreaktionen von Iminen an niedervalenten Titanzentren dar. Die Umsetzung von **87a** zu **111c** bestätigt η^1 -Iminkomplexe als Intermediate bei dieser Reaktion.



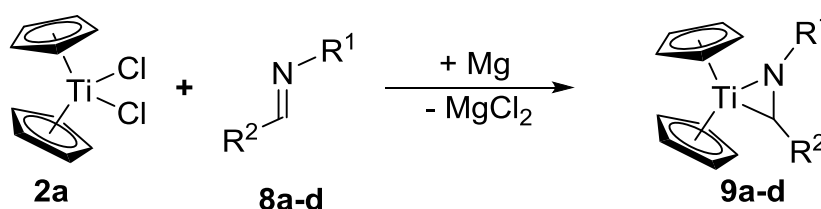
Schema 112. McMurry-artige Iminkupplung in der Koordinationssphäre des Titans.

Bei der reduktiven Komplexierung des Imins **4b** ausgehend von Cp_2TiCl_2 (**2a**) erfolgt indes eine $\gamma\text{-C-H}$ -Aktivierung an der Methylgruppe von **4b**, was zur Aldol-artigen Kupplung zweier Iminliganden führt.



Schema 113. Aldol-artige Kupplung des cyclischen Imins **4b**.

Dagegen kann durch den Einsatz von Aldiminen in der reduktiven Komplexierung eine Vielzahl neuer Titanocenaziridine synthetisiert werden, wobei die η^2 -Koordination des Iminliganden sowohl spektroskopisch als auch strukturell belegt ist.

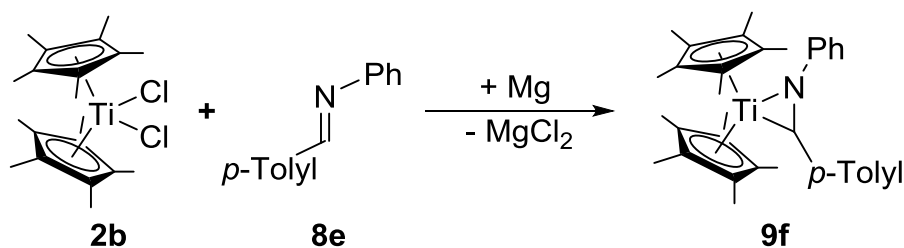


Schema 114. Synthese der Titanocenaziridine **9a-d**. **8a**: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$. **8b**: $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = 4\text{-F-Ph}$. **8c**: $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = 4\text{-NMe}_2\text{-Ph}$. **8d**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = p\text{-Tolyl}$.

Auf dieser milden Syntheseroute werden die Titanocenaziridine **9a-d** in guten Ausbeuten von bis zu 65 % im Multigramm-Maßstab erhalten. In der ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR spektroskopischen Untersuchung der Komplexe **9a-d** sind spezifische Verschiebungsdifferenzen der charakteristischen Signale gegenüber den unkoordinierten Iminen **8a-d** zu beobachten. Vergleiche der chemischen Verschiebungen der Titanocenaziridine **9a-d** untereinander zeigen schwach ausgeprägte Substituenteneinflüsse des Iminliganden.

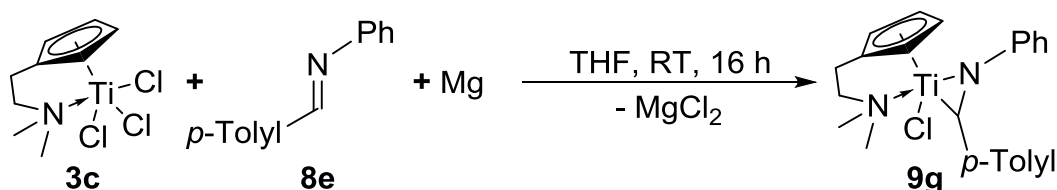
Die Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen **9a-d** zeigt eine deutliche Verlängerung der N–C Bindung (1.393(3) Å - 1.407(2) Å) des Iminliganden durch die η^2 -Koordination an das Titanzentrum. Zudem weisen die Winkelsummen um das Stickstoff- sowie Kohlenstoffatom der Titanacyclen von **9a-d** auf die sp^3 -Hybridisierung dieser beiden Atome hin. Folglich sind **9a-d** bevorzugt mit der Azatitanacyclopropan-Grenzstruktur zu beschreiben.

Die Vielseitigkeit der reduktiven Komplexierung von Iminen zur Synthese von Titanocenaziridinen zeigt sich weiterhin an der Cp*-substituierten Verbindung **9f**.



Schema 115. Synthese des Titanocenaziridins **9f**.

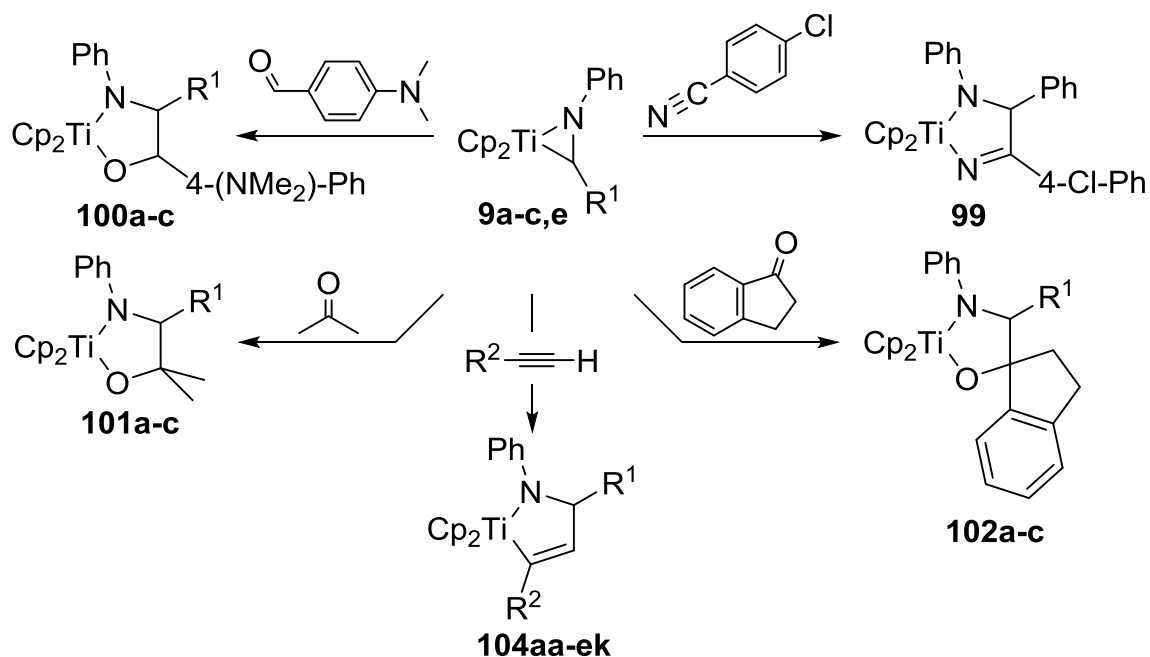
Im Gegensatz zu den zu den einfach zugänglichen Titanprecursoren **2a,b** und **3a,b** stellt die Synthese von $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiCl}_3$ (**3c**) eine große Herausforderung dar, weil **3c** zum einen in hoher Reinheit gewonnen werden muss und zum anderen eine Synthese im Multigramm-Maßstab wünschenswert ist. Zwar ist die ebenfalls durch eine intramolekulare hemilabile Donorfunktion gekennzeichnete Verbindung $\text{Cp}^{\text{O}}\text{TiCl}_3$ (**3d**) nach optimierter Reaktionsführung in Ausbeuten von bis zu 99 % zu erhalten, eignet sich anders als $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiCl}_3$ (**3c**) jedoch nicht für die Synthese von Titanaaziridinen durch die reduktive Komplexierung von Iminen.



Schema 116. Synthese des intramolekular Donor-stabilisierten Titanaaziridins **9g**.

Während die ^1H - und ^{13}C -NMR Signale des dreigliedrigen Ringes von **9g** eine größere Hochfeldverschiebung gegenüber den Signalen des entsprechenden unkoordinierten Imins aufweisen als die Signale der Titanocenaziridine **9a-d**, wird in der ^{15}N -NMR spektroskopischen Untersuchung des Komplexes **9g** eine geringere Verschiebungsdifferenz der Signale beobachtet. Die Struktur der Verbindung **9g** im Festkörper befindet sich im Einklang mit den Komplexen **9a-d**.

Die Darstellung der Titanocenaziridine **9a-c** in guten Ausbeuten im Multigramm-Maßstab ermöglicht eine eingehende Untersuchung ihrer Reaktivität. Hoch selektive Insertionen von Aldehyden, Ketonen und Nitrilen in die Ti–C Bindung der Titanocenaziridine **9a-c** belegen einen geringen Einfluss der Substitution des Iminliganden auf die Reaktivität der Komplexe **9a-c**.



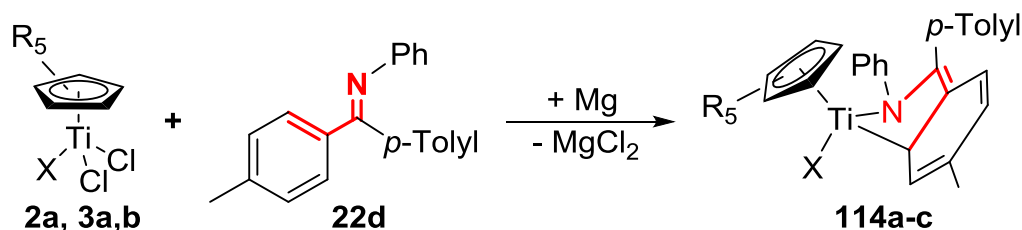
Schema 117. Insertionsreaktionen in die Ti–C Bindung von Titanocenaziridinen.

Überdies gehen Alkine ebenfalls regioselektive Insertionen in die Ti–C Bindung der Verbindungen **9a-c,e** ein. Mit größter Wahrscheinlich dirigiert die sterische Abstoßung des Substituenten am Aziridinkohlenstoffatom und an der Alkinkomponente den Rest des Alkins in α -Position zum Titanzentrum.

Aufgrund seiner weiter geöffneten Koordinationssphäre zeigt der η^2 -Iminkomplex **9g** ein deutlich unselektiveres Reaktionsverhalten. Häufig werden bei Umsetzungen von **9g** komplexe Produktgemische gebildet. Nur bei Reaktionen von **9g** mit Ketonen können Insertionsprodukte isoliert, spektroskopisch untersucht und strukturell charakterisiert werden. Allerdings erfolgen Insertionen in das Titanaaziridin **9g** mit prochiralen Ketonen im Gegensatz zu der Ausbildung der Verbindungen **102a-c** nicht diastereoselektiv.

Trotz alledem besitzen intramolekular Donor-stabilisierte η^2 -Iminkomplexe wie der Komplex **9g** aufgrund der hohen Reaktivität und der theoretischen Möglichkeit, weitere Liganden einzuführen, ein hohes Potential für weitere Untersuchungen. Zudem sollten Substituenteneinflüsse des Iminliganden auf solche Systeme studiert werden.

Während Aldimine und cyclische Ketimine in den klassischen Koordinationsformen an ein Titanzentrum binden, bildet sich beim Einsatz des sterisch anspruchsvollen aromatisch substituierten Imins **22d** ein neuartiger η^4 -Koordinationsmodus aus.



Schema 118. Synthese der η^4 -Iminokomplexe **114a-c** mittels reduktiver Komplexierung des Imins **22d**. **114a**: R = H, X = Cp. **114b**: R = Me, X = Cl. **114c**: R = H, X = Cl.

Zur Ausbildung des η^4 -Koordinationsmodus reagiert das Imin **22d** unter Einbeziehung einer *para*-Tolylgruppe in Form eines Azabutadiens. Bei $^1\text{H-NMR}$ Experimenten mit den Verbindungen **114a-c** werden Envelope Umlagerungen beobachtet. Zusätzlich bestätigen Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen **114a,b** den η^4 -Bindungsmodus.

Im Gegensatz zu Titanocenaziridinen erweist sich der η^4 -Iminokomplex **114a** als verhältnismäßig inert gegenüber Ketonen und Alkinen. Bei Versuchen, **114a** mit Nitrilen und Isonitrilen umzusetzen, kommt es zur Abspaltung des Iminliganden.

Einen Anknüpfungspunkt für weitere Untersuchungen stellt die Substitution der Chloridoliganden von **114b,c** dar. Zudem könnten geeignete Substrate Insertionen in die Ti–C Bindungen der Komplexe **114b,c** eingehen.

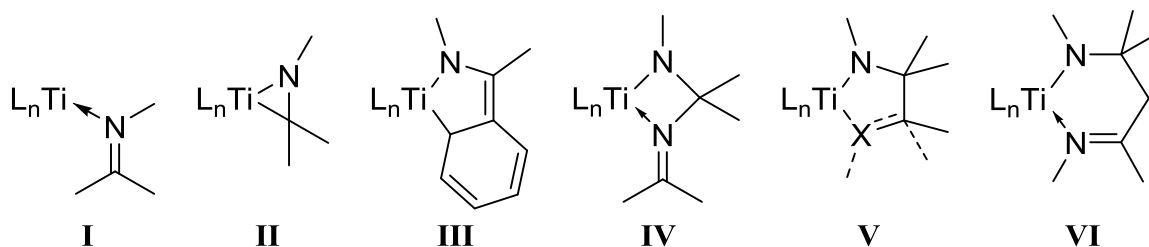


Abbildung 60. Schiff'sche Basen in der Koordinationssphäre des Titans.

Insgesamt liefert diese Arbeit wichtige Erkenntnisse über die Struktur, Eigenschaften und Reaktivität von Titanokomplexen Schiff'scher Basen. Neben der Synthese und strukturellen Charakterisierung von η^1 - und η^2 -Iminokomplexen (**I**, **II**) wird ein neuartiger η^4 -Bindungsmodus (**III**) detailliert beschrieben. Überdies können aus Folgereaktionen von η^1 -Iminokomplexen viergliedrige Titanacyclen (**IV**) erhalten werden. Sowohl McMurry-artige Kupplungen von Schiff'schen Basen als auch Insertionsreaktionen in Titanaaziridine führen zu fünfgliedrigen Ringsystemen (**V**). Aldol-artige Iminkupplungen eröffnen den Weg zu sechsgliedrigen Azatitanacyclen (**VI**). Die Vielfalt der aus Iminen in dieser Arbeit erhaltenen neuartigen Komplexe verdeutlicht die Vielseitigkeit dieser Ligandenklasse.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Arbeitstechniken und Analysemethoden

Alle im Folgenden erläuterten Reaktionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter streng anaeroben Bedingungen unter Zuhilfenahme gängiger Schlenk- und Glove-Box-Techniken durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung bei 120 °C im Trockenschrank gelagert, heiß zusammengesetzt, evakuiert und anschließend mit Stickstoff 5.0 mit einem Überdruck von 200 mbar belüftet. Danach wurden die Apparaturen weitere zweimal im Hochvakuum ausgeheizt. Bei Präparationen in der Glove-Box wurde unter einer Argonatmosphäre (Argon 5.0, 8 mbar Überdruck) gearbeitet.

Die in den Versuchen eingesetzten Lösungsmittel sowie flüssigen Edukte wurden entsprechend bewährter Vorschriften getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre destilliert und gelagert.

Alle verwendeten Chemikalien wurden von üblichen Chemikalienlieferanten bezogen oder über allgemein bekannte Syntheserouten dargestellt und analysenrein eingesetzt.

5.1.1. NMR Spektroskopie

Die NMR Spektren wurden an einem Bruker DPX 300, einem Bruker DPX 500 und einem Bruker Avance DRX 500 Spektrometer aufgezeichnet. Luftempfindliche Proben wurden entweder in NMR Röhrchen mit Glasschliff- und Stopfen (NS 5/13), J. Young NMR Röhrchen oder in abgeschmolzenen NMR Röhrchen vermessen. Die so erhaltenen NMR Spektren wurden auf die Restprotonensignale bzw. Kohlenstoffsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel referenziert.^[133]

Die Zuordnung der Signale erfolgte bei bereits bekannten Verbindungen durch den Vergleich mit der jeweils angegebenen Literatur. Bei unbekanntem Verbindungen wurden DEPT-135 Spektren aufgenommen, sowie $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HMBC Experimente durchgeführt. Die angegebenen ^{15}N -NMR chemischen Verschiebungen sind dem $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HMBC NMR Spektrum entnommen und beziehen sich auf Nitromethan als externem Standard mit einer chemischen Verschiebung von 378.9 ppm. Gesonderte eindimensionale ^{15}N -NMR Experimente wurden nicht durchgeführt.

5.1.2. IR Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Bruker Tensor 27 mit MKII Golden Gate Signal Reflection Diamant ATR-System gemessen. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in der Glove-Box zur Messung vorbereitet.

5.1.3. Massenspektrometrie

Massenspektren, bei denen die Elektronenstoßionisation (EI) oder die chemische Ionisation (CI, *iso*-Butan bzw. Ammoniak) als Ionisierungsmethode verwendet wurde, sind mit einem Finnigan MAT 95 bzw. Thermo Scientific DFS Massenspektrometer aufgezeichnet worden. Bei der Anwendung der Elektrosprayionisation (ESI) und der atmospheric pressure chemical ionization (APCI) wurde ein Waters Q-TOF Premier Massenspektrometer verwendet. Die liquid injection field desorption ionization (LIFDI) wurde mit einem Finnigan MAT 95 durchgeführt. Die Probenvorbereitung luftempfindlicher Proben erfolgte für EI-, CI- und LIFDI-Massenspektren in der Glove-Box, während solche Proben für ESI- und APCI-Messungen mit gängigen Schlenk-Techniken präpariert wurden.

5.1.4. Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurden mit Perfluoropropylalkylether (1800 cSt, abcr GmbH) an einer Kapillarnadel befestigt und im Stickstoffstrom gekühlt. Die Daten für die Kristallstrukturanalyse wurde mit einem Bruker AXS X8 Apex II Diffraktometer (Kappa 4 circle goniometer, Bruker Apex II detector) mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen.

Eine numerische Absorptionskorrektur und Korrekturen basierend auf symmetriebezogenen Messungen (multi-scan) wurden mit dem Programm SADABS^[134] durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS^[135] und wurde mit SHELXL^[135] verfeinert. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden zum Teil nach dem riding-Model auf festen Positionen fixiert.

5.1.5. *Thermogravimetrische Analyse*

Für thermogravimetrische Analysen wurde ein TGA/SDTA^e Gerät der Firma Mettler-Toledo GmbH, Schweiz eingesetzt. Luftempfindliche Proben wurden in der Glove-Box präpariert und im Stickstoffstrom analysiert.

5.1.6. *Schmelzpunktbestimmung*

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden an einem Mel-Temp-Gerät der Firma Laboratory Devices, Cambridge ermittelt und sind nicht korrigiert. Luftempfindliche Proben wurden vor der Messung unter Schutzgasatmosphäre in Glaskapillaren abgeschmolzen.

5.1.7. *Elementaranalysen*

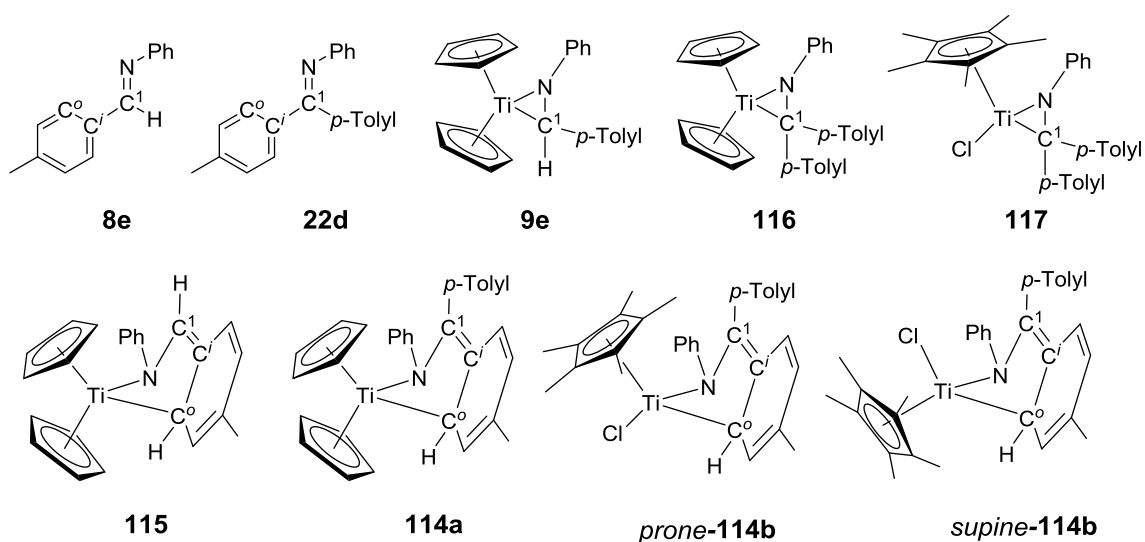
Die Elementaranalysen wurden mit einem EuroEA 3000 Elemental Analyser durchgeführt. Abweichungen bei den Werten für Kohlenstoff und Stickstoff begründen sich in der Bildung von Titancarbid bzw. -nitrid. Die Präparation luftempfindlicher Proben wurde in der Glove-Box durchgeführt.

5.1.8. *Quantenchemische Rechnungen*

Alle Berechnungen wurden mit dem Gaussian09 Rev. B.01 Programmpaket durchgeführt.^[131] Molekulare Strukturen wurden mit dem M06-2X^[132] Dichtefunktional in Kombination mit dem Standard Pople 6-311+G(d,p)^[136] Basissatz für alle Hauptgruppenelemente und dem quasirelativistischem Stuttgart Dresden pseudo Potential SDD^[137] für Titan optimiert.^[29b] Anschließende Frequenzberechnungen auf dem gleichen Theorielevel bestätigen, dass diese Strukturen Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen (es liegen keine imaginären Schwingungen vor).^[29b] Die absoluten Energien sind in Tabelle 14 zusammengefasst.^[29b] Atomkoordinaten können den Supporting Information von: „F. Loose, I. Plettenberg, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, A. Schäfer, T. Müller, R. Beckhaus, *Organometallics* **2014**, 33, 6785“ entnommen werden.^[29b]

Tabelle 14. Berechnete Energien.^[29b]

Verbindung	E [a.u.]	G [a.u.]	molekulare Punktgruppe
8e	-595.95474	-595.76400	C ₁
[8e]²⁻	-595.85534	-595.67387	C ₁
22d	-866.27563	-865.98415	C ₁
[22d]²⁻	-866.20224	-865.91869	C ₁
9e	-1041.28619	-1040.93488	C ₁
115	-1041.26889	-1040.91642	C ₁
116	-1311.59443	-1311.14403	C ₁
114a	-1311.59465	-1311.14272	C ₁
117	-1774.88861	-1774.38925	C ₁
<i>prone-114b</i>	-1774.90699	-1774.40532	C ₁
<i>supine-114b</i>	-1774.90417	-1774.40242	C ₁
Cp₂Ti (¹A)	-445.26596	-445.13201	C ₁
Cp*TiCl (¹A)	-908.52603	-908.34269	C ₁



Einen Vergleich berechneter charakteristischer Bindungsparameter mit denen aus Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Werten gibt Tabelle 15.^[29b]

Tabelle 15. Vergleich berechneter charakteristischer Bindungsparameter mit Daten der Einkristallstrukturanalyse (in Klammern). Bindungslängen [Å].^[29b]

Verbindung	Ti-N	Ti-C ¹ (C ⁰)	C ¹ -N	C ¹ -C ⁱ	C ⁰ -C ⁱ	C ^{0'} -C ⁱ
8e			1.270	1.470	1.400	1.393
[8e]²⁻			1.383	1.385	1.453	1.455
22d			1.277	1.491	1.399	1.395
			(1.283)	(1.497)	(1.400)	(1.396)
[22d]²⁻			1.420	1.429	1.436	1.435
9e	1.966	2.132	1.393	1.485	1.395	1.399
	(1.987)	(2.185)	(1.403)			
116	1.922	2.209	1.391	1.507	1.404	1.400
117	1.854	2.116	1.391	1.512	1.404	1.400
115	2.036	2.292	1.343	1.407	1.436	1.438
114a	2.024	2.283	1.357	1.422	1.436	1.442
	(2.02)	(2.37)	(1.32)	(1.47)	(1.41)	(1.42)
<i>prone-114b</i>	1.918	2.225	1.376	1.427	1.438	1.447
	(1.941)	(2.247)	(1.393)	(1.425)	(1.438)	

Lösungsmittelleffekte wurden durch die erneute Optimierung der Strukturen mit dem PCM Model berücksichtigt.^[29b]

5.2. Synthese der Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt:

	Verbindung	Literatur
Aldimine	PhN=CH(4-F-Ph) (8b)	[138]
	PhN=CH(4-NMe ₂ -Ph) (8c)	
	PhN=CH(<i>p</i> -Tolyl) (8e)	
	BnN=CH(<i>p</i> -Tolyl) (8s)	
	AllylN=CH(<i>p</i> -Tolyl) (8i)	[139]
	PhN=CH(<i>t</i> -Bu) (8k)	
	DippN=CH(Et) (8o)	
	DippN=CH(Me) (8p)	
	2,6-Me-PhN=CH(Me) (8q)	
	BnN=CH(<i>i</i> -Pr) (8r)	
	2,4,6-Me-PhN=CH ₂ (8t)	[140] (Imin wurde mittels Destillation aufgearbeitet (1•10 ⁻³ mbar, 33 °C - 38 °C) und frisch verwendet)
Ketimine	PhN=CMe(<i>p</i> -Tolyl) (22c)	[139]
	PhN=C(<i>p</i> -Tolyl) ₂ (22d)	[29b,141]
Silylimine	Me ₃ SiN=CH(<i>p</i> -Tolyl) (8d)	[142]
	Me ₃ SiN=CH(Ph) (8g)	
	Me ₃ SiN=CH(<i>t</i> -Bu) (8m)	
Imidoylchloride	PhN=CCl(<i>p</i> -Tolyl) (22e)	[143]
Pentafulvene	(<i>p</i> -Tolyl) ₂ Fv (82a)	[141,144]
	AdFv (82b)	[145]
Lithiumamide	LiHMDS (81a)	[146]
	LiNPh ₂ (81b)	
	LiNH(2,6-Me-Ph) (81c)	
Titanprecursor	TiCl ₄ • 2 THF (1a-THF)	[147]
	TiCl ₃ • 3 THF (1c-THF)	[30b]
	CpTiCl ₃ (3a)	[95b,148]
	Cp*TiCl ₃ (3b)	[95a,149]
	Cp ^N TiCl ₃ (3c)	[110a,111a]
	Cp ^O TiCl ₃ (3d)	[110g,111b,112]
	Cp ₂ TiCl ₂ (2a)	[150]
	Cp* ₂ TiCl ₂ (2b)	[30b,151]

5.3. Präparativer Teil

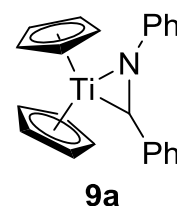
5.3.1. Synthese von Titanaaziridinen mittels reduktiver Komplexierung (AAV1)

Der entsprechende Titan(IV)-precursor, das Imin und Magnesium werden im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:1 in THF bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach 16 h rühren bei Raumtemperatur ist das Magnesium abreagiert und das Reaktionsgemisch wird vollständig im Hochvakkum eingeengt und der Rückstand in Toluol suspendiert. Nach der Filtration über Sand wird der Feststoff mit Toluol gewaschen und die vereinigten Filtrate vollständig im Hochvakuum eingeengt. Der hierbei gebildete Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen, die Suspension filtriert und der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Nach der Trocknung im Hochvakkum werden die Titanocenaziridine vom Typ **9** als grüne Feststoffe erhalten.

Beim Einsatz von Titanocendichlorid **2a** und dem Hexahydrotriazin (**8n**)₃ kommt es nicht zur Ausbildung eines Titanaaziridins. Lediglich (**8n**)₃ kann zurück gewonnen werden und ¹H-NMR spektroskopisch identifiziert werden (vgl. Schema 71). Auch bei dem Versuch die Imine **4d**, **8i-k,o-t** und **22c** reduktiv zu komplexieren werden keine Titanocenaziridine gebildet. Anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen und Einkristallstrukturdaten können die in Schema 72 dargestellten Verbindungen als Produkte identifiziert werden.

Titanocenaziridin **9a** (CS-06)

Nach AAV 1 werden 3.00 g (12 mmol) Cp₂TiCl₂ (**2a**), 2.02 g (12 mmol) des Imins **8a** und 292 mg (12 mmol) Magnesium in 50 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen, über Sand



filtriert, mit Toluol gewaschen (3 X 30 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingeengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (20 ml) suspendiert, filtriert, der grüne Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 20 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.78 g (7.8 mmol), 65 %.

Schmelzpunkt: 68 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3063$ (w), 3012 (w), 2963 (w), 2878 (w), 1586 (s), 1562 (w), 1483 (s), 1447 (m), 1359 (m), 1315 (s), 1261 (m), 1215 (w), 1168 (w), 1095 (m), 1063 (m), 1014 (s), 988 (m), 842 (m), 807 (vs), 748 (vs), 693 (vs), 657 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 298 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 5.61$ (s, 1H, N-CH), 5.95 (s, 5H, Cp), 5.98 (s, 5H, Cp), 6.83 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, N-Ar), 7.03-7.15 (m, 5H, Ar), 7.25-7.32 (m, 2H, CH-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.69 MHz, 299 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 115.9$ (Cp), 116.7 (N-CH), 117.7 (Cp), 118.7 (Ar), 124.5 (Ar), 127.6 (Ar), 128.3 (Ar), 128.7 (Ar), 129.4 (Ar), 153.4 (Ar_q), 160.2 (Ar_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 296 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 226.4$.

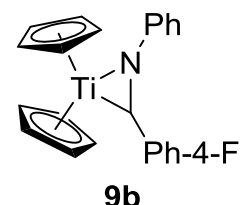
MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 359 (1) $[\text{M}]^+$, 182 (100) $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 178 (4) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}]^+$, 94 (6) $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}]^+$.

HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 359.1148, gef.: 359.1150.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NTi}$: ber.: C 76.89, H 5.89, N 3.90; gef.: C 75.61, H 6.03, N 3.85.

Titanocenaziridin **9b** (MaFi-AFP-13)

Nach **AAV 1** werden 605 mg (2.43 mmol) Cp_2TiCl_2 (**2a**), 484 mg (2.43 mmol) des Imins **8b** und 59 mg (2.43 mmol) Magnesium in 15 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen (3 X 5 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (5 ml) suspendiert, filtriert, der grüne Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 5 ml) und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 567 mg (1.50 mmol), 62 %.

Schmelzpunkt: 136 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3053$ (w), 2988 (w), 2908 (w), 1587 (m), 1484 (m), 1438 (m), 1407 (w), 1351 (w), 1306 (m), 1270 (m), 1204 (m), 1173 (s), 1148 (w), 1083 (w), 1066 (w), 1016 (w), 989 (m), 859 (w), 841 (w), 826 (m), 805 (s), 739 (s), 694 (s), 667 (m), 651 (m), 616 (w), 582 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 5.47$ (s, 1H, N-CH), 5.91 (s, 5H, Cp), 5.98 (s, 5H, Cp), 6.81-6.84 (m, 1H, N-Ar), 6.91-6.95 (m, 2H, CH-Ar), 7.01-7.14 (m, 6H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 114.9$ (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21.1$ Hz, CH-Ar), 115.5 (N-CH), 116.0 (Cp), 117.7 (Cp), 118.9 (N-Ar), 125.7 (CH-Ar), 128.6 (N-Ar), 129.3 (N-Ar), 149.1 (N-Ar_q), 160.1 (CH-Ar_q), 161.0 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 241.1$ Hz, C-F).

