Element-H Bindungsaktivierungen P-basierter Substrate an (Pentafulven)metallkomplexen der Gruppe 4

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

Tim Oswald
geboren am 22.08.1989 in Ankum

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von Oktober 2014 bis Mai 2018 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal

Tag der Disputation: 06.09.2018

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus für die Stellung des interessanten Themas, die stete Diskussionsbereitschaft, sowie die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Marc Schmidtmann danke ich für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen sowie der Einweisung in die dahinter stehenden Techniken.

Den Mitarbeitern der Zentralen Analytik danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren inklusiver aller Sonderwünsche, der massenspektroskopischen Untersuchungen sowie der Elementaranalysen.

Frau Marion Friedemann gilt mein Dank für das Bereitstellen wichtiger Ausgangsverbindungen und die unermüdliche Hilfsbereitschaft.

Allen aktuellen sowie ehemaligen Mitgliedern des AK Beckhaus danke ich für die freundliche und herzliche Arbeitsatmosphäre sowie die stete Hilfsbereitschaft in Tat und Wort. Ein besonderer Dank geht dabei an Manfred Manßen, Malte Fischer und Dr. Christian Adler für die vielen (teils) sachlichen Diskussionen, zahlreiche Ratschläge und unzählige Bierabende. Ein großer Dank geht ebenfalls an Pia Sander geb. Fangmann, sowohl Labor- als auch Büropartnerin, für die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Weiterhin möchte ich Nils Frerichs danken, dass er zusammen mit mir den klassischen Spritwoch zu neuem Leben erweckt und in mir die Begeisterung für den gepflegten Kufensport geweckt hat.

Ebenfalls geht ein großer Dank an alle Arbeitskreise der Anorganischen und Organischen Chemie, für die vielen nicht-chemischen Diskussionen, Doktorandenfrühstücke, Feiern und Kohltouren.

Ebenso möchte ich mich bei allen Studenten bedanken, die immer wieder einen Teil zu meiner Arbeit beigetragen und interessante Ergebnisse zu Tage gefördert haben. Allen voran meinen Forschungspraktikanten Tim Hollmann, Stefan Peters, Lena Würth, Lisa

Vincent-Heldt und Jana Hatzfeld sowie meinen Bachelorstudenten Niclas Struckmann und Gerrit Brand.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht, die mir das Studium und die anschließende Promotion ermöglicht und erleichtert hat. Meinen Freunden und Kommilitonen danke ich für die unvergessliche Zeit, die wir zusammen in Oldenburg erlebt haben.

Abkürzungen und Symbole

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
Å	Angström
Ad	Adamantyliden
AdH	2-Adamantyl
Bn	Benzyl
n-BuLi	*n*-Butyllithium
C_{exo}	Exocyclisches Kohlenstoffatom bei Pentafulvenen
CH_{exo}	Protoniertes exocyclisches Kohlenstoffatom
CH_{Ylid}	Methingruppe eines Ylids
C_{ipso}	Kohlenstoffatom in *ipso*-Position innerhalb eines Ringsystems
Cp	Cyclopentadienyl
Cp^R	entsprechend substituierter Cyclopentadienylligand
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp^*Fv^RMCl	entsprechend substituierter (η^5-Pentamethylcyclopentadienyl)-(η^5:η^1-pentafulven)titanchloridkomplex
Cy	Cyclohexyl
DIPP	2,6-Diisopropylphenyl
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
Et	Ethyl
Et_2O	Diethylether
Fc	Ferrocenyl
Fv	Fulven
Fv^R	entsprechend substituierter Fulvenligand
$Fv^R{}_2Ti$	entsprechend substituierter Bis(η^5:η^1-pentafulven)titankomplex
h	Stunde
i	*ipso*-Position
^{i}Pr	*iso*-Propyl
IR	Infrarot-Spektroskopie
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption Ionisation
m	*meta*-Position
m/z	Massen zu Ladungsverhältnis (Massenspektrometrie)
Me	Methyl
MeLi	Methyllithium

min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
o	*ortho*-Position
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
p	*para*-Position
Ph	Phenyl
*p*Tol	*para*-Tolyl
Py	Pyridinyl
RT	Raumtemperatur
^{t}Bu	*tert*-Butyl
Ter	2,6-Bis(2,4,6-trimethyl)benzyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	*N*,*N*,*N*‘,*N*‘-Tetramethylethan-1,2-diamin
TMS	Trimethylsilyl
xs.	Überschuss
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
η	hapto

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Reaktionsverhalten von (Pentafulven)metallkomplexen der Gruppe 4 hinsichtlich ihrer Eigenschaft zur Bindungsaktivierung verschiedener Substrate untersucht und sinnvoll erweitert werden. In Ergänzung zu der bereits bekannten Reaktivität gegenüber H-aciden Verbindungen wie z.B. Aminen, Alkoholen oder Thiolen wurde dieses Gebiet um die Substratklasse der Phosphane sowie der Selenole ergänzt. Durch P–H bzw. Se–H Bindungsaktivierungen konnten eine Vielzahl verschiedener Reaktionsprodukte isoliert und strukturell charakterisiert werden, insbesondere durch ^{31}P- und ^{77}Se-NMR Experimente sowie Einkristallstrukturanalysen.

Weiterhin wurde die Umsetzung mit verschieden substituierten Phosphor- und Schwefelyliden untersucht, hierbei zeigen vor allem die Mono(pentafulven)titankomplexe eine außergewöhnliche Reaktivität. NMR spektroskopische Untersuchungen belegen ein reversibles, thermisch beeinflussbares Gleichgewicht zwischen dem erwarteten Additionsprodukt sowie einem Tuck-In Komplex, welcher durch Ylid-vermittelte C–H Aktivierung des Cp*-Liganden resultiert. Diese Reaktion konnte weiterhin katalytisch induziert werden und die resultierende Verbindung hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität umfassend untersucht werden. Durch Verwendung eines Ally-substituierten P-Ylids wird zudem die Bildung eines ungewöhnlichen Hexapentaens in der Koordinationssphäre des Metallzentrums beobachtet, dessen Struktur und Bildung durch röntgenografische und quantenmechanische Untersuchungen beschrieben werden kann.

Zusätzlich wurde die Reaktivität der (Pentafulven)metallkomplexe gegenüber verschiedenen sekundären Phosphinoxiden, -sulfiden und -seleniden (SPO, S-SPO, Se-SPO) untersucht, die isolierten Reaktionsprodukte konnten hierbei umfassend charakterisiert werden. Da solche Verbindungen mit Gruppe 4 Übergangsmetallen in der Literatur kaum beschrieben sind, stellen diese eine der ersten strukturell charakterisierten Vertreter dieser Substanzklasse dar. Im Falle der Se-SPO wird zudem eine zusätzliche Insertionsreaktion von elementarem Selen, generiert aus dem eingesetzten Se-SPO, in eine bestehende Ti–C Bindung beobachtet. Die Reaktionsprodukte können dabei vor allem durch den Einsatz von ^{77}Se-NMR Experimenten sowie mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Die Insertion von elementaren Chalkogenen (S, Se, Te) in eine vorhandene Ti–C Bindung konnte zudem weiter ausgeführt werden, die entsprechenden Reaktionsprodukte wurden allesamt vollständig strukturell charakterisiert. Durch ^{77}Se- und ^{125}Te-NMR Experimente konnte zusätzlich ein Einblick in die NMR spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen erhalten werden.

Summary

Within the scope of this work, the reactivity of pentafulvene complexes of group 4 metals with focus on the bond activation of various substrates has been investigated and extended. In addition to the already known reactivity towards H-acidic compounds such as e.g. amines, alcohols or thiols, the substrate classes of phosphines and selenols were added. Exploiting P–H or Se–H bond activation, a variety of different reaction products can be isolated and structurally characterized, in particular by ^{31}P- and ^{77}Se-NMR experiments as well as single crystal X-ray diffraction experiments.

Furthermore, the reactivity towards differently substituted phosphorus- and sulfurylides has been studied, especially the mono(pentafulvene)titanium complexes show an extraordinary reactivity. NMR spectroscopic studies confirm a reversible, thermally influenced equilibrium between the expected addition product and a tuck-in complex, which results from ylide-mediated C–H activation of the Cp*-ligand. This reaction can also be induced catalytically and the resulting compound was fully investigated in terms of their structure and reactivity. The use of an allyl-substituted P-ylide allows the formation of an unusual hexapentaene in the coordination sphere of the metal center, whose structure and formation can be described by single crystal X-ray diffraction and quantum mechanical calculations.

In addition, the reactivity's of (pentafulvene)metal complexes with various secondary phosphineoxides, -sulfides and -selenides (SPO, S-SPO, Se-SPO) were investigated and the isolated products were characterized in a comprehensive manner. Since such compounds containing group 4 transition metals are scarcely described in the literature, those are representing some of the first structurally characterized examples of this substance class. In the case of Se-SPO, an additional insertion reaction of elemental selenium, generated from the Se-SPO used, is observed into an intact Ti–C bond. The reaction products can be characterized in particular by the use of ^{77}Se NMR experiments as well as by single crystal X-ray diffraction.

The insertion of elemental chalcogens (S, Se, Te) into a Ti–C bond was further investigated, the corresponding reaction products have all been completely characterized. In addition, an insight into the NMR spectroscopic properties of these compounds was obtained by ^{77}Se- and ^{125}Te-NMR experiments.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung 1

2 Grundlagen 5

2.1 Anfänge der Bindungsaktivierung an Übergangsmetallen 5

2.2 Arten von Bindungsaktivierungen und deren Anwendung 7

2.3 (Pentafulven)metallkomplexe der Gruppe 4 14

2.4 Reaktionsverhalten von (Pentafulven)metallkomplexen der Gruppe 4 18

3 Ergebnisse und Diskussion 22

3.1 Bindungsaktivierung primärer und sekundärer Phosphane 22

3.1.1 Reaktivität primärer Phosphane 22

3.1.2 Reaktivität sekundärer Phosphane 40

3.2 Reaktion mit sekundären Li- und K-Phosphiden 44

3.2.1 Reaktivität gegenüber C–N Dreifachbindungssubstraten 49

3.2.2 Reaktivität gegenüber C–O Doppelbindungssubstraten 59

3.3 Bindungsaktivierung an P-Yliden 68

3.3.1 Reaktion von Bis(pentafulven)titankomplexen mit P-Yliden 68

3.3.2 Reaktion von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit P-Yliden 72

3.3.3 Reaktion von Mono(pentafulven)titankomplexen mit P-Yliden 77

3.3.4 Synthese von Ti15a als katalytische Reaktion 82

3.3.5 Reaktivität von Ti15a gegenüber Carbonylverbindungen 89

3.3.6 Reaktivität von Ti15a gegenüber Nitrilen 92

3.3.7 Reaktivität von Ti15a gegenüber H-aciden Substraten 102

3.3.8 Reaktion mit einem allylsubstituierten P-Ylid 105

3.3.9 Reaktion mit einem N-substituierten P-Ylid 113

3.4 Bindungsaktivierung an S-Yliden 118

3.5 Bindungsaktivierung an sekundären Phosphinoxiden (SPO) 123

3.5.1 Reaktivität von Bis(pentafulven)titankomplexen gegenüber SPO 123

3.5.2 Reaktivität von Mono(pentafulven)metallkomplexen gegenüber SPO 137

3.5.3 Bindungsaktivierung an S-substituierten SPO (S-SPO) 139

3.5.4 Bindungsaktivierung an Se-substituierten SPO (Se-SPO) 141

3.6 Reaktion mit elementaren Chalkogenen 147

3.6.1 Reaktion mit elementarem Schwefel 148

3.6.2 Reaktion mit elementarem Selen und Tellur 152

3.7 Bindungsaktivierung von Selenolen 157

3.7.1 Reaktion von Bis(pentafulven)titankomplexen mit Selenolen 157

3.7.2 Reaktion von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit Selenolen 163

4 Zusammenfassung 168

5 Experimenteller Teil 173

5.1 Präparativer Teil 175

5.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen 175

5.1.2 Einzelbeschreibung der Versuche 179

6 Kristallographischer Anhang 292

7 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen 316

8 Literatur 327

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Aktivierung inerter Bindungen ist eine der größten Herausforderungen in der Chemie. Das Gebiet der Bindungsaktivierung und -funktionalisierung von (wenig reaktiven) C–H Bindungen unter Zuhilfenahme von Übergangsmetallen (ÜM) stellt ein extrem großes und wichtiges Forschungsgebiet der modernen Chemie dar.[1-4]

Gezielte Bindungsaktivierungen dienen hierbei vor allem als nützliches Tool zum Aufbau komplexer Strukturen in wenigen Syntheseschritten.[5,6] Ein Beispiel hierfür ist die Totalsynthese von (-)-Tetrodotoxin (**Abbildung 1-1**), welches als Bestandteil des Giftes des Kugelfisches auftritt. 2003 wurde von ISOBE die erste asymmetrische Totalsynthese der Verbindung vorgestellt, welche 67 Stufen beinhaltet.[7] Bereits kurze Zeit später wurde eine weitere Totalsynthese von DU BOIS vorgestellt, welche durch eine Rh-katalysierte Bindungsfunktionalisierung die Anzahl der benötigten Syntheseschritte auf 32 Stufen deutlich reduziert.[8]

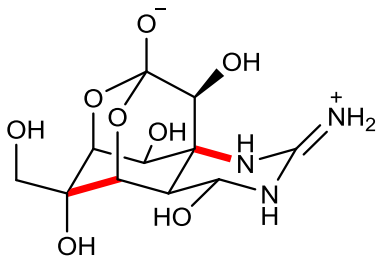


Abbildung 1-1. (-)-Tetrodotoxin, die entscheidenden Übergangsmetall-katalysierten Bindungsknüpfungen nach DU BOIS sind in rot gekennzeichnet.

Die Anfänge der Aktivierung chemischer Bindungen liegen weit zurück. Sogenannte methanothrope Bakterien sind bereits seit Millionen von Jahren in der Lage, gezielt inerte C–H Bindungen in Kohlenwasserstoffen wie z.B. Methan zu aktivieren.[9,10] Auch in größeren Organismen kann eine Bindungsaktivierung von nicht-aktivierten C–H Bindungen beobachtet werden. Dies dient vor allem zur Verstoffwechselung unlöslicher Substrate durch Oxidation, damit diese aus dem Organismus ausgeschieden werden können. Ermöglich wird dies durch die Cytochrome P450, Hämproteine mit enzymatischer Aktivität, deren aktives Zentrum ein Fe(III)-Kation darstellt (**Abbildung 1-2**).[11,12]

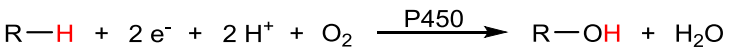


Abbildung 1-2. C–H Bindungsaktivierung eines Substrates durch die Cytochrome P450.

Anders als in der Natur wurden in der präparativen Chemie die frühesten Arbeiten auf diesem Gebiet erst Ende des 19. Jahrhunderts vorgestellt. DIMROTH stellte in diesen die C–H Aktivierung von Benzol durch die Reaktion mit Quecksilberacetat ($Hg(OAc)_2$) vor, wodurch es zur Bildung von Phenylquecksilberacetat unter Abspaltung von Essigsäure (HOAc) kommt (**Abbildung 1-3**).[13,14]

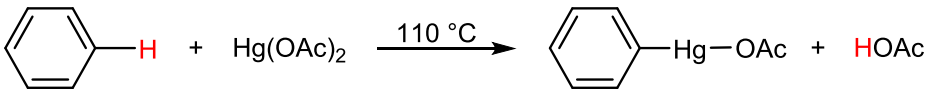


Abbildung 1-3. Von DIMROTH vorgestellte Reaktion von Benzol mit Quecksilberacetat.

Neben der gezielten Bindungsaktivierung sind vor allem Bindungsknüpfungen von großem Interesse in der organischen Chemie.[15,16] So erhielten HECK, NEGISHI und SUZUKI 2010 den Nobelpreis für Chemie für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion.[17] Mithilfe solcher metallorganisch katalysierten C–C Bindungsknüpfungen können z.B. Wirkstoff-Bibliotheken aufgebaut werden, um neue potentielle Arzneimittel zu entwickeln. Der Katalysecyclus beinhaltet hierbei eine oxidative Addition, eine Transmetallierung sowie eine anschließende reduktive Eliminierung (**Abbildung 1-4**).[18]

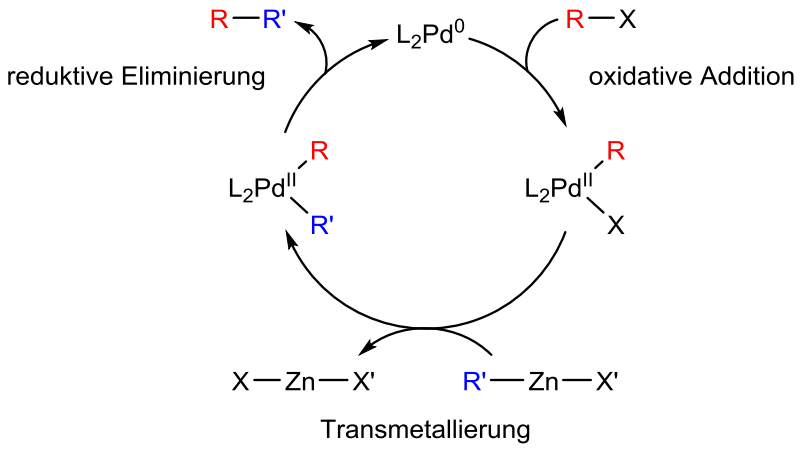


Abbildung 1-4. Schematische Darstellung des Katalysecyclus am Beispiel der NEGISHI-Kupplungsreaktion.

Anfang der 80er Jahre beschrieb BERCAW die Thermolyse von Dekamethyltitanocendimethyl ($Cp^*_2TiMe_2$), welche zu einer intramolekularen C–H Aktivierung unter Eliminierung von Methan führte. Der daraus resultierende Carbenkomplex erfährt anschließend einen H-Shift, wodurch der entsprechende Pentafulvenligand generiert wird (**Abbildung 1-5**).[19]

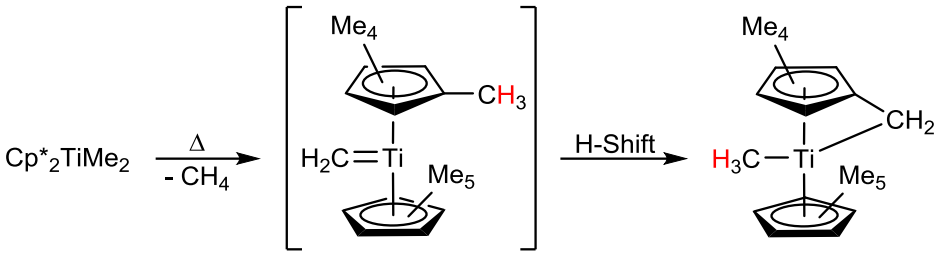


Abbildung 1-5. Thermolyse von $Cp^*_2TiMe_2$ zur Generierung eines (Pentafulven)titankomplexes nach BERCAW.

Aufbauend hierauf wurde eine breite Folgechemie solcher „Tuck-In“ Komplexe vorgestellt. Neben der C–H Aktivierung von Arenen[20] wurde die Umsetzung mit verschiedenen H-aciden Substraten[21] sowie Lewis-Säuren[22] vorgestellt (**Abbildung 1-6**).

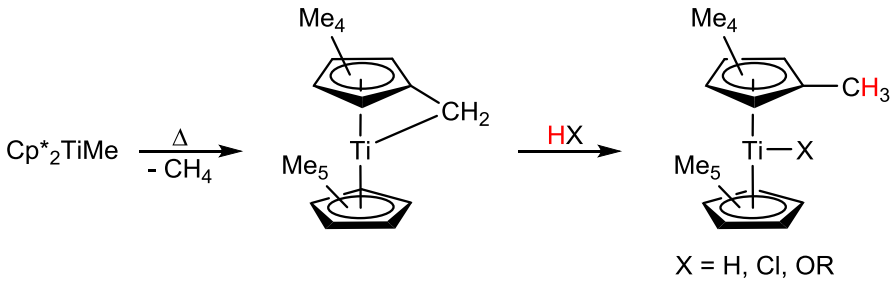


Abbildung 1-6. Von MACH vorgestellte Reaktion eines „Tuck-In“ Komplexes mit H-aciden Substraten sowie molekularem Wasserstoff.

Die Chemie von (Pentafulven)metallkomplexen der Gruppe 4 ist ein zentraler Forschungsschwerpunkt im Arbeitskreis BECKHAUS. Die hohe Reaktivität und Selektivität dieser Verbindungen resultiert hierbei aus der Umpolung der eingesetzten Pentafulvenliganden durch die Koordination an das Metallzentrum. Im Gegensatz zu klassischen Metallocen-Alkylkomplexen weisen diese zudem keinerlei kinetische Hemmungen auf, sodass bereits unter milden Bedingungen eine hohe Reaktivität beobachtet wird. In vorausgegangenen Arbeiten ist ein breites Spektrum an gezielten E–H Bindungsaktivierungsreaktionen von verschiedenen Substraten (E = Halogenid, C, N, O, S) beobachtet und untersucht worden.

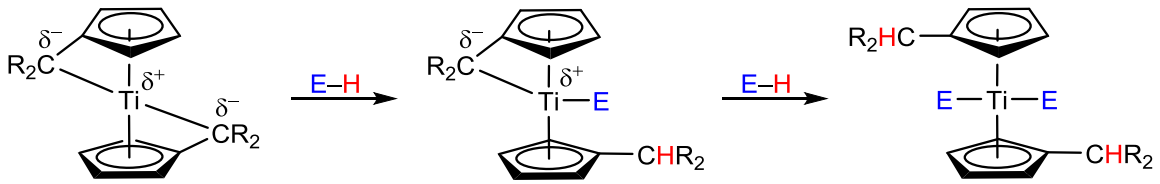


Abbildung 1-7. Schematische Darstellung der E–H Bindungsaktivierung von H-aciden Substraten an Bis(η^5:η^1-pentafulven)titankomplexen.

Ziel dieser Arbeit war die Übertragung dieser Reaktivität auf neue P-basierte Substrate wie z.B. Phosphane, P-Ylide oder sekundäre Phosphinchalkogenide. Ein Augenmerk liegt

hierbei auf der Verwendung von unterschiedlichen, gut zugänglichen NMR aktiven Kernen, um die entsprechenden Verbindungen hinsichtlich ihrer Bindungssituation umfassend zu untersuchen und zu charakterisieren.

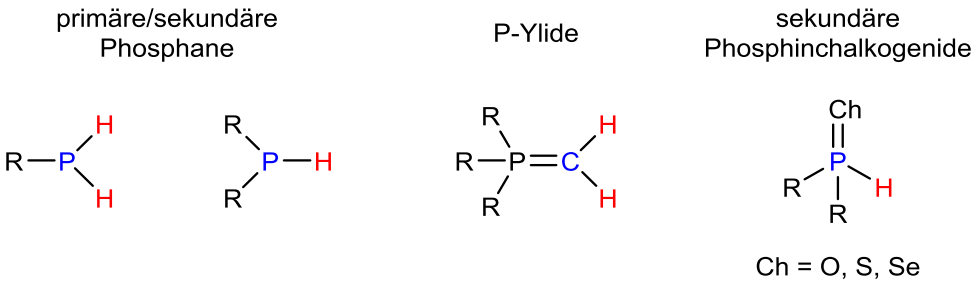


Abbildung 1-8. Beispiele für P-basierte Substrate mit potentiell aktivierbaren Element-H Bindungen.

2 Grundlagen

2.1 Anfänge der Bindungsaktivierung an Übergangsmetallen

Eine der ersten vorgestellten Bindungsaktivierung an späten Übergangsmetallen wurde 1957 vorgestellt. Hierbei fand eine Aktivierung von molekularem Wasserstoff an Metallsalzen (z.B. Cu^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}) in wässrigen Lösungen statt (**Abbildung 2-1**). Da der zugrunde liegende Prozess eine elektrophile Wechselwirkung darstellt, wird von einer elektrophilen Aktivierung des Wasserstoffs gesprochen.[23]

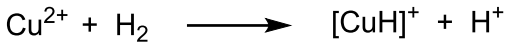


Abbildung 2-1. Elektrophile Aktivierung von molekularem Wasserstoff an einem Kupfer(II)-kation.

Einige Jahre später stellte VASKA eine der ersten Bindungsaktivierungen von molekularem Wasserstoff an einem Übergangsmetallkomplex vor. Hierfür wurde Wasserstoff durch eine Lösung eines Iridium(I)-komplexes geleitet, wobei es zu einer H–H Bindungsspaltung und Erhöhung der formalen Oxidationsstufe des Metallzentrums kommt (**Abbildung 2-2**).[24]

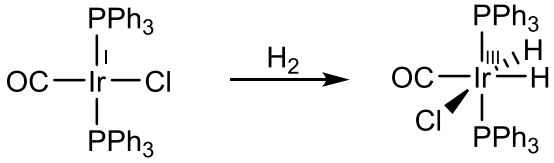


Abbildung 2-2. Oxidative Addition von molekularem Wasserstoff an einen Iridium(I)-komplex.

Ausgehend von diesen Beobachtungen wurden die Untersuchungen auf die C–H Aktivierung von Arenen an Nickel- und Rutheniumkomplexen ausgeweitet.[25] So konnte z.B. durch die Umsetzung von $Ru(dmpe)_2$ mit Napthalen eine Bindungsaktivierung des eingesetzten Substrates durch oxidative Addition an das Metallzentrum beobachtet werden (**Abbildung 2-3**).[26]

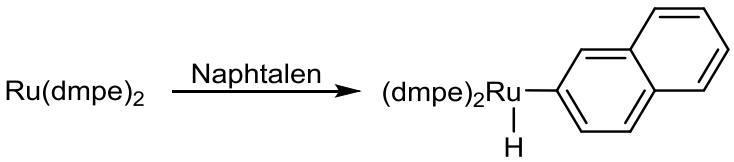


Abbildung 2-3. C–H Bindungsaktivierung von Naphtalen an einem Rutheniumkomplex.

Eine der wichtigsten Entdeckungen in der Organometallchemie ist die von WILKINSON vorgestellte katalytische homogene Hydrierung von Olefinen und Acetylen. Den

Schlüsselschritt stellt hierbei die Ausbildung einer neuen C–H Bindung dar (**Abbildung 2-4**).[27]

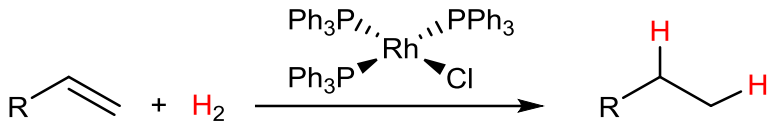


Abbildung 2-4. Schematische Darstellung der Hydrierung von Olefinen mit dem Wilkinson-Katalysator.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen untersuchte SHILOV die C–H Bindungsaktivierung von Alkanen mithilfe von Pt-Katalysatoren. Durch die Verwendung von Pt(II)-Salzen konnte ein H-D Austausch zwischen Methan und D_2O beobachtet werden, was die Annahme einer metall-katalysierten Bindungsaktivierung bestätigt (**Abbildung 2-5**).[28]

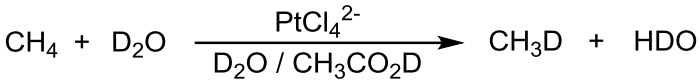


Abbildung 2-5. C–H Bindungsfunktionalisierung von Methan mithilfe eines Deuterierungsexperimentes.

Aufbauend hierauf konnte zudem gezeigt werden, dass mit dem zuvor dargestellten Pt-System auch simple Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methan zu Methanol umgesetzt werden können (**Abbildung 2-6**).[1,4]

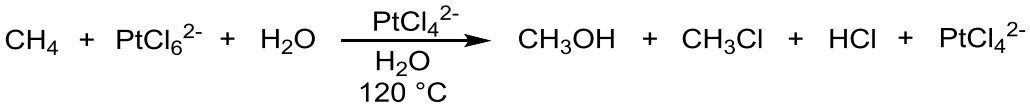


Abbildung 2-6. Darstellung von Methanol aus Methan durch eine Pt-katalysierte C–H Bindungsaktivierung.

Weitere frühe Beispiele für die Bindungsaktivierung an Übergangsmetallkomplexen wurden von GREEN vorgestellt. Hierbei wurde ein Wolframocendihydrid verwendet, welches photoinduziert in der Lage ist, eine C–H Bindung des eingesetzten Substrates zu aktivieren (**Abbildung 2-7**).[29]

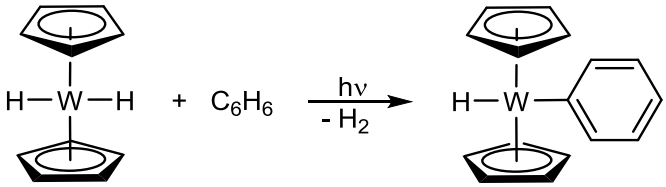


Abbildung 2-7. Photoinduzierte Bindungsaktivierung von Benzol an einem Wolframocendihydridkomplex.

Eine andere Möglichkeit zur gezielten Bindungsaktivierung wurde von SHAW vorgestellt. Die Umsetzung eines zweifach Phosphan-substituierten Benzols mit einer Iridium-

Precursorverbindung resultiert hierbei in einer Cyclometallierungsreaktion, in der es zur Insertion des Metallzentrums in die bestehende C–H Bindung kommt, zusätzlich dienen die Phosphanreste als Donorliganden (**Abbildung 2-8**).[30]

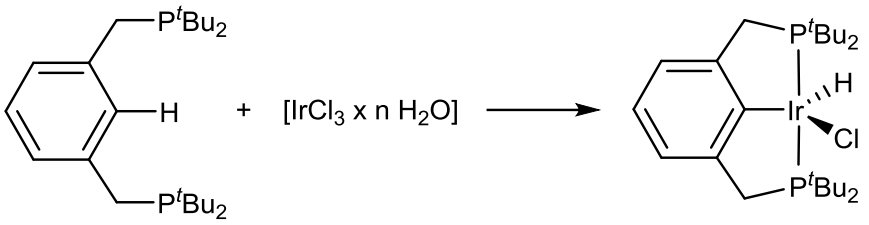


Abbildung 2-8. Von SHAW vorgestellte Cyclometallierungsreaktion.

Während die bisherigen Arbeiten die oxidative Addition von bereits „leicht aktivierten" Substraten wie z.B. Arenen beschrieben, stellte BERGMAN Anfang der 80er Jahre die ersten Beispiele einer oxidativen Addition von gesättigten Kohlenwasserstoffen an einem Iridiumkomplex vor. Mittels Photolysereaktion in Cyclohexan wird die Bildung von molekularem Wasserstoff beobachtet und es kommt zur Aktivierung der C–H Bindung des eingesetzten Cyclohexans (**Abbildung 2-9**).[31]

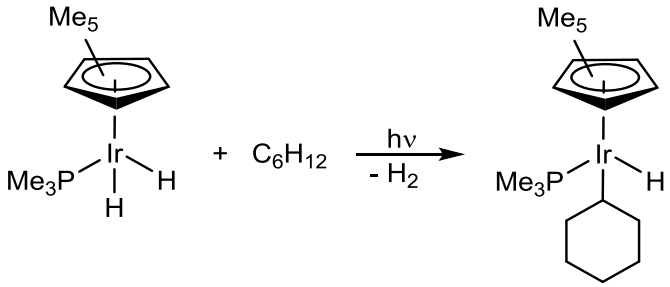


Abbildung 2-9. Oxidative Addition von Cyclohexan an einen Iridiumkomplex.

2.2 Arten von Bindungsaktivierungen und deren Anwendung

Bindungsaktivierungen, ohne Beteiligung von Übergangsmetallen, sind auf unterschiedliche Art und Weise zugänglich. Klassischerweise können vor allem polare E–H Bindungen (N–H, O–H, etc.) eines Substrates durch die Reaktion mit z.B. einer Base durch simple Abstraktion des Protons aktiviert und anschließend funktionalisiert werden (**Abbildung 2-10**).

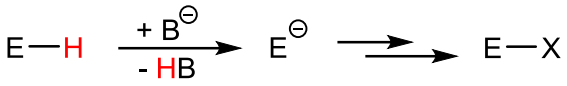


Abbildung 2-10. Schematische Darstellung der Aktivierung einer polaren E–H Bindung mittels einer Base.

Die Aktivierung von starken und wenig bis nicht-polarisierten σ-Bindungen stellt hingegen meist ein Problem dar. Eine elegante Methode zur Aktivierung kleiner Moleküle wurde in Form von frustrierten Lewis-Säure/Base Paaren (FLP) entwickelt. Diese bestehen aus einem Lewis-Säure/Base Paar, in welchem allerdings durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Reste keine Bindung zwischen der Lewis-Säure und der Lewis-Base ausgebildet werden kann. Mithilfe solcher Systeme können eine Vielzahl verschiedener Substrate aktiviert werden, z.B. kann molekularer Wasserstoff bereits unter milden Bedingungen heterolytisch gespalten und somit aktiviert werden (**Abbildung 2-11**).[32,33]

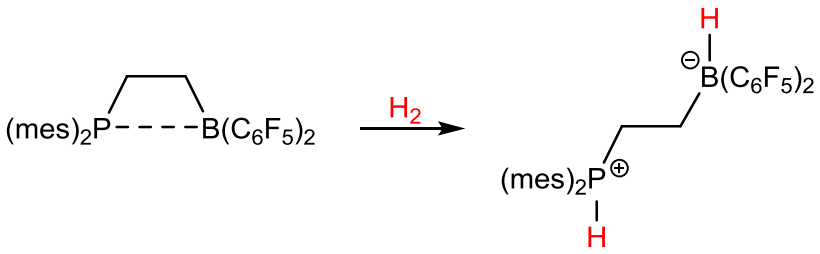


Abbildung 2-11. Aktivierung von H_2 mittels heterolytischer Bindungsspaltung an einem FLP (mes: Mesitylen).

Neben Hauptgruppenelementen können auch Übergangsmetalle für die Generierung von FLP-Systemen eingesetzt werden, hierbei nehmen meist kationische Gruppe 4 Metallocene die Funktion der LS ein. Bedingt durch diesen kationischen Charakter des Komplexes werden zudem schwach koordinierende Anionen wie z.B. Tetrakis(pentafluorphenyl)borat $(C_6F_5)_4B^-$ benötigt. Durch die Wahl des verwendeten Metalls und dessen Oxidationsstufe kann die Natur der M–P Interaktion und somit die Reaktivität beeinflusst werden (**Abbildung 2-12**).[34]

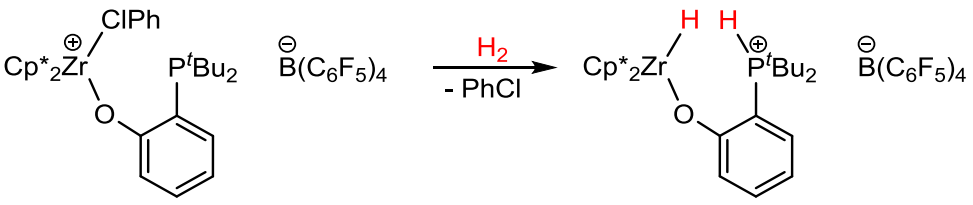


Abbildung 2-12. Bindungsaktivierung von molekularem Wasserstoff an einem Übergangsmetall-FLP.

Eine der größten Herausforderung in der Bindungsaktivierung ist die Selektivität der Reaktion. Für den Fall, dass das angestrebte Reaktionsprodukt weitere Funktionalitäten aufweist, dürfen diese nicht bevorzugt im Vergleich zu der zu aktivierenden C–H Bindung

reagieren. Die Aktivierung durch Organometallkomplexe erweist sich dabei häufig als zielführend, so ist es z.B. möglich, eine C–H Aktivierung an einem Epoxid unter Erhalt der Ringstruktur durchzuführen (**Abbildung 2-13**).[35]

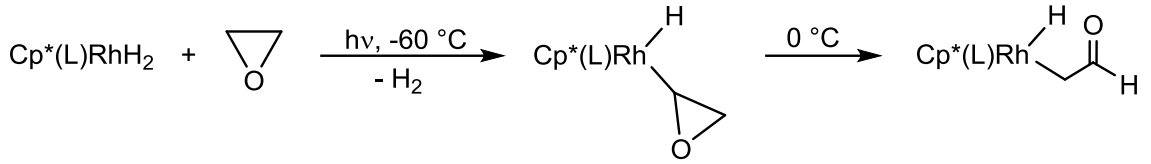
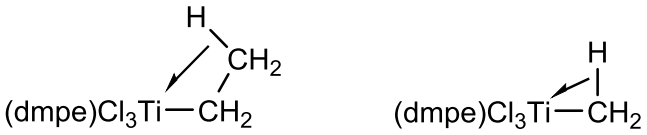


Abbildung 2-13. Selektive C–H Bindungsaktivierung an einem Epoxid unter Erhalt der Ringstruktur (L = PMe_3). Das Ringöffnungsprodukt ist nicht stabil und zerfällt bei RT zu einem komplexen Produktgemisch.

Einer Bindungsaktivierung geht im Allgemeinen meist eine Wechselwirkung des Metallzentrums mit der entsprechenden C–H Bindung voraus. Solche agostischen Wechselwirkungen zeichnen sich dabei durch eine 2-Elektronen/3-Zentren-Bindung zwischen Metallzentrum, Wasserstoff- und Kohlenstoffatom aus.[36] Bedingt durch diese Wechselwirkungen werden strukturelle Verzerrungen der metallorganischen Einheit beobachtet, welche mittels Beugungs- (bevorzugt Neutronenbeugung) oder NMR-Experimenten[36,37] untersucht und charakterisiert werden können. Die ersten Beispiele für solch eine Koordination stellten die von BROOKHART und GREEN vorgestellten Komplexe **1** und **2** dar (**Abbildung 2-14**)[38], die strukturelle Verzerrung des Liganden äußert sich beispielsweise in einem verkleinerten M–C_α–C_β-Winkel (86.3° in **1**) im Vergleich mit unbeeinflussten Alkylliganden (106° - 126°).[39,40]



1 **2**

Abbildung 2-14. Agostische Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und C–H Bindung in **1** und **2**.

Die Bindungsaktivierung an Übergangsmetallkomplexen findet vorrangig durch oxidative Additionen des eingesetzten Substrates an das Metallzentrum statt. Die Komplexe weisen dabei meist elektronenreiche Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen auf. Der Addition geht meist eine σ-Koordination des Metallkomplexes an die entsprechende C–H Bindung voraus, analog den oben beschriebenen agostischen Wechselwirkungen. Im Anschluss hieran findet die Insertion des Metalls in die bestehende C–H Bindung unter Erhöhung der formalen Oxidationsstufe des Metallzentrums statt (**Abbildung 2-15**). Solch eine Bindungsaktivierung stellt häufig den thermodynamisch nicht bevorzugten Prozess dar, da die intermediären σ-Komplexe nur eine schwache Wechselwirkung zwischen

Metallzentrum und C–H Bindung aufweisen und somit die reduktive Eliminierung des Substrates den dominanten Prozess darstellt.[1,2,41-43]

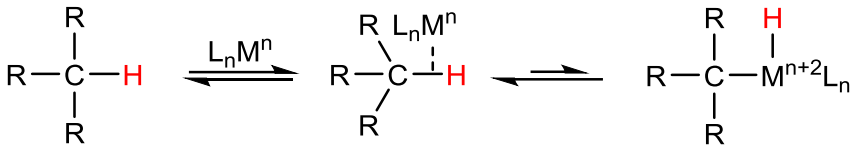


Abbildung 2-15. Bindungsaktivierung durch oxidative Addition eines Substrates an das Metallzentrum.

Obwohl bisher keine stabilen σ-Komplexe isoliert wurden, gibt es dennoch eindeutige Nachweise dafür, dass diese intermediär auftreten. Durch Photolyse von $CpRe(CO)_3$ in der Anwesenheit eines Alkans kommt es zu einer Abspaltung einer der Carbonyliganden. NMR Experimente der nur kurzlebigen Reaktionsprodukte zeigen eine charakteristische Hochfeldverschiebung der entsprechende Signale, welche mit einer C–H–M Interaktion gleichgesetzt werden kann (**Abbildung 2-16**).[44-46]

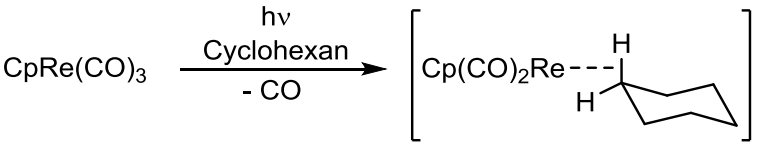


Abbildung 2-16. Durch NMR spektroskopische Untersuchungen beschreibbarer, intermediär auftretender σ-Komplex.

Solch eine *side-on* Koordination der zu aktivierenden Bindung an das Metallzentrum wurde ebenfalls von KUBAS beschrieben. Dieser konnte durch die Reaktion eines Molybdän- bzw. Wolframkomplexes $M(CO)_3(PR_3)_2$ mit molekularem Wasserstoff einen spontanen Farbwechsel der Reaktionslösung von dunkel violett nach gelb beobachten. Durch Beugungsexperimente (Neutronenbeugung) konnte dann gezeigt werden, dass sich ein *side-on* koordinierter H_2-Ligand ausbildet (**Abbildung 2-17**).[47-49]

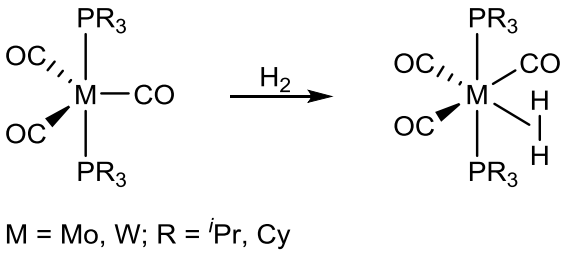


Abbildung 2-17. *Side-on* Koordination eines intakten H_2-Liganden an einen Molybdän- bzw. Wolframkomplex.

Eine weitere Möglichkeit der Bindungsaktivierung ist die σ-Bindungsmetathese. Diese beinhaltet den Transfer eines H-Atoms von dem verwendeten Substrat auf den

vorhandenen Liganden. Dieser Transfer findet in einem konzertierten Mechanismus unter Ausbildung eines 4-Elektronen/4-Zentren-Übergangszustandes statt (**Abbildung 2-18**). Da sich bei diesem Mechanismus die formale Oxidationsstufe nicht ändert, findet diese Reaktion vor allem an elektronenarmen d^0-ÜM-Komplexen statt.[50-52]

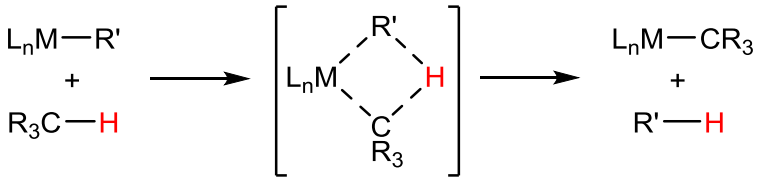


Abbildung 2-18. Aktivierung einer C–H Bindung mittels σ-Bindungsmetathese.

Der σ-Bindungsmetathese ähnlich ist die Variante der elektrophilen Substitution. Die Koordination einer C–H Bindung an das Metallzentrum führt zu einer Schwächung dieser und ermöglicht die Abspaltung eines Protons unter Ausbildung der entsprechenden M–C Bindung (**Abbildung 2-19**). Der benötigte Protonenakzeptor kann dabei eine externe Base, ein geeignetes Solvens oder eine entsprechende basische Funktionalität in der Koordinationssphäre des Metallzentrums sein. Dieser Reaktionsmechanismus wird meist bei „weichen“ Elektrophilen beobachtet, wobei ein niedrig-liegendes, polarisierbares LUMO von Vorteil ist.[43,53]

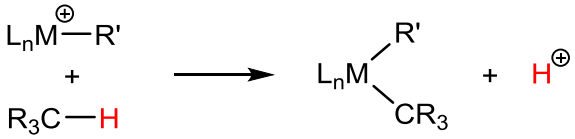


Abbildung 2-19. C–H Bindungsaktivierung durch elektrophile Substitution an einem Metallzentrum.

Auch metalloradikalische Aktivierungen von C–H Bindungen sind möglich. So können Rhodium(II)-Porphyrinkomplexe, welche in einem Monomer-Dimer Gleichgewicht stehen, dazu genutzt werden, C–H Bindungen in Alkanen zu aktivieren. Der dahinter stehende Reaktionsmechanismus beinhaltet die Bildung von freien Alkylradikalen, welche durch die Abstraktion eines H-Atoms von z.B. Methan generiert werden.[54,55]

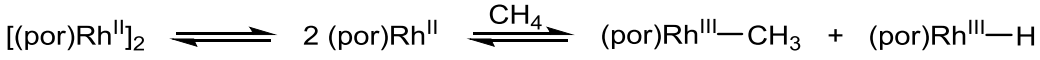


Abbildung 2-20. Metalloradikalische Bindungsaktivierung an einem Rhodium(II)-Porphyrinkomplex (por: Porphyrin).

Neben solchen intermolekularen Prozessen können auch intramolekulare Bindungsaktivierungen an geeigneten Liganden (meist Alkyl) auftreten (**Abbildung 2-21**). So ist es zum einen möglich, H-Atome in α-Stellung zum Metallzentrum mit bereits

vorhandenen Liganden zu eliminieren, um somit den entsprechenden Carbenkomplex zu generieren. Wird ein H-Atom in β-Stellung eliminiert, kommt es hingegen zur Ausbildung eines Metall-Olefinkomplexes.

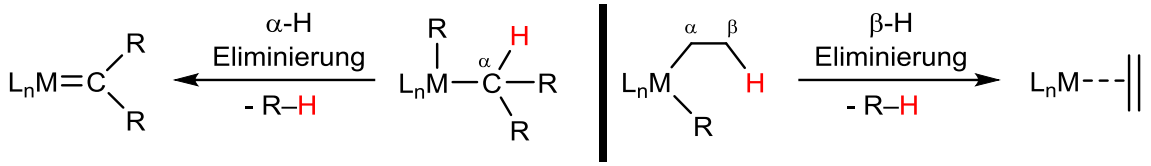


Abbildung 2-21. Intramolekulare C–H Aktivierung in α- bzw. β-Stellung zum Metallzentrum unter Ausbildung eines Carben- bzw. Olefinkomplexes.

Ausgehend von diesen Mechanismen ist eine Vielzahl verschiedener Synthesebausteine zugänglich. Mittels α-H-Eliminierung können polare M–E Doppelbindungen erzeugt werden, welche dann als reaktive Intermediate für z.B. die Umsetzung mit elektrophilen Substraten oder in Cyclo- bzw. 1,2-Additionsreaktionen eingesetzt werden können. Beispielhaft ist die Reaktion eines Tris(amido)cyclohexylzirconiumkomplex dargestellt. Durch α-H-Eliminierung kommt es zur Abspaltung von Cyclohexan (CyH) und der Ausbildung einer Zr–N Doppelbindung. Die anschließende Umsetzung mit Methan führt zu einer 1,2-Addition einer C–H Bindung unter Bildung des entsprechenden Tris(amido)methylzirconiumkomplexes (**Abbildung 2-22**).[56-60]

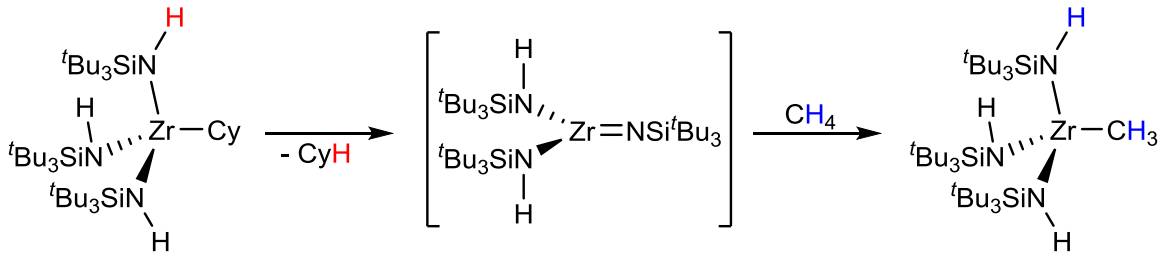


Abbildung 2-22. Beispiel für eine α-N–H Bindungsaktivierung zur Generierung einer reaktiven Zr–N Doppelbindung und anschließender 1,2-Addition von Methan.

Findet eine β-H-Eliminierung statt, so kommt es stattdessen zur Ausbildung von Olefin- oder Arinkomplexen. Dieser Prozess ist ein Schlüsselschritt in den meisten katalytischen Zyklen, in denen Olefine auftreten. Eine von BERCAW vorgestellte Reaktion verdeutlicht dies am Beispiel eines Permethylscandocenalkylkomplexes, welcher zur Polymerisation von Ethylen genutzt wurde.[61] Die Insertion des Olefins in die Sc–C Bindung führt jeweils zum Kettenwachstum, die β-H-Eliminierung führt hingegen zum Kettenabbruch der Reaktion. Da kein weiterer Ligand in dem System vorhanden ist, wird das Hydrid hier auf das Metallzentrum übertragen. Die daraus resultierende reaktive Sc–H Bindung ist nicht stabil und es kann eine erneute Insertion des Olefins bis hin zur Polymerisierung stattfinden

(**Abbildung 2-23**). Die so zugänglichen α-Olefine sind von großem industriellem Interesse und werden hauptsächlich im sog. *Shell Higher Olefine Process* (SHOP) dargestellt.[62-64]

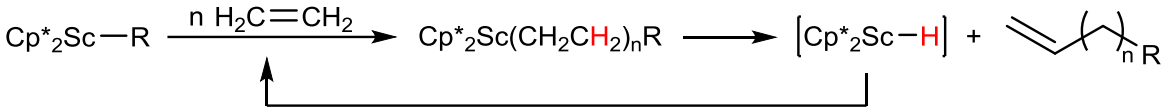


Abbildung 2-23. Von BERCAW vorgestellte Polymerisierungsreaktion von Ethylen mit einem Permethylscandocenkomplex.

Ebenfalls möglich ist die Synthese von Metallaaziridinen durch gezielte β-H-Eliminierung an geeigneten Metallkomplexen. Die Generierung solcher Verbindungen stellt einen Schlüsselschritt in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen dar[65,66], welche zur effizienten Synthese von industriell relevanten Aminen und Iminen genutzt werden kann.[67,68] Eine von BUCHWALD vorgestellte Reaktion von Zirconocenmethylchlorid mit einem sekundären Lithiumamid resultiert in der Eliminierung von Methan und der Ausbildung des gewünschten Zirconaaziridins. Um dieses zu stabilisieren ist jedoch die Gegenwart eines geeigneten Donorliganden erforderlich (**Abbildung 2-24**).[69]

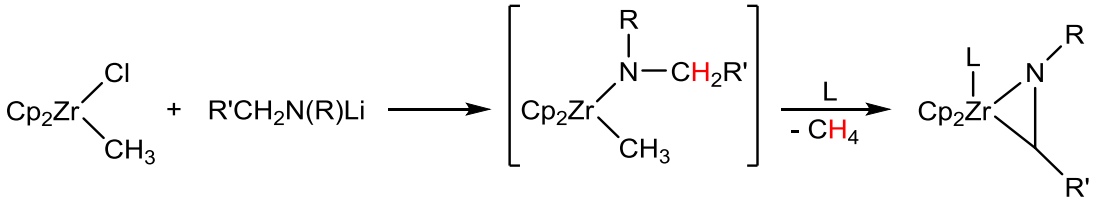


Abbildung 2-24. Von BUCHWALD beschriebene Darstellung eines Zirconaaziridins durch β-H-Eliminierung an einem Amido-Liganden (L = Donor).

Neben den bisher beschriebenen stöchiometrischen Umsetzungen sind auch katalytische Reaktionen bekannt. Eines der ersten Beispiele stellt die Bindungsaktivierung von Alkanen an einem Rh(I)-Olefinkomplex dar. Hierbei wird zusätzlich dimeres Pinakolboran eingesetzt, um in einer katalytischen Reaktion die entsprechenden Alkylborane zu generieren (**Abbildung 2-25**).[70]

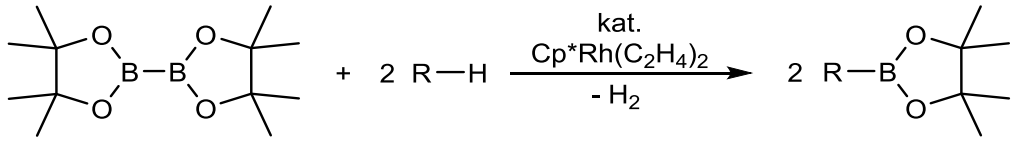


Abbildung 2-25. Katalytische C–H Aktivierung von Alkanen an einem Rh(I)-Olefinkomplex.

2.3 (Pentafulven)metallkomplexe der Gruppe 4

Bereits 1982 beschrieb BERCAW die erste Synthese eines (Pentafulven)titankomplexes. Durch die thermolytische Eliminierung von Methan aus $Cp^*_2TiMe_2$ konnte so zuerst ein Carbenkomplex gebildet werden, welcher anschließend durch H-Shift in das entsprechende Pentafulven umlagert.[19] Eine weitere C–H-Aktivierung durch Thermolyse findet nicht statt, stattdessen konnte TEUBEN die Aktivierung einer zweiten Methylgruppe des bereits aktivierten Liganden beobachten (**Abbildung 1-5**).[71]

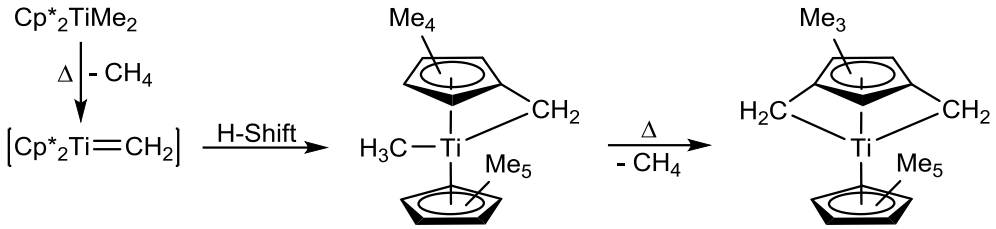


Abbildung 2-26. Thermolyse von $Cp^*_2TiMe_2$ zur Generierung eines (Pentafulven)titankomplexes nach BERCAW und TEUBEN.

1985 wurde die Synthese eines Bis(pentafulven)titankomplexes von GREEN vorgestellt. Die Umsetzung von Bis(toluol)titan(0) mit dem sterisch anspruchsvollen 6,6‘-Diphenylpentafulven resultiert in einer Ligandenaustauschreaktion und der Bildung von **$PhFv_2Ti$** (

Abbildung 2-27).[72] Die Synthese des Bis(toluol)titans erfolgt dabei in einer eleganten aber präparativ aufwendigen Reaktion durch Co-Kondensation von Titandampf in Gegenwart von Toluol.[73,74]

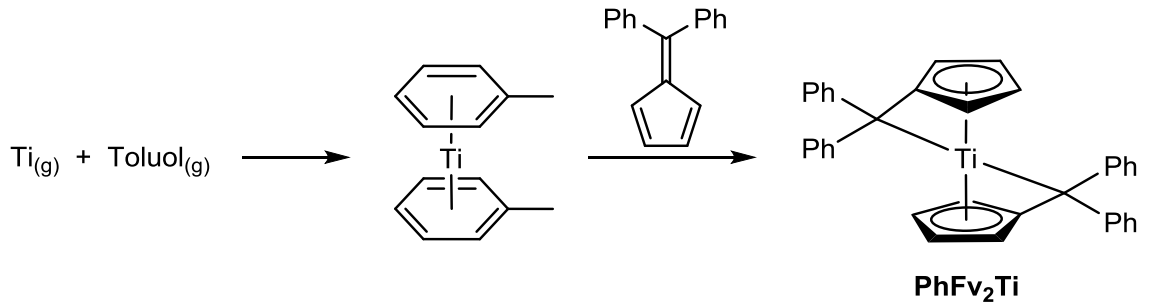


Abbildung 2-27. Synthese von **$PhFv_2Ti$** nach GREEN.

Um diese aufwendige Darstellungsvariante zu umgehen, wurde im AK BECKHAUS eine neue Syntheseroute entwickelt und optimiert.[75-79] Ausgehend von $TiCl_3(THF)_3$ können unter reduktiven Bedingungen und mit zwei Äquivalenten des entsprechenden sterisch anspruchsvollen Pentafulvens die verschieden substituierten Bis(pentafulven)titankomplexe erhalten werden. Weiterhin konnte dieses Reaktionsschema

auch auf Zirconium übertragen werden, hierbei ist allerdings die Verwendung eines stärkeren Reduktionsmittels (Na/Hg) notwendig (**Abbildung 2-28**).[80]

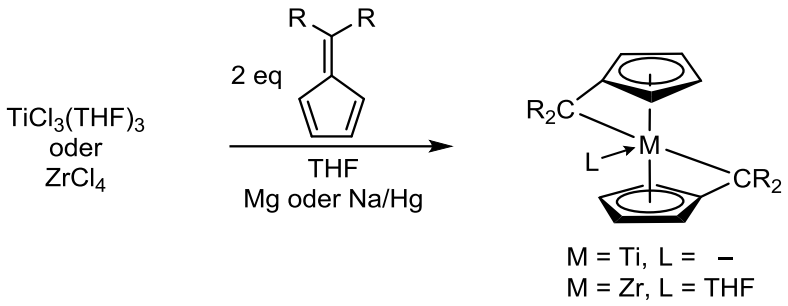


Abbildung 2-28. Schematische Darstellung der vereinfachten Synthese der Bis(pentafulven)metallkomplexe nach BECKHAUS.

Für die Synthese können eine Vielzahl verschiedener Pentafulvene als Liganden eingesetzt werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass diese in der C_{exo}-Position mit einem sterisch anspruchsvollen Rest substituiert sind. Die Verwendung von Pentafulvenen mit wenig raumfüllenden Substituenten (z.B. Methyl) führt zur Bildung sogenannter *ansa*-Metallocenderivate. Hierbei wird durch reduktive Dimerisierung des Pentafulvens eine neue C–C Bindung und somit ein verbrückender Ligand gebildet (**Abbildung 2-29**).[81]

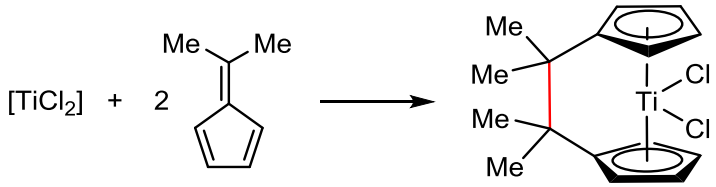
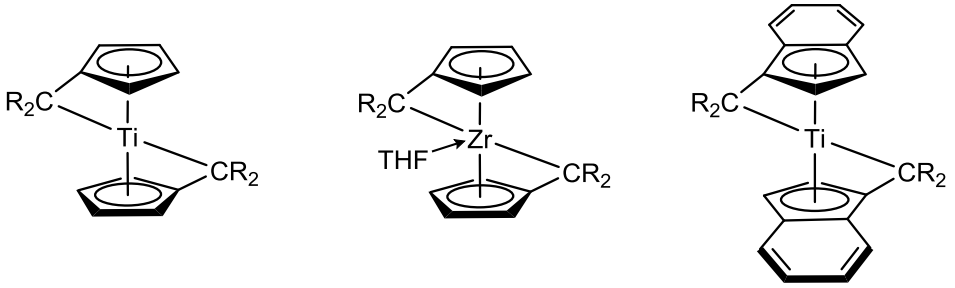


Abbildung 2-29. Schematische Darstellung der reduktiven Dimerisierung eines Pentafulvens und Bildung eines *ansa*-Metallocenkomplexes.

Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaft konnte bisher eine Vielzahl verschiedener Komplexe dargestellt werden. Neben aliphatisch (**AdFv$_2$Ti**) sind auch aromatisch (***p*TolFv$_2$Ti**, **PhFv$_2$Ti**) und gemischt substituierte Verbindungen präparativ zugänglich. Zusätzlich können auch benzannelierte Pentafulvene eingesetzt und so die entsprechenden Bis(benzofulven)titankomplexe (**AdBzFv$_2$Ti**, ***p*TolBzFv$_2$Ti**) synthetisiert werden.[82,83]

Eine Übersicht der bisher dargestellten Bis(pentafulven)- bzw. Bis(benzofulven)metallkomplexe im AK BECKHAUS ist in **Abbildung 2-30** dargestellt.



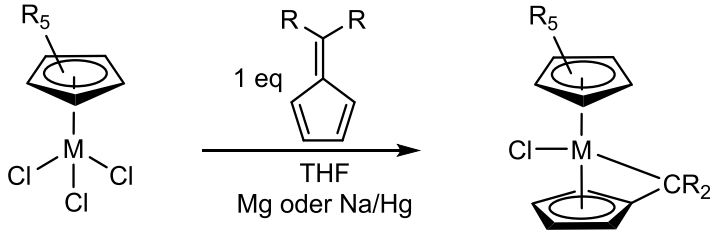
AdFv$_2$Ti, CR_2 = Ad
***p*TolFv$_2$Ti**, R = *p*Tol
PhFv$_2$Ti, R = Ph

***p*TolFv$_2$Zr**, R = *p*Tol
PhFv$_2$Zr, R = Ph

AdBzFv$_2$Ti, CR_2 = Ad
***p*TolBzFv$_2$Ti**, R = *p*Tol

Abbildung 2-30. Übersicht über bekannte Bis(pentafulven)- und Bis(benzofulven)metallkomplexe.

Neben den Bis(pentafulven)metallkomplexen sind auch die Mono(pentafulven)-metallkomplexe präparativ zugänglich. Diese können in einer analogen Synthese ausgehend von den entsprechenden (substituierten) Cyclopentadienylmetalltrichloriden unter reduktiven Bedingungen synthetisiert werden (**Abbildung 2-31**).[84-86]



M = Ti, Zr, Hf
R = H, Me

Abbildung 2-31. Schematische Darstellung der Synthese verschiedener Mono(pentafulven)metallkomplexe.

Durch die Koordination des Pentafulvens an das Metallzentrum wird eine völlig neue Reaktivität der Bis(pentafulven)titankomplexe eröffnet. Während bei den Pentafulvenen noch ein elektrophiler Charakter des exocyclischen Kohlenstoffatoms C_{exo} zu beobachten ist, so resultiert die Komplexierung an frühe Übergangsmetalle zu einer Polarisationsumkehr. Dies führt dazu, dass das exocyclische Kohlenstoffatom in den (Pentafulven)metallkomplexen einen nukleophilen Charakter aufweist, während das Metallzentrum hingegen einen elektrophilen Charakter besitzt. Zusätzlich wird durch den koordinierten Liganden die formale Oxidationsstufe des Metallzentrums um zwei erhöht (**Abbildung 2-32**). Durch diese Polarisationsumkehr resultiert eine vielfältige Chemie dieser Verbindungen, welche im Gegensatz zu etablierten Metall-Alkylkomplexen wie z.B. dem PETASIS Reagenz Cp_2TiMe_2 keinerlei kinetische Hemmungen aufweisen.[57]

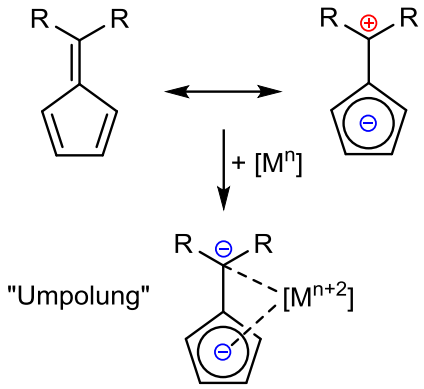


Abbildung 2-32. Schematische Darstellung der Umpolung und Koordination eines Metallzentrums an ein Pentafulven (M = Ti, Zr, Hf).

Die Wechselwirkung der Pentafulvene mit dem Metallzentrum kann in zwei Grenzstrukturen beschrieben werden (**Abbildung 2-33**). Zum einen kann die Grenzstruktur **A** formuliert werden, in der der Fulvenligand als planares Trien in einer π-η^6-Koordination und das Metallzentrum formal in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Die Grenzstruktur **B** hingegen beschreibt das Pentafulven als einen dianionischen Liganden, der in einer gewinkelten π-η^5:σ-η^1-Koordination vorliegt, während das Metallzentrum formal die Oxidationsstufe +IV aufweist.

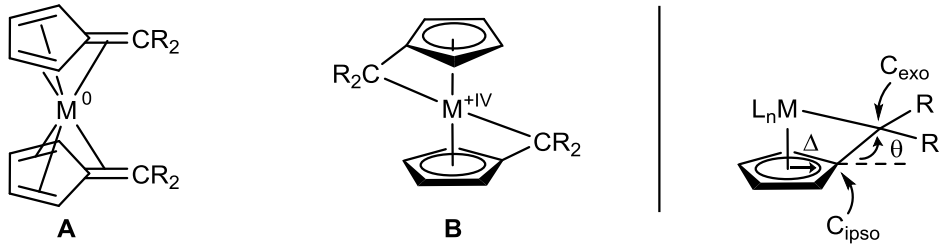


Abbildung 2-33. Mögliche Grenzstrukturen **A** und **B** von (Pentafulven)metallkomplexen sowie Darstellung des Abknickwinkels θ und Ringslippage Δ.

Um diese beiden Grenzstrukturen miteinander zu vergleichen bzw. zu unterscheiden, kann auf geometrische Parameter aus der Einkristallstrukturanalyse zurückgegriffen werden. So nimmt der Abknickwinkel θ, der die Auslenkung des exocyclischen Kohlenstoffatoms C_{exo} aus der Ebene des Fünfringes beschreibt, für die planare Grenzstruktur **A** kleine Werte an, während die dianionische Grenzstruktur **B** zu einer größeren Auslenkung und somit zu größeren Werten von θ führt. Zusätzlich kann der Wert für den Ringslippage Δ betrachtet werden, dieser beschreibt die Verschiebung des Metallzentrums vom Zentrum zum C_{ipso} des Fünfringes. Für die Grenzstruktur **A** ergeben sich somit große Werte von Δ, während die Grenzstruktur **B** durch kleine Werte für diese Verschiebung charakterisiert wird. Für die frühen Übergangsmetalle wird die Grenzstruktur **B** bevorzugt, da hier das niedervalente Metallzentrum durch die Pentafulvene, welche gute π-Akzeptoreigenschaften aufweisen, stabilisiert werden kann.[87]

2.4 Reaktionsverhalten von (Pentafulven)metallkomplexen der Gruppe 4

Das Reaktionsverhalten der (Pentafulven)metallkomplexe ist ein zentraler Forschungsschwerpunkt im AK BECKHAUS. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen auf diesem Gebiet ist eine große Vielzahl von Reaktionen gegenüber verschiedensten Substraten bekannt. Hervorzuheben ist hierbei die milde Reaktionsführung, nahezu alle Reaktionen finden bereits bei Raumtemperatur spontan statt.