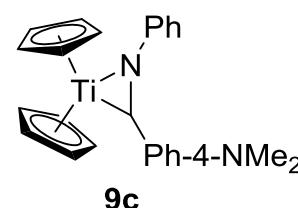
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 296 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 224.0$.

MS (LIFDI): m/z (%) = 377 (100) $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{FNTi}$: ber.: C 73.22, H 5.34, N 3.71; gef.: C 70.18, H 5.38, N 3.20.

Titanocenaziridin **9c** (FM-ACF-P5)

Nach **AAV 1** werden 4.44 g (18 mmol) Cp_2TiCl_2 (**2a**), 4.00 g (18 mmol) des Imins **8c** und 438 mg (18 mmol) Magnesium in 100 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 50 ml Toluol



aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen (3 X 50 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (50 ml) suspendiert, filtriert, der grüne Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 50 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.47 g (11 mmol), 62 %.

Schmelzpunkt: 139 °C (Zers.).

IR (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu = 3092$ (w), 3062 (w), 2986 (w), 2945 (w), 2875 (w), 2843 (w), 2793 (w), 1608 (w), 1585 (m), 1560 (m), 1512 (m), 1483 (s), 1439 (w), 1355 (m), 1320 (m), 1281 (w), 1216 (w), 1161 (w), 1125 (w), 1087 (w), 1054 (w), 1015 (m), 987 (w), 943 (w), 908 (w), 856 (w), 842 (w), 813 (s), 798 (s), 750 (s), 692 (m), 655 (w), 582 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.66$ (s, 6H, NMe_2), 5.70 (s, 1H, N-CH), 6.07 (s, 5H, Cp), 6.09 (s, 5H, Cp), 6.76-7.13 (m, 9H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 41.0$ (NMe_2), 113.3 (Ar), 116.0 (Cp), 117.9 (Ar), 118.4 (Ar), 120.6 (N-CH), 124.0 (Ar), 142.5 (Ar_q), 148.9 (Ar_q), 160.5 (Ar_q).

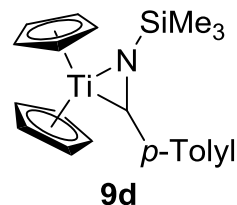
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 296 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 226.2$ (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 402 (100) $[M]^+$.

Elementaranalyse: $C_{25}H_{26}N_2Ti$: ber.: C 74.63, H 6.51, N 6.96 gef.: C 69.19, H 6.35, N 6.49.

Titanocenaziridin **9d** (FL-189)

Nach **AAV 1** werden 1.301 g (5.2 mmol) Cp_2TiCl_2 (**2a**), 1.00 g (5.2 mmol) des Imins **8d** und 127 mg (5.2 mmol) Magnesium in 40 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen (3 X 4 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (6 ml) suspendiert, filtriert, der grüne Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 4 ml) und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 295 mg (0.8 mmol), 15 %.

Schmelzpunkt: 76 °C (Zers.).

IR (ATR) $[cm^{-1}]$: ν = 3092 (w), 2949 (w), 2894 (w), 1604 (w), 1503 (w), 1441 (w), 1361 (w), 1239 (w), 1175 (w), 1152 (w), 1104 (w), 1056 (w), 1014 (m), 919 (w), 892 (w), 859 (m), 835 (m), 797 (s), 755 (m), 741 (m), 683 (m), 674 (m), 622 (w).

1H -NMR (500.13 MHz, 298 K, C_6D_6) [ppm]: δ = -0.16 (s, 9H, $SiMe_3$), 2.32 (s, 3H, *Ar-Me*), 5.94 (s, 5H, Cp), 6.17 (s, 5H, Cp), 6.53 (s, 1H, N-CH), 6.87-6.96 (m, 2H, Ar), 7.10 (d, 2H, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, Ar).

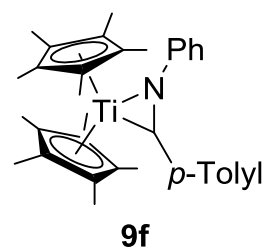
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.77 MHz, 298 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 2.3 ($SiMe_3$), 21.1 (*Ar-Me*), 115.3 (Cp), 117.2 (Cp), 122.1 (2xAr), 132.4 (N-CH), 132.8 (Ar_q), 151.6 (Ar_q).

$^{15}N\{^1H\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 214.6.

MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 369 (5) $[M]^+$, 296 (14) $[C_{18}H_{18}NTi]^+$, 192 (100) $[C_{11}H_{17}NSi]^+$, 178 (16) $[C_{10}H_{10}Ti]^+$, 73 (15) $[C_3H_{15}Si]^+$.

Titanocenaziridin 9f (FL-86)

Nach **AAV 1** werden 500 mg (1.28 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (**2b**), 251 mg (1.28 mmol) des Imins **8e** und 31 mg (1.28 mmol) Magnesium in 20 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 12 ml Toluol aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen (6 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (10 ml) suspendiert, filtriert und mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 3 ml). Nach dem vollständigen Einengen der vereinigten Filtrate im Hochvakuum wird **9f** als grün-brauner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 545 mg (1.06 mmol), 83 %.

Schmelzpunkt: 176 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3047$ (w), 2963 (w), 2902 (w), 2853 (w), 1584 (m), 1558 (w), 1504 (w), 1483 (m), 1447 (w), 1429 (w), 1408 (w), 1378 (w), 1347 (m), 1324 (m), 1260 (m), 1167 (w), 1108 (w), 1096 (m), 1083 (m), 1017 (s), 985 (m), 866 (m), 806 (s), 791 (s), 743 (m), 694 (m), 662 (w), 638 (w), 596 (w), 578 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 297 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.62$ (s, 15H, Cp*), 1.77 (s, 15H, Cp*), 2.31 (s, 3H, Me), 5.36 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 6.00 (s, 1H, N-CH), 6.34 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, Ar), 6.64 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Ar), 7.01 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, Ar), 7.06 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 7.12-7.13 (m, 2H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 297 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 12.1$ (Cp*), 12.5 (Cp*), 21.3 (Me), 108.9 (N-CH), 115.0 (Ar), 117.5 (Ar), 117.6 (Ar), 124.4 (Cp*_q), 124.5 (Cp*_q), 129.0 (Ar), 132.1 (Ar_q), 148.6 (Ar_q), 155.2 (Ar_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.69 MHz, 297 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 211.3$.

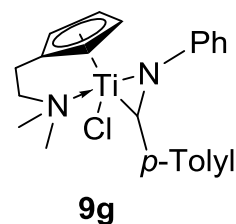
MS (LIFDI): m/z (%) = 513 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 512.2791, gef.: 512.2791.

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{NTi}$: ber.: C 79.51, H 8.44, N 2.73 gef.: C 77.83, H 8.62, N 2.50.

Titanaaziridin 9g (FL-158)

Nach **AAV 1** werden 1.500 g (5.16 mmol) $\text{Cp}^{\text{N}}\text{TiCl}_3$ (**3c**), 1.02 g (5.16 mmol) des Imins **8e** und 126 mg (5.16 mmol) Magnesium in 40 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen (6 X 6 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (10 ml) suspendiert, filtriert, der grüne Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (4 X 6 ml) und im Hochvakuum getrocknet. Anhand von Einkristallstrukturdaten konnte die Verbindung **98a** als in Spuren auftretendes Nebenprodukt der Reaktion identifiziert werden.



Ausbeute: 1.449 g (3.49 mmol), 68 %.

Schmelzpunkt: 113 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3090$ (w), 3021 (w), 2916 (w), 2890 (w), 2869 (w), 2837 (w), 1588 (w), 1485 (w), 1471 (w), 1457 (w), 1325 (w), 1254 (w), 1208 (w), 1166 (w), 1110 (w), 1096 (w), 1051 (w), 1017 (m), 1001 (w), 958 (w), 922 (m), 866 (w), 822 (m), 805 (s), 779 (m), 757 (m), 693 (m), 631 (w), 591 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.52$ (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5; 11.2$ Hz, CH_2), 1.67 (s, 3H, NMe_2), 1.77 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5; 12.8$ Hz, CH_2), 1.95 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6; 13.8$ Hz, CH_2), 2.08 (s, 3H, NMe_2), 2.18 (s, 3H, Ar-Me), 2.94 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1; 11.9$ Hz, CH_2), 4.09 (s, 1H, N-CH), 5.68 (s, 1H, Cp^{N}), 5.89 (s, 1H, Cp^{N}), 6.03 (s, 2H, Cp^{N}), 6.84 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, N-Ar), 6.90-7.01 (m, 4H, Ar), 7.04-7.23 (m, 4H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.1$ (Ar-Me), 25.1 (CH_2), 47.0 (NMe_2), 52.4 (NMe_2), 69.8 (CH_2), 90.5 (N-CH), 111.3 (Cp^{N}), 112.1 (Cp^{N}), 114.9 (Cp^{N}), 118.3 (Cp^{N}), 119.3 (Ar), 121.4 (Ar), 129.3 (Ar), 132.9 ($\text{Cp}^{\text{N}}_{\text{q}}$), 133.2 (Ar_{q}), 145.7 (Ar_{q}), 155.1 (Ar_{q}).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 45.9$ (NMe_2), 266.5 (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 414 (100) [M^+].

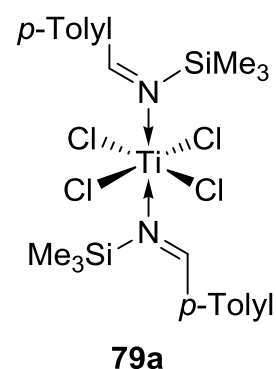
HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 415.1415 [$\text{M}+\text{H}^+$], gef.: 415.1403.

5.3.2. *Synthese von η^1 -Iminkomplexen des Titan(IV)-chlorids (AAV2)*

Das entsprechende Imin und TiCl_4 (**1a**) werden in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in *n*-Hexan bei Raumtemperatur zusammengegeben. Die dabei augenblicklich gebildete, zumeist gelb bis orange-rote Suspension wird zur Vervollständigung der Reaktion 16 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Feststoff wird mit *n*-Hexan gewaschen und verbliebenes Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Komplex **79a** (MaSch-S14)

Nach **AAV2** werden 0.6 ml (5.50 mmol) TiCl_4 (**1a**) in 30 ml *n*-Hexan und 2.105 g (11.00 mmol) des Imins **8d** in 10 ml *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach 1 h wird die Reaktion abgebrochen und die orange-rote Suspension filtriert. Der Feststoff wird mit *n*-Hexan gewaschen (5 X 6 ml) und im Hochvakuum getrocknet. Aufgrund seiner schnellen Folgereaktion wurde **79a** nur $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch charakterisiert.

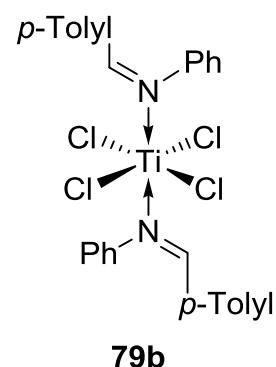


Ausbeute: 1.445 g (2.53 mmol), 46 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300.14 MHz, 295 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 0.37 (s, 9H, SiMe_3), 1.86 (s, 3H, Me), 6.88 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.88$ Hz, Ar), 7.50 (s(br), 2H, Ar), 8.47 (s(br), 1H, $\text{N}=\text{CH}$).

Komplex **79b** (FL-192)

Nach **AAV2** werden 356 mg (1.82 mmol) des Imins **8e** und 0.1 ml (0.91 mmol) TiCl_4 (**1a**) in 50 ml *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach dem Waschen mit *n*-Hexan (3 X 4 ml) und Trocknen wird **79b** als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 285 mg (0.49 mmol), 54 %.

Schmelzpunkt: 98 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: ν = 3065 (w), 3033 (w), 2989 (w), 1651 (w), 1596 (m), 1582 (s), 1562 (m), 1484 (w), 1450 (m), 1432 (m), 1406 (w), 1377 (w), 1317 (w), 1298 (w), 1210 (w), 1187 (s), 1167 (m), 1153 (w), 1071 (w), 1024 (w), 1014 (w), 931 (m), 882 (m), 822 (m), 805 (s), 779 (m), 752 (m), 703 (m), 676 (m), 636 (w), 622 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.99$ (s, 3H, Me), 6.95 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, Ar), 7.01-7.04 (m, 1H, Ar), 7.13-7.16 (m, 2H, Ar), 7.25-7.26 (m, 2H, Ar), 7.72 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, Ar), 8.05 (s, 1H, N=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.5$ (Me), 126.3 (Ar), 126.9 (Ar), 129.5 (Ar), 129.9 (Ar), 130.0 (Ar), 133.1 (Ar_q), 143.2 (Ar_q), 150.9 (Ar_q), 162.0 (N=CH).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 313.9$.

Komplex **79c** (FL-223)

Nach **AAV2** werden 726 mg (9.2 mmol) des Imins **8i** und 0.5 ml (4.6 mmol) TiCl_4 (**1a**) in 20 ml *n*-Hexan zur Reaktion gebracht.

Nach dem Waschen mit *n*-Hexan (3 X 8 ml) und Trocknen wird **79c** als dunkel orangefarbener Feststoff erhalten.

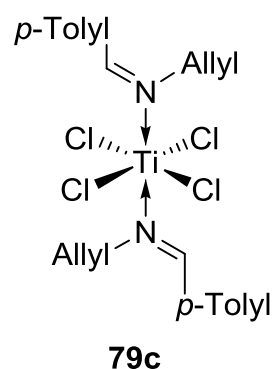
Ausbeute: 1.423 g (2.8 mmol), 61 %.

Schmelzpunkt: 69 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3088$ (w), 3047 (w), 2987 (w), 2917 (w), 2869 (w), 2859 (w), 1668 (m), 1648 (m), 1640 (m), 1600(s), 1561 (m), 1541 (w), 1509 (w), 1452 (m), 1439 (m), 1415 (w), 1376 (w), 1325 (w), 1306 (w), 1230 (w), 1186 (m), 1035 (w), 1019 (w), 986 (w), 952 (w), 940 (w), 914 (w), 807 (m), 770 (w), 706 (w), 674 (w), 644 (w), 620 (w), 556 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.87$ (s, 3H, Me), 4.16 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, CHCH₂), 4.99-5.03 (m, 2H, NCH₂), 5.68-5.76 (m, 1H, CH), 6.85 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, Ar), 4.42 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, Ar), 7.77 (s, 1H, N=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.4$ (Me), 61.3 (CHCH₂), 120.7 (NCH₂), 130.2 (Ar), 130.5 (Ar), 130.7 (Ar_q), 132.6 (CH), 144.9 (Ar_q), 167.0 (N=CH).



Komplex 79d (MaSch-S10)

Nach **AAV2** werden 1.212 g (9.10 mmol) des Imins **8j** und 0.5 ml (4.55 mmol) TiCl_4 (**1a**) in 30 ml *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach dem Waschen mit *n*-Hexan (5 X 6 ml) und Trocknen wird **79d** als gelber Feststoff erhalten.

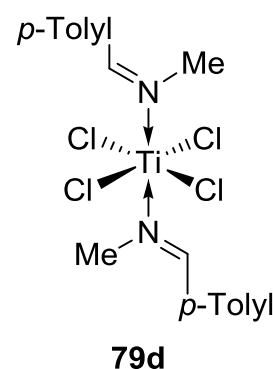
Ausbeute: 1.890 g (4.1 mmol), 91 %.

Schmelzpunkt: 81 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3054$ (w), 3030 (w), 2978 (w), 2933 (w), 1682 (w), 1597 (s), 1563 (m), 1509 (w), 1430 (w), 1392 (m), 1374 (w), 1317 (w), 1292 (w), 1205 (w), 1184 (s), 1131 (w), 1030 (w), 1017 (w), 960 (s), 844 (w), 805 (s), 781 (m), 732 (w), 707 (w), 670 (m), 629 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.91$ (s, 3H, Me), 3.91 (s, 3H, NMe), 6.66-6.83 (m, 4H, Ar), 9.85 (s, 1H, N=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.4$ (Me), 46.2 (NMe), 129.6 (Ar), 131.5 (Ar), 138.8 (Ar_q), 143.2 (Ar_q), 174.8 (N=CH).

**Komplex 79e (FL-217)**

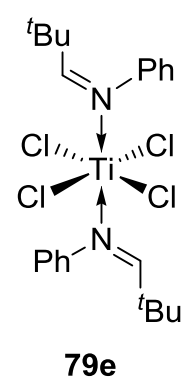
Nach **AAV2** werden 2.94 g (18.2 mmol) des Imins **8k** und 1.0 ml (9.1 mmol) TiCl_4 (**1a**) in 20 ml *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach dem Waschen mit *n*-Hexan (3 X 8 ml) und Trocknen wird **79e** als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.843 g (7.5 mmol), 82 %.

Schmelzpunkt: 133 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3227$ (w), 3131 (w), 3063 (w), 2973 (w), 2870 (w), 1665 (m), 1574 (w), 1491 (m), 1467 (m), 1417 (w), 1371 (w), 1353 (w), 1277 (w), 1225 (m), 1189 (w), 1109 (w), 1068 (w), 1044 (w), 1027 (w), 1005 (m), 909 (m), 848 (m), 838 (m), 750 (s), 681 (s), 638 (w), 613 (m), 580 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, CDCl_3) [ppm]: $\delta = 1.24$ (s, 9H, *t*-Bu), 7.11 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar), 7.21 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, Ar), 7.34 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar), 7.79 (s, 1H, N=CH).



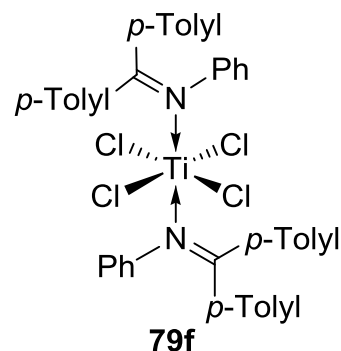
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, CDCl_3) [ppm]: $\delta = 26.8$ (*t*-Bu), 37.5 (*t*-Bu_q), 121.0 (Ar), 126.3 (Ar), 129.3 (Ar), 150.1 (Ar_q), 175.0 (N=CH).

Komplex **79f** (FL-208)

Nach **AAV2** werden 2.603 g (9.10 mmol) des Imins **22d** und 0.5 ml (4.55 mmol) TiCl_4 (**1a**) in 20 ml *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach dem Waschen mit *n*-Hexan (3 X 8 ml) und Trocknen wird **79f** als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.170 g (2.9 mmol), 64 %.

Schmelzpunkt: 71 °C (Zers.).



IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3053$ (w), 3029 (w), 2947 (w), 2917 (w), 1604 (s), 1572 (m), 1552 (m), 1525 (m), 1503 (m), 1483 (m), 1451 (m), 1409 (w), 1377 (w), 1332 (m), 1305 (m), 1277 (m), 1211 (w), 1184 (m), 1146 (m), 1121 (w), 1184 (m), 1146 (m), 1121 (w), 1096 (w), 1019 (w), 975 (w), 842 (w), 823 (s), 763 (s), 739 (s), 718 (w), 694 (s), 665 (w), 631 (w).

^1H -NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.83$ (s, 3H, Me), 2.01 (s, 3H, Me), 6.64 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 6.81 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, Ar), 6.90 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 6.96 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 7.04 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 7.22 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, Ar), 7.76 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar).

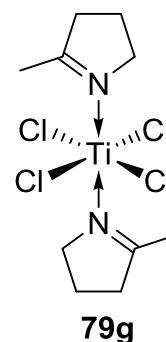
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.3$ (Me), 21.6 (Me), 124.9 (Ar), 127.3 (Ar), 129.3 (Ar), 129.5 (Ar), 130.6 (Ar), 131.2 (Ar), 131.3 (Ar), 131.7 (Ar_q), 134.5 (Ar_q), 142.3 (Ar_q), 144.7 (Ar_q), 145.3 (Ar_q), 175.9 (N=C_q).

Komplex **79g** (MaSch-S7)

Nach **AAV2** werden 765 mg (9.10 mmol) des Imins **4b** und 0.5 ml (4.55 mmol) TiCl_4 (**1a**) in 20 ml *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach dem Waschen mit *n*-Hexan (7 X 6 ml) und Trocknen wird **79g** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.493 g (4.19 mmol), 92 %.

Schmelzpunkt: 105 °C (Zers.).



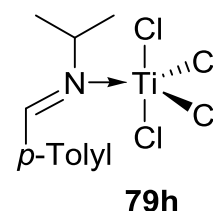
IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3239$ (w), 2984 (w), 2950 (w), 2880 (w), 2353 (w), 1678 (w), 1604 (s), 1460 (w), 1424 (w), 1378 (m), 1329 (w), 1299 (w), 1236 (w), 1194 (w), 1168 (w), 1028 (w), 988 (m), 950 (s) 754 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.03$ -1.06 (m, 2H, CH_2), 1.52-1.61 (m, 2H, CH_2), 2.44 (s, 3H, Me), 4.71-4.79 (m, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.0$ (CH_2), 23.1 (Me), 41.2 (CH_2), 70.0 (CH_2), 188.1 ($\text{N}=\text{C}_q$).

Komplex **79h** (BA-AK-04)

Nach **AAV2** werden 646 mg (4.0 mmol) des Imins **8l** und 0.2 ml (2.0 mmol) TiCl_4 (**1a**) in 20 ml *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach dem Waschen mit *n*-Hexan (3 X 8 ml) und Trocknen wird **79h** als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 562 mg (1.6 mmol), 80 %.

Schmelzpunkt: 85 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 2983$ (w), 2970 (w), 2935 (w), 2920 (w), 1624 (s), 1602 (s), 1569 (m), 1510 (w), 1460 (w), 1446 (w), 1401 (w), 1387 (w), 1366 (m), 1342 (w), 1298 (w), 1230 (w), 1213 (w), 1183 (w), 1170 (w), 1129 (w), 1103 (m), 1038 (w), 1018 (w), 975 (w), 950 (w), 941 (w), 874 (w), 843 (w), 808 (s), 768 (m), 669 (w), 640 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.12$ (d, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.88 (s, 3H, Me), 4.20-4.32 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.88 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 7.41 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 7.95 (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$).

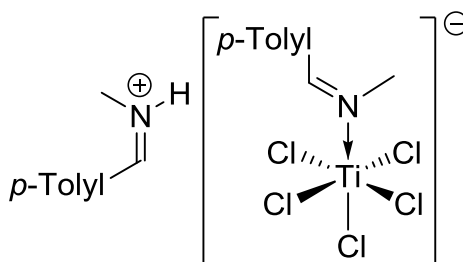
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.5$ (Me), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 57.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 129.6 (Ar), 130.7 (Ar), 131.0 (Ar_q), 145.0 (Ar_q), 165.1 ($\text{N}=\text{CH}$).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 309.6$.

5.3.2.1. Folgereaktionen von η^1 -Iminkomplexen des Titan(IV)-chlorids

Synthese des Iminiumpentachlorotitanats **79d-HCl** (BA-AK-08)

Der Komplex **79** (912 mg, 2.0 mmol) wird in 20 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 1.0 ml (2.0 mmol) HCl in Diethylether (2 M) versetzt und das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird vollständig im Hochvakuum eingengt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan suspendiert. Nach der Filtration und dem



79d-HCl

Waschen mit *n*-Hexan (3 X 4 ml) wird der gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurde der Komplex **79d-HCl** nur IR und $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 910 mg (1.85 mmol), 92 %.

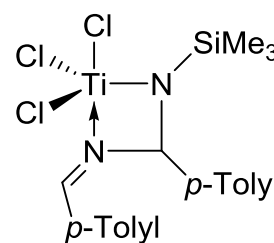
Schmelzpunkt: 85 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3169$ (br, w), 3095 (w), 3049 (w), 2992 (w), 2949 (w), 2921 (w), 1680 (m), 1601 (s), 1513 (w), 1431 (m), 1394 (m), 1326 (w), 1304 (w), 1233 (m), 1206 (w), 1185 (m), 1146 (w), 1032 (m), 959 (m), 842 (m), 803 (s), 781 (m), 706 (m), 668 (m), 629 (w), 576 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300.14 MHz, 296 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.84$ (s, 3H, *NMe*), 1.94 (s, 6H, *p*-Tolyl), 3.91 (s, 3H, *NHMe*), 6.68-6.89 (m, 6H, Ar), 7.41-7.53 (m, 2H, Ar), 9.84 (s, 1H, *NH*).

Synthese des Imin-Amido-Komplexes **80** (MaSch-S11)

Das Imin **8d** (1.741 g, 9.10 mmol) wird in 30 ml *n*-Hexan gelöst und mit 0.5 ml (4.55 mmol) TiCl_4 (**1a**) versetzt. Die sofort gebildete orange-rote Suspension wird weitere 72 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und der rote Feststoff mit *n*-Hexan (6 X 6 ml) gewaschen. Nach der Entfernung des restlichen Lösungsmittel im Hochvakuum wird der Komplex **80** als roter Feststoff erhalten.



80

Ausbeute: 1.925 g (4.15 mmol), 91 %.

Schmelzpunkt: 131 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3034$ (w), 2952 (w), 2873 (w), 2346 (w), 2339 (w), 1625 (m), 1599 (s), 1567 (m), 1567 (m), 1417 (m), 1399 (m), 1248 (m), 1195 (m), 1010 (s), 889 (s), 842 (s), 811 (s), 761 (m), 666 (m), 641 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.31$ (s, 9H, SiMe_3), 1.87 (s, 3H, Me), 1.97 (s, 3H, Me), 5.86 (s, 1H, NCHN), 6.75 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 6.86 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 7.38 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 7.69 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 7.74 (s, 1H, N=CH).

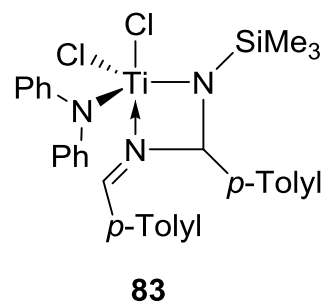
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.2$ (SiMe_3), 21.0 (Me), 21.4 (Me), 82.2 (NCHN), 128.2 (Ar), 128.9 (Ar_q), 129.7 (Ar), 130.0 (Ar), 132.9 (Ar), 137.5 (Ar_q), 139.9 (Ar_q), 145.7 (Ar_q), 166.2 (N=CH).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 276.6$ (N=CH), 380.3 (NSiMe_3).

MS (LIFDI): m/z (%) = 462 (100) [M] $^+$.

Komplex 83 (JKF-15)

Der Imin-Amido-Komplex **80** (464 mg, 1.0 mmol) und 175 mg (1.0 mmol) Lithiumdiphenylamid **81b** werden in 20 ml *n*-Hexan suspendiert und bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch heiß filtriert und der rote Feststoff mit *n*-Hexan (3 X 4 ml) gewaschen. Verbliebenes Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.



Ausbeute: 310 mg (0.52 mmol), 52 %.

Schmelzpunkt: 118 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3134$ (w), 3045 (w), 2958 (w), 2812 (w), 1702 (m), 1686 (m), 1602 (m), 1512 (w), 1495 (w), 1443 (w), 1404 (s), 1307 (w), 1248 (w), 1208 (w), 1168 (m), 1104 (w), 963 (w), 844 (m), 807 (m), 747 (m), 690 (w), 598 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.26$ (s, 9H, SiMe_3), 1.80 (s, 3H, Me), 1.99 (s, 3H, Me), 6.30 (s, 1H, NCHN), 6.66 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar), 6.82-6.92 (m, 5H, Ar), 7.07-7.14 (m, 5H, Ar), 7.24-7.34 (m, 2H, Ar), 7.43-7.47 (m, 4H, Ar), 7.81 (s, 1H, N=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.3$ (SiMe_3), 21.1 (Me), 21.4 (Me), 85.2 (NCHN), 118.3 (Ar), 125.3 (Ar), 128.8 (Ar), 129.3 (Ar), 129.5 (Ar), 129.6 (Ar_q), 129.7 (Ar_q), 129.8 (Ar), 132.2 (Ar), 138.9 (Ar_q), 144.8 (Ar_q), 152.4 (Ar_q), 166.0 (N=CH).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 279.9$ (N=CH), 331.3 (N SiMe_3).

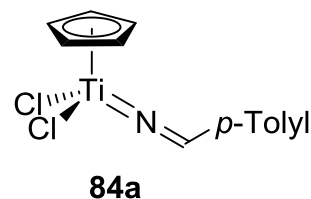
MS (LIFDI): m/z (%) = 595 (100) $[\text{M}]^+$.

5.3.3. Synthese von Titanaazavinylidenen (AAV3)

CpTiCl_3 (**3a**) wird in 20 ml Toluol gelöst und mit der äquimolaren Menge an Silylimin versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein roter Niederschlag bildet. Nach dem vollständigen Einengen des Reaktionsgemischs wird der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

Komplex **84a** (FL-211)

Die Synthese erfolgt nach **AAV3** aus 459 mg (2.09 mmol) CpTiCl_3 (**3a**) und 400 mg (2.09 mmol) **8d**. Die Verbindung **84a** wird direkt aus dem Reaktionsgemisch umkristallisiert, sodass sie als roter kristalliner Feststoff erhalten wird.



Ausbeute: 541 mg (1.79 mmol), 86 %.

Schmelzpunkt: 147 °C (Zers.).

IR (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu = 3110$ (w), 3089 (w), 1647 (m), 1598 (m), 1570 (m), 1504 (w), 1433 (w), 1410 (w), 1335 (w), 1301 (w), 1284 (m), 1207 (w), 1168 (m), 1124 (w), 1108 (w), 1014 (m), 926 (w), 818 (s), 752 (m), 705 (m), 677 (w), 630 (w).

^1H -NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.93$ (s, 3H, Me), 6.15 (s, 5H, Cp), 6.82 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, Ar), 7.21 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, Ar), 8.32 (s, 1H, N=CH).

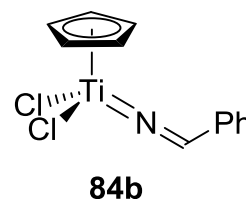
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.5$ (Me), 117.3 (Cp), 130.0 (Ar), 130.1 (Ar), 134.2 (Ar_q), 144.2 (Ar_q), 173.1 (N=CH).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 122.4$.

MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 302 (91) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 224 (100), 120 (33) $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}]^+$.

Komplex 84b (MW-BA-03)

Die Synthese erfolgt nach **AAV3** aus 496 mg (2.26 mmol) CpTiCl₃ (**3a**) und 400 mg (2.26 mmol) **8g**. Die Verbindung **84b** wird aus 10 ml Toluol umkristallisiert, sodass sie als roter kristalliner Feststoff erhalten wird.



Ausbeute: 533 mg (1.76 mmol), 78 %.

Schmelzpunkt: 143 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm⁻¹]: ν = 3106 (w), 3061 (w), 3028 (w), 2971 (w), 2867 (w), 1654 (m), 1632 (m), 1595 (m), 1579 (m), 1453 (w), 1435 (m), 1297 (w), 1282 (w), 1261 (w), 1204 (w), 1172 (w), 1159 (w), 1096 (w), 1018 (m), 1001 (w), 944 (w), 903 (w), 817 (s), 747 (m), 706 (m), 682 (m), 665 (m), 580 (w).

¹H-NMR (499.87 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 6.17 (s, 5H, Cp), 7.03-7.05 (m, 1H, Ar), 7.77-7.10 (m, 1H, Ar), 7.12-7.16 (m, 1H, Ar), 7.28-7.30 (m, 2H, Ar), 8.40 (s, 1H, N=CH).

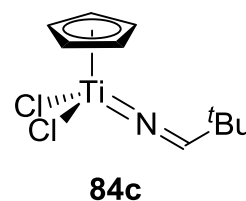
¹³C{¹H}-NMR (125.71 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 117.6 (Cp), 129.3 (Ar), 130.0 (Ar), 133.3 (Ar), 136.3 (Ar_q), 173.7 (N=CH).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.66 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 125.1.

MS (LIFDI): m/z (%) = 287 (100) [M]⁺.

Komplex 84c (MW-BA-04)

Die Synthese erfolgt nach **AAV3** aus 418 mg (1.91 mmol) CpTiCl₃ (**3a**) und 300 mg (1.91 mmol) **8m**. Das Reaktionsgemisch wird jedoch für 3 h auf 80 °C erhitzt. Die Verbindung **84c** wird aus 5 ml Toluol umkristallisiert, sodass sie als roter kristalliner Feststoff erhalten wird.



Ausbeute: 417 mg (1.56 mmol), 82 %.

Schmelzpunkt: 116 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm⁻¹]: ν = 3107 (w), 2962 (w), 2931 (w), 2901 (w), 2864 (w), 2847 (w), 1676 (m), 1636 (w), 1476 (w), 1454 (w), 1434 (m), 1362 (w), 1321 (w), 1259 (m), 1200 (w), 1094 (m), 1069 (w), 1016 (m), 941 (w), 886 (w), 823 (s), 754 (m), 679 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.75$ (s, 12H, ^tBu), 6.11 (s, 5H, Cp), 7.86 (s, 1H, N=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 26.0$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 117.4 (Cp), 187.2 (N=CH).

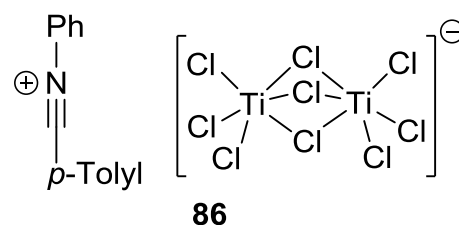
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 121.1$.

MS (LIFDI): m/z (%) = 267 (100) $[\text{M}]^+$.

5.3.4. Synthese von Nitriliumionen

Komplex 86 (BA-AK-09)

Die Synthese erfolgt nach **AAV2** aus 0.2 ml (1.9 mmol) TiCl_4 (**1a**) und 872 mg (3.8 mmol) des Imidoylchlorids **22e** in 20 ml *n*-Hexan. Nach dem Waschen mit *n*-Hexan (3 X 6 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **86** als gelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 521 mg (0.83 mmol), 87 % (bezüglich TiCl_4).

Schmelzpunkt: 65 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3249$ (w), 3064 (w), 2309 (w), 1607 (m), 1574 (s), 1494 (s), 1454 (m), 1402 (w), 1376 (w), 1338 (w), 1306 (w), 1265 (w), 1231 (w), 1214 (w), 1188 (m), 1161 (w), 1131 (w), 1074 (w), 1051 (m), 1033 (w), 1016 (w), 1004 (w), 975 (w), 944 (w), 915 (m), 898 (w), 834 (w), 818 (m), 795 (w), 766 (m), 755 (m), 725 (w), 715 (w), 693 (s), 670 (w), 659 (w), 633 (w), 617 (w), 581 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 298 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.96$ (s, 3H, Me), 6.89 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, *p*-Tolyl), 6.96 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, Ph), 6.99-7.15 (m, 4H, Ph), 8.03-8.19 (m, 2H, *p*-Tolyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, 298 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.2$ (Me), 121.0 (Ph), 125.0 (Ph), 125.8 (Ph), 129.3 (*p*-Tolyl), 129.8 (*p*-Tolyl).

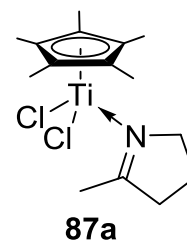
MS (ESI, positiv): m/z (%) = 194 (100) $[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}]^+$.

5.3.5. Synthese cyclopentadienylsubstituierter η^1 -Imintitankomplexe (AAV4)

Es werden Cp*TiCl₃ (**3b**) und 0.5 Äquivalente Magnesium in THF vorgelegt und mit 1.0 Äquivalenten des entsprechenden Imins versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vollständig im Hochvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 20 ml Toluol aufgenommen, die entstehende Suspension filtriert und der Feststoff mit Toluol gewaschen (3 X 5 ml). Die vereinigten Filtrate werden vollständig im Hochvakuum eingeeengt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und die entstehende Suspension filtriert. Nach dem Waschen des Feststoffes mit *n*-Hexan wird restliches Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Komplex **87a** (FP-SK-5)

Die Verbindung **87a** wird nach **AAV4** aus 918 mg (3.17 mmol) Cp*TiCl₃ (**3b**), 39 mg (1.58 mmol) Magnesium und 0.3 ml (3.17 mmol) des Imins **4b** in 35 ml THF synthetisiert. Der violette Feststoff wird in 20 ml *n*-Hexan suspendiert, mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 6 ml) und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 437 mg (1.25 mmol), 41 %.

Schmelzpunkt: 67 °C (Zers.).

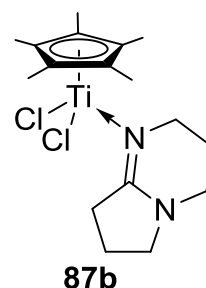
IR (ATR) [cm⁻¹]: ν = 2960 (m), 2908 (w), 1683 (m), 1650 (w), 1626 (w), 1487 (m), 1424 (w), 1381 (w), 1331 (m), 1308 (m), 1260 (w), 1067 (m), 1021 (m), 947 (w), 922 (w), 766 (s), 622 (w).

MS (LIFDI): m/z (%) = 506 (100) [(M - Imin)₂]⁺. Das [M]⁺ Signal wird nicht beobachtet, da der Iminligand unter MS Bedingungen dissoziiert.

Elementaranalyse: C₁₅H₂₄Cl₂NTi: ber.: C 53.44, H 7.18, N 4.15; gef.: C 51.03, H 7.26, N 3.96.

Komplex **87b** (FP-SK-53)

Die Verbindung **87b** wird nach **AAV4** aus 469 mg (1.62 mmol) Cp*TiCl₃ (**3b**), 20 mg (0.81 mmol) Magnesium und 0.2 ml (1.62 mmol) des Imins **4b** in 20 ml THF synthetisiert. Der violette Feststoff wird in 10 ml *n*-Hexan suspendiert, mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 5 ml) und im Hochvakuum getrocknet. Anhand von Einkristallstrukturdaten konnte die Verbindung **88** als Nebenprodukt der Reaktion identifiziert werden.



Ausbeute: 154 mg (0.41 mmol), 25 %.

Schmelzpunkt: 89 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm⁻¹]: ν = 2961 (m), 2906 (w), 2859, 2359, 2341, 1677 (m), 1604 (w), 1496 (w), 1477 (m), 1440 (w), 1372 (w), 1300 (m), 1205 (m), 1192 (w), 1133 (m), 1057 (m), 1021, 968 (w), 767 (w), 685 (s), 582 (w).

MS (ESI, positiv): m/z (%) = 125 (100) [C₇H₁₂N₂]⁺, 145 (15), 259 (20), 285 (13), 541 (60) [C₂₀H₃₁Cl₄O₂Ti₂]⁺, 791 (75) [C₃₄H₄₇Cl₄O₂N₄Ti₂]⁺, Das [M]⁺ Signal wird nicht beobachtet, da der Iminligand unter MS Bedingungen dissoziiert.

5.3.6. Synthese von (Cp^NSiMe₃)TiCl₄(THF) (**97**)

Methode 1 (FL-164)

Bei -80 °C werden 2.6 ml (23.7 mmol) TiCl₄ (**1a**) in 100 ml THF vorgelegt und 5.01 g (23.9 mmol) Cp^NSiMe₃ (**96a**) mit einer Spritze zugegeben. Die hellgelbe Suspension wird 1 h bei -80 °C gerührt, wobei keine Veränderung ersichtlich ist. 30 min nach dem Entfernen des Kältebades bildet sich eine orangefarbene Lösung, aus der nach weiteren 60 min ein gelboranger Feststoff ausfällt. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird die Suspension filtriert, der weißgelbe Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 20 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 10.278 g (21.8 mmol), 92 %.

Methode 2 (FL-170)

Es werden 5.00 g (15.0 mmol) TiCl₄(THF)₂ (**1a-THF**) bei -75 °C in 50 ml Dichlormethan vorgelegt und 3.14 g (15.0 mmol) Cp^NSiMe₃ (**96a**) mit einer Spritze zu der gelben Suspension gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zusammen mit dem

Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich nach 1 h eine rote Lösung bildet. Nach 16 h bei Raumtemperatur bildet sich eine hellgelbe Suspension. Diese wird filtriert, der weißgelbe Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (2 X 24 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.348 g (13.5 mmol), 90 %.

Schmelzpunkt: 120 °C (Zers.).

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von $(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)\text{TiCl}_4(\text{THF})$ (**97**) in Aliphaten, Aromaten, Ethern, sowie Chloroform, Dichlormethan und Brombenzol wurde der Komplex **97** ausschließlich $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch untersucht.

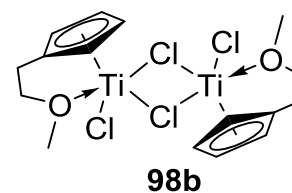
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 298 K, CDCl_3) [ppm]: $\delta = 0.04$ (s, 9H, SiMe_3), 2.17 (m, 2H, THF), 2.95 (m, 2H, CH_2), 3.26 (s, 6H, NMe_2), 3.52 (m, 2H, CH_2), 3.97 (m, 2H, THF), 5.27 (m, 2H, Cp), 6.50 (m, 2H, Cp).

MS (ESI, positiv, EtOH): m/z (%) = 210 (100) $[\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3+\text{H}]^+$, 382 (21) $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)\text{TiCl}(\text{OEt})_2]^+$, 455 (57) $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)(\text{Cp}^{\text{N}})\text{TiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, 571 (11) $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_3]^+$, 581 (24) $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_2(\text{OEt})]^+$, 780 (7) $[(\text{Cp}^{\text{N}}\text{SiMe}_3)_3\text{TiCl}_3]^+$.

5.3.7. Synthese von $(\text{Cp}^{\text{O}}\text{TiCl}_2)_2$ (**98b**)

Komplex **98b** (MaFi-AFP-2)

Nach AAV 1 werden 500 mg (1.80 mmol) $\text{Cp}^{\text{O}}\text{TiCl}_3$ (**3d**), 352 mg (1.80 mmol) des Imins **8e** und 44 mg (1.80 mmol) Magnesium in 15 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 5 ml Toluol



aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen (3 X 5 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (5 ml) suspendiert, filtriert, der grüne Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 5 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 418 mg (0.86 mmol), 96 %.

Schmelzpunkt: 120 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3074$ (w), 3047 (w), 3011(w), 2917 (w), 2885 (w), 1588 (m), 1506 (m), 1477 (s), 1447 (m), 1442 (w), 1348(w), 1311 (m), 1292 (w), 1257 (m), 1255 (m), 1203 (m), 1181 (w), 1113 (w), 1091 (w), 1041 (w), 1025 (m), 989 (m), 962 (m), 914 (w), 884 (m), 853 (m), 812 (s), 810 (s), 757 (s), 732 (m), 693 (s), 612 (m), 590 (m).

5.3.8. Insertionsreaktionen in Titanocenaziridine (AAV 5)

Das umzusetzende Titanaaziridin und das entsprechende Substrat werden äquimolar in *n*-Hexan oder Benzol zur Reaktion gebracht. Ein sofortiger Farbwechsel von grün zu gelb bis rot zeigt eine schnelle Reaktion an. Nichtsdestotrotz wird das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion gerührt.

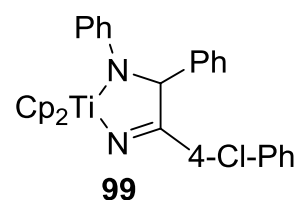
Findet die Reaktion in *n*-Hexan statt, so wird die gebildete Suspension filtriert, der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und verbliebenes Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Wenn die Reaktion in Benzol erfolgt, wird die Reaktionslösung vollständig im Hochvakuum eingengt und der Rückstand in *n*-Hexan suspendiert. Nach der Filtration der Suspension, der Wäsche des Feststoffs mit *n*-Hexan und der Trocknung im Hochvakuum werden die Insertionsprodukte als gelbe bis rote Feststoffe erhalten.

5.3.8.1. Insertion von *p*-Chlorbenzonitril

Komplex **99** (FL-233)

Die Synthese erfolgt nach **AAV 5** aus 250 mg (0.7 mmol) des Titanocenaziridins **9a** und 96 mg (0.7 mmol) *p*-Chlorbenzonitril **42a** in 10 ml *n*-Hexan. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **99** als dunkelroter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 247 mg (0.55 mmol), 79 %.

Schmelzpunkt: 110 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3084$ (w), 3024 (w), 1728 (m), 1629 (s), 1587 (s), 1485(m), 1449 (m), 1393 (m), 1289 (s), 1262 (w), 1190 (m), 1156 (m), 1083 (s), 1012 (s), 983 (m), 900 (m), 797 (vs), 751 (s), 728 (s), 703 (s), 692 (s), 678 (s), 648 (s), 631 (s), 606 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 5.96\text{-}5.98$ (m, 2H, Ar), 5.98 (s, 5H, Cp), 6.22 (s, 5H, Cp), 6.40 (s, 1H, N-CH), 6.67 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ar), 6.87 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, Ar), 7.01-7.05 (m, 4H, Ar), 7.09-7.13 (m, 4H, Ar), 7.46 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 92.6$ (N-CH), 115.1 (Ar), 115.8 (Cp), 115.9 (Ar), 116.2 (Cp), 127.1 (Ar), 128.4 (2xAr), 128.5 (Ar), 128.6 (Ar), 129.2 (Ar), 134.8 (Ar_q), 135.8 (Ar_q), 142.3 (Ar_q), 155.7 (Ar_q), 163.6 (Ar_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 92.7$ (N=C), 162.6 (N-CH).

MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 496 (13) $[\text{M}]^+$, 366 (41), $[\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{Ti}]^+$, 319 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_2]^+$, 182 (93) $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 66 (55) $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$.

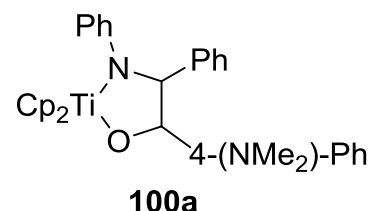
HRMS (EI, 70 eV): ber.: 496.1180, gef.: 496.1173.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{Ti}$: ber.: C 72.52, H 5.07, N 5.64; gef.: C 69.34, H 4.82, N 5.11.

5.3.8.2. Insertion von 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd

Komplex **100a** (FL-263)

Die Synthese erfolgt nach **AAV 5** aus 349 mg (1.0 mmol) des Titanocenaziridins **9a** und 149 mg (1.0 mmol) 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd **40l** in 10 ml *n*-Hexan. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (3 X 2 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **100a** als orange-farbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 365 mg (0.72 mmol), 72 %.

Schmelzpunkt: 165 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3075$ (w), 3048 (w), 3023 (w), 2946 (w), 2840 (w), 2804 (w), 1611 (m), 1586 (m), 1521 (m), 1487 (m), 1448 (w), 1347 (w), 1289 (m), 1273 (m), 1259 (m), 1226 (w), 1186 (w), 1161 (w), 1129 (w), 1084 (w), 1038 (w), 1013 (m), 996 (m), 949 (m), 931 (w), 889 (m), 854 (w), 800 (s), 755 (m), 741 (m), 729 (m), 700 (m), 684 (m), 654 (s), 637 (m), 596 (m), 583 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.55$ (s, 6H, NMe_2), 5.66 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, N-CH), 6.04-6.07 (m, 3H, O-CH , Ar), 6.17 (s, 5H, Cp), 6.33 (s, 5H, Cp), 6.59 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, Ar), 6.62 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, Ar), 6.97-7.02 (m, 3H, Ar), 7.07 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, Ar), 7.17-7.19 (m, 4H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 40.3$ (NMe_2), 93.0 (N-CH), 93.7 (O-CH), 112.2 (Ar), 116.2 (Cp), 116.5 (Ar), 118.0 (Cp), 126.7 (Ar), 128.1 (Ar), 128.2 (Ar), 128.3 (Ar), 128.6 (Ar), 129.0 (Ar), 132.0 (Ar_q), 144.6 (Ar_q), 150.4 (Ar_q), 157.3 (Ar_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 43.1$ (NMe_2), 174.4 (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 508 (100) [M] $^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OTi}$: ber.: C 75.59, H 6.34, N 5.51; gef.: C 74.89, H 6.47, N 5.40.

Komplex 100b (MaFi-AFP-9)

Die Synthese erfolgt nach **AAV 5** aus 150 mg (0.4 mmol) des Titanocenaziridins **9b** und 59 mg (0.4 mmol) 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd **40l** in 5 ml Benzol.

Nach dem vollständigen Einengen der Reaktionslösung wird der Feststoff in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen. Anschließend

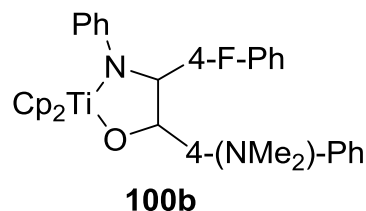
wird die Suspension filtriert, der orangefarbene Feststoff mit *n*-Hexan (3 X 5 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (0.21 mmol), 53 %.

Schmelzpunkt: 126 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3077$ (w) 2849 (w), 2813(w), 1613 (m), 1588 (m), 1522 (m), 1504 (m), 1488 (m), 1442 (w), 1348 (m), 1294 (w), 1277 (w), 1260 (m), 1214 (m), 1163 (m), 1054 (m), 1038 (w), 1013 (m), 996 (m), 889 (w), 804 (s), 752 (m), 745 (m), 727 (w), 691 (m), 675 (m), 655 (m), 636 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.56$ (s, 6H, NMe_2), 5.54 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, O-CH), 5.94 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, N-CH), 5.97-5.99 (m, 2H, Ar), 6.15 (s, 5H, Cp), 6.30 (s, 5H, Cp), 6.60-6.63 (m, 3H, Ar), 6.69-6.73 (m, 2H, Ar), 6.97-7.00 (m, 2H, Ar), 7.01-7.04 (m, 2H, Ar), 7.12-7.14 (m, 2H, Ar).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 40.3$ (NMe_2), 91.9 (O-CH), 93.7 (N-CH), 112.1 (Ar), 115.0 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21.0$ Hz, Ar), 116.3 (Cp), 116.7 (Ar), 117.6 (Ar), 118.1 (Cp), 128.3 (Ar), 129.0 (Ar), 129.6 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 7.7$ Hz, Ar), 131.7 (Ar_q), 140.3 (Ar_q), 150.5 (Ar_q), 157.3 (Ar_q), 161.9 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 243.8$ Hz, Ar_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 42.5$ (NMe_2), 172.2 (N-CH).

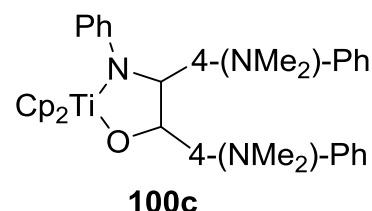
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = -116.0$.

MS (LIFDI): m/z (%) = 526 (100) [M] $^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{FN}_2\text{OTi}$: ber.: C 73.00, H 5.94, N 5.32; gef.: C 68.80, H 5.74, N 5.12.

Komplex **100c** (FL-264)

Die Synthese erfolgt nach **AAV 5** aus 201 mg (0.5 mmol) des Titanocenaziridins **9c** und 75 mg (0.5 mmol) 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd **40l** in 10 ml *n*-Hexan. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (3 X 2 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **100c** als orange-farbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 92 mg (0.17 mmol), 34 %.

Schmelzpunkt: 155 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3078$ (w), 2946 (w), 2882 (w), 2846 (w), 2796 (w), 1610 (m), 1589 (m), 1562 (w), 1514 (m), 1482 (m), 1443 (w), 1346 (m), 1326 (w), 1293 (w), 1278 (w), 1266 (m), 1219 (w), 1182 (w), 1161 (m), 1132 (w), 1086 (w), 1055 (m), 1011 (m), 994 (m), 943 (w), 888 (w), 799 (s), 759 (m), 750 (m), 737 (w), 726 (w), 694 (w), 676 (w), 651 (m), 637 (m), 596 (w).

^1H -NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.46$ (s, 6H, NMe_2), 2.56 (s, 6H, NMe_2), 5.65 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, N-CH), 6.14-6.16 (m, 3H, Ar, O-CH), 6.19 (s, 5H, Cp), 6.40 (s, 5H, Cp), 6.47 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, Ar), 6.60 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Ar), 6.65 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, Ar), 7.05 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, Ar), 7.13 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, Ar), 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 40.2$ (NMe_2), 40.4 (NMe_2), 92.8 (N-CH), 94.3 (O-CH), 112.3 (ar), 112.6 (Ar), 116.0 (Cp), 116.7 (Ar), 117.8 (Cp), 128.2 (Ar), 128.6 (Ar), 129.1 (Ar), 132.7 (Ar_q), 132.9 (Ar_q), 149.5 (Ar_q), 150.3 (Ar_q), 157.5 (Ar_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 41.7$ (NMe_2), 42.6 (NMe_2), 179.5 (N-CH).

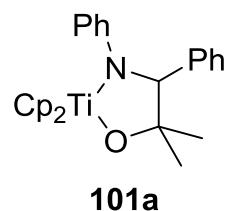
MS (LIFDI): m/z (%) = 552 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{OTi}$: ber.: C 74.04, H 6.76, N 7.62; gef.: C 67.58, H 6.39, N 6.22.

5.3.8.3. Insertion von Aceton

Komplex 101a (CS-08)

Nach **AAV 5** werden 248 mg (0.7 mmol) des Titanocenaziridins **9a** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 50 μl (0.7 mmol) Aceton **40h** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **101a** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 193 mg (0.5 mmol), 67 %.

Schmelzpunkt: 144 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3080$ (w), 2970 (w), 2961 (w), 2918 (w), 2799 (m), 1683 (w), 1585 (m), 1488 (m), 1450 (m), 1352 (w), 1247 (s), 1160 (m), 1136 (s), 1082 (m), 1045 (m), 1013 (s), 964 (m), 936 (s), 877 (s), 796 (vs), 757 (s), 696 (s), 979 (s), 636 (s).

^1H -NMR (499.87 MHz, 296 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.19$ (s, 3H, O-CMe_2), 1.39 (s, 3H, O-CMe_2), 5.44 (s, 1H, N-CH), 5.92 (s, 5H, Cp), 6.30-6.35 (m, 7H, Cp, Ar), 6.58 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Ar), 7.00-7.03 (m, 3H, Ar), 7.10 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ar), 7.29 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.69 MHz, 299 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 27.7$ (O-CMe_2), 30.2 (O-CMe_2), 91.1 (N-CH), 93.4 (O-CMe_2), 117.0 (Ar), 117.4 (Cp), 117.7 (Cp), 118.7 (Ar), 126.7 (Ar), 128.1 (Ar), 128.3 (Ar), 128.4 (Ar), 145.3 (Ar_q), 157.4 (Ar_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 296 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 172.0$ (N-CH).

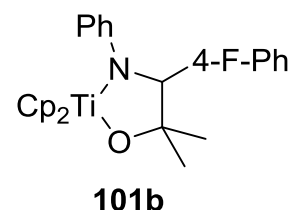
MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 418 (10) $[M+H]^+$, 182 (100) $[C_{13}H_{12}N]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 417.1572, gef.: 417.1574.

Elementaranalyse: $C_{32}H_{32}N_2OTi$: ber.: C 74.82, H 6.52, N 3.36; gef.: C 72.95, H 7.13, N 3.33.

Komplex **101b** (FL-269)

Nach **AAV 5** werden 513 mg (1.36 mmol) des Titanocenaziridins **9b** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μ l (1.36 mmol) Aceton **40h** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **101b** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 502 mg (1.15 mmol), 85 %.

Schmelzpunkt: 145 °C (Zers.).

IR (ATR) $[cm^{-1}]$: ν = 3058 (w), 3044 (w), 2972 (w), 2930 (w), 2817 (w), 1698 (w), 1684 (w), 1588 (m), 1562 (w), 1505 (m), 1489 (m), 1478 (m), 1441 (w), 1373 (w), 1357 (w), 1340 (w), 1265 (w), 1247 (m), 1212 (m), 1185 (w), 1157 (w), 1141 (m), 1084 (w), 1049 (w), 1013 (m), 988 (w), 969 (m), 948 (w), 883 (w), 797 (s), 752 (s), 717 (w), 690 (m), 671 (m), 637 (m), 616 (w), 586 (w).

1H -NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 1.11 (s, 3H, Me), 1.31 (s, 3H, Me), 5.32 (s, 1H, N-CH), 5.91 (s, 5H, Cp), 6.28 (d, 2H, $^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz, Ar), 6.30 (s, 5H, Cp), 6.59 (t, 1H, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, Ar), 6.75 (t, 2H, $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, Ar), 7.02 (t, 2H, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz, Ar), 7.06-7.09 (m, 2H, Ar).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 27.5 (Me), 30.1 (Me), 90.1 (N-CH), 93.4 (O-C_q), 114.8 (d, $^2J_{C,F}$ = 21.2 Hz, Ar), 117.2 (Ar), 117.5 (Cp), 117.8 (Cp), 118.9 (Ar), 128.4 (Ar), 129.7 (d, $^3J_{C,F}$ = 7.5 Hz, Ar), 141.0 (Ar_q), 157.3 (Ar_q), 161.9 (d, $^1J_{C,F}$ = 244.3 Hz, Ar_q).

$^{15}N\{^1H\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 170.4 (N-CH).

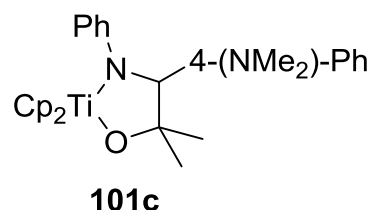
$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: δ = -116.1.

MS (LIFDI): m/z (%) = 435 (100) $[M]^+$.

Elementaranalyse: $C_{26}H_{26}FNOTi$: ber.: C, 71.73, H 6.02, N 3.22; gef.: C 68.37, H 6.20, N 2.63.

Komplex 101c (FL-268)

Nach **AAV 5** werden 547 mg (1.36 mmol) des Titanocenaziridins **9c** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μ l (1.36 mmol) Aceton **40h** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **101c** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 350 mg (0.76 mmol), 56 %.

Schmelzpunkt: 141 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3076$ (w), 2966 (w), 2919 (w), 2850 (w), 2795 (w), 1613 (m), 1585 (w), 1560 (w), 1519 (m), 1477 (m), 1442 (w), 1352 (m), 1250 (m), 1207 (w), 1177 (w), 1161 (m), 1138 (m), 1079 (w), 1064 (w), 1046 (w), 1014 (m), 988 (w), 965 (m), 939 (m), 907 (w), 879 (m), 814 (m), 796 (s), 758 (m), 719 (w), 689 (m), 667 (w), 631 (m), 614 (w), 583 (w).

^1H -NMR (500.13 MHz, 298 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.33$ (s, 3H, Me), 1.46 (s, 3H, Me), 2.48 (s, 6H, NMe_2), 5.44 (s, 1H, N-CH), 5.96 (s, 5H, Cp), 6.37 (s, 5H, Cp), 6.46 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Ar), 6.53 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, Ar), 6.59 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ar), 7.06 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar), 7.24 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 299 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 27.7$ (Me), 30.2 (Me), 40.2 (NMe_2), 91.0 (N-CH), 94.8 (O- C_q), 112.3 (Ar), 116.9 (Ar), 117.2(Cp), 117.5 (Cp), 118.9 (Ar), 128.4 (Ar), 129.0 (Ar), 133.9 (Ar_q), 149.4 (Ar_q), 157.6 (Ar_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.69 MHz, 298 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 43.1$ (NMe_2), 177.9 (N-CH).

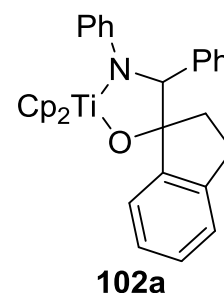
MS (LIFDI): m/z (%) = 460 (100) [M] $^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OTi}$: ber.: C 73.04, H 7.01, N 6.08; gef.: C 66.50, H 6.89, N 5.59.

5.3.8.4. Insertion von 1-Indanon

Komplex **102a** (CS-09)

Die Synthese erfolgt nach **AAV 5** aus 250 mg (0.7 mmol) des Titanocenaziridins **9a** und 93 mg (0.7 mmol) 1-Indanon **40j** in 10 ml *n*-Hexan. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **102a** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 183 mg (0.4 mmol), 53 %.

Schmelzpunkt: 103 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm⁻¹]: ν = 3084 (w), 3024 (w), 2963 (w), 2939 (w), 2915 (w), 2845 (w), 2792 (w), 2775 (w), 1669 (m), 1587 (w), 1559 (w), 1488 (s), 1451 (m), 1286 (s), 1250 (w), 1171 (w), 1100 (s), 1058 (s), 1010 (vs), 987 (s), 884 (m), 864 (w), 799 (vs), 754 (vs), 729 (s).

¹H-NMR (499.87 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 1.07-1.19 (m, 1H, CH₂), 2.26-2.37 (m, 2H, CH₂), 2.91-2.95 (m, 1H, CH₂), 5.89 (s, 1H, N-CH), 6.05 (s, 5H, Cp), 6.30 (d, 2H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, Ar), 6.38 (s, 5H, Cp), 6.57 (t, 1H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, Ar), 6.92-7.01 (m, 5H, Ar), 7.12-7.13 (m, 2H, Ar), 7.20 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, Ar), 7.34 (t, 1H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, Ar), 7.85 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, Ar).

¹³C{¹H}-NMR (125.69 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 30.3 (CH₂), 38.6 (CH₂), 92.0 (N-CH), 104.9 (O-C), 117.1 (Ar), 117.7 (Cp), 118.4 (Cp), 118.7 (Ar), 124.7 (Ar), 126.6 (Ar), 126.9 (Ar), 127.6 (Ar), 127.9 (Ar), 128.3 (Ar), 128.4 (Ar), 128.5 (Ar), 143.0 (Ar_q), 144.1 (Ar_q), 149.5 (Ar_q), 157.5 (Ar_q).

¹⁵N{¹H}-NMR (50.65 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 172.2 (N-CH).

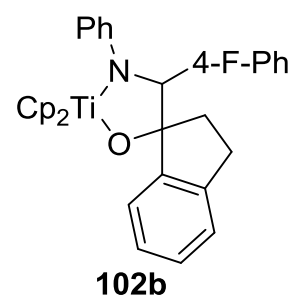
MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 492 (4) [M+H]⁺, 182 (92) [C₁₃H₁₂N]⁺, 372 (7) [C₉H₉O]⁺.

HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 491.1723, gef.: 419.1709.

Elementaranalyse: C₃₂H₂₉NOTi: ber.: C 78.21, H 5.95, N 2.85; gef.: C 77.50, H 5.87, N 2.86.

Komplex 102b (MaFi-AFP-8)

Die Synthese erfolgt nach **AAV 5** aus 150 mg (0.4 mmol) des Titanocenaziridins **9b** und 53 mg (0.4 mmol) 1-Indanon **40j** in 5 ml Benzol. Nach dem vollständigen Einengen der Reaktionslösung wird der Feststoff in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen. Anschließend wird die Suspension filtriert, der orangefarbene Feststoff mit *n*-Hexan (3 X 5 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 80 mg (0.16 mmol), 39 %.