Werden H-acide Substrate eingesetzt, so wird eine E–H Bindungsaktivierung unter Protonierung des C_{exo} und Addition des anionischen Restes an das Metallzentrum beobachtet (**Abbildung 2-34**). Hierbei können sowohl symmetrische als auch asymmetrische Reaktionsprodukte erhalten werden, in dem nur ein bzw. beide Pentafulvenliganden an der Reaktion beteiligt sind.[88-90] Wird ein sekundäres Amin als Substrat eingesetzt, so kann es zudem zu einer spontanen intramolekularen C–H Aktivierung in β-Stellung an dem Alkylsubstituenten und zur Ausbildung von Titanaaziridinen kommen.[91,92]

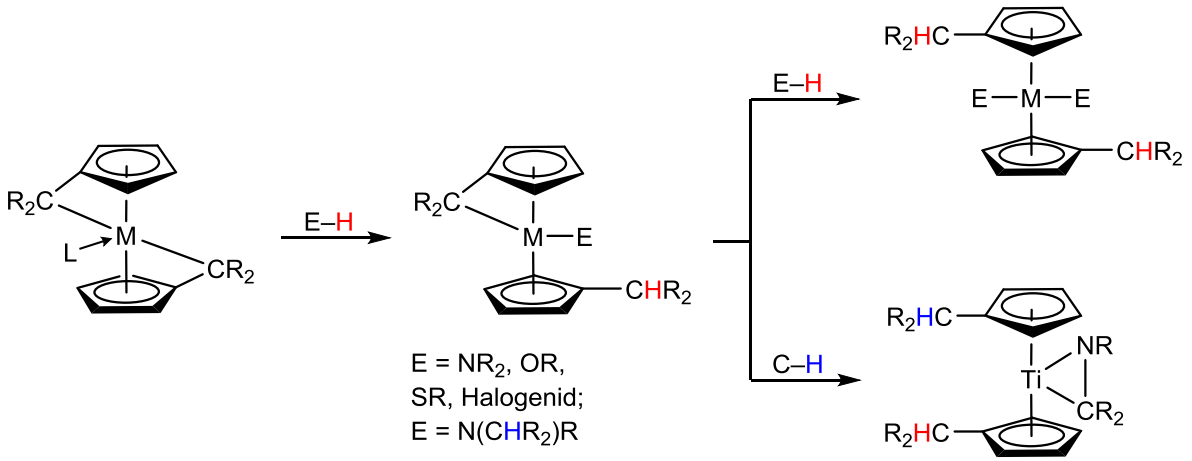


Abbildung 2-34. Reaktivität von Bis(pentafulven)metallkomplexen gegenüber verschiedenen H-aciden Substraten.

Durch die Reaktion mit geeigneten Donor-Liganden kann zudem die elektronische Flexibilität des Pentafulvenliganden beobachtet werden. So führt die Umsetzung mit einem N-Heterocyclischen Carben zur Ausbildung der entsprechenden Addukte in sehr guten Ausbeuten.[93] Hervorzuheben ist hierbei, dass eine Erhöhung der Koordinationszahl eher ungewöhnlich für Metallocenderivate des Typs Cp_2MR_2 ist. Neuere Arbeiten von FISCHER zeigen zudem, dass dies auch durch die Umsetzung mit einem P-substituierten Nitril möglich ist.[94] Bei diesen Reaktionen kommt es jeweils zu einem Haptizitäts-Shift der Pentafulvenliganden von einer η^5:η^1- zu einer η^4-Koordination (**Abbildung 2-35**).

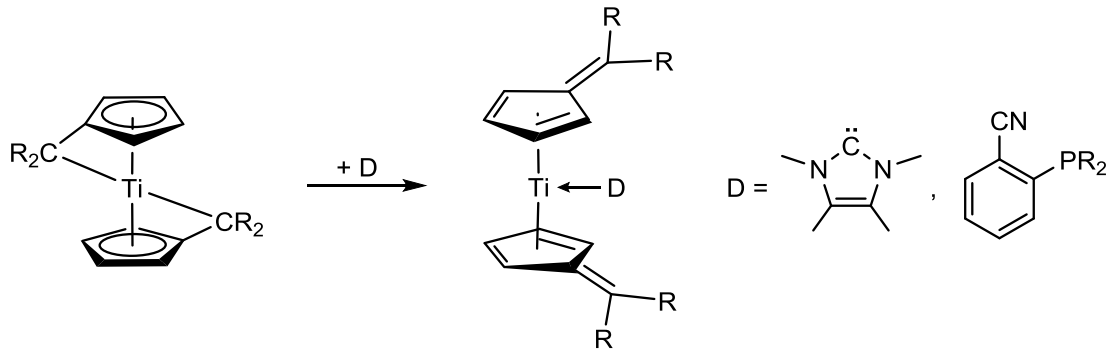


Abbildung 2-35. Flexibles Verhalten der Pentafulvenliganden durch die Koordination eines geeigneten Donorliganden.

Zusätzlich zu dem oben vorgestellten Reaktionsverhalten wird bei der Umsetzung mit Mehrfachbindungssubstraten meist eine Insertion der Mehrfachbindung in die polare Ti–C_{exo} Bindung beobachtet. Hierbei kommt es allerdings, unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie, ausschließlich zur Bildung der symmetrischen Reaktionsprodukte, während die asymmetrischen Verbindungen nicht beobachtet werden. Neben klassischen Substraten wie Nitrilen und Carbonylverbindungen konnte zudem die ungewöhnliche Insertion des „einfachsten" Borans BH_3 beschrieben werden (**Abbildung 2-36**).[76,80,82,95]

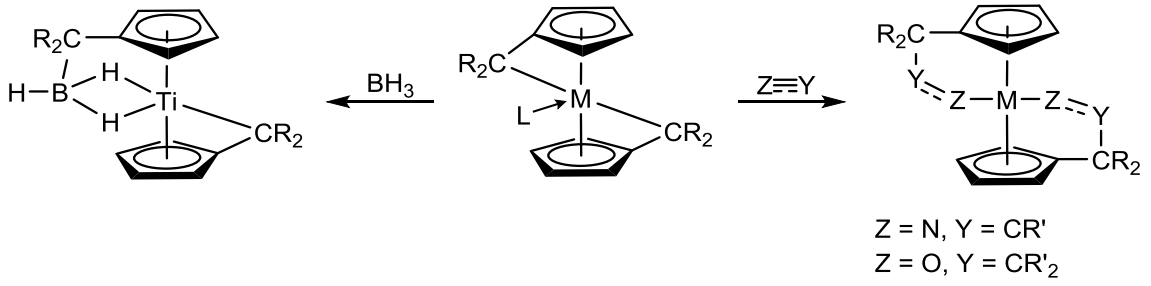


Abbildung 2-36. Insertion von Mehrfachbindungssubstraten bzw. BH_3 in die Ti–C_{exo} Bindung.

Neben diesen Additions- bzw. Insertionsreaktionen sind zudem Reaktionen mit molekularem Wasserstoff bekannt. Hierbei können die entsprechenden Bis(pentafulven)titan- bzw. zirconiumkomplexe in einer Wasserstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht werden, wobei es zur H–H Bindungsspaltung und Bildung hydridverbrückter Dimere kommt. Während im Falle von Titan die exoständigen C-Atome aller Pentafulvenliganden protoniert werden, bleiben bei der Umsetzung der Zr-Verbindungen zwei Pentafulvenliganden intakt (**Abbildung 2-37**).[96]

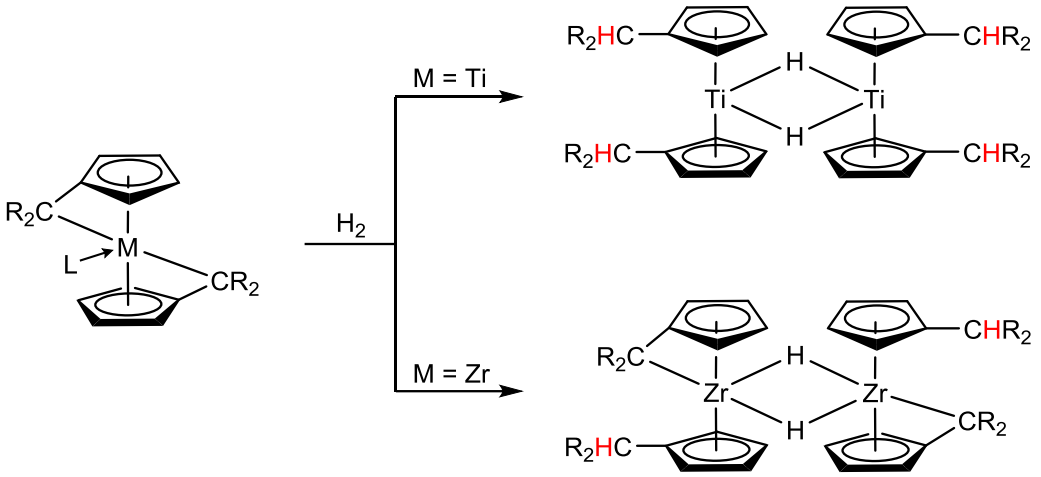


Abbildung 2-37. Aktivierung von molekularem Wasserstoff und Bildung hydridverbrückter Dimere.

Die Reaktivität der Bis(pentafulven)metallkomplexe kann zudem auf die der Mono(pentafulven)metallkomplexe übertragen werden. Auch hier resultiert die Umsetzung mit H-aciden Substraten bzw. Mehrfachbindungssubstraten in der Bildung der Additions- bzw. Insertionsprodukte (**Abbildung 2-38**).[97,98] Aktuelle Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigen sich weiterhin mit der Generierung von kationischen Komplexen im Hinblick auf eine mögliche FLP-Chemie.[94,99]

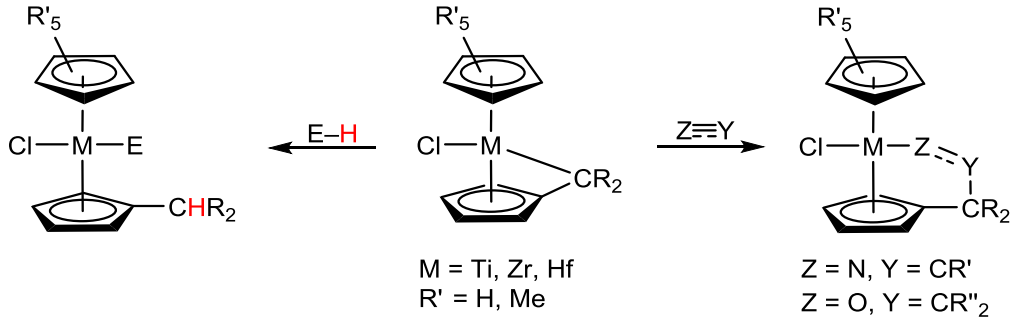


Abbildung 2-38. Reaktivität der Bis(pentafulven)metallkomplexe gegenüber H-aciden Verbindungen und Mehrfachbindungssubstraten.

Werden die Mono(pentafulven)titankomplexe in einer Stickstoffatmosphäre mittels Natriumamalgam reduziert, kommt es zur Ausbildung von Distickstoff-verbrückten Komplexen. Diese zeichnen sich durch einen *end-on* verbrückenden Distickstoff aus, welcher zwei Ti(III)-Zentren miteinander verbindet (**Abbildung 2-39**). Die ursprünglich von SCHERER vorgestellte Synthese erfolgte dabei ausgehend von Cp*$TiCl_3$ unter reduktiven Bedingungen in Anwesenheit des entsprechenden Pentafulvens. Bei dieser Syntheseroute werden jedoch drei Äquivalente Natriumamalgam als Reduktionsmittel pro Metallzentrum benötigt, was zu großen Mengen an Quecksilber-Abfall führt. Daher wurde in neueren Arbeiten die Synthese ausgehend von den Mono(pentafulven)titankomplexen untersucht.

Da diese durch die Reduktion mit Magnesium zugänglich sind, kann der Verbrauch an Natriumamalgam auf ein Äquivalent reduziert werden.[100,101]

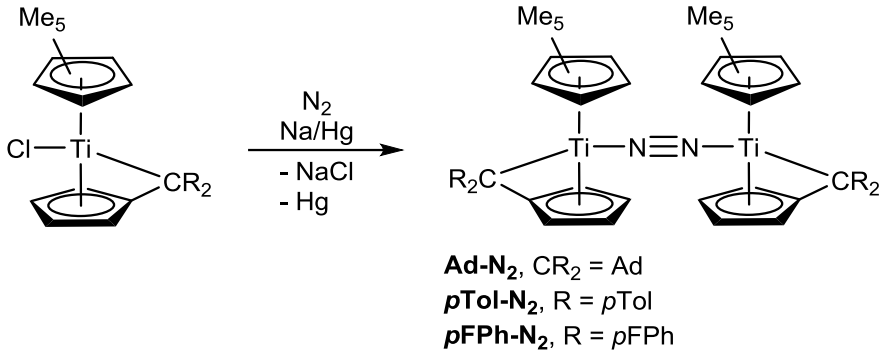


Abbildung 2-39. Synthese der Titan-Distickstoffkomplexe **Ad-N₂**, ***p*Tol-N₂** und ***p*FPh-N₂** durch Reduktion der Mono(pentafulven)titankomplexe.

Durch dieses Substitutionsmuster ergibt sich zudem eine erweiterte Folgechemie im Vergleich mit den Mono(pentafulven)metallkomplexen. So können die Titan-Distickstoffkomplexe zum einen als Precursor für kationische Verbindungen[86] genutzt werden, zum anderen werden Reaktionen gegenüber verschiedenen Lewis-Säuren wie Trimethylaluminium und -gallium sowie gegenüber elementarem weißen Phosphor beobachtet (**Abbildung 2-40**).[102,103]

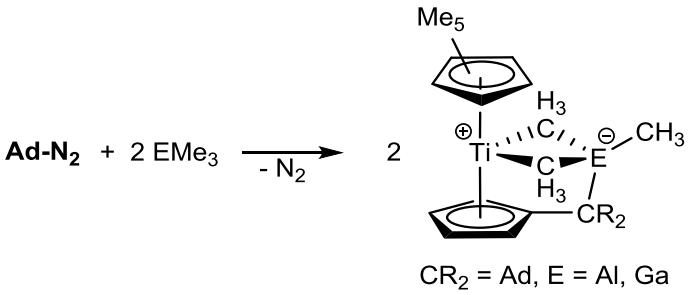


Abbildung 2-40. Beispiel für die Reaktion von **Ad-N₂** mit EMe_3 (E = Al, Ga) unter Freisetzung des verbrückenden Dickstickstoffliganden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bindungsaktivierung primärer und sekundärer Phosphane

MOTIVATION

(Pentafulven)metallkomplexe der Gruppe 4 haben sich in vorausgegangenen Arbeiten im Arbeitskreis BECKHAUS bereits als vielseitig nutzbare Verbindungen für gezielte Bindungsaktivierung von verschiedenen Substraten erwiesen. Hierbei sind vor allem deren hohe Reaktivität gegenüber zahlreichen Substraten sowie die Selektivität in den entsprechenden Reaktionen hervorzuheben. Dies wird zudem durch milde Reaktionsbedingungen sowie das Ausbleiben jeglicher kinetischer Hemmungen unterstützt. Neben der Aktivierung von molekularem Wasserstoff[96], O–H-[75,88], S–H-[89], Si–H-[104] und B–H-Bindungen[95] ist vor allem die N–H Aktivierung primärer und sekundärer Amine (mit eventueller anschließender C–H Aktivierung) bereits gut untersucht.[91,92,105] Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte nun die gezielte P–H Bindungsaktivierung von primären und sekundären Phosphanen an (Pentafulven)metallkomplexen untersucht werden.

3.1.1 Reaktivität primärer Phosphane

Zunächst wurde die Reaktivität primärer Phosphane gegenüber den Bis(pentafulven)titankomplexen untersucht. Hierfür wurden die Metallkomplexe in *n*-Hexan suspendiert bzw. in THF gelöst und mit Cyclohexylphosphan $CyPH_2$ (als Reinsubstanz) bzw. Phenylphosphan $PhPH_2$ (Lösung in *n*-Hexan) zur Reaktion gebracht. Im Falle von $CyPH_2$ wurde aufgrund der schlechten Dosierbarkeit (kleines Volumen für stöchiometrische Reaktion) des Phosphans ein minimaler Überschuss eingesetzt. Während der Reaktion wird ein Farbumschlag von grün (***p*Tol$_2$FvTi**) bzw. blau (**AdFv$_2$Ti**) nach violett beobachtet, gleichzeitig tritt eine Gasentwicklung ein. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung können die Produkte **Ti1a**, **Ti1b**, **Ti1c** und **Ti1d** als jeweils grüne Feststoffe isoliert werden (**Abbildung 3-1**).

Im Gegensatz zu **Ti1a** (77% Ausbeute) und **Ti1b** (59% Ausbeute) erwies sich **Ti1c** als unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, sodass keinerlei NMR spektroskopische Untersuchungen durchgeführt oder eine Aussage über die Reinheit sowie Ausbeute des isolierten Produktes gemacht werden konnten. Aufschluss über die stattgefundenen Reaktionen brachte eine Einkristallstrukturanalyse, hierfür geeignete Einkristalle wurden direkt aus der Reaktionsmischung erhalten (siehe unten). Weiterhin wurde die

Synthese von **Ti1d** in THF durchgeführt, da die Reaktion in *n*-Hexan lediglich komplexe Produktgemische lieferte.

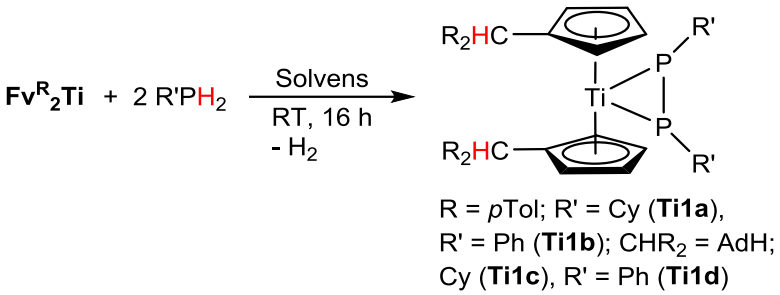


Abbildung 3-1. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti1**. Solvens: *n*-Hexan (**Ti1a**, **Ti1b**, **Ti1c**), THF (**Ti1d**).

Alle erhaltenen Verbindungen konnten mittels NMR Spektroskopie oder Einkristallstrukturanalyse untersucht und charakterisiert werden. Hierbei zeigt sich in allen Fällen, dass es wie gewünscht zu einer P–H Bindungsaktivierung kommt, begleitet durch die Freisetzung von molekularem Wasserstoff. Zusätzlich wird eine neue P–P Bindung geknüpft, welche zur Generierung eines Diaryldiphosphen-Liganden führt.

Solche *side-on* koordinierten Diaryldiphosphen-Liganden sind, sofern nicht in komplexierter Form, meist nicht stabil. Entsprechende Komplexe wurden überwiegend mit elektronenreichen Übergangsmetallen beschrieben.[106-109] Bei ausreichendem sterischen Anspruch hingegen können diese auch isoliert und strukturell charakterisiert werden, wie z.B. im Falle des Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphens.[110] Analoge Reaktionen mit Gruppe 4 Übergangsmetallkomplexen wurden z.B. von JONES oder HEY-HAWKINS beschrieben. Die Umsetzung von Metallocendichloriden des Typs Cp_2MCl_2 (M = Zr, Hf) mit primären Lithiumphosphiden RPHLi resultiert in der Bildung der entsprechenden Metallocen-Diphosphen Komplexe **3** und **4** (**Abbildung 3-2**).[111,112]

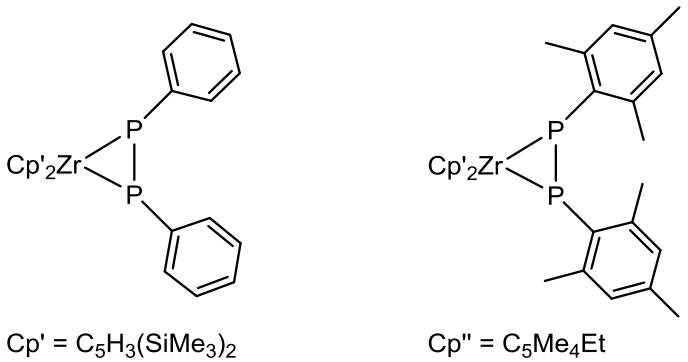


Abbildung 3-2. Beispiele für Zirconocen-Diphosphen Komplexe von JONES (**3**) und HEY-HAWKINS (**4**).

Das einzige literaturbekannte Beispiel eines Titanocen-Diphosphen Komplexes wurde von LEBUIS beschrieben, ausgehend von der hydridverbrückten dimeren Titanocenverbindung *rac*-[(EBTHI)Ti(μ-H)]$_2$ **5** (EBTHI = Ethylen-1,2-bis(tetrahydroindenyl)) und Diphenylphosphan (**Abbildung 3-3**).[113]

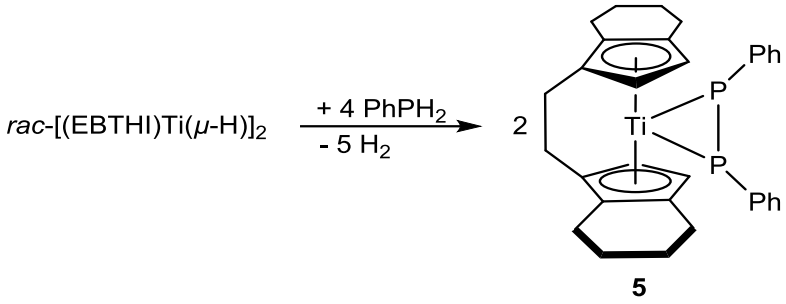


Abbildung 3-3. Schematische Darstellung der Synthese des Titanocen-Diphenylphosphen Komplexes **5** von LEBIUS.

Beispielhaft für die vorgestellte Verbindungsklasse ist das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti1a** in **Abbildung 3-4** dargestellt, eine Übersicht der NMR chemischen Verschiebungen aller Verbindungen ist in
Tabelle 3-1 aufgeführt.

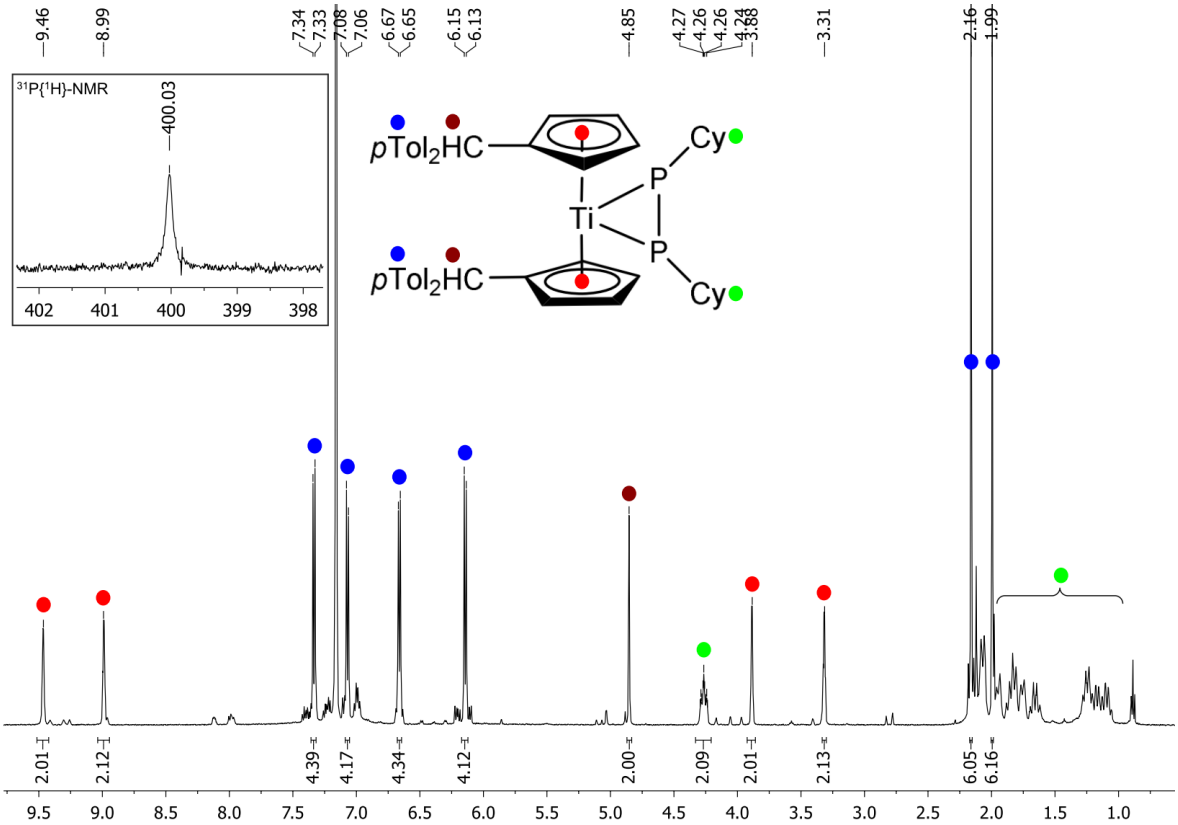
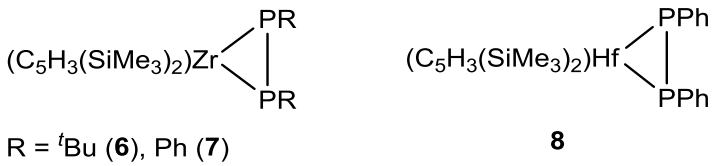


Abbildung 3-4. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti1a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{31}P-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

In dem abgebildeten Spektrum können alle beobachteten Signale einwandfrei zugeordnet werden. Durch die C_2-Symmetrie des Moleküls liegt ein reduzierter Signalsatz vor. Es sind zwei Signale für die magnetisch äquivalenten Protonen der Methylgruppen (δ = 1.99, 2.16 ppm) sowie jeweils vier Signale für die ebenfalls magnetisch äquivalenten Ringprotonen des *p*Tol-Substituenten (δ = 6.12, 6.66, 7.07, 7.33 ppm) zuzuordnen. Die Ringprotonen des Cp-Liganden spiegeln sich ebenfalls in lediglich vier Signalen wieder, diese weisen jedoch stark unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Während zwei Signale mit δ = 3.31 und 3.88 ppm im Hochfeld des Spektrums lokalisiert sind, sind die beiden übrigen Signale mit δ = 8.99 und 9.46 ppm signifikant zu tieferem Feld verschoben. Dieser Unterschied lässt sich auf die räumliche und somit chemische Umgebung der Protonen zurückführen. Durch die Nähe zu dem koordinierten Diphosphen-Liganden und dessen elektronischen Eigenschaften werden diese stärker entschirmt und somit zu tieferem Feld verschoben. Im Hochfeld des Spektrums sind zudem die Signale der Methylengruppen der Cyclohexylsubstituenten des Diphosphen-Liganden zu erkennen (grün markiert), weiterhin das Signal der Methingruppe der Cyclohexylreste mit einer chemischen Verschiebung von δ = 4.26 ppm.

^{31}P-NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen zudem das Vorliegen eines einzelnen Signals mit einer chemischen Verschiebung von δ = 400.0 ppm, im Gegensatz hierzu weisen **Ti1b** und **Ti1d** jeweils ein Signal mit δ = 319.4 ppm bzw. δ = 295.5 ppm auf. Dieser deutliche Unterschied lässt sich auf die erhöhte Elektronendichte am P-Atom, hervorgerufen durch die Arylsubstitution, zurückführen.

Da in der Literatur nur ein Beispiel eines Titanocen-Diphosphen Komplexes beschrieben ist (siehe oben), von dem allerdings keine NMR Daten vorliegen, kann eine Einordnung der beobachteten chemischen Verschiebungen in den chemischen Kontext lediglich durch den Vergleich mit ähnlichen Verbindungen erfolgen. Entsprechende Zirconocen- und Hafnocen-Diphosphen Komplexe wurden von JONES vorgestellt und strukturell charakterisiert (**Abbildung 3-5**).[111]



R = ^{t}Bu (**6**), Ph (**7**) **8**

Abbildung 3-5. Von JONES vorgestellte Zirconocen- und Hafnocen-Diphosphenkomplexe **6**-**8**.

So können für die Zr-analogen Verbindungen $(C_5H_3(SiMe_3)_2)Zr(P_2{}^tBu_2)$ **6** und $(C_5H_3(SiMe_3)_2)Zr(P_2Ph_2)$ **7** chemische Verschiebungen von δ = 270.6 ppm bzw. δ = 228.9 ppm in den ^{31}P-NMR Spektren beobachtet werden, während die Hf-analoge Verbindung

$(C_5H_3(SiMe_3)_2)Hf(P_2Ph_2)$ **8** eine chemische Verschiebung von δ = 93.2 ppm aufweist. Da die Lewis-Acidität des Metallzentrum mit steigender Größe abnimmt, lassen sich die beobachteten chemischen Verschiebungen von **Ti1a**, **Ti1b** und **Ti1d** sinnvoll in diese Reihe einordnen.

Tabelle 3-1. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti1a**, **Ti1b** und **Ti1d** mit den literaturbekannten Verbindungen **6**-**8**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{31}P
Ti1a	400.0
Ti1b	319.4
Ti1d	295.5
6	270.6
7	228.9
8	193.2

Neben NMR spektroskopischen Untersuchungen konnte die Festkörperstruktur der Verbindungen per Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Kristalle von **Ti1a** konnten durch langsames eindiffundieren von $CyPH_2$ in eine Lösung von ***p*TolFv$_2$Ti** in *n*-Hexan erhalten werden, im Falle von **Ti1c** konnten diese direkt aus der Reaktionsmischung isoliert werden. **Ti1a** kristallisiert in Form grüner Platten mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, **Ti1c** in Form grüner Blöcke mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen sind in **Abbildung 3-6** und **Abbildung 3-7** dargestellt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit werden beide Verbindungen zusammen diskutiert, eine Übersicht der Strukturparameter ist in **Tabelle 3-2** aufgeführt.

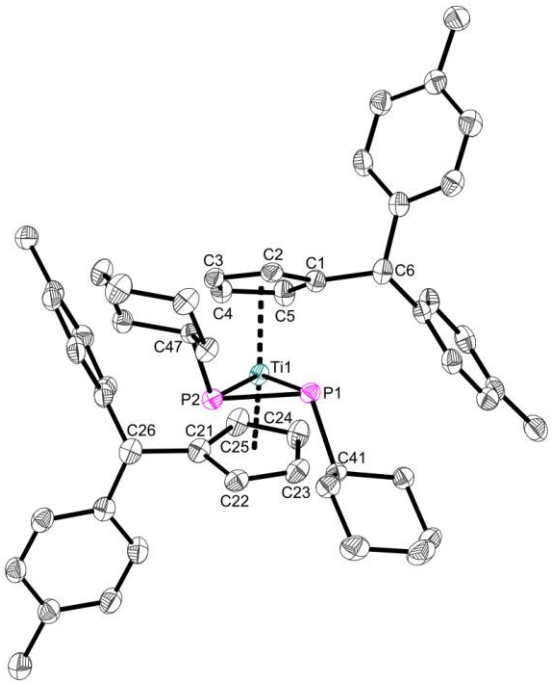


Abbildung 3-6. Molekülstruktur von **Ti1a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.5078(6), Ti1–P2 2.5181(6), P1–P2 2.1696(7), P1–C41 1.8807(19), P2–C47 1.8816(19), Ti1–Ct1 2.0442, Ti1–Ct2 2.0434, P1–Ti1–P2 51.148(18), Ti1–P1–P2 64.67(2), Ti1–P2–P1 64.18(2), Ct1–Ti1–Ct2 137.625 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

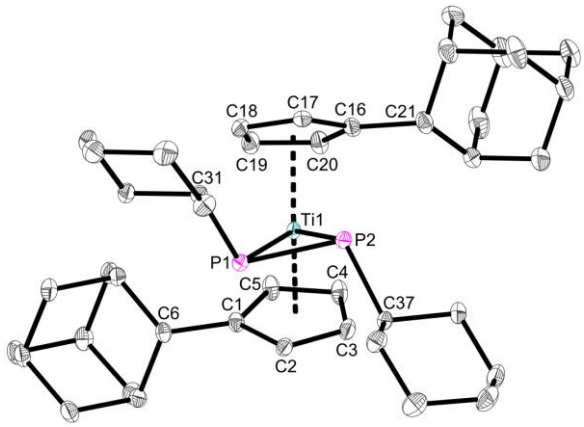


Abbildung 3-7. Molekülstruktur von **Ti1c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.5392(4), Ti1–P2 2.5388(4), P1–P2 2.1645(4), P1–C31 1.8717(12), P2–C37 1.8723(12), Ti1–Ct1 2.0479, Ti1–Ct2 2.0425, P1–Ti1–P2 50.461(11), Ti1–P1–P2 64.759(13), Ti1–P2–P1 64.780(12), Ct1–Ti1–Ct2 137.232 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Beide Metallzentren sind verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch die Ct–Ti–Ct (**Ti1a** 137.625°, **Ti1c** 137.232°) und P–Ti–P Winkel (**Ti1a** 64.18(2)°, **Ti1c** 64.780(12)°). Die neugeknüpften Ti–P Bindungen liegen mit Bindungslängen von ca. 2.50-2.54 Å im Bereich einer Einfachbindung und sind in guter Übereinstimmung mit anderen Ti–P Bindungslängen wie z.B. in $Cp_2Ti(PPh_2)PMe_3$ (2.636(3) Å)[114] oder verbrückenden Komplexen wie $[Cp_2Ti(\mu\text{-}PEt_2)]_2$ (ca. 2.62 Å)[115]. Im Vergleich hierzu ist der Zr–P Abstand in $(C_5Me_4Et)_2Zr(P_2Mes_2)$[112] mit 2.650(3) Å etwas länger, bedingt durch den größeren Radius des Metallzentrums. Analoge Komplexe der späten Übergangsmetalle (M = Mo, Ni, Pd, Pt) weisen deutlich kürzere M–P Bindungslängen von ca. 2.25 - 2.40 Å auf.[106-109] Die P–P Bindungslängen liegen mit 2.16 Å zwischen einer Einfachbindung (ca. 2.22 Å)[116] und einer Doppelbindung (ca. 2.02 Å)[117,118] und sind in guter Übereinstimmung mit den in **Tabelle 3-2** aufgeführten literaturbekannten Werten. Zusätzlich weist der Diphosphen-Ligand jeweils die *trans*-Konfiguration auf, wie sich auch in den bereits bekannten Verbindungen vorhanden ist.

Tabelle 3-2. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti1a** und **Ti1c** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen. [a] [Fe] = (η^5-C_5H_5)Fe(CO)$_2$

	M–P	P–P	P–M–P
Ti1a	2.5078(6), 2.5181(6)	2.1696(7)	64.18(2)
Ti1c	2.5392(4), 2.5388(4)	2.1645(4)	64.780(12)
$((CF_3)_2C_6H_3P)_2$[117]	---	2.019(2)	---
$(C_5Me_4Et)_2Zr(P_2Mes_2)$[112]	2.650(3)	2.188(3)	48.78(4)
$Cp_2Mo(P_2H_2)$[119]	2.550(4), 2.536(5)	2.146(3)	49.91(7)
$(dppe)Pd(P_2Ph_2)$[109]	2.366(2), 2.304(2)	2.121(4)	---
$(Ph_3P)_2Pt(P_2Mes^*[Fe])$[a] [108]	2.374(2), 2.400(3)	2.140(4)	53.3(1)
$(Ph_3P)_2Pt(P_2(C_6F_5)_2)$[106]	2.364(5), 2.319(5)	2.156(7)	54.8(2)
$(Et_3P)_2Ni(P_2(SiMe_3)_2)$[107]	2.236(2), 2.258(2)	2.149(2)	57.13(5)

Um die Bildung des Diphosphens zu unterdrücken, sollte als nächstes die Reaktion eines Mono(pentafulven)titankomplexes mit Lithiumphenylphosphid untersucht werden. Durch die Verwendung des Lithiumsalzes soll mittels Salzmetathesereaktion eine neue Ti–P Bindung geknüpft werden, die verbleibende P–H Bindung könnte im Anschluss intramolekular durch das nukleophile C_{exo} Atom des Pentafulvenliganden aktiviert werden. Für die Reaktion wird der Mono(pentafulven)titankomplex **Cp*AdFvTiCl** mit einem Äquivalent PhPHLi in *n*-Hexan umgesetzt, wobei ein Farbwechsel von gelb-braun nach grün beobachtet wird. Die entstehende Salzfracht kann durch einfaches Filtrieren abgetrennt werden und nach Aufarbeitung wird ein grüner Feststoff isoliert. NMR spektroskopische und röntgenografische Untersuchungen zeigen allerdings erneut die Bildung eines Titanocen-Diphosphen Komplexes **Ti2** in 49% Ausbeute (**Abbildung 3-8**), obwohl nur ein Äquivalent PhPHLi eingesetzt wurde.

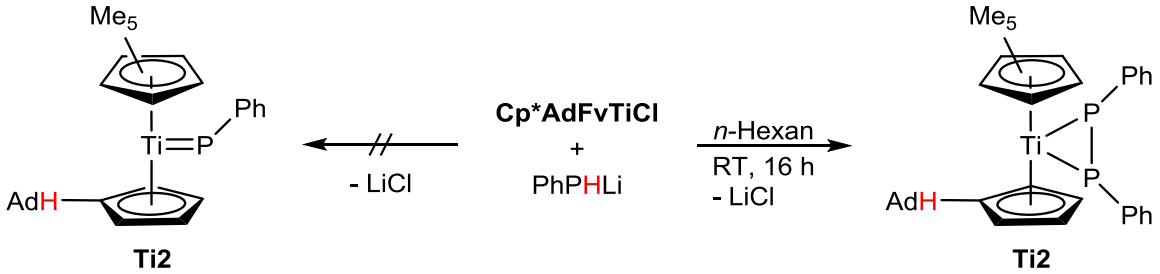


Abbildung 3-8. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti2**.

Das ^{1}H-NMR Spektrum sowie ein Ausschnitt des ^{31}P-NMR Spektrums von **Ti2** sind in **Abbildung 3-9** dargestellt.

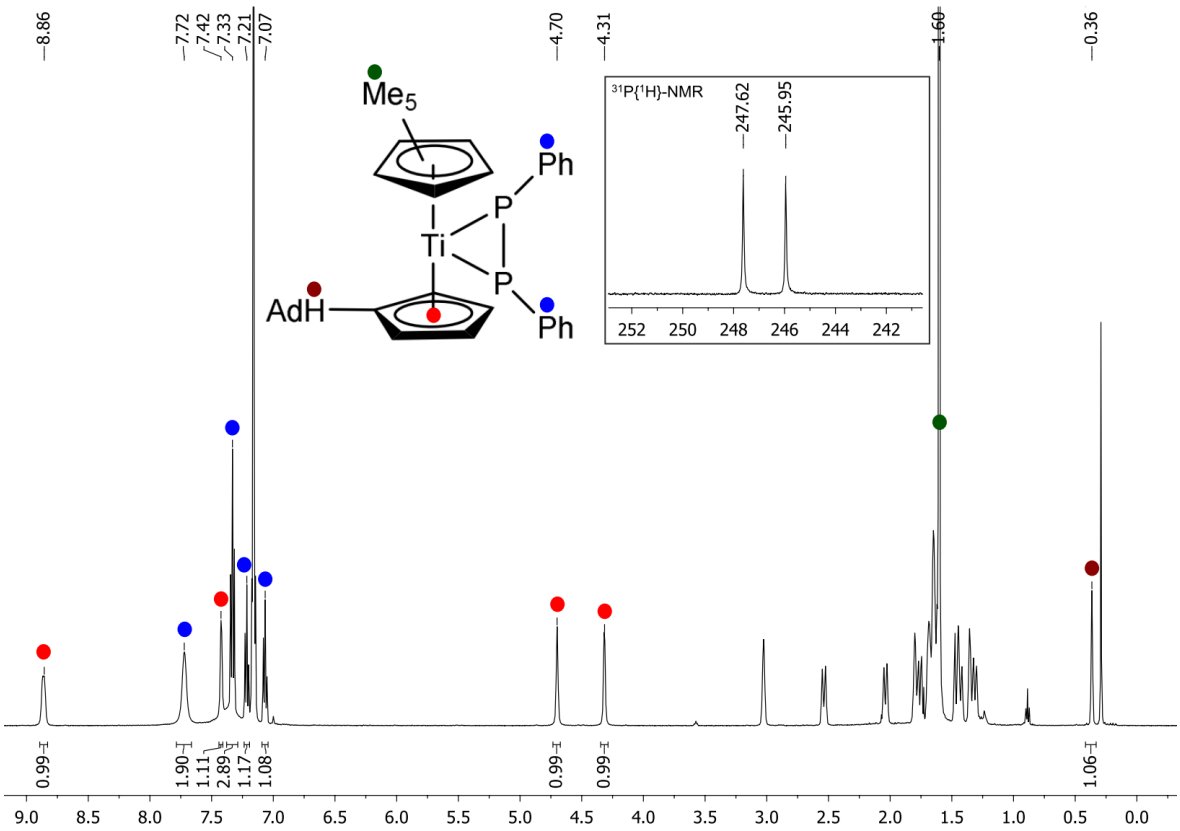


Abbildung 3-9. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti2** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{31}P-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.29 ppm: Schlifffett.

Im ^{1}H-NMR Spektrum ist das Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 0.36 ppm dem Proton des CH_{exo} zuzuordnen, dieses ist im Vergleich mit **Ti1a** und anderen bekannten Verbindungen stark ins Hochfeld verschoben.[105,120]

Neben dem einzelnen Signal für die fünf magnetisch äquivalenten Methylgruppen (δ = 1.60 pm) sind die vier Signale für die Ringprotonen des Cp-Liganden mit chemischen Verschiebungen von δ = 4.31, 4.70, 7.42 und 8.86 ppm zu erkennen. Analog zu **Ti1a** wird auch hier ein signifikanter Unterschied in den chemischen Verschiebungen beobachtet, hervorgerufen durch die räumliche Nähe zu dem koordinierten Diphosphen-Liganden. Zusätzlich ist eine Verbreiterung der beiden Signale im Tieffeld (δ = 7.42, 8.86 ppm) zu beobachten, was auf eine „through-space“ Kopplung der H-Atome mit den benachbarten P-Atomen hindeutet.[121]

Weiterhin sind die Signale der Phenylsubstituenten (blau markiert) im Tieffeld des Spektrums zu erkennen, wovon jedoch eines vom Signal des Lösungsmittels überlagert wird.

Das ^{31}P-NMR Spektrum zeigt ein charakteristisches Signal für die beiden magnetisch äquivalenten P-Atome mit einer chemischen Verschiebung von δ = 246.8 ppm. Dieses tritt als Duplett mit einer Kopplungskonstanten von $^{1}J_{PP}$ = 337.8 Hz in Erscheinung, welche im

Bereich literaturbekannter Werte liegt.[122] Dieses Signal ist im Vergleich mit den zuvor vorgestellten Verbindungen **Ti1a**, **Ti1b** und **Ti1d** deutlich zu höherem Feld verschoben, was durch den elektronischen Einfluss des Cp*-Liganden und die daraus resultierende erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum erklärt werden kann.[123,124] Eine Übersicht der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti2** im Vergleich mit den zuvor vorgestellten Verbindungen ist in **Tabelle 3-3** dargestellt.

Tabelle 3-3. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti2** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Ti1a**, **Ti1b** und **Ti1d**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{31}P ($^1J_{PP}$)
Ti2	246.8 (337.8 Hz)
Ti1a	400.0
Ti1b	319.4
Ti1d	295.5

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **Ti2** konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form grüner Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-10** dargestellt.

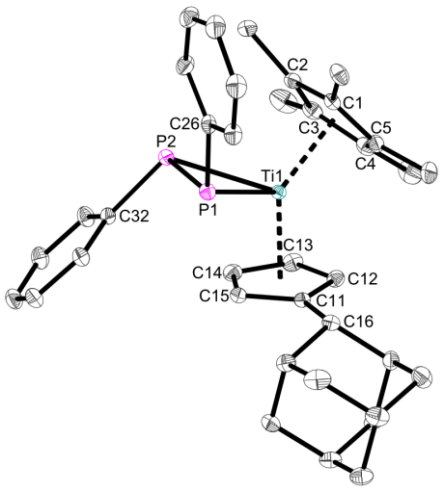


Abbildung 3-10. Molekülstruktur von **Ti2** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.5742(3), Ti1–P2 2.5476(2), P1–P2 2.1697(3), P1–C26 1.8358(7), P2–C32 1.8365(7), Ti1–Ct1 2.0727, Ti1–Ct2 2.0413, P1–Ti1–P2 50.123(7), Ti1–P1–P2 64.303(8), Ti1–P2–P1 65.574(8), Ti1–P1–C26 118.75(2), Ti1–P2–C32 115.05(2), Ct1–Ti1–Ct2 133.436 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

Die beobachteten Strukturparameter sind vergleichbar mit denen von **Ti1a** und **Ti1c**, sodass auf eine erneute Diskussion dieser an dieser Stelle verzichtet wird.

3.1.1.1 Bildung von Titanacyclophosphanen

Bei der Reaktion von **AdFv$_2$Ti** mit CyPH$_2$ konnten neben **Ti1c** zudem einige weitere Einkristalle isoliert und mittels röntgenografischer Untersuchung als Titanapentacyclophosphan **Ti3** identifiziert werden (**Abbildung 3-11**).

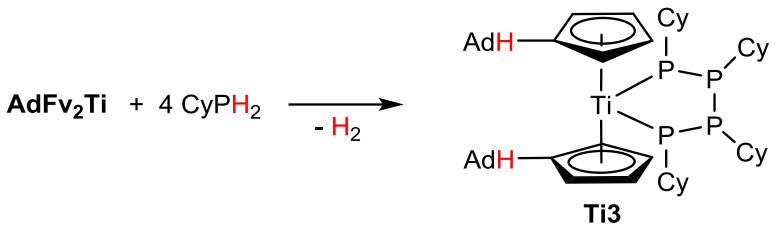


Abbildung 3-11. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti3**.

Ti3 kristallisiert in Form blauer Blöcke im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-12** dargestellt.

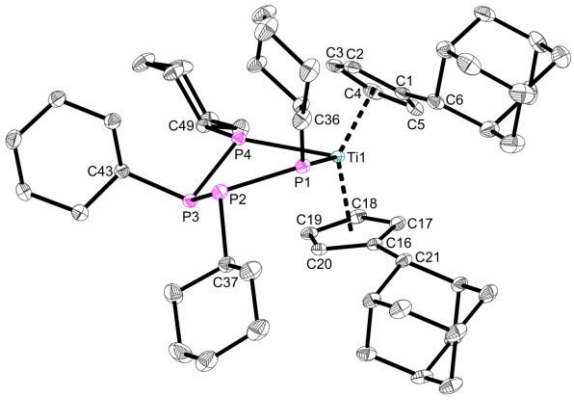
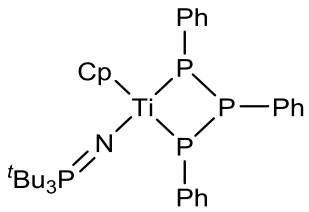


Abbildung 3-12. Molekülstruktur von **Ti3** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.6367(5), Ti1–P4 2.5414(5), P1–P2 2.2054(6), P2–P3 2.2162(6), P3–P4 2.1911(6), Ti1–Ct1 2.0590, Ti1–Ct2 2.0713, P1–Ti1–P4 77.069(15), Ti1–P1–P2 117.38(2), P1–P2–P3 103.43(2), P2–P3–P4 97.44(2), Ti1–P4–P3 112.39(2), Ct1–Ti1–Ct2 134.199 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

Die Molekülstruktur zeigt die Bildung eines Titanapentacyclophosphans bestehend aus einem zentralen Fünfring. Dieser wird durch ein Ti- sowie vier weitere P-Atome beschrieben. Das Metallzentrum ist hierbei verzerrt tetraedrisch umgeben, die P1–Ti1–P4 und Ct1–Ti1–Ct2 Winkel weisen Werte von 112.39(2)° bzw. 134.2° auf. Die neugeknüpften Ti–P Bindungen sind mit Bindungslängen von 2.6367(5) Å (Ti1–P1) bzw. 2.5414(5) Å einer Einfachbindung zuzuordnen[102,114,115,122], die P–P Abstände im Fünfring entsprechen mit Werten von ca. 2.2 Å ebenfalls jeweils einer Einfachbindung.[116] Die strukturell ähnliche Verbindung Cp$_2$Ti(PCy)$_4$ wurde bereits 1977 von ISSLEIB beschrieben, allerdings nicht röntgenografisch untersucht.[125] Ein analoges viergliedriges Ringsysteme CpTi(NP^{t}Bu$_3$)(PPh)$_3$ (**9**) wurde von STEPHAN vorgestellt und strukturell charakterisiert, dies

ist in guter Übereinstimmung mit den in **Ti3** beobachteten Strukturparametern (siehe **Tabelle 3-4**, **Abbildung 3-13**).[122]



9

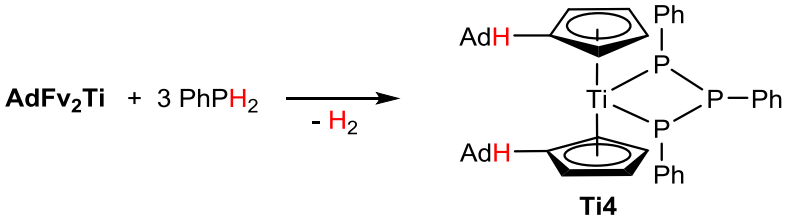
Abbildung 3-13. Von STEPHAN vorgestelltes Titanatetracyclophosphan **9**.

Bedingt durch die tetraedrische Koordinationsumgebung der P-Atome liegt der zentrale Fünfring zudem nicht planar vor, P3 und P2 sind um 1.594 Å bzw. 0.944 Å aus der Ebene P1–Ti1–P4 ausgelenkt. Analog den bereits vorgestellten Titanocen-Diphosphen Komplexen weisen die Cyclohexylsubstituenten jeweils eine *trans*-Konfiguration zueinander auf.

Tabelle 3-4. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von **Ti3** Vergleich mit der literaturbekannten Verbindung **9** sowie **Ti1a** und **Ti1c**.

	M–P	P–P
Ti3	2.6367(5), 2.5414(5)	2.2054(6), 2.2162(6), 2.1911(6)
9	2.476(2), 2.482(2)	2.203(2), 2.213(3)
Ti1a	2.5078(6), 2.5181(6)	2.1696(7)
Ti1c	2.5392(4), 2.5388(4)	2.1645(4)

Da die Reaktion von **AdFv$_2$Ti** mit PhPH$_2$ wie zuvor beschrieben entweder in einem komplexen Produktgemisch bzw. in der Bildung des Titanocen-Diphosphen Komplexes **Ti1d** resultiert, wurde auch in diesem Fall die Reaktionsführung mittels Gasphasendiffusion untersucht. Durch Eindiffundieren von PhPH$_2$ in eine Lösung von **AdFv$_2$Ti** in *n*-Hexan konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten und als das Titanatetracyclophosphan **Ti4** identifiziert werden (**Abbildung 3-14**).



Ti4

Abbildung 3-14. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti4**.

Hierbei kommt es erneut zur Bildung eines Ti–P Ringsystems unter dehydrierender P–P Bindungsknüpfung. **Ti4** kristallisiert in Form roter Platten mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-15** dargestellt.

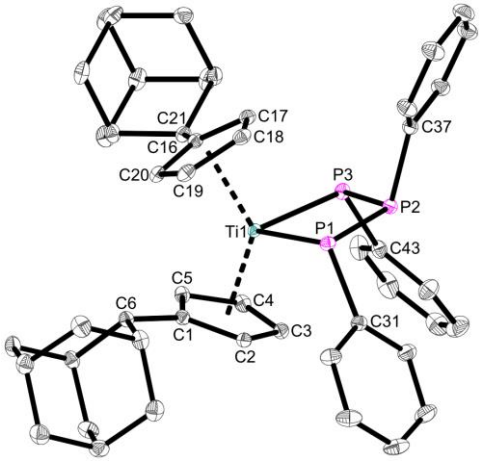


Abbildung 3-15. Molekülstruktur von **Ti4** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.5411(3), Ti1–P3 2.5335(3), Ti1···P2 2.9606(4), P1–P2 2.1937(3), P2–P3 2.1979(3), P1–C31 1.8391(8), P2–C37 1.8350(8), P3–C43 1.8369(8), Ti1–Ct1 2.0514, Ti1–Ct2 2.0707, P1–Ti1–P3 92.564(9), Ti1–P1–P2 77.018(9), P1–P2–P3 113.264(12), Ti1–P3–P2 77.109(10), Ct1–Ti1–Ct2 136.605 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Anders als in **Ti3** kommt es hier zur Bildung eines Titanatetracyclophosphans. Die Ti–P Bindungslängen von 2.5411(3) Å und 2.5335(3) Å sind analog den in **Ti3** beobachteten Abständen und liegen ebenfalls im Bereich einer Ti–P Einfachbindung. Der Abstand vom Metallzentrum zum mittleren P-Atom P2 ist mit 2.9606(4) Å deutlich aufgeweitet und weicht nur minimal von dem analogen in **9** ermittelten Wert von 2.991(2) Å ab.[122] Die neugeknüpften P–P Bindungen sind mit 2.1937(3) Å und 2.1979(3) Å ebenfalls nahezu identisch mit den zuvor beschriebenen Verbindungen und liegen ebenfalls im Bereich einer Einfachbindung. Anders als in **Ti3** liegen zudem das Metallzentrum und die drei P-Atome innerhalb einer Ebene, die Phenylsubstituenten weisen hingegen erneut die erwartete *trans*-Konfiguration zueinander auf. Eine Übersicht der vorgestellten Strukturparameter ist in **Tabelle 3-5** aufgeführt.

Tabelle 3-5. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von **Ti4** Vergleich mit **Ti3**, **9** sowie **Ti1a** und **Ti1c**.

	M–P	P–P
Ti4	2.5411(3), 2.5335(3)	2.1937(3), 2.1979(3)
Ti3	2.6367(5), 2.5414(5)	2.2054(6), 2.2162(6), 2.1911(6)
9	2.476(2), 2.482(2)	2.203(2), 2.213(3)
Ti1a	2.5078(6), 2.5181(6)	2.1696(7)
Ti1c	2.5392(4), 2.5388(4)	2.1645(4)

Zusätzlich konnten ^{31}P-NMR spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden, das entsprechende Spektrum ist in **Abbildung 3-16** dargestellt. Dieses zeigt zwei Signale eines A_2B-Spinsystems, ein Duplett (A_2-Teilspektrum) mit einer chemischen Verschiebung von δ = 188.1 ppm ($^1J_{PP}$ = 336.7 Hz) für die zwei P-Atome benachbart zum Metallzentrum sowie ein Triplett (B-Teilspektrum) mit δ = - 167.0 ppm ($^1J_{PP}$ = 336.3 Hz) für das mittlere P-Atom.

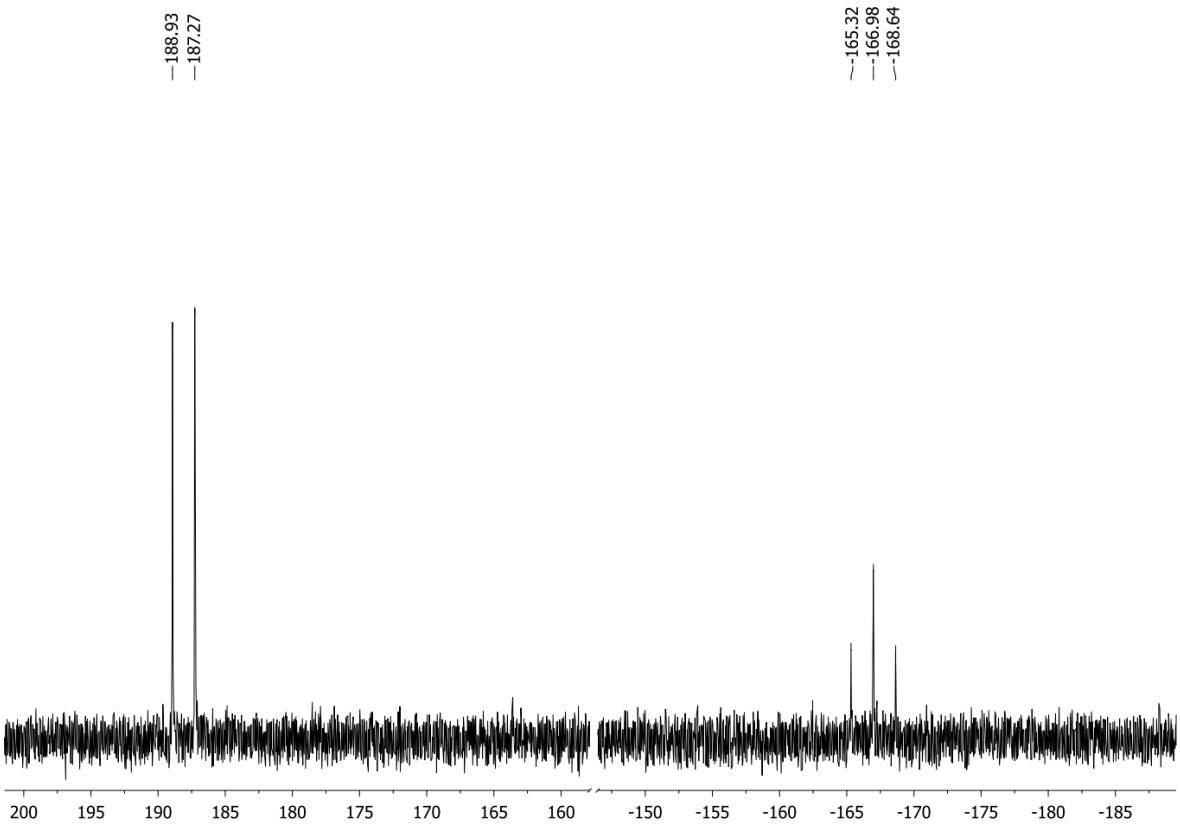


Abbildung 3-16. ^{31}P-NMR Spektrum von **Ti4** (202 MHz, Benzol-d_6, RT).

Der signifikante Unterschied in den chemischen Verschiebungen von ca. Δδ = 355 ppm ist charakteristisch für das vorliegende Strukturmotiv. Das A_2-Teilspektrum resultiert aus der starken Elektronendonorwirkung der P-Atome gegenüber dem elektronenarmen Metallzentrum, das B-Teilspektrum hingegen ist von diesem Effekt nicht betroffen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind dabei in guter Übereinstimmung mit anderen literaturbekannten Verbindungen wie z.B. **9**[122], $Cp_2Ti(PPh)_3$[126,127] (**10**) oder dem Hf-Analoga Cp*CpHf$(PPh)_3$[128] (**11**), eine Übersicht ist in **Tabelle 3-6** dargestellt (**Abbildung 3-17**).

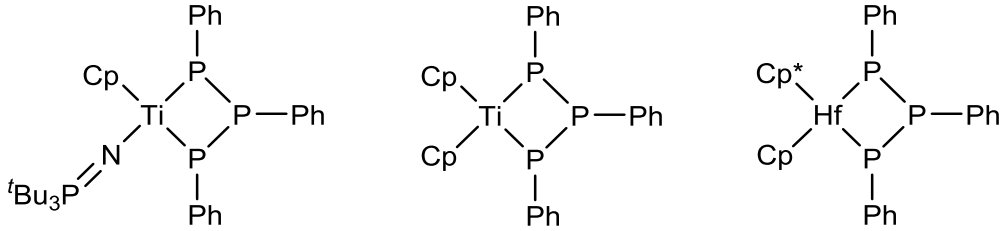


Abbildung 3-17. Beispiele für literaturbekannte Metallatetracyclophosphane **9**-**11**.

Tabelle 3-6. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti4** mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{31}P ($^1J_{PP}$)	
Ti4	188.1 (336.7 Hz)	-167.0 (336.3 Hz)
9	135.1 (303 Hz)	-120.6 (303 Hz)
10	191.9 (337 Hz)	-185.6 (337 Hz)
11	63.6 (305 Hz)	-158.9 (305 Hz)

3.1.1.2 Bildung von phosphidverbrückten Titan(III)-Komplexen

Bei den bisher gezeigten Reaktionen zeigte sich, dass die Diffusion des Phosphans in eine Lösung des Bis(pentafulven)titankomplexes meist zu kristallinem Material führt, welches für die Einkristallstrukturanalyse geeignet ist. Ausgehend von dieser Reaktionsführung konnten zusätzlich in drei Fällen geeignete Einkristalle erhalten und röntgenografisch untersucht werden. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verbindungen kommt es hierbei allerdings nicht zur Bildung neuer P–P Bindungen und mehrgliedrigen Metallocen-Ringsystemen, stattdessen wird die Generierung der dimeren, phosphidverbrückten Titan(III)-Komplexe **Ti5** beobachtet (**Abbildung 3-18**).

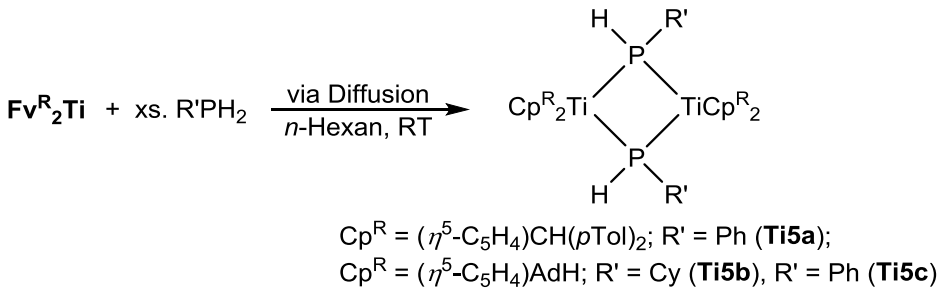
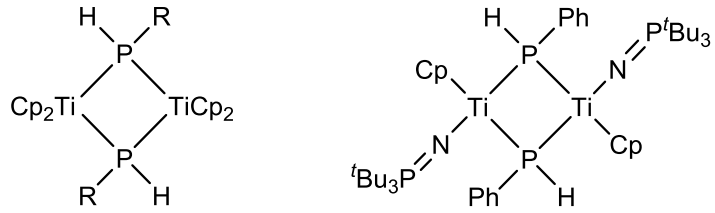


Abbildung 3-18. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti5**.

Ähnliche Reaktionen, ausgehend von Metallocendichloriden und Alkalimetallphosphiden, die zur Bildung von dimeren Metallocenphosphiden führen, sind bereits früh in der Literatur

beschrieben worden.[114,115,121,129,130] Ausgehend von primären Phosphinen konnten HARROD und STEPHAN die Bildung von dimeren Titan(III)-Komplexen beobachten (**Abbildung 3-19**).[113,122,131]



R = Ph (**12**), Cy (**13**) **14**

Abbildung 3-19. Beispiele für dimere Ti(III)-Phosphidkomplexe von HARROD (**12**, **13**) und STEPHAN (**14**).

Alle drei erhaltenen Verbindungen konnten mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht und deren Festkörperstruktur bestätigt werden. **Ti5a** kristallisiert in Form rot-violetter Platten mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, **Ti5b** in Form grüner Blöcke mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und **Ti5c** in Form grün-brauner Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstrukturen sind in **Abbildung 3-20**, **Abbildung 3-21** und **Abbildung 3-22** dargestellt, eine Übersicht der erhaltenen Strukturparameter ist in **Tabelle 3-7** aufgeführt.

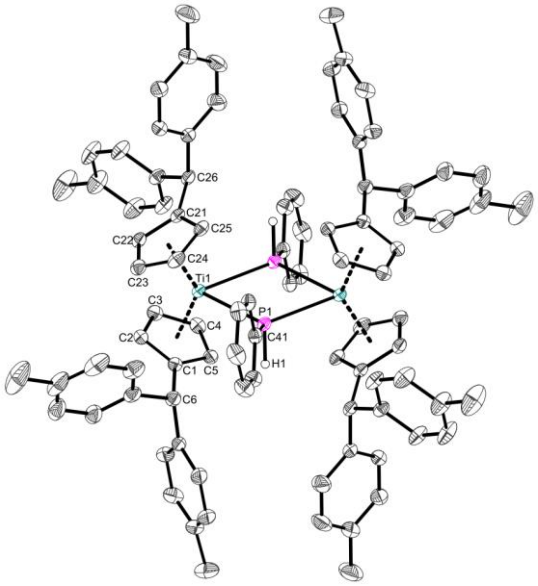


Abbildung 3-20. Molekülstruktur von **Ti5a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.6632(4), Ti1–P1# 2.6899(4), P1–C41 1.8241(14), Ti1–Ct1 2.0555, Ti1–Ct2 2.0695, P1–Ti1–P1# 70.473(13), Ti1–P1–Ti1# 109.528(13), Ct1–Ti1–Ct2 131.179 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C21 - C25).

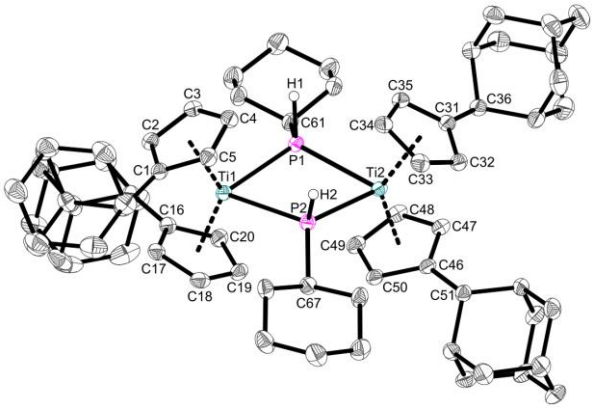


Abbildung 3-21. Molekülstruktur von **Ti5b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 und H2 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.6171(4), Ti1–P2 2.5981(4), Ti2–P1 2.5982(4), Ti2–P2 2.6340(4), P1–C61 1.8648(15), P2–C67 1.8677(14), Ti1–Ct1 2.0711, Ti1–Ct2 2.0814, Ti2–Ct3 2.0719, Ti2–Ct4 2.0810, P1–Ti1–P2 76.386(13), P1–Ti2–P2 76.091(13), Ti1–P1–Ti2 102.827(14), Ti1–P2–Ti2 102.366(14), Ct1–Ti1–Ct2 133.105, Ct3–Ti2–Ct4 132.565 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20, Ct3 = Schwerpunkt C31 - C35, Ct4 = Schwerpunkt C46 - C50).

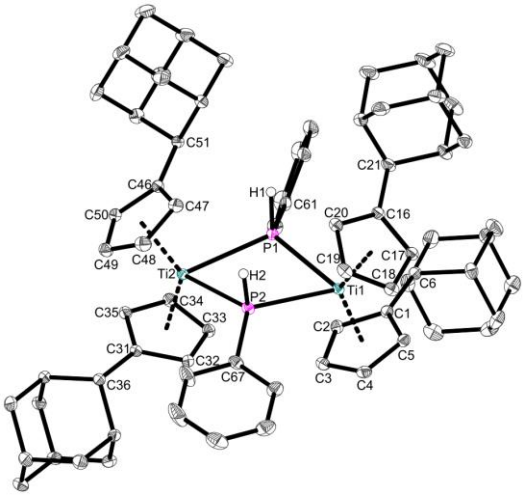


Abbildung 3-22. Molekülstruktur von **Ti5c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 und H2 sowie Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.6620(3), Ti1–P2 2.6394(3), Ti2–P1 2.6228(3), Ti2–P2 2.6328(3), P1–C61 1.8401(9), P2–C67 1.8318(9), Ti1–Ct1 2.0602, Ti1–Ct2 2.0746, Ti2–Ct3 2.0732, Ti2–Ct4 2.0665, P1–Ti1–P2 68.852(8), P1–Ti2–P2 69.541(8), Ti1–P1–Ti2 108.257(9), Ti1–P2–Ti2 108.637(9), Ct1–Ti1–Ct2 136.237, Ct3–Ti2–Ct4 132.841 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20, Ct3 = Schwerpunkt C31 - C35, Ct4 = Schwerpunkt C46 - C50).