Schmelzpunkt: 108 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 2923$ (w), 1669 (w), 1603 (w), 1587 (w), 1504 (m), 1487 (w), 1282 (w), 1249 (m), 1216 (w), 1152 (w), 1098 (w), 1056 (m), 1038 (w), 1010 (m), 987 (w), 956 (w), 886 (w), 799 (s), 780 (m), 771 (m), 755(s), 730 (w), 712(m), 693 (w), 671 (m), 653(w), 626(w), 600 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.04$ -1.10 (m, 1H, CH_2), 2.21-2.35 (m, 2H, CH_2), 2.77-2.81 (m, 1H, CH_2), 5.75 (s, 1H, N-CH), 6.03 (s, 5H, Cp), 6.24 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, Ar), 6.35 (s, 5H, Cp), 6.53 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, Ar), 6.59 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ar), 6.65-6.72 (m, 2H, Ar), 6.92 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ar), 7.01 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, Ar), 7.18-7.21 (m, 1H, Ar), 7.33 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, Ar), 7.81 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 30.3$ (CH_2), 38.3 (CH_2), 90.9 (N-CH), 104.9 (O-C), 114.4 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21.1$ Hz, Ar), 116.8 (Ar), 117.3 (Ar), 117.8 (Cp), 118.5 (Cp), 124.6 (Ar), 124.8 (Ar), 126.9 (Ar), 128.4 (Ar), 128.5 (Ar), 129.7 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 7.4$ Hz, Ar), 138.6 (Ar_q), 143.9 (Ar_q), 149.3 (Ar_q), 157.4 (Ar_q), 161.8 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 244.4$ Hz, Ar_q).

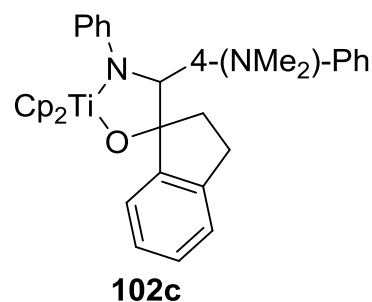
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 169.7$ (N-CH).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = -115.8$.

MS (LIFDI): m/z (%) = 510 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Komplex 102c (FL-243)

Die Synthese erfolgt nach **AAV 5** aus 201 mg (0.5 mmol) des Titanocenaziridins **9c** und 66 mg (0.5 mmol) 1-Indanon **40j** in 10 ml *n*-Hexan. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (3 X 4 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **102c** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 149 mg (0.28 mmol), 56 %.

Schmelzpunkt: 134 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3092$ (w), 3070 (w), 3023 (w), 2970 (w), 2931 (w), 2883 (w), 2849 (w), 2791 (w), 1610 (m), 1587 (w), 1566 (w), 1520 (m), 1486 (m), 1443 (w), 1351 (w), 1279 (w), 1244 (m), 1164 (m), 1125 (w), 1094 (w), 1052 (m), 1006 (m), 947 (w), 894 (w), 797 (s), 761 (s), 745 (m), 729 (m), 697 (m), 667 (m), 593 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 299 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.34$ -1.44 (m, 1H, CH_2), 2.38 (s, 6H, NMe_2), 2.39-2.41 (m, 2H, CH_2), 3.07-3.11 (m, 1H, CH_2), 5.87 (s, 1H, N-CH), 6.07 (s, 5H, Cp), 6.29 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, Ar), 6.42 (s, 5H, Cp), 6.47 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, Ar), 6.59 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, Ar), 6.97-7.09 (m, 6H, Ar), 7.35-7.39 (m, 1H, Ar), 7.90 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 299 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 30.6$ (CH_2), 38.7 (CH_2), 40.1 (NMe_2), 91.9 (N-CH), 106.1 (O-C), 111.8 (Ar), 115.3 (Ar), 117.4 (Ar), 117.5 (Cp), 118.2 (Cp), 118.4 (Ar), 124.8 (Ar), 121.5 (Ar), 128.4 (Ar), 125.7 (Ar), 128.8 (Ar), 132.1 (Ar_q), 149.8 (Ar_q), 152.6 (Ar_q), 157.7 (Ar_q), 159.7 (Ar_q).

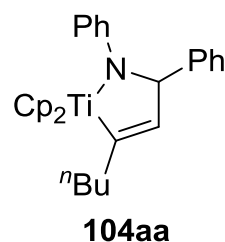
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.69 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 51.0$ (NMe_2), 178.5 (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 535 (100) [M+H] $^+$.

5.3.8.5. Insertion von Alkinen

Komplex **104aa** (CS-10)

Nach **AAV 5** werden 158 mg (0.4 mmol) des Titanocenaziridins **9a** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 50 μ l (0.4 mmol) 1-Hexin **19a** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **104aa** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 93 mg (0.2 mmol), 53 %.

Schmelzpunkt: 142 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3076$ (w), 3046 (w), 3019 (w), 3008 (w), 2953 (w), 2921 (w), 2871 (w), 2850 (w), 1816 (w), 1585 (s), 1557 (w), 1484 (s), 1444 (m), 1371 (w), 1325 (w), 1280 (s), 1184 (w), 1151 (m), 1097 (m), 1059 (m), 1016 (s), 984 (m), 883 (s), 841 (m), 801 (vs), 747 (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.91$ (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, Me), 1.21-1.39 (m, 4H, CH_2), 1.61-1.69 (m, 1H, CH_2), 1.82-1.90 (m, 1H, CH_2), 4.81-4.85 (m, 1H, N-CH), 5.45-5.49 (m, 1H, CH), 5.83 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, Ar), 5.91 (s, 5H, Cp), 6.12 (s, 5H, Cp), 6.66 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, Ar), 6.99-7.08 (m, 3H, Ar), 7.17-7.21 (m, 2H, Ar), 7.34 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 14.5$ (Me), 23.5 (CH_2), 31.8 (CH_2), 40.5 (CH_2), 64.6 (N-CH), 114.2 (Ar), 115.3 (Cp), 116.1 (Cp), 116.6 (Ar), 119.8 (CH), 126.1 (Ar), 126.9 (Ar), 128.6 (Ar), 128.8 (Ar), 145.8 (Ar_q), 154.7 (Ar_q), 202.4 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 180.3$ (N-CH).

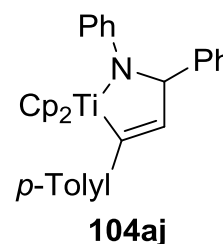
MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 441 (53) $[\text{M}]^+$, 264 (100) $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 441.1931, gef.: 441.1930.

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NTi}$: ber.: C 78.90, H 7.08, N 3.17; gef.: C 77.14, H 7.50, N 3.15.

Komplex 104aj (CS-15)

Nach **AAV 5** werden 283 mg (0.8 mmol) des Titanocenaziridins **9a** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μ l (0.8 mmol) *p*-Tolylacetylen **19j** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **104aj** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 126 mg (0.2 mmol), 34 %.

Schmelzpunkt: 154 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3023$ (w), 2937 (w), 2855 (w), 2738 (w), 1589 (m), 1561 (w), 1504 (m), 1490 (s), 1447 (m), 1296 (s), 1265 (w), 1193 (m), 1107 (m), 1067 (s), 1015 (m), 985 (w), 907 (w), 854 (m), 807 (vs), 754 (s), 695 (s), 668 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.19$ (s, 3H, Me), 4.93 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, N-CH), 5.80 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, CH), 5.92 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 6.11 (s, 10H, Cp), 6.68 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ar), 6.78 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar), 6.97 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar), 7.03-7.08 (m, 3H, Ar), 7.19-7.20 (m, 2H, Ar), 7.35 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.1$ (Me), 64.6 (N-CH), 114.8 (Ar), 115.5 (Cp), 117.0 (Ar), 117.1 (Cp), 123.7 (CH), 126.2 (Ar), 126.3 (Ar), 127.1 (Ar), 128.6 (Ar), 128.9 (Ar), 129.1 (Ar), 135.0 (Ar_q), 145.4 (Ar_q), 147.6 (Ar_q), 154.8 (Ar_q), 196.5 (Ti-C).

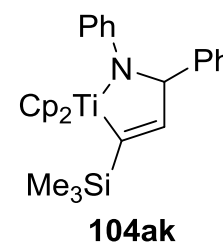
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 177.5$ (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 475 (100) [M] $^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NTi}$: ber.: C 80.84, H 6.15, N 2.95; gef.: C 78.98, H 5.99, N 2.90.

Komplex 104ak (CS-13)

Nach **AAV 5** werden 250 mg (0.7 mmol) des Titanocenaziridins **9a** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μ l (0.7 mmol) Trimethylsilylacetylen **19k** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **104ak** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 213 mg (0.5 mmol), 66 %.

Schmelzpunkt: 135 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3082$ (w), 3053 (w), 3022 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2896 (w), 1586 (s), 1561 (m), 1545 (m), 1481 (s), 1446 (m), 1267 (s), 1241 (s), 1190 (m), 1106 (m), 1063 (m), 1014 (m), 987 (m), 903 (s), 869 (m), 857 (m), 805 (vs), 753 (s), 699 (s).

^1H -NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.01$ (s, 9H, SiMe_3), 4.74-7.75 (m, 1H, N-CH), 5.85 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ar), 5.99-6.00 (m, 6H, CH, Cp), 6.22 (s, 5H, Cp), 6.66 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, Ar), 7.03-7.07 (m, 2H, Ar), 7.12-7.15 (m, 2H, Ar), 7.28 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.4$ (SiMe_3), 66.7 (N-CH), 114.6 (Ar), 115.4 (Cp), 116.1 (Cp), 116.6 (Ar), 126.1 (Ar), 126.8 (Ar), 128.4 (Ar), 128.8 (Ar), 135.1 (CH), 144.6 (Ar_q), 155.0 (Ar_q), 215.4 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 176.9$ (N-CH).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = -8.0$.

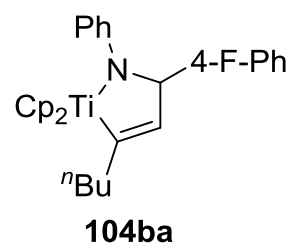
MS (CI, *i*-Butan): m/z (%) = 457 (100) [M] $^+$, 280 (43) [$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NSi}$] $^+$, 182 (26) [$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}$] $^+$.

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 457.1700, gef.: 547.1696.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NSiTi}$: ber.: C 73.51, H 6.83, N 3.06; gef.: C 73.55, H 7.12, N 2.88.

Komplex **104ba** (MH160)

Nach **AAV 5** werden 328 mg (0.87 mmol) des Titanocenaziridins **9b** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μl (0.87 mmol) 1-Hexin **19a** versetzt. Aufgrund der hohen Löslichkeit von **104ba** in *n*-Hexan wird das Reaktionsgemisch nach 16 h bei Raumtemperatur filtriert, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen



(3 X 2 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig im Hochvakuum eingengt. Nach der Trocknung im Hochvakuum wird **104ba** als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 198 mg (0.43 mmol), 49 %.

Schmelzpunkt: 139 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 2961$ (w), 2925 (w), 2869 (w), 2855 (w), 1587 (w), 1560 (w), 1501 (w), 1486 (m), 1442 (w), 1409 (w), 1260 (m), 1213 (m), 1179 (w), 1150 (w), 1086 (m), 1014 (s), 985 (m), 883 (w), 858 (w), 769 (s), 749 (m), 690 (m), 662 (m), 626 (w), 598 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 299 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.93$ (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, Me), 1.23-1.39 (m, 4H, CH_2), 1.61-1.69 (m, 1H, CH_2), 1.80-1.91 (m, 1H, CH_2), 4.70-4.75 (m, 1H, N-CH), 5.34-5.38 (m, 1H, CH), 5.77 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, Ar), 5.89 (s, 5H, Cp), 6.08 (s, 5H, Cp), 6.69 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ar), 6.81 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, Ar), 7.05-7.14 (m, 4H, Ar).

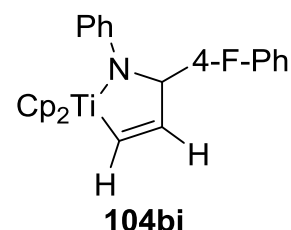
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 299 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 14.5$ (Me), 23.5 (CH_2), 31.8 (CH_2), 40.5 (CH_2), 63.8 (N-CH), 114.2 (Ar), 115.3 (Cp), 115.4 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21.7$ Hz, Ar), 116.1 (Cp), 116.8 (Ar), 119.6 (CH), 128.6 (Ar), 128.7 (Ar), 141.4 (Ar_q), 154.5 (Ar_q), 161.6 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 242.3$ Hz, Ar_q), 202.3 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 178.1$ (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 459 (100) [$\text{M}]^+$.

Komplex **104bi** (MaFi-AFP-7)

Es werden 150 mg (0.40 mmol) des Titanocenaziridins **9b** in 5 ml Benzol gelöst. Anschließend wird die Schutzgasatmosphäre durch Acetylen **19i** (200 mbar Überdruck) ausgetauscht und das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (4 X 5 ml). Nach der Trocknung im Hochvakuum wird **104bi** als tiefroter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 102 mg (0.24 mmol), 60 %.

Schmelzpunkt: 134 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 2966$ (w), 2901 (w), 2360 (w), 2341 (w), 1600 (w), 1585 (w), 1557 (m), 1502 (m), 1489 (m), 1477 (m), 1457 (w), 1439 (w), 1328 (w), 1296 (m), 1277 (m), 1243 (w), 1215 (m), 1153 (w), 1128 (w), 1074 (w), 1016 (m), 983 (w), 874 (w), 857 (w), 817 (s), 807 (s), 740 (s), 690 (s), 659 (m), 625 (m), 601 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 4.86\text{-}4.88$ (m, 1H, N-CH), 5.57 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, TiCH-CH), 5.63-5.64 (m, 2H, Ar), 5.84 (s, 5H, Cp), 5.98 (s, 5H, Cp), 6.36 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, Ti-CH), 6.65-6.68 (m, 1H, Ar), 6.79-6.83 (m, 2H, Ar), 7.04-7.07 (m, 2H, Ar), 7.09-7.12 (m, 2H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 67.9$ (N-CH), 113.7 (TiCH-CH), 115.2 (Cp), 115.4 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21.2$ Hz, Ar), 116.3 (Cp), 116.7 (Ar), 127.5 (Ar), 128.3 (Ar), 128.7 (Ar), 140.6 (Ar_q), 154.4 (Ar_q), 161.7 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 243.1$ Hz, Ar_q), 188.7 (Ti-CH).

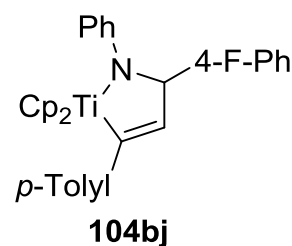
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 178.3$ (N-CH).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (470.30 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = -117.5$.

MS (LIFDI): m/z (%) = 403 (100) $[\text{M-H}]^+$.

Komplex 104bj (CS-15)

Nach **AAV 5** werden 298 mg (0.8 mmol) des Titanocenaziridins **9b** in 5 ml Benzol gelöst und mit 100 μl (0.8 mmol) *p*-Tolylacetylen **19j** versetzt. Nach dem vollständigen Einengen der Reaktionslösung wird der Feststoff in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen. Anschließend wird die Suspension filtriert, der orangefarbene Feststoff mit *n*-Hexan (3 X 5 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 216 mg (0.44 mmol), 55 %.

Schmelzpunkt: 153 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3092$ (w), 3081 (w), 3020 (w), 2939 (w), 2741 (w), 1589 (m), 1561 (w), 1501 (m), 1489 (m), 1445 (w), 1295 (w), 1275 (m), 1215 (m), 1182 (w), 1149 (w), 1119 (w), 1108 (w), 1090 (w), 1028 (w), 1015 (m), 997 (w), 984 (w), 907 (w), 851 (m), 821 (s), 805 (s), 784 (m), 749 (s), 718 (w), 690 (m), 665 (m), 625 (w), 597 (w), 573 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.19$ (s, 3H, Me), 4.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, N-CH), 5.68 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.9$ Hz, CH), 5.85-5.86 (m, 2H, Ar), 6.07 (s, 5H, Cp), 6.10 (s, 5H, Cp), 6.68-6.71 (m, 1H, Ar), 6.78-6.84 (m, 4H, Ar), 6.98-7.00 (m, 2H, Ar), 7.06-7.10 (m, 2H, Ar), 7.11-7.14 (m, 2H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.0$ (Me), 63.9 (N-CH), 114.9 (Ar), 115.6 (Cp), 115.6 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21.1$ Hz, Ar), 117.08 (Cp), 117.13 (Ar), 123.6 (CH), 126.2 (Ar), 128.3 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 7.7$ Hz, Ar), 128.6 (Ar), 129.1 (Ar), 135.1 (Ar_q), 141.0 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 2.8$ Hz, Ar_q), 147.5 (Ar_q), 154.7 (Ar_q), 161.8 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 243.3$ Hz, Ar_q), 196.6 (Ti-C).

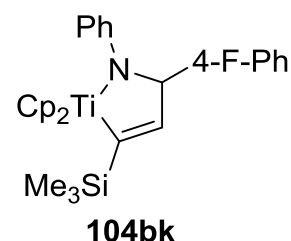
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 176.2$ (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 492 (100) [M-H]⁺.

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{FNTi}$: ber.: C 77.89, H 5.72, N 2.84; gef.: C 76.46, H 5.89, N 2.67.

Komplex **104bk** (MH156)

Nach **AAV 5** werden 267 mg (0.7 mmol) des Titanocenaziridins **9b** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μl (0.7 mmol) Trimethylsilylacetylen **19k** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 10 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **104bk** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 151 mg (0.32 mmol), 46 %.

Schmelzpunkt: 136 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3103$ (w), 3051 (w), 2955 (w), 2902 (w), 1602 (w), 1588 (w), 1504 (m), 1482 (m), 1441 (w), 1408 (w), 1294 (w), 1266 (m), 1242 (m), 1219 (m), 1190 (w), 1154 (w), 1108 (w), 1091 (w), 1014 (m), 987 (w), 903 (m), 876 (w), 859 (w), 804 (s), 756 (m), 694 (m), 661 (m), 652 (m), 626 (w), 598 (w).

^1H -NMR (500.13 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.02$ (s, 9H, SiMe₃), 4.64 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, N-CH), 5.79 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Ar), 5.88 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, CH), 5.97 (s, 5H, Cp), 6.18 (s, 5H, Cp), 6.69 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ar), 6.77 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, Ar), 7.05-7.09 (m, 4H, Ar).

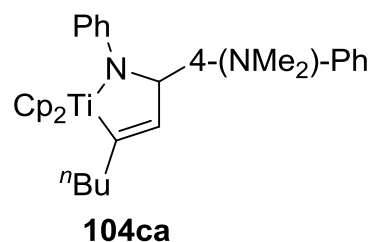
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.5$ (SiMe₃), 66.0 (N-CH), 114.7 (Ar), 115.5 (Cp), 115.6 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 21.0$ Hz, Ar), 116.1 (Cp), 116.7 (Ar), 118.6 (Ar), 128.5 (Ar), 134.8 (CH), 140.2 (Ar_q), 154.9 (Ar_q), 161.6 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 243.9$ Hz, Ar_q), 215.6 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 174.6$ (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 475 (100) [M]⁺.

Komplex 104ca (FM-ACF-P9)

Nach **AAV 5** werden 200 mg (0.5 mmol) des Titanocenaziridins **9c** in 5 ml *n*-Hexan suspendiert und bei Raumtemperatur mit 57 μ l (0.5 mmol) 1-Hexin **19a** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit werden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt und **104ca** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 204 mg (0.4 mmol), 80 %.

Schmelzpunkt: 135 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3078$ (w), 3045 (w), 3024 (w), 2951 (w), 2922 (w), 2869 (w), 2851 (w), 2795 (w), 2756 (w), 1607 (m), 1587 (m), 1557 (w), 1514 (m), 1482 (m), 1443 (w), 1344 (w), 1321 (w), 1301 (m), 1289 (m), 1260 (m), 1239 (w), 1183 (w), 1157 (w), 1125 (w), 1089 (m), 1062 (m), 1015 (m), 982 (w), 948 (w), 886 (w), 845 (w), 809 (s), 749 (s), 712 (w), 692 (m), 667 (w), 657 (m), 632 (w), 603 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.92$ (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Me), 1.26-1.40 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$), 1.71-1.97 (m, 1H, Ti-C- CH_2), 1.90-1.96 (m, 1H, Ti-C- CH_2), 2.52 (s, 6H, NMe_2), 4.84 (s, 1H, N-CH), 5.57 (s, 1H, CH), 5.95 (m, 7H, Cp, Ar), 6.19 (s, 5H, Cp), 6.61 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, Ar), 6.68 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ar), 7.10 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ar), 7.28 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 14.5$ (Me), 23.5 ($\text{CH}_2\text{-Me}$), 31.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$), 40.5 (Ti-C- CH_2), 40.6 (NMe_2), 63.8 (N-CH), 113.6 (Ar), 114.4 (Ar), 115.2 (Cp), 116.0 (Cp), 116.5 (Ar), 120.5 (CH), 127.6 (Ar), 128.5 (Ar), 133.7 (Ar_q), 149.4 (Ar_q), 155.0 (Ar_q), 201.8 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 41.8$ (NMe_2), 184.6 (N-CH).

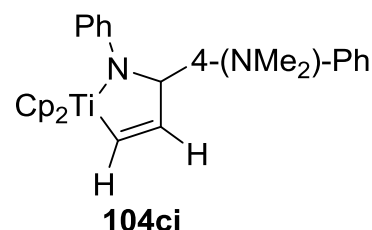
MS (ESI, positiv): m/z (%) = 483 (100) [M-H] $^+$.

HRMS (ESI, positiv): ber.: 483.2280 [M-H] $^+$, gef.: 483.2276.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Ti}$: ber.: C 76.85, H 7.49, N 5.78; gef.: C 70.53, H 7.65, N 5.06.

Komplex 104ci (FM-ACF-P11)

Es werden 250 mg (0.62 mmol) des Titanocenaziridins **9c** in 5 ml *n*-Hexan suspendiert. Anschließend wird die Schutzgasatmosphäre durch Acetylen **19i** (200 mbar Überdruck) ausgetauscht und das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im



Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Die Suspension wird filtriert, der schwarze Feststoff mit Toluol gewaschen (3 X 8 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingeeengt. Der dunkelrote Feststoff wird mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 50 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 156 mg (0.36 mmol), 58 %.

Schmelzpunkt: 115 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3102$ (w), 3088 (w), 3047 (w), 3010 (w), 2964 (w), 2878 (w), 2825 (w), 2778 (w), 1611 (w), 1584 (w), 1556 (w), 1516 (m), 1487 (m), 1457 (w), 1440 (w), 1339 (w), 1327 (w), 1298 (w), 1285 (m), 1245 (w), 1213 (w), 1184 (w), 1162 (w), 1128 (w), 1074 (w), 1058 (w), 1015 (m), 982 (w), 945 (w), 873 (w), 815 (s), 740 (s), 688 (m), 655 (m), 646 (m), 627 (w), 601 (w).

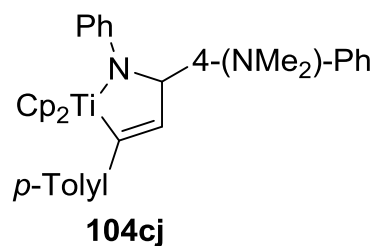
$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.53$ (s, 6H, NMe_2), 5.00 (s, 1H, N-CH), 5.79-5.82 (m, 3H, Ar), 5.89 (s, 5H, Cp), 6.09 (s, 5H, Cp), 6.43 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, Ti-CH), 6.62 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Ar), 6.67 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, TiCH-CH), 7.08 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Ar), 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 40.6$ (NMe_2), 68.1 (N-CH), 113.6 (TiCH-CH), 113.8 (Ar), 115.0 (Cp), 116.2 (Cp), 116.5 (Ar), 127.6 (Ar), 128.5 (Ar), 128.6 (Ar), 132.8 (Ar_q), 149.4 (Ar_q), 154.8 (Ar_q), 188.1 (Ti-CH).

MS (ESI, positiv): m/z (%) = 427 (100) $[\text{M-H}]^+$.

Komplex 104cj (MH151)

Nach **AAV 5** werden 313 mg (0.8 mmol) des Titanocenaziridins **9c** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μ l (0.8 mmol) *p*-Tolylacetylen **19j** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (3 X 2 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **104cj** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 330 mg (0.44 mmol), 80 %.

Schmelzpunkt: 135 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 2930$ (w), 2858 (w), 2799 (w), 2733 (w), 1609 (w), 1586 (w), 1516 (w), 1489 (w), 1444 (w), 1349 (w), 1296 (w), 1266 (m), 1185 (w), 1159 (w), 1099 (m), 1070 (m), 1019 (m), 984 (w), 946 (w), 904 (w), 864 (w), 838 (w), 814 (s), 748 (m), 693 (m), 667 (m), 629 (w), 602 (w), 556 (w).

^1H -NMR (500.13 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.20$ (s, 3H, Me), 2.52 (s, 6H, NMe_2), 4.95 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, N-CH), 5.91 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, CH), 6.03 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, Ph), 6.15 (s, 5H, Cp), 6.17 (s, 5H, Cp), 6.63 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, Ar), 6.70 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Ph), 6.85 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 6.99 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 7.11 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ph), 7.30 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, Ar).

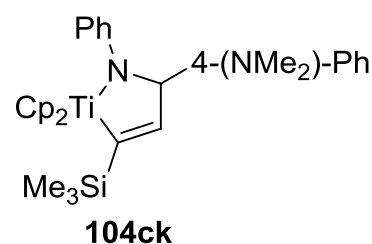
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.1$ (Me), 40.6 (NMe_2), 63.9 (N-CH), 113.7 (Ar), 115.0 (Ar), 115.4 (Cp), 116.8 (Ar), 117.0 (Cp), 124.4 (CH), 126.3 (Ar), 127.7 (Ar), 128.5 (Ar), 129.1 (Ar), 133.1 (Ar_q), 134.8 (Ar_q), 147.7 (Ar_q), 149.5 (Ar_q), 155.0 (Ar_q), 195.8 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.69 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 41.8$ (NMe_2), 182.6 (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 518 (100) [$\text{M}]^+$.

Komplex 104ck (MH155)

Nach **AAV 5** werden 285 mg (0.7 mmol) des Titanocenaziridins **9c** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μ l (0.7 mmol) Trimethylsilylacetylen **19k** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (2 X 3 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **104ck** als orange-farbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 217 mg (0.43 mmol), 61 %.

Schmelzpunkt: 131 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3083$ (w), 3049 (w), 2953 (w), 2899 (w), 2801 (w), 2757 (w), 1608 (w), 1588 (w), 1515 (w), 1481 (m), 1443 (w), 1347 (w), 1330 (w), 1277 (m), 1259 (w), 1240 (w), 1180 (w), 1160 (w), 1120 (w), 1098 (w), 1068 (w), 1015 (w), 984 (w), 946 (w), 900 (m), 803 (s), 755 (m), 692 (m), 657 (m), 628 (w), 597 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.05$ (s, 9H, SiMe_3), 2.48 (s, 6H, NMe_2), 4.76 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, N-CH), 5.98 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ph), 6.02 (s, 5H, Cp), 6.10 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.9$ Hz, CH), 6.29 (s, 5H, Cp), 6.58 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, Ar), 6.68 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, Ph), 7.09 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ph), 7.23 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, Ar).

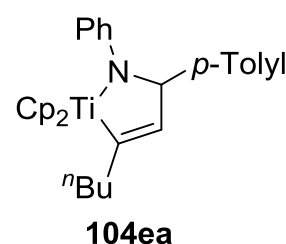
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.6$ (SiMe_3), 40.5 (NMe_2), 66.0 (N-CH), 113.6 (Ar), 114.8 (Ph), 115.4 (Cp), 116.1 (Cp), 116.5 (Ph), 127.6 (Ar), 128.4 (Ph), 132.3 (Ar_q), 136.2 (CH), 149.4 (Ar_q), 214.5 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 41.7$ (NMe_2), 181.6 (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 500 (100) [$\text{M}]^+$.

Komplex 104ea (FL-72)

Nach **AAV 5** werden 325 mg (0.87 mmol) des Titanocenaziridins **9e** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und bei Raumtemperatur mit 100 μ l (0.87 mmol) 1-Hexin **19a** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (3 X 8 ml) und Trocknung im Hochvakuum wird **104ak** als roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 218 mg (0.48 mmol), 55 %.

Schmelzpunkt: 155 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3045$ (w), 3017 (w), 2954 (w), 2871 (w), 2852 (w), 1586 (w), 1557 (w), 1507 (w), 1484 (w), 1440 (w), 1364 (w), 1325 (w), 1297 (w), 1281 (m), 1244 (w), 1185 (w), 1167 (w), 1152 (w), 1121 (w), 1119 (w), 1091 (w), 1066 (w), 1017 (m), 983 (w), 950 (w), 884 (w), 855 (w), 808 (s), 795 (s), 748 (s), 716 (m), 692 (s), 660 (m), 632 (m), 597 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.91$ (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Me), 1.22-1.42 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$), 1.66-1.73 (m, 1H, Ti-C- CH_2), 1.85-1.91 (m, 1H, Ti-C- CH_2), 2.10 (s, 3H, *p*-Tolyl), 4.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, N-CH), 5.50 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, CH), 5.87 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Ph), 5.92 (s, 5H, Cp), 6.14 (s, 5H, Cp), 6.67 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Ph), 7.00 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ar), 7.08 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ph), 7.26 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 14.5$ (Me), 21.0 (*p*-Tolyl), 23.5 ($\text{CH}_2\text{-Me}$), 31.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$), 40.5 (Ti-C- CH_2), 64.3 (N-CH), 114.3 (Ph), 115.2 (Cp), 116.1 (Cp), 116.6 (Ph), 120.0 (CH), 126.9 (Ar), 128.6 (Ph), 129.5 (Ar), 135.2 (Ar_q), 142.8 (Ar_q), 154.8 (Ph_q), 202.2 (Ti-C).

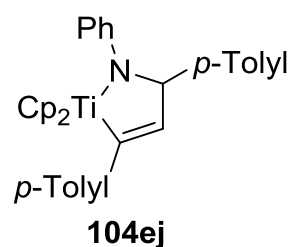
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 181.1$ (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 455 (100) [M^+].

HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 454.2009 [M-H^+], gef.: 454.1999.

Komplex **104ej** (MH152)

Nach **AAV 5** werden 294 mg (0.8 mmol) des Titanocenaziridins **9e** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μl (0.8 mmol) *p*-Tolylacetylen **19j** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (3 X 2 ml) und Trocknung im Hochvakuum wird **104ej** als orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 198 mg (0.40 mmol), 50 %.

Schmelzpunkt: 144 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3081$ (w), 3054 (w), 3021 (w), 2944 (w), 2914 (w), 2786 (w), 1587 (w), 1561 (w), 1504 (w), 1488 (m), 1440 (w), 1291 (w), 1265 (m), 1186 (w), 1153 (w), 1102 (m), 1017 (m), 985 (m), 798 (s), 749 (s), 722 (w), 688 (m), 655 (m), 626 (w), 597 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.11$ (s, 3H, Me), 2.19 (Me) 4.93 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, N-CH), 5.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, CH), 5.95 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, Ph), 6.12 (s, 10H, Cp) 6.69 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Ph), 6.81 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar), 6.98 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Ar), 7.02 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, Ar), 7.09 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ph), 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, Ar).

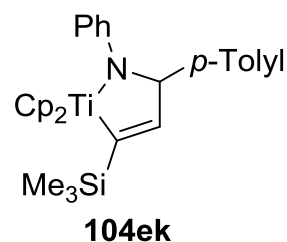
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.1$ (2 X Me), 64.3 (N-CH), 114.8 (Ar), 115.5 (Cp), 116.9 (Ar), 117.0 (Cp), 123.9 (CH), 126.2 (Ar), 127.0 (Ar), 128.6 (Ar), 129.1 (Ar), 129.7 (Ar), 134.9 (Ar_q), 135.4 (Ar_q), 142.4 (Ar_q), 147.6 (Ar_q), 154.9 (Ar_q), 196.2 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.69 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 178.7$ (N-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 489 (100) $[\text{M}]^+$.

Komplex **104ek** (FL-70)

Nach **AAV 5** werden 268 mg (0.7 mmol) des Titanocenaziridins **9e** in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 100 μl (0.7 mmol) Trimethylsilylacetylen **19k** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (3 X 2 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird **104ek** als rot-orangefarbener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 153 mg (0.32 mmol), 46 %.

Schmelzpunkt: 133 °C (Zers.).

IR (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu = 3086$ (w), 3050 (w), 3013 (w), 2950 (w), 2894 (w), 1589 (w), 1508 (w), 1487 (m), 1441 (w), 1362 (w), 1295 (w), 1275 (m), 1260 (m), 1238 (w), 1184 (w), 1171 (w), 1097 (m), 1071 (w), 1015 (m), 984 (w), 901 (m), 866 (w), 855 (w), 814 (w), 799 (s), 750 (s), 691 (s), 660 (m), 630 (m), 597 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.02$ (s, 9H, SiMe_3), 2.06 (s, 3H, Me), 4.74 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, N-CH), 5.89 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, Ph), 6.00 (s, 5H, Cp), 6.02 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, CH), 6.25 (s, 5H, Cp), 6.67 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, Ph), 6.96 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, Ar), 7.07 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, Ph), 7.20 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.5$ (SiMe_3), 21.0 (Me), 66.5 (N-CH), 114.7 (Ph), 115.5 (Cp), 116.1 (Cp), 116.6 (Ph), 126.8 (Ar), 128.4 (Ph), 129.6 (Ar), 135.3 (Ar_q), 135.4 (CH), 141.6 (Ar_q), 155.1 (Ar_q), 215.2 (Ti-C).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 178.0$ (N-CH).

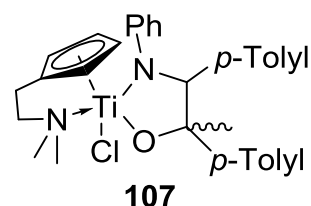
MS (LIFDI): m/z (%) = 471 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 471.1856 $[\text{M}]^+$, gef.: 471.186.

5.3.9. Insertionsreaktionen in Donor-stabilisierte Titanaaziridine

Komplex **107** (FL-142)

Nach **AAV 5** werden 155 mg (0.37 mmol) des Titanocenaziridins **9g** in 5 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 50 μl (0.37 mmol) 4'-Methylacetophenon **40c** versetzt. Nach der Filtration, der Wäsche mit *n*-Hexan (3 X 4 ml) und der Trocknung im Hochvakuum wird ein Diastereomerenmisch (1.7:1) von **107** als roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 148 mg (0.27 mmol), 73 %.

Schmelzpunkt: 131 °C (Zers.).

IR (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu = 3098$ (w), 3047 (w), 3018 (w), 2973 (w), 2920 (w), 2884 (w), 2862 (w), 2831 (w), 1586 (w), 1511 (w), 1479 (m), 1464 (w), 1442 (w), 1423 (w), 1361 (w), 1253 (w), 1227 (m), 1182 (w), 1146 (w), 1118 (w), 1102 (w), 1070 (m), 1057 (m), 1034 (m), 1014 (m), 956 (w), 939 (w), 926 (m), 887 (w), 872 (w), 828 (m), 812 (s), 786 (m), 769 (m), 747 (m), 719 (m), 700 (m), 673 (s), 652 (m), 640 (m), 623 (w), 605 (m), 560 (w).

Hauptdiastereomer:

^1H -NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.60$ (s, 3H, *CMe*), 2.02 (s, 3H, Me), 2.04-2.26 (m, 3H, CH_2), 2.28 (s, 3H, Me), 2.33 (s, 6H, NMe_2), 3.11-3.17 (m, 1H, CH_2), 5.36-5.39 (m, 1H, Cp), 5.61-5.64 (m, 1H, Cp), 5.91-5.94 (m, 1H, Cp), 5.98 (s, 1H, N-CH), 6.45-6.49 (m, 1H, Cp), 6.68 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ph), 6.91-7.06 (m, 6H, Ar), 7.20-7.23 (m, 4H, Ar), 7.49 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.1$ (Me), 21.2 (Me), 26.3 (CH_2), 30.0 (*CMe*), 48.4 (NMe_2), 62.6 (CH_2), 94.2 (O- C_q), 96.2 (N-CH), 111.9 (Cp), 112.3 (Cp), 116.9 (Cp), 122.4 (Cp), 123.2 (Ph), 124.5 (Ar), 125.8 (Ar), 128.4 (Ar), 128.5 (Ar), 128.9 (Ar), 130.0 (Ar), 132.6 (Cp $_q$), 136.1 (Ar $_q$), 136.4 (Ar $_q$), 139.9 (Ar $_q$), 148.8 (Ar $_q$), 159.1 (Ar $_q$).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 49.3$ (NMe_2), 312.3 (N-CH).

Unterschussdiastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 1.80 (s, 3H, Me), 1.95 (s, 3H, Me), 2.00 (s, 3H, *CMe*), 2.04-2.26 (m, 2H, CH_2), 2.47 (s, 6H, NMe_2), 3.23-3.31 (m, 1H, CH_2), 5.33-5.36 (m, 1H, Cp), 5.40-5.44 (m, 1H, Cp), 5.46 (s, 1H, N-*CH*), 6.39-6.45 (m, 2H, Cp), 6.77 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Ar), 6.84 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, Ph), 6.90 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar), 7.09 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Ph), 7.26-7.31 (m, 4H, Ar), 7.36 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 20.9 (Me), 21.0 (Me), 26.2 (CH_2), 35.4 (*CMe*), 48.4 (NMe_2), 63.5 (CH_2), 95.0 (O-*Cq*), 100.2 (N-*CH*), 107.6 (Cp), 110.8 (Cp), 118.3 (Cp), 122.4 (Cp), 124.2 (Ph), 125.8 (Ar), 126.2 (Ar), 128.2 (Ar), 128.3 (Ar), 128.4 (Ar), 130.0 (Ar), 133.5 (Cp_q), 135.1 (Ar_q), 135.7 (Ar_q), 139.1 (Ar_q), 144.9 (Ar_q), 159.9 (Ph_q).

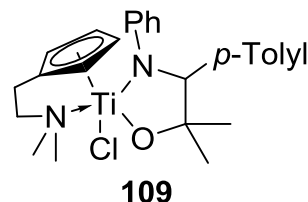
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.66 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: δ = 30.5 (NMe_2), 327.8 (N-*CH*).

MS (LIFDI): m/z (%) = 548 (100) [M]⁺.

HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 548.2074 [M]⁺, gef.: 548.2076.

Komplex 109 (FL-143)

Nach **AAV 5** werden 200 mg (0.48 mmol) des Titanocenaziridins **9g** in 5 ml Benzol gelöst und mit 36 μl (0.48 mmol) Aceton **40h** versetzt. Nach dem vollständigen Einengen der Reaktionslösung wird der Feststoff in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen. Anschließend



wird die Suspension filtriert, der rote Feststoff mit *n*-Hexan (3 X 5 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 83 mg (0.18 mmol), 38 %.

Schmelzpunkt: 102 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: ν = 3090 (w), 3048 (w), 3022 (w), 2972 (w), 2886 (w), 2829 (w), 2781 (w), 2763 (w), 1601 (w), 1503 (w), 1480 (w), 1458 (w), 1424 (w), 1377 (w), 1359 (w), 1325 (w), 1253 (w), 1233 (w), 1211 (w), 1176 (w), 1144 (w), 1131 (w), 1096 (w), 1043 (m), 1026 (m), 1007 (m), 989 (w), 964 (w), 925 (w), 905 (w), 869 (w), 822 (m), 807 (s), 782 (m), 747 (s), 712 (s), 691 (s), 669 (s), 646 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.06$ (s, 3H, CMe_2), 1.56 (s, 3H, CMe_2), 2.02 (s, 3H, Me), 2.05-2.22 (m, 3H, CH_2), 2.25 (s, 6H, NMe_2), 2.95-3.01 (m, 1H, CH_2), 5.25 (s, 1H, N-CH), 5.38-5.43 (m, 1H, Cp), 5.45-5.49 (m, 1H, Cp), 6.24-6.29 (m, 1H, Cp), 6.38-6.42 (m, 1H, Cp), 6.77 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, Ph), 6.98 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, Ar), 7.06 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, Ph), 7.32 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, Ph), 7.40-7.61 (m, 2H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.1$ (Me), 26.3 (CH_2), 28.6 (CMe_2), 33.4 (CMe_2), 48.3 (NMe_2), 62.7 (CH_2), 91.0 (O-C), 97.9 (N-CH), 108.2 (Cp), 110.4 (Cp), 118.2 (Cp), 121.7 (Cp), 123.6 (Ph), 124.6 (Ph), 128.4 (Ar), 128.9 (Ph), 129.4 (Ar), 133.0 (Cp_q), 136.3 (Ar_q), 140.7 (Ar_q), 159.4 (Ph_q).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 47.5$ (NMe_2), 315.4 (N-CH).

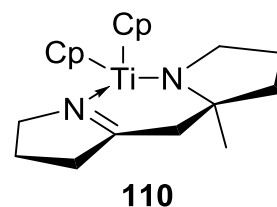
MS (LIFDI): m/z (%) = 473 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 472.1761 $[\text{M}]^+$, gef.: 472.1753.

5.3.10. Aldol-artige Kupplung von Iminen

Komplex 110 (FL-123)

Es werden 500 mg (2.0 mmol) Cp_2TiCl_2 (**2a**) und 49 mg (2.0 mmol) Magnesium mit 334 mg (4.0 mmol) des Imins **4b** in 3 ml *n*-Hexan versetzt und 40 ml THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt,



vollständig eingengt und der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Die Suspension wird über Sand filtriert, der Feststoff mit Toluol gewaschen (4 X 6 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der violette Rückstand wird in 5 ml *n*-Hexan suspendiert, filtriert, mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 5 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 465 mg (1.36 mmol), 67 %.

Schmelzpunkt: 124 °C (Zers.).

IR (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu = 3093$ (w), 2938 (w), 2872 (w), 1652 (w), 1634 (w), 1457 (w), 1438 (w), 1419 (w), 1365 (w), 1316 (w), 1260 (w), 1226 (w), 1165 (w), 1095 (m), 1055 (m), 1009 (s), 973 (w), 947 (w), 794 (s), 773 (s), 622 (w).

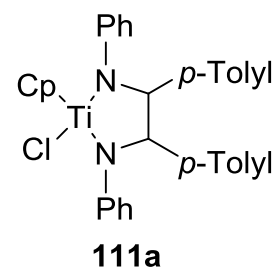
MS (LIFDI): m/z (%) = 343 (100) $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: C₂₀H₂₇N₂Ti: ber.: C 69.97, H 7.93, N 8.16; gef.: C 68.25, H 7.02, N 7.92.

5.3.11. McMurry-artige Kupplung von Iminen

Komplex 111a (FL-81)

Es werden 1.123 g (5.12 mmol) CpTiCl₃ (**3a**) und 125 mg (5.12 mmol) Magnesium mit 10 ml THF versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 1.000 g (5.12 mmol) des Imins **8e** gelöst in 20 ml THF über 20 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, vollständig eingeeignet und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Die Suspension wird über Sand filtriert, der Feststoff mit Toluol gewaschen (2 X 20 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingeeignet. Der rote Rückstand wird mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 20 ml) und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.182 g (2.19 mmol), 43 %.

Schmelzpunkt: 153 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm⁻¹]: ν = 3051 (w), 3017 (w), 3000 (w), 2921 (w), 2889 (w), 2849 (w), 1588 (w), 1512 (w), 1482 (m), 1449 (w), 1435 (w), 1326 (w), 1300 (w), 1266 (m), 1251 (m), 1223 (m), 1172 (w), 1111 (w), 1075 (w), 1014 (m), 972 (m), 936 (m), 908 (w), 887 (m), 830 (m), 810 (s), 781 (m), 758 (m), 727 (m), 696 (m), 681 (m), 587 (w).

¹H-NMR (499.87 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 1.91 (s, 3H, Me), 2.06 (s, 3H, Me), 5.68 (d, 1H, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, N-CH), 5.91 (d, 1H, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, N-CH), 6.14 (s, 5H, Cp), 6.69-6.74 (m, 4H, Ar), 6.83 (d, 2H, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, Ar), 6.87-6.94 (m, 4H, Ar), 6.98-7.02 (m, 4H, Ar), 7.12 (d, 2H, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, Ar), 7.43 (d, 2H, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, Ar).

¹³C{¹H}-NMR (125.71 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 21.0 (Me), 21.1 (Me), 74.6 (N-CH), 80.8 (N-CH), 117.08 (Cp), 120.0 (Ar), 122.1 (Ar), 123.8 (Ar), 124.8 (Ar), 128.2 (Ar), 128.7 (Ar), 128.9 (Ar), 129.0 (Ar), 129.3 (Ar), 129.4 (Ar), 137.17 (Ar_q), 137.19 (Ar_q), 139.3 (Ar_q), 140.4 (Ar_q), 151.7 (Ar_q), 154.3 (Ar_q).

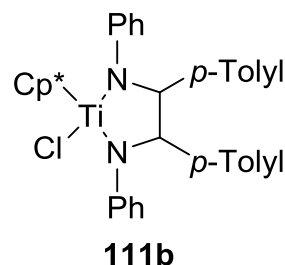
MS (LIFDI): m/z (%) = 538 (100) [M+H]⁺.

HRMS (CI, *i*-Butan): ber.: 539.1728 [M+H]⁺, gef.: 539.1720.

Elementaranalyse: C₃₃H₃₁ClN₂Ti: ber.: C 73.54, H 5.80, N 5.20; gef.: C 64.42, H 5.36, N 4.65.

Komplex 111b (FL-84)

Es werden 1.000 g (3.45 mmol) Cp*TiCl₃ (**3b**) und 84 mg (3.45 mmol) Magnesium mit 40 ml THF versetzt und 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 674 mg (3.45 mmol) des Imins **8e** gelöst in 20 ml THF über 20 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, vollständig eingeeengt und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Die Suspension wird über Sand filtriert, der Feststoff mit Toluol gewaschen (3 X 5 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingeeengt. Der rote Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen, die Suspension filtriert und der rote Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 10 ml) und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 814 mg (1.34 mmol), 39 %.

Schmelzpunkt: 198 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm⁻¹]: $\nu = 3077$ (w), 3058 (w), 2981 (w), 2906 (w), 1589 (m), 1506 (m), 1488 (m), 1477 (m), 1447 (m), 1377 (w), 1359 (w), 1312 (m), 1270 (w), 1243 (w), 1224 (m), 1210 (m), 1175 (w), 1078 (w), 1035 (s), 1019 (s), 995 (w), 980 (m), 916 (m), 866 (s), 821 (m), 812 (m), 791 (m), 755 (s), 725 (m), 693 (s), 664 (m), 619 (w), 584 (w).

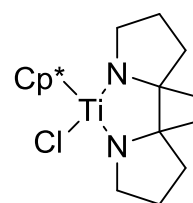
¹H-NMR (499.87 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: $\delta = 1.71$ (s, 15H, Cp*), 1.78 (s, 6H, Me), 5.88 (s, 2H, N-CH), 6.52-6.77 (m, 7H, Ar), 6.87-7.01 (m, 6H, Ar), 7.02-7.14 (m, 5H, Ar).

¹³C{¹H}-NMR (125.71 MHz, 305 K, C₆D₆) [ppm]: $\delta = 11.8$ (Cp*), 20.9 (Me), 73.8 (N-CH), 122.6 (Ar), 123.5 (Ar), 127.2 (Cp*_q), 128.4 (Ar), 128.6 (Ar), 128.7 (Ar), 136.0 (Ar_q), 137.9 (Ar_q), 150.4 (Ar_q).

MS (LIFDI): m/z (%) = 608 (100) [M]⁺.

Komplex 111c (FP-SK-42)

Der η^1 -Iminkomplex **87a** (350 mg, 1.04 mmol) und 13 mg (0.52 mmol) Magnesium werden in 20 ml THF vorgelegt und mit 100 μ l (1.08 mmol) des Imins **4b** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, vollständig eingeeengt und der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen. Die Suspension wird über Sand filtriert, der Feststoff mit Toluol gewaschen (3 X 5 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingeeengt. Der Rückstand wird in 10 ml *n*-Pentan aufgenommen, die Suspension filtriert und der rote Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen (3 X 5 ml) und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 51 mg (0.13 mmol), 13 %.

**111c**

Schmelzpunkt: 89 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3098$ (w), 2955 (w), 2927 (w), 2868 (w), 1716 (w), 1626 (w), 1438 (w), 1362 (w), 1315 (w), 1261 (w), 1173 (w), 1098 (w), 1063 (w), 1013 (m), 948 (w), 789 (s), 693 (m), 667 (m), 644 (m), 584 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.86$ -1.06 (m, 3H, CH_2), 1.12 (s, 3H, Me), 1.55-1.67 (m, 2H, CH_2), 1.74 (s, 3H, Me), 1.79-1.85 (m, 1H, CH_2), 1.95 (s, 15H, Cp^*), 3.14-3.26 (m, 2H, CH_2), 3.99-4.03 (m, 1H, CH_2), 4.18-4.28 (m, 1H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 11.8$ (Cp^*), 27.2 (Me), 27.6 (CH_2), 27.7 (Me), 28.3 (CH_2), 36.0 (CH_2), 36.4 (CH_2), 53.6 (CH_2), 56.7 (CH_2), 83.4 (C_q), 84.4 (C_q), 121.5 (Cp^*_q).

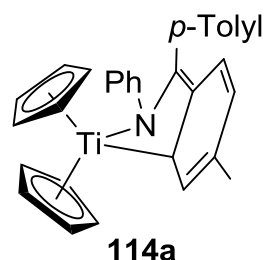
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.65 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 310.1$ (*N*-CH), 324.7 (*N*-CH).

MS (LIFDI): m/z (%) = 384 (100) [$\text{M}]^+$.

5.3.12. Synthese von η^4 -Iminkomplexen

Komplex 114a (FL-65)

Nach **AAV 1** werden 7.469 g (30 mmol) Cp_2TiCl_2 (**2a**), 8.561 g (30 mmol) des Imins **22d** und 729 mg (30 mmol) Magnesium in 150 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 75 ml Toluol aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen (2 X 75 ml)



und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (20 ml) suspendiert, filtriert, der dunkel violette Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 20 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 11.518 g (25 mmol), 83 %.

Schmelzpunkt: 160 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3011$ (w), 2913 (w), 2855 (w), 1587 (m), 1505 (m), 1477 (m), 1446 (w), 1418 (w), 1336 (m), 1317 (w), 1280 (m), 1261(w), 1224 (m), 1107 (w), 1071 (w), 1017 (m), 796 (s), 769 (m), 724(m), 701 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 2.12$ (s, 6H, Me), 3.71 (s(br), 2H, o,o'-*p*-Tolyl), 5.12 (s, 10H, Cp), 6.47 (m, 1H, N-Ph(*p*)), 6.74-7.06 (m, 8H, N-Ph, *p*-Tolyl), 7.65 (s(br), 2H, o,o'-*p*-Tolyl).

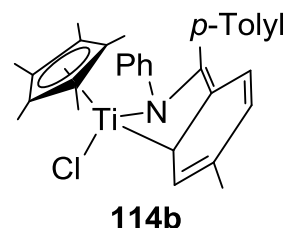
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 305 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 20.7$ (Me), 105.1 (Cp), 114.1 (Ti-C), [121.4, 123.1, 127.4, 128.8, 128.9, 129.1, 129.3, 129.4, 129.6, 129.8, 130.0] (N-Ph, *p*-Tolyl(o,o', m,m')), 125.6 (N-Ph(*p*)), 130.3 (*p*-Tolyl(*i*)), 131.1 (*p*-Tolyl(*p*)), 138.0 (N-C(*p*-Tolyl)₂), 154.6 (N-Ph(*i*)).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 462 (19) $[\text{M-H}]^+$, 370 (25) $[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NTi}]^+$, 285 (45) $[\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}]^+$, 270 (23), 195 (53) $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}]^+$, 178.0 (100) $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NTi}$: ber.: C 80.34, H 6.31, N 3.02; gef.: C 75.16, H 5.51, N 2.78.

Komplex 114b (FL-87)

Nach **AAV 1** werden 1.000 g (3.45 mmol) Cp*TiCl₃ (**3b**), 985 mg (3.45 mmol) des Imins **22d** und 83 mg (3.45 mmol) Magnesium in 40 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen



(2 X 10 ml) und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird aus 12 ml *n*-Hexan umkristallisiert. Nach der Trocknung im Hochvakuum wird **114b** als dunkel violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 953 mg (1.89 mmol), 55 %.

Schmelzpunkt: 121 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm⁻¹]: ν = 3052 (w), 3027 (w), 3012 (w), 2955 (w), 2854 (m), 2725 (w), 1586 (m), 1510 (m), 1480 (s), 1448 (m), 1375 (m), 1333 (s), 1304 (s), 1283 (s), 1222 (m), 1176 (s), 1100 (m), 1075 (m), 1025 (s), 995 (m), 937 (s), 892 (m), 859 (m), 822 (s), 804 (s), 796 (s), 757 (s), 733 (s), 701 (m), 689 (s).

Aufgrund des großen Überschuss (10:1) beschränkt sich die Auswertung der NMR Spektren auf *prone-114b*.

¹H-NMR (499.87 MHz, 213 K, Tol-*D*₈) [ppm]: δ = 1.64 (s, 15H, Cp*), 1.99 (s, 3H, 9-Me), 2.03 (s, 3H, 13-Me), 5.83 (d, 1H, ³*J* = 6.2 Hz, 11-H), 6.45 (d, 1H, ³*J* = 9.3 Hz, 14-H), 6.49 (d, 1H, ³*J* = 7.6 Hz, 8-H), 6.55 (d, 1H, ³*J* = 7.8 Hz, 7-H), 6.59 (d, 1H, ³*J* = 6.3 Hz, 12-H), 6.75 (t, 1H, ³*J* = 6.8 Hz, 1-H), 6.93-7.13 (m, 5H, 2-H, 3-H, 8'-H), 7.23 (d, 1H, ³*J* = 9.2 Hz, 7'-H), 7.93 (d, 1H, ³*J* = 7.7 Hz, 15-H).

¹³C{¹H}-NMR (125.71 MHz, 213 K, Tol-*D*₈) [ppm]: δ = 11.7 (Cp*), 20.1 (13-Me), 21.0 (9-Me), 102.2 (C-11, ¹*J*_{CH} = 147.8 Hz), 105.4 (C-10), 107.1 (C-13), 121.4 (C-2/C-3/C-8'), 123.1 (C-1), 123.5 (C-7'), 123.6 (Cp*), 128.2 (C-2/C-3/C-8'), 128.4 (C-6), 129.4 (C-2/C-3/C-8'), 129.7 (C-8), 129.8 (C-7), 129.9 (C-9), 131.4 (C-12/C-15), 132.8 (C-12/C-15), 133.2 (C-14), 137.1 (C-5), 148.5 (C-4).

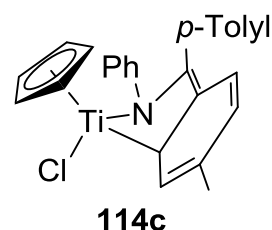
MS (LIFDI): *m/z* (%) = 503 (100) [M]⁺.

HRMS (LIFI): ber.: 503.1854 [M]⁺, gef.: 503.1867.

Elementaranalyse: C₃₁H₃₄ClNTi: ber.: C 73.89, H 6.80, N 2.78; gef.: C 73.27, H 6.46, N 2.74.

Komplex 114c (FL-174)

Nach **AAV 1** werden 384 mg (1.75 mmol) CpTiCl_3 (**3a**), 500 mg (1.75 mmol) des Imins **22d** und 43 mg (1.75 mmol) Magnesium in 40 ml THF zur Reaktion gebracht. Nach 16 h Reaktionszeit und dem vollständigen Einengen wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen, über Sand filtriert, mit Toluol gewaschen (3 X 8 ml)



und die vereinigten Filtrate vollständig eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (6 ml) suspendiert, filtriert, der dunkel violette Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (3 X 4 ml) und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 680 mg (1.57 mmol), 90 %.

Schmelzpunkt: 98 °C (Zers.).

IR (ATR) [cm^{-1}]: $\nu = 3024$ (w), 2982 (w), 2955 (w), 2895 (w), 1604 (w), 1587 (w), 1504 (w), 1478 (m), 1444 (w), 1412 (w), 1319 (w), 1301 (m), 1283 (w), 1264 (w), 1216 (w), 1198 (w), 1176 (w), 1123 (w), 1033 (m), 1014 (m), 995 (w), 959 (w), 920 (m), 893 (m), 875 (m), 830 (w), 826 (w), 803 (s), 753 (s), 732 (m), 712 (m), 688 (m), 635 (w), 561 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (499.87 MHz, 213 K, $\text{Tol-}D_8$) [ppm]: $\delta = 1.92$ (s, 3H, Me), 2.03 (s, 3H, Me), 5.52 (s, 5H, Cp), 5.96-6.14 (m, 2H, Ar), 6.30 (s (br), 1H, N-CH), 6.34-6.45 (m, 1H, Ar), 6.52-6.86 (m, 5H, Ar), 6.88-7.00 (m, 2H, Ar), 7.20-7.45 (m, 1H, Ar), 7.70 (s (br), 1H, Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.71 MHz, 213 K, $\text{Tol-}D_8$) [ppm]: $\delta = 20.2$ (Me), 21.0 (Me), 103.0 (Ti-CH), 104.3 (Ar_q), 108.0 (Ar_q), 112.7 (Ar), 115.9 (Cp), 116.8 (Ar), 121.4 (Ar), 122.9 (Ar_q), 123.9 (Ar), 130.0 (Ar), 132.1 (Ar), 133.2 (Ar), 135.2 (Ar), 137.8 (N- C_q), 140.3 (Ar_q), 148.7 (Ar_q).

MS (LIFDI): m/z (%) = 433 (100) $[\text{M}]^+$.

6. Kristallographischer Anhang

Tabelle 16. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **3c** (FLMFCPNT).

Summenformel	C ₉ H ₁₄ Cl ₃ NTi	
Molmasse	290.46	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.120 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.1444(4)	$\alpha = 90$
	b = 13.7111(6)	$\beta = 94.111(2)$
	c = 10.4765(5)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1166.89(9)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.653	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.380	
F(000)	592	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.451 bis 34.970	
Anzahl der gemessenen Reflexe	69411	
Unabhängige Reflexe	5129	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4444	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9103	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5129 / 0 / 129	
Goodness of fit an F^2	1.059	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0221$, $wR2 = 0.0552$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0298$, $wR2 = 0.0588$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.530, -0.412	

Tabelle 17. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **9a** (CS06).

Summenformel	C ₂₃ H ₂₁ NTi	
Molmasse	359.31	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.25 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 16.1645(6)	$\alpha = 90$
	b = 21.2181(8)	$\beta = 94.320(2)$
	c = 10.6099(4)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	3628.6(2)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.315	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.476	
F(000)	1504	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.26 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	87656	
Unabhängige Reflexe	10593	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8355	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	0.9653, 0.8866	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10593 / 0 / 526	
Goodness of fit an F^2	1.107	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0531$, $wR2 = 0.1160$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0702$, $wR2 = 0.1222$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.811, -0.507	

Tabelle 18. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **9b** (FLPFA).

Summenformel	$C_{26}H_{23}FNTi$	
Molmasse	416.35	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.500 x 0.200 x 0.150	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.7269(5)	$\alpha = 90$
	b = 9.0286(4)	$\beta = 106.2199(12)$
	c = 20.2768(9)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2061.40(16)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.342	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.436	
F(000)	868	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.819 bis 32.030	
Anzahl der gemessenen Reflexe	77453	
Unabhängige Reflexe	7181	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6280	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9501	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7181 / 0 / 271	
Goodness of fit an F^2	1.050	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0388$, $wR2 = 0.1005$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0460$, $wR2 = 0.1066$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.488, -0.629	

Tabelle 19. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **9c** (FMAZN).

Summenformel	$C_{25}H_{26}N_2Ti$	
Molmasse	402.38	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.200 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbca$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.7957(4)	$\alpha = 90$
	b = 17.3737(8)	$\beta = 90$
	c = 21.6778(9)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	4065.9(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.315	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.433	
F(000)	1696	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.879 bis 30.033	
Anzahl der gemessenen Reflexe	80730	
Unabhängige Reflexe	5942	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4575	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9601	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5942 / 0 / 259	
Goodness of fit an F^2	1.038	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0358$, $wR2 = 0.0832$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0542$, $wR2 = 0.0920$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.368, -0.333	

Tabelle 20. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **9d** (FL189).

Summenformel	$C_{21}H_{27}NSiTi$	
Molmasse	369.42	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.300 x 0.200 x 0.030	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.3023(8)	$\alpha = 90$
	b = 15.9642(8)	$\beta = 114.6142(15)$
	c = 17.6283(9)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	3915.1(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.253	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.500	
F(000)	1568	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.486 bis 30.033	
Anzahl der gemessenen Reflexe	115708	
Unabhängige Reflexe	11456	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8718	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.8586	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11456 / 0 / 449	
Goodness of fit an F^2	1.055	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0343$, $wR2 = 0.0732$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0563$, $wR2 = 0.0814$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.424, -0.315	

Tabelle 21. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **9g** (FL138).

Summenformel	$C_{23}H_{27}ClN_2Ti$	
Molmasse	414.81	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.300 x 0.200	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.9423(3)	$\alpha = 90$
	b = 11.1205(4)	$\beta = 94.5384(16)$
	c = 23.3931(8)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2059.66(13)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.338	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.555	
F(000)	872	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.747 bis 36.318	
Anzahl der gemessenen Reflexe	108691	
Unabhängige Reflexe	9990	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9016	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9536	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	9990 / 0 / 251	
Goodness of fit an F^2	1.035	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0254$, $wR2 = 0.0718$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0296$, $wR2 = 0.0745$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.617, -0.233	

Tabelle 22. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **79b** (FL192).

Summenformel	$C_{28}H_{26}Cl_4N_2Ti$	
Molmasse	580.21	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.220 x 0.200 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>C2/c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.9369(12)	$\alpha = 90$
	b = 16.8573(16)	$\beta = 105.229(2)$
	c = 12.9947(12)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2734.4(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.409	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.724	
F(000)	1192	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.030 bis 32.031	
Anzahl der gemessenen Reflexe	49330	
Unabhängige Reflexe	4766	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3942	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9617, 0.8724	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4766 / 0 / 160	
Goodness of fit an F^2	1.014	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0299$, $wR2 = 0.0753$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0408$, $wR2 = 0.0820$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.558, -0.332	

Tabelle 23. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **79d** (MASCH10).

Summenformel	$C_{18}H_{22}Cl_4N_2Ti$	
Molmasse	456.07	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.220 x 0.160 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>I2/a</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.6844(6)	$\alpha = 90$
	b = 10.5563(5)	$\beta = 106.5572(12)$
	c = 17.1345(11)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2025.81(19)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.495	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.954	
F(000)	936	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.293 bis 36.310	
Anzahl der gemessenen Reflexe	55789	
Unabhängige Reflexe	4915	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4341	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9398	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4915 / 0 / 117	
Goodness of fit an F^2	1.018	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0196$, $wR2 = 0.0550$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0245$, $wR2 = 0.0578$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.553, -0.274	

Tabelle 24. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **79g** (MASCH7).