Alle drei Verbindungen weisen ein nahezu planares Ti_2P_2-Motiv mit Torsionswinkeln (Ti1–P1–Ti2–P2) von 16.747(19)° (**Ti1d**) bzw. -11.625(14)° (**Ti5b**) auf, im Falle von **Ti5a** kann aufgrund der vorliegenden kristallographisch erzwungenen Symmetrie (Inversionszentrum) kein Wert bestimmt werden. Die Ti–P Bindungslängen liegen mit Werten von ca. 2.59 bis 2.68 Å im Bereich einer Einfachbindung und sind guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen, wie z.B. $[Cp_2Ti(\mu\text{-}PMe_2)]_2$ oder $[Cp_2Ti(\mu\text{-}PEt_2)]_2$.[115,132] Die Bindungsparameter des Ti_2P_2-Gerüstes entsprechen den Werten ähnlicher M_2P_2-Fragmente, charakteristisch sind hierbei die Winkel um das Metallzentrum (68.8 - 89.5°) sowie um die P-Atome (90.7 - 109.5°). Dieses Motiv wird ebenso in anderen viergliedrigen Ringsystemen wie z.B. $(Cp_2TiCl)_2$ beobachtet.[133]

Tabelle 3-7. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti5a**, **Ti5b** und **Ti5c** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

	M–P	P–M–P	M–P–M
Ti5a	2.6632(4), 2.6899(4)	70.473(13)	109.528(13)
Ti5b	2.6171(4), 2.5981(4), 2.5982(4), 2.6340(4)	76.386(13), 76.091(13)	102.827(14), 102.366(14)
Ti5c	2.6620(3), 2.6394(3), 2.6228(3), 2.6328(3)	68.852(8), 69.541(8)	108.257(9), 108.637(9)
$[Cp_2Ti(\mu\text{-}PEt_2)]_2$ [115]	2.622(3), 2.616(3)	89.1(1), 89.5(1)	90.8(1), 90.7(1)
$[Cp_2Ti(\mu\text{-}PMe_2)]_2$ [132]	2.613(2), 2.642(2)	83.3(1), 83.3(1)	96.8(1), 96.1(1)
$[(CO)_4Mn(\mu\text{-}PH_2)]_2$ [134]	2.350(1), 2.352(1)	76.1(1)	103.9(1)
$[(diphos)Pt(\mu\text{-}PPh)]_2^{2+}$ [135]	2.362(3), 2.335(3)	76.1(0)	103.9(0)
$[(CO)_2Rh(\mu\text{-}PtBu_2)]_2$ [136]	2.418(1)	79.51(1)	100.49(6)
$[Mn(CO)_4(\mu\text{-}PH(C_6H_5)]_2$ [137]	2.355(2), 2.361(1)	76.9(1)	103.1(1)

Da zudem in manchen Reaktionsansätzen die Bildung von mehreren der vorgestellten Verbindungen gleichzeitig beobachtet wurde (z.B. **Ti4** neben **Ti5c**, **Ti3** neben **Ti1c**), ist von einem gemeinsamen Reaktionsmechanismus auszugehen (**Abbildung 3-23**). Allen Verbindungen gleich ist die Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvenliganden (abgekürzt: Fv^R) unter P–H Bindungsaktivierung und Bildung eines Titanocen-Diphosphidkomplexes $Cp^R_2Ti(PHR)_2$. Ausgehend von diesen Erkenntnissen kann es nun durch dehydrierende P–P Bindungsknüpfung zur Bildung der Titanocen-Diphosphenkomplexe kommen. Weiterhin kann durch die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Phosphan unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff die Bildung der Titanacyclophosphane erfolgen. Die Bildung der dimeren phosphidverbrückten Verbindungen hingegen läuft nur mit einem Überschuss an Phosphan ab, da eine stöchiometrische Reaktion in diesem Fall nicht möglich ist. Da die P-Atome jeweils noch

einen Wasserstoff-Substituenten aufweisen, ist davon auszugehen, dass die Bildung über das $Cp^R_2Ti(PHR)_2$-Fragment abläuft. Denkbar ist die intermediäre Generierung eines zusätzlichen Titanocenfragmentes, welches dann mit der $Cp^R_2Ti(PHR)_2$-Einheit reagiert.

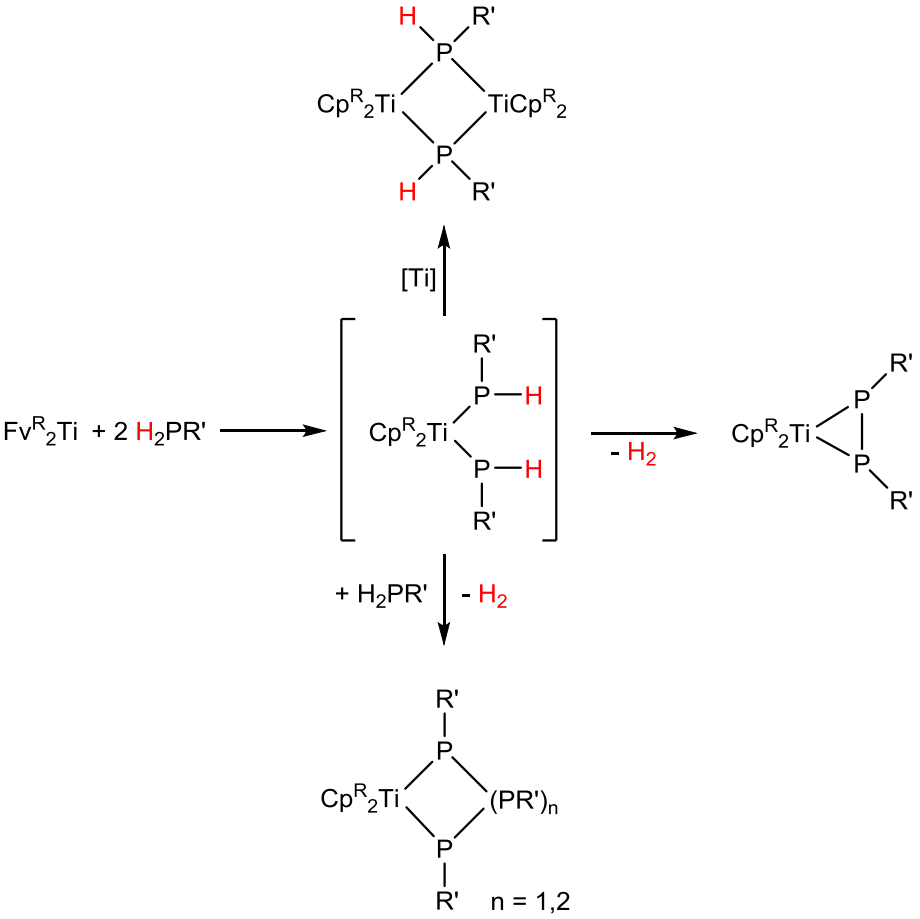


Abbildung 3-23. Möglicher Reaktionsverlauf für die Bildung von **Ti1**, **Ti3**, **Ti4** und **Ti5**.

FAZIT

Zusammenfassend ist eine vielseitige Reaktivität von primären Phosphanen gegenüber (Pentafulven)titankomplexen zu beobachten. Primär kommt es in allen Fällen zu einer P–H Bindungsaktivierung, welche jedoch von Folgereaktionen begleitet ist. So kann zum einen durch die Umsetzung mit äquimolaren Mengen Phosphan die Bildung der Titanocen-Diphosphenkomplexe **Ti1a**, **Ti1b**, **Ti1c**, **Ti1d** und **Ti2** beobachtet werden, hierbei kommt es zu einer P–P Bindungsknüpfung unter dehydrierenden Bedingungen. Solche Titan-Verbindungen sind in der Literatur nahezu unbekannt, sodass die hier vorgestellten Komplexe diese Verbindungsklasse sinnvoll erweitern.

Zusätzlich konnten die Titanacyclophosphane **Ti3** und **Ti4** erhalten und strukturell untersucht werden. Hierbei zeigte sich die Bildung von TiP_3- und TiP_4-Ringsystemen, welche ebenfalls durch dehydrierende P–P Bindungsknüpfung zugänglich sind.

Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen konnte ein weiteres Strukturmotiv erhalten und untersucht werden. Mittels Diffusion des eingesetzten Phosphans in eine Lösung des entsprechenden Bis(pentafulven)titankomplexes können die dimeren phosphidverbrückten Ti(III)-Verbindungen **Ti5a**, **Ti5b** und **Ti5c** erhalten werden. Hierbei kommt es erneut zu der gewünschten P–H Bindungsaktivierung, allerdings bleibt die zuvor beobachtete P–P Bindungsknüpfung in diesem Fall aus.

3.1.2 Reaktivität sekundärer Phosphane

Da die bisherigen Reaktionen von (Pentafulven)titankomplexen mit primären Phosphanen unselektiv verlaufen und Folgereaktionen beobachtet werden, sollte als nächstes die Reaktivität gegenüber sekundären Phosphanen untersucht werden. Diese weisen nur eine potentiell aktivierbare P–H Bindung auf, sodass eine höhere Selektivität bei der Umsetzung erwartet werden kann, da eine anschließende dehydrierende P–P Bindungsknüpfung nicht mehr möglich wäre.

Für die Reaktion wurden **AdFv$_2$Ti** bzw. ***p*TolFv$_2$Ti** in *n*-Hexan suspendiert und mit einem Äquivalent Dicyclohexylphosphan Cy_2PH versetzt. In beiden Fällen wird die Bildung einer roten Lösung beobachtet, nach Aufarbeitung können die Produkte **Ti6a** und **Ti6b** in sehr guten Ausbeuten (**Ti6b** 83%, **Ti6a** 88%) isoliert werden (**Abbildung 3-24**).

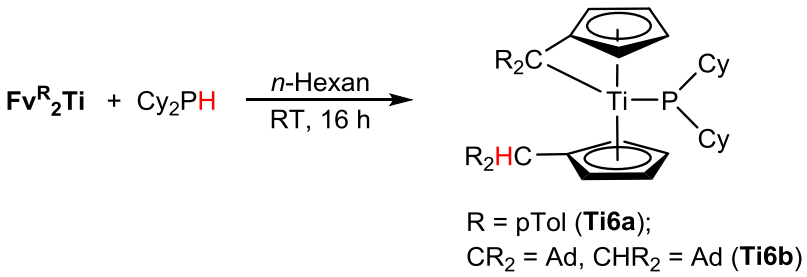


Abbildung 3-24. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti6a** und **Ti6b**.

Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Bildung der monosubstituierten Verbindungen. Auch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Cy_2PH liefert ebenfalls die monosubstituierten Verbindungen, eine weitere Reaktion wird nicht beobachtet. Beispielhaft ist das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti6a** in **Abbildung 3-25** dargestellt.

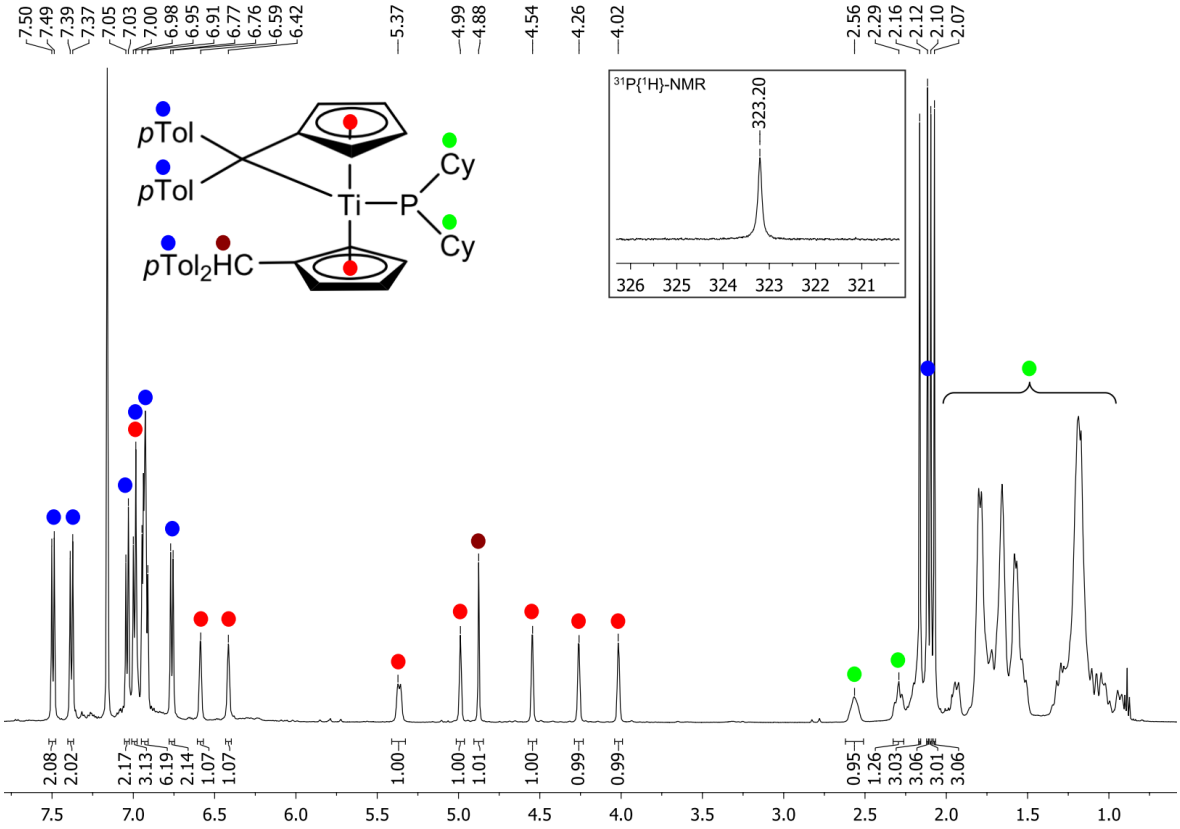
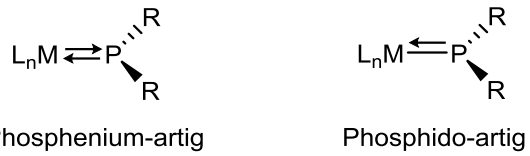


Abbildung 3-25. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti6a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{31}P-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT).

Im ^{1}H-NMR Spektrum wird deutlich sichtbar, dass die monosubstituierte Verbindung **Ti6a** gebildet wird. Bei der Reaktion wird ein unsymmetrisches Substitutionsmuster generiert, sodass der Fulven- sowie der Cp-Ligand unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Dies führt zu acht Signalen für die chemisch inäquivalenten Ringprotonen (rot), weiterhin wird nur ein einzelnes Signal für das Proton des CH_{exo} mit einer chemischen Verschiebung von δ = 4.88 ppm beobachtet. Zusätzlich weisen die Signale der Ringprotonen der *p*Tol-Substituenten im Tieffeld des Spektrums sowie der Methylgruppen im Hochfeld leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen auf, bedingt durch vorliegende Molekülstruktur. Neben den Signalen der *p*Tol-Substituenten sind zudem die Signale der Methylen- bzw. Methinprotonen der Cyclohexylsubstituenten (grün) zu identifizieren.

Eine Besonderheit der vorliegenden Struktur ist die Analogie zu bekannten Carbenkomplexen. Solche PR_2-Fragmente können sowohl als Phosphenium-Ionen bzw. als planare Phosphido-Liganden betrachtet werden (**Abbildung 3-26**). Im ersten Fall weisen diese elektrophilen Charakter auf und sind somit vergleichbar mit Fischer-Carbenen, letztere zeigen nukleophilen Charakter und sind somit analog den Schrock-Carbenen.[138]



Phosphenium-artig Phosphido-artig

Abbildung 3-26. Unterschiedliche Bindungssituation von planaren PR_2-Fragmenten.

Vorrausetzung für einen solchen Vergleich ist die Planarität des PR_2-Liganden, diese kann einwandfrei mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Im Falle der vorliegenden Verbindungen konnten allerdings keine röntgenografischen Untersuchungen mangels geeigneter Einkristalle durchgeführt werden, sodass auf ^{31}P-NMR spektroskopische Untersuchungen zurückgegriffen werden muss.

Die chemische Verschiebung der zu untersuchenden P-Atome ist hierbei stark abhängig von deren Geometrie und gut untersucht.[139-141] Im Falle einer planaren Konfiguration werden signifikante Tieffeldverschiebungen der Signale im Vergleich mit den entsprechenden tertiären Phosphanen bzw. pyramidalen, sp^3-konfigurierten Phosphido-Liganden beobachtet und lassen so Rückschlüsse auf die Hybridisierung des P-Atoms zu (**Abbildung 3-27**).[139,142]

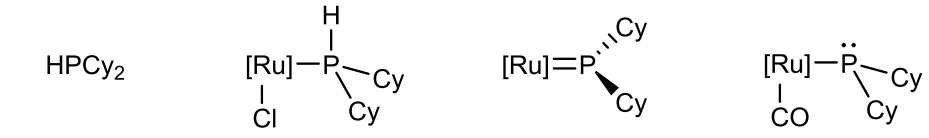


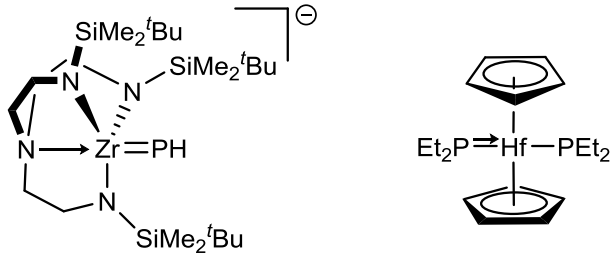
Abbildung 3-27. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Hybridisierung des P-Atoms.

Die von **Ti6a** und **Ti6b** erhaltenen NMR Spektren zeigen jeweils ein einzelnes Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 323.2 ppm (**Ti6a**) bzw. δ = 305.3 ppm (**Ti6b**) (**Tabelle 3-8**). Diese sind stark ins Tieffeld verschoben und deuten somit auf einen zumindest partiellen Doppelbindungscharakter hin.

Tabelle 3-8. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti6a** und **Ti6b** im Vergleich mit **15** und **16** sowie weiteren literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{31}P
Ti6a	323.2
Ti6b	305.3
15	246.8
16	270.2, -15.3
$Cp_2Zr(PCy_2)Me$[143]	233.1
(η^5-Indenyl)Ru(PPh_3)(PCy_2)[142]	276.3

Ähnliche chemische Verschiebungen wurden in einem Bis(phosphido)hafnocenkomplex $Cp_2Hf(PEt_2)_2$ (**16**) von WREFORD beschrieben. In diesem liegen sowohl eine Hf–P Einfach- und Doppelbindung vor, woraus eine deutliche Differenz in den chemischen Verschiebungen des P-Atoms resultiert. Während das sp^3-konfigurierte P-Atom eine chemische Verschiebung von δ = -15.3 ppm aufweist, ist das sp^2-konfigurierte P-Atom mit δ = 270.2 ppm deutlich zu tieferem Feld verschoben.[144] Zusätzlich wurde von LIDDLE ein Zirconium-Phosphinidenkomplex **15** vorgestellt, in dem eine lokalisierte Zr–P Doppelbindung vorliegt, in dieser Verbindung weist das ^{31}P-NMR ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 246.8 ppm auf (**Abbildung 3-28**).[145]



15 **16**

Abbildung 3-28. Unterschiedliche ^{31}P-NMR chemische Verschiebungen in einem Bis(phosphido)hafnocenkomplex von Wreford (**16**) und einem Zirconium-Phosphinidenkomplex von LIDDLE (**15**).

FAZIT

Insgesamt betrachtet ist es gelungen, durch die Umsetzung der Bis(pentafulven)titankomplexe mit sekundären im Gegensatz zu primären Phosphanen selektiv die entsprechenden monosubstituierten Verbindungen **Ti6a** und **Ti6b** zu erhalten. Diese zeichnen sich durch eine P–H Bindungsaktivierung des eingesetzten Phosphans und Addition des PR_2-Fragmentes an das Metallzentrum aus. Ungeachtet der eingesetzten Stöchiometrie ist lediglich ein Pentafulvenligand an der Reaktion beteiligt, eine zweite P–H Bindungsaktivierung eines weiteren Äquivalents Substrat wird nicht beobachtet. Zusätzlich können **Ti6a** und **Ti6b** mittels NMR spektroskopischen Untersuchungen charakterisiert werden. Hierbei zeigt sich, dass aufgrund der beobachteten ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen eine potentielle $P(p_\pi) \rightarrow Ti(d_\pi)$ Wechselwirkung und somit ein Doppelbindungscharakter formuliert werden kann.

3.2 Reaktion mit sekundären Li- und K-Phosphiden

MOTIVATION

Die bisherigen Ergebnisse beschreiben eine vielseitige Reaktivität von primären und sekundären Phosphanen gegenüber verschiedenen (Pentafulven)titankomplexen. Nachdem die Reaktion eines primären Metallphosphids mit einem Mono(pentafulven)titankomplex in der Bildung des Titanocen-Diphosphenkomplexes **Ti2** resultiert, sollte als nächstes die Umsetzung mit sekundären Metallphosphiden untersucht werden. Durch das Substitutionsmuster des P-Atoms soll so die dehydrierende P–P Bindungsknüpfung unterdrückt werden, mit Hilfe des intakten Fulvenliganden kann zudem die Folgechemie der erhaltenen Verbindungen untersucht werden.

Durch eine Salzmetathese-Reaktion ausgehend von den Mono(pentafulven)-metallkomplexen mit den entsprechenden Lithium- oder Kaliumphosphiden konnten die Verbindungen **Ti7** und **Zr1** in Form roter bis violetter Feststoffe in Ausbeuten von 23% - 96% isoliert werden. Die Reaktionen wurden jeweils in *n*-Hexan durchgeführt, um die entstehende Salzfracht per Filtration abzutrennen und direkt die gewünschten Komplexe zu erhalten (**Abbildung 3-29**).

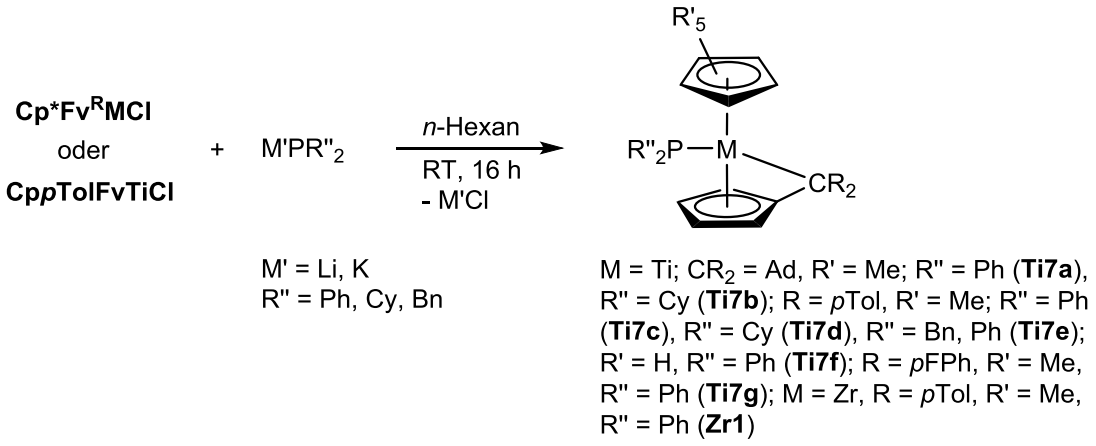


Abbildung 3-29. Schematische Darstellung der Synthese der Verbindungen **Ti7** und **Zr1**.

Alle erhaltenen Verbindungen konnten durch NMR spektroskopische Untersuchungen vollständig beschrieben werden, beispielhaft für diese Verbindungsklasse wird **Ti7c** ausführlich diskutiert (**Abbildung 3-30**). Eine Übersicht der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen ist in **Tabelle 3-9** dargestellt.

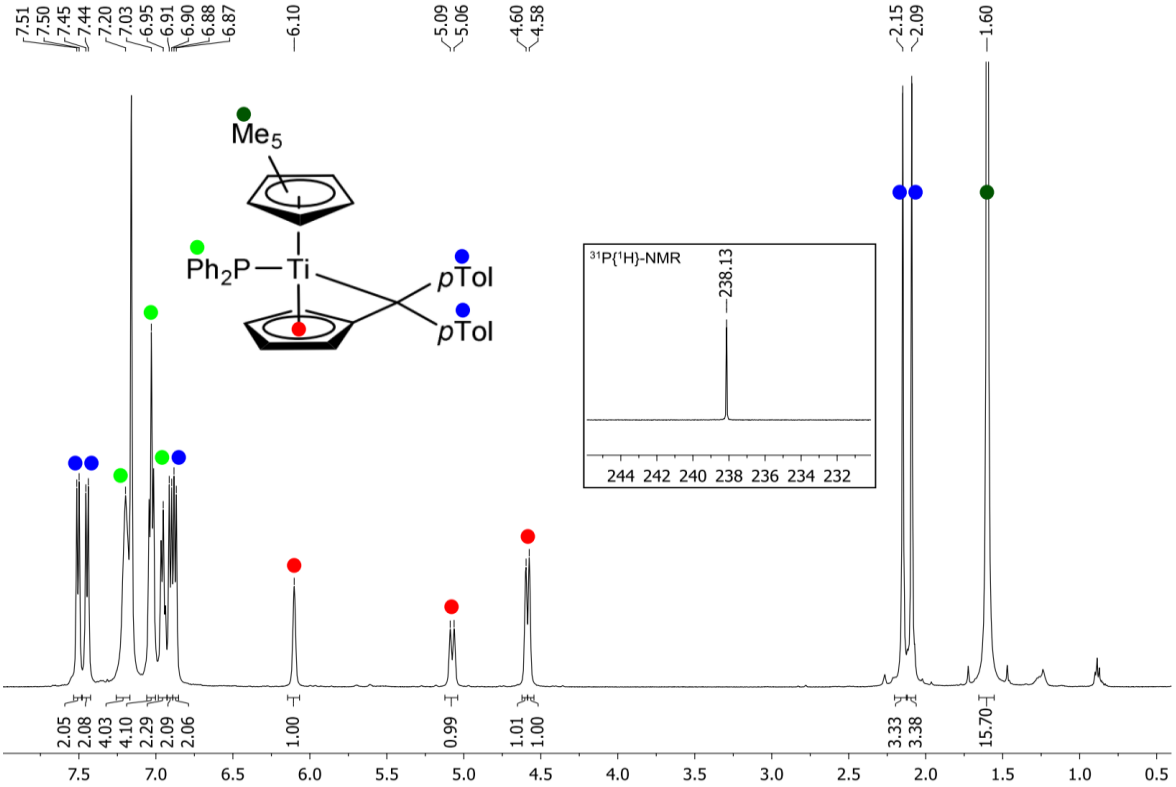
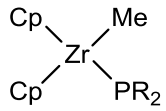


Abbildung 3-30. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti7c** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{31}P-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT).

Das ^{1}H-NMR Spektrum der Verbindung zeigt neben dem Signal für die fünf magnetisch äquivalenten Methylgruppen des Cp*-Liganden (δ = 1.60 ppm) zwei Signale für die *p*Tol-Substituenten des Fulvenliganden (δ = 2.09, 2.15 ppm). Die Signale für die Ringprotonen des Fulvenliganden weisen chemische Verschiebungen von δ = 4.58, 4.60, 5.08 und 6.10 ppm auf, hierbei wird zudem die Aufspaltung eines der Signale (δ = 5.08 ppm) beobachtet. Dies lässt sich auf eine „through-space“ Kopplung des P-Atoms mit dem entsprechenden benachbarten H-Atom zurückführen.[121]

Die ^{31}P-NMR Signale der Verbindungen weisen Werte von δ = 168 bis 306 ppm auf und sind in guter Übereinstimmung mit den zuvor, ausgehend von den Bis(pentafulven)titankomplexen, dargestellten Verbindungen **Ti6a** und **Ti6b**. Auch hier kann aufgrund der chemischen Verschiebungen eine partielle M–P Doppelbindung formuliert werden.[143,145] Im Falle von **Zr1** wurden ähnliche Verbindungen von ERKER beschrieben, die vorgestellten Zirconocenderivate $Cp_2ZrMe(PMes_2)$ **17** und $Cp_2ZrMe(PCy_2)$ **18** weisen chemische Verschiebungen von δ = 136.9 ppm bzw. δ = 233.1 ppm auf (**Abbildung 3-31**).



R = Mes (**17**), Cy (**18**)

Abbildung 3-31. Von ERKER vorgestellte Zirconocen-Phosphidokomplexe **17** und **18.**

Tabelle 3-9. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti7** im Vergleich mit **Ti6** und anderen literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{31}P		δ ^{31}P
Ti7a	222.8	**Zr1**	168.3
Ti7b	297.8	**Ti6a**	323.2
Ti7c	238.1	**Ti6b**	305.3
Ti7d	306.5	**15**	246.8
Ti7e	236.4	**17**	136.9
Ti7f	225.2	**18**	233.1
Ti7g	244.9		

Neben den Signalen der entsprechenden Verbindungen konnte zudem in manchen Fällen die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet werden. Dieses weist ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = -14.7 ppm auf und ist auf die Bildung von Tetraphenyldiphosphan Ph_4P_2 zurückzuführen.[146-150] Im Falle von **Ti7e** wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = -18.7 ppm beobachtet, dieses konnte mittels Einkristallstrukturanalyse als die dimere Verbindung Bis(benzylphenyl)diphosphan $(BnPh)_2P_2$ identifiziert werden (**Abbildung 3-32**). Diese Reaktivität kann durch das HSAB-Prinzip erklärt werden. Während das Metallzentrum als „hart“ gilt, wird der Phosphido-Ligand als „weich“ beschrieben, was in einer schwachen Ti–P Bindung resultiert.[151,152] Dies kann zudem durch theoretische Untersuchungen von TSCHINKE bestätigt werden, welche zeigen, dass die Ti–P Bindungsstärke lediglich etwa der Hälfte der Ti–C Bindungsstärke entspricht.[153] Weiterhin gibt es in der Literatur einige Beispiele dafür, dass solche Titanocen-Fragmente in der Lage sind, verschiedene Element–Element Bindungen zu knüpfen.[122,127,131,149,154]

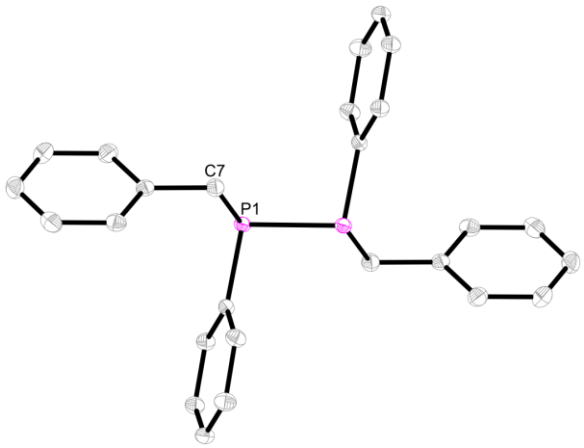


Abbildung 3-32. Molekülstruktur von Bis(benzylphenyl)diphosphan im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet.

Aufgrund dieser Eigenschaft ist es nun möglich, dass die bestehende Ti–P Bindung reduktiv gespalten wird und neben dem entsprechenden P-haltigen Dimer eine neue Ti(III)-Verbindung gebildet wird. Unterstützt wird dies durch die Bildung zweier N_2-Komplexe **Ad-N_2** und **iso-*p*Tol-N_2**, welche bei Versuchen, die Verbindungen **Ti7a** und **Ti7c** zu kristallisieren, isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse identifiziert werden konnten (**Abbildung 3-33**).[100,155]

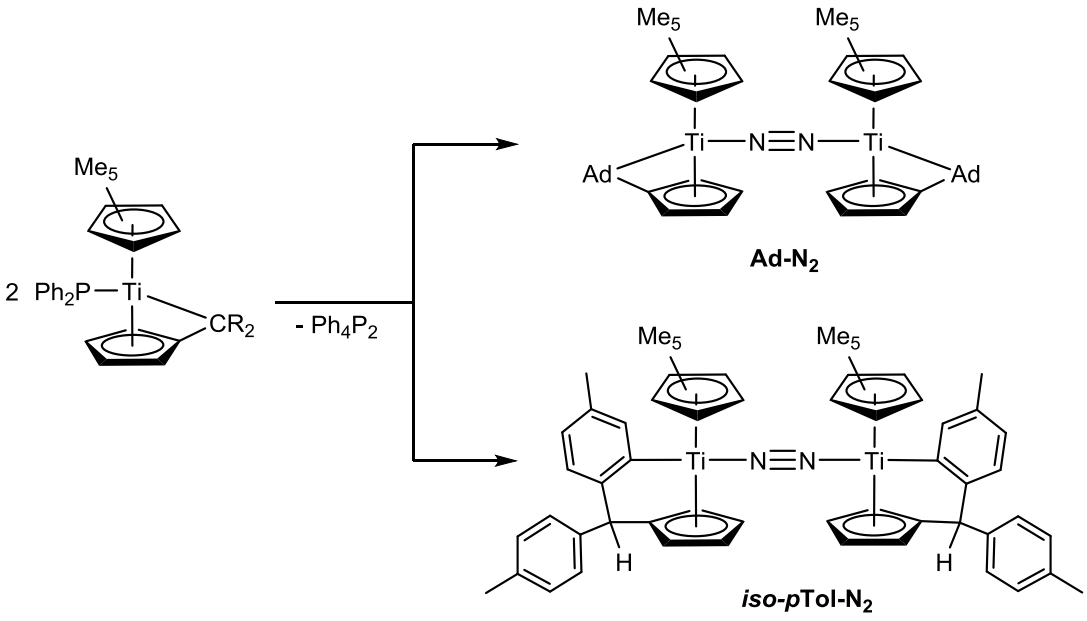


Abbildung 3-33. Schematische Darstellung der Bildung der N_2-Komplexe **Ad-N_2** und ***iso-p*Tol-N_2**.

Zusätzlich konnten von den Verbindungen **Ti7a** und **Ti7c** geeignete Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden, welche die Molekülstrukturen der Hauptprodukte bestätigen. **Ti7a** kristallisiert in Form dunkelroter Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, **Ti7c** ebenfalls in Form dunkelroter Blöcke mit der orthorombischen

Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in **Abbildung 3-34** und **Abbildung 3-35** dargestellt, eine Übersicht der Strukturparameter ist in **Tabelle 3-10** aufgeführt.

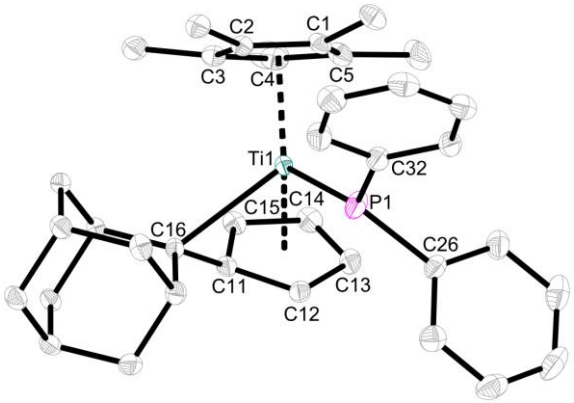


Abbildung 3-34. Molekülstruktur von **Ti7a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.4446(5), Ti1–Ct1 2.0771, Ti1–Ct2 1.9769, C11–C16 1.4265(17), Ct1–Ti1–Ct2 136.235, P1–Ti1–C16 96.07(3), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

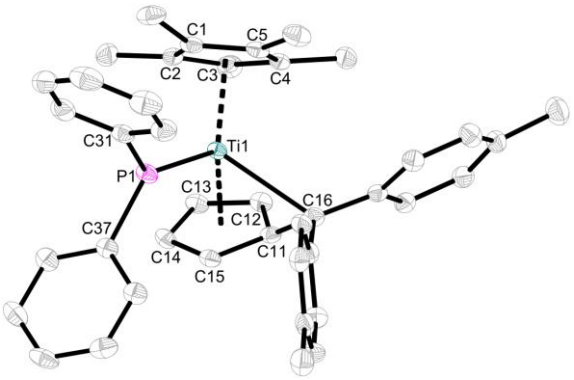


Abbildung 3-35. Molekülstruktur von **Ti7c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–P1 2.3931(7), Ti1–Ct1 2.0698, Ti1–Ct2 1.9659, C11–C16 1.434(3), Ct1–Ti1–Ct2 136.736, P1–Ti–C16 103.09(5), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

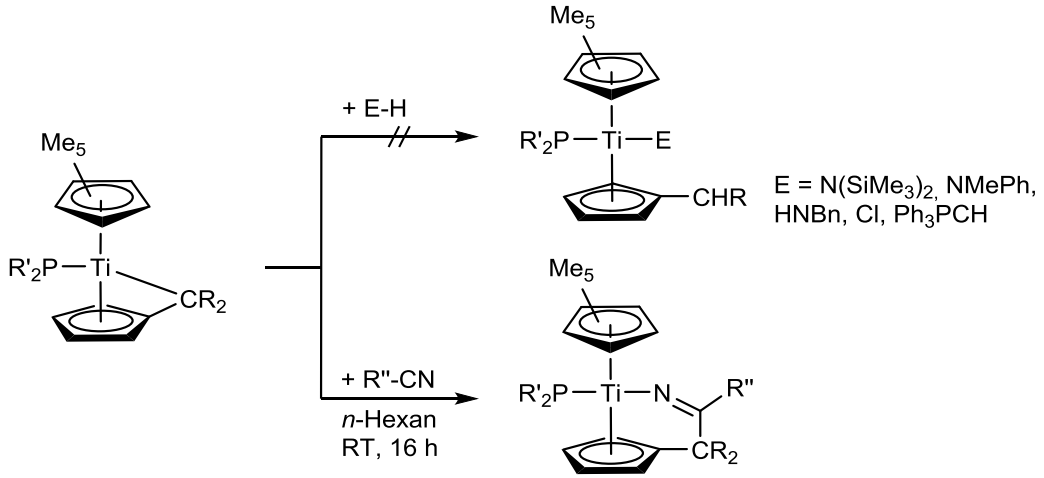
Beide Verbindungen weisen ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Metallzentrum auf, hervorgerufen durch den Ct1–Ti–Ct2 (**Ti7a** 136.2°, **Ti7c** 136.7°) und P1–Ti–C16 Winkel (**Ti7a** 96.07°, **Ti7c** 103.1°). Diese Winkel sowie die Ti–Ct Abstände (1.98 bis 2.07 Å) sind in guter Übereinstimmung mit den bekannten Mono(pentafulven)titankomplexen.[85,97] Die neugeknüpften Ti1–P1 Bindungen (**Ti7a** 2.4446(5) Å, **Ti7c** 2.3931(7) Å) sind deutlich verkürzt verglichen mit bekannten Verbindungen wie z.B. $Cp_2Ti(PPh_2)PMe_3$ (2.636(3) Å)[114], $Cp_2Ti(PPh_2)_2$ (2.71(1) Å)[114], $[Cp_2Ti(\mu\text{-}PEt_2)]_2$ (ca. 2.62 Å)[115], $Cp_2Ti[(Me_2P)_2C(SiMe_3)]$ (2.595(1) Å, 2.619(1) Å)[156] oder $(Cp^*TiCp^{Ad})_2P_4$ (2.6134(10) Å)[102]. Eine Aussage über die Natur der Ti–P Bindung kann nun anhand der Umgebung des P-Atoms getroffen werden.[157] Im Falle einer Einfachbindung ist das Lone-Pair des Phosphors an eben diesem lokalisiert und eine pyramidale Anordnung der Substituenten sowie eine verlängerte M–P Bindung wird beobachtet. Liegt hingegen ein erhöhter Bindungsgrad vor, so ist das Lone-Pair an der M–P Bindung beteiligt ($P(p_\pi)\rightarrow Ti(d_\pi)$ Wechselwirkung) und die Substituenten weisen eine planare Geometrie auf, zusätzlich wird ein verkürzter M–P Abstand beobachtet. In den vorliegenden Verbindungen wird eine nahezu planare Geometrie des P-Atoms beobachtet (**Ti7a** $\Sigma\angle$P1 354.48 °, **Ti7c** $\Sigma\angle$P1 359.5 °), was auf eine verstärkte $P(p_\pi)\rightarrow Ti(d_\pi)$ Interaktion und somit einen partiellen Ti–P Doppelbindungscharakter hindeutet. Diese Annahme wird zudem durch die zuvor diskutierten ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen unterstützt.

Tabelle 3-10. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti7a** und **Ti7c** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

	M–P	Σ∠P
Ti7a	2.4446(5)	354.48
Ti7c	2.3931(7) Å	359.5
$Cp_2Ti(PPh_2)PMe_3$	2.636(3)	324.7
$Cp_2Ti(PPh_2)_2$	2.71(1), 2.67(1)	318.5, 322.6
$[Cp_2Ti(\mu\text{-}PEt_2)]_2$	ca. 2.62	---
$Cp_2Ti[(Me_2P)_2C(SiMe_3)]$	2.595(1), 2.619(1)	---
$(Cp^*TiCp^{Ad})_2P_4$	2.6134(10)	---

3.2.1 Reaktivität gegenüber C–N Dreifachbindungssubstraten

Um einen Einblick in die Reaktivität der Titanphosphidkomplexe zu erhalten, wurde als nächstes deren Umsetzung mit verschiedenen Substraten untersucht. Hierbei sind vor allem solche Reaktionen von Interesse, die im AK BECKHAUS bereits etabliert sind. So z.B. die 1,2-Addition von H-aciden Substraten oder die Insertion von Mehrfachbindungssubstraten in die Ti–C_{exo} Bindung.[97,98,158,159] Es zeigte sich allerdings, dass die Reaktion mit H-aciden Substraten in allen Fällen nicht das gewünschte Produkt liefert, sondern lediglich in komplexen Produktgemischen resultiert. Durch die Umsetzung mit Nitrilen hingegen können die Produkte **Ti8** in Ausbeuten von 14 - 88% in Form jeweils grüner Feststoffe isoliert werden (**Abbildung 3-36**).



CR_2 = Ad, R' = Ph, R'' = *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti8a**); R = *p*FPh,
R' = Ph, R'' = *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti8b**); R = pTol, R' = Ph;
R'' = *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti8c**), Me (**Ti8d**), 4-Py (**Ti8e**),
*p*Tol (**Ti8f**); R' = Ph, Bn; R'' = Fc (**Ti8g**)

Abbildung 3-36. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti8**.

Alle Verbindungen konnten mittels NMR spektroskopischen Untersuchungen charakterisiert und beschrieben werden. Beispielhaft für die Verbindungsklasse wird **Ti8c** ausführlich diskutiert (**Abbildung 3-37**), eine Übersicht aller NMR chemischen Verschiebungen ist in **Tabelle 3-11** dargestellt.

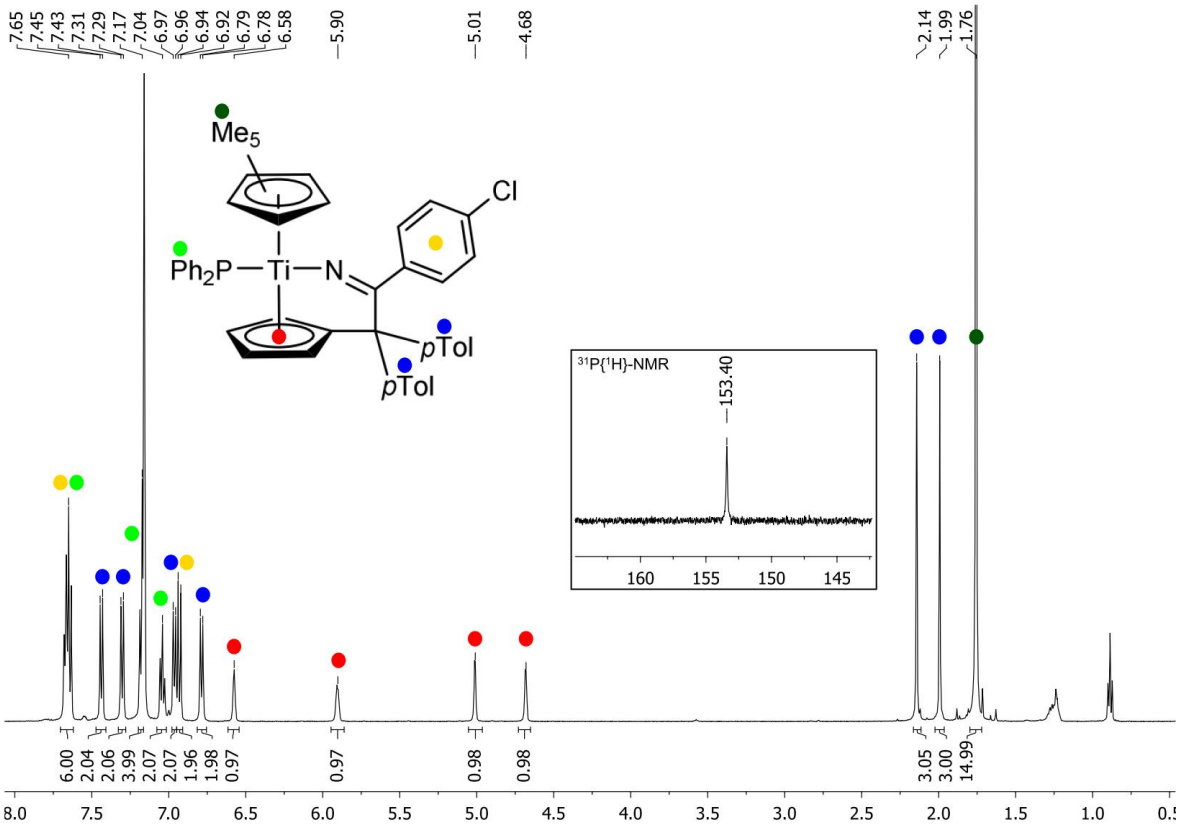


Abbildung 3-37. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti8c** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{31}P-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Neben den typischen Signalen für die fünf Methylgruppen des Cp*-Liganden (δ = 1.76 ppm) sowie der zwei Methylgruppen der *p*Tol-Substituenten (δ = 1.99, 2.14 ppm) zeigen sich erneut vier Signale für die Ringprotonen des durch die Insertionsreaktion erzeugten Cp-Liganden mit chemischen Verschiebungen von δ = 4.68, 5.01, 5.90 und 6.58 ppm. Im Tieffeld des Spektrum lassen sich die Signale den verschiedenen Protonen der Aryl-Substituenten mit chemischen Verschiebungen von δ = 6.78 bis 7.65 ppm zuordnen. Zusätzlich ist im ^{13}C-NMR Spektrum das Signal für das C_{exo}-Atom des Cp-Liganden ins Hochfeld verschoben (δ = 67.2 ppm in **Ti8c** vs. δ = 116.4 ppm in **Ti7c**), bedingt durch die Insertion der Nitril-Einheit in die Ti–C_{exo} Bindung. Durch diese Insertion wird das Signal des Nitril-C-Atoms signifikant ins Tieffeld verschoben verglichen mit dem freien Nitril (δ = 184.1 ppm in **Ti8c** vs. δ = 111.8 ppm[160]). Diese Parameter sind in guter Übereinstimmung mit

bekannten Verbindungen, in denen eine Insertionsreaktion an (Pentafulven)metallkomplexen stattfindet (**Abbildung 3-38**).[80,90,97]

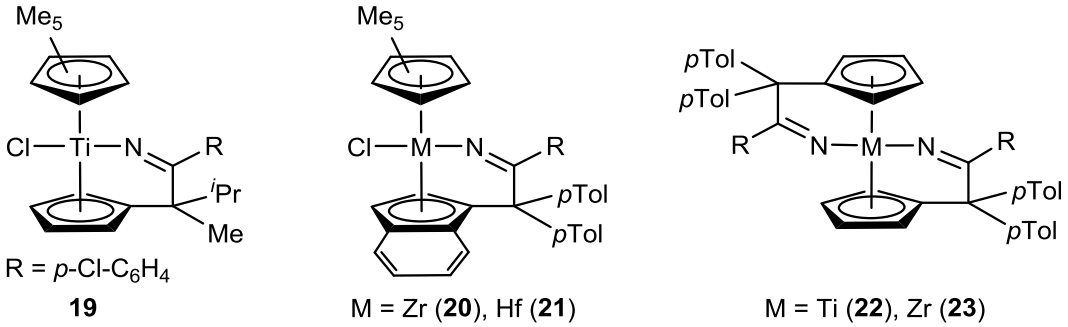


Abbildung 3-38. Beispiele für literaturbekannte Insertionsprodukte **19**-**23.**

Das ^{31}P-NMR Spektrum zeigt ein einzelnes Signal, welches mit δ = 153.4 ppm im Vergleich zum Edukt (δ = 238.1 ppm) stark ins Hochfeld verschoben ist. Dies ist auf die erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum durch die Koordination des N-Atoms zurückzuführen.

Tabelle 3-11. Vergleich der ^{31}P- und ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti8** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT). [a] Signal stark verbreitert. [b] Signallage mittels ^{1}H,^{13}C-HMQC Korrelationsspektrum bestimmt. [c] Isomerengemisch.

	δ ^{31}P	δ ^{13}C (C=N)
Ti8a	113.5	198.6
Ti8b	160.2	182.3
Ti8c	153.4	184.1
Ti8d	121.5	190.6
Ti8e	179.8	181[b]
Ti8f	138.0	187.1
Ti8g	118[a]	193.0
19[c]	---	191.8, 193.6
20	---	193.5
21	---	193.0
22	---	188.1
23	---	192.4

Durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **Ti8a** in *n*-Hexan auf 5 °C konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert und als dimeres Folgeprodukt **Ti8a-Dimer** identifiziert werden. Dieses kristallisiert in Form roter Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c*, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-39** dargestellt. Der Übersicht halber ist in **Abbildung 3-40** die monomere Einheit der Molekülstruktur dargestellt.

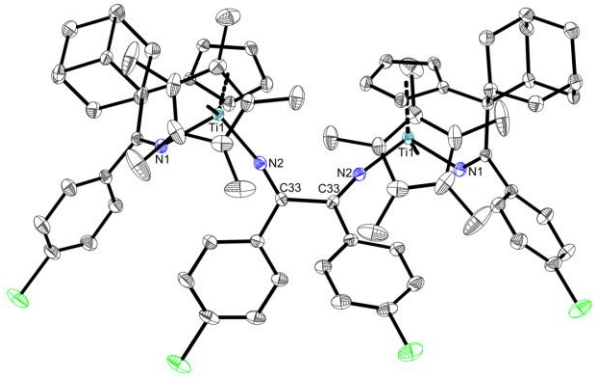


Abbildung 3-39. Molekülstruktur von **Ti8a-Dimer** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet.

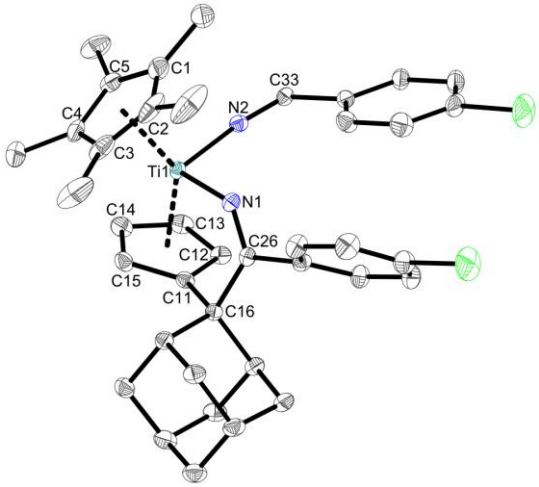


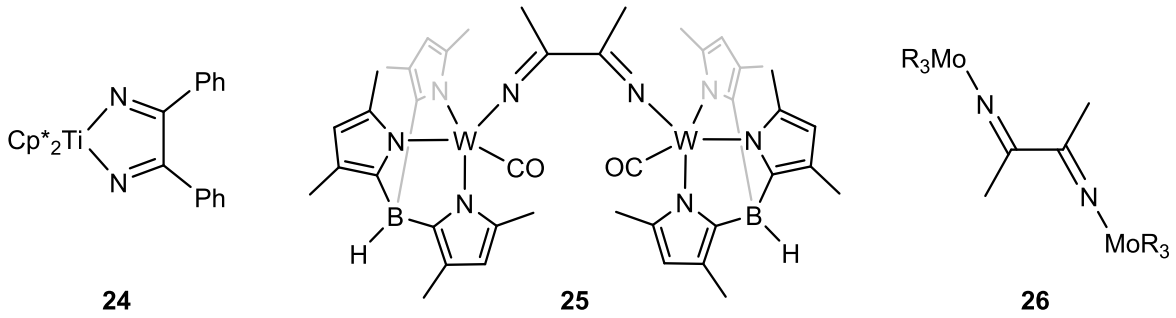
Abbildung 3-40. Molekülstruktur von **Ti8a-Dimer** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur die monomere Einheit dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 2.0303(12), Ti1–N2 1.9300(12), Ti1–Ct1 2.1061, Ti1–Ct2 2.0589, N1–C26 1.2672(17), N2–C33 1.2561(18), C16–C26 1.5722(19), C11–C16 1.5227(18), C33–C33‘ 1.551(3), Ct1–Ti1–Ct2 136.335, N1–Ti1–N2 98.62(5), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

Das Metallzentrum ist hierbei verzerrt tetraedrisch umgeben, bedingt durch den Ct1–Ti1–Ct2 Winkel von 136.335° sowie den N1–Ti1–N2 Winkel von 98.62(5)°. Während die Ti1–N1 Bindungslänge von 2.0303(12) Å im Bereich einer klassischen Ti–N Einfachbindung liegt[161-165], ist die Ti1–N2 Bindung mit 1.9300(12) Å deutlich verkürzt, was auf eine erhöhte $N(p_\pi) \rightarrow Ti(d_\pi)$ Wechselwirkung und somit auf einen starken Ti–N Doppelbindungscharakter hindeutet.[97,166,167] Sowohl die neugeknüpfte C16–C26 Bindung als auch die durch die Nitril-Nitril Kopplung entstandene C33–C33‘ Bindung entsprechen mit 1.5722(19) Å bzw. 1.551(3) Å einer leicht aufgeweiteten C–C Einfachbindung[168], gleichzeitig werden die ehemaligen C–N Dreifachbindungen der Nitrile ebenfalls aufgeweitet und entsprechen mit 1.2672(17) Å bzw. 1.2561(18) Å nun einer C–N Doppelbindung.[97,165,169]

Tabelle 3-12. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von **Ti8a-Dimer** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

	M–N	N–C	C–C
Ti8a-Dimer	1.9300(12)	1.2561(18)	1.551(3)
24	2.006(1), 2.006(1)	1.274(2), 1.276(2)	1.540(2)
25	1.879(19)	1.28(3)	1.40(4)
26	1.814(8)	1.325(12)	1.43(2)

Solche metallvermittelten Nitril-Nitril Kopplungsreaktionen sind in der Literatur vergleichsweise wenig beschrieben, meist werden diese im Zusammenhang mit späten ÜM beobachtet.[170-172] Ähnliche Kopplungsreaktionen an Metallocenen der Gruppe IV wurden im AK ROSENTHAL beschrieben, welche zur Ausbildung von fünfgliedrigen Metallazyklen führen (**Abbildung 3-41**).[165,169]



24 **25** **26**

Abbildung 3-41. Beispiele für durch Nitril-Nitril Kopplungsreaktionen erhaltene Verbindungen **24**-**26**.

Bei der Reaktion von **Ti7c** mit Fc-CN konnte nach Aufarbeitung ein rot-brauner Feststoff isoliert werden. Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen ein ähnliches ^{1}H-NMR Spektrum analog den bisherigen Insertionsprodukten, jedoch weist das ^{31}P-NMR entgegen den Erwartungen keine Signale einer P-haltigen Verbindung auf. Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen ist die Bildung des N_2-verbrückten dimeren Komplexes **Ti9a** denkbar, in dem neben der Insertionsreaktion des Nitrils auch die Abspaltung des Phosphid-Liganden stattgefunden hat. Um dies zu überprüfen, wurde die Reaktion ausgehend von dem entsprechenden dimeren N_2-Komplex ***p*Tol-N$_2$** wiederholt, da diese in demselben Reaktionsprodukt resultieren sollte (**Abbildung 3-42**). Nach Aufarbeitung konnte erneut ein rot-brauner Feststoff (81% Ausbeute) isoliert werden, dessen ^{1}H-NMR Spektrum identisch mit dem zuvor aufgenommen ist (**Abbildung 3-43**).
Hervorzuheben ist hierbei, dass, obwohl es sich um eine Titan(III)-Verbindung handelt, ein diamagnetisches Verhalten beobachtet wird. Dies wird durch den verbrückenden N_2-Liganden hervorgerufen, da so eine antiferromagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen ermöglicht wird.[100,173]

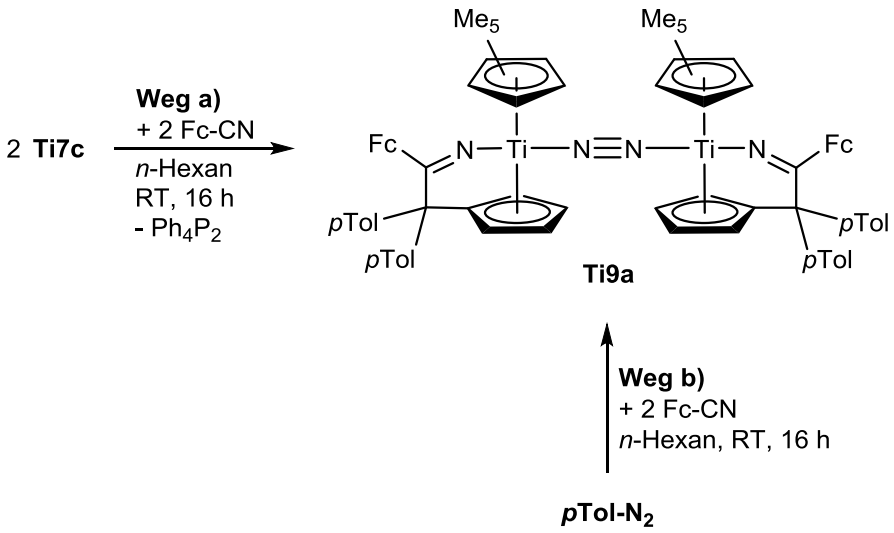


Abbildung 3-42. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti9a** ausgehend von **Ti7c** sowie ***p*Tol-N$_2$**.

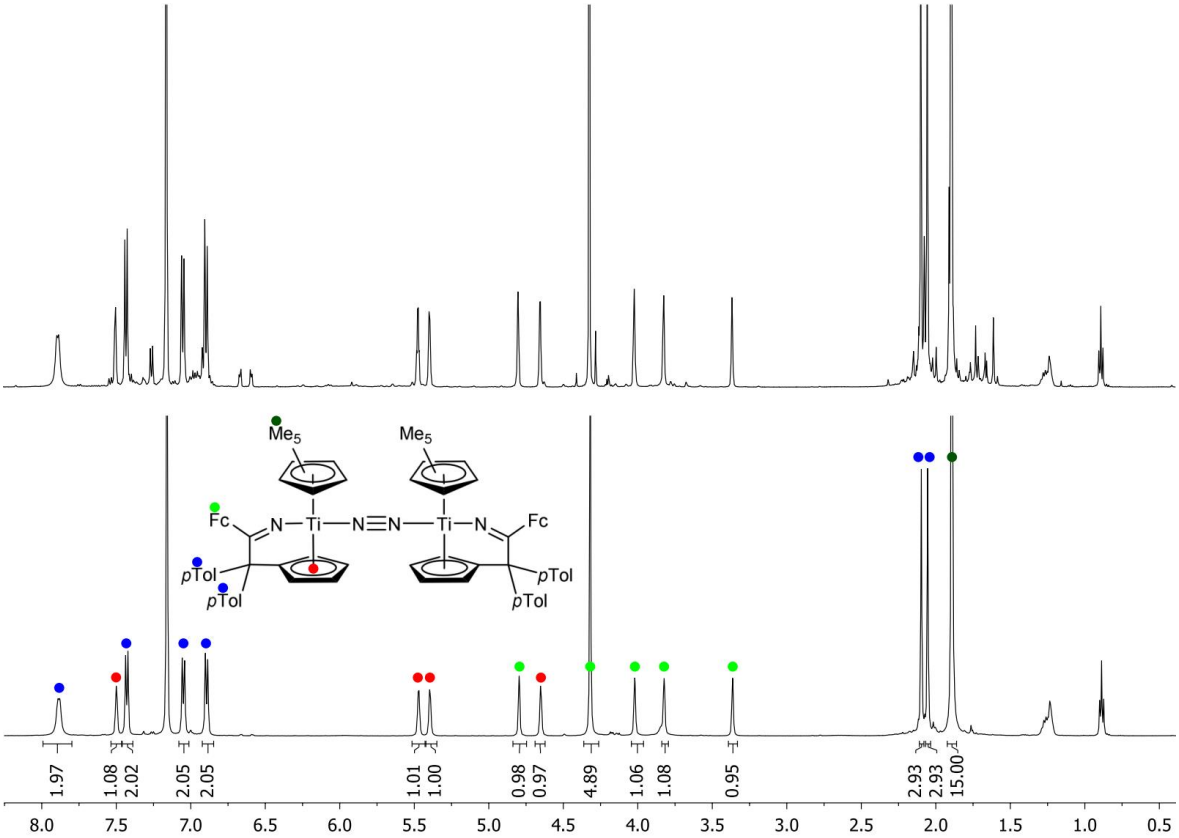


Abbildung 3-43. ^{1}H-NMR Spektren von **Ti9a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); oben: Weg a); unten: Weg b); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Zusätzlich wurde die Reaktivität des N_2-Komplexes *p*Tol-N_2 gegenüber drei weiteren Nitrilen untersucht (**Abbildung 3-44**). Bei der Umsetzung mit *p*-Chlorbenzonitril und *p*-Tolunitril konnten die entsprechenden Produkte **Ti9b** und **Ti9c** als grüne Feststoffe in Ausbeuten von 37% bzw. 55% isoliert werden, die Reaktion mit Acetonitril liefert nach Aufarbeitung einen dunkelbraunen Feststoff in 52% Ausbeute. Während die Verbindungen

Ti9b und **Ti9c** anhand NMR spektroskopischer Untersuchungen als analoge Reaktionsprodukte zu **Ti9a** identifiziert werden konnten, ist im Falle von **Ti9d** eine abweichende Reaktion zu beobachten.

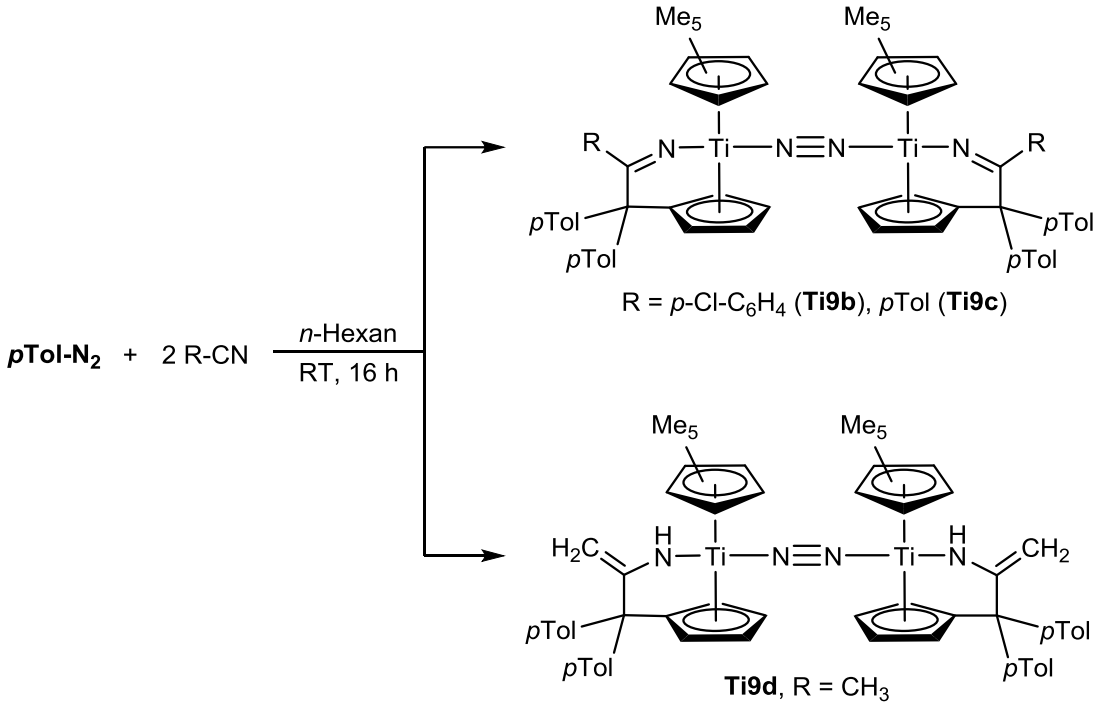


Abbildung 3-44. Schematische Darstellung der Reaktion von ***p*Tol-N_2** mit verschiedenen Nitrilen.

Hierbei kommt es zur Insertion der Nitril-Einheit in die Ti–C_{exo} Bindung, jedoch findet zusätzlich ein spontaner 1,3-H-Shift zwischen der Methylgruppe des eingesetzten Nitrils und dem N-Atom statt. Diese Art von Imin-Enamin Umlagerung wurde bereits bei ähnlichen (Pentafulven)komplexen beobachtet und beschrieben.[79,82,163,174,175] Das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti9d** ist in **Abbildung 3-45** dargestellt, eine Übersicht der NMR chemischen Verschiebungen von **Ti9d** und ausgewählten Beispielen ist in **Tabelle 3-13** aufgeführt.

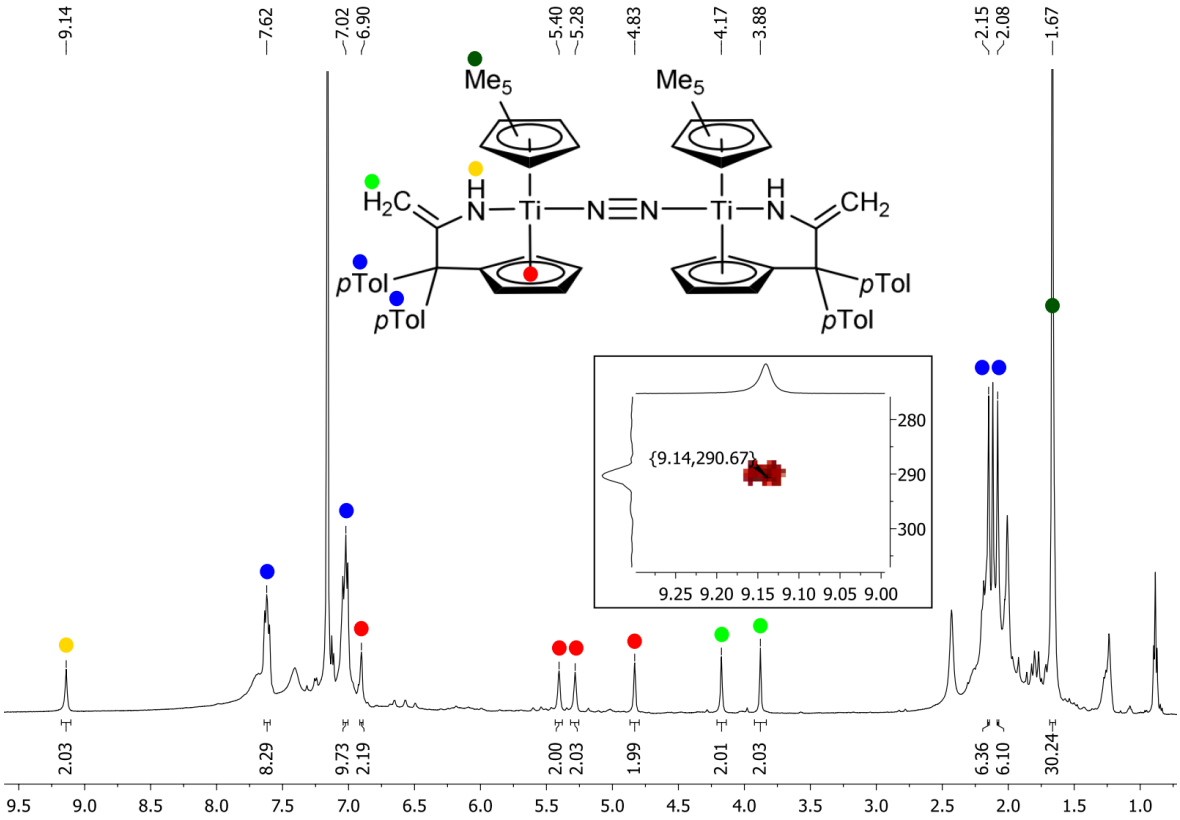
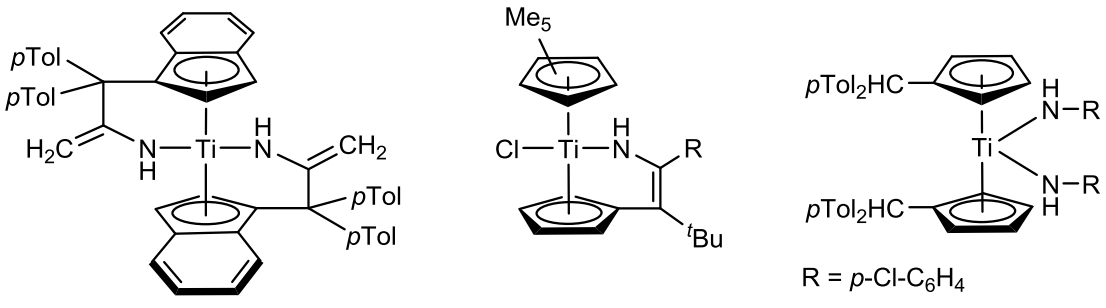


Abbildung 3-45. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti9d** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{1}H,^{15}N-HMQC Spektrum (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Charakteristisch in dem ^{1}H-NMR Spektrum sind die Signale für die Protonen der terminalen Methylengruppen mit chemischen Verschiebungen von δ = 3.88 und 4.17 ppm sowie das Signal für die NH-Einheit mit δ = 9.14 ppm. Diese chemischen Verschiebungen sind in guter Einstimmung mit der von FISCHER dargestellten Verbindung **27** (**Abbildung 3-46**), ebenso wie die ^{13}C-NMR Daten der Methylengruppen (δ = 87.5 ppm) sowie der quaternären C-Atome (δ = 179.6 ppm). Zusätzlich zeigt die NH-Einheit im ^{1}H,^{15}N-HMQC Korrelationsspektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 290.6 ppm, welches im Vergleich mit den literaturbekannten Verbindung ins Tieffeld verschoben ist.[82,92,163,175]



27 **28** **29**

Abbildung 3-46. Beispiele für bekannte Titanocen-Amidokomplexe **27**-**29**.

Tabelle 3-13. Vergleich der ^{1}H-, ^{13}C- und ^{15}N-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti9d** mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{1}H CH_2	δ ^{1}H NH	δ ^{13}C CH_2	δ ^{13}C C-NH	δ ^{15}N NH
Ti9d	3.88, 4.17	9.14	87.5	179.6	290.6
27	4.00, 4.11, 4.37, 4.39,	5.51, 6.68	85.5, 92.9	174.8, 175.6	223.3, 225.1
28	---	8.24	---	160.7	---
29	---	7.46	---	---	211.1

Bei dem Versuch, die Reaktion mit Ferrocennitril auf **Ti7a** zu übertragen, konnte nicht das gewünschte Reaktionsprodukt erhalten werden, sondern die Cl-substituierte Verbindung **Ti10**. Diese konnte neben NMR spektroskopischen Untersuchungen mittels Einkristallstrukturanalyse als solche identifiziert werden (**Abbildung 3-47**) und entspricht einem bekannten Reaktionsmuster.[90,97,99] Bei der Reaktion wird vermutlich analog den bisherigen Ergebnissen die Ti–P Bindung gespalten, eine Bildung von Ph_4P_2 wird hingegen nicht beobachtet. Die neue Ti–Cl Bindung lässt darauf schließen, dass nicht vollständig abgetrenntes Kaliumchlorid aus der Synthese von **Ti7a** an der Reaktion beteiligt ist und somit die neue Cl-Substitution hervorruft.

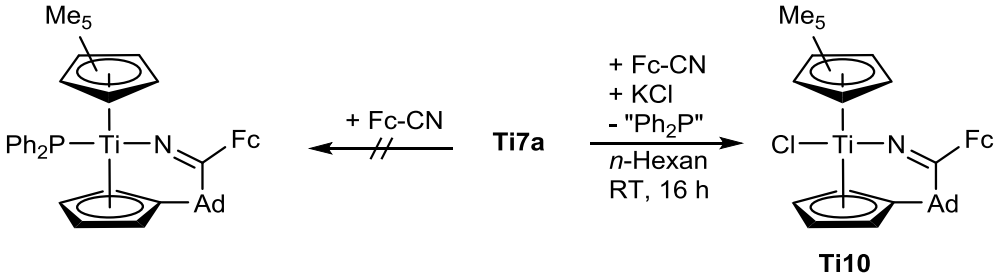


Abbildung 3-47. Schematische Darstellung der geplanten Synthese von **Ti10** und anschließende Reaktion mit $KPPh_2$.

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von **Ti10** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form roter Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-48** dargestellt.

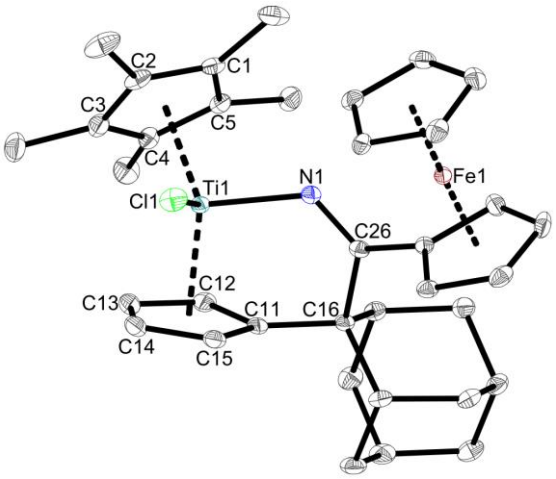


Abbildung 3-48. Molekülstruktur von **Ti10** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9410(14), Ti1–Cl1 2.3907(5), Ti1–Ct1 2.0996, Ti1–Ct2 2.0728, N1–C26 1.274(2), C16–C26 1.572(2), C11–C16 1.521(2), Ct1–Ti1–Ct2 133.392, Cl1–Ti1–N1 96.73(4), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

Das Metallzentrum ist hierbei tetraedrisch verzerrt umgegeben, die neugeknüpfte Ti1–N1 Bindung entspricht mit 1.9410(14) Å einer verkürzten Ti–N Einfachbindung mit partiellem Doppelbindungscharakter.[97,166,167,176,177] Die N1–C26 Bindungslänge von 1.274(2) Å ist einer Doppelbindung zuzuordnen (1.28 Å[168]) und ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen.[82,85,169] Durch die Insertion der Nitril-Einheit wird die C11–C16 Bindung aufgeweitet (1.512(2) Å) und entspricht einer C–C Einfachbindung (1.53 Å[168]), ebenso wie die neugeknüpfte C16–C26 Bindung mit einer Länge von 1.572(2) Å.

Tabelle 3-14. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von **Ti10** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

	Ti–N
Ti10	1.9410(14) Å
28	1.968(2) Å
$Cp^*_2Ti(CH{=}CH_2)N{=}CPh_2$[167]	1.901(2) Å
$AdFvTiCl(NCy_2)$[176]	1.8988(6) Å
$CpTiCl_2(NH^tBu)$[177]	1.879(3) Å
$((SiMe_3)_2N)_3TiCl$[166]	1.940(10) Å

3.2.2 Reaktivität gegenüber C–O Doppelbindungssubstraten

Neben der Reaktivität gegenüber Dreifachbindungssubstraten wurde zudem die Reaktion der Titanphosphidkomplexe gegenüber C=O Doppelbindungssubstraten wie Aldehyden oder Ketonen untersucht. Hierbei ist, analog den Umsetzungen mit Nitrilen, eine Insertion der C=O-Einheit in die Ti–C_{exo} Bindung zu erwarten (**Abbildung 3-49**).

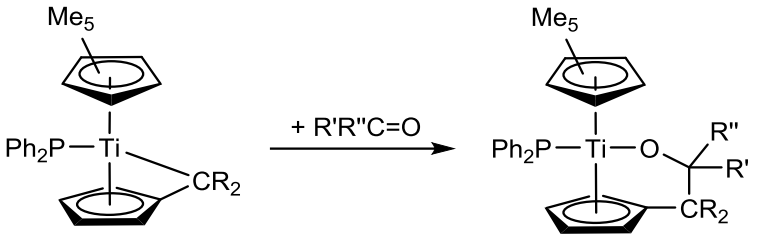


Abbildung 3-49. Schematische Darstellung der geplanten Reaktion von **Ti7** mit Carbonylverbindungen.

Bei der Umsetzung von **Ti7a** bzw. **Ti7c** mit Aceton und *tert*-Butylcyclohexan-4-on konnten nach Aufarbeitung jeweils grüne Feststoffe erhalten werden. Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch die Bildung paramagnetischer Verbindungen, lediglich in den ^{31}P-NMR Spektren konnte ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = -14.7 ppm beobachtet werden, welches der Bildung von Ph_4P_2 zugeschrieben werden kann. Im Gegensatz zu **Ti9** wird hier somit nicht die Bildung der analogen diamagnetischen N_2-Komplexe beobachtet. Im Falle von **Ti11b** konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer heiß gesättigten Lösung in *n*-Hexan erhalten werden. **Ti11b** kristallisiert in Form dunkelgrüner Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-50** dargestellt.

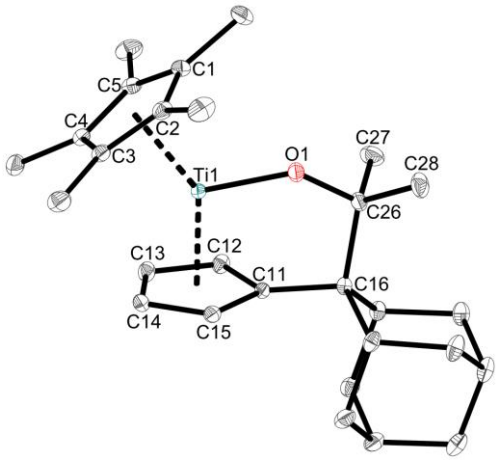
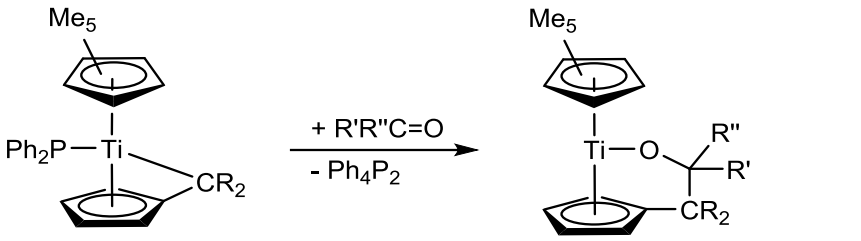


Abbildung 3-50. Molekülstruktur von **Ti11b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.8667(4), Ti1–Ct1 2.0411, Ti1–Ct2 2.0047, O1–C26 1.4221(7), C16–C26 1.6275(8), C11–C16 1.5258(7), Ct1–Ti1–Ct2 141.483, (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

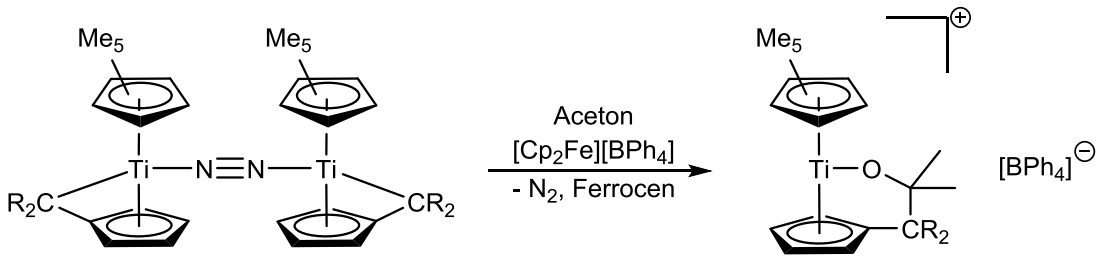
Die Molekülstruktur bestätigt die bisherigen Annahmen. Durch die Abspaltung des Phosphid-Liganden wird ein Ti(III)-Komplex erhalten, welcher nicht das bekannte N_2-verbrückte Motiv aufweist (**Abbildung 3-51**). Die Bindungsparameter von **Ti11b** werden aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zusammen mit **Ti11d** und **Ti11e** diskutiert (siehe unten). Diese Reaktivität wird vermutlich durch die erhöhte Lewis-Donorfähigkeit des Alkoxid-Liganden gegenüber dem Amido-Liganden (siehe **Kapitel 3.2.1**) hervorgerufen, durch die daraus resultierende erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum wird kein N_2-Ligand zur Stabilisierung desselbigen benötigt.



CR_2 = AdH; R',R'' = 4-^{t}BuCy (**Ti11a**),
R' = R'' = Me (**Ti11b**);
R = *p*Tol, R',R'' = 4-^{t}BuCy (**Ti11c**)

Abbildung 3-51. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti11** ausgehend von **Ti7a**, **Ti7c** bzw. **Ti7g**.

Dies wird durch Beobachtungen von SCHERER unterstützt, der berichtet, dass die Umsetzung der N_2-Komplexe **Ad-N₂** und ***p*Tol-N₂** mit Aceton zur Freisetzung von Distickstoff und der Bildung der, zu **Ti11b** analogen, monomeren kationischen Verbindungen **30** und **31** (**Abbildung 3-52**) führt.[173]

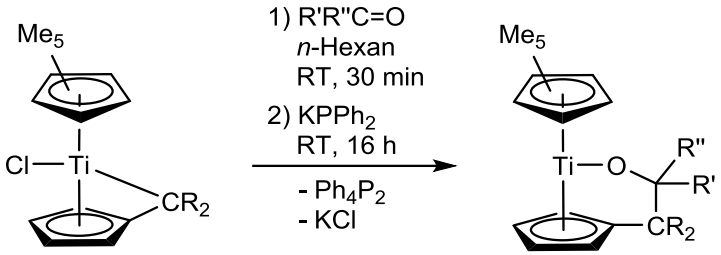


CR_2 = Ad (**30**),
R = *p*Tol (**31**)

Abbildung 3-52. Schematische Darstellung der Synthese der kationischen Komplexe **30** und **31** nach SCHERER.

Um zu überprüfen, ob durch eine andere Reaktionsführung die Abspaltung des Phosphid-Liganden verhindert werden kann, wurde die Reaktion ausgehend von den Mono(pentafulven)titankomplexen **Cp*Fv^{R}TiCl** erneut durchgeführt. Zunächst wurden diese mit dem entsprechenden Keton umgesetzt, um eine Insertion in die Ti–C_{exo} Bindung zu erzielen und im Anschluss das verbleibende Chlorid zu substituieren. Auch bei diesen

Reaktionen zeigte sich erneut jeweils die Bildung der paramagnetischen Ti(III)-Verbindungen **Ti11b**, **Ti11d** und **Ti11e (Abbildung 3-53**).



R = *p*FPh, R',R'' = 4-^{t}BuCy (**Ti11d**);
R = *p*Tol, R' = H, R'' = Fc (**Ti11e**);

Abbildung 3-53. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti11b**, **Ti11d** und **Ti11e** ausgehend von den Mono(pentafulven)titankomplexen **Cp*Fv^{R}TiCl**.

Von den Verbindungen **Ti11d** und **Ti11e** konnten ebenfalls für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, welche erneut die Bildung der entsprechenden Ti(III)-Komplexe bestätigen. **Ti11d** kristallisiert in Form grüner Platten mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, **Ti11e** in Form grüner Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in **Abbildung 3-54** und **Abbildung 3-55** dargestellt.

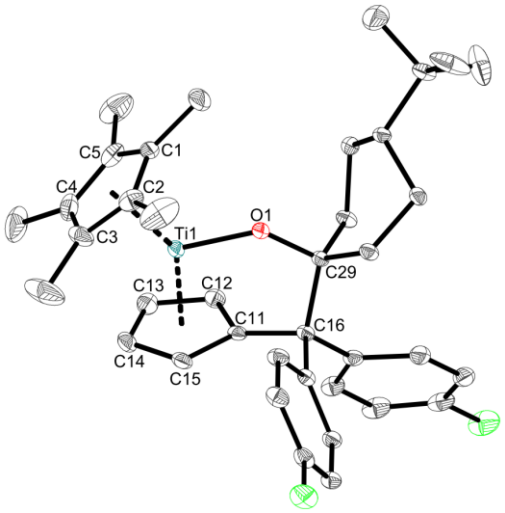


Abbildung 3-54. Molekülstruktur von **Ti11d** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.8841(10), Ti1–Ct1 2.0331, Ti1–Ct2 2.0191, O1–C29 1.4277(17), C16–C29 1.626(2), C11–C16 1.530(2), Ct1–Ti1–Ct2 139.934, (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

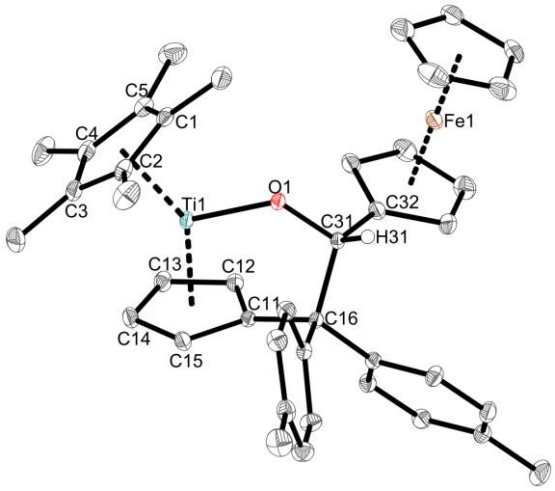
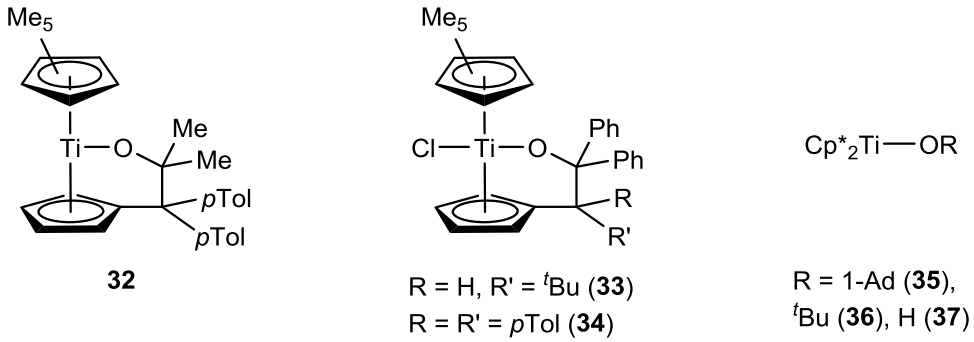


Abbildung 3-55. Molekülstruktur von **Ti11e** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H31 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.8961(9), Ti1–Ct1 2.0374, Ti1–Ct2 2.0334, O1–C31 1.4081(14), C16–C31 1.5996(17), C11–C16 1.5278(17), Ct1–Ti1–Ct2 141.871, (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

In allen drei Verbindungen ist das Metallzentrum trigonal planar umgegeben mit Winkelsummen von jeweils $\Sigma\angle 360°$. Der Ti1–O1 Abstand (**Ti11b** 1.8667(4) Å, **Ti11d** 1.8841(10) Å, **Ti11e** 1.8961(9) Å) ist in allen Fällen einer verkürzten Einfachbindung zuzuordnen sodass von einer partiellen $O(p_\pi)\rightarrow Ti(d_\pi)$ Wechselwirkung ausgegangen werden kann und liegt im Bereich literaturbekannter Verbindungen[85,98,173,178-183] Durch die Insertion der C=O-Einheit in die Ti–C_{exo} Bindung wird die C–O Bindungslänge aufgeweitet (**Ti11b** 1.4221(7) Å, **Ti11d** 1.4277(17), **Ti11e** 1.4081(14) und entspricht nun einer Einfachbindung, ebenso die C11–C16 Bindungslängen mit Werten von ca. 1.53 Å.[168] Die neugeknüpften C–C Bindungen zwischen C_{exo} und $C_{Carbonyl}$ sind mit Abständen von 1.6275(8) Å (**Ti11b**), 1.626(2) Å (**Ti11d**) und 1.5996(17) Å (**Ti11e**) deutlich aufgeweitet im Vergleich zu einer klassischen C–C Einfachbindung (1.53 Å[168]), sind aber in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen (**Abbildung 3-56**).[85,98,173,178,179]



32

R = H, R' = ^{t}Bu (**33**)
R = R' = *p*Tol (**34**)

R = 1-Ad (**35**),
^{t}Bu (**36**), H (**37**)

Abbildung 3-56. Beispiele für bekannte Titanocen-Alkoxidkomplexe **32**-**37**.

Tabelle 3-15. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von **Ti11b**, **Ti11d** und **Ti11e** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

	Ti–O	C–O	C–C
Ti11b	1.8667(4)	1.4221(7)	1.6275(8)
Ti11d	1.8841(10)	1.4277(17)	1.626(2)
Ti11e	1.8961(9)	1.4081(14	1.5996(17)
32[173]	1.8845(13)	1.414(2)	1.619(2)
33[98]	1.881(2)	1.439(3)	1.601(3)
34[85]	1.886(1)	1.420(2)	1.657(2)
35[179]	1.8546(14)	1.413(2)	---
36[182]	1.8658(9)	1.4137(15)	---
37[183]	1.889(2)	---	---

Neben der Einkristallstrukturanalyse wurden von allen fünf Verbindungen zusätzlich ESR spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurde möglichst wenig Probe in Toluol gelöst und in einem NMR-Röhrchen unter Schutzgasatmosphäre abgeschmolzen.

Alle Proben zeigen ein nahezu identisches Spektrum, beispielhaft ist das Spektrum der Verbindung **Ti11a** in dargestellt (**Abbildung 3-57**). Eine Übersicht der experimentell ermittelten Daten aller Verbindungen ist in **Tabelle 3-16** aufgeführt.

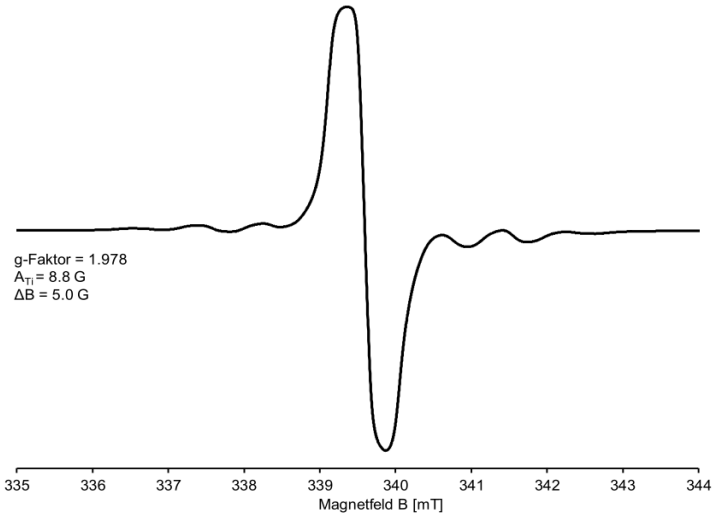


Abbildung 3-57. ESR Spektrum von **Ti11a** (Toluol, RT).

Das ESR Spektrum zeigt ein typisches Signal mit einer Hyperfeinstruktur, welche charakteristisch für ein am Metallzentrum lokalisiertes einzelnes Elektron ist. Diese Hyperfeinaufspaltung resultiert dabei aus der Kopplung des Elektrons mit den beiden Isotopen ^{47}Ti (I = $^{5}/_{2}$, 7.44% natürliche Häufigkeit) und ^{49}Ti (I = $^{7}/_{2}$, 5.41 natürliche Häufigkeit). Verglichen mit literaturbekannten Ti(III)-Verbindungen wie z.B. *ansa*-$(C_5Me_4SiMe_2)_2TiOTf$[184], *ansa*-$(C_5Me_4SiMe_2)_2TiOH$[185] und $Cp^*_2TiOC_6H_4P\textit{t}Bu_2$[186] weisen die ermittelten Spektren und Daten gute Übereinstimmungen auf.

Tabelle 3-16. Übersicht der experimentell ermittelten ESR Parameter von **Ti11** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

	g-Faktor	A_{Ti} [G]	ΔB [G]
Ti11a	1.978	8.8	5.0
Ti11b	1.977	8.5	5.1
Ti11c	1.977	7.7	---
Ti11d	1.977	7.6	4.3
Ti11e	1.981	7.3	5.2
ansa-$(C_5Me_4SiMe_2)_2TiOTf$	1.973	11.5	5.0
ansa-$(C_5Me_4SiMe_2)_2TiOH$	1.978	9.7	3.9
$Cp^*_2TiOC_6H_4P\textit{t}Bu_2$	1.972	7.0	2.9

Bei der Umsetzung von **Ti7c** mit Aceton und Kaliumdiphenylphosphid hingegen wird eine abweichende Reaktivität beobachtet. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wird ein

gelbes klebriges Produkt isoliert, welches durch anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen als Enolat-Komplex **Ti12** identifiziert werden kann. Zusätzlich sind Signale einer Unterschusskomponente zu beobachten, welche der Bildung von freiem Diphenylphosphan $HPPh_2$ zugeordnet werden können (**Abbildung 3-58**).

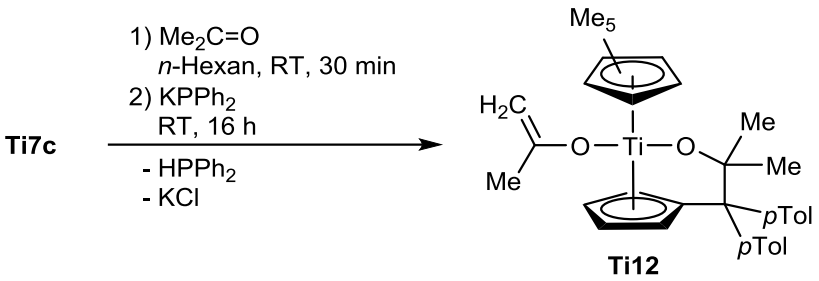


Abbildung 3-58. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti12**.

Die Bildung von **Ti12** resultiert vermutlich aus der Reaktion des primären Insertionsproduktes (analog zu **Ti11b**) mit in der Reaktionsmischung befindlichem Aceton. Das enolisierbare Keton wird hierbei durch den (Lewis-basischen) Phosphido-Liganden deprotoniert und koordiniert anschließend an die freie Koordinationsstelle des Metallzentrums. Aufgrund des hohen Siedepunktes und ähnlicher Löslichkeitsverhalten ist es leider nicht gelungen, das entstehende $HPPh_2$ vollständig abzutrennen, das ^{1}H-NMR Spektrum des Reaktionsproduktes ist in **Abbildung 3-59** dargestellt.

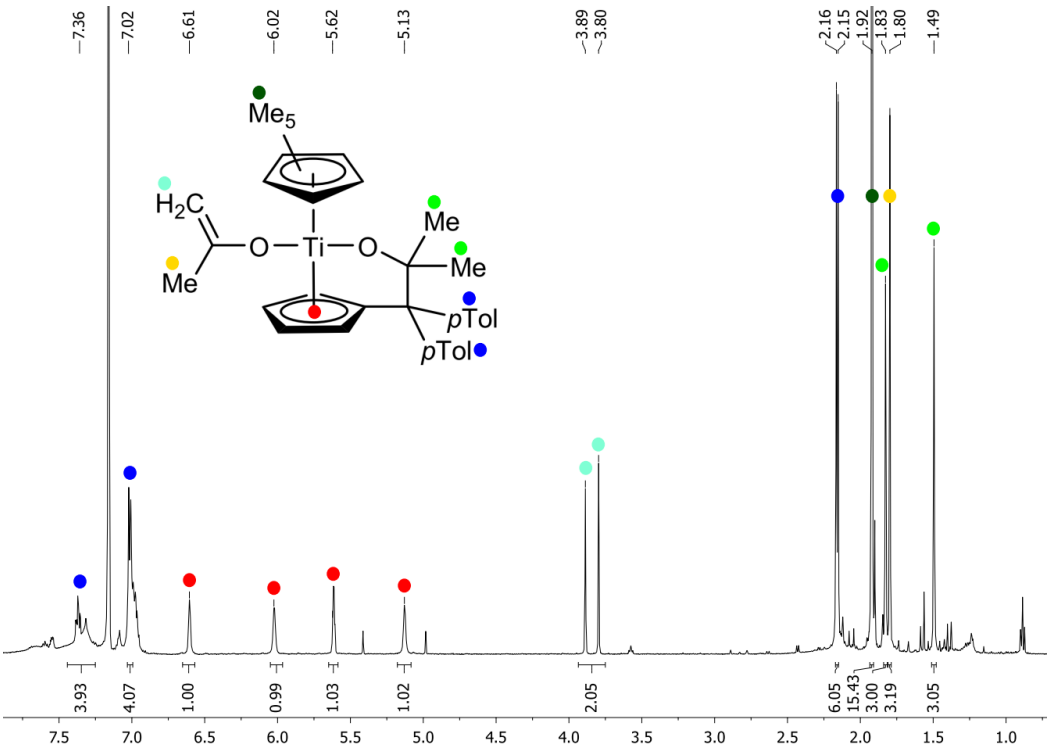
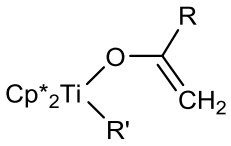
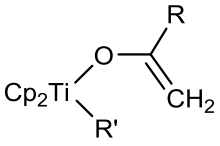


Abbildung 3-59. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti12** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 5.20 (d): Diphenylphosphan; 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Charakteristisch in dem Spektrum sind die Signale für die Methyl- sowie der Methylengruppe des Enolat-Substituenten. Während die Protonen der Methylgruppe ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 1.80 ppm aufweisen, weist die Methylengruppe zwei Signale für die diastereotopen Protonen mit δ = 3.80 und 3.89 ppm auf. Solch eine Aufspaltung der Signale ist bekannt für ähnliche Komplexe, welche durch die Reaktion mit enolisierbaren Ketonen erhalten werden können (**Abbildung 3-60**).[180,181,187-189]



R = Me, R' = CH=CH_2 (**38**)
R = Et, R' = Me (**39**)
R = Cy, R' = CH=CH_2 (**40**)



R = Me, R' = OC(Me)CH_2 (**41**)
R = C_6H_3OMe, R' = Cl (**42**)
R = Ph, R' = OPh (**43**)

Abbildung 3-60. Beispiele für bekannte Titanocen-Enolatkomplexe **38**-**43**.

Neben den Signalen für **Ti12** wird zusätzlich das charakteristische Signal (Duplett) des freien $HPPh_2$ mit einer chemischen Verschiebung von δ = 5.20 ppm beobachtet.[190]

Tabelle 3-17. Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti12** mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{1}H CH_2	δ ^{13}C CH_2	δ ^{13}C O–C
Ti12	3.80, 3.89	83.2	168.3
38[180]	3.74, 3.83	85.6	165.8
39[188]	3.67, 3.79	81.6	171.3
41[187]	3.55, 3.74	85.1	170.6
42[189]	4.36, 4.81	92.9	168.8
43[181]	4.09, 4.72	86.7	171.0

Zusätzlich konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **Ti12** erhalten werden, welche die Festkörperstruktur bestätigen. **Ti12** kristallisiert in Form gelber Platten mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-61** dargestellt.

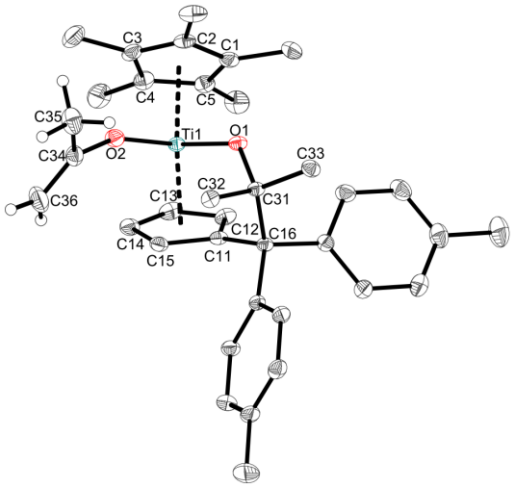


Abbildung 3-61. Molekülstruktur von **Ti12** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme an C35 und C36 sowie Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.8949(9), Ti1–O2 1.9022(8), Ti1–Ct1 2.1099, Ti1–Ct2 2.0738, O1–C31 1.4283(13), O2–C34 1.3328(14), C34–C35 1.4959(19), C34–C36 1.3373(19), C16–C31 1.6227(15), C11–C16 1.5276(15), O1–Ti1–O2 98.53(4), Ct1–Ti1–Ct2 132.67, (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

Die Molekülstruktur zeigt die klassische verzerrt tetraedrische Struktur elektronenarmer Metallocenderivate (Ct1–Ti1–Ct2 132.67°, O1–Ti1–O2 98.53(4)°). Die neugeknüpften Ti–O Bindungen liegen mit 1.8949(9) Å bzw. 1.9022(8) Å ähnlich den zuvor dargestellten Ti(III)-Verbindungen im Bereich einer verkürzten Einfachbindung, der C16–C31 Abstand ist mit 1.6227(15) Å erneut deutlich aufgeweitet. Durch die Ausbildung der Methylengruppe im Enol-Substituenten wird die C34–C36 stark verkürzt und entspricht mit 1.3379(19) Å einer C_{sp^2}–C_{sp^2} Einfachbindung (1.34 Å[168]). Diese sp^2-Hybridisierung wird zudem durch die Winkelsumme um C34 von $\Sigma\angle 360°$ unterstützt und ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen wie **40** oder **42** (**Tabelle 3-18**).[180,181]

Tabelle 3-18. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von **Ti12** mit den literaturbekannten Verbindungen **40** und **42**.

	Ti–O	O–C	C_{exo}–$C_{Carbonyl}$	C=CH_2
Ti12	1.8949(9), 1.9022(8)	1.4283(13), 1.3328(14)	1.6227(15)	1.3373(19)
Ti11b	1.8667(4)	1.4221(7)	1.6275(8)	---
Ti11d	1.8841(10)	1.4277(17)	1.626(2)	---
Ti11e	1.8961(9)	1.4081(14	1.5996(17)	---
40	1.859(2)	1.352(3)	---	1.331(4)
42	1.9269(16), 1.9325(17)	1.347(3), 1.349(2)	---	1.337(3)

FAZIT

Insgesamt betrachtet konnte durch die Reaktion der (Pentafulven)metallkomplexe **Cp*Fv^{R}MCl** bzw. **Cp*p*TolFvTiCl** mit sekundären Alkalimetallphosphiden eine neue Verbindungsklasse von Titanphosphidkomplexen etabliert werden. Diese zeichnet sich zum einen durch einen labilen Phosphido-Liganden aus, bei dem durch röntgenografische und NMR spektroskopische Untersuchungen ein partieller Ti–P Doppelbindungscharakter formuliert werden kann. Solche Verbindungen sind in der Literatur nur wenig beschrieben, so dass die vorgestellten Ergebnisse diese bisher nur wenig untersuchte Verbindungsklasse sinnvoll erweitern. Durch die Einführung des Phosphido-Liganden mittels simpler Salzmetathese-Reaktion ist zusätzlich noch ein intakter Pentafulvenligand vorhanden, welcher für Folgereaktionen genutzt werden kann. Hierbei zeigte sich, dass die Reaktion mit H-aciden Substraten nicht selektiv ist. Die Reaktivität gegenüber Mehrfachbindungssubstraten hingegen resultiert in einer Vielzahl von Reaktionsprodukten. Bei der Umsetzung mit Nitrilen wird eine Insertion der Nitril-Dreifachbindung in die Ti–C_{exo} Bindung unter Erhalt des Phosphido-Liganden beobachtet. Werden stattdessen Carbonylverbindungen eingesetzt, so kommt es zwar zur erwarteten Insertionsreaktion, zusätzlich wird allerdings die reduktive Eliminierung des Phosphids unter Bildung der entsprechenden Ti(III)-Verbindungen beobachtet. Wird Aceton als Substrat eingesetzt, kann eine unterschiedliche Reaktivität abhängig von der Substitution des Pentafulvens beobachtet werden. Während die Reaktion des adamantylsubstituierten (Pentafulven)titankomplexes **Ti7a** in der Bildung der Titan(III)-Verbindung **Ti11b** resultiert, liefert der *p*Tol-substituierte Komplex **Ti7c** hingegen die Enolat-Verbindung **Ti12**.

3.3 Bindungsaktivierung an P-Yliden

MOTIVATION

Die Reaktion von Yliden mit Übergangsmetallkomplexen ist bereits seit langem Gegenstand der Forschung.[191-193] Aufgrund ihrer dipolaren Struktur weisen Ylide außergewöhnliche Eigenschaften auf. Neben einer hohen Brønstedt-Basizität und Nukleophilie können sie zusätzlich als Donorliganden fungieren sowie als Transferreagenz für eine Methyleneinheit eingesetzt werden (**Abbildung 3-62**).[194] Anhand dieser Eigenschaften ist es zudem möglich, Ylide als Phosphan-stabilisierte Carbene zu betrachten.[195] Dadurch sind solche Metall-Ylid Komplexe vor allem im Hinblick auf ihre Verwendung als potentielle Synthesebausteine von großem Interesse.[196-199]

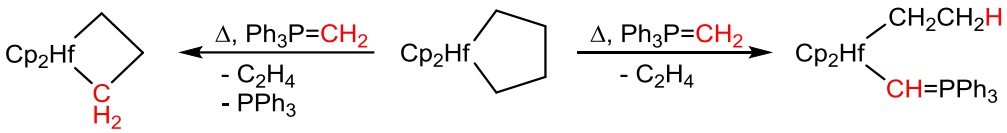
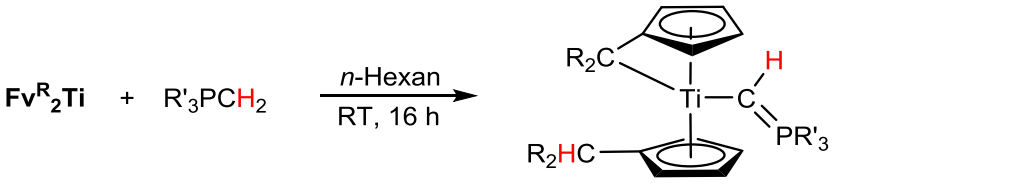


Abbildung 3-62. Schematische Darstellung der vielseitigen Reaktivität von Yliden gegenüber einem Hafnacyclopentan.

3.3.1 Reaktion von Bis(pentafulven)titankomplexen mit P-Yliden

Die Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **AdFv$_2$Ti** und ***p*TolFv$_2$Ti** mit den entsprechenden Yliden **Y1**-**Y6** führt zu einer raschen C–H-Aktivierung der Methyleneinheit unter milden Bedingungen (**Abbildung 3-63**). Hierbei kommt es zu einer Protonierung des exocyclischen C-Atoms C_{exo} eines Pentafulvenliganden unter gleichzeitiger Addition des anionischen ylidischen Restes an das Metallzentrum. Nach Aufarbeitung können die entsprechenden Komplexe **Ti13** in guten Ausbeuten (49 - 99%) isoliert werden.



R' = Ph (**Y1**), Cy (**Y2**), Anisol (**Y3**), *p*Tol (**Y4**), NEt_2 (**Y5**), Me (**Y6**)

CR_2 = Ad, CHR_2 = AdH; R' = Ph (**Ti13a**), Cy (**Ti13b**), Anisol (**Ti13c**), *p*Tol (**Ti13d**), NEt_2 (**Ti13e**), Me (**Ti13f**);
R = *p*Tol; R' = Ph (**Ti13g**), Cy (**Ti13h**), Anisol (**Ti13i**), *p*Tol (**Ti13j**), NEt_2 (**Ti13k**)

Abbildung 3-63. Schematische Darstellung der Synthese der monosubstituierten Ylid-Komplexe **Ti13**.

Obwohl ein weiterer Pentafulvenligand für eine C–H-Aktivierung zur Verfügung steht, wird unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie stets nur die einfache Reaktion

beobachtet. Das Ausbleiben dieser Reaktion kann auf eine Verringerung der Nukleophilie des entsprechenden C_{exo}-Atoms zurückgeführt werden. Durch die Koordination des ylidischen Restes wird die Nukleophilie soweit herabgesetzt, dass diese für die Deprotonierung eines weiteren Ylids nicht mehr ausreicht.

Die Verbindungen konnten durch NMR spektroskopische Untersuchungen charakterisiert und beschrieben werden. Beispielhaft ist das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti13a** gezeigt (**Abbildung 3-64**). Eine Übersicht der ^{1}H-, ^{13}C- sowie ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen aller Verbindungen ist in **Tabelle 3-19** dargestellt.

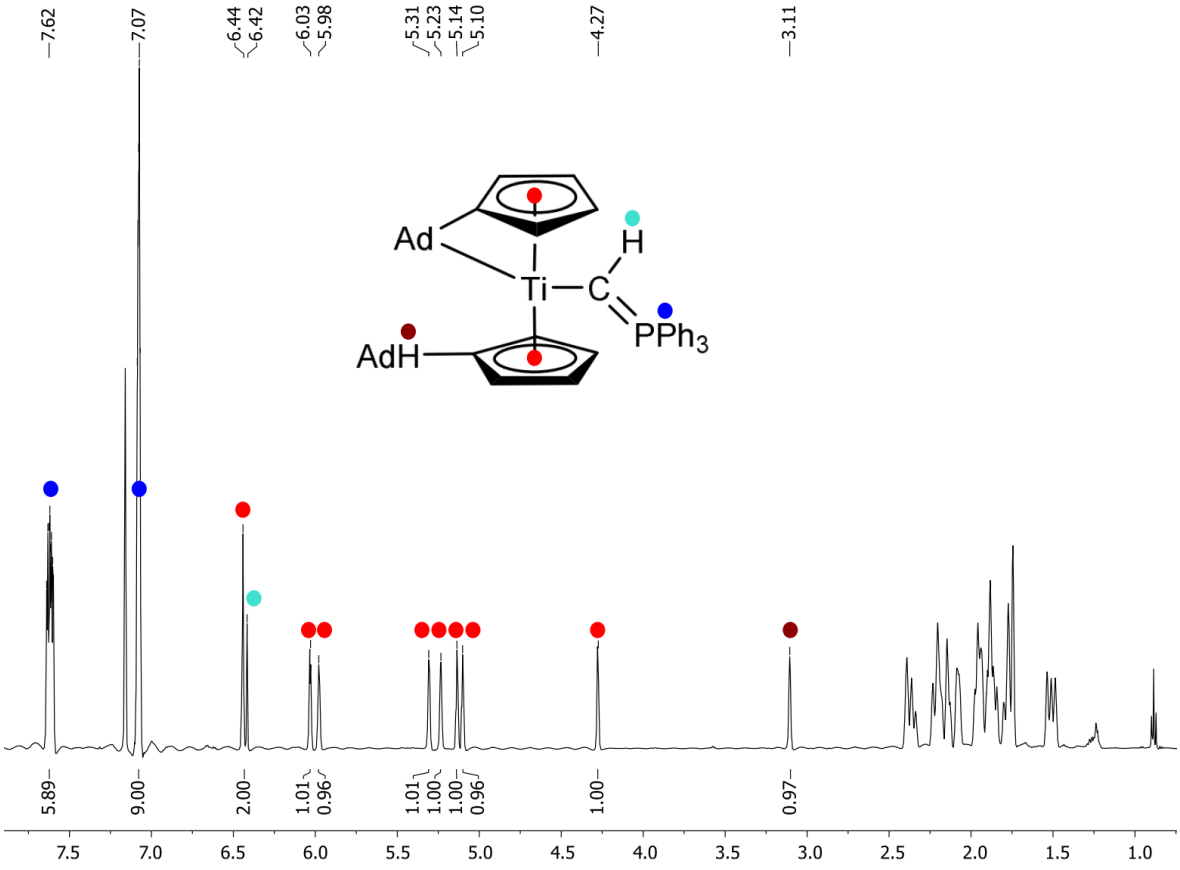


Abbildung 3-64. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti13a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

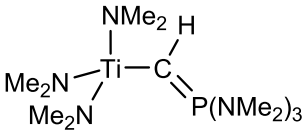
Aufgrund des asymmetrischen Substitutionsmuster zeigen sich acht Signale für die chemisch und magnetisch inäquivalenten Protonen des Cp- und Fulvenliganden (rot). Weiterhin wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 3.11 ppm beobachtet, welches dem Proton des CH_{exo} zugeordnet werden kann. Neben den zwei Signalen für die Protonen der Phenylsubstituenten am Ylid (δ = 7.08 und 7.62 ppm) ist zudem das Signal des Protons am α-C-Atom mit einer chemischen Verschiebung von δ = 6.43 ppm zu identifizieren. Dieses tritt durch die Kopplung mit dem benachbarten P-Atom als Dublett ($^{2}J_{PH}$ = 12.4 Hz) in Erscheinung. Zusätzlich kann eine Resonanz im ^{13}C-NMR Spektrum bei

einer chemischen Verschiebung von δ = 119.9 ppm beobachtet werden, welche ebenfalls durch Kopplung mit dem benachbarten P-Atom als Dublett vorliegt ($^1J_{PC}$ = 15.4 Hz). Im ^{31}P-NMR Spektrum der Verbindung wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 13.0 detektiert, dieses ist im Vergleich zum freien Ylid ins Hochfeld verschoben.

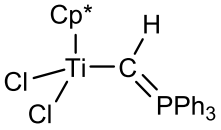
Tabelle 3-19. Vergleich der ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti13** mit literaturbekannten Verbindungen sowie den verwendeten Yliden. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{1}H CH_{Ylid} ($^2J_{PH}$)	δ ^{13}C C_{Ylid} ($^1J_{PC}$)	δ ^{31}P ($^1J_{PC}$)
Ti13a	6.43 (12.4 Hz)	119.9 (15.4 Hz)	13.0 (78.0 Hz)
Ti13b	5.99 (16.9 Hz)	127.0 (10.0 Hz)	25.5 (46.0 Hz)
Ti13c	6.77	126.6 (18.2 Hz)	10.9
Ti13d	6.67 (12.4 Hz)	123.4 (16.4 Hz)	12.1
Ti13e	6.23 (13.8 Hz)	139.1 (63.4 Hz)	57.9
Ti13f	6.24 (9.3 Hz)	140.0 (18.6 Hz)	20.0
Ti13g	5.18	112.8	13.2 (79.0 Hz)
Ti13h	7.07	140.1 (7.4 Hz)	26.1 (45.0 Hz)
Ti13i	6.71	---	10.9
Ti13j	---	---	12.1
Ti13k	6.92	151.0 (62.7 Hz)	56.6
44	5.55 (6.0 Hz)	115.3 (97.2 Hz)	57
45[200]	9.16 (7.5 Hz)	127.5	29.5
46[201]	5.90 (14.9 Hz)	125.1 (52.7 Hz)	54.2
47[192]	5.52 (10.0 Hz)	122.6 (29.2 Hz)	0.25
Y1	0.79 (7.3 Hz)	-4.24 (99.3 Hz)	20.6 (84.1 Hz)
Y2	-0.38 (6.0 Hz)	-17.6 (83.1 Hz)	31.9 (48.7 Hz)
Y3	-0.85	-3.58 (99.4 Hz)	18.1 (91.0 Hz)
Y4	0.91 (8.8 Hz)	-3.78 (45.7 Hz)	28.4
Y5[201]	0.01	-1.4	67.2

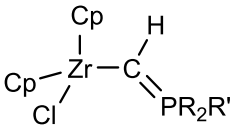
Für alle dargestellten Verbindungen zeigen sich charakteristische ^{1}H-, ^{13}C sowie ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen des ylidischen Substituenten am Metallzentrum. Während die Signale in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektren signifikant ins Tieffeld verschoben sind, zeigen die ^{31}P-NMR Signale eine Verschiebung zu höherem Feld. Diese chemischen Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit denen der literaturbekannten Verbindungen (**Abbildung 3-65**).[192,201-203] Im Falle von **Ti13i** und **Ti13j** konnten die entsprechenden Signale aufgrund von Überlagerungen in den jeweiligen NMR Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden.



44



45



R = NEt_2, R' = Me (**46**);
R = R' = Me (**47**)
R = R' = Ph (**48**)

Abbildung 3-65. Beispiele für Titana- und Zircona-Ylidkomplexe **44**-**48**.

Zusätzlich konnte die Festkörperstruktur von **Ti13b** mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **Ti13b** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in Form rot-oranger Platten mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-66** gezeigt.

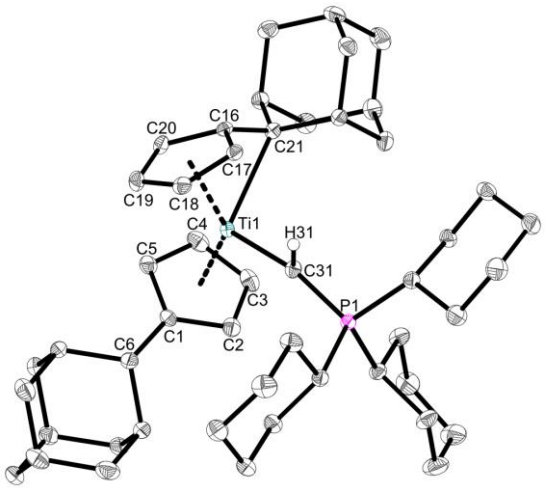


Abbildung 3-66. Molekülstruktur von **Ti13b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H31 und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–C31 2.0441(18), Ti1–Ct1 2.089, Ti1–Ct2 2.026, C1–C6 1.514(3), C16–C21 1.439(2), P1–C31 1.7156(19), Ct1–Ti1–Ct2 134.616, Ti1–C31–P1 157.31(12), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Das Metallzentrum ist tetraedrisch verzerrt umgeben, die Ct–Ti Abstände liegen mit ca. 2.1 Å im Bereich bekannter Verbindungen.[79,91,162] Die neugeknüpfte Ti–C31 Bindung entspricht mit 2.0441 Å einer verkürzten Einfachbindung, die C31–P1 Bindung liegt mit 1.7156 Å zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.[116,200,203-205] Unterstützt wird dies durch die Ausrichtung von H31, dieses liegt in der Ct–Ti–Ct Ebene und ermöglicht somit die Ausbildung einer Ti–C Doppelbindung.[120] All diese Parameter sprechen für einen partiellen Doppelbindungscharakter der C–P- sowie der Ti–C-Bindung, im Gegensatz zu einer rein ylidischen Form (**Abbildung 3-67**). Die Winkelsumme um C31 von $\Sigma\angle$ 360.01° ist ebenfalls charakteristisch für eine sp^2-Konfiguration, der Ti1–C31–P1 Winkel weicht mit 157.3° allerdings deutlich von den erwarteten 120° ab. Aufgrund dieser Parameter ist eine eindeutige Zuordnung zu einer der beiden Resonanzformen **A** oder **B** nicht möglich, es ist

vielmehr eine Kombination der beiden Formen **C** anzunehmen, was in guter Übereinstimmung mit ähnlichen ÜM-Ylid Komplexen ist (**Tabelle 3-20**).[191,200,203]

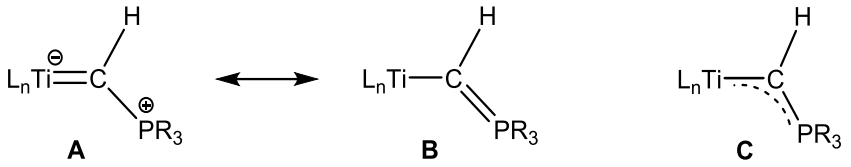


Abbildung 3-67. Verschiedene Resonanzformen der Ti–C–P-Einheit.

Tabelle 3-20. Übersicht der Strukturparameter von **Ti13b** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

	M–C	C–P	Σ∠ C	M–C–P
Ti13b	2.0441(18)	1.7156(19)	360.01	157.31(12)
45	1.962(4)	1.708(4)	359.98	131.2(2)
48[191]	2.152(8)	1.708(6)	359.85	135.87(34)
$(Me_3Si)_2N)_3Th(CHPPh_3)$[203]	2.362(2)	1.680(2)	359.14	148.2(1)

3.3.2 Reaktion von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit P-Yliden

Da im Falle der Bis(pentafulven)titankomplexe ausschließlich ein Pentafulvenligand mit den Yliden reagiert, wurde als nächstes die Reaktion gegenüber Mono(pentafulven)metallkomplexen (M = Ti, Zr, Hf) untersucht. Ausgehend von den so erhaltenen Verbindungen sollte anschließend versucht werden, den verbleibenden Chlorid-Liganden durch eine Methylgruppe zu substituieren, um so eine geeignete Abgangsgruppe für eine weitere C–H Aktivierung zu generieren (**Abbildung 3-68**).

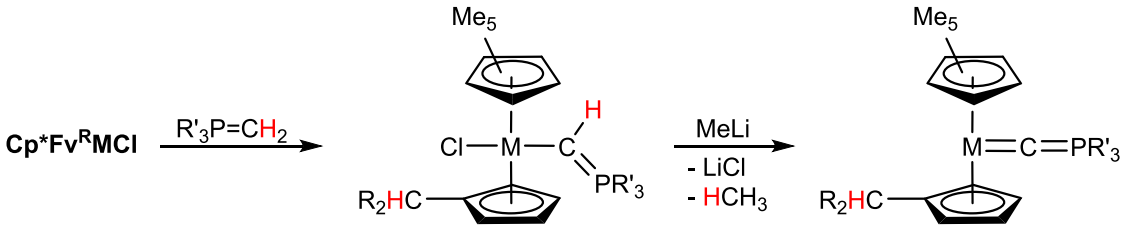


Abbildung 3-68. Geplante Reaktion von **Cp*Fv^{R}MCl** (M = Ti, Zr, Hf) mit Yliden und anschließende Substitutionsreaktion zur Einleitung einer weiteren C–H Aktivierung.

Zunächst wurde die Reaktion der entsprechenden Zirconium- und Hafniumverbindungen betrachtet, die Umsetzungen mit den Yliden **Y1**-**Y5** liefert die Produkte **Zr2** und **Hf1** in mäßigen bis guten Ausbeuten (15 - 84%). Die Produkte fallen alle als gelbe Feststoffe an und sind hydrolyse- sowie luftempfindlich (**Abbildung 3-69**).

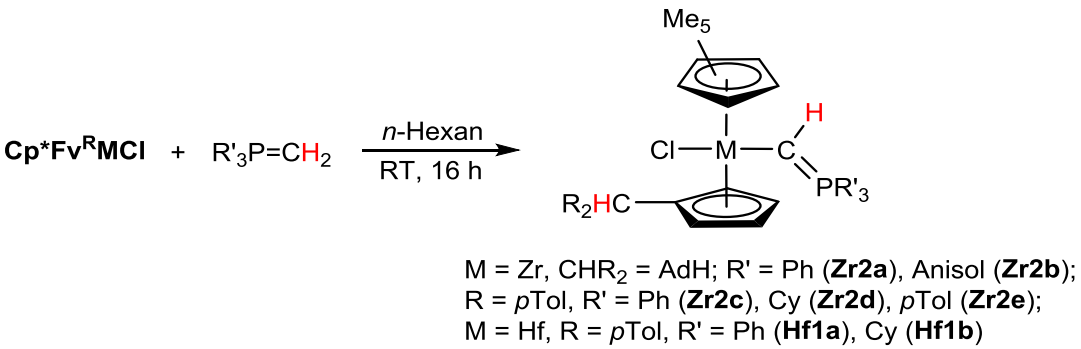


Abbildung 3-69. Schematische Darstellung der Synthese von **Zr2** und **Hf1**.

Die Verbindungen konnten durch NMR spektroskopische Untersuchungen charakterisiert und beschrieben werden. Beispielhaft ist das ^{1}H-NMR Spektrum von **Zr2d** dargestellt (**Abbildung 3-70**). Analog den Komplexen **Ti13** zeigt sich hierbei erneut die charakteristische chemische Verschiebung der CH_{exo}-[77,90,105] sowie der CH_{Ylid}-Einheit.[192,197,201,202] Eine Übersicht der ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen aller dargestellten Verbindungen ist in **Tabelle 3-21** dargestellt.

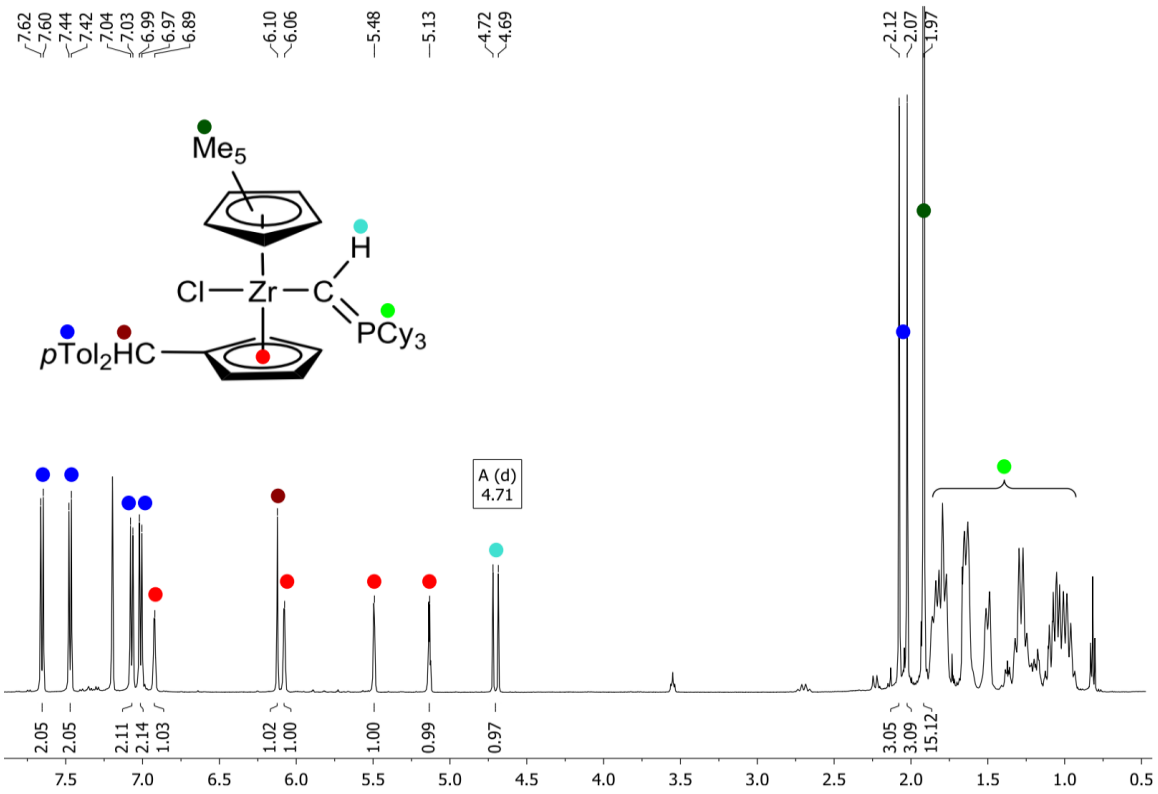


Abbildung 3-70. ^{1}H-NMR Spektrum von **Zr2d** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Die Signale im Hochfeld (grün, δ = 1 bis 2 ppm) lassen sich den Protonen der Cyclohexylsubstituenten zuordnen, die drei Signale mit chemischen Verschiebungen von δ = 1.97, 2.07 und 2.12 ppm lassen sich den Protonen der Methylgruppen des Cp*- und des Cp-Liganden zuordnen. Neben den jeweils vier Signalen für die Ringprotonen des

Cp-Liganden (rot, δ = 5.13, 5.48, 6.06, 6.89 ppm) und der Phenylreste (blau, δ = 6.98, 7.01, 7.43, 7.61 ppm) lässt sich das Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 6.10 ppm dem Proton des CH_{exo} zuordnen. Das Proton der α-CH-Einheit kann dem Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 4.71 ppm zugeordnet werden, aufgrund der Kopplung zu dem benachbarten P-Atom tritt dieses als Dublett ($^2J_{PH}$ = 17.2 Hz) in Erscheinung. Im ^{13}C-NMR Spektrum der Verbindung weist das α-C-Atom ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 111.1 ppm auf, welches ebenfalls durch die C–P-Kopplung als Dublett ($^1J_{PC}$ = 23.7 Hz) vorliegt.

Tabelle 3-21. Vergleich der ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen **Zr2** und **Hf1**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{1}H CH_{Ylid} ($^2J_{PH}$)	δ ^{13}C CH_{Ylid} ($^1J_{PC}$)	δ ^{31}P ($^1J_{PC}$)
Zr2a	5.08 (11.3 Hz)	104.5 (34.5 Hz)	16.6 (81.0 Hz)
Zr2b	5.36 (11.1 Hz)	110.3 (36.8 Hz)	14.1
Zr2c	5.20 (12.5 Hz)	105.7 (33.1 Hz)	16.5 (81.0 Hz)
Zr2d	5.71 (17.2 Hz)	111.1 (23.7 Hz)	26.7 (46.4 Hz)
Zr2e	6.16 (12.4 Hz)	126.6 (32.8 Hz)	15.2
Hf1a	3.76 (15.0 Hz)	96.4 (39.5 Hz)	22.6
Hf1b	3.04 (20.0 Hz)	99.3 (30.5 Hz)	33.0

Im Vergleich der ^{1}H-, ^{13}C und ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen untereinander weisen diese alle ähnliche Werte auf. Aufgrund der Alkylsubstitution am P-Atom in **Zr2d** und **Hf1b** sind die Signale im ^{13}C- und ^{31}P-NMR Spektrum leicht ins Tieffeld verschoben im Gegensatz zu den analogen arylsubstituierten Komplexen. Werden die Titankomplexe **Ti13** mit in diese Betrachtung einbezogen, so ist ein genereller Trend der NMR chemischen Verschiebungen zu höherem Feld zu beobachten. Während im Titankomplex **Ti13h** noch eine maximale chemische Verschiebung von δ = 7.07 ppm für die CH_{Ylid} Einheit beobachtet wird, so weist diese in den Zirconiumkomplexen bereits zu höherem Feld verschobene Werte von δ = 5.71 bis 5.08 auf. Im Vergleich hierzu erfahren die Hafniumkomplexe **Hf1a** und **Hf1b** die stärkste Hochfeldverschiebung mit δ = 3.76 und 3.04 ppm auf. Dieser Trend setzt sich in den ^{13}C-NMR Spektren fort, hier ist eine chemische Verschiebung der Signale von maximal δ = 151.0 ppm (**Ti13k**) bis hin zu δ = 96.4 ppm (**Hf1a**) zu beobachten. Diese Verschiebungen zu höherem Feld lassen sich durch die schwächere Entschirmung des α-C-Atoms, hervorgerufen durch die höhere Elektronendichte an Zirconium und Hafnium, beschreiben und sind in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen.[206,207]

Zusätzlich konnten die Festkörperstrukturen von **Zr2b, Zr2c** und **Hf1b** mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle konnten in allen drei

Fällen aus gesättigten Lösungen der Verbindungen in *n*-Hexan erhalten werden. **Zr2b** und **Zr2c** kristallisieren in Form gelber Plättchen mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, während **Hf1b** in Form gelber Blöcke mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Die Molekülstrukturen sind in **Abbildung 3-71**, **Abbildung 3-72** und **Abbildung 3-73** dargestellt. Im Falle von **Hf1b** wird zudem die Co-Kristallisation (ca. 20%) der Iod-substituierten Verbindung beobachtet, hierbei stammt das Iodid vermutlich aus der Synthese des Ylides.