Summenformel	C ₃₄ H ₄₂ Cl ₄ N ₂ Ti	
Molmasse	668.39	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.300 x 0.300 x 0.200	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>I2/a</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.1595(11)	$\alpha = 90$
	b = 14.1850(6)	$\beta = 112.5680(16)$
	c = 16.6227(8)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	3300.8(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.345	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.609	
F(000)	1400	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.955 bis 32.028	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10084	
Unabhängige Reflexe	10084	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8280	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.000000, 0.943709	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10084 / 0 / 246	
Goodness of fit an F^2	1.092	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0362$, $wR2 = 0.0780$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0465$, $wR2 = 0.0829$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.651, -0.474	

Tabelle 25. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **79h** (BAAK04K).

Summenformel	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₄ NTi	
Molmasse	350.94	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.180 x 0.080 x 0.030	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>Cc</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.4377(9)	$\alpha = 90$
	b = 17.2053(14)	$\beta = 94.227(3)$
	c = 8.6699(7)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1552.7(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.501	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.218	
F(000)	712	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.287 bis 30.026	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23682	
Unabhängige Reflexe	4546	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4009	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9710, 0.8209	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4546 / 2 / 157	
Goodness of fit an F^2	1.013	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0297$, $wR2 = 0.0541$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0398$, $wR2 = 0.0576$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.379, -0.280	

Tabelle 26. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **79d-HCl** (BAAK08).

Summenformel	$C_{18}H_{23}Cl_5N_2Ti$	
Molmasse	492.53	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.160 x 0.100 x 0.060	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.2594(4)	$\alpha = 90$
	b = 10.6249(5)	$\beta = 92.060(3)$
	c = 28.3382(14)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2184.32(19)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.498	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.009	
F(000)	1008	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.438 bis 30.033	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10958	
Unabhängige Reflexe	10958	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9104	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.000000, 0.898553	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10958 / 0 / 244	
Goodness of fit an F^2	1.077	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0381$, $wR2 = 0.0741$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0534$, $wR2 = 0.0787$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.436, -0.350	

Tabelle 27. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **80** (MASCH11).

Summenformel	$C_{19}H_{25}Cl_3N_2SiTi$	
Molmasse	463.75	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.100 x 0.060 x 0.020	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.1291(9)	$\alpha = 76.768(5)$
	b = 9.5885(12)	$\beta = 76.757(4)$
	c = 13.2084(17)	$\gamma = 89.472(4)$
Zellvolumen [Å ³]	1094.4(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.407	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.818	
F(000)	480	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.629 bis 27.101	
Anzahl der gemessenen Reflexe	26623	
Unabhängige Reflexe	4837	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3366	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.8915	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4837 / 0 / 240	
Goodness of fit an F^2	1.017	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0417$, $wR2 = 0.0822$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0793$, $wR2 = 0.0941$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.427, -0.419	

Tabelle 28. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **84a** (FL211).

Summenformel	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ NTi	
Molmasse	302.04	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.160 x 0.020	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 6.7820(2)	$\alpha = 90$
	b = 7.7251(2)	$\beta = 90$
	c = 25.8573(6)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1354.71(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.481	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.002	
F(000)	616	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.575 bis 32.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	53918	
Unabhängige Reflexe	4718	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4412	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9897, 0.8317	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4718 / 0 / 155	
Goodness of fit an F^2	1.020	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0300$, $wR2 = 0.0736$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0336$, $wR2 = 0.0754$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.680, -0.366	

Tabelle 29. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **84b** (MWBA03).

Summenformel	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NTi	
Molmasse	288.02	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.180 x 0.100 x 0.030	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.9179(10)	$\alpha = 90$
	b = 12.4955(8)	$\beta = 107.928(2)$
	c = 14.2679(9)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2530.5(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.512	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.069	
F(000)	1168	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.435 bis 30.034	
Anzahl der gemessenen Reflexe	83581	
Unabhängige Reflexe	7408	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5632	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9789, 0.8424	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7408 / 0 / 289	
Goodness of fit an F^2	1.004	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0345$, $wR2 = 0.0759$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0574$, $wR2 = 0.0859$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.475, -0.361	

Tabelle 30. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **84c** (MWK04).

Summenformel	$C_{10}H_{15}Cl_2NTi$	
Molmasse	268.03	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.300 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 16.9151(6)	$\alpha = 90$
	b = 6.0045(2)	$\beta = 102.2059(16)$
	c = 12.4874(5)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1239.63(8)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.436	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.084	
F(000)	552	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.464 bis 36.317	
Anzahl der gemessenen Reflexe	56263	
Unabhängige Reflexe	5993	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5546	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9167, 0.7191	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5993 / 0 / 130	
Goodness of fit an F^2	1.102	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0236$, $wR2 = 0.0611$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0261$, $wR2 = 0.0625$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	1.304, -0.487	

Tabelle 31. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **86** (BAAK09).

Summenformel	$C_{14}H_{12}Cl_9NTi_2$	
Molmasse	609.10	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.240 x 0.180 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.9591(7)	$\alpha = 90$
	b = 12.4436(7)	$\beta = 101.2041(18)$
	c = 14.6044(8)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2310.2(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.751	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.733	
F(000)	1200	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.421 bis 33.727	
Anzahl der gemessenen Reflexe	103770	
Unabhängige Reflexe	18459	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	14285	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.8705, 0.6955	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	18459 / 1 / 784	
Goodness of fit an F^2	1.023	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0310$, $wR2 = 0.0639$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0517$, $wR2 = 0.0715$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.356, -0.307	

Tabelle 32. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **87a** (FPSK5).

Summenformel	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₂ NTi	
Molmasse	337.15	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.050 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.5351(4)	$\alpha = 90$
	b = 17.3437(9)	$\beta = 102.5939(13)$
	c = 11.7746(6)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1701.06(15)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.316	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.805	
F(000)	708	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.126 bis 32.031	
Anzahl der gemessenen Reflexe	56655	
Unabhängige Reflexe	5925	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4722	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9696, 0.8283	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5925 / 0 / 234	
Goodness of fit an F^2	1.030	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0325$, $wR2 = 0.0766$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0485$, $wR2 = 0.0848$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.582, -0.319	

Tabelle 33. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **87b** (FPSK53).

Summenformel	C ₁₇ H ₂₇ Cl ₂ N ₂ Ti	
Molmasse	378.20	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.350 x 0.200	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.7075(3)	$\alpha = 90$
	b = 12.4979(4)	$\beta = 95.3407(15)$
	c = 15.2238(5)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1838.98(10)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.366	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.754	
F(000)	796	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.107 bis 36.318	
Anzahl der gemessenen Reflexe	107765	
Unabhängige Reflexe	8920	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7665	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9546	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8920 / 0 / 382	
Goodness of fit an F^2	1.068	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0399$, $wR2 = 0.1050$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0480$, $wR2 = 0.1132$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	1.157, -0.849	

Tabelle 34. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **88** (FPSK51).

Summenformel	$C_{14}H_{24}Cl_2MgN_4$	
Molmasse	343.58	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.300 x 0.200 x 0.150	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.4408(3)	$\alpha = 90$
	b = 13.6331(6)	$\beta = 107.5269(19)$
	c = 8.9464(4)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	865.40(7)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.319	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.410	
F(000)	364	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.387 bis 36.317	
Anzahl der gemessenen Reflexe	64181	
Unabhängige Reflexe	8403	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8107	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9708	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8403 / 1 / 223	
Goodness of fit an F^2	1.060	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0257$, $wR2 = 0.0690$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0271$, $wR2 = 0.0698$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.408, -0.165	

Tabelle 35. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **89a** (FL121).

Summenformel	$C_{20}H_{18.95}Cl_{1.05}Ti_2$	
Molmasse	392.32	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.180 x 0.180	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_12_1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.2069(2)	$\alpha = 90$
	b = 9.0987(2)	$\beta = 90$
	c = 21.9896(6)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1642.01(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.587	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.139	
F(000)	803	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.852 bis 36.315	
Anzahl der gemessenen Reflexe	65955	
Unabhängige Reflexe	7959	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7494	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9662	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7959 / 0 / 262	
Goodness of fit an F^2	1.020	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0223$, $wR2 = 0.0530$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0252$, $wR2 = 0.0541$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.482, -0.279	

Tabelle 36. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **92** (FL93).

Summenformel	C ₆₂ H ₈₆ Cl ₁₀ Mg ₄ O ₆ Ti ₂	
Molmasse	1474.84	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.180 x 0.160	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.3571(3)	$\alpha = 112.1690(10)$
	b = 13.1549(4)	$\beta = 92.6100(10)$
	c = 14.1616(4)	$\gamma = 101.6550(10)$
Zellvolumen [Å ³]	1734.15(9)	
Z	1	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.412	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.699	
F(000)	768	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.567 bis 36.319	
Anzahl der gemessenen Reflexe	92616	
Unabhängige Reflexe	16812	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	14234	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9234, 0.8093	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	16812 / 0 / 397	
Goodness of fit an F ²	1.021	
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0676	
<i>R</i> -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0731	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.705, -0.330	

Tabelle 37. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **98a** (FL132).

Summenformel	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₄ N ₂ Ti ₂	
Molmasse	510.02	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.280 x 0.140 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.0450(4)	$\alpha = 90$
	b = 8.0646(3)	$\beta = 103.3811(19)$
	c = 15.3269(6)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1087.66(8)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.557	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.231	
F(000)	524	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.400 bis 34.969	
Anzahl der gemessenen Reflexe	63053	
Unabhängige Reflexe	4770	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4158	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9603, 0.7768	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4770 / 0 / 120	
Goodness of fit an F ²	1.073	
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1033	
<i>R</i> -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1101	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	3.980, -0.820	

Tabelle 38. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **98b** (MAFI1).

Summenformel	$C_{16}H_{22}Cl_4O_2Ti_2$	
Molmasse	483.93	
Temperatur [K]	180(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.100 x 0.040	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.0074(4)	$\alpha = 90$
	b = 10.4986(7)	$\beta = 90.1612(14)$
	c = 13.3566(8)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	982.61(10)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.636	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.363	
F(000)	492	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.468 bis 32.028	
Anzahl der gemessenen Reflexe	28757	
Unabhängige Reflexe	3419	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2993	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9660, 0.7476	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	3419 / 0 / 157	
Goodness of fit an F^2	1.002	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0228$, $wR2 = 0.0569$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0282$, $wR2 = 0.0600$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.459, -0.410	

Tabelle 39. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **104aa** (FL238).

Summenformel	$C_{29}H_{31}NTi$	
Molmasse	441.45	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.080 x 0.060	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.8743(12)	$\alpha = 90$
	b = 9.3509(8)	$\beta = 92.513(3)$
	c = 17.1531(13)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2223.3(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.319	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.402	
F(000)	936	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.849 bis 30.028	
Anzahl der gemessenen Reflexe	52217	
Unabhängige Reflexe	6503	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4989	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9927, 0.9273	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6503 / 0 / 281	
Goodness of fit an F^2	1.016	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0388$, $wR2 = 0.0865$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0610$, $wR2 = 0.0963$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.555, -0.419	

Tabelle 40. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **104aj** (CS15).

Summenformel	C ₃₂ H ₂₉ NTi	
Molmasse	475.46	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.28 x 0.18 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.2139(6)	$\alpha = 90$
	b = 15.2227(5)	$\beta = 91.368(2)$
	c = 8.0961(3)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2367.33(14)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.334	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.383	
F(000)	1000	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.71 bis 36.32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	96153	
Unabhängige Reflexe	11475	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9613	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9552	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11475 / 0 / 308	
Goodness of fit an F^2	1.065	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0322$, $wR2 = 0.0843$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0427$, $wR2 = 0.0898$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.575, -0.327	

Tabelle 41. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **104bj** (MAFI7).

Summenformel	C ₃₂ H ₂₈ FNTi	
Molmasse	493.45	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.220 x 0.120 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.4279(10)	$\alpha = 90$
	b = 15.2179(8)	$\beta = 91.8598(15)$
	c = 8.1452(4)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2406.9(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.362	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.385	
F(000)	1032	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.700 bis 32.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	72565	
Unabhängige Reflexe	8372	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6841	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.8944	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8372 / 0 / 317	
Goodness of fit an F^2	1.062	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0368$, $wR2 = 0.0889$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0501$, $wR2 = 0.0955$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.534, -0.426	

Tabelle 42. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **104ca** (FMP9).

Summenformel	$C_{31}H_{36}N_2Ti$	
Molmasse	484.52	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.250 x 0.150	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.8444(4)	$\alpha = 90$
	b = 23.5341(7)	$\beta = 114.0136(14)$
	c = 9.9343(3)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2529.48(14)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.272	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.360	
F(000)	1032	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.731 bis 36.317	
Anzahl der gemessenen Reflexe	122744	
Unabhängige Reflexe	12259	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	10502	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9707	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	12259 / 0 / 310	
Goodness of fit an F^2	1.089	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0356$, $wR2 = 0.0899$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0436$, $wR2 = 0.0945$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.872, -0.514	

Tabelle 43. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **104ca** (FL72).

Summenformel	$C_{30}H_{33}NTi$	
Molmasse	455.47	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.250 x 0.250 x 0.200	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.5130(5)	$\alpha = 90$
	b = 9.2360(4)	$\beta = 97.138(2)$
	c = 22.0095(10)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2322.22(18)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.303	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.387	
F(000)	968	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.783 bis 36.316	
Anzahl der gemessenen Reflexe	118975	
Unabhängige Reflexe	11267	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9982	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9727	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11267 / 0 / 291	
Goodness of fit an F^2	1.098	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0291$, $wR2 = 0.0811$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0346$, $wR2 = 0.0844$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.592, -0.294	

Tabelle 44. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **107** (FL142).

Summenformel	C ₃₂ H ₃₇ ClN ₂ O ₂ Ti	
Molmasse	548.98	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.160 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2₁/n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.5824(7)	$\alpha = 90$
	b = 917.3382(10)	$\beta = 111.5695(14)$
	c = 13.9017(7)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2820.4(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.293	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.426	
F(000)	1160	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.869 bis 30.033	
Anzahl der gemessenen Reflexe	68537	
Unabhängige Reflexe	8259	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6590	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9137	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8259 / 0 / 339	
Goodness of fit an F^2	1.017	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0333$, $wR2 = 0.0798$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0502$, $wR2 = 0.0881$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.345, -0.319	

Tabelle 45. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **110** (FL103).

Summenformel	C ₂₀ H ₂₇ N ₂ Ti	
Molmasse	343.33	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.220 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnma</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 16.6415(6)	$\alpha = 90$
	b = 11.4523(4)	$\beta = 90$
	c = 9.2049(3)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1754.30(10)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.300	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.489	
F(000)	732	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.448 bis 34.967	
Anzahl der gemessenen Reflexe	65387	
Unabhängige Reflexe	4003	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3395	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9669, 0.8617	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4003 / 0 / 195	
Goodness of fit an F^2	1.027	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0361$, $wR2 = 0.0936$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0446$, $wR2 = 0.1002$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.503, -0.247	

Tabelle 46. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **111a** (FL81).

Summenformel	$C_{33}H_{31}ClN_2Ti$	
Molmasse	538.95	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.42 x 0.29 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.9292(5)	$\alpha = 90.1160(10)$
	b = 9.1689(5)	$\beta = 103.8690(10)$
	c = 17.4216(9)	$\gamma = 104.3430(10)$
Zellvolumen [Å ³]	1338.72(13)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.337	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.445	
F(000)	564	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.30 bis 32.58	
Anzahl der gemessenen Reflexe	83673	
Unabhängige Reflexe	9767	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	8849	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9258, 0.8346	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	9767 / 0 / 336	
Goodness of fit an F^2	1.033	
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0300$, $wR2 = 0.0805$	
<i>R</i> -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0339$, $wR2 = 0.0826$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.542, -0.338	

Tabelle 47. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **111b** (FL84).

Summenformel	$C_{38}H_{41}ClN_2Ti$	
Molmasse	609.08	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.11 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.4127(4)	$\alpha = 90$
	b = 18.3662(6)	$\beta = 92.416(2)$
	c = 14.2514(5)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	3246.06(19)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.246	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.375	
F(000)	1288	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.64 bis 27.75	
Anzahl der gemessenen Reflexe	83120	
Unabhängige Reflexe	7638	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5928	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9859, 0.8637	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7638 / 0 / 386	
Goodness of fit an F^2	1.060	
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0463$, $wR2 = 0.0965$	
<i>R</i> -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0703$, $wR2 = 0.1050$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.346, -0.309	

Tabelle 48. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **111c** (FPSK42).

Summenformel	C ₂₀ H ₃₃ ClN ₂ Ti	
Molmasse	384.83	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.250 x 0.080 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>1</i> / <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.1865(5)	$\alpha = 90$
	b = 17.5261(11)	$\beta = 91.7524(17)$
	c = 14.0168(9)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	2010.2(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.272	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.563	
F(000)	824	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.861 bis 32.031	
Anzahl der gemessenen Reflexe	63095	
Unabhängige Reflexe	6998	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5681	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9568	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6998 / 0 / 224	
Goodness of fit an F^2	1.041	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0304$, $wR2 = 0.0762$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0450$, $wR2 = 0.0836$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.445, -0.220	

Tabelle 49. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **111d** (FL9).

Summenformel	C ₄₀ H ₄₀ N ₂ Ti	
Molmasse	596.64	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.100 x 0.040	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.8832(7)	$\alpha = 78.011(2)$
	b = 14.7325(8)	$\beta = 88.826(2)$
	c = 15.9627(9)	$\gamma = 86.919(2)$
Zellvolumen [Å ³]	3188.9(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.243	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.299	
F(000)	1264	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.304 bis 27.103	
Anzahl der gemessenen Reflexe	97795	
Unabhängige Reflexe	14075	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	10105	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.9328	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	14075 / 0 / 783	
Goodness of fit an F^2	1.015	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0444$, $wR2 = 0.1011$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0741$, $wR2 = 0.1137$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.323, -0.587	

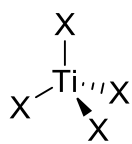
Tabelle 50. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **114a** (FL48).

Summenformel	$C_{31}H_{29}NTi$	
Molmasse	463.45	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.04 x 0.02	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 21.430(5)	$\alpha = 90$
	b = 8.754(2)	$\beta = 97.428(8)$
	c = 38.342(9)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	7133(3)	
Z	12	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.295	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.379	
F(000)	2928	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.31 bis 19.21	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24464	
Unabhängige Reflexe	5916	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2716	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000, 0.6631	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5916 / 0 / 418	
Goodness of fit an F^2	1.009	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0867$, $wR2 = 0.1814$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.2057$, $wR2 = 0.2355$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.458, -0.410	

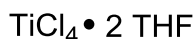
Tabelle 51. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **114b** (FL87).

Summenformel	$C_{31}H_{34}ClNTi$	
Molmasse	503.94	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.300 x 0.150 x 0.030	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $I2/a$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 16.4824(4)	$\alpha = 90$
	b = 8.1061(2)	$\beta = 100.2620(10)$
	c = 39.8669(11)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	5241.3(2)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.277	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.448	
F(000)	2128	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.077 bis 30.034	
Anzahl der gemessenen Reflexe	74562	
Unabhängige Reflexe	7666	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5782	
Absorptionskorrektur	halb-empirisch	
Transmission (max.; min.)	0.9892, 0.8955	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7666 / 0 / 318	
Goodness of fit an F^2	1.020	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0377$, $wR2 = 0.0888$	
R -Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0610$, $wR2 = 0.0995$	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å ³]	0.373, -0.364	

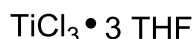
7. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



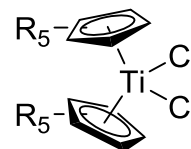
1a: X = Cl
b: X = F



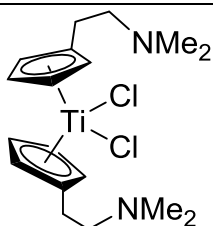
1a-THF



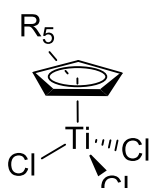
1c-THF



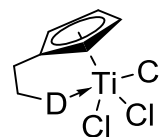
2a,b: R = H, Me



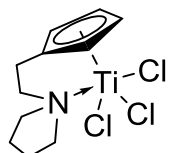
2c



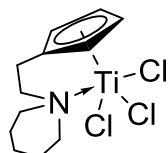
3a,b: R = H, Me



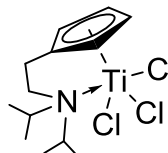
3c,d: D = NMe₂, OMe



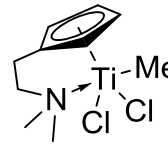
3e



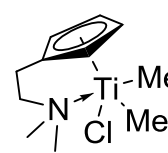
3f



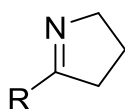
3g



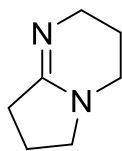
3h



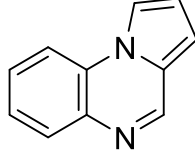
3i



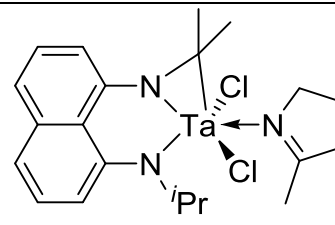
4a,b: R = H, Me



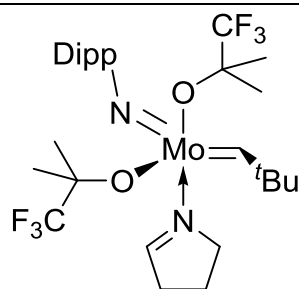
4c



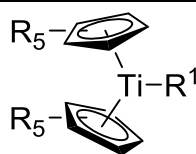
4d



5



6

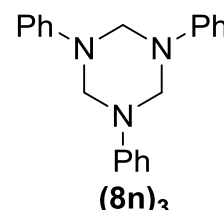


7a: R = H, R¹ = Me

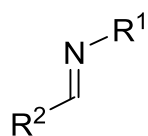
b: R = H, R¹ = Et

c: R = H, R¹ = Cl

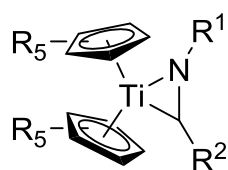
d: R = Me, R¹ = Cl



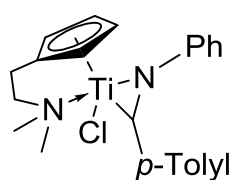
(8n)₃



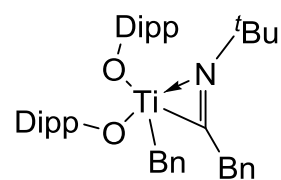
- 8a:** $R^1, R^2 = \text{Ph}$
b: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = 4\text{-F-Ph}$
c: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = 4\text{-NMe}_2\text{-Ph}$
d: $R^1 = \text{SiMe}_3, R^2 = p\text{-Tolyl}$
e: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = p\text{-Tolyl}$
f: $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Ph}$
g: $R^1 = \text{SiMe}_3, R^2 = \text{Ph}$
h: $R^1 = o\text{-Anisyl}, R^2 = \text{Ph}$
i: $R^1 = \text{Allyl}, R^2 = p\text{-Tolyl}$
j: $R^1 = \text{Me}, R^2 = p\text{-Tolyl}$
k: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = t\text{Bu}$
l: $R^1 = i\text{Pr}, R^2 = p\text{-Tolyl}$
m: $R^1 = \text{SiMe}_3, R^2 = t\text{Bu}$
n: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{H}$
o: $R^1 = \text{Dipp}, R^2 = \text{Et}$
p: $R^1 = \text{Dipp}, R^2 = \text{Me}$
q: $R^1 = 2,6\text{-Me-Ph}, R^2 = \text{Me}$
r: $R^1 = \text{Bn}, R^2 = i\text{Pr}$
s: $R^1 = \text{Bn}, R^2 = p\text{-Tolyl}$
t: $R^1 = 2,4,6\text{-Me-Ph}, R^2 = \text{H}$
u: $R^1 = \text{Bn}, R^2 = \text{Ph}$
v: $R^1, R^2 = p\text{-Tolyl}$



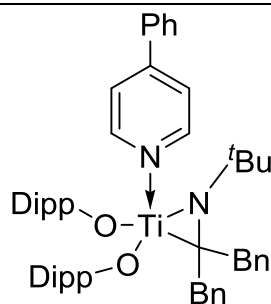
- 9a:** $R = \text{H}, R^1, R^2 = \text{Ph}$
b: $R = \text{H}, R^1 = \text{Ph}, R^2 = 4\text{-F-Ph}$
c: $R = \text{H}, R^1 = \text{Ph}, R^2 = 4\text{-NMe}_2\text{-Ph}$
d: $R = \text{H}, R^1 = \text{SiMe}_3, R^2 = p\text{-Tolyl}$
e: $R = \text{H}, R^1 = \text{Ph}, R^2 = p\text{-Tolyl}$
f: $R = \text{Me}, R^1 = \text{Ph}, R^2 = p\text{-Tolyl}$
h: $R = \text{H}, R^1, R^2 = p\text{-Tolyl}$



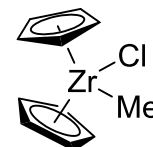
9g



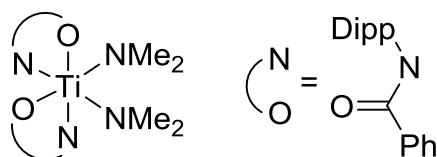
10



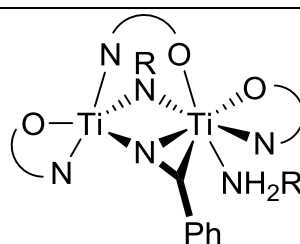
11



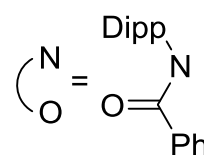
12

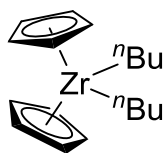
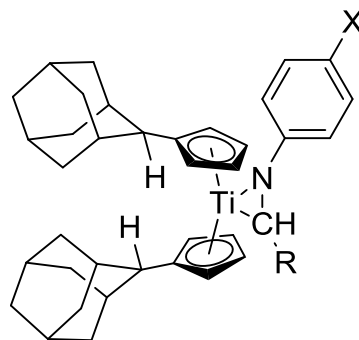
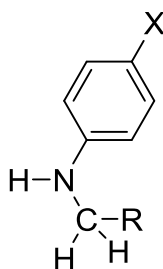
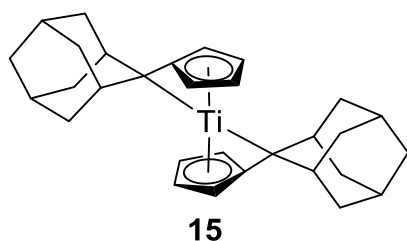


13

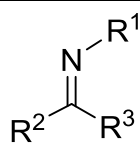
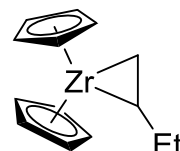
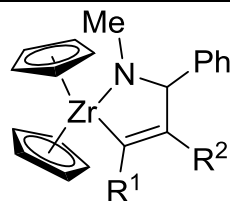


14: $R = \text{Bn}$

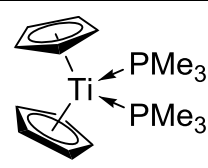
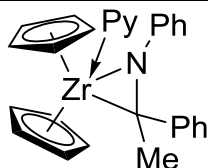
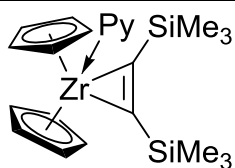
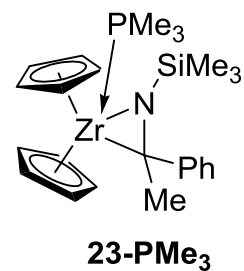
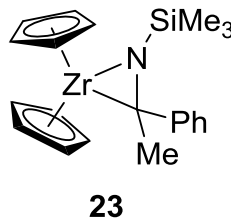


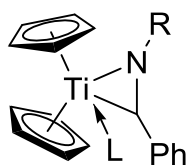


- 19a:** R¹ = *n*Bu, R² = H
b: R¹, R² = Et
c: R¹ = Ph, R² = H
d: R¹, R² = Ph
e: R¹ = (CH₂)₃CN, R² = H
f: R¹ = Me, R² = H
g: R¹ = Ph, R² = Me
h: R¹ = Me, R² = SiMe₃
i: R¹, R² = H
j: R¹ = *p*-Tolyl, R² = H
k: R¹ = SiMe₃, R² = H

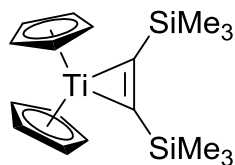


- 22a:** R¹ = SiMe₃, R² = Ph, R³ = Me
b: R¹, R² = Ph, R³ = Me
c: R¹ = Ph, R² = *p*-Tolyl, R³ = Me
d: R¹ = Ph, R², R³ = *p*-Tolyl
e: R¹ = Ph, R² = *p*-Tolyl, R³ = Cl

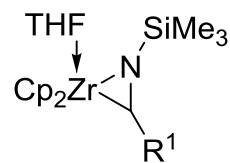




- 27a:** R = Ph, L = PMe₃
b: R = SiMe₃, L = PMe₃
c: R, L = *o*-Anisyl



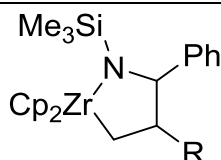
28



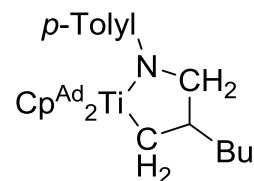
- 29a:** R¹ = Ph
b: R¹ = H
c: R¹ = *n*C₅H₁₁



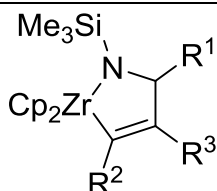
- 30a:** R = H
b: R = Bu
c: R = Me



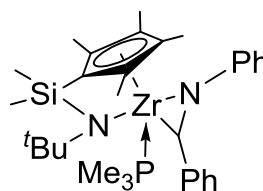
- 31a:** R = H
b: R = Bu
c: R = Me



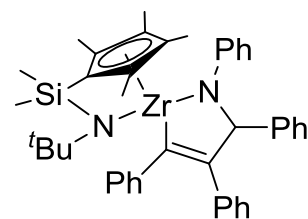
32



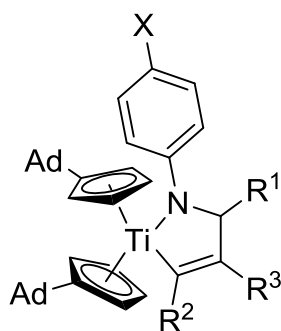
- 33ac:** R¹, R² = Ph, R³ = H
bd: R¹ = H, R², R³ = Ph
cb: R¹ = *n*C₅H₁₁, R², R³ = Et
ae: R¹ = Ph, R² = (CH₂)₃CN, R³ = H



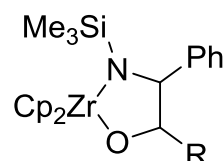
34



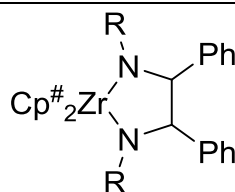
35



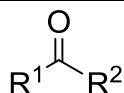
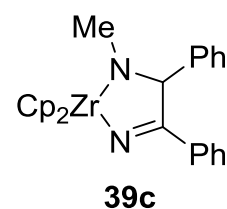
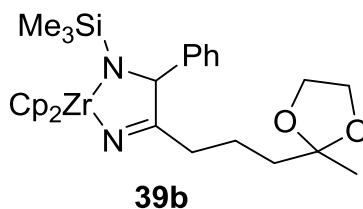
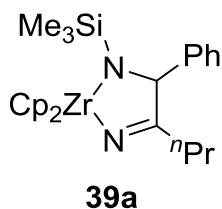
- 36bc:** X = Me, R¹, R² = H, R³ = Ph
bf: X, R², R³ = Me, R¹ = H
bg: X, R² = Me, R¹ = H, R³ = Ph
bh: X, R³ = Me, R¹ = H, R² = SiMe₃
cg: X = Cl, R¹ = H, R² = Me, R³ = Ph
da: X, R³ = H, R¹ = Ph, R² = *n*Bu
di: X, R², R³ = H, R¹ = Ph