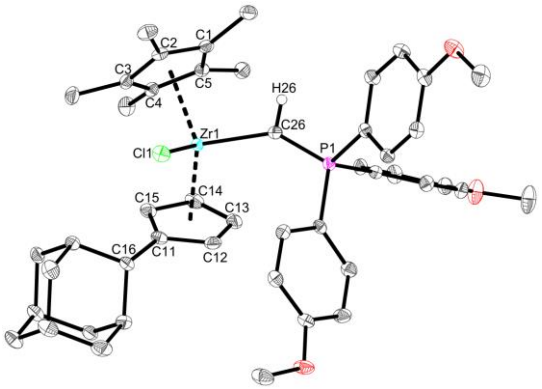


Abbildung 3-71. Molekülstruktur von **Zr2b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H26 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr1–C26 2.1410(19), Zr1–Cl1 2.490(5), Zr1–Ct1 2.2632, Zr1–Ct2 2.2582, C26–P1 1.6951(20), C11–C16 1.5041(21), Ct1–Zr1–Ct2 128.644, C26–Zr1–Cl1 99.017(54), P1–C26–Ti1 142.5(1), (Ct1= Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

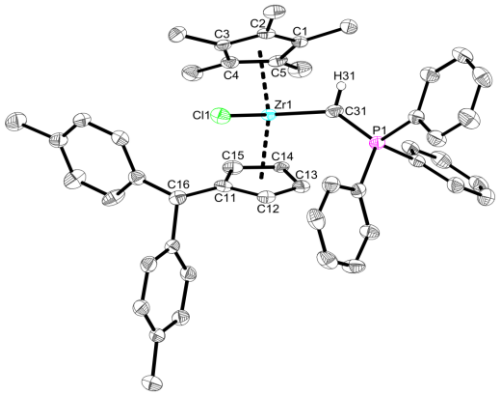


Abbildung 3-72. Molekülstruktur von **Zr2c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H31 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr1–C31 2.1380(29), Zr1–Cl1 2.4947(8), Zr1–Ct1 2.2623, Zr1–Ct2 2.2589, C31–P1 1.6854(30), C11–C16 1.4973(38), Ct1–Zr1–Ct2 132.472, C31–Zr1–Cl1 98.04(78), P1–C31–Zr1 141.1(1), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

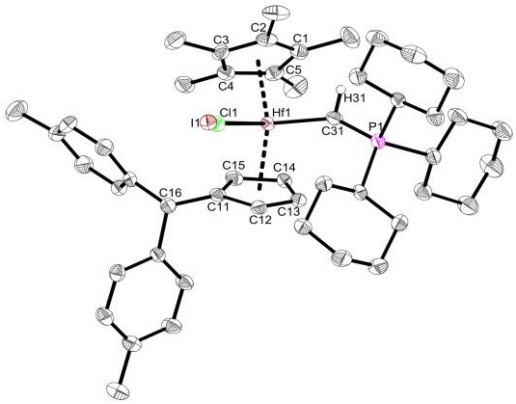


Abbildung 3-73. Molekülstruktur von **Hf1b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H31 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Hf1–C31 2.117(5), Hf1–Cl1 2.498(3), Hf1–I1 2.832(3), Hf1–Ct1 2.2531, Hf1–Ct2 2.2493, C31–P1 1.715(5), C11–C16 1.505(7), Ct1–Hf1–Ct2 130.388, C31–Hf1–Cl1 99.02(16), C31–Hf1–I1 99.87(16), P1–C31–Hf1 149.2(3), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit werden die Verbindungen **Zr2b**, **Zr2c** und **Hf1b** gemeinsam diskutiert. Das Metallzentrum ist in allen drei Fällen verzerrt tetraedrisch umgeben, bedingt durch die Ct1–M–Ct2 (128.6 - 132.5°) und Cl1–M–C Winkel (98 - 99.0°),

welche im Bereich bekannter Metallocenderivate liegen.[208-210] Die Ct–M Abstände liegen mit 2.2 - 2.3 Å im erwarteten Bereich bekannter Verbindungen, ebenso die M–Cl Bindungslängen (ca. 2.49 Å).[162] Des Weiteren entsprechen die C11–C16 Bindungslängen mit ca. 1.50 Å einer typischen Einfachbindung (1.51 Å)[168], bedingt durch die Protonierung des C_{exo} Atoms. Die neugeknüpften M–C Bindungen entsprechen mit 2.1410(19) Å (**Zr2b**), 2.1380(29) Å (**Zr2c**) und 2.117(5) Å (**Hf1b**) jeweils verkürzten Einfachbindungen[162,211], die C–P Bindungen liegen mit 1.6951(20) Å (**Zr2b**), 1.6854(30) Å (**Zr2c**) und 1.715(5) Å (Hf1b) zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.[200,203,205] Die Winkelsummen um das α-C-Atom (**Zr2b** $\Sigma\angle$ 359.7°, **Zr2c** $\Sigma\angle$ 359.9°, **Hf1b** $\Sigma\angle$ 358.0°) sind erneut charakteristisch für die sp^2-Konfiguration des Kohlenstoffatoms, während die M–C–P Winkel (**Zr2b** 142.5(1)°, **Zr2c** 141.1(1)°, **Hf1b** 149.2(3)°) hingegen deutlich von den erwarteten 120° abweichen. Diese Strukturparameter sind analog zu denen von Verbindung **Ti13b** und weisen erneut auf die zuvor diskutierte Resonanzform **C** hin (**Abbildung 3-67**).

Tabelle 3-22. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Zr2b**, **Zr2c** und **Hf1b** im Vergleich mit **Ti13b**.

	M–C	C–P	$\Sigma\angle$ C	M–C–P
Zr2b	2.1410(19)	1.6951(20)	359.7	142.5(1)
Zr2c	2.1380(29)	1.6854(30)	359.9	141.1(1)
Hf1b	2.117(5)	1.715(5)	358.0	149.2(3)
Ti13b	2.0441(18)	1.7156(19)	360.01	157.31(12)

Um eine weitere C–H Aktivierung einzuleiten, wurde im nächsten Schritt versucht, den Chlorid-Liganden in einer Salzmetathese-Reaktion zu substituieren und in einen Methyl-Liganden zu überführen. Die so erhaltenen methylierten Verbindungen sollten dann im Hinblick auf eine mögliche α-C–H Aktivierung unter Abspaltung von Methan untersucht werden. Hierbei zeigte sich allerdings, dass unabhängig von den eingesetzten Methylierungsreagenzien (Methyllithium, Methylmagnesiumbromid) oder der Reaktionsführung in allen Fällen lediglich komplexe Produktgemische isoliert werden (**Abbildung 3-74**).

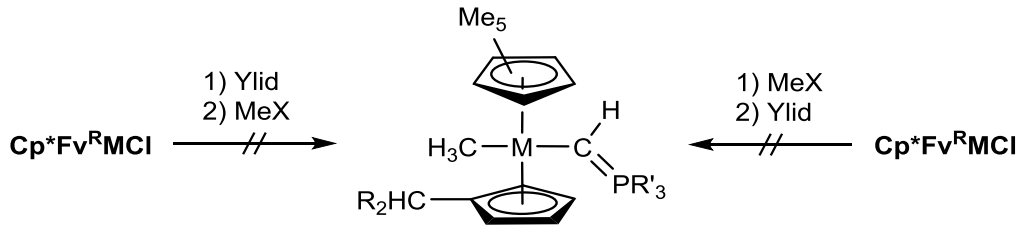


Abbildung 3-74. Schematische Darstellung der versuchten Synthese der methylierten Verbindungen (M = Zr, Hf, X = Li, MgBr).

3.3.3 Reaktion von Mono(pentafulven)titankomplexen mit P-Yliden

Wird Titan anstelle von Zirconium bzw. Hafnium als Zentralatom verwendet, so lässt sich ein erweitertes Reaktionsschema beobachten. Bei der Umsetzung der Mono(pentafulven)titankomplexe **Cp*_p_TolFvTiCl** und **Cp*AdFvTiCl** mit äquimolaren Mengen des entsprechenden Ylides **Y1** bzw. **Y4** können die Verbindungen **Ti14a**, **Ti14b** und **Ti14c** in guten Ausbeuten (83 - 92%) isoliert werden (**Abbildung 3-75**).

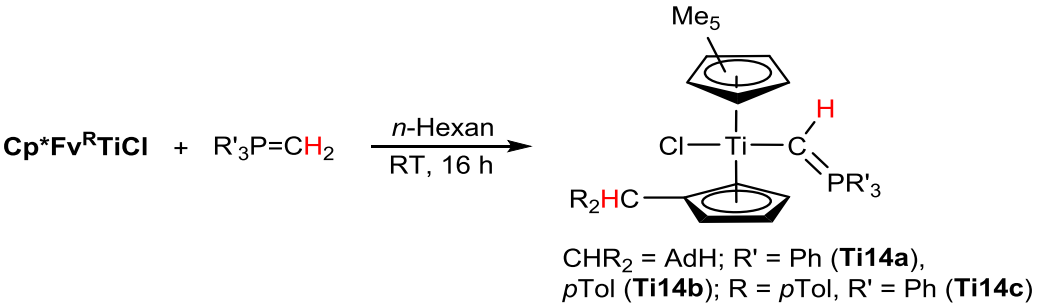


Abbildung 3-75. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti14**.

NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen allerdings, dass sich bei Raumtemperatur in Lösung bereits nach kurzer Zeit eine weitere zusätzliche NMR-aktive Spezies bildet (**Abbildung 3-76**).

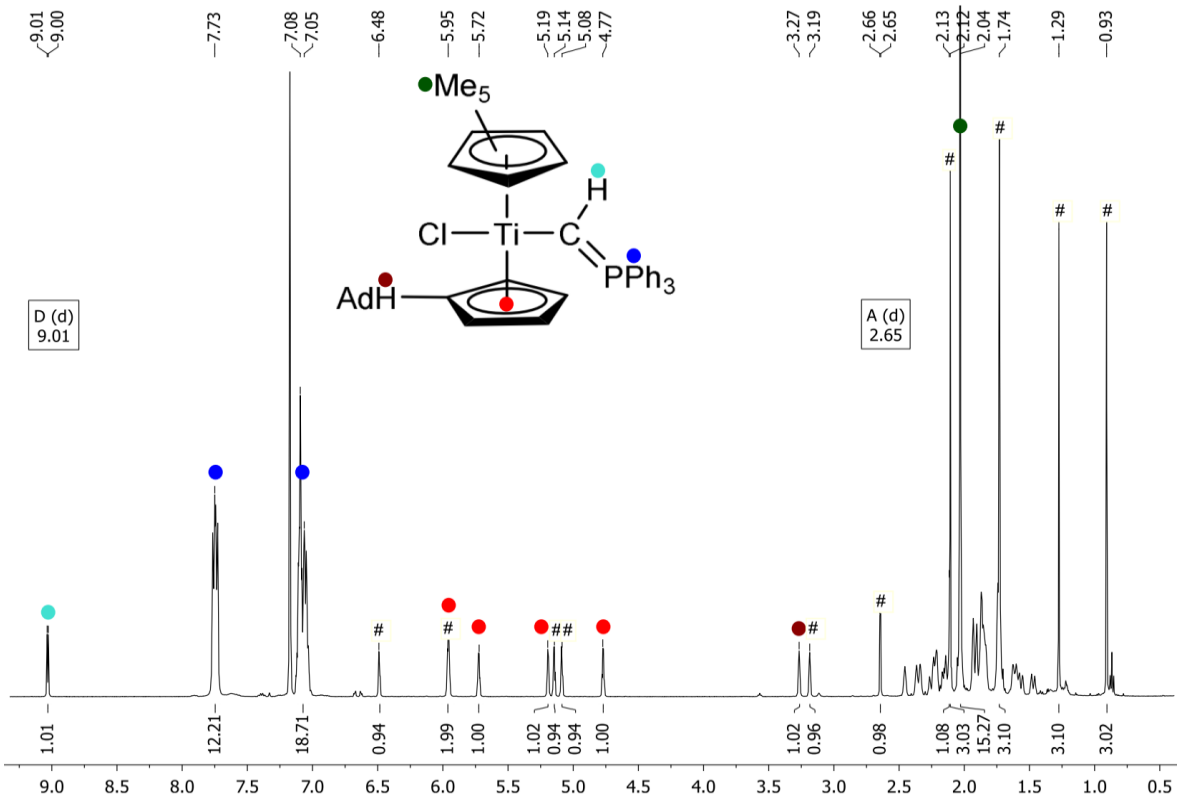


Abbildung 3-76. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti14a** (500MHz, Benzol-d_6, RT); #: Signale der zweiten Spezies.

Bei der Reaktion werden zunächst, analog den bisherigen Umsetzungen mit Zirconium und Hafnium, die einfachen Reaktionsprodukte **Ti14** isoliert. Werden ^{1}H-NMR Spektren über einen längeren Zeitraum aufgenommen, so verringert sich die Konzentration dieser Verbindungen und Signale einer neuen Verbindung werden sichtbar. Während sich **Ti14b** und **Ti14c** zusätzlich nach wenigen Stunden in Lösung zersetzen, stellt sich im Falle von **Ti14a** bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht (ca. 1:1) mit einer neuen Verbindung ein.

Anhand ein- und zweidimensionaler NMR-Experimente kann das Signal mit einer chemischen Verschiebung δ = 2.04 ppm dem Cp*-Liganden zugeordnet werden, während die Signale mit δ = 4.77, 5.19, 5.72 und 5.95 ppm den Ringprotonen des Cp-Liganden zugesprochen werden können. Neben den Signalen für die Protonen der Phenylsubstituenten (blau, δ = 7.07, 7.73 ppm) kann zudem das Signal für das Proton des CH_{exo} identifiziert werden (dunkelrot, δ = 3.27 ppm). Charakteristisch in diesem Spektrum ist die chemische Verschiebung des Signals für die α-CH-Einheit des Ylids. Diese ist mit δ = 9.01 ppm im Vergleich mit den schwereren Homologen (siehe oben) stark ins Tieffeld verschoben. Dies ist zusätzlich im ^{13}C-NMR Spektrum zu beobachten, hier weist das Signal der α-CH-Einheit eine chemische Verschiebung von δ = 173.5 ppm auf. Solche Verschiebungen zu tieferem Feld können ebenfalls bei carbenoiden Titankomplexen mit einer Ti–C Doppelbindung beobachtet werden und deuten somit auf einen größeren Anteil der Resonanzform **A** hin (**Abbildung 3-67**).[194,200,212,213]

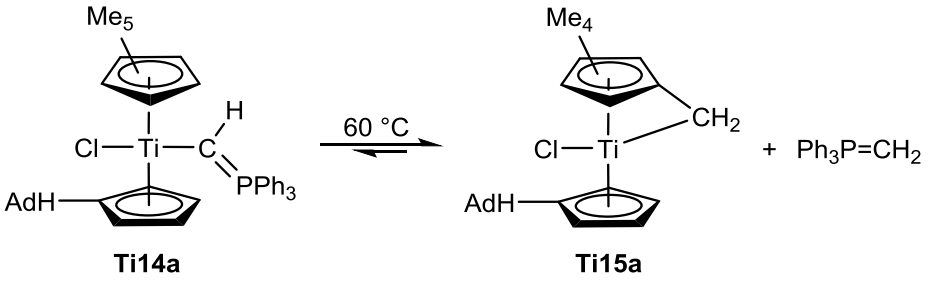
Tabelle 3-23. Vergleich der ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR chemischen Verschiebung von **Ti14**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT). [a] ^{1}H-NMR (300 MHz). Cp' = (η^5-$C_5Me_4(CH_2)_3OMe$).

	δ ^{1}H CH_{Ylid} ($^{2}J_{PH}$)	δ ^{13}C CH_{Ylid} ($^{1}J_{PC}$)	δ ^{31}P ($^{1}J_{PC}$)
Ti14a	9.01 (4.8 Hz)	173.5 (29.1 Hz)	8.62
Ti14b	10.0 (6.0 Hz)	193.7 (27.2 Hz)	9.74
Ti14c[a]	9.16 (6.3 Hz)	---	---
$Cp'TiCl_2(CHPPh_3)$[213]	9.25 (7.7 Hz)	194.9 (11.5 Hz)	---
Zr2a	5.08 (11.3 Hz)	104.5 (34.5 Hz)	16.6 (81.0 Hz)
Ti13a	6.43 (12.4 Hz)	119.9 (15.4 Hz)	13.0 (78.0 Hz)
Ti13d	6.67 (12.4Hz)	123.4 (16.4 Hz)	12.1

Neben den Signalen für **Ti14a** können die übrigen Signale (mit # markiert) der neuen Verbindung zugeordnet werden (siehe **Abbildung 3-84**). Hierbei zeigen sich im Hochfeld des ^{1}H-Spektrums vier Signale mit chemischen Verschiebungen von δ = 0.93, 1.29, 1.74 und 2.12 ppm, welche einem Cp*-Liganden zugeordnet werden können, im Gegensatz zu **Ti14a** sind die Methylgruppen nicht mehr magnetisch äquivalent. Zusätzlich sind die

Signale mit δ = 2.13 und 2.65 ppm einer einzigen diastereotopen Methylengruppe zuzuordnen. Dieses Motiv ist charakteristisch für Cp*-Liganden, in denen eine Methylgruppe C–H aktiviert wurde und die resultierende Methylengruppe an das Metallzentrum koordiniert, wobei die freie Drehbarkeit des Liganden aufgehoben wird.[214,215] Neben einem Signal einer CH_{exo} Einheit (δ = 3.19 ppm) sind weiterhin vier Signale (δ = 5.08, 5.14, 5,95, 6.48 ppm) eines Cp-Liganden zu identifizieren. Auffällig ist hierbei, dass kein Signal für eine CH_{Ylid} Einheit beobachtet werden kann. Zusätzlich weisen die Signale für die Phenylsubstitutenten (δ = 7.07, 7.73 ppm) jeweils doppelt so große Integrale auf wie erwartet, welches auf das Vorliegen von freiem Ylid hindeutet, allerdings lässt sich kein Signal für die Methylengruppe beobachten, welche eine deutliche Hochfeldverschiebung aufweisen sollte.

Anhand dieser NMR chemischen Verschiebungen lässt sich die zusätzliche Verbindung als Tuck-In Komplex **Ti15a** identifizieren. Hierbei wird eine Methylgruppe des Cp*-Liganden aktiviert und es bildet sich eine neue Ti–C-Bindung aus, während das Ylid wieder freigesetzt wird (**Abbildung 3-77**).



Ti14a **Ti15a**

Abbildung 3-77. Schematische Darstellung der Gleichgewichtsreaktion zwischen **Ti14a** und **Ti15a**.

Solche Tuck-In Komplexe wurden schon früh in der Literatur beschrieben, für die Generierung wurden aber meist höhere Temperaturen, längere Reaktionszeiten oder anspruchsvollere Liganden benötigt (**Abbildung 3-78**).[214-219]

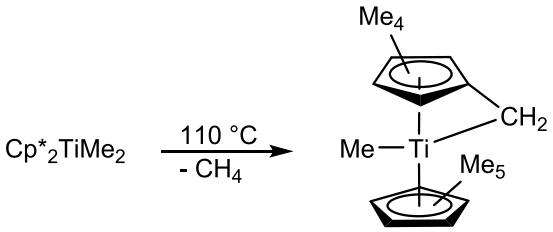


Abbildung 3-78. Thermolyse von $Cp^*_2TiMe_2$ zur Generierung eines Tuck-In Komplexes nach BERCAW.

Die Bildung von **Ti15a** hingegen wird durch einen intramolekularen H-Transfer ermöglicht, das Ylid dient hierbei als Übertragungsreagenz. Durch Übertragung eines Protons einer

Methylgruppe des Cp*-Liganden auf das koordinierte Ylid wird dieses wieder freigesetzt, die freie Koordinationsstelle am Metallzentrum wird durch die neugebildete Methylengruppe abgesättigt. Durch ^{1}H-NMR Experimente konnte zudem gezeigt werden, dass es sich um eine reversible Gleichgewichtsreaktion handelt, bereits bei einer Temperatur von 60 °C liegt fast ausschließlich **Ti15a** vor, bei Raumtemperatur liegen beide Verbindungen im gleichen Verhältnis vor (**Abbildung 3-79**).

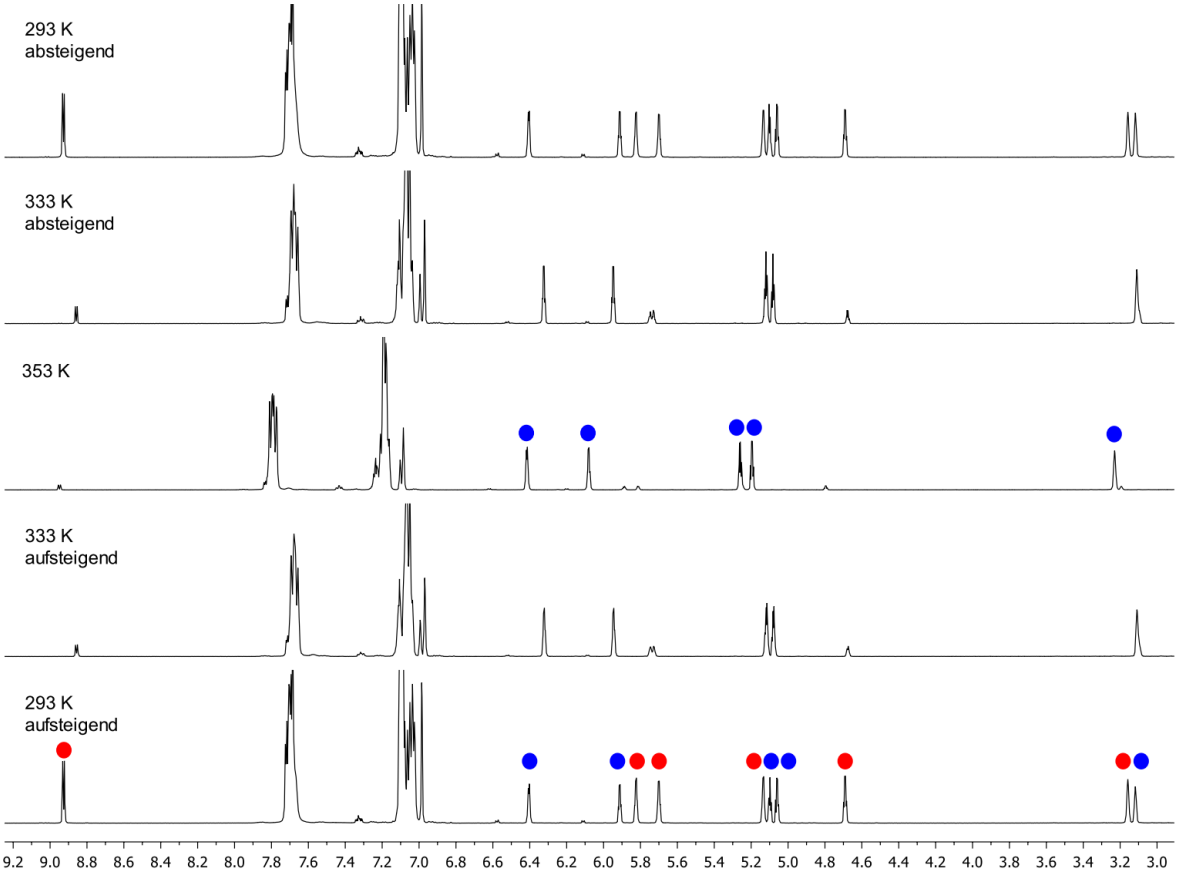


Abbildung 3-79. Temperaturabhängiges ^{1}H-NMR Spektrum, **Ti14a** (rot) und **Ti15a** (blau) (500 MHz, Toluol-d_8).

Während im ^{1}H-NMR Spektrum bei Raumtemperatur beide Spezies beobachtet werden, ist im ^{31}P-NMR Spektrum nur ein Signal für das koordinierte Ylid vorhanden. Dies lässt darauf schließen, dass der H-Übertrag ein sehr schneller Prozess ist, sodass dieser auf der NMR-Zeitskala nicht verfolgt werden kann. Bei tiefen Temperaturen kann dieser Prozess allerdings verlangsamt und somit das freie Ylid beobachtet werden.

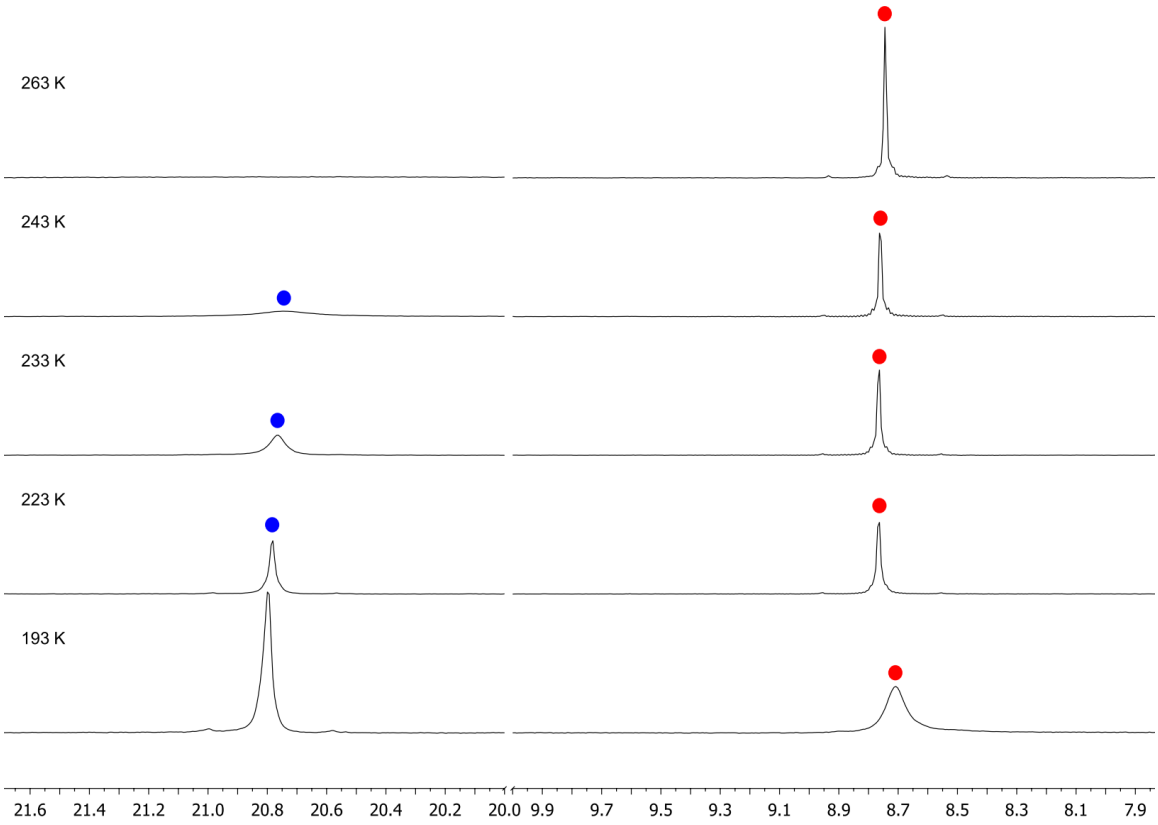


Abbildung 3-80. Temperaturabhängiges ^{31}P-NMR Spektrum, **Y1** (blau) und **Ti14a** (rot) (202 MHz, Toluol-d_8).

Zusätzlich konnte die Festkörperstruktur von **Ti14a** mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in Form roter Stäbchen mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-81** gezeigt.

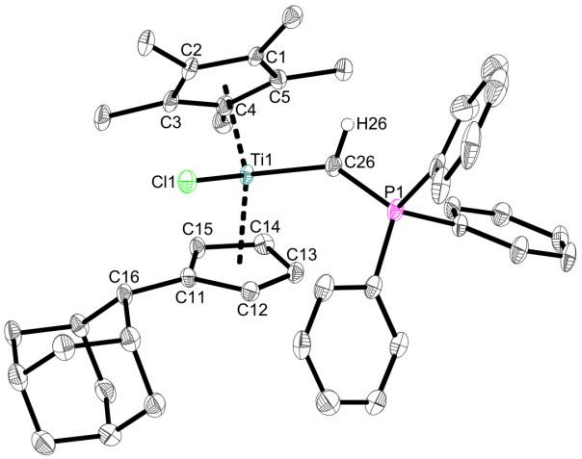


Abbildung 3-81. Molekülstruktur von **Ti14a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H26 und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–C26 2.032(3), Ti1–Cl1 2.4303(9), Ti1–Ct1 2.142, Ti1–Ct2 2.1120, C11–C16 1.518(4), P1–C26 1.701(3), Ct1–Ti1–Ct2 131.384, Cl1–Ti1–C26 95.42(9), Ti1–C26–P1 141.53(17), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

Das Metallzentrum liegt tetraedrisch verzerrt vor, hervorgerufen durch den Ct1–Ti1–Ct2 Winkel von 131.384° und dem Cl1–Ti1–C26 Winkel von 95.42(9)°.[220-222] Die Ct–Ti Abstände liegen mit ca. 2.1 Å ebenfalls im erwarteten Bereich.[79,91,120,162] Analog den bisher vorgestellten Verbindungen (siehe **Tabelle 3-24**) entspricht die neugeknüpfte Metall-Kohlenstoffbindung mit 2.032(3) Å einer verkürzten Einfachbindung, die C26–P1 Bindung liegt mit 1.701(3) Å zwischen den Werten für eine Einfachbindung und einer Doppelbindung.[200,204,205] Wird die Winkelsumme um C26 betrachtet, so ist diese mit $\Sigma\angle$ 360.53° charakteristisch für eine sp²-Konfiguration, der Ti1–C26–P1 Winkel weicht mit 141.53(17)° allerdings deutlich von den erwarteten 120° ab.

Tabelle 3-24. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti14a** mit den bisher dargestellten Verbindungen **Ti13b**, **Zr2b**, **Zr2c** und **Hf1b**.

	M–C	C–P	$\Sigma\angle$ C	M–C–P
Ti14a	2.032(3)	1.701(3)	360.53	141.53(17)
Ti13b	2.0441(18)	1.7156(19)	360.01	157.31(12)
Zr2b	2.1410(19)	1.6951(20)	359.7	142.5(1)
Zr2c	2.1380(29)	1.6854(30)	359.9	141.1(1)
Hf1b	2.117(5)	1.715(5)	358.0	149.2(3)

3.3.4 Synthese von Ti15a als katalytische Reaktion

Um zu zeigen, dass bei höheren Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite von **Ti15a** liegt, wurde dessen Reaktivität gegenüber Aceton untersucht. Die Umsetzung von (Pentafulven)metallkomplexen mit verschiedenen Substraten ist im AK BECKHAUS gut untersucht[85,97,98], das freigesetzte Ylid müsste in bekannter Weise in einer Wittig Reaktion reagieren.[223,224] Für die vorgeschlagene Reaktion wurde **Cp*AdFvTiCl** in *n*-Hexan suspendiert und zunächst mit einem Äquivalent des Ylids versetzt. Die dabei resultierende rote Reaktionsmischung wurde anschließend für 16 h bei 60 °C gelagert (**Abbildung 3-82**). Hierbei ist ein Farbwechsel von rot nach grün zu beobachten, bei Zugabe eines Überschusses an Aceton tritt ein weiterer Farbwechsel von grün nach gelb ein. Aceton erwies sich hierbei als geeignetes Reagenz, da durch die Wittig Reaktion entstehendes gasförmiges *iso*-Buten direkt aus dem System entfernt werden kann. Nach weiteren 16 h bei 60 °C konnte das bei der Reaktion entstandene Triphenylphosphinoxid $Ph_3P{=}O$ von der Reaktionslösung abgetrennt und mittels Einkristallstrukturanalyse als solches identifiziert werden. Zusätzlich konnte Verbindung

Ti16a in guter Ausbeute von 63% isoliert werden und die erwartete Struktur mittels NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (siehe **Kapitel 3.3.5**).

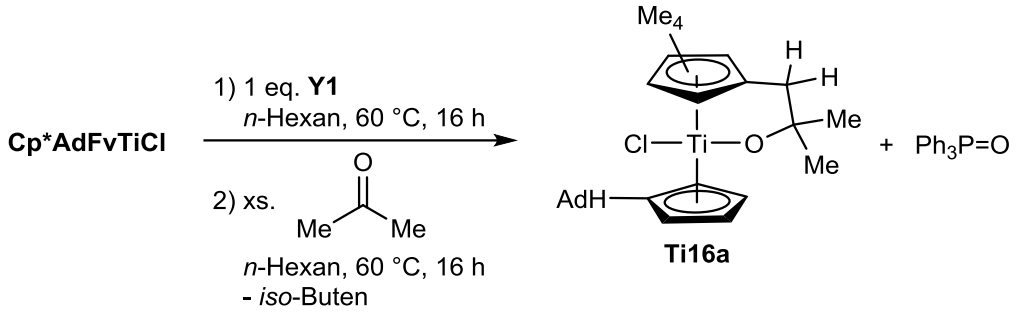


Abbildung 3-82. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti16a** mit einem Äquivalent Ylid **Y1**.

Da das Ylid lediglich als Reagenz für den H-Transfer dient und vollständig wieder freigesetzt wird, wurde die Reaktion erneut mit katalytischen Mengen des Ylids durchgeführt. Bei Verwendung von 3 mol% Ylid und einer Reaktionstemperatur von 60 °C konnte der Tuck-In Komplex **Ti15a** nach einer Reaktionszeit von 16 h in quantitativer Ausbeute erhalten werden (**Abbildung 3-83**).

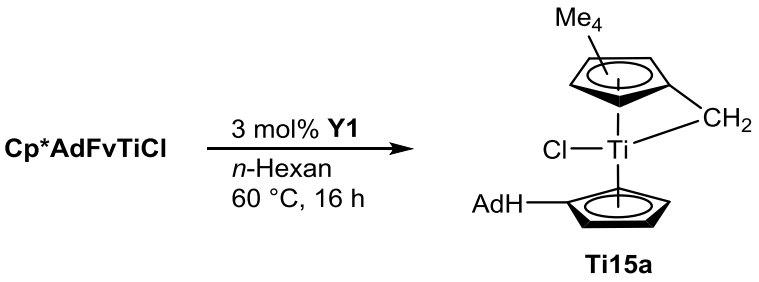


Abbildung 3-83. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti15a** mit katalytischen Mengen Ylid **Y1**.

NMR spektroskopische Untersuchungen der Reinsubstanz bestätigen zudem, dass es sich bei der zweiten NMR-aktiven Spezies in der oben beschriebenen Gleichgewichtsreaktion (**Abbildung 3-77**) um **Ti15a** handelt, dass ^{1}H-NMR Spektrum der Verbindung ist in **Abbildung 3-84** dargestellt.

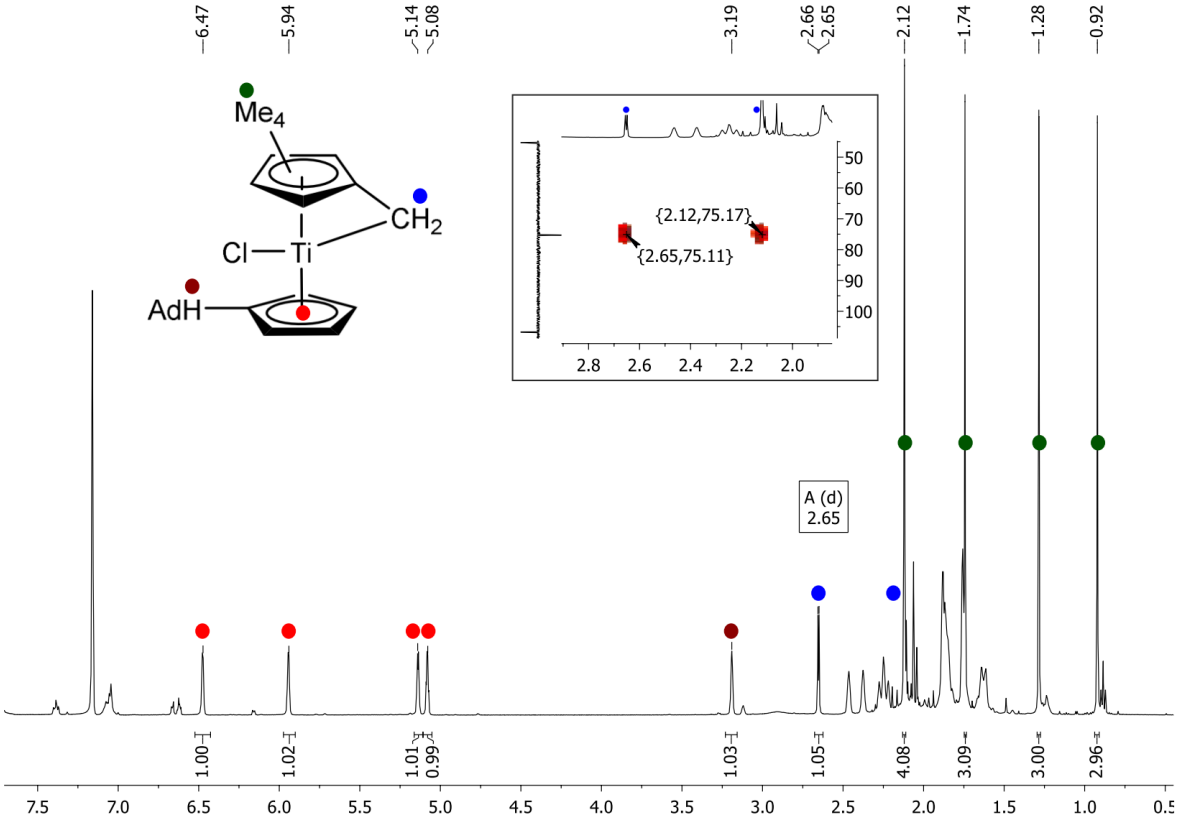
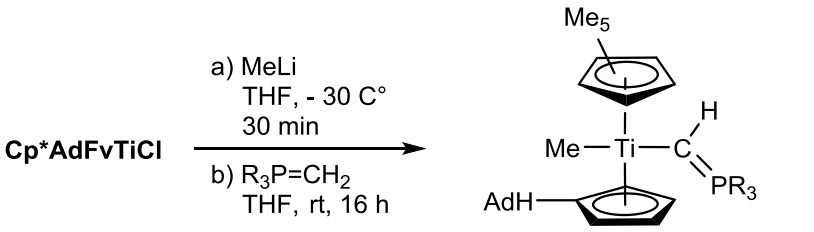


Abbildung 3-84. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti15a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{1}H,^{13}C-HMQC Spektrum (500 MHz, Benzol-d_6, RT).

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte nun untersucht werden, ob mithilfe eines Methylsubstituenten eine Aktivierung der α-C–H Einheit induziert werden kann und somit die Bildung eines Tuck-In Komplexes unterdrückt wird. Hierfür wurde **Cp*AdFvTiCl** zunächst bei tiefen Temperaturen mit Methyllithium und anschließend mit dem entsprechenden Ylid zur Reaktion gebracht (**Abbildung 3-85**).



R = Ph (**Ti14d**), *p*Tol (**Ti14e**)

Abbildung 3-85. Schematische Darstellung der Synthese der methylierten Verbindungen **Ti14d** und **Ti14e**.

Nach Aufarbeitung konnte die Verbindung **Ti14d** in Form eines roten Feststoffes in 52% Ausbeute isoliert werden. Bei Umsetzung des *p*Tol-substituierten Ylids konnte die Bildung von **Ti14e** nur in geringen Maßen beobachtet werden, das Hauptprodukt bei dieser Reaktion ist die doppelt methylierte Verbindung **49** (**Abbildung 3-86**). Diese wurde bereits von FISCHER beschrieben und vollständig charakterisiert.[94,158]

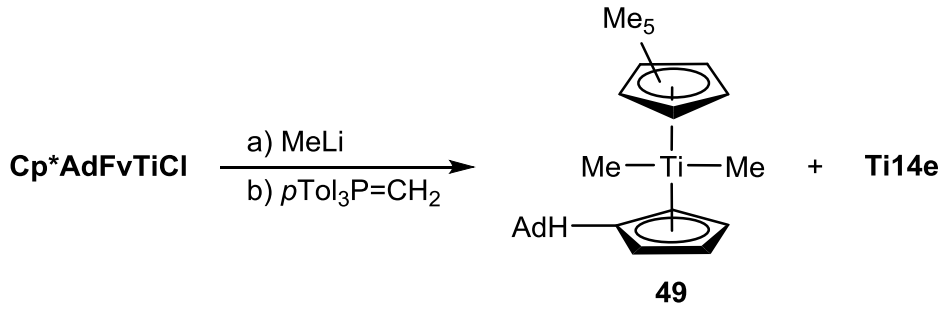


Abbildung 3-86. Schematische Darstellung der Reaktion von **Cp*AdFvTiCl** mit Methyllithium und **Y1**.

Dass **Ti14e** dennoch zu einem geringen Anteil gebildet wird, konnte mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung der Reaktionsmischung in *n*-Hexan erhalten werden. Auf gleiche Weise konnten ebenfalls Einkristalle der Verbindung **Ti14d** erhalten und röntgenografisch untersucht werden. **Ti14d** kristallisiert in Form roter Stäbchen mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, **Ti14e** in Form roter Platten mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen sind in **Abbildung 3-87** und **Abbildung 3-88** dargestellt.

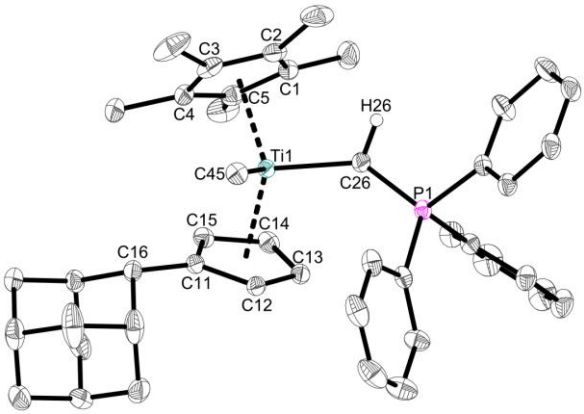


Abbildung 3-87. Molekülstruktur von **Ti14d** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H26 und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–C26 2.0428(12), Ti1–C45 2.2020(12), Ti1–Ct1 2.1351, Ti1–Ct2 2.1225, C11–C16 1.5124(16), P1–C26 1.6924(3), Ct1–Ti1–Ct2 131.853, C45–Ti1–C26 94.73(5), Ti1–C26–P1 139.47(7), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

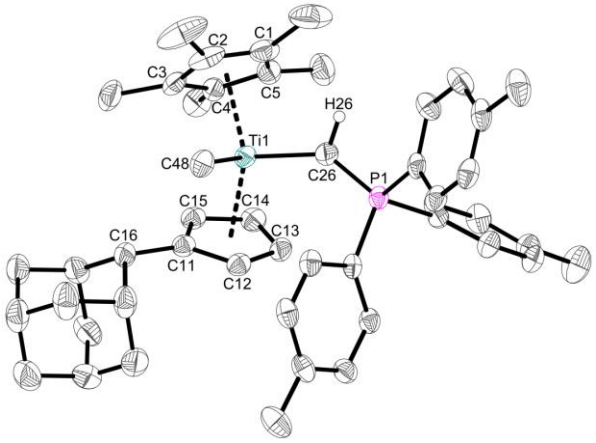


Abbildung 3-88. Molekülstruktur von **Ti14e** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H26 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–C26 2.040(3), Ti1–C48 2.211(3), Ti1–Ct1 2.1426, Ti1–Ct2 2.1264, C26–P1 1.692(3), C11–C16 1.513 (4), Ct1–Ti1–Ct2 130.657, C26–Ti1–C48 93.78(11), P1–C26–Ti1 141.17(18), (Ct1= Schwerpunkt C1 - C5; Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

Beide Metallzentren liegen verzerrt tetraedrisch vor, beschrieben durch die Ct–Ti–Ct (**Ti14d** 131.853°, **Ti14e** 130.657°) und C–Ti–C Winkel (**Ti14d** 94.73(5)°, **Ti14e** 93.78(11)°) und sind in guter Übereinstimmung mit den bisher dargestellten Verbindungen (siehe **Tabelle 3-25**). Die Ti1–C26 Abstände entsprechen mit 2.0428(12) Å (**Ti14d**) und 2.040(3) Å

(**Ti14e**) erneut einer verkürzten Einfachbindung und sind signifikant kürzer als die entsprechenden regulären Ti–C Einfachbindungen der Methylsubstituenten mit 2.2020(12) Å bzw. 2.211(3) Å.[162,214] Die C26–P1 Bindungen sind mit Längen von 1.6924(3) Å bzw. 1.692(3) Å analog denen der bereits vorgestellten Verbindungen und leicht aufgeweitet im Vergleich mit klassischen C–P Doppelbindungen.[116]

Tabelle 3-25. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti14d** und **Ti14e** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Zr2b**, **Zr2c**, **Hf1b**, **Ti14a** und **Ti13b**.

	$M–C_{Ylid}$	C–P	$\Sigma\angle$ C	M–C–P
Ti14d	2.0428(12)	1.6924(3)	359.4	139.47(7)
Ti14e	2.040(3)	1.692(3)	359.3	141.17(18)
Zr2b	2.1410(19)	1.6951(20)	359.7	142.5(1)
Zr2c	2.1380(29)	1.6854(30)	359.9	141.1(1)
Hf1b	2.117(5)	1.715(5)	358.0	149.2(3)
Ti14a	2.032(3)	1.701(3)	360.53	141.53(17)
Ti13b	2.0441(18)	1.7156(19)	360.01	157.31(12)

Zusätzlich konnte **Ti14d** NMR Spektroskopisch untersucht werden. Das ^{1}H-NMR Spektrum ist in **Abbildung 3-89** dargestellt. Da das Spektrum analog zu den bisher dargestellten Verbindungen **Ti14a**-**c** ist, wird auf eine vollständige Diskussion der Signale verzichtet. Charakteristisch für diese Verbindungsklasse ist allerdings das Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = -0.14 ppm. Dieses entspricht der am Metallzentrum befindlichen Methylgruppe und ist demnach signifikant ins Hochfeld verschoben.[214,225]

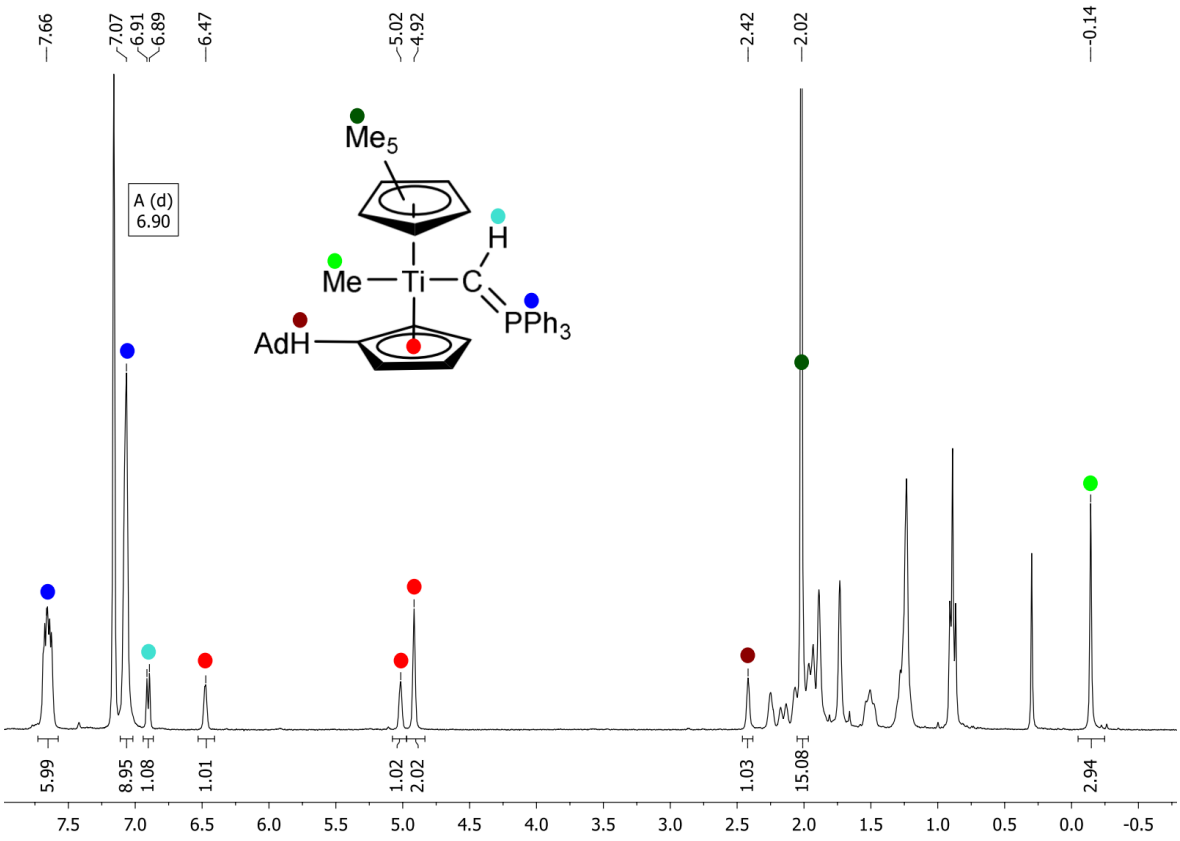


Abbildung 3-89. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti14d** (500MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan; 0.29 ppm: Schlifffett.

Analog der Chlorid-substituierten Verbindung **Ti15a** wird auch bei **Ti14d** nach einiger Zeit die Bildung des entsprechenden Tuck-In Komplexes beobachtet. Durch die Reaktion mit katalytischen Mengen des Ylids gelingt es ebenfalls, diesen zu isolieren und zu charakterisieren (**Abbildung 3-90**).

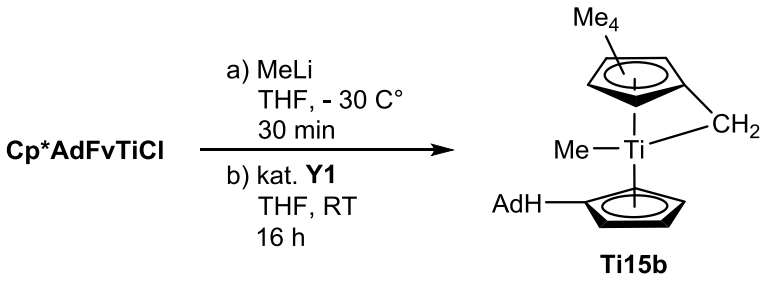


Abbildung 3-90. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti15b**.

NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen ähnliche chemische Verschiebungen der Signale im ^{1}H-NMR Spektrum, eine Übersicht ist in **Abbildung 3-91** bzw. **Tabelle 3-26** dargestellt.

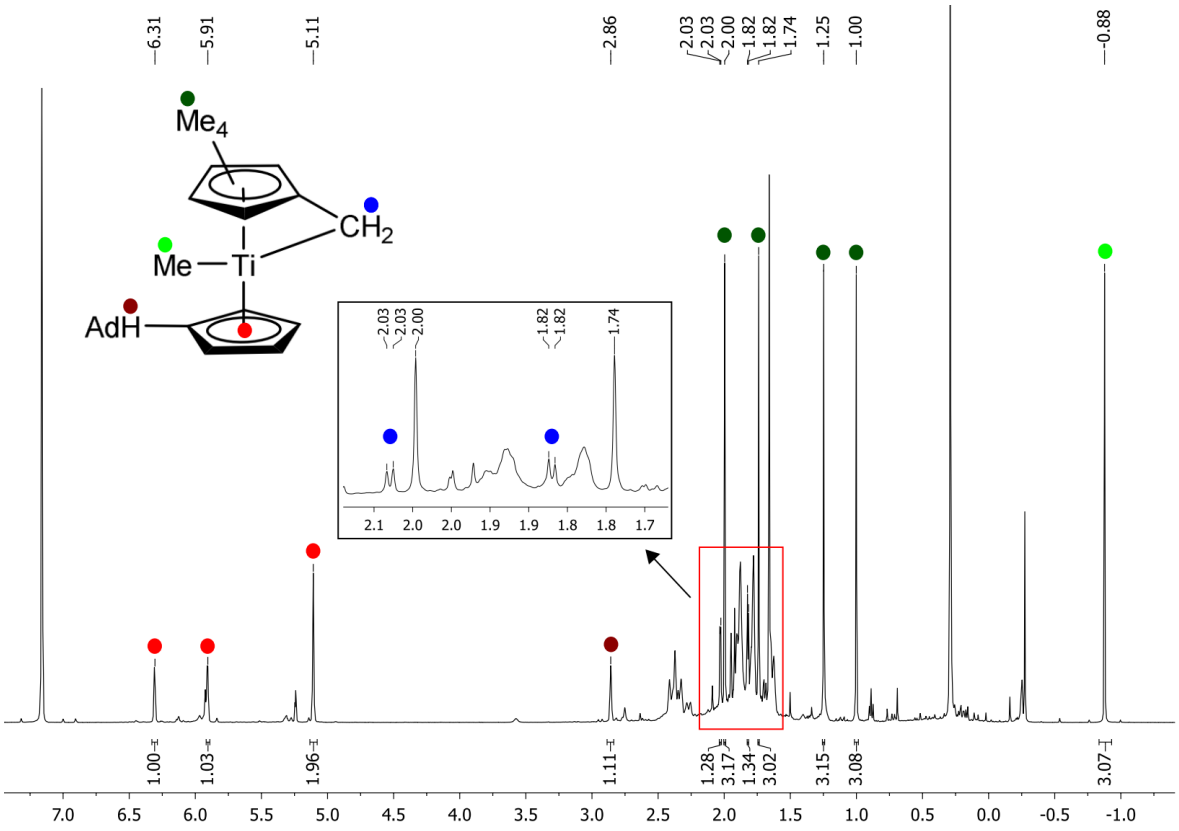


Abbildung 3-91. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti15b** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.29 ppm: Schlifffett.

Tabelle 3-26. Vergleich der ^{1}H-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti15b** mit **Ti15a**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

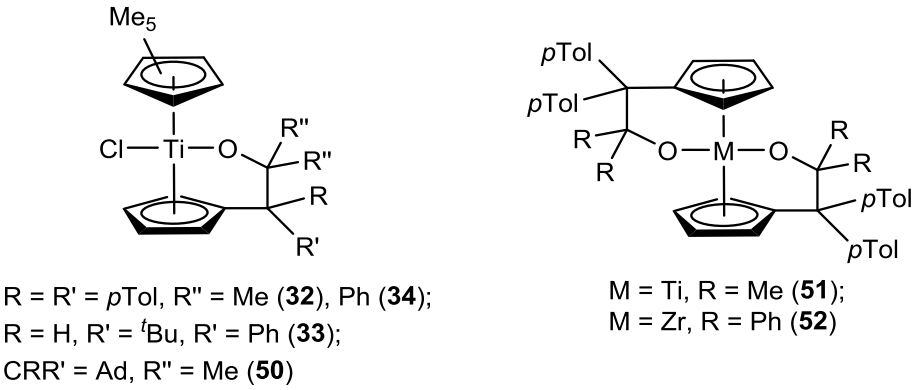
	δ ^{1}H C_5*Me*$_4$$CH_2$	δ ^{1}H C_5Me_4*CH_2*	CH_{exo}
Ti15b	1.00, 1.25, 1.74, 2.00	1.82, 2.03	2.86
Ti15a	0.92, 1.28, 1.74, 2.12	2.12, 2.65	3.19

FAZIT

Insgesamt betrachtet konnte durch die Reaktion der (Pentafulven)metallkomplexe mit verschieden substituierten Yliden ein breites Spektrum an Metallocen-Ylidkomplexen dargestellt werden. Hierbei kommt es zur C–H-Aktivierung der ylidischen Methylengruppe und der Addition des anionischen Restes an das Metallzentrum. Diese neu generierte M–C–P Einheit zeichnet sich durch einen partiellen M–C sowie C–P Doppelbindungscharakter aus. Weiterführende Untersuchungen zeigen zudem, dass eine weitere Bindungsaktivierung der verbleibenden Methingruppe unter den gewählten Bedingungen nicht erfolgt. Die Umsetzung der Mono(pentafulven)titankomplexe resultiert zudem in einer Ylid-vermittelten C–H Aktivierung des Cp*-Liganden, welche zu einem Tuck-In Komplex mit kleinstmöglicher Substitution des entsprechenden C-Atoms führt.

3.3.5 Reaktivität von Ti15a gegenüber Carbonylverbindungen

Durch die katalytische Generierung einer Methylengruppe am Cp*-Liganden wird ein effektiver Zugang zu einem sterisch kleinen Pentafulvenliganden ermöglicht. Bisher wurde im AK BECKHAUS lediglich das Reaktionsverhalten von sterisch anspruchsvollen Pentafulvenliganden untersucht[90-92,96,105,120], sodass nun bekannte Reaktionsmuster auf **Ti15a** angewendet und verglichen werden können (**Abbildung 3-92**).

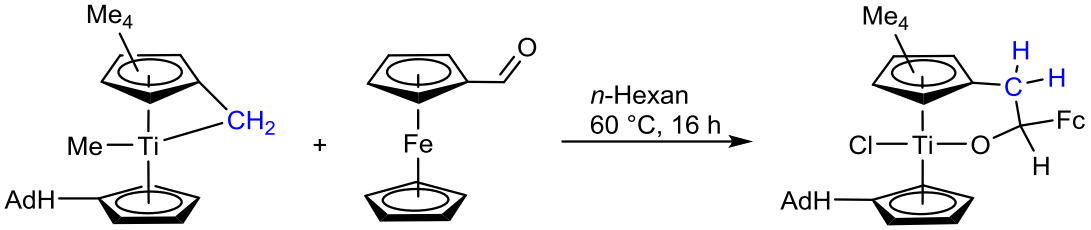


R = R' = *p*Tol, R'' = Me (**32**), Ph (**34**);
R = H, R' = ^{t}Bu, R' = Ph (**33**);
CRR' = Ad, R'' = Me (**50**)

M = Ti, R = Me (**51**);
M = Zr, R = Ph (**52**)

Abbildung 3-92. Beispiele für bekannte Insertionsprodukte von STROOT (**32-34**)[98,175], SCHERER (**50**)[173], BOCKSTIEGEL (**51**)[75] und EBERT (**52**)[90].

Für weitere Umsetzungen wurde **Ti15a** *in situ* generiert und mit Ferrocenaldehyd zur Reaktion gebracht (**Abbildung 3-93**) um eine Insertion in die Ti–C_{exo}-Bindung zu erzielen. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 60 °C gelagert, wobei sich rote Kristalle aus der Lösung abschieden. Diese wurden isoliert, mittels NMR Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse untersucht und als das gewünschte Insertionsprodukt **Ti16b** (27% Ausbeute) identifiziert. Hervorzuheben ist hierbei die diastereoselektive Bildung des Reaktionsproduktes.



Ti15a **Ti16b**

Abbildung 3-93. Schematische Darstellung der Reaktion von *in situ* erzeugtem **Ti15a** mit Ferrocennitril.

Die zuvor dargestellte Verbindung **Ti16a** und **Ti16b** lassen sich mittels ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektroskopie vollständig beschreiben. Beispielhaft wird das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti16b** diskutiert (**Abbildung 3-94**), eine Übersicht der ^{1}H-NMR chemischen Verschiebungen ist in **Tabelle 3-27** dargestellt.

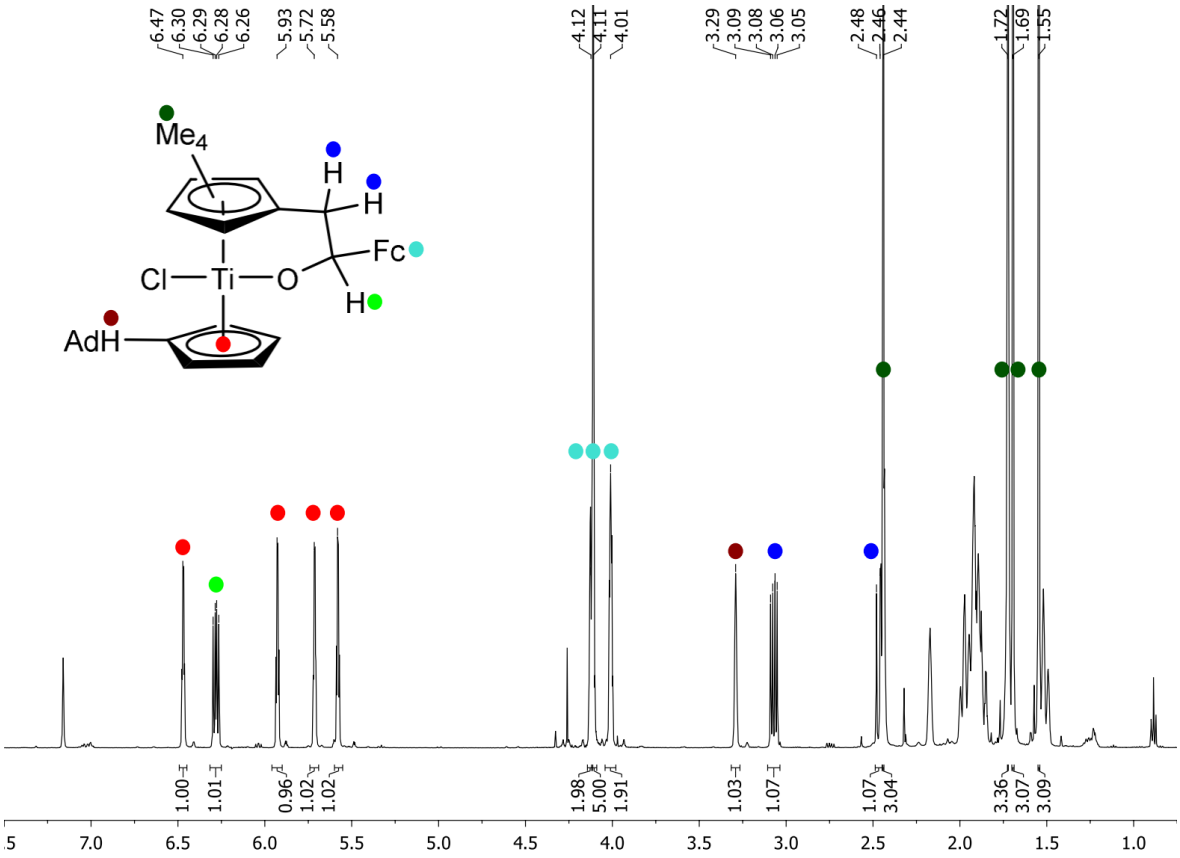


Abbildung 3-94. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti16b** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Es zeigen sich vier charakteristische Signale mit chemischen Verschiebungen von δ = 1.55, 1.69, 1.72 und 2.44 ppm für die Methylgruppen des neuen Tetramethylcyclopentadienyl-liganden, zusätzlich zeichnet sich die Methylengruppe durch die Aufspaltung der diastereotopen Protonen in zwei Signale höherer Multiplizität mit δ = 2.47 und 3.07 ppm aus. Zudem kann eine Kopplung mit dem vormals aldehydischen Proton (grün, δ = 6.28 ppm) beobachtet werden, was sich ebenfalls in den Kopplungskonstanten widerspiegelt. Neben den typischen Signalen für die Ringprotonen des Cp-Liganden (rot, δ = 5.58, 5.72, 5.93, 6.47 ppm) und dem Signal für das CH_{exo} (dunkelrot, δ = 3.29 ppm) lassen sich die Signale mit chemischen Verschiebungen von δ = 4.01, 4.11 und 4.12 ppm den Ringprotonen des Ferrocenylsubstituenten zuordnen.

Tabelle 3-27. Vergleich der ^{1}H-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti16a** und **Ti16b** mit den zuvor beschriebenen Verbindungen **Ti14a** und **Ti15a**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{1}H C_5*Me*$_4$$CH_2$	δ ^{1}H C_5Me_4*CH*$_2$ ($^{2}J_{HH}$, $^{3}J_{HH}$)	δ ^{1}H C*H*O ($^{3}J_{HH}$)
Ti16a	1.53, 1.69, 1.72, 2.36	2.33 (13.2 Hz) 2.70 (13.2 Hz)	---
Ti16b	1.55, 1.69, 1.72, 2.44	2.47 (12.8 Hz, 10.3 Hz) 3.07 (12.9 Hz, 6.1 Hz)	6.28 (10.3 Hz, 6.1 Hz)
Ti14a	2.04	---	---
Ti15a	0.92, 1.28, 1.74, 2.12	2.04 (3.5 Hz) 2.54 (3.5 Hz)	---

Zusätzlich konnten die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. **Ti16a** kristallisiert in Form gelber Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe *P*2$_1$/*c*, **Ti16b** kristallisiert in Form roter Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe *P*2$_1$/*n*. Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen sind in **Abbildung 3-95** und **Abbildung 3-96** dargestellt.

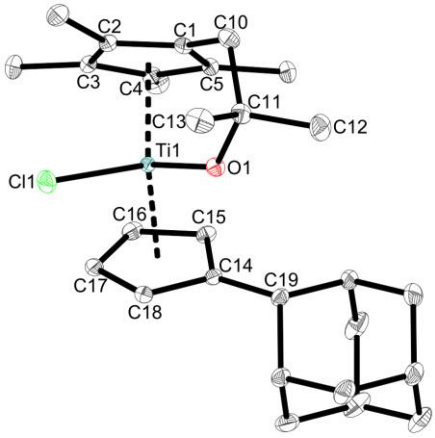


Abbildung 3-95. Molekülstruktur von **Ti16a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.8469(5), Ti1–Cl1 2.3894(2), Ti1–Ct1 2.0738, Ti1–Ct2 2.1017, C14–C19 1.5080(9), C1–C10 1.4958(10), O1–C11 1.4294(8), C10–C11 1.5679(11), C11–C12 1.5280(11), C11–C13 1.5267(11), Ct1–Ti1–Ct2 132.636, Cl1–Ti1–O1 96.728(18), O1–C11–C10 108.90(6), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C14 - C18).

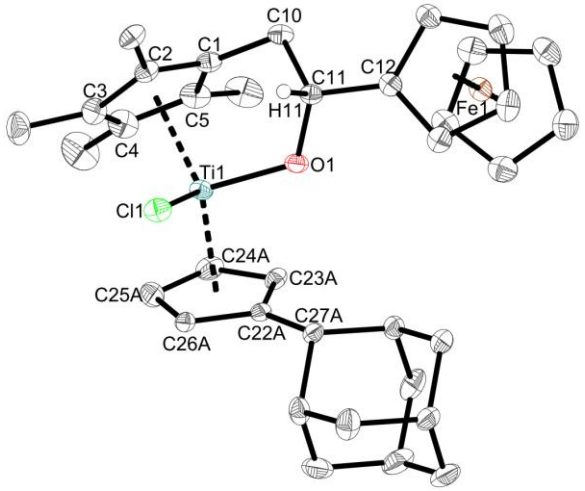


Abbildung 3-96. Molekülstruktur von **Ti16b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H11 und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.8884(10), Ti1–Cl1 2.3888(4), Ti1–Ct1 2.0879, Ti1–Ct2 2.0952, C22A–C27A 1.512(3), C1–C10 1.4943(19), O1–C11 1.4161(15), C10–C11 1.5416(18), C11–C12 1.5020(19), Ct1–Ti1–Ct2 136.795, Cl1–Ti1–O1 95.44(3), O1–C11–C10 108.46(10), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C22A - C27A).

Beide Metallzentren weisen eine verzerrt tetraedrische Geometrie auf, beschrieben durch die Ct1–Ti1–Ct2 (132.6° und 136.8°) und Cl1–Ti1–O1 Winkel (96.728(18)° und 95.44(3)°).

Die Ti–O Abstände liegen mit 1.8469(5) Å bzw. 1.8884(10) Å im Bereich einer Einfachbindung[98,162], dies gilt ebenfalls für die neugeknüpften C10–C11 Bindungen mit 1.5679(11) Å und 1.5416(18) Å.[116,168] Diese Bindungsparameter sind analog denen von bekannten Insertionsprodukten, eine Übersicht ist in **Tabelle 3-28** dargestellt.

Tabelle 3-28. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von **Ti16a** und **Ti16b** mit literaturbekannten Verbindungen.

	Ti–O	C_{exo}–$C_{Carbonyl}$	C_{ipso}–C_{exo}
Ti16a	1.8469(5)	1.5679(11)	1.4958(10)
Ti16b	1.8884(10)	1.5416(18)	1.512(3)
32	1.860(3)	1.527(6)	1.621(6)
33	1.881(2)	1.601(3)	1.515(3)
51	1.8949(11), 1.9095(10)	1.6276(19), 1.613(2)	1.529(2), 1.545(2)

3.3.6 Reaktivität von Ti15a gegenüber Nitrilen

Analog zu den Carbonylverbindungen wurde die Reaktivität gegenüber Dreifachbindungssubstraten untersucht. Bei der Reaktion von **Ti15a** mit einem Äquivalent des sterisch anspruchsvollen Tritylnitril geht die vormals grüne Lösung in eine türkise Suspension über (**Abbildung 3-97**). Nach Aufarbeitung konnte die Verbindung **Ti17a** in guter Ausbeute von 58% isoliert werden. Analog den bisher synthetisierten Verbindungen **Ti16a** und **Ti16b** findet eine Insertionsreaktion in die Ti–C Bindung statt, welche zur Ausbildung einer neuen Ti–N Bindung führt.

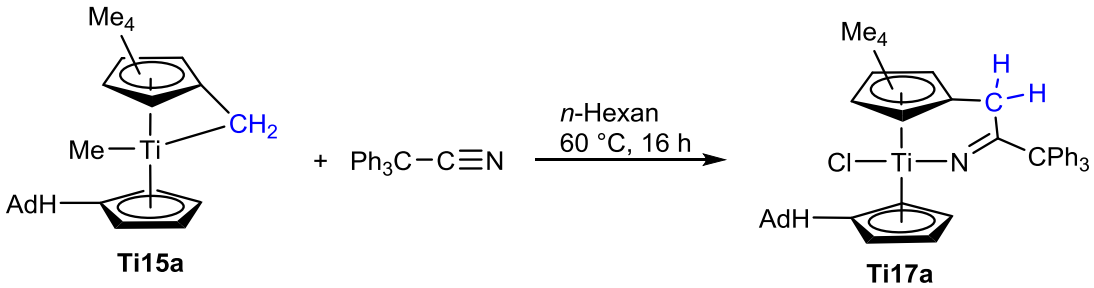


Abbildung 3-97. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti17a**.

Das ^{1}H-NMR Spektrum der Verbindung ist in **Abbildung 3-98** dargestellt, in diesem sind die charakteristischen Signale der vier Methylgruppen (δ = 1.46, 1.60, 1.64, 2.34 ppm) sowie der diastereotopen Protonen der Methylengruppe (δ = 2.89, 3.69 ppm) des ehemaligen Cp*-Liganden zu beobachten. Letztere sind im Vergleich zu **Ti16a** und **Ti16b** zu tieferem Feld verschoben, was auf die benachbarte Doppelbindung zurückzuführen ist.

Das Signal für das C-Atom der C=N-Einheit ist mit δ = 196.0 ppm ebenfalls stark ins Tieffeld verschoben, was durch die Aufhebung der Dreifachbindung hervorgerufen wird und in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen ist.[97,226,227] Mittels $^{1}H,^{15}N$-NMR Korrelationsspektren kann zudem ein Signal für das koordinierende Stickstoffatom beobachtet werden, welches mit einer chemischen Verschiebung von 123.0 ppm im erwarteten Bereich liegt.[163]

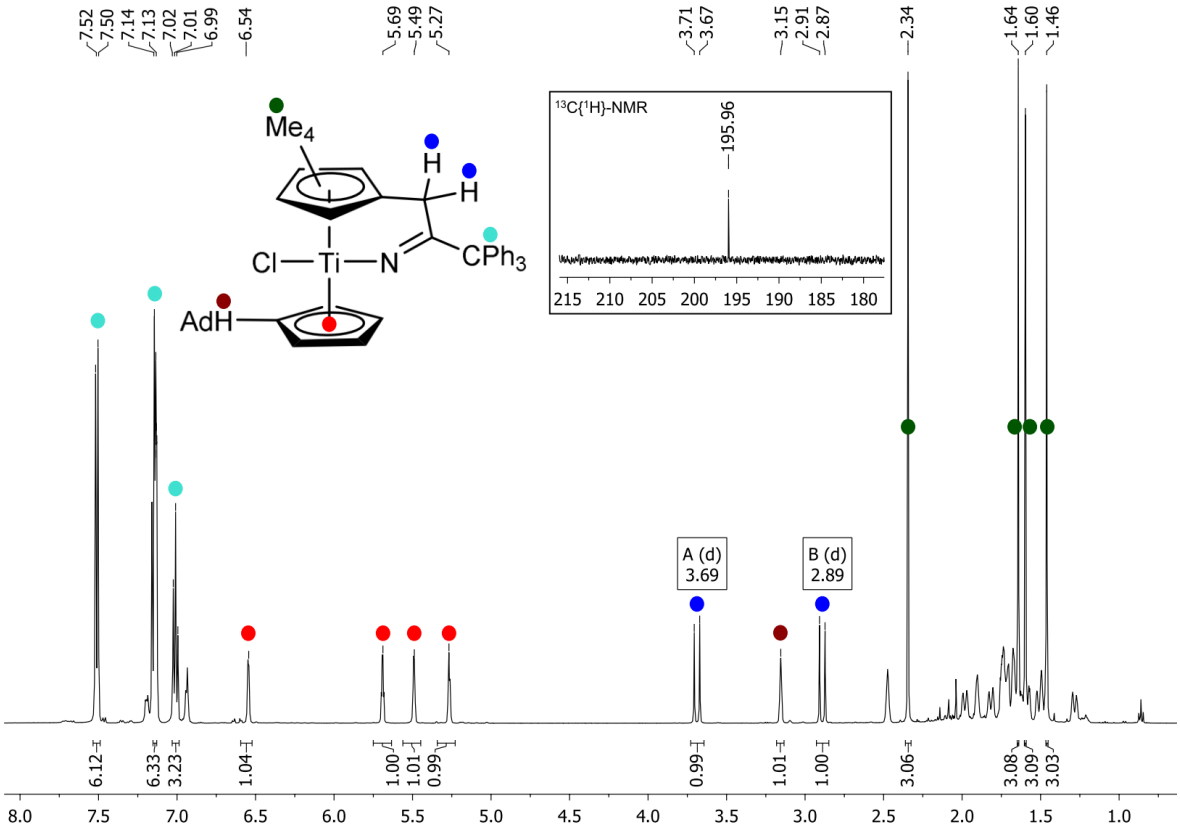
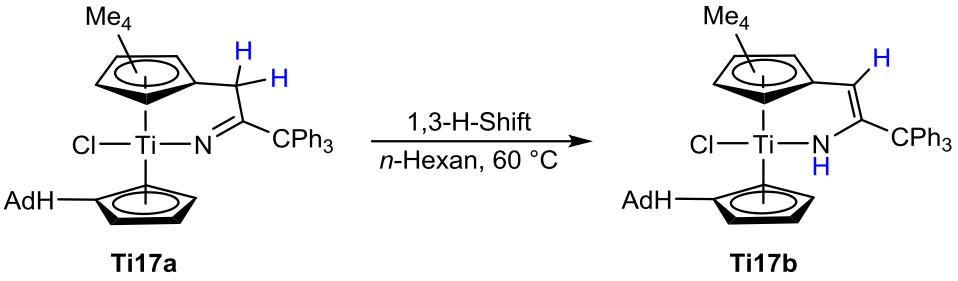


Abbildung 3-98. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti17a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{13}C-NMR Spektrum (125 MHz, Benzol-d_6, RT).

Bei Versuchen, **Ti17a** aus einer heiß gesättigten Lösung in *n*-Hexan zu kristallisieren, wurde ein rascher Farbwechsel von türkis nach rot beobachtet. Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten die quantitative Bildung von **Ti17b**. Diese Verbindung zeichnet sich durch einen 1,3-H-Shift zwischen der CH_2-Gruppe des Cp*-Liganden und dem N-Atom aus (**Abbildung 3-99**).



Ti17a **Ti17b**

Abbildung 3-99. Schematische Darstellung der Umlagerung von **Ti17a** zu **Ti17b** durch einen 1,3-H-Shift.

Solch eine Imin-Enamin Umlagerung konnte bereits in früheren Arbeiten beobachtet werden.[97] Im ^{1}H-NMR Spektrum ist das Signal der neuen C–H-Einheit stark Tieffeld verschoben (δ = 5.37 ppm), gleichzeitig kann durch ^{1}H,^{15}N-NMR Korrelationsspektren das Signal der N–H-Einheit einer chemischen Verschiebung von δ = 8.79 ppm zugeordnet werden. Ebenso ändert sich die ^{13}C-NMR chemische Verschiebung des quaternären Kohlenstoffatom, dieses erfährt eine leichte Hochfeldverschiebung von ca. 22 ppm (**Ti17a** δ = 196.0 ppm, **Ti17b** δ = 174.1 ppm). Weiterhin wird das Signal des Stickstoffatoms deutlich ins Tieffeld verschoben, dieses weist mit δ = 289.9 ppm (**Ti17a** δ = 123.0 ppm) eine signifikant höhere chemische Verschiebung verglichen mit bekannten Titanamiden auf (δ = 226 - 266 ppm).[92,105]

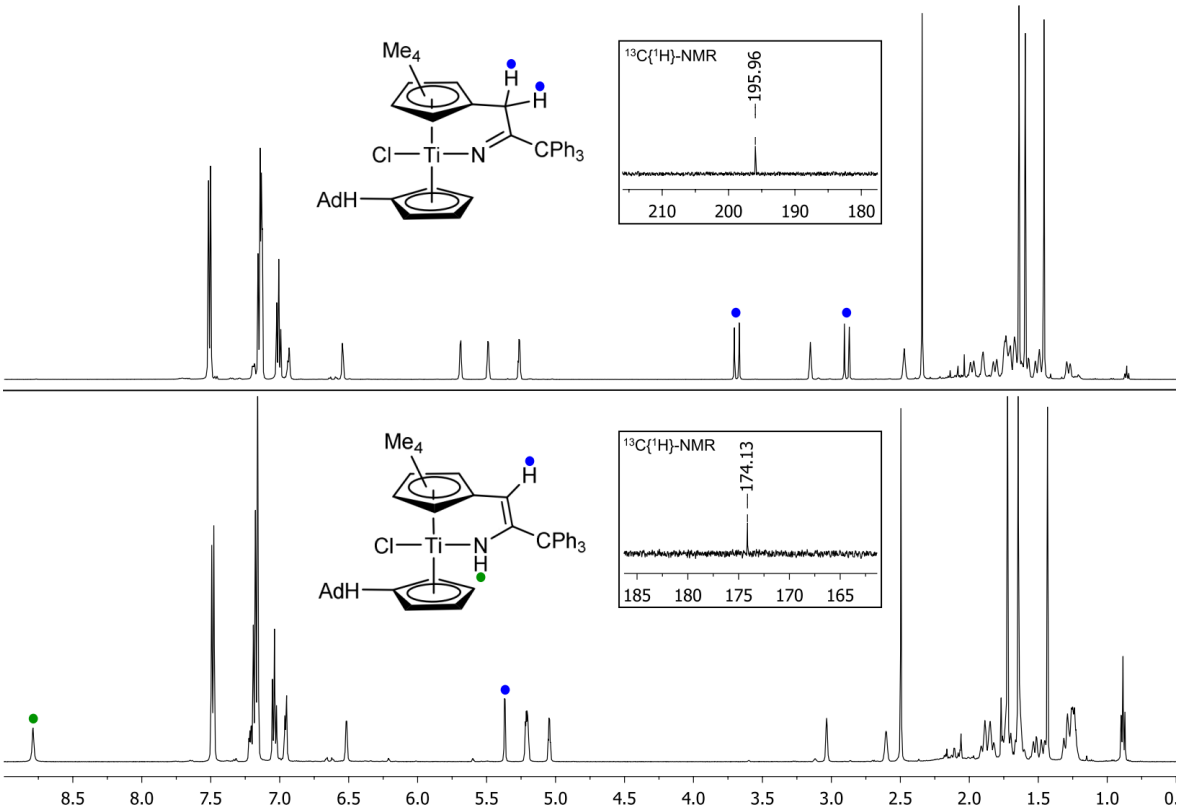


Abbildung 3-100. ^{1}H-NMR Spektren von **Ti17a** (oben) und **Ti17b** (unten) (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus den ^{13}C-NMR Spektren (125 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Zusätzlich konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **Ti17b** direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden, welche die Molekülstruktur bestätigen. Die Verbindung kristallisiert in Form oranger Platten mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-101** dargestellt.

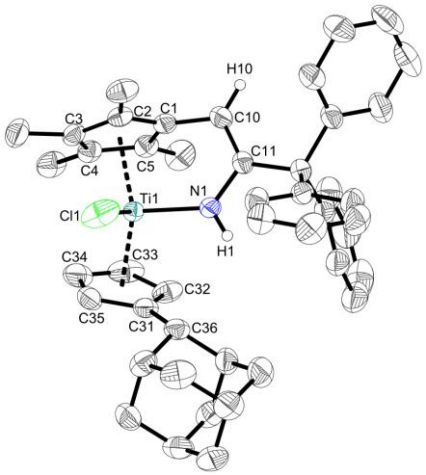


Abbildung 3-101. Molekülstruktur von **Ti17b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 und H10 und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9676(12), Ti1–Cl1 2.3776(5), Ti1–Ct1 2.0689, Ti1–Ct2 2.0756, C31–C36 1.515(2), C1–C10 1.471(2), N1–C11 1.3902(18), C10–C11 1.343(2), C11–C12 1.536(2), Ct1–Ti1–Ct2 137.031, Cl1–Ti1–N1 96.58(4), N1–C11–C10 115.65(13), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C31 - C35).

Das Metallzentrum liegt auch hier verzerrt tetraedrisch vor, beschrieben durch den Ct1–Ti–Ct (137.031°) und Cl–Ti–N (96.58(4)°) Winkel. Der Ti–N Abstand ist mit 1.9676(12) Å verkürzt im Vergleich mit bekannten Ti–N Einfachbindungen ohne $N(p_\pi)\rightarrow Ti(d_\pi)$ Wechselwirkungen und spricht für einen partiellen Doppelbindungscharakter[79,92,105,164,228,229], während die N1–C11 Bindungslänge mit 1.3902(18) Å einer klassischen C_{sp^2}–N Einfachbindung entspricht.[116,168,230] Die C10–C11 Bindung ist mit 1.343(2) Å einer C_{sp^2}–C_{sp^2} Doppelbindung zuzuordnen, hervorgerufen durch den 1,3-H-Shift und die damit einhergehende Änderung der Bindungssituation.[116,168,230] Diese beobachteten Bindungsparameter sind in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen, welche ein ähnliches Strukturmotiv aufweisen (**Abbildung 3-102**).

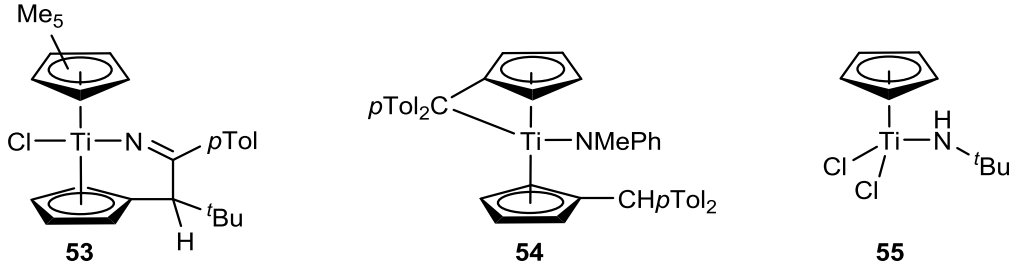


Abbildung 3-102. Bekannte Beispiele für Titanocen-Amide von STROOT[97], MANßEN[92] und GIOLANDO[177].

Eine Übersicht der entsprechenden Bindungslängen ist in **Tabelle 3-29** aufgeführt.

Tabelle 3-29. Vergleich der Bindungslängen [Å] von **Ti17b** mit den literaturbekannten Verbindungen **53**-**55**.

	Ti–N	$N–C_{Nitril}$	$C_{Nitril}–C_{Cp}$
Ti17b	1.9676(12)	1.3902(18)	1.343(2)
53	1.968(2)	1.404(3)	1.342(4)
54	1.9820(18)	---	---
55	1.871(5)	---	---

Anschließende Untersuchungen zeigten zudem, dass die Umlagerung (Farbwechsel) in polaren Lösungsmitteln wie Toluol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten eintritt, in Cyclohexan ist diese Reaktion ebenfalls bei 5 °C nach mehreren Stunden zu beobachten.

Um diesen 1,3-H-Shift weiter zu untersuchen, wurden sowohl **Ti15a** (*in situ* generiert) als auch die methylierte Verbindung **Ti15b** mit je zwei sterisch weniger anspruchsvollen Nitrilen in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht (**Abbildung 3-103**). Im Gegensatz zu der Synthese von **Ti17a** wurde in allen Fällen die direkte Bildung einer roten Suspension beobachtet. Nach Aufarbeitung konnten die Produkte als rote Feststoffe in mäßigen bis guten Ausbeuten (**Ti17d** 54%, **Ti17e** 65%, **Ti17c** 33%) erhalten und mittels NMR Spektroskopie charakterisiert werden. Es zeigte sich, dass im Falle der Chlorid-substituierten Verbindungen **Ti17d** und **Ti17e** bereits bei Raumtemperatur ein vollständiger 1,3-H-Shift stattfindet, die Bildung eines regulären Insertionsproduktes analog zu **Ti17a** konnte nicht beobachtet werden. Ausgehend von der methylierten Verbindung **Ti15b** wird zunächst ein Produktgemisch aus „Imin“- **Ti17c** und „Enamin“-Komplex **Ti17f** isoliert, welches durch Erhitzen auf 60 °C vollständig in **Ti17f** überführt werden kann.

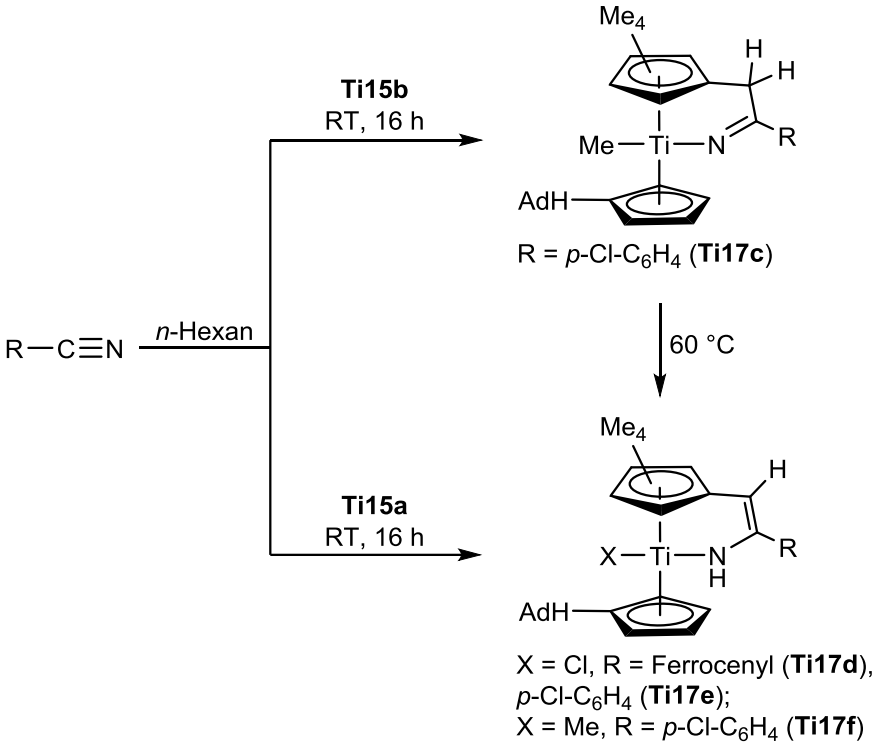


Abbildung 3-103. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti17c**-**f** ausgehend von **Ti15a** (X = Cl) bzw. **Ti15b** (X = Me).

NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen erneut die charakteristischen chemischen Verschiebungen der C–H-, N–H- sowie C–N-Einheiten, zudem weist das Stickstoffatom ebenfalls eine signifikante Tieffeldverschiebung auf. Ein Vergleich der NMR chemischen Verschiebungen von **Ti17** ist in **Tabelle 3-30** dargestellt.

Tabelle 3-30. Vergleich der ^{1}H-, ^{13}C- und ^{15}N-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti17**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{1}H C_5Me_4CH	δ ^{1}H NH	δ ^{13}C CN	δ ^{15}N
Ti17a	---	---	196.0	123.0
Ti17b	5.37	8.79	174.1	289.9
Ti17c	---	---	184.7	---
Ti17d	5.37	9.25	167.2	277.6
Ti17e	5.36	9.00	167.6	267.9
Ti17f	5.29	7.65	164.9	243.4

Zusätzlich konnten die Festkörperstrukturen von **Ti17d** und **Ti17e** mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, geeignete Einkristalle wurden in beiden Fällen durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Lösung der Verbindung in *n*-Hexan erhalten.

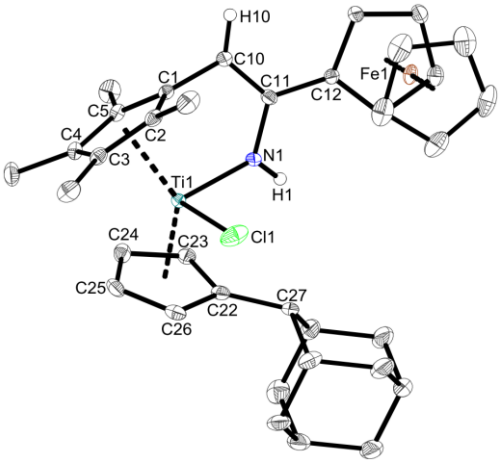


Abbildung 3-104. Molekülstruktur von **Ti17d** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 und H10 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9856(18), Ti1–Cl1 2.4353(7), Ti1–Ct1 2.0705, Ti1–Ct2 2.0694, C22–C27 1.511(3), C1–C10 1.478(3), N1–C11 1.375(3), C10–C11 1.377(3), C11–C12 1.469(3), Ct1–Ti1–Ct2 134.61, Cl1–Ti1–N1 95.20(6), N1–C11–C10 116.24(18), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C31 - C35).

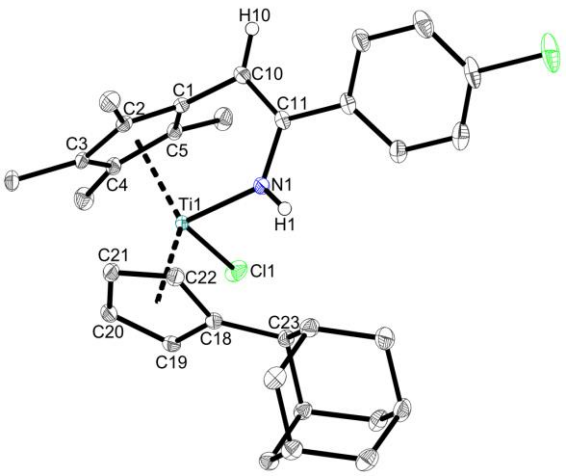


Abbildung 3-105. Molekülstruktur von **Ti17e** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 und H10 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9843(10), Ti1–Cl1 2.4017(4), Ti1–Ct1 2.0676, Ti1–Ct2 2.0829, C18–C23 1.5186(15), C1–C10 1.4725(15), N1–C11 1.3834(15), C10–C11 1.3550(16), C11–C12 1.4806(15), Ct1–Ti1–Ct2 135.88, Cl1–Ti1–N1 97.81(3), N1–C11–C10 116.23(10), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C18 - C22).

Ti17d und **Ti17e** kristallisieren jeweils in Form roter Blöcke mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die Molekülstrukturen sind in **Abbildung 3-104** und **Abbildung 3-105** dargestellt. Beide Verbindungen weisen ähnliche Strukturparameter wie **Ti17b** auf, eine Übersicht ist in **Tabelle 3-31** dargestellt. Aufgrund dieser Analogie wird auf eine erneute Strukturdiskussion verzichtet.

Tabelle 3-31. Vergleich der Bindungslängen [Å] von **Ti17d** und **Ti17e** mit der zuvor dargestellten Verbindung **Ti17b**.

	Ti–N	N–C_{Nitril}	C_{Nitril}–C_{Cp}
Ti17b	1.9676(12)	1.3902(18)	1.343(2)
Ti17d	1.9856(18)	1.375(3)	1.377(3)
Ti17e	1.9843(10)	1.3834(15)	1.3550(16)

Weitere Untersuchungen zeigten zudem, dass die Reaktion von *in situ* erzeugtem **Ti15b** mit Ferrocennitril in *n*-Hexan analog der Reaktion von **Ti15a** nicht zu der gewünschten Zielverbindung führt. Hierbei sollte zunächst **Cp*AdFvTiCl** mit Methyllithium bei -30 °C in die methylierte Verbindung überführt werden, um anschließend mit katalytischen Mengen P-Ylid den entsprechenden Tuck-In Komplex **Ti15b** zu generieren. Dieser sollte dann direkt mit Ferrocennitril zur Reaktion gebracht werden, um das analoge Insertionsprodukt zu **Ti17d** zu erhalten (**Abbildung 3-106**). Nach Aufarbeitung konnte ein roter Feststoff

(84% Ausbeute) isoliert werden, welcher jedoch durch NMR spektroskopische Untersuchungen und Einkristallstrukturanalyse als Komplex **Ti18** identifiziert wurde. Bei diesem findet die Insertion der Nitril-Einheit in die Ti–C_{exo} Bindung des Pentafulvenliganden statt, was darauf hindeutet, dass die Generierung des Tuck-In Komplexes zuvor nicht erfolgreich war bzw. die Insertion in die Ti–C Bindung in **Cp*AdFvTiCl** bevorzugt abläuft. Während die Methylierungsreaktion in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan durchgeführt werden kann, findet die Reaktion mit dem Ylid in diesem nicht statt. Durch die schlechte Löslichkeit des Ylids in unpolaren Lösungsmitteln werden stattdessen polare Lösungsmittel wie z.B. THF benötigt, um eine Reaktion zu ermöglichen.

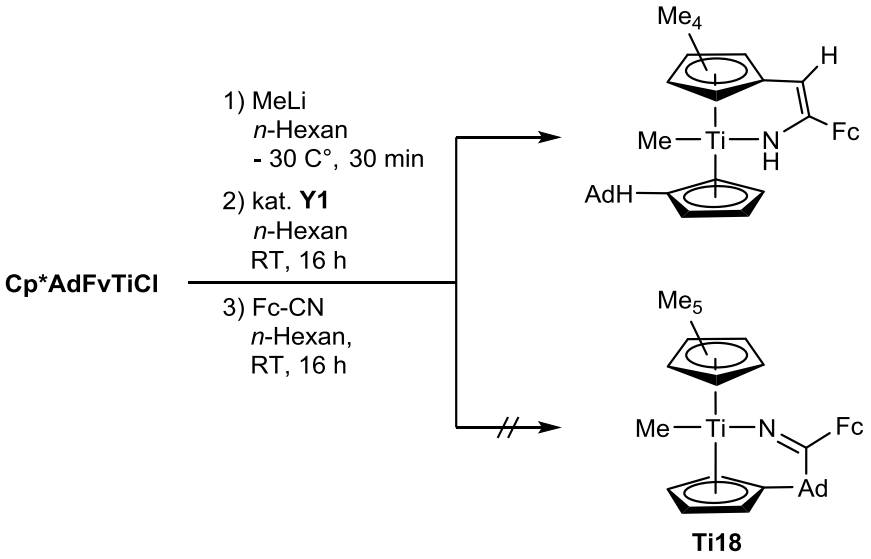


Abbildung 3-106. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti18**.

Die Reaktion der Mono(pentafulven)titankomplexe mit verschiedenen Mehrfachbindungssubstraten ist im AK BECKHAUS bereits intensiv untersucht worden, sodass auf eine ausführliche Diskussion von **Ti18** an dieser Stelle verzichtet wird.[85,97,98] Zusätzlich wurde die isotype chloridsubstituierte Verbindung **Ti10** bereits strukturell charakterisiert und beschrieben (siehe **Kapitel 3.2.1**).

Die Größe des eingesetzten Substrates scheint bei den bisher untersuchten Insertionsreaktionen eine wichtige Rolle zu spielen, nur bei der Reaktion mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Tritylnitril wird bei Raumtemperatur keine Umlagerung beobachtet, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur kann diese dann gezielt eingeleitet werden. Wird hingegen der sterische Anspruch des Substrates verringert, so tritt die Umlagerung bereits bei Raumtemperatur ein. Im Hinblick auf diese Tendenz wurde die Reaktion erneut mit einem sterisch anspruchslosen Nitril untersucht (**Abbildung 3-107**). Hierfür wurde **Ti15a** *in situ* hergestellt und mit Acetonitril zur Reaktion gebracht, analog zu **Ti17d** und **Ti17e** konnte die direkte Bildung einer roten Suspension beobachtet werden. Anders als erwartet wurde

nicht das gewünschte Insertionsprodukt erhalten, NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorliegen einer komplexen Mischung mehrerer Verbindungen. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte zumindest eine der entstandenen Verbindungen strukturell charakterisiert und als zweikerniger Komplex **Ti19** identifiziert werden.

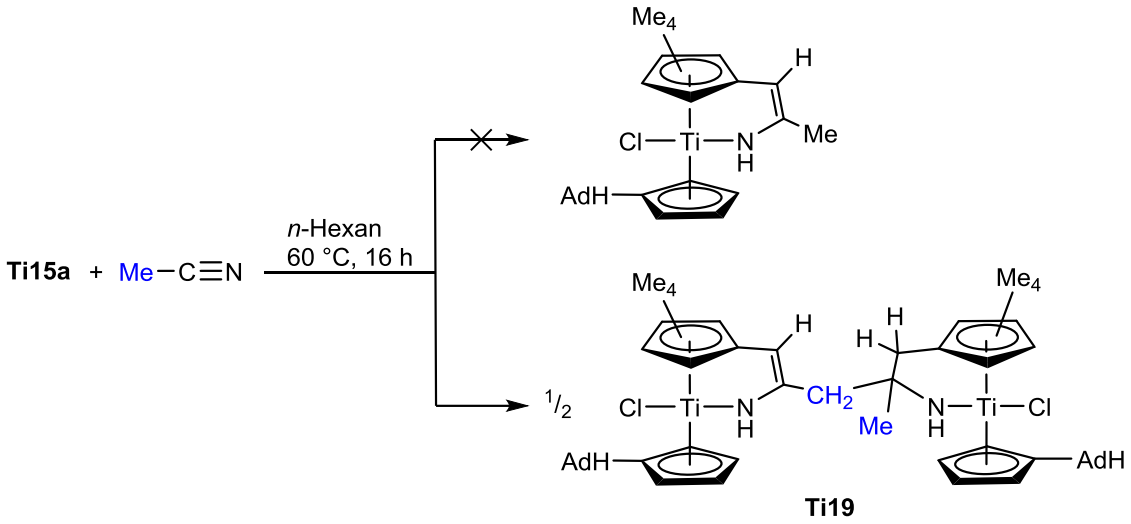


Abbildung 3-107. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti19**.

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung des Produktgemisches in *n*-Hexan bei 60 °C erhalten werden, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-108** dargestellt. Die Verbindung **Ti19** kristallisiert mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

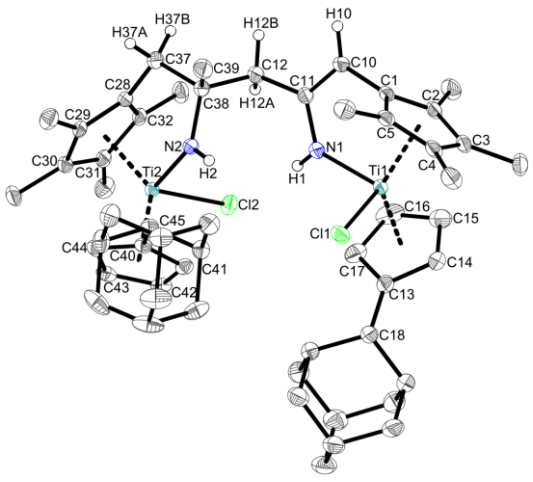


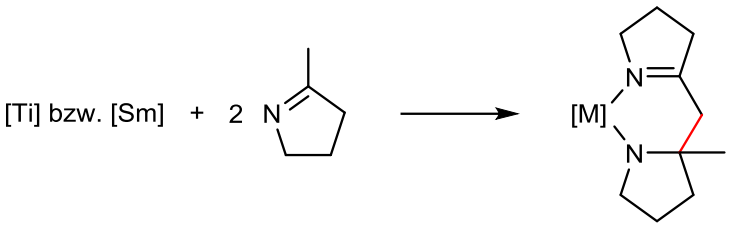
Abbildung 3-108. Molekülstruktur von **Ti19** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 und H10 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–N1 1.9946(16), Ti2–N2 1.9243(15), Ti1–Cl1 2.3699(6), Ti2–Cl2 2.4332(5), Ti1–Ct1 2.0861, Ti1–Ct2 2.1051, Ti2–Ct3 2.0811, Ti2–Ct4 2.0887, C13–C18 1.516(3), C40–C45 1.512(2), C1–C10 1.469(2), C28–C37 1.494(2), N1–C11 1.391(2), N2–C38 1.469(2), C10–C11 1.346(2), C37–C38 1.552(2), C11–C12 1.505(2), C38–C12 1.556(3), Ct1–Ti1–Ct2 134.593, Ct3–Ti2–Ct4 133.694, Cl1–Ti1–N1 101.53(5), Cl2–Ti2–N2 95.20(5), N1–C11–C10 116.01(16), N2–C38–C37 106.69(14), (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C13 - C17, Ct3 = Schwerpunkt C28 - C32, Ct4 = Schwerpunkt C40 - C44).

Während die Ti1–N1 Bindung mit 1.9946(16) Å den bisher beschriebenen Bindungslängen entspricht, ist die Ti2–N2 Bindung mit 1.9243(15) Å stark verkürzt und liegt im Bereich einer verlängerten Ti–N Doppelbindung.[97,167,177] Durch diese verstärkte N(p_π)→Ti(d_π) Interaktion wird die gegenüberliegende Ti–Cl Bindung geschwächt, der Ti2–Cl2 Abstand ist mit 2.4432(5) Å deutlich vergrößert im Vergleich zu der Ti1–Cl1 Bindung (2.3699(6) Å) sowie anderen literaturbekannten Verbindungen.[162,176,231-233] Dies spiegelt sich auch in der N2–C38 Bindung wieder, diese ist mit 1.469(2) Å aufgeweitet verglichen mit dem N1–C11 Abstand von 1.391(2) Å und ist somit einer C_{sp^3}–N Bindung zuzuordnen.[116,168] Hervorgerufen wird diese Bindungsaufweitung durch die Änderung der Hybridisierung an C38, durch die neugeknüpfte C38–C12 Einfachbindung (1.556(3) Å) ist dieses nun tetraedrisch umgeben und demnach sp^3-hybridisiert. Durch den H-Shift von C12 nach C37 wird zudem die Doppelbindung aufgehoben, die C37–C38 Bindungslänge entspricht mit 1.552(2) Å einer klassischen Einfachbindung.[116,168] Die C10–C11 Bindung ist hiervon nicht betroffen, diese liegt mit einer Länge von 1.346(2) Å im Bereich einer Doppelbindung und ist in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen.

Tabelle 3-32. Vergleich der Bindungslängen [Å] von **Ti19** mit den bisher vorgestellten Verbindungen **Ti17b**, **Ti17d** und **Ti17e** sowie den literaturbekannten Verbindungen **28** und **56**.

	Ti–N	N–C	C_{Nitril}–C_{Cp}
Ti19	1.9946, 1.9243	1.391, 1.469	1.346(2), 1.552(2)
Ti17b	1.9676(12)	1.3902(18)	1.343(2)
Ti17d	1.9856(18)	1.375(3)	1.377(3)
Ti17e	1.9843(10)	1.3834(15)	1.3550(16)
28	1.968(2)	1.404(3)	1.342(4)
56	2.012(1), 2.196(1)	1.474(2), 1.245(2)	---

Die Bildung von **Ti19** kann ausgehend von zwei monomeren Einheiten beschrieben werden. Hierbei kommt es zunächst zu einer intermolekularen C–H Aktivierung der Methylgruppe in Allylposition zum Metallzentrum, anschließend findet eine intermolekulare C–C Bindungsknüpfung statt. Die C–H Bindungsaktivierung wird dabei durch das basische N-Atom einer monomeren Einheit ermöglicht.[234] Ähnliche Reaktionen, die die Aktivierung einer Methylgruppe eines cyclischen Imins mit anschließender C–C Knüpfung beschreiben, wurden von LOOSE an einem Titanocen- (**56**) sowie von MARKS an einem Samarocenkomplex (**57**) vorgestellt (**Abbildung 3-109**).[235,236]



[Ti] = Cp_2TiCl_2
[Sm] = $Cp^*_2SmCH(TMS)_2$

[M] = Cp_2Ti (**56**),
Cp^*_2Sm (**57**)

Abbildung 3-109. Beispiele für die Übergangsmetallvermittelte C–C Bindungsknüpfung zweier Imine.

FAZIT

Zusammenfassend lässt sich ein Trend bei der Reaktivität der dargestellten Verbindungen beobachten. Weisen die eingesetzten Nitrile einen sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten auf, so wird bei Raumtemperatur kein 1,3-H-Shift im Produkt beobachtet. Durch Erhöhung der Temperatur kann dann allerdings dieser Shift thermisch induziert werden. Mit abnehmender Größe des Substrates tritt die Umlagerung spontan bereits bei Raumtemperatur ein und kann auch durch Verringerung der Lager-/Reaktionstemperatur nicht unterdrückt werden. Im Falle von Acetonitril ist zudem eine C–C Bindungsknüpfung der beiden koordinierten Imine zu beobachten, welche durch eine C–H Bindungsaktivierung der Methylgruppe des eingesetzten Substrates beschrieben werden kann.

3.3.7 Reaktivität von Ti15a gegenüber H-aciden Substraten

Neben Insertionsreaktionen von Mehrfachbindungssubstraten ist auch eine Reaktivität gegenüber H-aciden Substraten zu erwarten. Die Reaktion eines Fulvenliganden mit einem solchen Substrat ist im Arbeitskreis BECKHAUS weitläufig bekannt und führt zur Protonierung des Liganden und der Addition des anionischen Restes an das Metallzentrum. Da das bei der Reaktion entstehende Substitutionsmuster bereits gut untersucht ist, sollte die Reaktivität anhand von zwei Beispielreaktionen mit einem primären Amin und einem Alkohol getestet werden.

Die Reaktion von **Ti15a** mit *p*-Toluidin in *n*-Hexan resultiert in einer dunkelroten Suspension, nach Aufarbeitung kann die Verbindung **Ti20** in guter Ausbeute isoliert werden (**Abbildung 3-110**). **Ti20** wurde bereits durch SCHOO auf anderem Wege synthetisiert und beschrieben, die gemessenen ^{1}H-NMR chemischen Verschiebungen stimmen mit den Bekannten überein.[237]

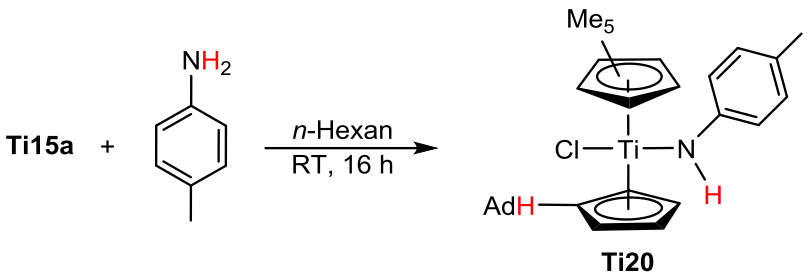


Abbildung 3-110. Schematische Darstellung der Reaktion von **Ti15a** mit *p*-Toluidin.

Um die Reaktivität gegenüber einem Alkohol zu untersuchen, wurde **Ti15a** *in situ* erzeugt und anschließend mit Ferrocenylmethanol in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht, hierbei wird ein Farbwechsel von grün nach gelb beobachtet (**Abbildung 3-111**). Nach Aufarbeitung kann die Verbindung **Ti21** in guter Ausbeute isoliert und durch NMR spektroskopische Untersuchungen charakterisiert und beschrieben werden.

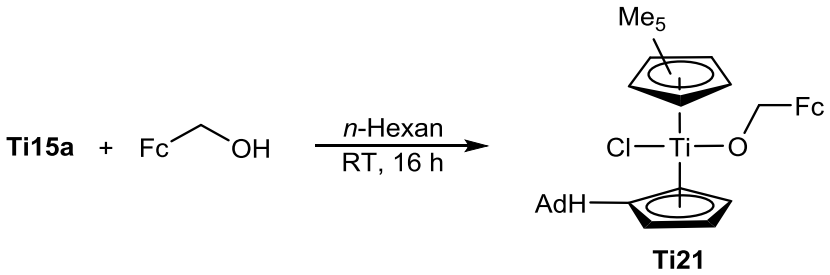


Abbildung 3-111. Schematische Darstellung der Reaktion von **Ti15a** mit Ferrocenylmethanol.

Das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti21** ist in **Abbildung 3-112** dargestellt. Charakteristisch ist das Vorliegen von nun einem einzigen Signal für die Protonen des Cp*-Liganden (δ = 1.77 ppm, grün), hervorgerufen durch die Protonierung der ehemaligen Methylengruppe. Neben den Signalen der Ringprotonen des Cp-Liganden (rot) sind zwei Dubletts (δ = 5.10, 5.19 ppm, blau) für die diastereotopen Protonen der Methylengruppe des Ferrocenylsubstituenten zu erkennen. Zusätzlich lässt sich das Signal mit δ = 3.25 ppm dem Proton des CH_{exo} zuordnen, die Signale der Ringprotonen des Ferrocenylrestes (gelb) können im mittleren Teil des Spektrums beobachtet werden.

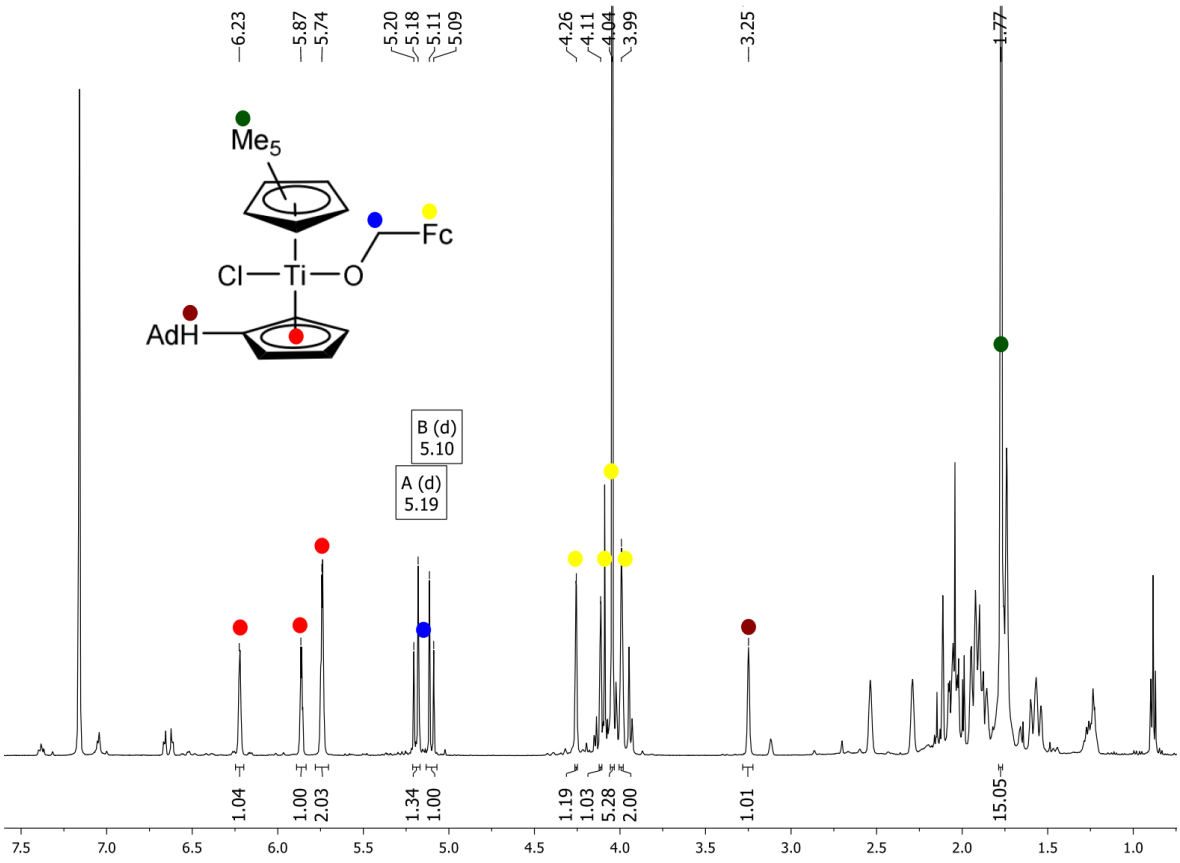


Abbildung 3-112. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti21** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

FAZIT

Zusammenfassend ist auch hier die erwartete Reaktivität des Tuck-In Komplexes **Ti15a** gegenüber H-aciden Substraten zu beobachten. In beiden Fällen findet eine glatte Reaktion mit einem primären Amin bzw. einem Alkohol statt, welche in der erwarteten 1,2-Addition des Substrates an das Metallzentrum resultiert.

3.3.8 Reaktion mit einem allylsubstituierten P-Ylid

Da die Umsetzung von methylensubstituierten Yliden mit verschiedenen Metallkomplexen lediglich in *einer* C–H Aktivierung resultiert, wurde als nächstes die Reaktivität eines allylsubstituierten Ylides untersucht. Durch das Einfügen zweier reaktiver Methin-Einheiten könnte so eine doppelte C–H Aktivierung induziert werden.

Durch die Reaktion von **AdFv$_2$Ti** und ***p*TolFv$_2$Ti** mit Allylidentriphenylphosphoran **Allyl-Y1** konnten die Verbindungen **Ti22a** und **Ti22b** selektiv und in guten Ausbeuten erhalten werden (**Abbildung 3-113**).[120]

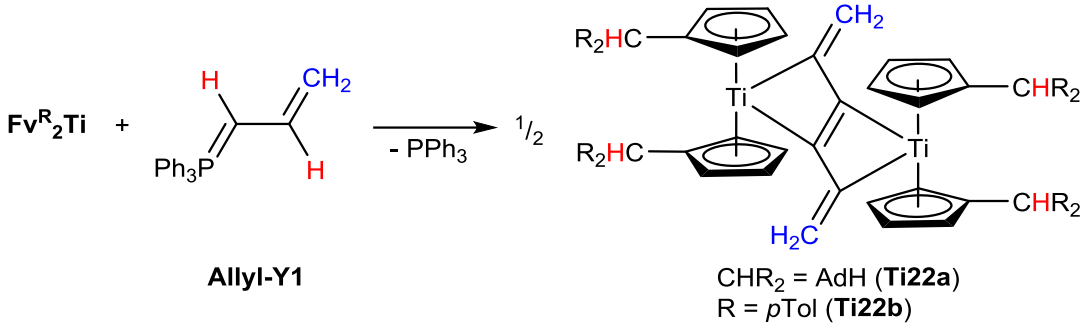


Abbildung 3-113. Schematische Darstellung der Reaktion von **AdFv$_2$Ti** (Toluol, 60 °C, 12 h) und ***p*TolFv$_2$Ti** (*n*-Hexan, RT, 12 h) mit **Allyl-Y1**.

Einkristallstrukturanalysen beider Verbindungen zeigten, dass sich jeweils ein dimerer Komplex bildet. Bei diesem handelt es sich um ein zick-zack konfiguriertes Hexapentaen welches durch zwei Titanocenfragmente stabilisiert wird. Die Entstehung dieser ungewöhnlichen Struktur kann durch eine C–H Aktivierung zweier Methingruppen des Allylsystems und einer C–P Bindungsspaltung beschrieben werden. Mittels anschließender C–C Bindungsknüpfung wird so ein kumuliertes C6-Fragment aufgebaut, welches durch zwei Titanoceneinheiten stabilisiert wird (vide infra).

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung (**Ti22a**) oder aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 60 °C (**Ti22b**) erhalten werden. **Ti22a** kristallisiert in Form grüner Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, **Ti22b** in Form grüner Platten mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die Molekülstrukturen sind in **Abbildung 3-114** und **Abbildung 3-115** abgebildet.

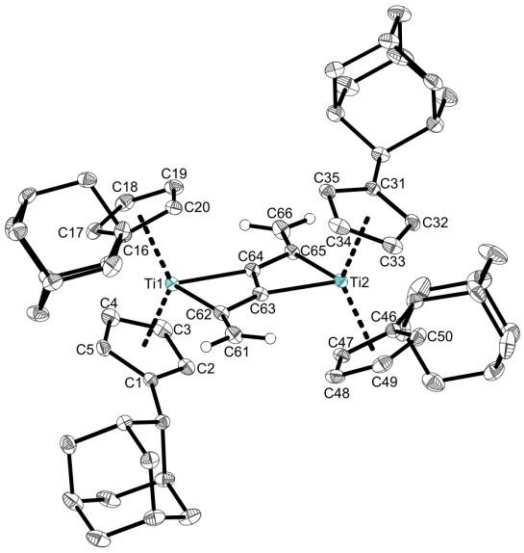


Abbildung 3-114. Molekülstruktur von **Ti22a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme an C61 und C66 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–C62 2.0930(11), Ti1–C64 2.1145(11), Ti2–C63 2.1110(11), Ti2–C65 2.0965(11), C61–C62 1.3430(14), C62–C63 1.4408(15), C63–C64 1.3592(14), C64–C65 1.4428(15), C65–C66 1.3425(14), C62–Ti1–C64 73.75(4), C63–Ti2–C65 73.45(4), Ct1–Ti1–Ct2 133.6, Ct3–Ti2–Ct4 134.8 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20, Ct3 = Schwerpunkt C31 - C35, Ct4 = Schwerpunkt C46 - C50).

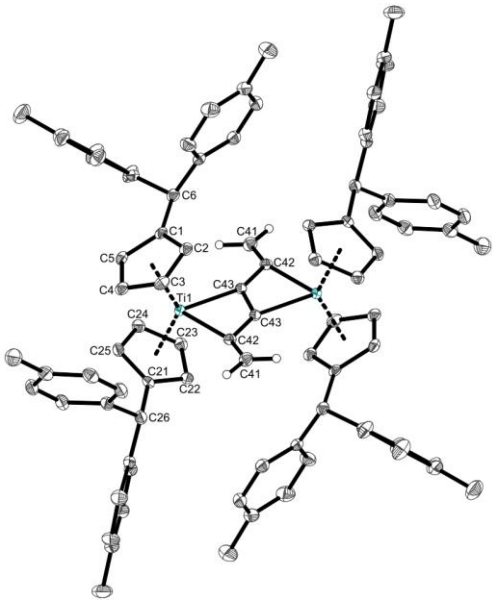
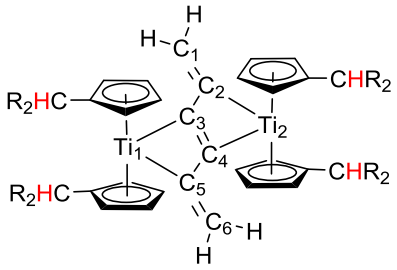


Abbildung 3-115. Molekülstruktur von **Ti22b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome mit Ausnahme an C41 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–C42 2.1020(17), Ti1–C43 2.1320(18), C41–C42 1.338(2), C42–C43 1.446(2), C43–C43 1.357(3), C42–Ti1–C43 73.21(7), C1–C6 1.517(2), C21–C26 1.513(2), Ct1–Ti1–Ct2 133.01 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C21–C25).

Die Strukturparameter beider Verbindungen unterstützen die bisherigen Erkenntnisse, eine Übersicht ist in **Tabelle 3-33** dargestellt. Die C_{ipso}–C_{exo} Bindungslängen der protonierten Cp-Liganden (**Ti22a** C1–C6, C16–C21, C31–C36, C46–C51, **Ti22b** C1–C6, C21–C26) liegen mit etwa 1.51 Å im Bereich von $C_{sp}{}^3$-$C_{sp}{}^3$ Einfachbindungen (1.53 Å[168]). Die Bindungslängen der terminalen Methyleneinheiten (**Ti22a** C61–C62 1.3430(14) Å, C65–C66 1.3425(14) Å, **Ti22b** C42–C41 1.338(2) Å) sind in guter Übereinstimmung mit typischen $C_{sp}{}^2$-$C_{sp}{}^2$ Doppelbindungen (1.32 Å[168]), ebenso die neugeknüpfte interne C–C Bindung (**Ti22a** C63–C64 1.3592(14) Å, **Ti22b** C43–C43 1.357(3) Å). Im Gegensatz dazu sind die C62–C63 (1.4408(15) Å) und C64–C65 (1.4428(15) Å) Abstände in **Ti22a** und der C42–C43 (1.446(2) Å) Abstand in **Ti22b** aufgeweitet[238] und liegen im Bereich von $C_{sp}{}^2$-$C_{sp}{}^2$ Einfachbindungen (1.48 Å[168]). Diese Aufweitung wird durch die Koordination des Hexapentaens an die Titanocenfragmente hervorgerufen, wodurch die lineare Kumulenstruktur aufgehoben wird. Dies ist vergleichbar mit bekannten Olefin-[162,239,240] oder Kumulenkomplexen[238,241,242] und wird durch die unterschiedlichen Ti–C Abstände von 2.0930(11) Å bis 2.3028(11) Å unterstützt.[242-245]

Tabelle 3-33. Vergleich der Bindungslängen [Å] in **Ti22a** und **Ti22b** mit theoretisch bestimmten Bindungslängen einer Vergleichsverbindung **D** (R = Me, PBE0/6-31G+(d,p))[120].

	Ti2a	Ti2b	D_{calc}
C1–C2	1.3425(14)	1.338(2)	1.339
C2–C3	1.4428(15)	1.446(2)	1.492
C3–C4	1.3592(14)	1.357(3)	1.395
C4–C5	1.4408(15)	1.446(2)	1.504
C5–C6	1.3430(14)	1.338(2)	1.343
Ti1–C3	2.1145(11)	2.1320(18)	2.037
Ti1–C5	2.0930(11)	2.1020(17)	2.057
Ti2–C2	2.0965(11)	2.1020(17)	2.056
Ti2–C4	2.1110(11)	2.1320(18)	2.045



Ein ähnliches Strukturmotiv wurde von IYODA et al. beschrieben. Ausgehend von einer geeigneten Precursorverbindung wurde das Hexapentaen *in situ* erzeugt und anschließend mit Tricarbonyleisen-Fragmenten, generiert aus Trieisendodecacarbonyl, stabilisiert (**Abbildung 3-116**).[246] Hierbei koordiniert das $Fe(CO)_3$ allerdings allylisch an das Hexapentaen und unterscheidet sich somit grundlegend von der „in-plane“ Koordination der Ti-Zentren in **Ti22a** und **Ti22b**.

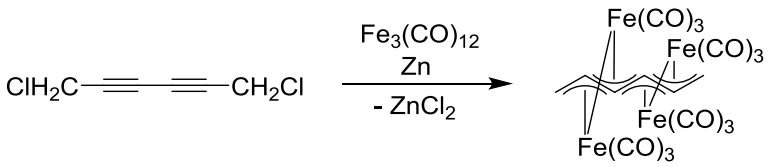


Abbildung 3-116. Schematische Darstellung der Synthese eines Eisen-Hexapentaen Komplexes.

Die zick-zack Koordination eines Substrates an Titankomplexe ist sowohl für Diine[218,247,248] als auch für Butatriene[17] in der Literatur beschrieben. Häufig werden diese Substrate in der Koordinationssphäre des Metalls erzeugt, ausgehend von den entsprechenden Acetyliden[92,249] oder durch die Reduktion einer halogenierten Precursorverbindung.[17] Das Substitutionsmuster der Hexapentaenkomplexe **Ti22a** und **Ti22b** unterscheidet sich dabei deutlich von den resultierenden Verbindungen **Diin** und **Trien** (**Abbildung 3-117**). Der Strukturtyp **Diin** zeichnet sich durch das Diin-Motiv des eingesetzten Substrates aus, durch

die Koordination an ein Metallzentrum werden so lediglich zwei Doppelbindungen und kein kumuliertes System ausgebildet. Dies führt dazu, dass es keine Möglichkeit gibt, **Trien** in **Ti22a** bzw. **Ti22b** zu überführen.

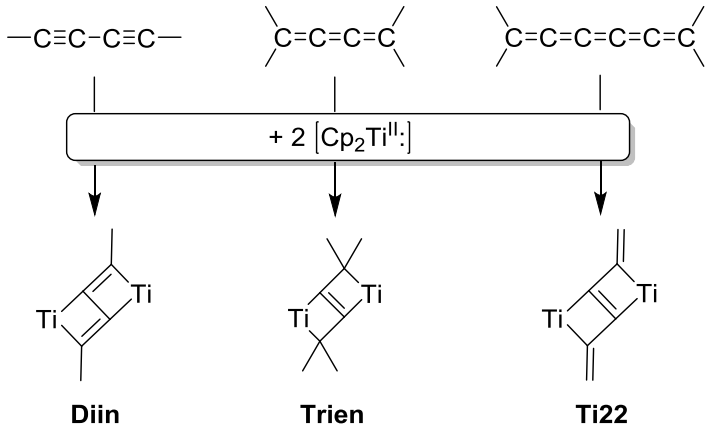


Abbildung 3-117. Vergleich der verschiedenen Strukturtypen von dimeren zick-zack Titankomplexen (**Diin**: Butadiin, **Trien**: Butatriene, **Ti22**: Hexapentaen).

NMR-Spektroskopische Untersuchungen von **Ti22a** erwiesen sich als schwierig, aufgrund der generellen geringen Löslichkeit konnte lediglich ein ^{1}H-NMR Spektrum in Deuterobrombenzol mit Signalen von geringer Intensität aufgenommen werden. Im ^{1}H-NMR Spektrum sind die CH_{exo} Protonen einer chemischen Verschiebung von δ = 3.34 ppm zuzuordnen, die Ringprotonen der Cp-Liganden sind chemische Verschiebungen von δ = 5.03, 5.66, 5.92 und 6.13 ppm zuzuordnen. Zusätzlich lassen sich die zwei Signale (δ = 6.00 und 6.48 ppm) der Protonen der terminalen Methyleneinheiten identifizieren, deren chemische Verschiebung in guter Übereinstimmung mit bekannten Komplexen ist.[215,244,250,251]

Durch die erhöhte Löslichkeit von **Ti22b** war es möglich, diese Verbindung umfassend NMR-Spektroskopisch zu charakterisieren. Das ^{1}H-NMR Spektrum (**Abbildung 3-118**) zeigt ein Signal (δ = 2.08 ppm) für die Protonen der acht magnetisch äquivalenten Methylgruppen der *p*Tol-Substituenten, analog zu **Ti22a** lassen sich die vier Signale mit chemischen Verschiebungen von δ = 4.56, 4.91, 5.32 und 5.50 ppm den Ringprotonen der Cp-Liganden zuordnen. Die CH_{exo} Protonen sind dem Signal mit δ = 5.64 ppm zuzuordnen, die zwei Signale mit δ = 6.15 und 6.58 ppm sind als Protonen der terminalen Methyleneinheiten zu identifizieren und zeigen fast identische chemische Verschiebungen zu **Ti22a**. Zusätzlich können die Signale der Ringprotonen der *p*Tol-Substituenten bei chemischen Verschiebungen von δ = 6.88 bis 7.23 ppm beobachtet werden.

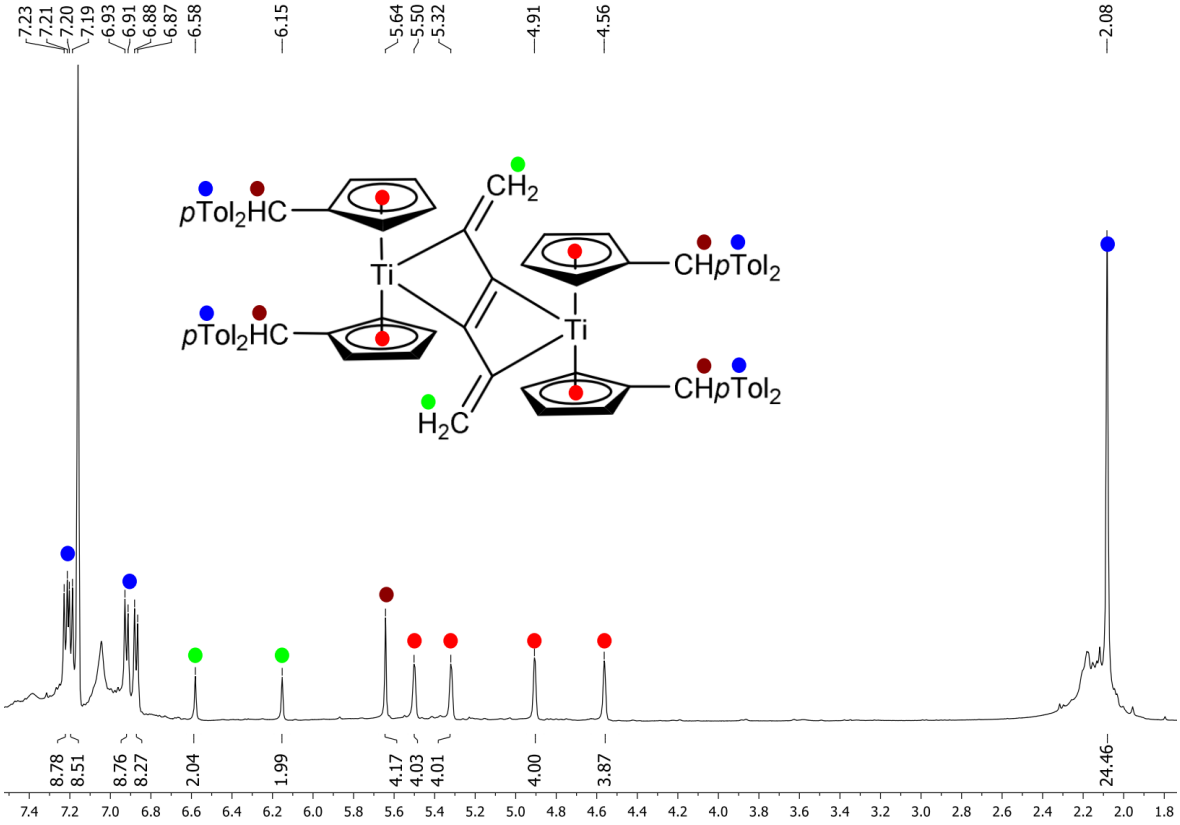


Abbildung 3-118. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti22b** (500 MHz, Benzol-d_6, RT).

Zusätzlich zu den ^{1}H-NMR Spektren konnte von **Ti22b** auch ein ^{13}C-NMR Spektrum aufgenommen werden (**Abbildung 3-119**). Anhand diesem können die terminalen Methyleneinheiten einer chemischen Verschiebung von δ = 120.3 ppm zugeordnet werden, unterstützt durch das DEPT135 Experiment. Die internen quaternären Kohlenstoffatome des Hexapentaens können zwei Signalen mit chemischen Verschiebungen von δ = 221.3 und 154.6 ppm zugeordnet werden, welche in guter Übereinstimmung mit bekannten Komplexen sind, die ebenfalls solch ein Kumulenmotiv aufweisen.[241]

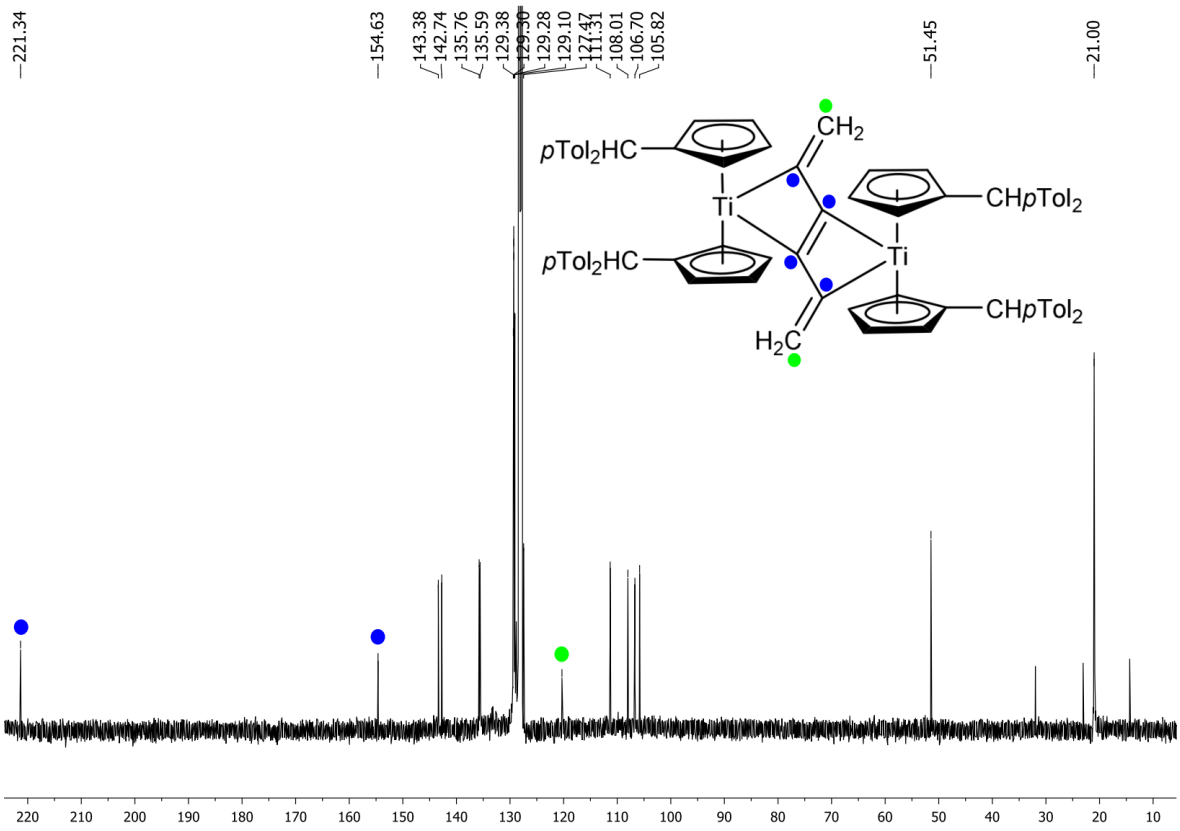


Abbildung 3-119. ^{13}C-NMR Spektrum von **Ti22b** (125 MHz, Benzol-d_6, RT); 14.4, 23.0, 31.9 ppm: *n*-Hexan.

Um einen Einblick in die Natur des generierten Hexapentaens zu bekommen, wurde die Reaktivität von **Ti22b** gegenüber Hexachlorethan in einem NMR Experiment untersucht (**Abbildung 3-120**). Durch die Addition von Chlorid an das Metallzentrum sollte Bis(η^5-di-*p*-tolylcylopentadienyl)titandichlorid, $Cp^{pTol}{}_2TiCl_2$, entstehen sowie das entsprechende Kumulen-Fragment. Für die Reaktion wurden 50 mg **Ti22b** und 20 mg Hexachlorethan (zwei Äquiv.) in C_6D_6 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C für 12 h gelagert, wobei ein Farbwechsel von grün nach rot zu beobachten war. Ein anschließendes ^{1}H-NMR Experiment bestätigte die Bildung von $Cp^{pTol}{}_2TiCl_2$.[83] Allerdings konnte kein Hinweis auf das freigesetzte Kumulen C_6H_4 erhalten werden, was auf die extrem hohe Reaktivität des Teilchens zurückzuführen ist.

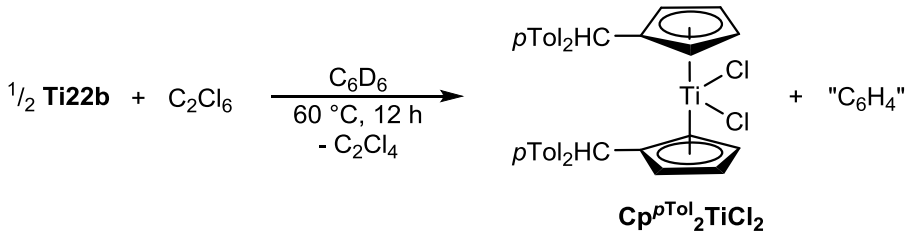


Abbildung 3-120. Schematische Darstellung der Reaktion von **Ti22b** mit C_2Cl_6 im NMR Versuch.