- 37a:** R = *t*Bu
b: R = Ph

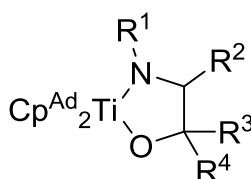


- 38a:** Cp[#] = Cp, R = SiMe₃
b: Cp[#] = Cp, R = Ph
c: Cp[#] = Cp, R = Me
d: Cp[#]₂ = EBTHI, R = Ph



- 40a:** $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$
b: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = p\text{-Tolyl}$
c: $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = p\text{-Tolyl}$
d: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OPh}$
e: $\text{R}^1 = p\text{-Tolyl}, \text{R}^2 = p\text{-Tolyl}$
f: $\text{R}^1, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{C}^t\text{Bu}(\text{CH}_2)_2$
g: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$
h: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}$
i: *cyclo*-Butanon
j: 1-Indanon
k: $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}$
l: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = 4\text{-(NMe}_2\text{)-Ph}$
m: $\text{R}^1 = 4\text{-Cl-Ph}, \text{R}^2 = \text{OMe}$

Ad = Adamantyl

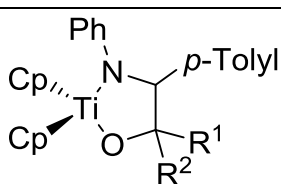
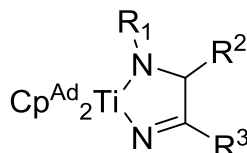


- 41aa:** $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$
bb: $\text{R}^1, \text{R}^4 = p\text{-Tolyl}, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$
bc: $\text{R}^1, \text{R}^4 = p\text{-Tolyl}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Me}$
bd: $\text{R}^1 = p\text{-Tolyl}, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = \text{OPh}$
be: $\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^4 = p\text{-Tolyl}, \text{R}^2 = \text{H}$
db: $\text{R}^1 = 4\text{-Cl-Ph}, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = p\text{-Tolyl}$
df: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3, \text{R}^4 = (\text{CH}_2)_2\text{C}^t\text{Bu}(\text{CH}_2)_2$



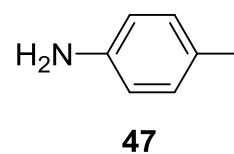
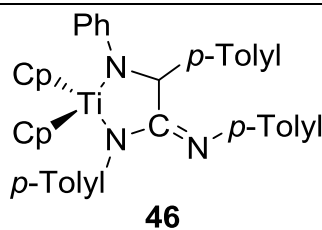
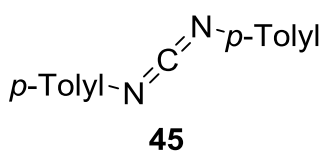
- 42a:** $\text{R} = 4\text{-Cl-Ph}$
b: $\text{R} = p\text{-Tolyl}$
c: $\text{R} = \text{Vinyl}$

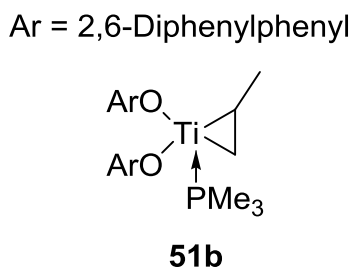
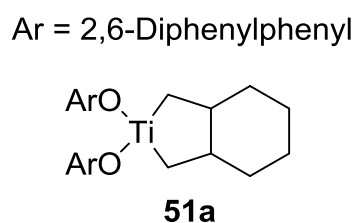
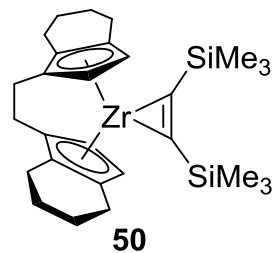
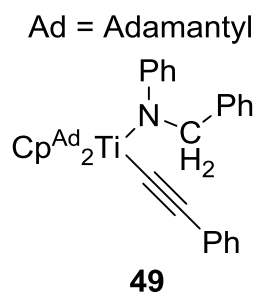
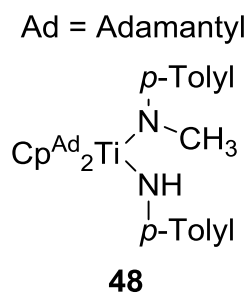
Ad = Adamantyl



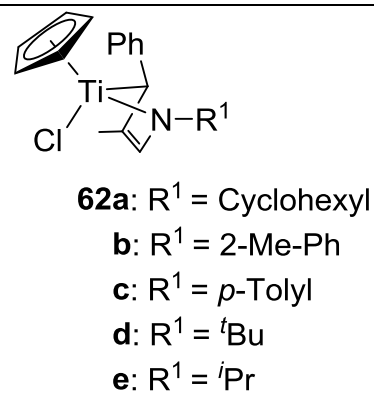
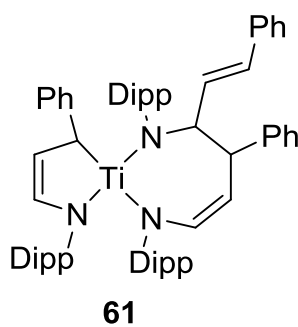
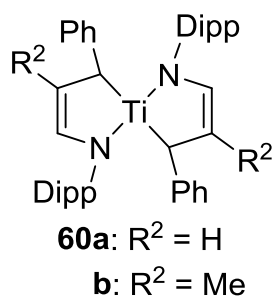
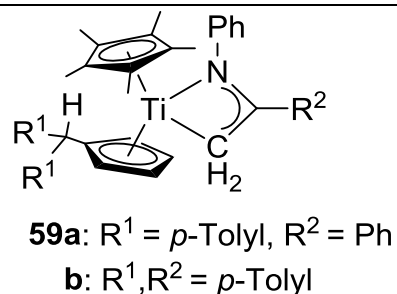
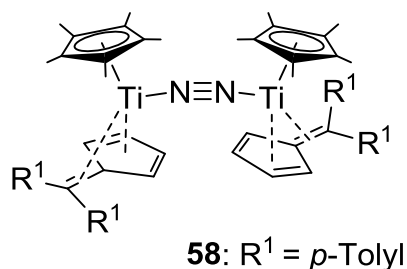
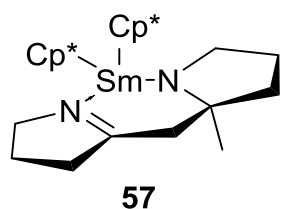
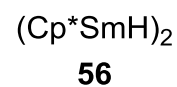
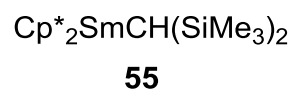
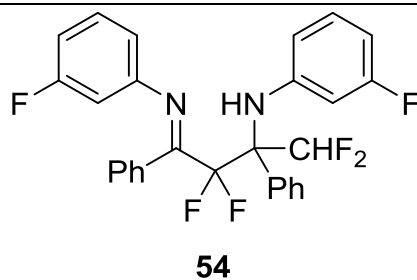
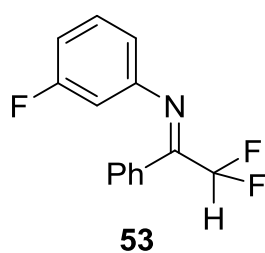
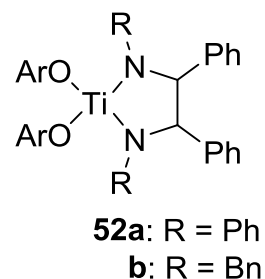
- 44a:** $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$
b: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}$
c: $\text{R}^1, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3$
d: $\text{R}^1\text{CR}^2 = 1\text{-Indan}$

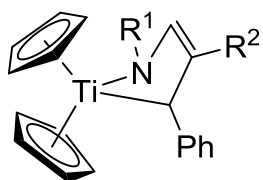
- 43aa:** $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = 4\text{-Cl-Ph}$
ba: $\text{R}^1 = p\text{-Tolyl}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = 4\text{-Cl-Ph}$
bb: $\text{R}^1, \text{R}^3 = p\text{-Tolyl}, \text{R}^2 = \text{H}$
bc: $\text{R}^1 = p\text{-Tolyl}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Vinyl}$
ca: $\text{R}^1, \text{R}^3 = 4\text{-Cl-Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$
cb: $\text{R}^1 = 4\text{-Cl-Ph}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = p\text{-Tolyl}$
da: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = 4\text{-Cl-Ph}$



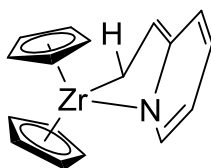


Ar = 2,6-Diphenylphenyl

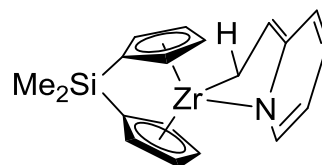




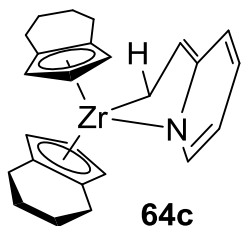
- 63a:** $R^1 = t\text{Bu}$, $R^2 = \text{H}$
b: $R^1 = p\text{-Tolyl}$, $R^2 = \text{H}$
c: $R^1 = \text{Cyclohexyl}$, $R^2 = \text{Me}$



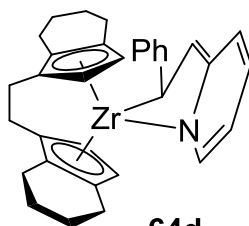
64a



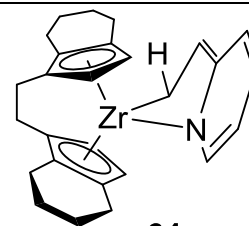
64b



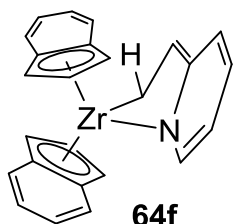
64c



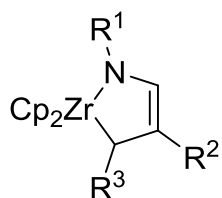
64d



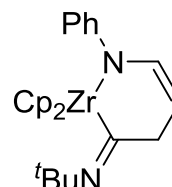
64e



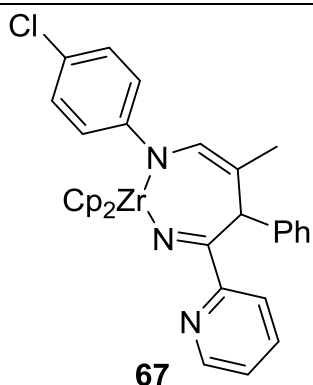
64f



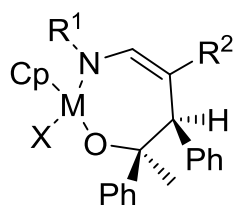
- 65a:** $R^1 = \text{Ph}$, $R^2, R^3 = \text{H}$
b: $R^1 = 4\text{-Cl-Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Ph}$
c: $R^1 = 2\text{-Me-Ph}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ph}$



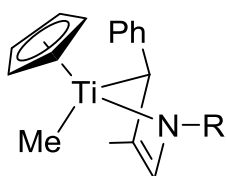
66



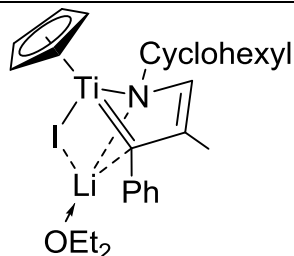
67



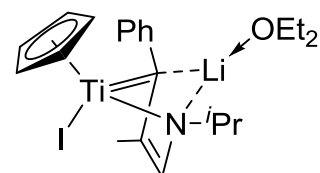
- 68a:** $M = \text{Ti}$, $X = \text{Cl}$, $R^1 = p\text{-Tolyl}$, $R^2 = \text{Me}$
b: $M = \text{Zr}$, $X = \text{Cp}$, $R^1 = 2\text{-Me-Ph}$, $R^2 = \text{H}$



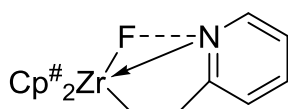
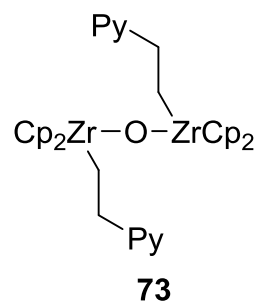
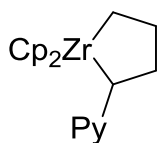
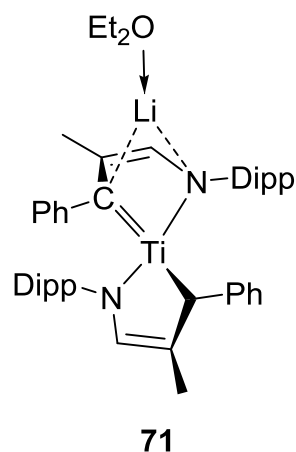
- 69a:** $R = \text{Cyclohexyl}$
b: $R = i\text{Pr}$



70a



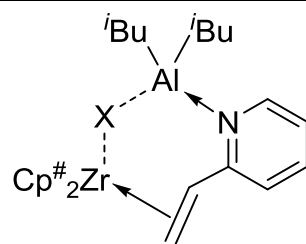
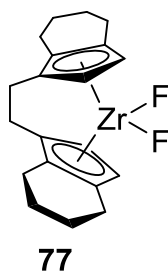
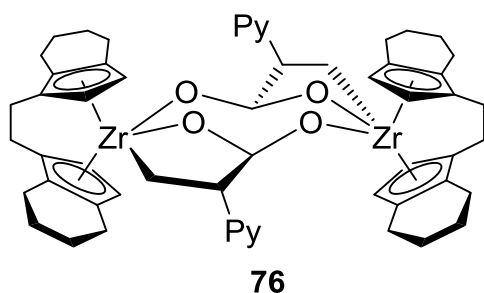
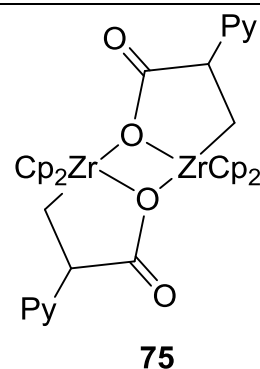
70b



b: Cp[#]2 = *rac*-(EBTHI)

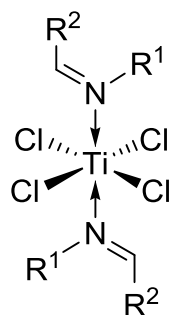
c: Cp[#]2 = (THI)₂

d: Cp[#]2 = Me₂Si(η^5 -C₅H₄)₂



b: Cp[#] = THI, X = H

c: Cp[#] = Cp, X = F

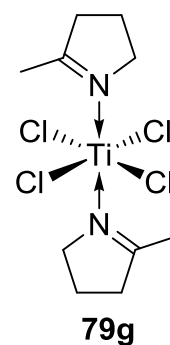
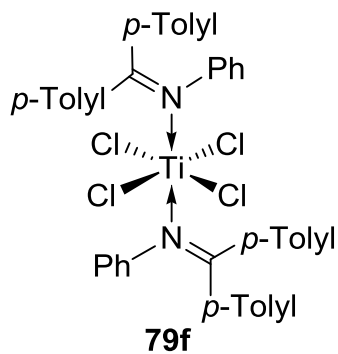


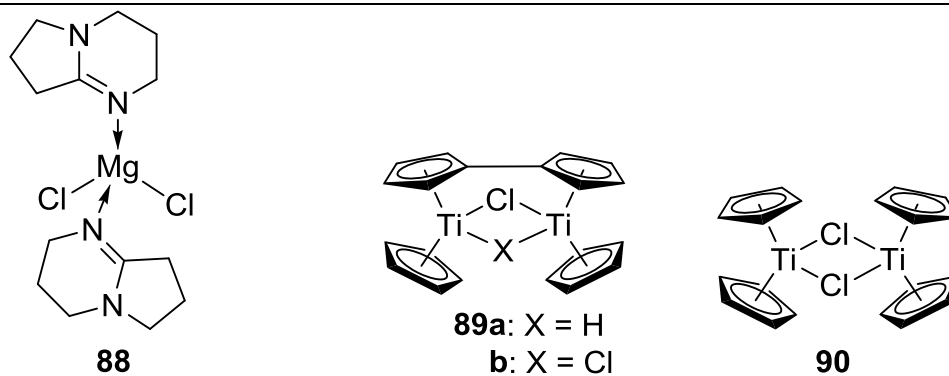
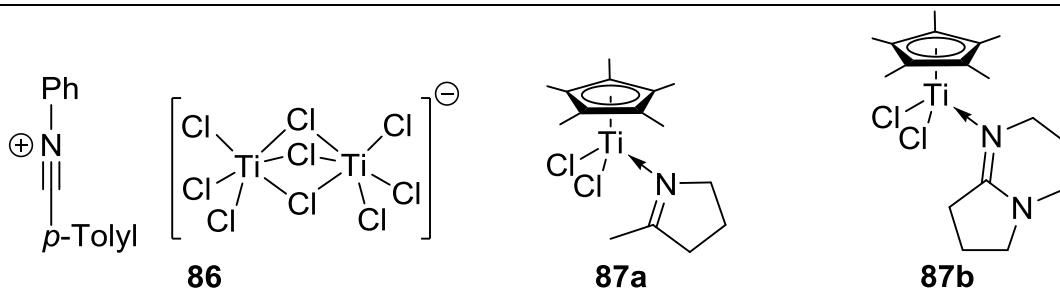
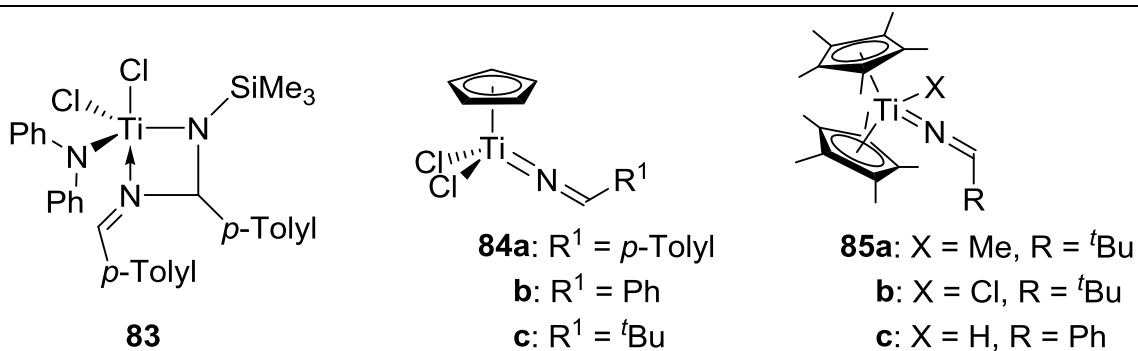
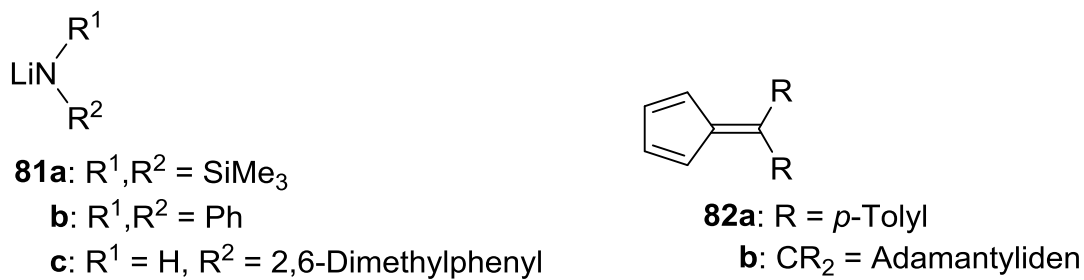
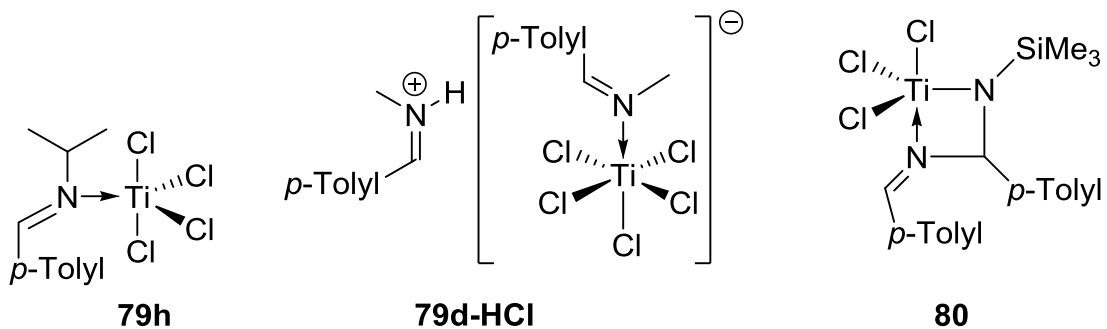
b: R¹ = Ph, R² = *p*-Tolyl

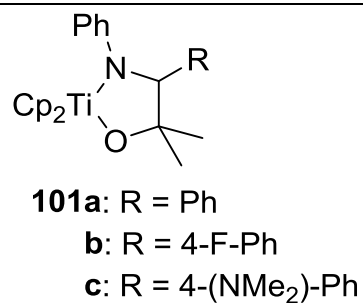
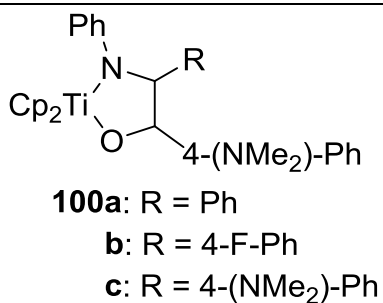
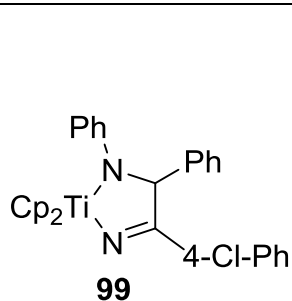
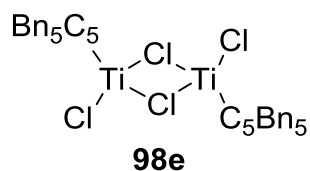
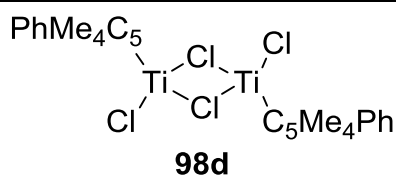
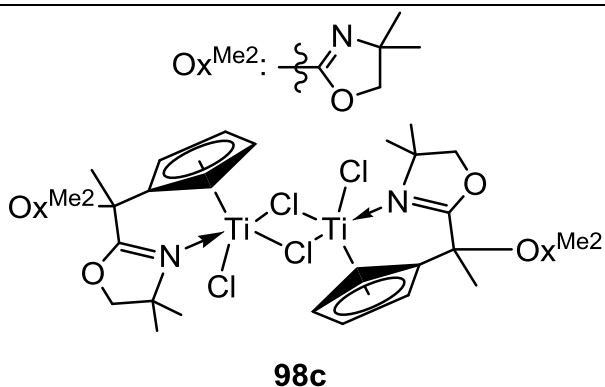
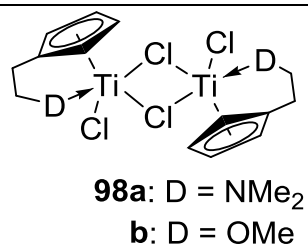
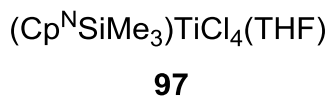
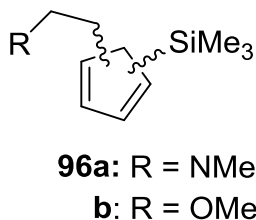
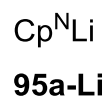
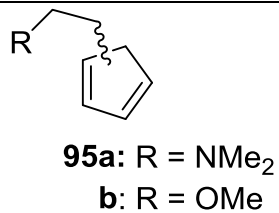
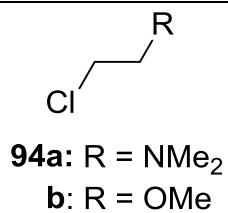
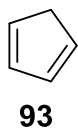
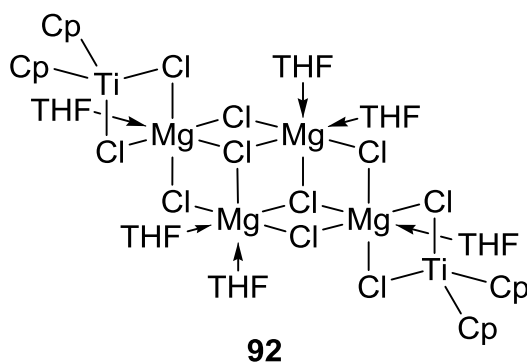
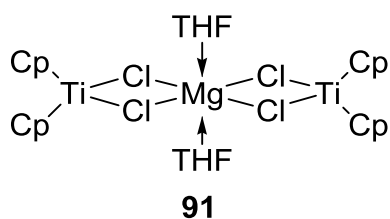
c: R¹ = Allyl, R² = *p*-Tolyl

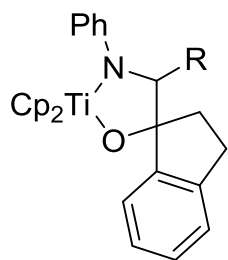
d: R¹ = Me, R² = *p*-Tolyl

e: R¹ = Ph, R² = *t*Bu



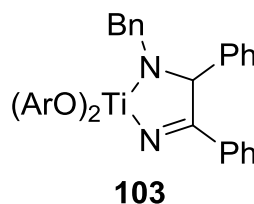




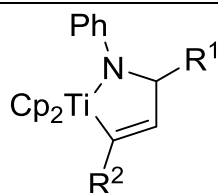


- 102a:** R = Ph
b: R = 4-F-Ph
c: R = 4-(NMe₂)-Ph

Ar = 2,6-Diphenylphenyl

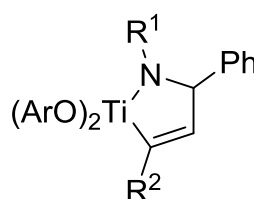


103



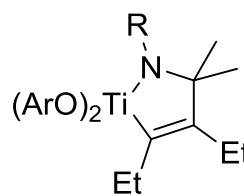
- 104aa:** R¹ = Ph, R² = ⁿBu
aj: R¹ = Ph, R² = *p*-Tolyl
ak: R¹ = Ph, R² = SiMe₃
ba: R¹ = 4-F-Ph, R² = ⁿBu
bi: R¹ = 4-F-Ph, R² = H
bj: R¹ = 4-F-Ph, R² = *p*-Tolyl
bk: R¹ = 4-F-Ph, R² = SiMe₃
ca: R¹ = 4-NMe₂-Ph, R² = ⁿBu
ci: R¹ = 4-NMe₂-Ph, R² = H
cj: R¹ = 4-NMe₂-Ph, R² = *p*-Tolyl
ck: R¹ = 4-NMe₂-Ph, R² = SiMe₃
ea: R¹ = *p*-Tolyl, R² = ⁿBu
ej: R¹ = *p*-Tolyl, R² = *p*-Tolyl
ek: R¹ = *p*-Tolyl, R² = SiMe₃

Ar = 2,6-Diphenylphenyl

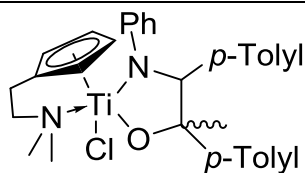


- 105a:** R¹ = Bn, R² = Ph
b: R¹ = Ph, R² = SiMe₃

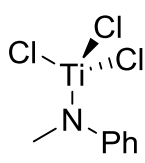
Ar = 2,6-Diphenylphenyl
 R = 2,6-Dimethylphenyl



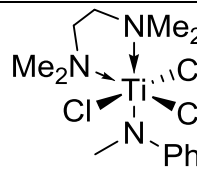
106



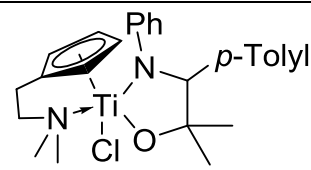
107



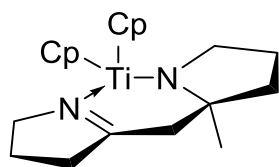
108a



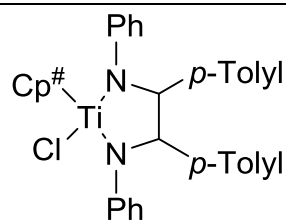
108b



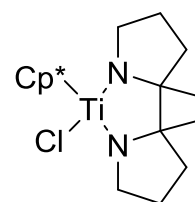
109



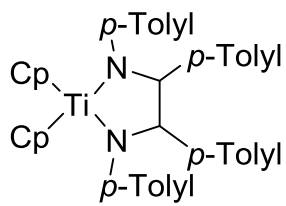
110



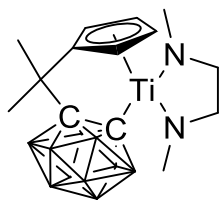
- 111a:** Cp[#] = Cp
b: Cp[#] = Cp^{*}



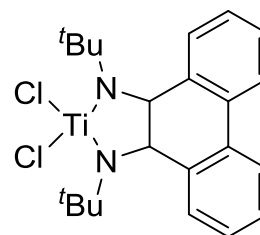
111c



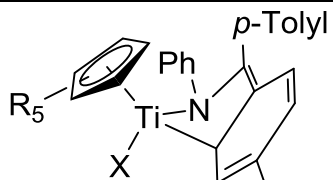
111d



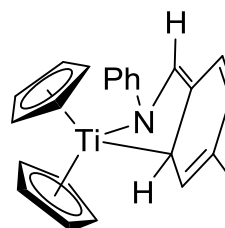
112



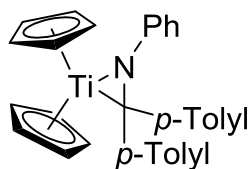
113



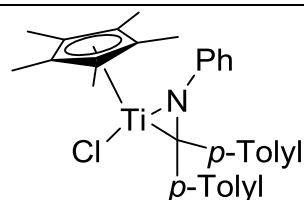
114a: R = H, X = Cp
b: R = Me, X = Cl
c: R = H, X = Cl



115



116



117

8. Literatur

- [1] (a) K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1420; (b) C. Redshaw, Y. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4484; (c) J. Campora, G. Giambastiani, *Olefin Upgrading Catalysis by Nitrogen-based Metal Complexes I*, **35**, **2011**, Springer.
- [2] (a) A. C. Schulze, I. M. Oppel, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *319*, 79; (b) A. P. Sadimenko In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Alan, R. K., Ed.; Academic Press: 2012; Vol. Volume 107, p 133.
- [3] (a) A. S. Kritchenkov, K. V. Luzyanin, N. A. Bokach, M. L. Kuznetsov, V. V. Gurzhiy, V. Y. Kukushkin, *Organometallics* **2013**, *32*, 1979; (b) J. Roberto Pioquinto-Mendoza, D. Martínez-Otero, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, V. Salazar-Pereda, G. Sánchez-Cabrera, F. J. Zuno-Cruz, *Polyhedron* **2013**, *50*, 289; (c) B. Wagner, J. Martens, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47B*, 1343.
- [4] (a) J. M. P. Lauzon, L. L. Schafer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11539; (b) L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1990**, *9*, 75; (c) I. Marek, *New Aspects of Zirconium Containing Organic Compounds*, **2005**, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [5] (a) M. R. Salata, T. J. Marks, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1920; (b) H. Terao, S. Ishii, M. Mitani, H. Tanaka, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17636; (c) G. J. Clarkson, V. C. Gibson, P. K. Y. Goh, M. L. Hammond, P. D. Knight, P. Scott, T. M. Smit, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2006**, 5484; (d) D. A. Pennington, D. L. Hughes, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Dalton Trans.* **2003**, 3480; (e) J. Strauch, T. H. Warren, G. Erker, R. Fröhlich, P. Saarenketo, *Inorg. Chim. Act.* **2000**, *300–302*, 810; (f) J. M. McInnes, D. Swallow, A. J. Blake, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5970.
- [6] (a) F. Brockmeyer, T. Stalling, J. Martens, *Synthesis* **2012**, *44*, 2947; (b) A. K. Ghosh, C. D. Martyr, C.-X. Xu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2002; (c) S. M. Brandstadter, I. Ojima, K. Herai, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 613.
- [7] (a) J. García-Vázquez, M. López-Becerra, J. Masaguer, *Trans. Met. Chem.* **1983**, *8*, 233; (b) F. King, D. Nicholls, *Inorg. Chim. Act.* **1978**, *28*, 55; (c) O. C. Dermer, W. C. Fernelius, *Z. anorg. allg. Chem.* **1934**, *221*, 83.
- [8] E. J. Roskamp, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6551.
- [9] S. L. Buchwald, M. W. Wannamaker, B. T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 776.
- [10] N. Coles, R. J. Whitby, J. Blagg, *Synlett* **1992**, 143.
- [11] S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4486.
- [12] N. Coles, R. J. Whitby, J. Blagg, *Synlett* **1990**, 271.
- [13] J. A. Tunge, C. J. Czerwinski, D. A. Gately, J. R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 254.
- [14] D. A. Gately, J. R. Norton, P. A. Goodson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 986.
- [15] (a) D. A. Gately, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3479; (b) J. A. Tunge, D. A. Gately, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4520.
- [16] R. B. Grossman, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2321.