Die Bildung der beiden Hexapentaen-Komplexe **Ti22a** und **Ti22b** kann als doppelte C–H Aktivierung und anschließende Bildung eines Titanabutatrien-Intermediates (**B**) verstanden werden (**Abbildung 3-121**).

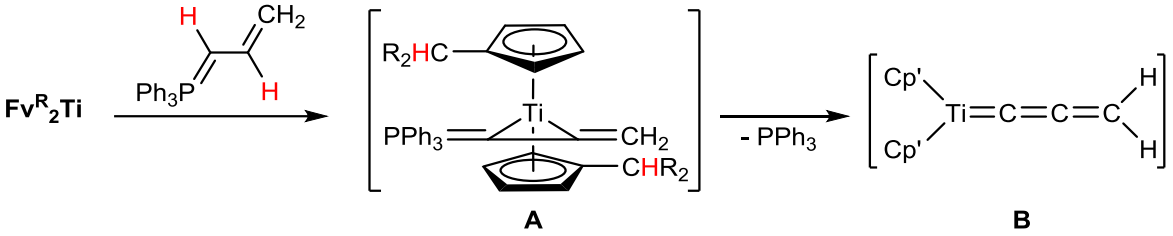


Abbildung 3-121. Schematische Darstellung der doppelten C–H Aktivierung des eingesetzten Ylids sowie Bildung des Intermediates **B**.

In dem vorliegenden Fall wird das hochreaktive Intermediat **B** nicht stabilisiert und dimerisiert anschließend zu den Hexapentaen Komplexen **Ti22a** und **Ti22b** (**Abbildung 3-122**).

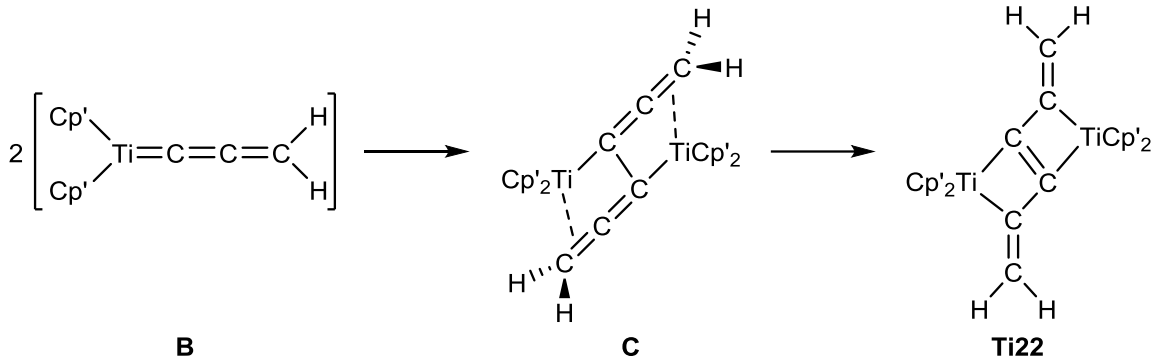


Abbildung 3-122. Schematische Darstellung der Dimerisierung von **B** zu **Ti22a** bzw. **Ti22b**.

Ein ähnliches stabiles Titanabutatrien ist zwar bereits bekannt, erfordert jedoch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Kumulen sowie eine zusätzliche Lewis-Base.[252] Ebenso ist die Generierung eines Carben-Komplexes durch die Übertragung einer Methyleneinheit mittels eines Ylids in der Literatur beschrieben.[211,253] Vergleichbare Reaktionen von Titanaallen-Intermediaten sind ebenfalls seit langem bekannt, allerdings weisen diese einen C_2-Baustein auf im Gegensatz zu dem C_3-Baustein in **B**.[254] Diese meist *in situ* generierten Titanaallene finden Anwendung in einer Vielzahl von Reaktionen, z.B. Dimerisierungen, Umsetzungen mit elektrophilen Substraten oder Cycloadditionsreaktionen.[215,250,255,256]

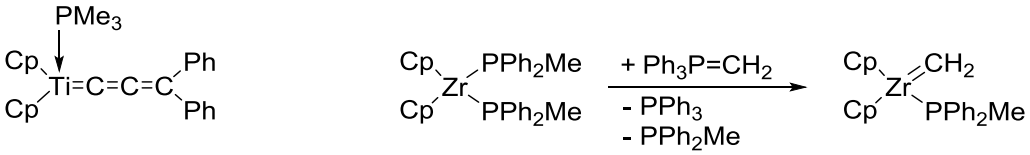


Abbildung 3-123. Stabilisiertes Titanabutatrien (links) und Beispiel für die Generierung eines Carben-Komplexes (rechts).

Um einen genaueren Einblick in den Reaktionsablauf und die beteiligten Intermediate zu bekommen, wurden quantenchemische Rechnungen in Zusammenarbeit mit dem AK KLÜNER durchgeführt. Um die Rechnungen einfacher zu gestalten, wurden die methylsubstituierten Modellverbindungen (η^5:η^1-6,6'-dimethylpentafulven)titan und Allylidentrimethylphosphoran verwendet. Die berechneten $\Delta_R G$ Werte deuten auf eine exergonische Reaktion zu Gunsten des Hexapentaen Komplexes **D** hin (**Abbildung 3-124**).

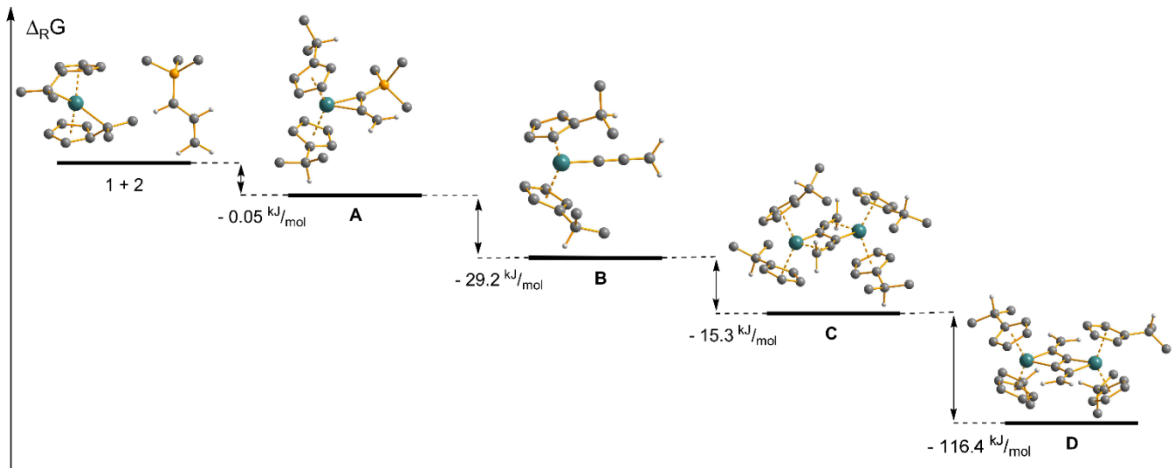


Abbildung 3-124. Freie Reaktionsenthalpien der Intermediate **A**, **B**, **C** und **D** auf PBE0/6-31G+(d,p) Niveau. (Ti Teal, C Grau, P Orange, H Weiß).

In einem ersten Schritt wird durch die doppelte C–H Aktivierung des Ylids der Radialen-Komplex **A** generiert. Die π-koordinierte Doppelbindung wird dabei ähnlich einem Olefinkomplex aufgeweitet (1.396 Å). Durch die Eliminierung von Trimethylphosphan wird das Titanabutatrien **B** erzeugt, welches sich durch die Verlängerung um ein Kohlenstoffatom im Vergleich zu bekannten [Ti=C=CH_2] Intermediaten auszeichnet.[212,257,258] Aufgrund des kumulierten Charakters der [Cp'$_2$Ti=C=C=CH_2] Einheit (Ti–C 1.923 Å, C–C 1.281 Å, C–CH2 1.332 Å) wird eine gleichsinnige „in-plane" Koordination der endständigen Wasserstoffatome und der Cp'-Liganden beobachtet. Das Intermediat **C** spielt eine wichtige Rolle für das Verständnis der Dimerisierung zu dem Produkt **D**. **C** beschreibt die Interaktion zweier [Cp'$_2$Ti=C=C=CH_2] Einheiten, wodurch es zu einer C–C Bindungsknüpfung zwischen den beiden C_α Atomen kommt. In diesem Zusammenhang wird die Ti–C_α Bindung aufgeweitet (2.201 Å) und eine Koordination der

endständigen Doppelbindung an das Metallzentrum beobachtet (C–CH_2 1.39 Å). Hervorzuheben ist hierbei, dass die Wasserstoffatome der Methyleneinheit immer noch senkrecht zu der Spiegelebene durch die beiden Metallocene liegen. In einem letzten Schritt wird die neugeknüpfte C_α–C_α Bindung zu einer Doppelbindung verkürzt (1.533 Å zu 1.395 Å), zusätzlich verringern sich die Ti–C Abstände (2.037 bis 2.057 Å) und es wird keine Interaktion mehr zwischen dem Metallzentrum und der endständigen Doppelbindung mehr beobachtet. Als Ergebnis wird diese aufgrund des kumulierten Charakters des Hexapentaens zu einer Doppelbindung verkürzt (1.34 Å) und die Wasserstoffatome der Methylengruppe befinden sich nun innerhalb der Spiegelebene der beiden Metallocene.

FAZIT

Zusammenfassend konnte durch die Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe mit Allylidentriphenylphosphoran eine doppelte C–H sowie einfache C–P Bindungsaktivierung unter milden Bedingungen beobachtet werden, welche in der Bildung eines intermediären Titanabutatriens resultiert. Dieses hochreaktive Teilchen dimerisiert sofort und bildet ein durch zwei Titanocenfragmente stabilisiertes Hexapentaen. Dieses ungewöhnliche Strukturmotiv konnte mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, der Reaktionsmechanismus wird durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt.

3.3.9 Reaktion mit einem N-substituierten P-Ylid

Neben den klassischen C–substituierten P-Yliden sind auch N-substituierte P-Ylide präparativ zugänglich. Aufgrund ihrer elektronischen Ähnlichkeit zu Cp-Liganden[259,260] sind Phosphinimid-Komplexe von Übergangsmetallen von Interesse in einer Vielzahl von Reaktionen, so wurden Phosphinimid-Komplexe mit Gruppe 4 Übergangsmetallen bereits erfolgreich als Katalysatoren in Hydroaminierungsreaktionen[198,261] sowie in Olefin-Polymerisierungsreaktionen eingesetzt.[262,263].

Um einen Vergleich zwischen C- und N-Substitution zu schaffen, wurde, anknüpfend an die bereits vorgestellten Reaktionen, das Reaktionsverhalten von Triphenylphosphinimin $Ph_3P{=}NH$ (**Y7**) gegenüber verschiedenen (Pentafulven)metallkomplexen untersucht. $Ph_3P{=}NH$ bietet sich hierbei als geeignetes Reagenz an, da die Reaktivität des Kohlenstoffanalogon $Ph_3P{=}CH_2$ bereits untersucht und berichtet wurde (siehe **Abschnitt 3.3**). Wird **$AdFv_2Ti$** mit einem Äquivalent **Y7** in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht, so ist ein langsamer Farbwechsel von blau nach grün zu beobachten. Nach Aufarbeitung

kann die Verbindung **Ti23** in guter Ausbeute (58%) isoliert werden (**Abbildung 3-125**). Unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie wird auch hier selektiv nur die Bildung des monosubstituierten Reaktionsproduktes beobachtet, was erneut auf die verringerte Nukleophilie des verbleibenden C_{exo}-Atoms zurückgeführt werden kann.

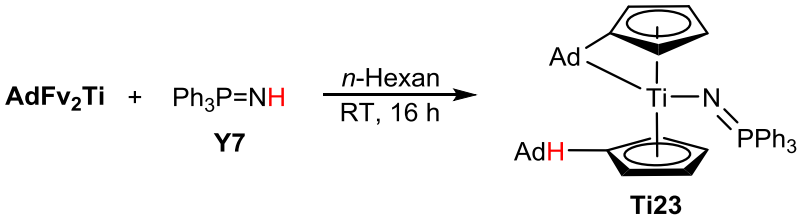


Abbildung 3-125. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti23**.

Das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti23** ist in **Abbildung 3-126** dargestellt. Charakteristisch sind die acht unterschiedlichen Signale der Ringprotonen des Cp- sowie des Fulvenliganden (rot) und ein einziges Signal des CH_{exo} Protons mit einer chemischen Verschiebung von δ = 3.11 ppm. Zusätzlich sind die Signale der Ringprotonen der Phenylsubstituenten des Ylids mit δ = 7.10 und 7.54 ppm zu identifizieren, die restlichen Signale im aromatischen Bereich des Spektrums lassen sich freiem Phosphinimin zuordnen. Im ^{31}P-NMR Spektrum weist die Verbindung ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = - 6.08 ppm auf. Dies ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen.[262-264]

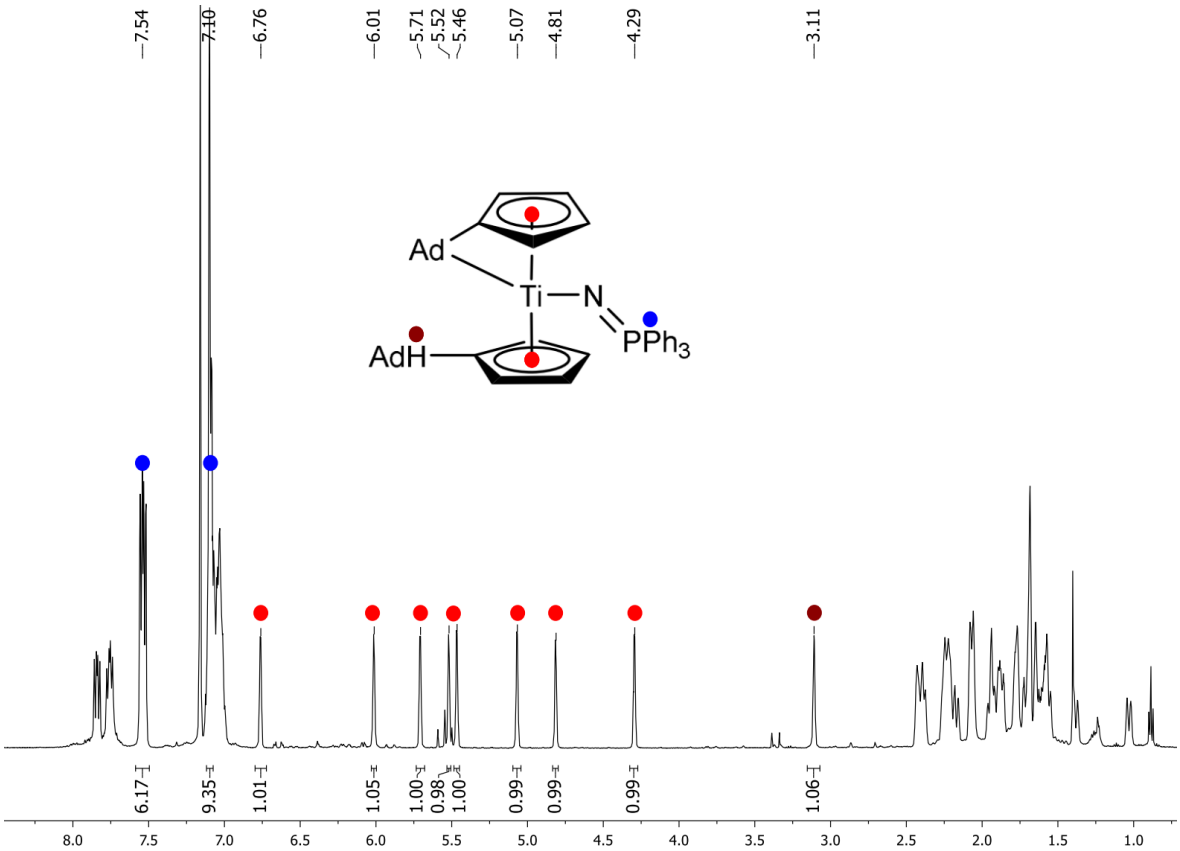


Abbildung 3-126. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti23** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Weiterhin wurde die Reaktivität gegenüber den Mono(pentafulven)metallkomplexen **Cp*AdFvTiCl** und **Cp*AdFvZrCl** untersucht. Hierfür wurden diese mit dem Phosphinimin in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht, nach Aufarbeitung können die Verbindungen **Ti24** (gelber Feststoff) und **Zr3** (oranger Feststoff) in guten Ausbeuten isoliert werden (**Abbildung 3-127**).

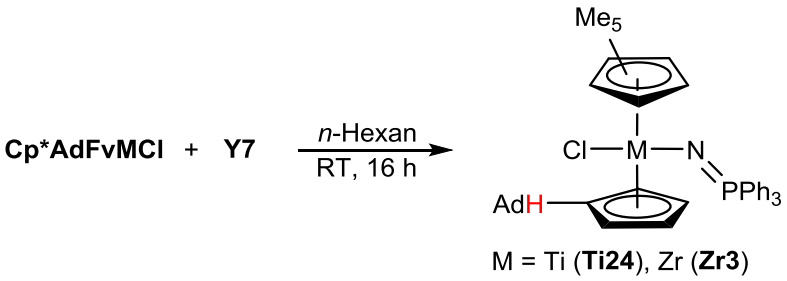


Abbildung 3-127. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti24** und **Zr3**.

Beide Verbindungen konnten durch NMR-Spektroskopische Untersuchungen charakterisiert und beschrieben werden, beispielhaft ist das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti24** abgebildet (**Abbildung 3-128**). Das Spektrum zeigt das charakteristische Signal des CH_{exo} Protons (δ = 3.47 ppm) sowie vier Signale für die Ringprotonen des Cp-Liganden (δ = 5.25, 5.49, 5.69, 5.91 ppm). Neben dem Signal der fünf magnetisch äquivalenten Methylgruppen

des Cp*-Liganden (δ = 1.96 ppm), lassen sich die Signale mit chemischen Verschiebungen von δ = 7.11 und 7.76 ppm den Ringprotonen der Phenylsubstituenten zuordnen.

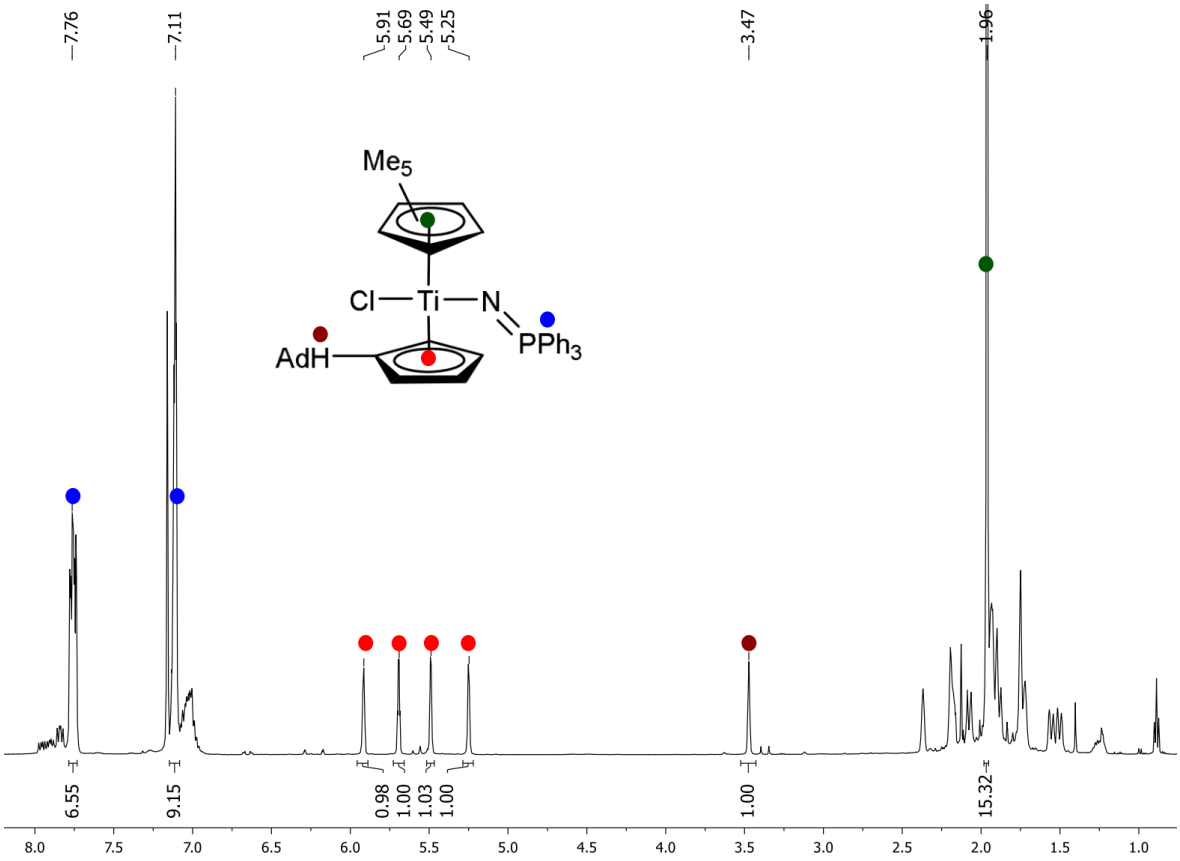


Abbildung 3-128. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti24** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Eine Übersicht der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen der Verbindungen **Ti23**, **Ti24** und **Zr3** ist in **Tabelle 3-34** dargestellt. Verglichen mit den C-analogen Komplexen **Ti13a**, **Ti14a** und **Zr2a** ist eine deutliche Hochfeldverschiebungen der Signale zu erkennen, bedingt durch die erhöhte Elektronendichte um das P-Atom durch die N-Substitution. Diese Hochfeldverschiebung der Signale ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen, die ebenfalls einen Triphenylphosphinimid-Liganden aufweisen.[262,264,265]

Tabelle 3-34. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti23**, **Ti24** und **Zr3** mit den C-substituierten analogen Verbindungen **Ti13a**, **Ti14a** und **Zr2a** sowie weiteren literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT). [a] Gemessen in $CDCl_3$.

	δ ^{31}P
N-substituiert	
Ti23	- 6.08
Ti24	- 4.04
Zr3	- 2.68
C-substituiert	
Ti13a	13.0
Ti14a	8.62
Zr2a	16.6
$CpTi(NPh_3)Me_2$ [262]	-7.4
$CpTi(NPh_3)Cl_2$ [262]	2.7
$CpTi(NPh_3)NMe_2$ [264]	-9.3
$Cp^*Ti(NPh_3)F_2$ [265]	-3.07[a]

Im Gegensatz zu **Ti14a** tritt bei der N-analogen Verbindung **Ti24** keine Folgereaktion zum entsprechenden in **Kapitel 3.3.2** beschriebenen Tuck-In Komplex **Ti15a** ein. Dies kann auf die verringerte Nukleophilie des N-Atoms gegenüber dem C-Atom zurückgeführt werden, sodass die C–H Aktivierung des Cp*-Liganden nicht beobachtet wird. Zusätzlich ist die ausgebildete Ti–N Bindung stabiler als die entsprechende Ti–C Bindung, was durch die Möglichkeit der Ausbildung von $N(p_\pi) \rightarrow Ti(d_\pi)$ Wechselwirkungen verstärkt wird.

3.4 Bindungsaktivierung an S-Yliden

MOTIVATION

Um zu untersuchen, ob die bisher beobachtete Reaktivität der P-Ylide auch auf die Schwefelanaloga übertragen werden kann, wurden diese mit **AdFv₂Ti** zur Reaktion gebracht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass S-Ylide in der Regel weniger stabil und gleichzeitig reaktiver sind. Diese erhöhte Reaktivität resultiert in der Eigenschaft, die Carbeneinheit auf ein anderes Substrat zu übertragen und das entsprechende disubstituierte Sulfid eliminieren zu können, um so z.B. einen Zugang zu Metall-Carben Komplexen zu ermöglichen (**Abbildung 3-129**).[266,267] Im Gegensatz hierzu ist es ebenfalls möglich, S-Ylide in der Koordinationssphäre von späten Übergangsmetallen zu stabilisieren und zu isolieren.[196]

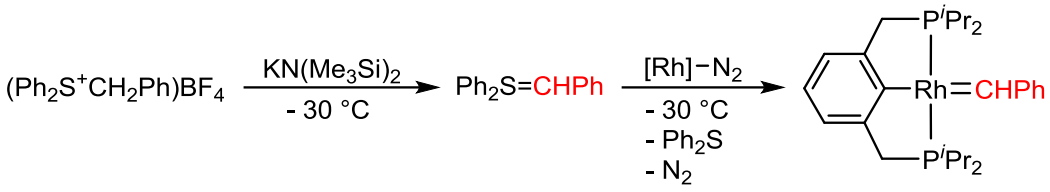


Abbildung 3-129. Beispiel für die Synthese von Carben-Komplexen ausgehend von S-Yliden.

Für die Reaktion mit einem Bis(pentafulven)titankomplex wurde das entsprechende S-Ylid bei tiefen Temperaturen durch Deprotonierung eines geeigneten Precursors *in situ* dargestellt und anschließend zu einer Lösung von **AdFv₂Ti** in THF gegeben (**Abbildung 3-130**), wobei ein Farbumschlag der Reaktionslösung von blau nach grün zu beobachten ist.

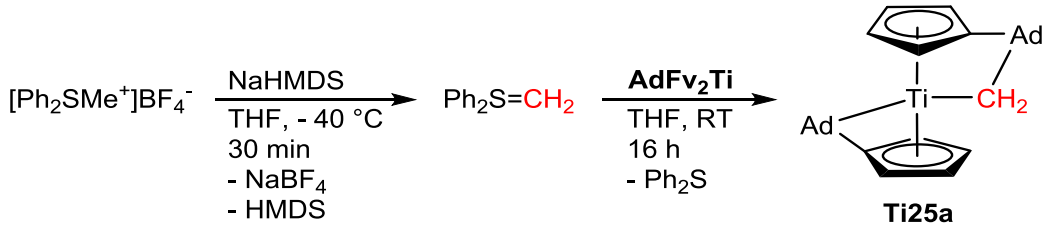


Abbildung 3-130. Schematische Darstellung der Reaktion von **AdFv₂Ti** mit *in situ* erzeugtem $Ph_2S{=}CH_2$.

Nach Aufarbeitung wurde die Verbindung **Ti25a** als grüne ölige Substanz isoliert. Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass eine Insertion der Methyleneinheit des S-Ylids in die Ti–C_{exo} Bindung unter gleichzeitiger Freisetzung von Diphenylsulfid Ph_2S stattgefunden hat. Das entstehende Ph_2S kann aufgrund des extrem hohen Siedepunktes (Sdp.: 296 °C[268]) sowie ähnlicher Löslichkeit von **Ti25a** nicht separiert werden. Das ^{1}H-NMR Spektrum (**Abbildung 3-131**) zeigt neben den acht Signalen für die

Ringprotonen des Cp- und Fulvenliganden (rot) drei Signale höherer Multiplizität (δ = 6.90, 6.95, 7.29 ppm, grün), welche durch Aufnahme eines Vergleichsspektrums (500 MHz, Benzol-d_6, RT) reinem Diphenylsulfid zugeordnet werden können. Zusätzlich zeigen sich zwei Dublett Signale für die diastereotopen Protonen der Methylengruppe (blau), welche mit chemischen Verschiebungen von δ = -0.12 und -4.85 ppm stark ins Hochfeld verschoben sind. Solche chemischen Verschiebungen diastereotoper metallacyclischer Methylenprotonen sind charakteristisch für das vorliegende Substitutionsmuster und liegen im Bereich literaturbekannter Verbindungen.[214,219,269,270]

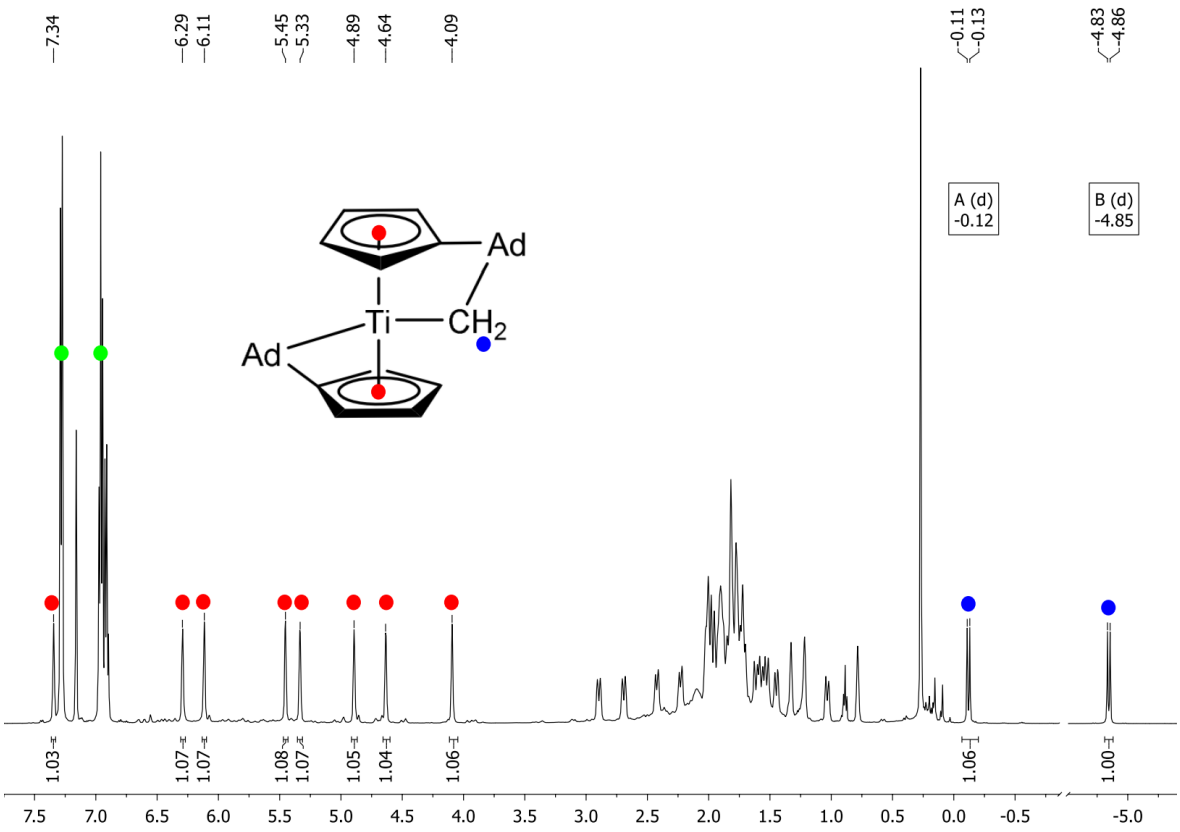


Abbildung 3-131. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti25a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); grün: freies Ph_2S.

Um zu untersuchen, ob auch eine zweite Insertionsreaktion in die übrige Ti–C_{exo} Bindung möglich ist, wurde die Reaktion erneut durchgeführt. Da sich Ph_2S als ungeeignete Abgangsgruppe erwies, sollte durch die Bildung von Dimethylsulfid (Me_2S) als Nebenprodukt die Abtrennung erleichtert werden. Hierfür wurde Trimethylsulfoniumiodid mit *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen deprotoniert, um so das entsprechende S-Ylid *in situ* erzeugen. Anschließend wurde dieses zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von **AdFv$_2$Ti** in THF gegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Während dieser Zeit ist ein Farbwechsel von blau nach rot zu beobachten, nach Aufarbeitung konnte die Verbindung **Ti25b** als roter Feststoff in guter Ausbeute (48%)

isoliert werden (**Abbildung 3-132**). Bei der Reaktionsführung zeigte sich zudem, dass ein Überschuss des Ylids vorliegen muss, um einen vollständigen Umsatz von **AdFv₂Ti** zu erzielen. Wird die Reaktion stöchiometrisch durchgeführt, so liegen (nicht umgesetztes) **AdFv₂Ti** und **Ti25b** nebeneinander vor, die Bildung eines „einfachen" Insertionsproduktes wird nicht beobachtet.

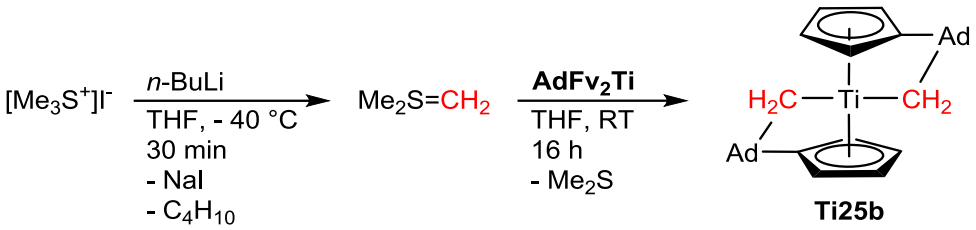


Abbildung 3-132. Schematische Darstellung der Reaktion von **AdFv₂Ti** mit $Me_2S{=}CH_2$.

NMR spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Insertion einer Methyleneinheit in je eine Ti–C_{exo} Bindung. Bedingt durch die C_2 Symmetrie des Moleküls zeigt das ^{1}H-NMR Spektrum (**Abbildung 3-134**) einen reduzierten Signalsatz, lediglich drei Signale (δ = 4.68, 5.91, 6.59 ppm) für die Ringprotonen der Cp-Liganden sind vorhanden. Analog zu **Ti25a** können die beiden Signale mit chemischen Verschiebungen von δ = -0.18 und -3.17 ppm den diastereotopen Protonen der Methylengruppen zugeordnet werden und liegen ebenfalls im Bereich ähnlicher zweifach substituierter Verbindungen (**Abbildung 3-133**).[214]

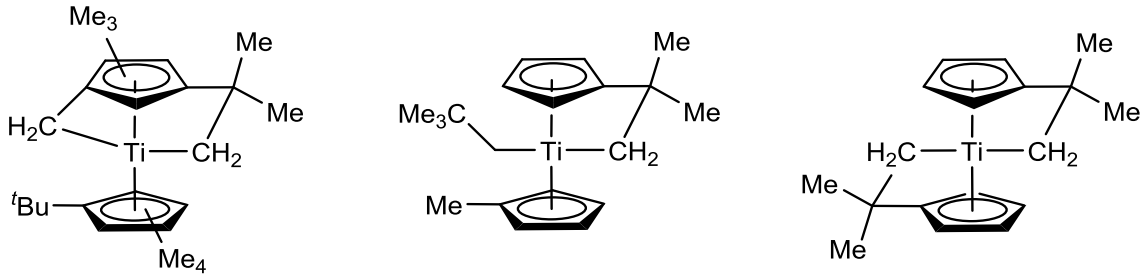


Abbildung 3-133. Beispiele für bekannte Verbindungen mit einer Ti–CH_2-Einheit **58**-**60** von MACH.

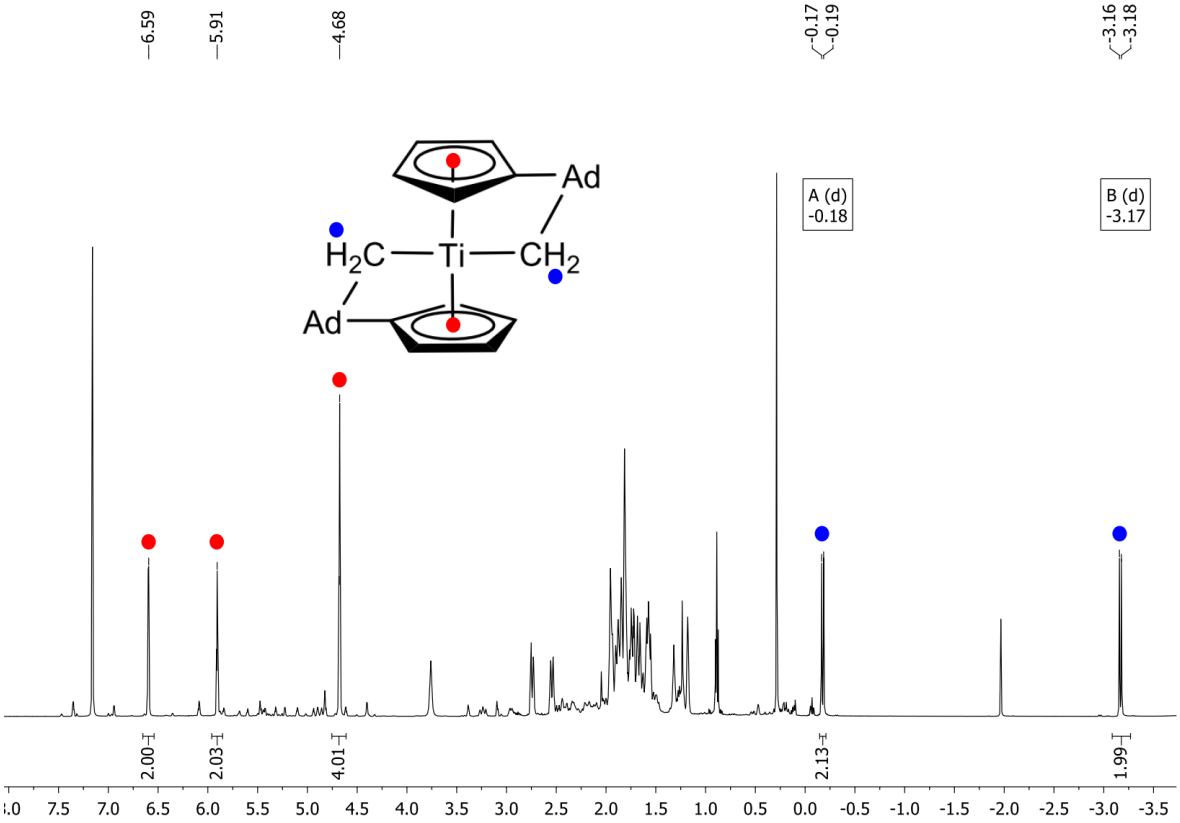


Abbildung 3-134. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti25b** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan; 1.40, 3.57 ppm: THF.

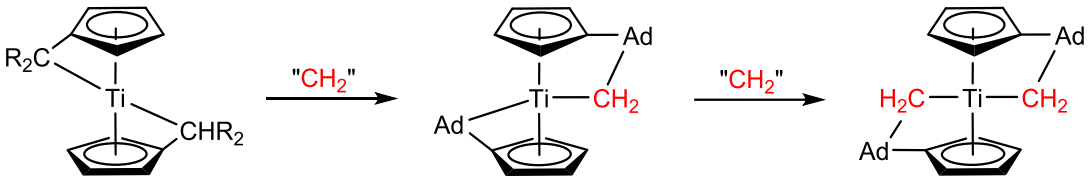
Eine Übersicht der NMR chemischen Verschiebungen von **Ti25** und den literaturbekannten Verbindungen **58**-**60** ist in
Tabelle 3-35 dargestellt.

Tabelle 3-35. Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti25a** und **Ti25b** mit den literaturbekannten Verbindungen **58**-**60**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{1}H ($^{2}J_{HH}$)	δ ^{13}C
Ti25a	-0.12 (10.6 Hz) -4.85 (10.6 Hz)	55.3
Ti25b	-0.18 (9.8 Hz) -3.17 (9.7 Hz)	46.1
58	-1.06 (9.9 Hz) -3.29 (9.9 Hz)	55.1
59	-0.52 (9.5 Hz) -2.57 (9.5 Hz)	45.3
60	-0.38 (9.3 Hz) -3.05 (9.3 Hz)	47.9

FAZIT

Zusammenfassend zeigt sich ein, verglichen mit den P-Yliden, abweichendes Reaktionsverhalten der S-Ylide. Während im Falle der P-Ylide eine α-H Abstraktion an der Methylengruppe beobachtet wird, zeigt die Umsetzung mit S-Yliden die Generierung und Insertion einer Methyleneinheit in die Ti–C_{exo} Bindung (**Abbildung 3-135**). Die Methyleneinheit „CH_2“ wird dabei durch das entsprechende Schwefelylid gebildet, welche in der Regel eine geringere Stabilität verglichen mit den P-Analoga aufweisen.



Ti25a **Ti25b**

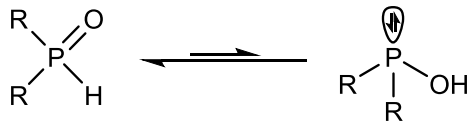
Abbildung 3-135. Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **Ti25**.

3.5 Bindungsaktivierung an sekundären Phosphinoxiden (SPO)

MOTIVATION

Die Chemie sekundärer Phosphinoxide (SPO) gegenüber ÜM-Komplexen ist seit langer Zeit von großem Interesse durch ihre Verwendung als luft- und hydrolysestabile Präliganden in homogenen ÜM-katalysierten Reaktionen.[271-274] Hierbei zeigte sich, dass z.B. Pd-Komplexe mit SPO-Liganden hoch aktive Katalysatoren für die C–C und C–X Bindungsfunktionalisierung in verschiedenen Kreuzkopplungsreaktion sind.[275]

SPO zeichnen sich vor allem durch ihre starken Donoreigenschaften aus.[276-279] Aufgrund ihrer Struktur kann zudem ein Gleichgewicht zwischen dem sekundären Phosphinoxid (**SPO**) und der korrespondierenden phosphorigen Säure (**PA**) formuliert werden (**Abbildung 3-136**). Durch die geringe Stabilität der PA-Form ist die PO-Form das bevorzugte Tautomer, dieses Gleichgewicht kann abhängig von Solvens, Substituenten oder Koordination an ein Metallzentrum variiert werden.[273,278,280]



SPO **PA**

Abbildung 3-136. Tautomerie von sekundären Phosphinoxiden zwischen einer pentavalenten (**SPO**) und trivalenten (**PA**) Struktur.

3.5.1 Reaktivität von Bis(pentafulven)titankomplexen gegenüber SPO

Die äquimolare Umsetzung von **AdFv$_2$Ti** oder ***p*TolFv$_2$Ti** mit verschiedenen SPO resultiert in der Bildung der monosubstituierten Verbindungen **Ti26**. Bereits nach kurzer Zeit bildet sich eine viskose grüne Suspension, sodass die Verwendung einer größeren Menge an Lösungsmittel von Vorteil ist. Aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit in *n*-Hexan können die Produkte durch Dekantieren der überstehenden Lösung abgetrennt und in Form grüner Feststoffe in Ausbeuten von 60 bis 89% isoliert werden (**Abbildung 3-137**).

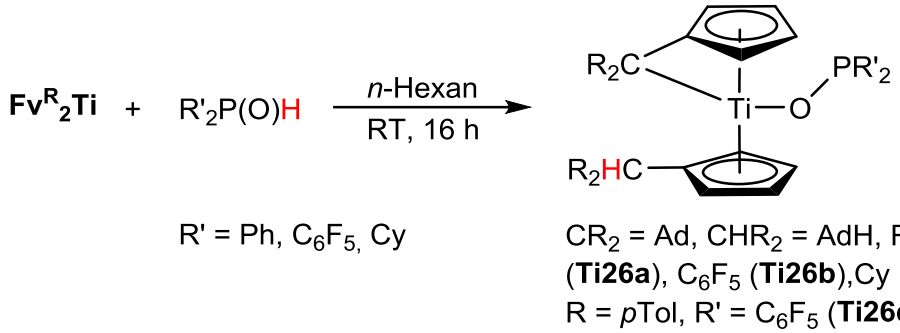


Abbildung 3-137. Schematische Darstellung der Reaktion von **AdFv₂Ti** und ***p*TolFv₂Ti** mit verschieden substituierten SPO.

Alle isolierten Produkte konnten durch NMR spektroskopische Untersuchungen vollständig beschrieben werden. Beispielhaft für diese Verbindungsklasse wird **Ti26b** ausführlich diskutiert, das ^{1}H-NMR Spektrum der Verbindung ist in **Abbildung 3-138** dargestellt.

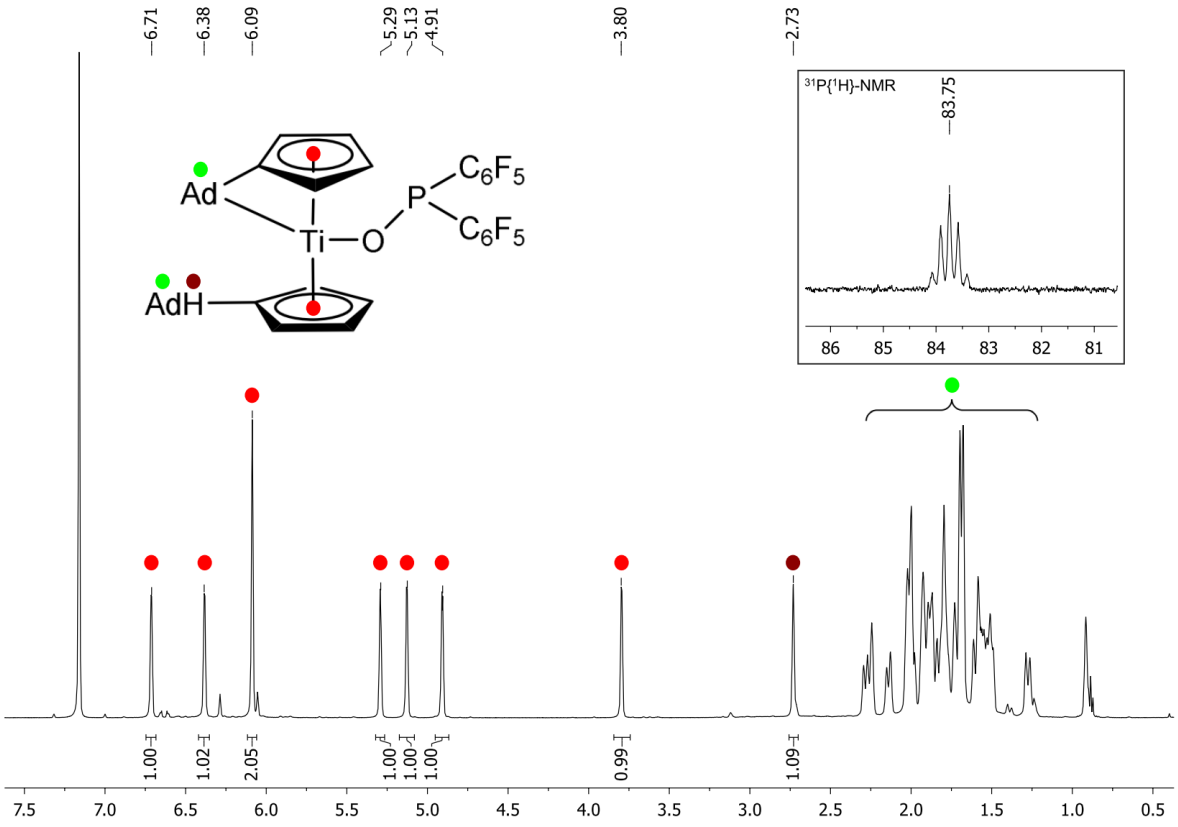


Abbildung 3-138. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti26b** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{31}P-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt die typischen acht Signale für die magnetisch inäquivalenten Ringprotonen des Cp- und Fulvenliganden (rot) sowie das Signal des protonierten CH_{exo} (δ = 2.73 ppm). Im Hochfeld des Spektrums können die Signale für die Adamantylsubstituenten identifiziert werden (grün), weitere Signale werden aufgrund der perfluorierten Substituenten des SPO nicht beobachtet. Im ^{31}P-NMR Spektrum wird ein

Signal für das koordinierte P-Atom mit einer chemischen Verschiebung von δ = 83.8 ppm detektiert, welches aufgrund der Kopplung mit den benachbarten F-Atomen in ein Pentett aufspaltet. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen (**Abbildung 3-139**), eine Übersicht der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen ist in **Tabelle 3-36** aufgeführt.[275,281-283]

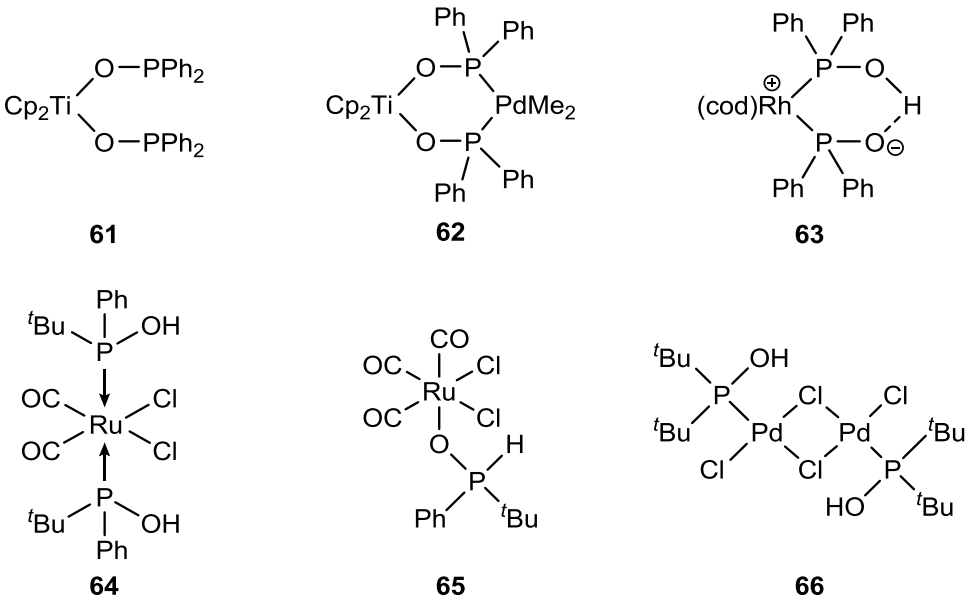


Abbildung 3-139. Bekannte Beispiele für Übergangsmetallkomplexe mit SPO-Liganden.

Tabelle 3-36. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti26** mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{31}P
Ti26a	112.2
Ti26b	83.8
Ti26c	148.0
Ti26d	83.6
61[281]	126.7
63[282]	92.3
64[283]	113.9

Zusätzlich konnten von **Ti26b** für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form grüner Platten mit der orthorombischen Raumgruppe *Pbca*, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-140** dargestellt.

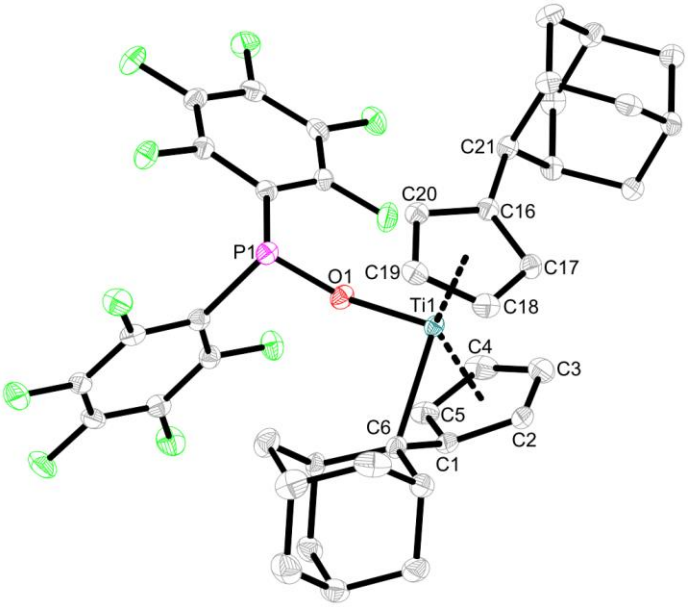


Abbildung 3-140. Molekülstruktur von **Ti26b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.9152(13), O1–P1 1.5761(13), Ti1–C6 2.3868(19), Ti1–Ct1 2.0044(4), Ti1–Ct2 2.0667(4), C1–C6 1.4353(25), C16–C21 1.5179(24), Ti1–O1–P1 148.00(8), Ct1–Ti1–Ct2 136.271 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Die neugeknüpfte Ti1–O1 Bindung entspricht mit 1.9152(13) Å einer Einfachbindung und liegt im Bereich literaturbekannter Verbindungen.[162,184,281] Durch die Koordination an das Metallzentrum wird die P1–O1 Bindung aufgeweitet (1.5761(13) Å) verglichen mit dem freien SPO (1.476(3) Å[278]) und entspricht nun einer P–O Einfachbindung.[116,281-283] Zusätzlich spricht die Winkelsumme um P1 von $\Sigma\angle$ 299.3° für eine tetraedrische Umgebung, sodass das Lone-Pair am P-Atom lokalisiert und nicht an der P–O Bindung beteiligt ist.

Tabelle 3-37. Vergleich der Bindungslängen [Å] von **Ti26b** mit den dem freien SPO und den literaturbekannten Verbindungen **62** und **65**.

	M–O	O–P
Ti26b	1.9152(13)	1.5761(13)
$(C_6F_5)_2P(O)H$ [278]	---	1.476(3)
62[281]	1.927(5), 1.925(5)	1.573(5), 1.574(5)
65[283]	2.103(5)	1.513(5)

Aufgrund der Struktur der SPO sind eine Vielzahl von verschiedenen Koordinationsmodi möglich, so können diese nach dem HSAB Prinzip entweder durch das weiche P-Atom oder das harte O-Atom eine Koordination eingehen. Bisher sind in der Literatur nur wenige Beispiele für die O-Koordination beschrieben, hauptsächlich sind diese auf frühe ÜM-Komplexe beschränkt, da diese ebenfalls ein hartes Metallzentrum aufweisen.[283-285] Eine

Literaturrecherche ergab zudem im Falle der Gruppe 4 ÜM nach besten Wissen und Gewissen bisher nur ein Beispiel (**61**), in dem die entsprechenden $Cp_2M(OPPh_2)$ Verbindungen als Intermediate in der Synthese von heterobinuklearen Komplexen auftreten.[281]

Neben den einfachen Reaktionsprodukten **Ti26** können auch die disubstituierten Komplexe **Ti27** durch die Umsetzung von **AdFv₂Ti** bzw. ***p*TolFv₂Ti** mit zwei Äquivalenten des entsprechenden SPO erhalten werden. Hierbei wird zunächst die Bildung einer grünen Suspension beobachtet, welche den monosubstituierten Produkten entspricht (siehe oben). Wird die Reaktionsmischung für 16 h bei RT gerührt, geht die grüne Suspension in eine rote klare Lösung über und die entsprechenden Produkte **Ti27** können als rote Feststoffe in Ausbeuten von 58 bis 96% isoliert werden (**Abbildung 3-141**).

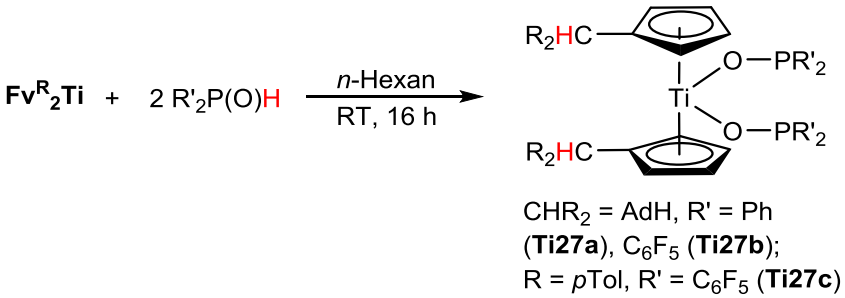


Abbildung 3-141. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti27**.

Die Verbindungen **Ti27** können alle vollständig anhand von NMR spektroskopischen Untersuchungen beschrieben werden. Beispielhaft ist das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti27c** dargestellt (**Abbildung 3-142**), eine Übersicht der NMR Daten ist in **Tabelle 3-38** dargestellt.

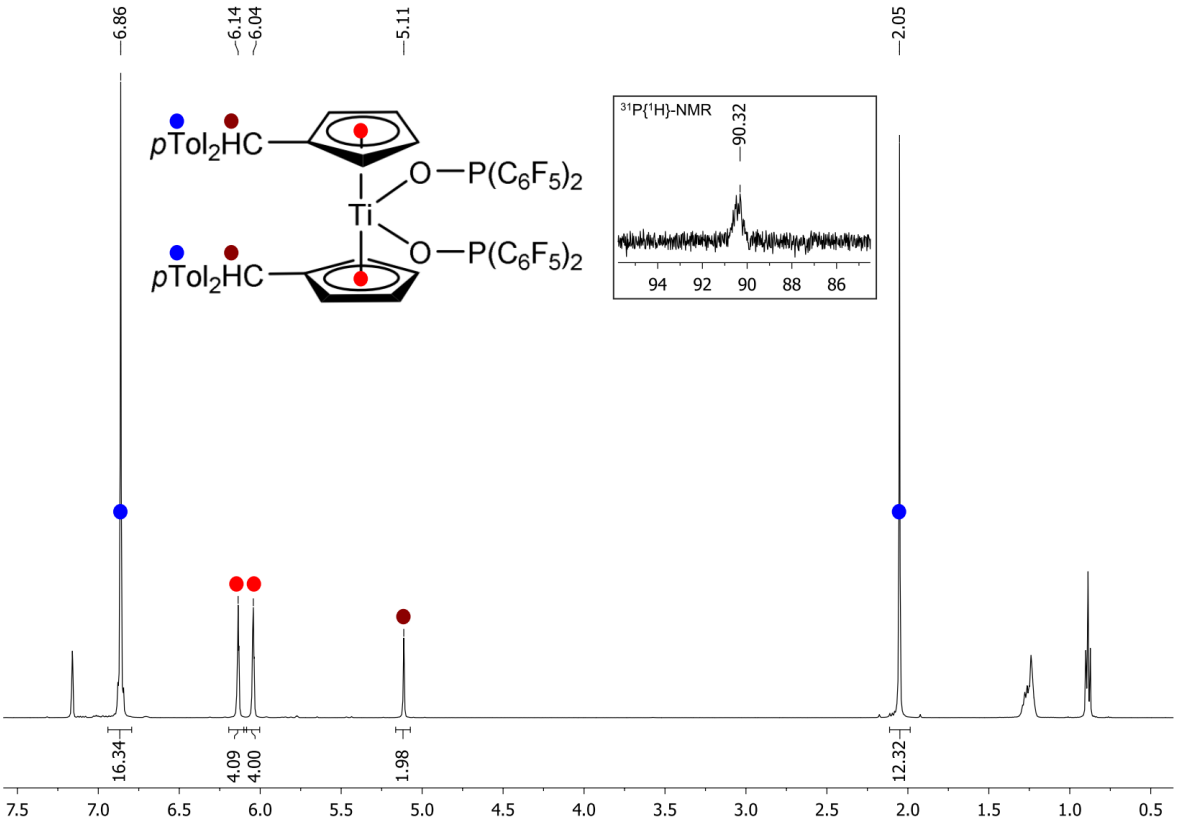


Abbildung 3-142. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti27c** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); Ausschnitt aus dem ^{31}P-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung liegt ein stark reduzierter Signalsatz vor, so sind in dem Spektrum lediglich zwei Signale für die Protonen der Methylgruppen (δ = 2.05 ppm) und der Ringprotonen (δ = 6.86 ppm) der *p*Tol-Substituenten ersichtlich. Ebenso werden nur zwei Signale für die Ringprotonen der Cp-Liganden mit chemischen Verschiebungen von δ = 6.04 und 6.14 ppm sowie ein Signal für die protonierten CH_{exo} mit δ = 5.11 ppm beobachtet. Das ^{31}P-NMR Spektrum weist ebenfalls nur ein Signal für die beiden P-Atome mit δ = 90.3 ppm auf, welches in guter Übereinstimmung mit den zuvor dargestellten monosubstituierten Verbindungen ist.

Tabelle 3-38. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti27** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Ti26**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{31}P
Ti27c	90.3
Ti27b	90.9
Ti27a	123.8
Ti26a	112.2
Ti26b	83.8
Ti26d	83.6

Neben den NMR spektroskopischen Untersuchungen konnten zudem alle drei Verbindungen röntgenografisch charakterisiert und deren Festkörperstruktur bestätigt werden. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten in allen Fällen aus gesättigten Lösungen der Verbindungen in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden. **Ti27a** kristallisiert dabei in Form gelber Blöcke mit der orthorombischen Raumgruppe *Pba*2, **Ti27b** ebenfalls in Form gelber Blöcke mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und **Ti27c** in Form oranger Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c*. Die Molekülstrukturen der drei Komplexe sind in **Abbildung 3-143**, **Abbildung 3-144** und **Abbildung 3-145** dargestellt.

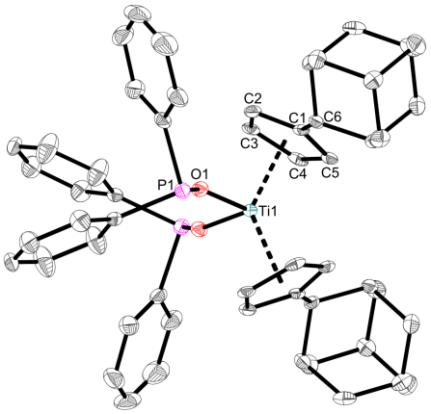


Abbildung 3-143. Molekülstruktur von **Ti27a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.902(2), O1–P1 1.593(3), Ti1–Ct1 2.1067, C1–C6 1.511(5), Ti1–O1–P1 147.88(15), O1–Ti–O1‘ 96.73(15), Ct1–Ti1–Ct1‘ 132.091 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5).

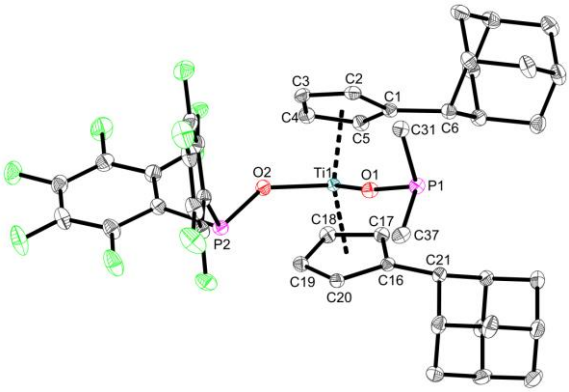


Abbildung 3-144. Molekülstruktur von **Ti27b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und die Substituenten an C31 und C37 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.931(8), Ti1–O2 1.9437(8), O1–P1 1.5670(8), O2–P2 1.5768(8), Ti1–Ct1 2.0886, Ti1–Ct2 2.0952, C1–C6 1.5119(16), C16–C21 1.5106(15), Ti1–O1–P1 157.37(5), Ti1–O2–P2 141.81(5), O1–Ti1–O2 96.28(4), Ct1–Ti1–Ct2 130.241 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C13 - C20).

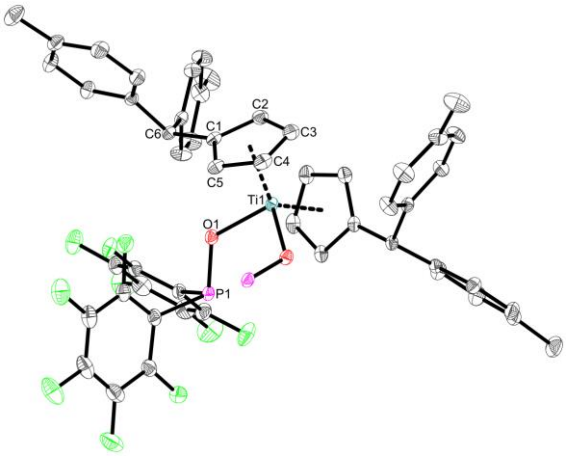


Abbildung 3-145. Molekülstruktur von **Ti27c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Substituenten an P1‘ nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.9735(9), O1–P1 1.5949(10), Ti1–Ct1 2.0802(2), C1–C6 1.5080(16), Ti1–O1–P1 124.48(5), O1–Ti1–O1‘ 91.33(5), Ct1–Ti1–Ct1‘ 130.162 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5).

In allen drei Molekülstrukturen ist das Metallzentrum tetraedrisch verzerrt umgeben, beschrieben durch die Ct–Ti–Ct (**Ti27a** 132.091°, **Ti27b** 130.241°, **Ti27c** 130.162°) sowie die O–Ti–O Winkel (**Ti27a** 96.73(15), **Ti27b** 96.28(4), **Ti27c** 91.33(5)°). Ähnlich der monosubstituierten Verbindung **Ti26b** liegen die Ti–O Abstände mit 1.902(2) bis 1.9735(9) Å im Bereich einer Einfachbindung, bedingt durch die erhöhte Elektronendichte der perfluorierten Substituenten sind die Bindungslängen in **Ti27b** und **Ti27c** im Vergleich mit **Ti27a** etwas aufgeweitet.[162,184,281] Die O–P Bindungslängen werden durch die Koordination des O-Atoms an das Metallzentrum aufgeweitet und entsprechen mit 1.5670(8) bis 1.5949(10) Å ebenfalls einer Einfachbindung.[116,281-283] Zusätzlich sind die P-Atome erneut tetraedrisch umgeben, beschrieben durch die Winkelsummen an P1 bzw. P2 und sprechen somit für die Lokalisierung der Lone-Pairs am P-Atom (**Tabelle 3-39**).

Tabelle 3-39. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti27** mit **Ti26b**.

	Ti–O	O–P	$\Sigma\angle$ P
Ti27a	1.902(2)	1.593(3)	301.0
Ti27b	1.931(8), 1.9437(8)	1.5670(8), 1.5768(8)	302.6, 299.7
Ti27c	1.9735(9)	1.5949(10)	305.1
Ti26b	1.9152(13)	1.5761(13)	299.3

Da das trivalente P-Atom als Lewis-Base eine weitere freie Koordinationsstelle aufweist, sollte nun weiterhin untersucht werden, ob die Koordination einer geeigneten Lewis-Säure möglich ist. Hierbei ist zum einen eine verbrückende Koordination ausgehend von **Ti27b** und **Ti27c** möglich sowie die Koordination je einer Lewis-Säure pro Lewis-basischem P-Atom. Die Umsetzung der monosubstituierten Verbindungen **Ti26b** resultiert dementsprechend in der Koordination nur einer geeigneten Lewis-Säure **LA** (**Abbildung 3-146**).

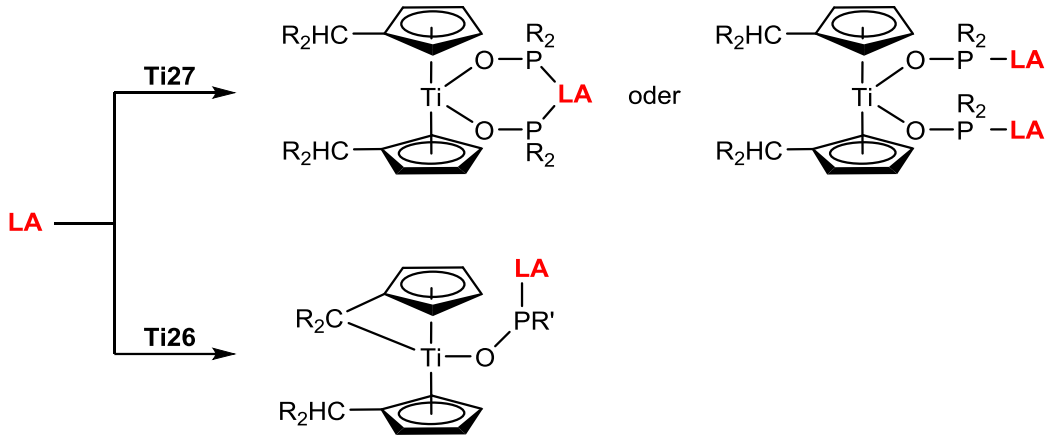


Abbildung 3-146. Mögliche Reaktionsprodukte durch die Umsetzung von **Ti26** bzw. **Ti27** mit einer Lewis-Säure.