- [17] (a) Y. Gao, Y. Yoshida, F. Sato, *Synlett* **1997**, 1353; (b) K. Fukuhara, S. Okamoto, F. Sato, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2145; (c) M. Z. Chen, M. McLaughlin, M. Takahashi, M. A. Tarselli, D. Yang, S. Umemura, G. C. Micalizio, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8048; (d) M. Ohkubo, D. Hayashi, D. Oikawa, K. Fukuhara, S. Okamoto, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6209; (e) W. Uchikawa, C. Matsuno, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9037; (f) S. Umemura, M. McLaughlin, G. C. Micalizio, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5402; (g) M. Takahashi, G. C. Micalizio, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7514.
- [18] S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6690.
- [19] P. Eisenberger, R. O. Ayinla, J. M. P. Lauzon, L. L. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8361.
- [20] J. A. Bexrud, P. Eisenberger, D. C. Leitch, P. R. Payne, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2116.
- [21] R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2683.
- [22] (a) P. Eisenberger, L. L. Schafer, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1503; (b) A. L. Reznichenko, K. C. Hultsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3300; (c) I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6525; (d) J. Dörfler, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1806.
- [23] (a) H. A. Reichard, G. C. Micalizio, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 573; (b) M. Takahashi, M. McLaughlin, G. C. Micalizio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3648.
- [24] E. Klei, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 53.
- [25] W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161.
- [26] (a) S. A. Cummings, J. A. Tunge, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4669; (b) J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2651; (c) K. E. Kristian, M. Iimura, S. A. Cummings, J. R. Norton, K. E. Janak, K. Pang, *Organometallics* **2009**, *28*, 493; (d) K. E. Kristian, Ph.D. Thesis, Columbia University, **2009**.
- [27] N. Coles, M. C. J. Harris, R. J. Whitby, J. Blagg, *Organometallics* **1994**, *13*, 190.
- [28] (a) J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1993**, *12*, 2911; (b) M. G. Thorn, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4442; (c) D. P. Steinhuebel, S. J. Lippard, *Organometallics* **1999**, *18*, 3959; (d) T. Honda, S.-i. Satoh, M. Mori, *Organometallics* **1995**, *14*, 1548; (e) J. M. Davis, R. J. Whitby, A. Jaxa-Chamiec, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5655; (f) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6450; (g) M. J. Scott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1997**, *16*, 5857.
- [29] (a) L. Li, K. E. Kristian, A. Han, J. R. Norton, W. Sattler, *Organometallics* **2012**, *31*, 8218; (b) F. Loose, I. Plettenberg, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, A. Schäfer, T. Müller, R. Beckhaus, *Organometallics* **2014**, *33*, 6785; (c) I. Plettenberg, Masterarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2011**.
- [30] (a) M. Manßen, N. Lauterbach, J. Dörfler, M. Schmidtman, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4458; (b) N. Lauterbach, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2014**; (c) M. Manßen, Masterarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2014**; (d) C. Adler, A. Bekurdt, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1289; (e) C. Adler, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2014**.
- [31] F. Loose, Masterarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2012**.

- [32] E. Chong, P. Garcia, L. L. Schafer, *Synthesis* **2014**, *46*, 2884.
- [33] (a) M. Takahashi, G. C. Micalizio, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3336; (b) D. Yang, G. C. Micalizio, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8857; (c) H. Chen, G. Fan, S. Li, K. Mao, Y. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1593.
- [34] J. Pinkas, M. Lamač, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *296*, 45.
- [35] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2001**, *20*, 4129.
- [36] (a) M. Nieger, P. Liptau, K. H. Dötz, *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, e390; (b) L.-A. d. Jongh, C. E. Strasser, H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3635; (c) B. Karatas, I. Hyla-Kryspin, R. Aumann, *Organometallics* **2007**, *26*, 4983; (d) R. Aumann, R. Fröhlich, F. Zippel, *Organometallics* **1997**, *16*, 2571; (e) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 599; (f) R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, R. Goddard, K. Angermund, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1475.
- [37] (a) G. K. Cantrell, S. J. Geib, T. Y. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 3562; (b) G. K. Cantrell, S. J. Geib, T. Y. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 4250.
- [38] (a) F. Nitsche, R. Aumann, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2971; (b) K. Peters, E. M. Peters, T. Dietz, H. Quast, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 43.
- [39] (a) J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456; (b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [40] L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4720.
- [41] H. Bürger, C. Kluess, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 69.
- [42] M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4495.
- [43] (a) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burkalov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, *1996*, 111; (b) R. Kempe, A. Spannenberg, C. Lefeber, T. Zippel, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, *213*, 831.
- [44] K. Mitsui, T. Sato, H. Urabe, F. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 490.
- [45] (a) S. B. Herzon, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14940; (b) P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4988; (c) P. R. Payne, P. Garcia, P. Eisenberger, J. C. H. Yim, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2182.
- [46] J. Barluenga, R. Sanz, F. J. Fañanás, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5953.
- [47] B. Hamzaoui, J. D. A. Pelletier, M. El Eter, Y. Chen, E. Abou-Hamad, J.-M. Basset, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3148.
- [48] (a) M. C. J. Harris, R. J. Whitby, J. Blagg, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4287; (b) H. Ito, T. Taguchi, Y. Hanzawa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4469.
- [49] K. Mao, G. Fan, Y. Liu, S. Li, X. You, D. Liu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 621.
- [50] G. Fan, Y. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5084.
- [51] J.-X. Chen, J. A. Tunge, J. R. Norton, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4366.
- [52] T. Takeda, A. Tsubouchi In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: 2004.
- [53] (a) D. Lucet, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2724; (b) A. K. Gupta, K. L. Hull, *Synlett* **2015**, *26*, 1779; (c) S. De Jong, D. G. Nosal, D. J. Wardrop, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4067.
- [54] A. Fürstner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2582.

- [55] (a) A. Graët, L. Sinault, M. B. Fusaro, A.-L. Vallet, C. Seu, J. L. Kilgore, M. M. Baum, *Organometallics* **2010**, *29*, 1997; (b) H. C. Aspinall, N. Greeves, S. L. F. Hin, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1558; (c) A. Dahlén, G. Hilmersson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1123; (d) M. Matsumoto, M. Harada, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13041.
- [56] (a) C. Betschart, D. Seebach, *Helv. Chim. Act.* **1987**, *70*, 2215; (b) C. Betschart, B. Schmidt, D. Seebach, *Helv. Chim. Act.* **1988**, *71*, 1999; (c) P. Mangeney, T. Tejero, A. Alexakis, F. Grosjean, J. Normant, *Synthesis* **1988**, *1988*, 255; (d) S. Talukdar, A. Banerji, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3468; (e) M. Periasamy, G. Srinivas, G. V. Karunakar, P. Bharathi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7577; (f) Z. Li, Y. Zhang, *Org. Prep. Proced. Int.* **2001**, *33*, 185; (g) S. Okamoto, J.-Q. He, C. Ohno, Y. Oh-iwa, Y. Kawaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 387; (h) A. Kumar, A. G. Samuelson, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 951; (i) M. Soueidan, F. Hélon, J.-L. Namy, J. Szymoniak, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1348.
- [57] (a) C. Lefeber, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Organometallics* **1995**, *14*, 3090; (b) C. Lefeber, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 3486.
- [58] (a) M. D. LoCoco, X. Zhang, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15231; (b) S. A. Blum, V. A. Rivera, R. T. Ruck, F. E. Michael, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 1647.
- [59] M. G. Thorn, J. E. Hill, S. A. Waratuke, E. S. Johnson, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8630.
- [60] (a) D. Zhao, W. Gao, Y. Mu, L. Ye, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4394; (b) D. Zhao, B. Gao, W. Gao, X. Luo, D. Tang, Y. Mu, L. Ye, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 30.
- [61] B. Gao, Q. Duan, Y. Li, D. Li, L. Zhang, Y. Cui, N. Hu, X. Pang, *RSC Advances* **2015**, *5*, 13437.
- [62] A. Kumar, A. G. Samuelson, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1830.
- [63] (a) M. A. Ibrahim, *Heterocycles* **2011**, *83*, 2689; (b) P. Aastha, K. Navneet, A. Anshu, S. Pratima, K. Dharma, *Res. J. Chem. Sci.* **2013**, *3*, 90.
- [64] (a) G. Kaupp, U. Pogodda, J. Schmeyers, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2249; (b) S. K. De, R. A. Gibbs, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1811; (c) R. Kumar, P. Chaudhary, S. Nimesh, A. K. Verma, R. Chandra, *Green Chemistry* **2006**, *8*, 519; (d) P. Hazarika, P. Gogoi, D. Konwar, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3447; (e) Suresh, A. Saini, J. S. Sandhu, *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 3193.
- [65] (a) J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, S. Praveenkumar, K. Nagaiah, *Synthesis* **2005**, *2005*, 480; (b) Z. H. Zhang, S. T. Yang, J. Lin, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 1645; (c) A. K. Bhattacharya, S. S. Dange, I. K. Polanki, H. R. Chand, *Indian J. Chem.* **2014**, *53b*, 1561.
- [66] (a) G. Sabitha, G. S. K. K. Reddy, K. B. Reddy, N. M. Reddy, J. S. Yadav, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 921; (b) R. Varala, R. Enugala, S. Nuvula, S. R. Adapa, *Synlett* **2006**, *2006*, 1009.
- [67] S. R. Kumar, Y. Venkateshwarulu, P. Leelavathi, *Asian J. Chem.* **2011**, *23*, 1611.
- [68] (a) B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4447; (b) R. R. Nagawade, D. B. Shinde, *Mendeleev Commun.* **2006**, *16*, 113.
- [69] N. V. Kirij, L. A. Babadzhanova, V. N. Movchun, Y. L. Yagupolskii, W. Tyrre, D. Naumann, H. T. M. Fischer, H. Scherer, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 14.

- [70] (a) D. A. House, N. F. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3248; (b) H. P. Jensen, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 780; (c) N. F. Curtis, H. K. J. Powell, H. Puschmann, C. E. F. Rickard, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Act.* **2003**, *355*, 25; (d) Y. Albo, E. Maimon, I. Zilbermann, M. Saphier, H. Cohen, D. Meyerstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4335; (e) J. Vicente, M. T. Chicote, I. Vicente-Hernández, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8939; (f) J. Ruiz, V. Rodríguez, N. Cutillas, G. López, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10025; (g) J. Vicente, M. T. Chicote, I. Vicente-Hernández, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9592.
- [71] J. Vicente, M.-T. Chicote, R. Guerrero, I. Vicente-Hernández, M. M. Alvarez-Falcón, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 181.
- [72] Y. Obora, T. Ohta, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3745.
- [73] (a) R. P. Planalp, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1983**, *2*, 16; (b) M. A. Putzer, J. Magull, H. Goesmann, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1401; (c) M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 1087; (d) V. Volkis, E. Nelkenbaum, A. Lisovskii, G. Hasson, R. Semiat, M. Kapon, M. Botoshansky, Y. Eishen, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2179; (e) S. D. Cosham, A. L. Johnson, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 772–773, 27.
- [74] (a) R. P. Planalp, R. A. Andersen, *Organometallics* **1983**, *2*, 1675; (b) X. Yu, S. Bi, I. A. Guzei, Z. Lin, Z.-L. Xue, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7111; (c) D. C. Bradley, H. Chudzynska, J. D. J. Backer-Dirks, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1423; (d) C. Morton, I. J. Munslow, C. J. Sanders, N. W. Alcock, P. Scott, *Organometallics* **1999**, *18*, 4608.
- [75] I. Töben, Bachelorarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2015**.
- [76] (a) A. Nakamura, K. Mashima, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 224; (b) K. Mashima, Y. Matsuo, S. Nakahara, K. Tani, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593–594, 69; (c) Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1291.
- [77] (a) D. Leibfritz, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 255; (b) M. F. Semmelhack, C. H. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 237; (c) T. N. Danks, S. E. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1425; (d) T. N. Danks, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 761; (e) S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 20; (f) O. C. P. Beers, M. M. Bouman, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3015; (g) A. De Cian, R. Weiss, *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 3264; (h) S. Zhang, Q. Xu, J. Sun, J. Chen, *Organometallics* **2001**, *20*, 2387; (i) H.-J. Knölker, G. Baum, N. Foitzik, H. Goesmann, P. Gonser, P. G. Jones, H. Röttele, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 993; (j) W. Imhof, A. Göbel, D. Braga, P. De Leonardis, E. Tedesco, *Organometallics* **1999**, *18*, 736; (k) D. Berger, M. Erdmann, J. Notni, W. Imhof, *CrystEngComm* **2000**, *2*, 24; (l) L. A. P. Kanemaguire, S. G. Pyne, A. F. H. Siu, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 673; (m) H.-J. Knölker, H. Goesmann, P. Gonser, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6543; (n) D. Berger, M. Dubs, A. Göbel, W. Imhof, M. Kötteritzsch, M. Rost, B. Schönecker, *Tetrahedron: Asymm.* **1999**, *10*, 2983.

- [78] (a) J. M. Davis, R. J. Whitby, A. Jaxa-Chamiec, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1743; (b) S. A. Cohen, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, *4*, 1006; (c) J. Scholz, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 803; (d) W. E. Crowe, A. T. Vu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5508; (e) J. Scholz, S. Kahlert, H. Görls, *Organometallics* **1998**, *17*, 2876; (f) S. Kahlert, H. Görls, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1958; (g) J. Scholz, S. Kahlert, H. Görls, *Organometallics* **2004**, *23*, 1594; (h) H. Hamaki, N. Takeda, N. Tokitoh, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1795; (i) J. Zhang, J. A. Krause, K.-W. Huang, H. Guan, *Organometallics* **2009**, *28*, 2938; (j) J. Scholz, H. Görls, *Organometallics* **2004**, *23*, 320.
- [79] (a) D. Thomas, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1998**, *17*, 2096; (b) P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiss, *Organometallics* **2004**, *23*, 4792; (c) A. Spannenberg, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiss, *Organometallics* **2004**, *23*, 3819; (d) F. Reiß, K. Altenburger, L. Becker, K. Schubert, H. Jiao, A. Spannenberg, D. Hollmann, P. Arndt, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3361.
- [80] (a) S. Yu, M. Xiong, X. Xie, Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11596; (b) M. Xiong, S. Yu, X. Xie, S. Li, Y. Liu, *Organometallics* **2015**, *34*, 5597.
- [81] (a) F. Loose, M. Schmidtman, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 5171; (b) T. N. Valadez, J. R. Norton, M. C. Neary, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10152.
- [82] (a) L. Zhang, X. Luo, W. Gao, J. Zhang, Y. Mu, *Organometallics* **2013**, *32*, 6277; (b) J. A. Suttill, D. S. McGuinness, M. G. Gardiner, S. J. Evans, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4185.
- [83] (a) J. W. Leeland, C. Finn, B. Escuyer, H. Kawaguchi, G. S. Nichol, A. M. Z. Slawin, J. B. Love, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13815; (b) S. Han, E. Yao, W. Qin, S. Zhang, Y. Ma, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4054; (c) M. Albrecht, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, P. Weis, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6662.
- [84] (a) A. Krasuska, M. Białek, K. Czaja, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1644; (b) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, H. M. Möller, M. C. Baier, S. Mecking, *Organometallics* **2010**, *29*, 4428; (c) E. M. Ferstl, H. Venkatesan, N. B. Ambhaikar, J. P. Snyder, D. C. Liotta, *Synthesis* **2002**, *2002*, 2075.
- [85] F. Basuli, H. Aneetha, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17992.
- [86] J. Bjorgo, D. R. Boyd, C. G. Watson, W. B. Jennings, D. M. Jerina, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1081.
- [87] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [88] (a) Y. Suzuki, H. Tanaka, T. Oshiki, K. Takai, T. Fujita, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 878; (b) J.-C. Leye, M. Gjikaj, A. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4837.
- [89] A. Castineiras, W. Hiller, J. Strahle, A. Sousa, A. Rodriguez, R. Bastida, A. Sanchez-Bermudez, *Acta Cryst. C* **1987**, *43*, 423.
- [90] (a) K. Hensen, A. Lemke, M. Bolte, *Acta Cryst. C* **1999**, *55*, 863; (b) S. Rabe, U. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 201.

- [91] (a) K. Hensen, P. Pickel, A. Lemke, M. Bolte, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 1583; (b) A. Alvanipour, J. L. Atwood, S. G. Bott, P. C. Junk, U. H. Kynast, H. Prinz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1223; (c) L. Chen, F. Albert Cotton, *Inorg. Chim. Act.* **1998**, *267*, 271; (d) R. Hart, W. Levason, B. Patel, G. Reid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2927.
- [92] C. Adler, G. Tomaschun, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2014**, *33*, 7011.
- [93] J. Harada, M. Harakawa, K. Ogawa, *Acta Cryst. B* **2004**, *60*, 578.
- [94] (a) J. Dorfler, Preu, C. Brahms, D. Scheuer, S. Doye, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12149; (b) C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1273; (c) P.-H. Wei, L. Xu, L.-C. Song, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2014**, *33*, 2784; (d) T. Elkin, M. Botoshansky, R. M. Waymouth, M. S. Eisen, *Organometallics* **2014**, *33*, 840; (e) S. Anga, J. Bhattacharjee, A. Harinath, T. K. Panda, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 955; (f) N. V. Kulkarni, T. Elkin, B. Tumaniskii, M. Botoshansky, L. J. W. Shimon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2014**, *33*, 3119; (g) S. A. Ryken, L. L. Schafer, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2576; (h) M. Haehnel, J. B. Priebe, J. C. H. Yim, A. Spannenberg, A. Brückner, L. L. Schafer, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7752; (i) G. Zi, F. Zhang, L. Xiang, Y. Chen, W. Fang, H. Song, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4048; (j) D. C. Leitch, J. D. Beard, R. K. Thomson, V. A. Wright, B. O. Patrick, L. L. Schafer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2691; (k) D. A. Kissounko, J. M. Hoerter, I. A. Guzei, Q. Cui, S. H. Gellman, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1776; (l) A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, *Organometallics* **2007**, *26*, 1729.
- [95] (a) G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37; (b) A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156; (c) L. R. Knöpke, S. Reimann, A. Spannenberg, P. Langer, A. Brückner, U. Bentrup, *Monatsh. Chem.* **2013**, *144*, 421.
- [96] (a) G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 337; (b) G. A. Luinstra, J. Vogelzang, J. H. Teuben, *Organometallics* **1992**, *11*, 2273; (c) L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11396.
- [97] (a) C. Kreuder, R. F. Jordan, H. Zhang, *Organometallics* **1995**, *14*, 2993; (b) R. Beckhaus, M. Wagner, R. Wang, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 277; (c) S. Zhang, W. E. Piers, X. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5499.
- [98] (a) M. Sharma, H. S. Yameen, B. Tumanskii, S.-A. Filimon, M. Tamm, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17234; (b) M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, 459; (c) K. Nomura, J. Yamada, W. Wang, J. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4675.
- [99] (a) T. van Dijk, S. Burck, M. K. Rong, A. J. Rosenthal, M. Nieger, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9068; (b) S. Kanemasa, *Science of Synthesis* **2004**, *19*, 53; (c) A. Hegarty, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 448.
- [100] (a) T. v. Dijk, D. W. Zant, R. Wolf, K. Lammertsma, J. C. Slootweg, *Acta Cryst. E* **2014**, *70*, 331; (b) A. K. Gjoystdal, C. Roemming, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1977**, *B31*, 56; (c) O. V. Bykhovskaya, I. M. Aladzheva, P. V. Petrovskii, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, T. A. Mastryukova, M. I. Kabachnik, *Mendeleev Commun.* **1993**, *3*, 200.

- [101] (a) F. Klages, W. Grill, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 594, 21; (b) D. Hall, P. K. Ummat, K. Wade, *J. Chem. Soc. A Inorg., Phys., Theor.* **1967**, 1612; (c) R. Madroñero, S. Vega, *Synthesis* **1987**, 1987, 628; (d) M. Al-Talib, J. C. Jochims, A. Hamed, Q. Wang, A. E.-H. Ismail, *Synthesis* **1992**, 1992, 697; (e) R. Abu-El-Halawa, W. Wirschun, A. H. Moustafa, J. C. Jochims, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 598; (f) A. H. Moustafa, *Synthesis* **2003**, 2003, 0837.
- [102] (a) T. H. S. Rannabauer, H. Nöth, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 745; (b) J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *New J. Chem.* **2004**, 28, 1195; (c) R. D. Köhn, P. Kampe, G. Kociok-Köhn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 3217; (d) G. Laus, G. Bentivoglio, V. Kahlenberg, K. Wurst, G. Nauer, H. Schottenberger, M. Tanaka, H.-U. Siehl, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1838.
- [103] (a) F. Lacroix, C. E. Plecnik, S. Liu, F.-C. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 69; (b) V. K. Bel'skii, I. V. Sokolova, B. M. Bulychyev, A. I. Sizov, *J. Struct. Chem.* **1987**, 28, 328; (c) R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly, G. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1645.
- [104] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. Van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, 6, 1004.
- [105] S. Künzler, Forschungsbericht, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2014**.
- [106] H. Kageyama, K. Miki, Y. Kai, N. Kasai, Y. Okamoto, H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2411.
- [107] (a) J. G. Miller, E. C. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3698; (b) A. G. Giumanini, G. Verardo, L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor, P. Traldi, *J. Prakt. Chem.* **1985**, 327, 739; (c) G. Distefano, A. G. Giumanini, A. Modelli, G. Poggi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1623.
- [108] (a) G. Verardo, S. Cauci, A. G. Giumanini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1787; (b) F. P. Cortolano, S. D. Pastor, R. Ravichandran, D. H. Steinberg, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5875; (c) A. G. Giumanini, G. Verardo, M. Poiana, *J. Prakt. Chem.* **1988**, 330, 161.
- [109] (a) E. G. Perevalova, I. F. Urazowski, D. A. Lemenovskii, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 319; (b) J. J. Salzmann, P. Mosimann, *Helv. Chim. Act.* **1967**, 50, 1831; (c) G. J. Olthof, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 367; (d) D. W. Stephan, *Organometallics* **1992**, 11, 996.
- [110] (a) J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1994**, 13, 4140; (b) W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier, K. Mashima, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 291; (c) A. A. H. van der Zeijden, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 518, 147; (d) M. S. Blais, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, 17, 3775; (e) P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 663; (f) P. Foster, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 71; (g) A. A. H. van der Zeijden, C. Mattheis, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, 16, 2651; (h) S. D. R. Christie, K. W. Man, R. J. Whitby, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **1999**, 18, 348; (i) A. Miyazawa, T. Kase, K. Hashimoto, J.-c. Choi, T. Sakakura, J. Ji-zhu, *Macromolecules* **2004**, 37, 8840.
- [111] (a) R. R. Burtner, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2578; (b) W. S. Rees, K. A. Dippel, *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 527.
- [112] M. Fischer, Forschungsbericht, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2014**.

- [113] (a) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 533, 237; (b) P. Jutzi, J. Kleimeier, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 287; (c) M. Enders, K. Köhler, W. Frosch, H. Pritzkow, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 538, 163.
- [114] M. D. Walter, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics* **2008**, 27, 2959.
- [115] M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2005**, 24, 5084.
- [116] (a) N. Eedugurala, M. Hovey, H.-A. Ho, B. Jana, N. L. Lampland, A. Ellern, A. D. Sadow, *Organometallics* **2015**, 34, 5566; (b) G. Schmid, U. Thewalt, P. Sedmera, V. Hanus, K. Mach, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, 63, 636.
- [117] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage ed., **2007**, Walter de Gruyter Berlin, New York.
- [118] (a) W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 381; (b) J. Mason, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 205; (c) E. Breitmaier, *Pharm. Unserer Zeit* **1983**, 12, 161; (d) R. Marek, A. Lycka, *Current Organic Chemistry* **2002**, 6, 35
- [119] D. S. Tromp, H.-W. Frühauf, C. J. Elsevier, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2005**, 70, 1604.
- [120] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1992**, 11, 1775.
- [121] Y. Gao, K. Harada, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5913.
- [122] (a) T. Zuschneid, H. Fischer, T. Handel, K. Albert, G. Häfelfinger, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 1153; (b) Y. Matano, H. Imahori, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5505; (c) J. T. Gupton, N. Telang, E. J. Banner, E. J. Kluball, K. E. Hall, K. L. Finzel, X. Jia, S. R. Bates, R. S. Welden, B. C. Giglio, J. E. Eaton, P. J. Barelli, L. T. Firich, J. A. Stafford, M. B. Coppock, E. F. Worrall, R. P. F. Kanters, K. Keertikar, R. Osterman, *Tetrahedron* **2010**, 66, 9113; (d) G. K. Windler, M.-X. Zhang, R. Zitterbart, P. F. Pagoria, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6588.
- [123] (a) J. M. A. Al-Rawi, A.-H. Khuthier, *Org. Magn. Res.* **1981**, 15, 285; (b) H. Poleschner, M. Heydenreich, *Magn. Res. Chem.* **1995**, 33, 917; (c) A. Gryffkeller, A. Ejchart, K. Jackowski, *J. Magn. Res. A* **1994**, 111, 186.
- [124] (a) J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1042; (b) L. Zhang, A. Waheed, R. Jones, V. Lynch, *J. Chem. Crystallogr.* **2005**, 35, 673; (c) T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organometallics* **2010**, 29, 1806.
- [125] (a) R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 179; (b) F. van Bolhuis, E. J. M. de Boer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, 299.
- [126] C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 127.
- [127] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [128] M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, 26, 554.
- [129] M.-M. Sit, H.-S. Chan, Z. Xie, *Dalton Trans.* **2008**, 1454.

- [130] (a) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich In *Advances in Organometallic Chemistry*; Academic Press: 2004; Vol. Volume 51, p 109; (b) G. Erker, C. Krüger, G. Müller In *Advances in Organometallic Chemistry*; Stone, F. G. A., Robert, W., Eds.; Academic Press: 1985; Vol. Volume 24, p 1; (c) G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3311; (d) H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120.
- [131] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- [132] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
- [133] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [134] G. M. Sheldrick; Universität Göttingen: Deutschland, 2008.
- [135] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [136] (a) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639; (b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [137] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Molecular Physics* **1993**, *80*, 1431.
- [138] P. Nongkunsarn, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3805.
- [139] K. Kutlescha, T. Irrgang, R. Kempe, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3126.
- [140] R. Ferraccioli, D. Carenzi, *Synthesis* **2003**, *2003*, 1383.
- [141] L.-J. L. Wang, Jie; Wang, Le-Yong, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 3306.
- [142] S. Lou, P. N. Moquist, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15398.
- [143] Z. Zheng, H. Alper, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 829.
- [144] J. Jeffery, E. J. Probitts, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2423.
- [145] S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2002**, *21*, 934.
- [146] E. Hemmer, C. Cavelius, V. Huch, S. Mathur, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6267.
- [147] L. E. Manzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: 2007, p 135.
- [148] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877.
- [149] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119.
- [150] J. M. Birmingham, *Adv. Organomet. Chem.* **1965**, *2*, 365.
- [151] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5087.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* festgelegt sind, befolgt habe. Aus der Dissertation sind die auf den folgenden zwei Seiten genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Datum, Unterschrift

Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Publikationen

„Aromatic Imines in the Titanocene Coordination Sphere – Titanaaziridine vs 1-Aza-2-titanacyclopent-4-ene Structures”, F. Loose, I. Plettenberg, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, A. Schäfer, T. Müller, R. Beckhaus, *Organometallics* **2014**, 33, 6785-6795.

„Imines in the Titanium Coordination Sphere: Highly Reactive Titanaaziridines and Larger Titanacycles Formed by Subsequent C–C Coupling Reactions”, F. Loose, M. Schmidtman, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 5171-5187.

Vorträge

„Titan-Iminkomplexe – Ein koordinationschemisches Chamäleon“, Tag der Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2014.

„Titan-Iminkomplexe – Ein koordinationschemisches Feuerwerk“, 18. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Goslar, 2015.

Poster

„Synthesis and Reactivity of Titanaaziridines“, 15. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Walsrode, 2012.

„Synthesis and Reactivity of Titanaaziridines“, Niedersächsisches Katalyse Symposium (NiKaS), Georg-August-Universität Göttingen, 2012.

„Reduktive Komplexierung zum Aufbau von Azatitanacyclen“, 16. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Bremen, 2013.

„Classical and non-classical coordination modes of imines at low valent titanium centers“, 17. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Leibnitz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, 2014.

„Titanium imine complexes – from η^1 to η^4 coordination modes“, 17. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Wöhler-Vereinigung, Saarbrücken, 2014.

„Versatile bonding modes of imines to titanium – From η^1 to η^4 complexes“, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Dresden, 2015.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Florian Heinz Werner Loose
Geburtsdatum, Ort 23.5.1987, Berlin-Neukölln
Familienstand ledig
Staatsangehörigkeit deutsch

Bisherige Tätigkeiten

seit 01.07.2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Studium

seit Juli 2012 Doktorarbeit an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Anleitung: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Juni 2012 Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus zu dem Thema: „Untersuchungen zur Reaktivität von Titanaaziridinen“
2009-2012 Masterstudium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschlussnote: 1.32
August 2009 Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Müller zu dem Thema: „Studien zur Bestimmung der Reaktivität *N*-heterocyclischer Silylene gegenüber Gruppe 14 Halogeniden in der Oxidationsstufe IV und II“
2006-2009 Bachelorstudium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschlussnote: 1.62

Schulausbildung

2006 Abitur, Durchschnittsnote: 1.8
1998-2006 Max-Steenbeck-Gymnasium Cottbus
1995-1998 11. Grundschule in Cottbus
1993-1995 Grundschule in Groß Glienicke