Ähnliche bimetallische Komplexe mit SPO-Liganden wurden von MIZUTA vorgestellt, hierbei wird ein $PdMe_2$-Fragment verbrückend von zwei P-Atomen koordiniert.[281] Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Bis(alkinyl)komplexen, welche als organometallische Chelatliganden für eine Vielzahl von Substraten genutzt werden können (**Abbildung 3-147**).[286,287]

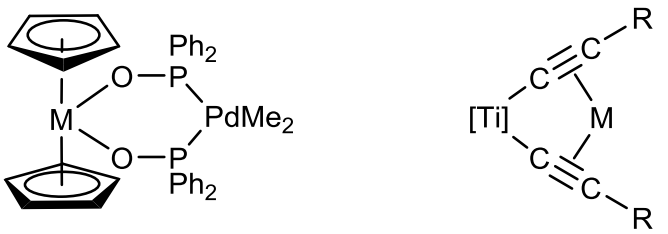


Abbildung 3-147. Beispiele für bimetallische Komplexe mit SPO- oder Alkinyl-Liganden.

Im Hinblick auf diese Reaktivität wurde eine Reihe von verschiedenen Substraten untersucht. Hierbei zeigte sich jedoch in keinem der Fälle die Bildung eines definierten Produktes und lediglich komplizierte Produktgemische konnten erhalten werden (**Abbildung 3-148**).

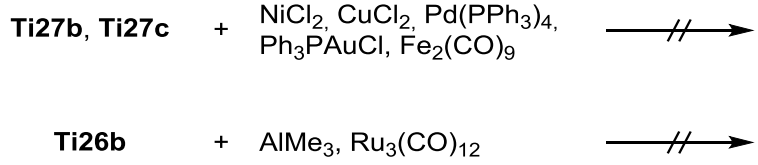


Abbildung 3-148. Schematische Darstellung der versuchten Umsetzung von **Ti27b** und **Ti27c** bzw. **Ti26b** mit verschiedenen Lewis-Säuren.

Die Umsetzung von **Ti26b** mit Dieisennonacarbonyl $Fe_2(CO)_9$ in THF hingegen resultierte in der Bildung eines definierten Produktes **Ti28** in Form eines rot-braunen Feststoffes in 40% Ausbeute (**Abbildung 3-149**). Bei der Reaktion zeigte sich zudem, dass eineinhalb Äquivalente $Fe_2(CO)_9$ eingesetzt werden müssen, um einen vollständigen Umsatz und möglichst sauberes Produkt zu erzielen. Die Verbindung konnte umfassend NMR-spektroskopisch untersucht werden, das ^{1}H-NMR Spektrum sowie Ausschnitte aus den ^{31}P- und ^{13}C-NMR Spektren sind in **Abbildung 3-150** dargestellt.

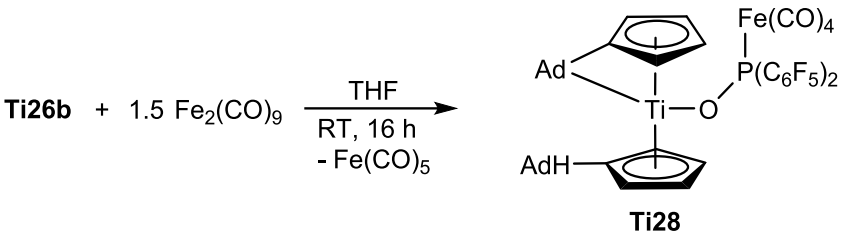


Abbildung 3-149. Schematische Darstellung der Reaktion von **Ti26b** mit Dieisennonacarbonyl $Fe_2(CO)_9$.

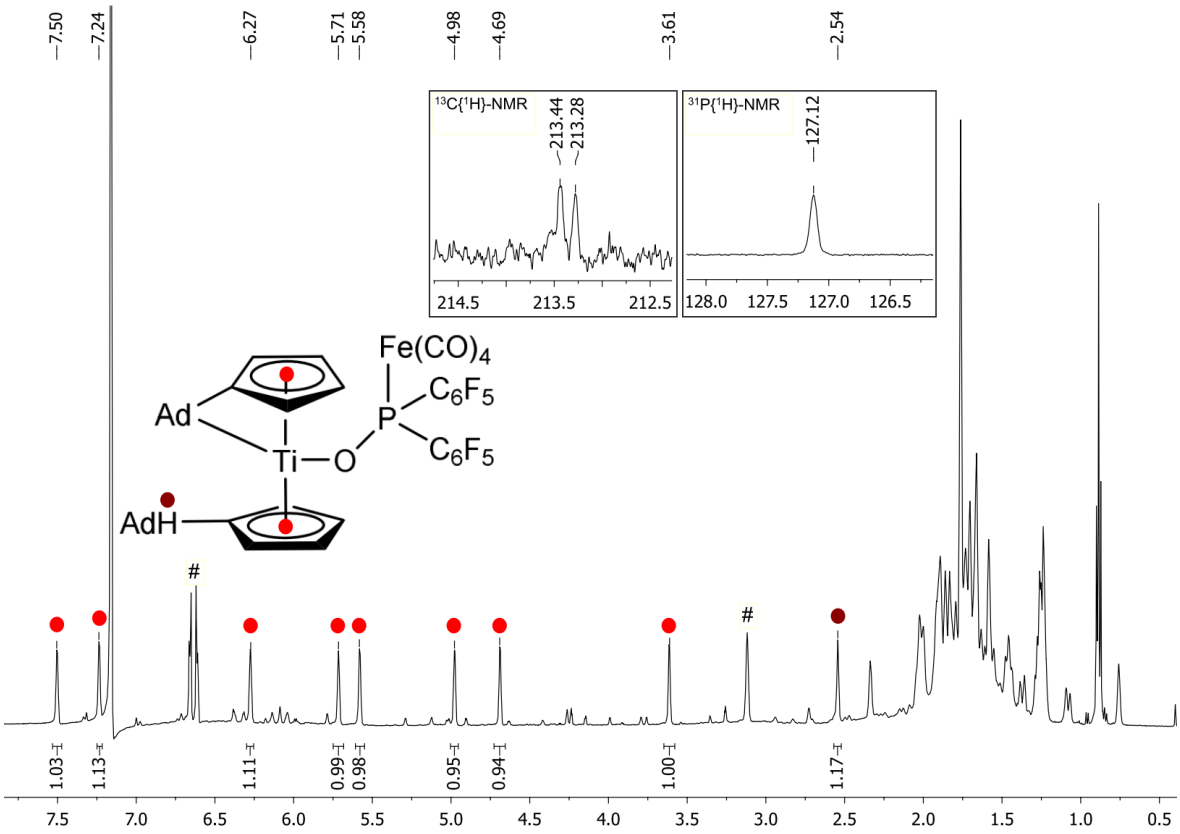
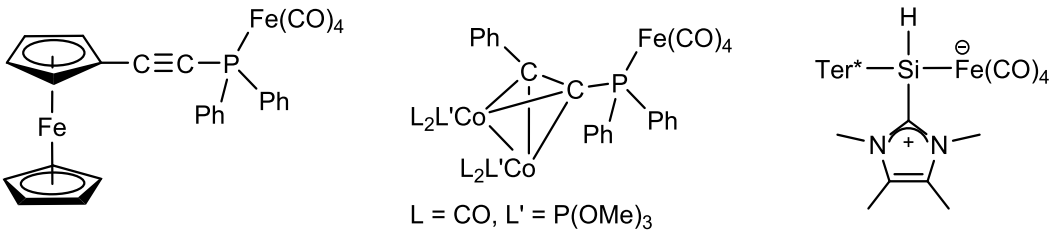


Abbildung 3-150. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti28** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{13}C{^{1}H}-NMR Spektrum (125 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{31}P{^{1}H}-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT) 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan; #: freies AdFv.

Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt analog zu dem des Edukts **Ti26b** erneut acht Signale für die Ringprotonen des Cp- und des Fulvenliganden (rot). Neben dem Signal für das Proton des CH_{exo} (δ = 2.54 ppm) sind zudem noch weitere Signale zu beobachten (#), welche auf die

Freisetzung des Fulvenliganden hindeuten.[288] Im ^{31}P-NMR Spektrum ist das Signal des P-Atoms mit einer chemischen Verschiebung von δ = 127.1 ppm signifikant ins Tieffeld verschoben (**Ti26b** δ = 83.8 ppm), was auf die Koordination des $Fe(CO)_4$-Fragments zurückzuführen ist. Solch eine Tieffeldverschiebung wird auch bei ähnlichen Komplexen beobachtet, in denen eine Lewis-Säure koordiniert wird.[281,289] Zusätzlich wird im ^{13}C-NMR Spektrum ein neues Signal detektiert, welches der CO-Gruppe des $Fe(CO)_4$ zugeordnet werden kann. Dieses Signal spaltet zudem in ein Dublett auf, bedingt durch die Kopplung mit dem P-Atom ($^2J_{PC}$ = 20.1 Hz) und ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen (**Abbildung 3-151**).[290-292] Eine Übersicht der ^{31}P- und ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen sowie signifikanter IR-Banden ist in **Tabelle 3-40** aufgeführt.



67 **68** **69**

Abbildung 3-151. Bekannte Beispiele für Übergangsmetallkomplexe **67**-**69** mit einem koordinierten $Fe(CO)_4$-Fragment.

Tabelle 3-40. Vergleich der ^{31}P- und ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen sowie signifikanter IR-Banden von **Ti28** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (NMR, C_6D_6, RT)) bzw. cm^{-1} (IR).

	δ ^{31}P	δ ^{13}C CO ($^2J_{PC}$)	$\tilde{\nu}$ CO
Ti28	127.1	213.4 (20.1 Hz)	2053, 1982, 1934
Ti26b	83.8	---	---
67[290]	48.8	213.1 (19.4 Hz)	2045, 1972, 1945, 1925
68[291]	71.0	214.8, 208.6	2044, 2031, 2000
69[292]	---	217.6	2009, 1922, 1896, 1884

Bei der Umsetzung von **Ti27b** mit einem Äquivalent Silbertriflat $AgSO_3CF_3$ wird die Bildung einer roten Suspension beobachtet. Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen allerdings erneut die Bildung eines komplexen Produktgemisches anstelle einer definierten Verbindung (**Abbildung 3-152**).

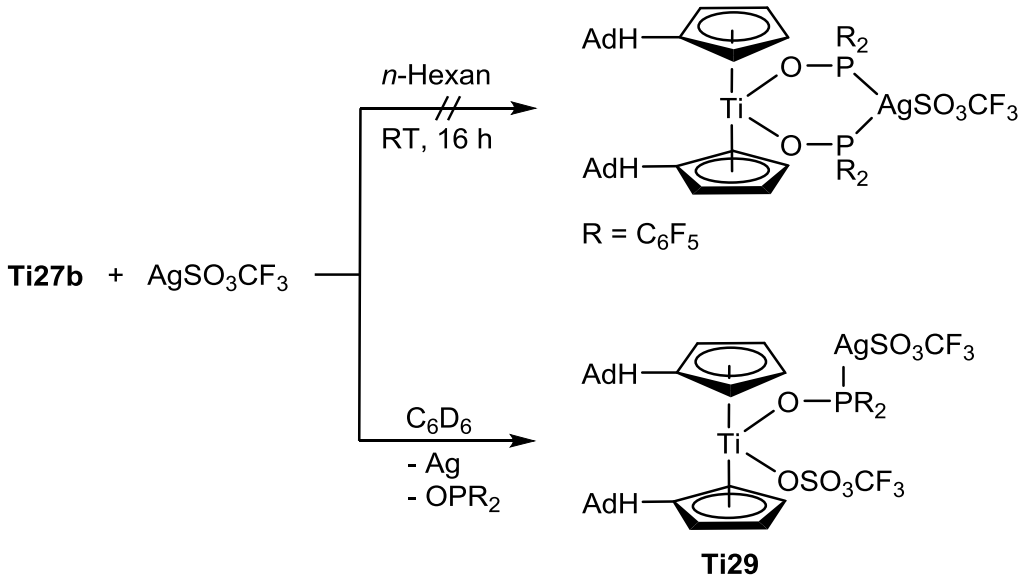


Abbildung 3-152. Schematische Darstellung der Reaktion von **Ti27b** mit $AgSO_3CF_3$.

Stattdessen konnte nach wenigen Stunden die Ausbildung eines Silberspiegels in dem verwendeten NMR-Röhrchen beobachtet werden. Weiterhin konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus der Lösung (Benzol-d_6) isoliert werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-153** dargestellt, die Verbindung **Ti29** kristallisiert in Form rot-oranger Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

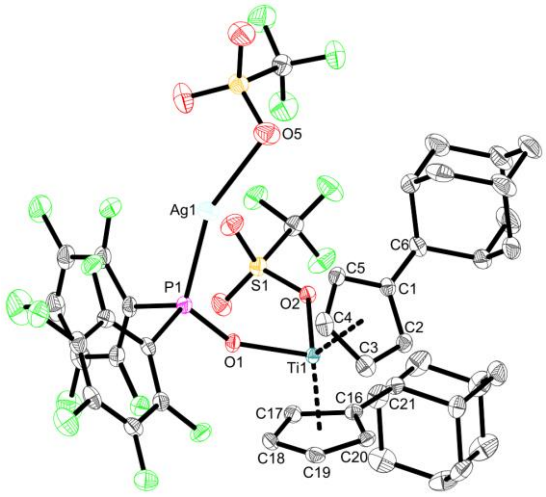


Abbildung 3-153. Molekülstruktur von **Ti29** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.9590(15), Ti1–O2 2.0697(15), Ti1–Ct1 2.0599, Ti1–Ct2 2.0487, O1–P1 1.5547(15), P1–Ag1 2.3804(6), Ag1–O5 2.3061(19), O2–S1 1.4854(15), O1–Ti1–O2 90.44(6), O1–P1–Ag1 117.67(6), P1–Ag1–O5 155.70(5), Ti1–O1–P1 151.20(10), Ti1–O2–S1 131.31(9), Ct1–Ti1–Ct2 130.166 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Die Molekülstruktur zeigt die gewünschte Koordination des Silbertriflats an das Lewis-basische P-Atom des SPO-Liganden. Gleichzeitig kommt es jedoch zur Substitution des zweiten SPO-Liganden durch ein Triflat-Molekül. Dies führt wahrscheinlich auch zur Bildung

von elementarem Silber, welches sich an der Gefäßwand absetzt. Die neugeknüpfte Ti1–O2 Bindung ist mit 2.0697(15) einer verlängerten Einfachbindung zuzuordnen, was für einen ionogenen Charakter der Bindung spricht. Ähnliche Werte werden in bekannten Verbindungen wie z.B. ansa-$(C_5Me_4SiMe_2)_2$TiOTf (2.066(2) Å)[184], Cp^*_2TiOTf (2.078(1) Å)[293], Cp^*_2Ti(OTf)OH (2.107(2) Å)[293], Cp_2Ti(OTf)THF (2.148(2) Å)[294] oder Cp^*_2Ti(OTf)Cl (2.097(4) Å)[215] gefunden. Sowohl die Ti1–O1 als auch die O1–P1 Bindungslängen von 1.9590(15) Å bzw. 1.5547(15) Å sind im Vergleich zu **Ti27b** (1.931(8) Å bzw. 1.5670(8) Å) nahezu unverändert. Der P1–Ag1 Abstand von 2.3804(6) Å liegt im Bereich einer dativen Bindung und ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen wie z.B. $[Ag(OTf)PPh_3]_3$ oder $[Ag_2(dpm)_2(NO_3)_2]$.[295-298] Eine Übersicht der Bindungsparameter von **Ti29** im Vergleich mit weiteren Verbindungen ist in **Tabelle 3-41** aufgeführt.

Tabelle 3-41. Vergleich der Bindungslängen [Å] von **Ti29** mit **Ti27b** und weiteren literaturbekannten Verbindungen.

	Ti–O	P–Ag	O–Ag
Ti29	1.9590(15), 2.0697(15)	2.3804(6)	2.3061(19)
Ti27b	1.931(8), 1.9437(8)	---	---
Cp^*_2Ti(OTf)OH [293]	2.107(2)	---	---
Cp^*_2Ti(OTf)Cl [215]	2.097(4)	---	---
$(Ag(OTf)PPh_3)_3$ [298]	---	2.3619(10) - 2.3736(1)	2.3742(19) - 2.573(2)
$(Ag_2(dpm)_2(NO_3)_2)$ [295]	---	2.436(2), 2.417(2)	2.416(5), 2.689(6)

Zusätzlich konnten aus einer heiß gesättigten Lösung des Produktgemisches in *n*-Hexan/THF bei 60 °C für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form gelb-brauner Blöcke erhalten werden. Die Verbindung **Ti30** kristallisiert mit der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c*, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-154** dargestellt.

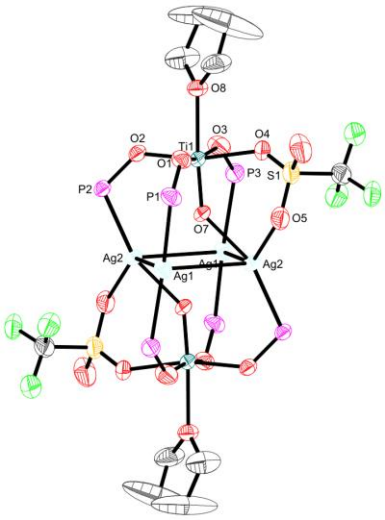


Abbildung 3-154. Molekülstruktur von **Ti30** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und die Substituenten an P1, P2 und P3 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ag1–Ag2 3.1243(6), Ag1–Ag2‘ 3.4075(6), Ag1–P1 2.4595(17), Ag2–P2 2.3494(15), Ag1–P3 2.4432(17), Ag2–O5 2.524(4), Ag2–O7 2.163(4), Ti1–O1 1.973(4), Ti1–O2 1.955(4), Ti1–O3 1.967(5), Ti1–O4 2.102(4), Ti1–O7 1.686(4), Ti1–O8 2.190(4), P1–O1 1.542(4), P2–O2 1.545(4), P3–O3 1.539(4), O1–Ti1–O3 167.79(18), O2–Ti1–O4 167.64(17), O7–Ti1–O8 175.40(18).

Bei der kristallisierten Verbindung handelt es sich um ein Nebenprodukt, welches aus einer Zersetzungsreaktion hervorgeht. Hierbei kommt es zur Abspaltung der Cp-Liganden und der Bildung eines mehrkernigen Komplexes.[88,173] Eine vereinfachte Darstellung der Verbindung ist in **Abbildung 3-155** dargestellt.

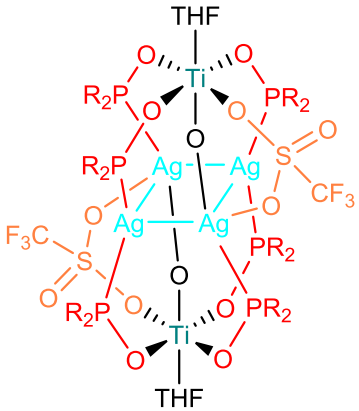


Abbildung 3-155. Vereinfachte Darstellung von **Ti30** mit farblich gekennzeichneten Strukturmotiven.

Die Titanzentren weisen eine oktaedrische Umgebung auf, die Ti–O Bindungslängen, mit Ausnahme von Ti1–O7, können allesamt dativen Bindungen zugeordnet werden.[162,178,231,299] Im Gegensatz dazu ist die Ti1–O7 Bindung stark verkürzt und mit einer Länge von 1.686(4) Å einer Doppelbindung zuzuordnen.[230,300-305] Ausgehend von diesen Parametern kann das Metallzentrum somit als oktaedrisch umgegebenes Ti(II)-Oxid beschrieben werden.

Als weiteres Strukturmotiv ist neben dem oktaedrisch umgebenen Metallzentrum ein aus Ag-Atomen aufgespanntes Rechteck vorhanden. Hierbei werden jeweils zwei Ag-Atome (Ag1) von zwei SPO-Liganden umgeben und die beiden übrigen Ag-Atome (Ag2) von je einem Triflat- und einem SPO-Liganden. Die Ag–P Bindungen weisen mit 2.35 bis 2.44 Å ähnliche Werte wie in **Ti29** auf, ebenso die Ag2–O5 Bindungslänge von 2.524(4) Å. Im Vergleich hierzu ist die Ag2–O7 Bindungslänge mit 2.163(4) Å deutlich verkürzt und entspricht einer verlängerten Einfachbindung.[306] Die Ag–Ag Abstände von 3.1243(6) Å und 3.4075(6) Å deuten auf argentophile Wechselwirkungen hin und liegen im Bereich literaturbekannter Verbindungen (**Abbildung 3-156**).[307-311]

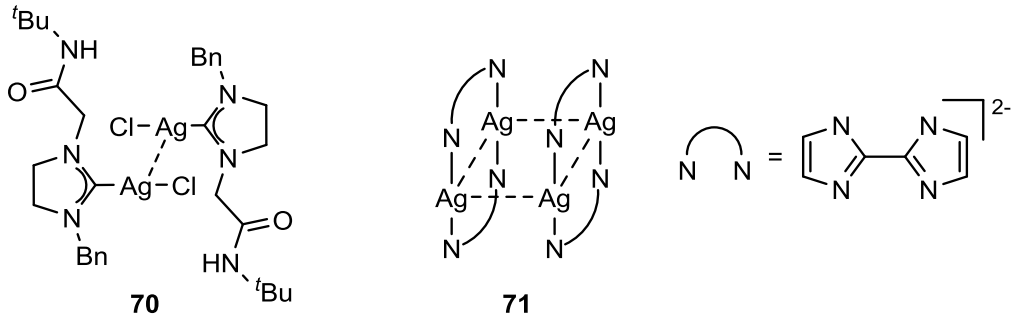


Abbildung 3-156. Bekannte Beispiele für Komplexe mit argentophilen Wechselwirkungen.[309]

Tabelle 3-42. Vergleich der Bindungslängen [Å] von **Ti29** mit **Ti30** und weiteren literaturbekannten Verbindungen.

	Ti–O	P–Ag	O–Ag	Ag–Ag
Ti29	1.9590(15), 2.0697(15)	2.3804(6)	2.3061(19)	---
Ti30	1.95 - 2.19, 1.686(4)	2.35 - 2.44	2.524(4) 2.163(4)	3.1243(6) 3.4075(6)
70	---	---	---	3.1970(12)
71	---	---	---	2.864(3) - 3.247(4)

3.5.2 Reaktivität von Mono(pentafulven)metallkomplexen gegenüber SPO

Neben der Reaktivität der Bis(pentafulven)titankomplexe gegenüber SPO wurde zudem die der Mono(pentafulven)metallkomplexe **Cp*Fv^{R}MCl** untersucht. Hierfür wurden diese jeweils mit einem Äquivalent des entsprechenden SPO in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht, nach Aufarbeitung können jedoch in allen Fällen lediglich komplexe Produktgemische isoliert werden (**Abbildung 3-157**).

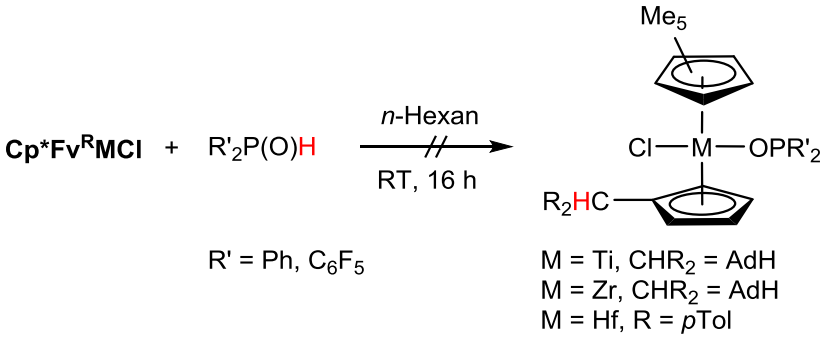


Abbildung 3-157. Schematische Darstellung der versuchten Reaktion der Mono(pentafulven)metallkomplexe **Cp*Fv^{R}MCl** mit verschiedenen SPO.

Ausgehend von **Cp*AdFvTiCl** können für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer gesättigten Lösung des Produktgemisches in *n*-Hexan bei 60 °C erhalten und als ein Zersetzungsprodukt identifiziert werden (**Abbildung 3-158**). Die Verbindung **Ti31** kristallisiert mit der trigonalen Raumgruppe *R*-3*c* in Form gelber Blöcke, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-159** dargestellt.

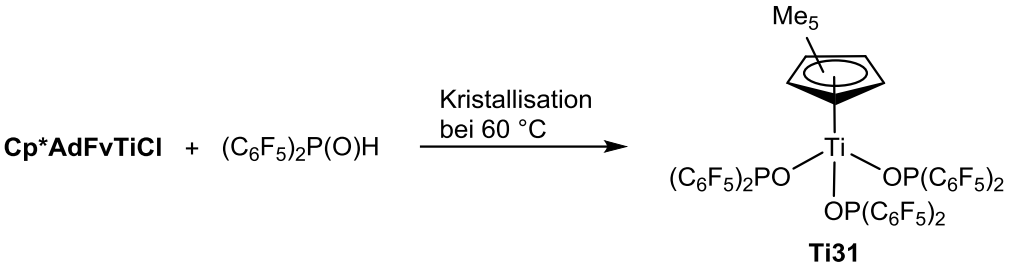


Abbildung 3-158. Schematische Darstellung der Reaktion von **Cp*AdFvTiCl** mit $(C_6F_5)_2P(O)H$ bei 60 °C.

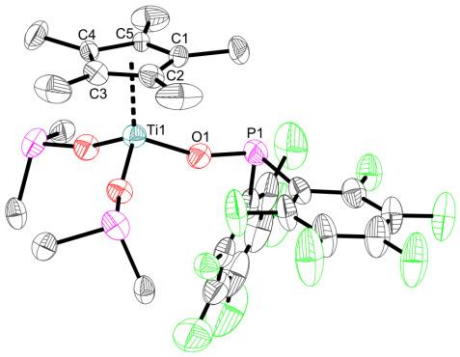


Abbildung 3-159. Molekülstruktur von **Ti31** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Substituenten an P1 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.847(2), O1–P1 1.5896(22), Ti1–Ct1 2.317, Ti1–O1–P1 160.95(11), O1–Ti1–O1‘ 103.0(6) (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5).

Bei der kristallisierten Verbindung handelt es sich um ein Cp*Ti-Fragment, welches drei SPO-Liganden aufweist. Das Metallzentrum ist hierbei tetraedrisch umgeben, die neugeknüpften Ti1–O1 Bindungen liegen mit 1.847(2) Å im Bereich einer verkürzten Einfachbindung, sodass von partiellen $O(p_\pi)\rightarrow Ti(d_\pi)$ Wechselwirkungen ausgegangen

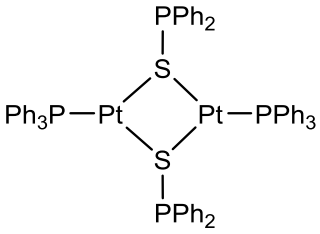
werden kann.[85,98,173,178-181] Die O1–P1 Bindungen sind mit 1.5896(22) Å analog den bisher beschriebenen Verbindungen, ebenso die tetraedrische Koordination des P-Atoms.

FAZIT

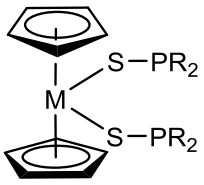
Die bisherigen Ergebnisse verdeutlichen die Vielseitigkeit der sekundären Phosphinoxide bezüglich der Reaktivität gegenüber Bis(pentafulven)titankomplexen. Durch eine P–H Bindungsaktivierung wird das nukleophile C_{exo} der Fulvenliganden protoniert und der anionische Rest koordiniert in der trivalenten PA-Form an das Metallzentrum. In der Literatur ist bisher nur ein Beispiel solcher Gruppe 4 Übergangsmetallkomplexe bekannt, sodass die so erhaltenen mono- und di-substituierten Verbindungen **Ti26** und **Ti27** eine sinnvolle Erweiterung dieser Verbindungsklasse darstellen.
Ausgehend von **Ti26b** und **Ti27b** konnte zudem gezeigt werden, dass das freie Lone-Pair des P-Atoms für weitere Reaktionen zugänglich ist. Durch die Umsetzung mit einer geeigneten Lewis-Säure können so die Lewis-Säure-Base Addukte **Ti28** und **Ti29** erhalten werden.

3.5.3 Bindungsaktivierung an S-substituierten SPO (S-SPO)

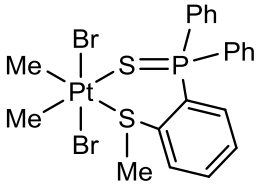
Um die Verbindungsklasse der sekundären Phosphinoxide weiter zu untersuchen, wurde darauf aufbauend die Reaktivität der Bis(pentafulven)titankomplexe gegenüber Chalkogen-substituierten SPO untersucht. Auch hier sind in der Literatur kaum Beispiele für solche sekundären Phosphinchalkogenide mit frühen Übergangsmetalle zu finden, die wenigen vorhanden beschränken sich dabei meist auf späte Übergangsmetallkomplexe.[312-315] Das einzige Beispiel für Gruppe 4 Übergangsmetallkomplexe mit solch einem Liganden wurde von GELMINI et al. vorgestellt (**Abbildung 3-160**).[316]



72



M = Ti, R = Cy (**73**);
M = Zr, R = Ph (**74**)



75

Abbildung 3-160. Bekannte Übergangsmetallkomplexe mit einem S-SPO Liganden von ZSCHUNKE (**72**)[315], GELMINI (**73**,**74**)[316] und CONTRERAS (**75**)[317].

Die für die Reaktion benötigte schwefelsubstituierte Verbindung Diphenylphosphinsulfid (S-SPO) wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.[318] Durch die Umsetzung von **AdFv$_2$Ti** mit einem Äquivalent Diphenylphosphinsulfid in *n*-Hexan konnte nach Aufarbeitung die Verbindung **Ti32** als rot-braunes Produkt in 75% Ausbeute isoliert werden (**Abbildung 3-161**). Es zeigte sich zudem, dass ausschließlich die monosubstituierte Verbindung erhalten wird, unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie. Dies ist vermutlich erneut auf die verringerte Nukleophilie des verbleibenden Pentafulvenliganden zurückzuführen (siehe **Kapitel 3.3**)

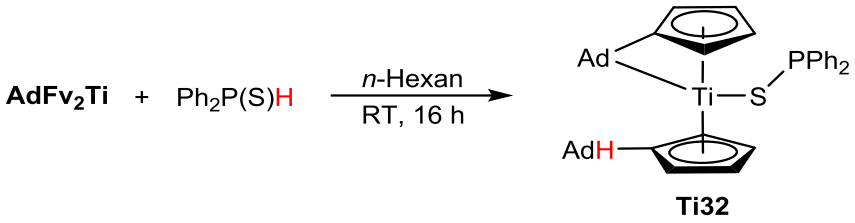


Abbildung 3-161. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti32**.

Ti32 konnte umfassend durch NMR-Spektroskopische Untersuchungen charakterisiert werden. Das ^{1}H-NMR Spektrum der Verbindung ist in **Abbildung 3-162** dargestellt.

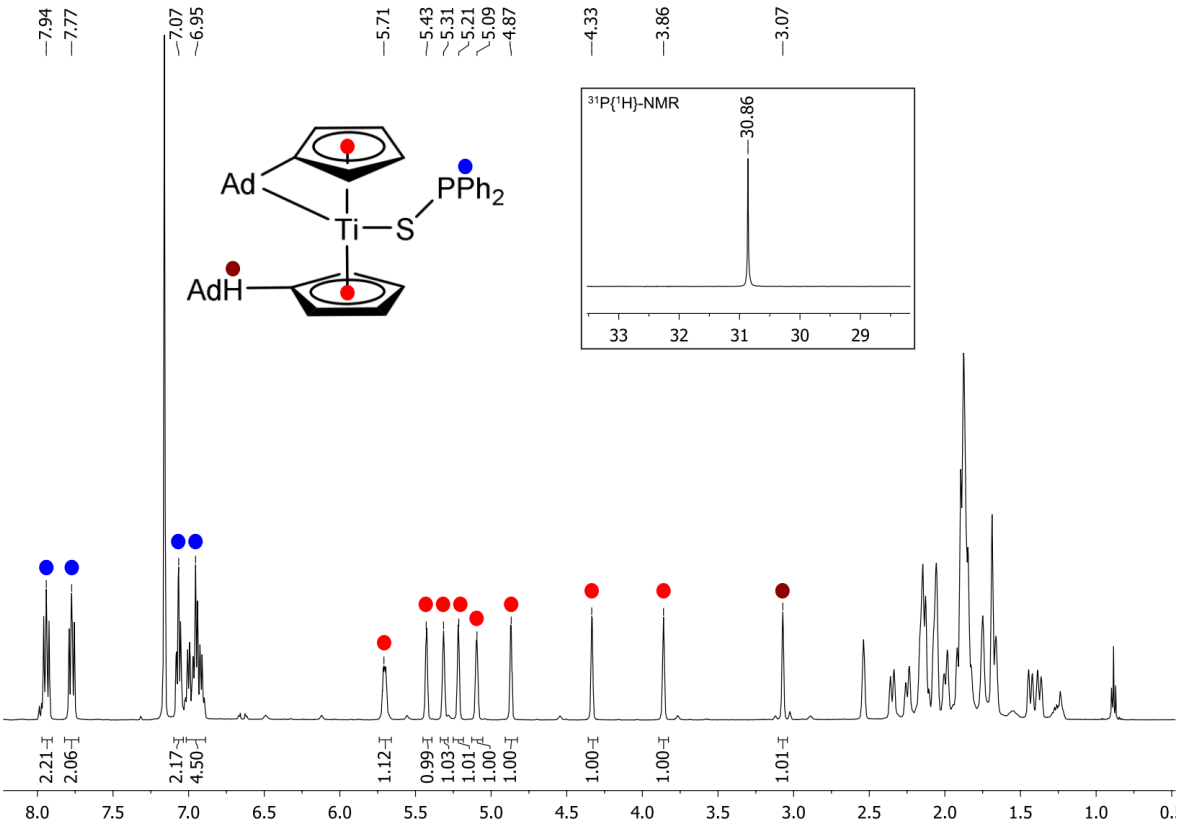


Abbildung 3-162. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti32** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{31}P{^{1}H}-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt die typischen acht Signale für die beiden unterschiedlichen Cp- bzw. Fulvenliganden (rot) sowie das einzelne Signal für das CH_{exo} mit einer chemischen Verschiebung von δ = 3.07 ppm. Zusätzlich lassen sich im Tieffeld des Spektrums die Signale der Phenylsubstituenten (blau) erkennen. Im ^{31}P-NMR Spektrum ist ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 30.9 ppm vorhanden, welches im Vergleich zu dem eingesetzten Diphenylphosphinsulfid (δ = 20.9 ppm[318]) signifikant ins Tieffeld verschoben und in guter Übereinstimmung mit den von GELMINI vorgestellten Verbindungen des Typs $Cp_2M(SPR_2)_2$ ist (**Tabelle 3-43**).[316]

Tabelle 3-43. Vergleich der ^{31}P-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti32** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Ti26a** und **Ti26b** sowie weiteren literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{31}P
Ti32	30.9
Ti26a	112.2
Ti26b	83.8
73	64.3
74	25.7
75	36.2
$Ph_2P(S)H$	20.9

Anders als bei der Reaktion mit den sauerstoffsubstituierten SPO (siehe **Kapitel 3.5.1**) wird bei der Reaktion der schwefelsubstituierten SPO nur eine Bindungsaktivierung unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie beobachtet. Um einen Einblick in dieses Reaktionsverhalten zu bekommen, sollte als nächstes die Reaktivität der schwereren Homologen untersucht werden.

3.5.4 Bindungsaktivierung an Se-substituierten SPO (Se-SPO)

Um die Reihe der sekundären Phosphinchalkogenide zu vervollständigen wurde als nächstes die Reaktivität der Bis(pentafulven)titankomplexe gegenüber selensubstituierten Substraten untersucht. Die hierfür benötigten sekundären Phosphinselenide (Se-SPO) wurden durch die Reaktion der entsprechenden Phosphane mit elementarem Selen erhalten.[319,320]

Phosphinselenide werden vor allem für die Synthese von Gruppe 14/16 Nanomaterialien verwendet, welche von großem Interesse für die Anwendung z.B. in der Photovoltaik sind.[321-323] Solche Nanomaterialien können durch die Reaktion eines tertiären

Phosphinoxids (z.B. Trioctylphosphinselenid, TOP-Se) mit einem geeigneten Gruppe 14 Metallhalogenid erhalten werden, das TOP-Se dient hierbei als gut löslicher Precursor für elementares Selen.[324-326] Zusätzlich können Phosphinselenide auch direkt an einem bestehenden Metall-Phosphidkomplex erzeugt werden, hierfür wird dieser mit elementaren Chalkogenen umgesetzt, um den Phosphid-Liganden zu einem P(V)-Chalkogenid zu oxidieren (**Abbildung 3-163**).[150,327]

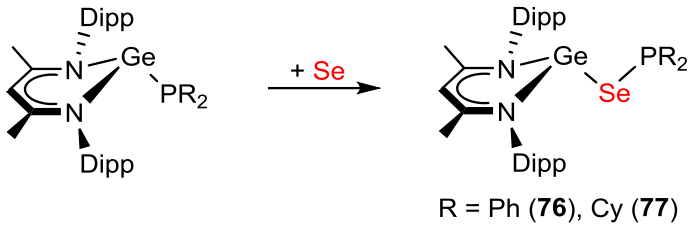


Abbildung 3-163. Oxidation des Phosphid-Liganden am Metallzentrum durch elementares Selen.

Erste Umsetzungen von **AdFv$_2$Ti** sowie ***p*TolFv$_2$Ti** mit je einem Äquivalent Se-SPO resultierten jeweils in der Bildung eines komplexen Produktgemisches. Im Falle von **AdFv$_2$Ti** und Diphenylphosphinselenid konnte allerdings durch NMR spektroskopische Untersuchungen die Bildung von Diphenylphosphan (^{31}P-NMR, δ = -40.5 ppm) nachgewiesen werden, was auf eine Zersetzung des eingesetzten Se-SPO hindeutet. Um dies weiter zu untersuchen, wurde die Reaktion des **AdFv$_2$Ti** mit zwei Äquivalenten Se-SPO wiederholt, hierbei konnte nach Aufarbeitung jeweils ein violetter Feststoff isoliert werden (**Abbildung 3-164**).

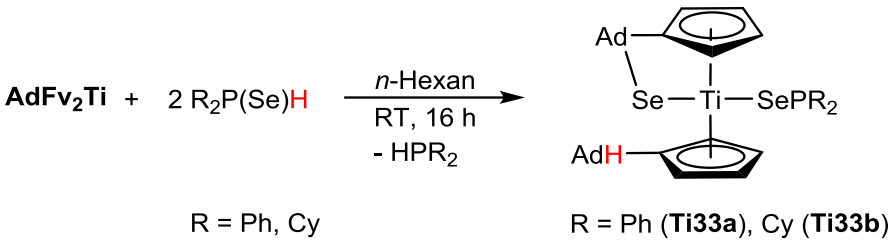


Abbildung 3-164. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti33**.

Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen die Bildung der ungewöhnlichen Reaktionsprodukte **Ti33**. Neben der gewünschten Protonierung des C_{exo} und Ausbildung einer neuen Ti–Se Bindung kommt es gleichzeitig zur Insertion eines Se-Atoms in die Ti–C_{exo} Bindung des zweiten Fulvenliganden sowie der Bildung des entsprechenden Phosphans. Beispielhaft ist das ^{1}H-NMR Spektrum sowie Ausschnitte der ^{31}P- und ^{77}Se-NMR Spektren von **Ti33a** in **Abbildung 3-165** dargestellt.

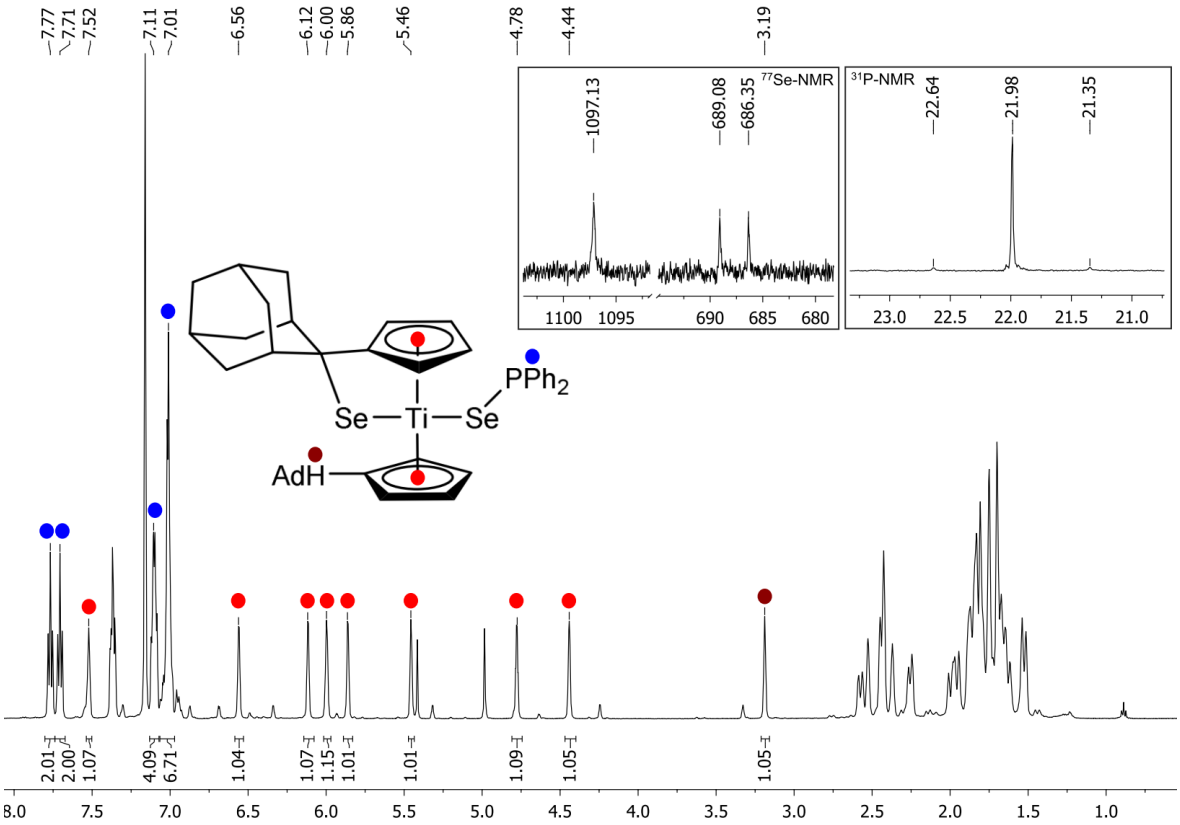
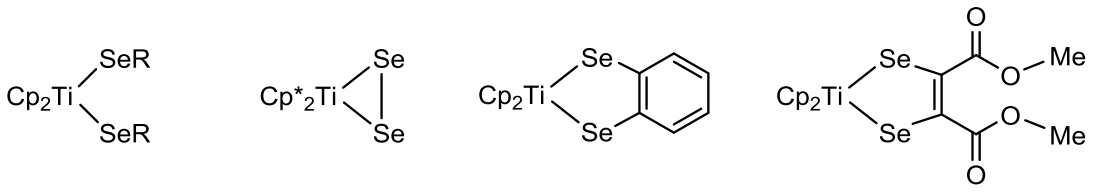


Abbildung 3-165. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti33a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{31}P{^{1}H}-NMR Spektrum (202 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{77}Se-NMR Spektrum (95 MHz, Benzol-d_6, RT); 5.20 (d), 7.01, 7.37 ppm: Diphenylphosphan.

Durch die Insertionsreaktion des Se-Atoms in eine der Ti–C_{exo} Bindungen werden zwei magnetisch inäquivalente Cp-Liganden erzeugt, hieraus resultieren acht Signale für die unterschiedlichen Ringprotonen (rot) sowie ein Signal für das CH_{exo} (δ = 3.19 ppm). Im Tieffeld des Spektrums sind neben den Signalen für die Ringprotonen der Phenylsubstituenten (blau) zusätzliche Signale (δ = 7.01, 7.37 ppm) zu erkennen, welche dem entstandenen freien Diphenylphosphan zugeordnet werden können. Hierfür spricht ebenfalls das Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 5.20 ppm, welches der PH-Einheit des Phosphans entspricht und die typische $^{1}J_{PH}$-Kopplung von 216 Hz aufweist.[190]

Das ^{31}P-NMR Spektrum zeigt neben dem Signal des Diphenylphosphans (δ = 40.5 ppm) ein weiteres Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 22.0 ppm, welches dem Se*P*Ph_2-Substituenten entspricht und gegenüber dem Edukt (δ = - 360.8 ppm) signifikant ins Tieffeld verschoben ist. Dieses Signal zeigt zudem die durch die Kopplung mit dem benachbarten Se-Atom bedingten ^{77}Se-Satelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^{1}J_{SeP}$ = 261 Hz. Diese Kopplungskonstante findet sich ebenfalls im ^{77}Se-NMR Spektrum wieder, das entsprechende Se-Atom zeigt hier ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 687.7 ppm (d, $^{1}J_{SeP}$ = 261 Hz). Im Gegensatz dazu wird für das in die Ti–C_{exo} Bindung insertierte Se-Atom eine starke Tieffeldverschiebung beobachtet, dieses

zeigt ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 1097.1 ppm und liegt im Bereich bekannter Verbindungen wie z.B. $Cp_2Ti(SeMe)_2$ (**78**) (δ = 847.1 ppm), $Cp_2Ti(Se^tBu)_2$ (**79**) (δ = 1272.4 ppm), $Cp_2Ti(SePh)_2$ (**80**) (δ = 847.1 ppm) oder $Cp_2Ti(SeC_6H_4Me)_2$ (**81**) (**Abbildung 3-166**).[328] Eine Übersicht der ^{31}P- und ^{77}Se-NMR chemischen Verschiebungen im Vergleich mit weiteren Verbindungen ist in **Tabelle 3-44** aufgeführt.



R = Me (**78**), ^{t}Bu (**79**), Ph (**80**), C_6H_4Me (**81**)

82 **83** **84**

Abbildung 3-166. Beispiele für bekannte Titanocen-Selenidkomplexe **78**-**84**.

Tabelle 3-44. Vergleich der ^{31}P-, ^{77}Se- und ^{13}C-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti33** mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT). [a] Gemessen in $CDCl_3$. [b] $HPPh_2$

	^{31}P ($^1J_{SeP}$)	^{77}Se ($^1J_{SeP}$)
Ti33a	22.0 (261 Hz), -40.5[b]	687.7 (261 Hz), 1097.1
Ti33b	62.0	909.3
$Ph_2P(Se)H$	6.82 (766 Hz)	-360.8 (766 Hz)
$Cy_2P(Se)H$	34.9 (728 Hz)	-504.8 (729 Hz)
76[150]	11.1 (219 Hz)	136.5 (217 Hz)
77[327]	42.0 (198 Hz)	-19.3 (198 Hz)
78[328]	---	914.2[a]
79[328]	---	1272.4[a]
80[328]	---	847.1
81[328]	---	1021.7[a]
82[329]	---	1252
83[330]	---	982.1
84[331]	---	1001[a]

Im Falle von **Ti33a** konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer Lösung in Dichlormethan unter aeroben Bedingungen erhalten werden. Diese kristallisieren mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form rot-oranger Blöcke, die Molekülstruktur der erhaltenen Verbindung ist in **Abbildung 3-167** dargestellt.

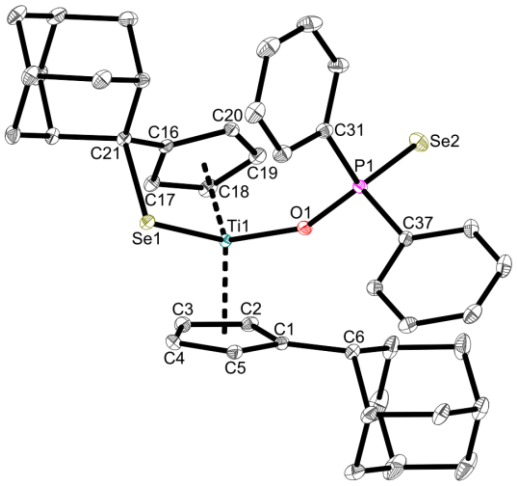
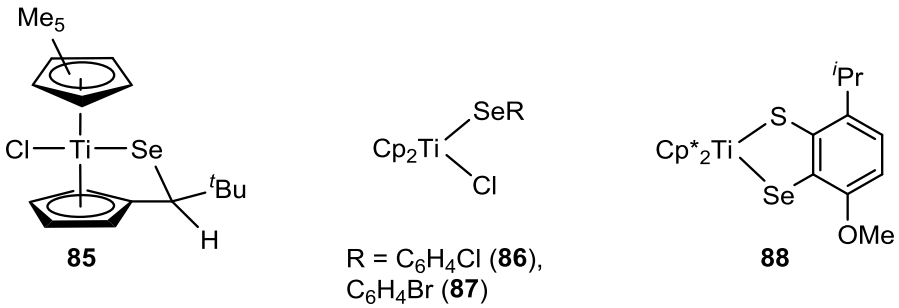


Abbildung 3-167. Molekülstruktur von **Ti33c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–O1 1.9734(9), Ti1–Se1 2.5367(3), Ti1–Ct1 2.0764, Ti1–Ct2 2.0283, Se1–C21 2.0001(12), P1–O1 1.5444(9), P1–Se2 2.1114(4), C16–C21 1.5071(17), C1–C6 1.5070(17), Se1–Ti1–O1 97.62(3), Ti1–Se1–C21 88.85(3), Ti1–O1–P1 152.93(6), O1–P1–Se2 116.88(4), C31–P1–C37 102.84(6), Ct1–Ti1–Ct2 133.76 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Bei der kristallisierten Verbindung handelt es sich um das formale Oxidationsprodukt von **Ti33a**. Hierbei kommt es zur Oxidation des trivalenten P-Atoms zu einem pentavalenten Phosphinoxid, gleichzeitig ändert der Ligand seine Koordinationsform von einer *κ*Se- zu einer *κ*O-Koordination. Die neugeknüpfte Ti1–O1 Bindung entspricht mit 1.9734(9) Å einer Einfachbindung[162,184,281] und liegt im Bereich der in **Kapitel 3.5.1** vorgestellten Titanocen-Phosphinoxidkomplexe, ebenso der P1–O1 Abstand mit 1.5444(9) Å.[230,332,333] Die P1–Se Bindung ist mit einer Länge von 2.1114(4) Å einer Doppelbindung zuzuordnen und entspricht bekannten Selenophosphinsäure-Verbindungen.[116,230,327,332-334]

Die durch die Insertionsreaktion neugeknüpfte Ti1–Se1 Bindung entspricht mit 2.5367(3) Å einer Einfachbindung[328,335,336], die neugeknüpfte Se1–C21 Bindung ist mit 2.0001(12) Å einer aufgeweiteten Einfachbindung zuzuordnen.[116,335,337] Der Ti1–Se1–C21 Winkel ist mit 88.85(3)° deutlich kleiner im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen (**Abbildung 3-168**)[328,335,338], hervorgerufen durch die Insertion des Se-Atoms in die Ti–C_{exo} Bindung und die damit erzeugte Ringspannung.



85

R = C_6H_4Cl (**86**), C_6H_4Br (**87**)

88

Abbildung 3-168. Beispiele für bekannte Verbindungen **85**-**88** mit einer Ti–Se Bindung.

Tabelle 3-45. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel von **Ti33c** mit literaturbekannten Verbindungen.

	Ti–O	Ti–Se	P–Se	P–O	Ti–Se–X
Ti33c	1.9734(9)	2.5367(3)	2.1114(4)	1.5444(9)	88.85(3)
Ti27c	1.9735(9)	---	---	1.5949(10)	---
76[150]	---	---	2.2209(10)	---	---
78[328]	---	2.5327(11)			107.41(18)
83[336]	---	2.5639(12), 2.5459(11)	---	---	---
85[339]	---	2.543(2)			87.5(3)
86[335]	---	2.535(3)	---	---	107.93(17)
87[335]	---	2.515(5)	---	---	107.6(3)
88[338]	---	2.553(2)	---	---	94.9(4)
$Ph_2P(Se)OH$[333]	---	---	2.101(1)	1.578(3)	---

Die Bildung von **Ti33** kann durch die Eigenschaft des eingesetzten Se-SPO beschrieben werden. In einem ersten Schritt kommt es zur Bindungsaktivierung des Phosphinselenids, das C_{exo} Atom wird protoniert und der anionische Rest koordiniert an das Metallzentrum. Analog der eingangs beschriebenen Synthese von Gruppe 14/16 Nanomaterialen wird während der Reaktion aus dem Se-SPO elementares Selen gebildet, welches dann in die zweite noch vorhandene Ti–C_{exo} Bindung insertieren kann (**Abbildung 3-169**).

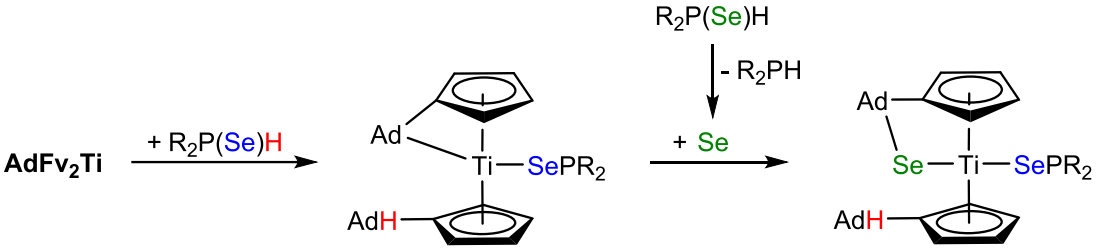


Abbildung 3-169. Möglicher Mechanismus bei der Reaktion von **AdFv₂Ti** mit einem Se-SPO.

FAZIT

Zusammenfassend ist es gelungen, dass Reaktionsschema der SPO erfolgreich auf die selensubstituierten SPO zu übertragen. Hierbei kommt es allerdings zu einer Nebenreaktion, in der das Chalkogen aus einem zweiten Äquivalent Se-SPO abgespalten wird und in die Ti–C_{exo} Bindung insertiert. Die dabei isolierten Verbindungen **Ti33** stellen dabei die ersten Beispiele für Gruppe 4 Übergangsmetallkomplexe mit sekundären Phosphinchalkogenid-Liganden dar. Zusätzlich konnte die Festkörperstruktur von **Ti33a** mittels Einkristallstrukturanalyse indirekt bestätigt werden, indem das formale Oxidationsprodukt **Ti33c** röntgenografisch untersucht wurde.

3.6 Reaktion mit elementaren Chalkogenen

MOTIVATION

Da es bei der Synthese von **Ti33** zur Insertion eines Se-Atoms in die Ti–C_{exo} Bindung kommt, sollte als nächstes die Reaktivität der Bis(pentafulven)titankomplexe gegenüber elementaren Chalkogenen (Ch) untersucht werden. Die Generierung von M–Ch Bindungen durch gleichzeitige M–C Bindungsaktivierung sind für Gruppe 4 ÜM bisher in der Literatur nicht beschrieben. Für Gruppe 5 ÜM hingegen konnte WACHTER zwei S-σ,π-Chelatkomplexe synthetisieren, in denen eine M–C Bindung aktiviert und eine neue M–S Bindung generiert wird.[340,341] Im Falle der Gruppe 4 ÜM sind häufig Reaktionen von niedervalenten Zirconiumverbindungen wie Olefin-, Alkin- oder Carbonylkomplexen beschrieben, welche mit elementaren Chalkogenen in verbrückenden[342,343] oder terminalen Chalkogenidkomplexe[344,345] resultieren (**Abbildung 3-170**).

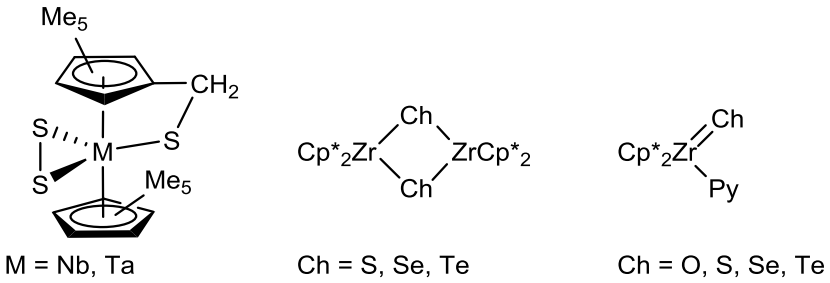


Abbildung 3-170. Beispiele für Übergangsmetall-Chalkogenid Verbindungen.

DIEKMANN konnte die Reaktion von BRUNNER bereits auf den Mono(pentafulven)komplex **Cp*^{t}BuFvTiCl** übertragen. Bei der Umsetzung mit elementaren Chalkogenen (Ch = S, Se, Te) wurde jeweils eine Insertion in die Ti–C_{exo} Bindung und die Bildung der Insertionsprodukte **85**, **89** und **90** beobachtet (**Abbildung 3-171**).[339]

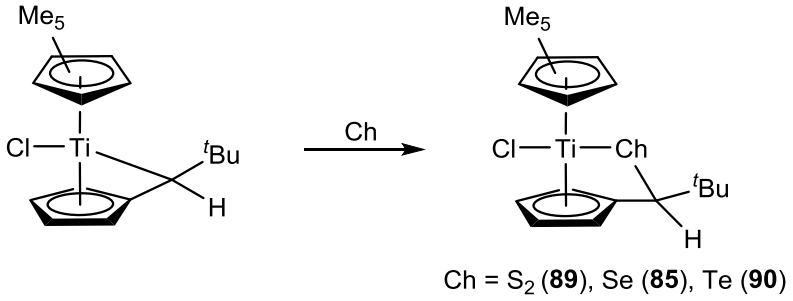


Abbildung 3-171. Schematische Reaktion von **Cp*^{t}BuFvTiCl** mit elementaren Chalkogenen.

Eine entsprechende O-substituierte Verbindung konnte bisher allerdings nicht isoliert werden. Aufgrund der präparativ schwierigen Zufuhr und der extrem hohen Reaktivität von

molekularem Sauerstoff werden unselektive Reaktionen unter der Bildung von mehrkernigen Komplexen beobachtet.[339]

Ähnliche Komplexe wurden von STROOT beschrieben, dieser konnte durch die Reaktion von **Cp*^{t}BuFvTiCl** mit Ketonen die entsprechenden Insertionsprodukte isolieren. Diese zeichnen sich zwar durch eine definierte Ti–O Bindung auf, weisen allerdings statt einer C_{exo}–O Bindung eine neue C_{exo}–$C_{Carbonyl}$ Bindung auf (**Abbildung 3-172**).[98]

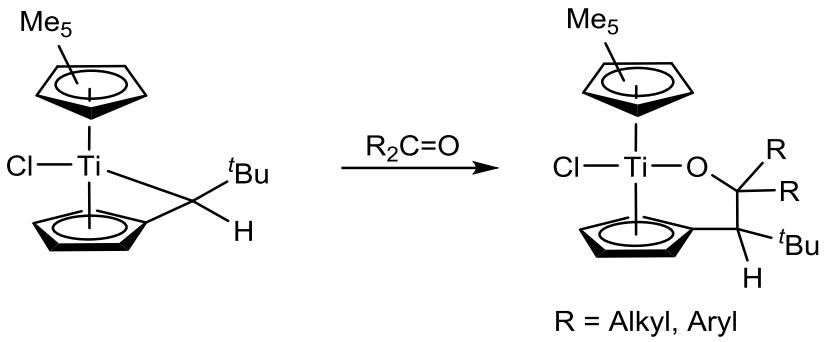


Abbildung 3-172. Reaktion eines Mono(pentafulven)titankomplexes mit Carbonylverbindungen nach STROOT.

3.6.1 Reaktion mit elementarem Schwefel

Um das von DIEKMANN beschriebene Reaktionsmuster gegenüber Chalkogenen weiter auszuweiten, wurde zunächst die Reaktion des Bis(pentafulven)titankomplexes **AdFv$_2$Ti** mit elementarem Schwefel untersucht. Hierfür wurde der Metallkomplex in *n*-Hexan suspendiert und mit zweieinhalb Äquivalenten Schwefel in Form von S_8 versetzt (**Abbildung 3-173**). Nach 16 h Reaktionszeit wird eine Suspension aus einer grünen Lösung und rot-braunem Feststoff erhalten, die überstehende grüne Lösung wird abgetrennt und separat von dem Feststoff aufgearbeitet. Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen des rot-braunen Feststoffs zeigen die Bildung des zweifach substituierten Produktes **Ti34a** (35% Ausbeute), die grüne überstehende Lösung kann als einfaches Insertionsprodukt **Ti34b** (22% Ausbeute) identifiziert werden.

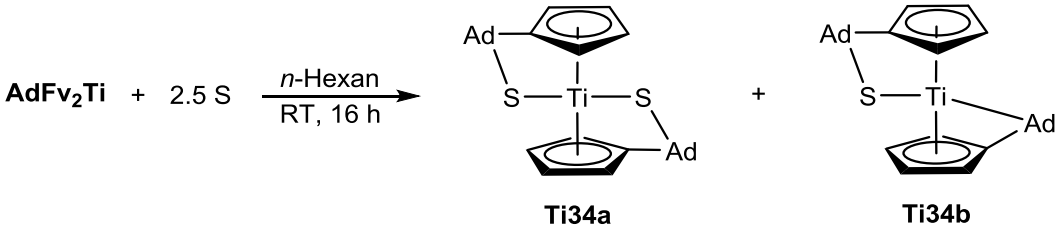


Abbildung 3-173. Schematische Darstellung der Reaktion von **AdFv$_2$Ti** mit S_8.

Weiterführende Untersuchungen zeigten zudem, dass die Verwendung von weniger als zweieinhalb Äquivalenten Schwefel zu der Bildung von komplexen, nicht trennbaren Produktgemischen führt (siehe unten). Somit werden bei der oben vorgestellten Reaktion zwar sowohl das mono- als auch das disubstituierte Produkt erhalten, diese lassen sich jedoch durch simples dekantieren separieren und NMR Spektroskopisch untersuchen. Die [1]**Abbildung 3-174****Abbildung 3-177**

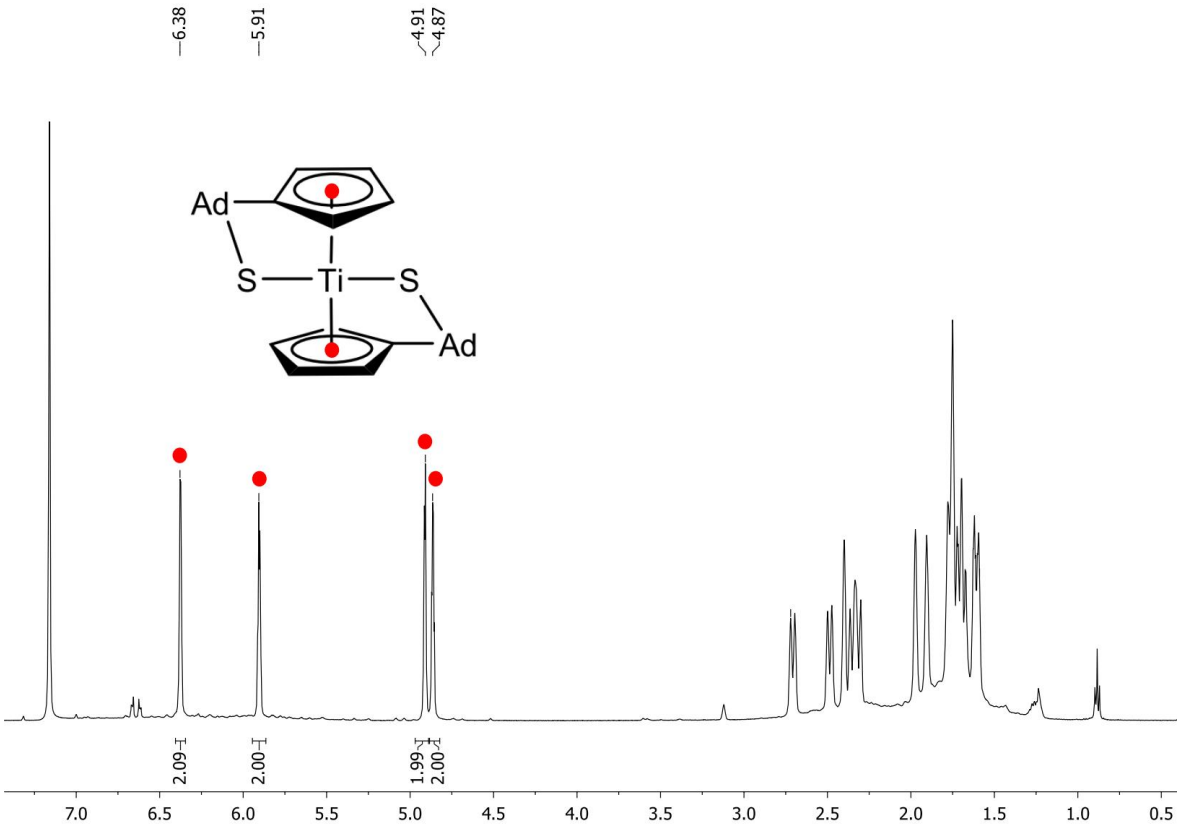


Abbildung 3-174. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti34a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Durch die Insertion der S-Atome in die Ti–C_{exo} Bindungen wird ein symmetrisches Molekül generiert, das ^{1}H-NMR Spektrum weist dementsprechend nur vier Signale für die acht Ringprotonen der beiden Cp-Liganden mit chemischen Verschiebungen von δ = 4.87, 4.91, 5.91 und 6.38 ppm auf. Neben den Signalen der Adamantylsubstituenten im Hochfeld des Spektrums sind keine weiteren strukturrelevanten Signale vorhanden. Zusätzlich weist das ^{13}C-NMR Spektrum ebenfalls einen vereinfachten Signalsatz auf, charakteristisch sind hier die Signale der C_{exo}, diese sind mit δ = 55.3 ppm gegenüber dem Edukt (**AdFv$_2$Ti**, δ = 113.3 ppm) signifikant ins Hochfeld verschoben und liegen im erwarteten Bereich für ähnliche Insertionsprodukte.[90,98,339]

Zusätzlich konnte die Festkörperstruktur von **Ti34a** mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, geeignete Einkristalle wurden aus einer heiß gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in Form gelber Blöcke mit der

orthorombischen Raumgruppe *Pna*2_1, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-175** dargestellt.

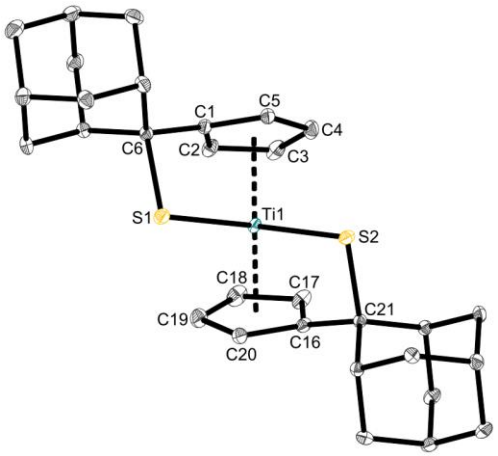
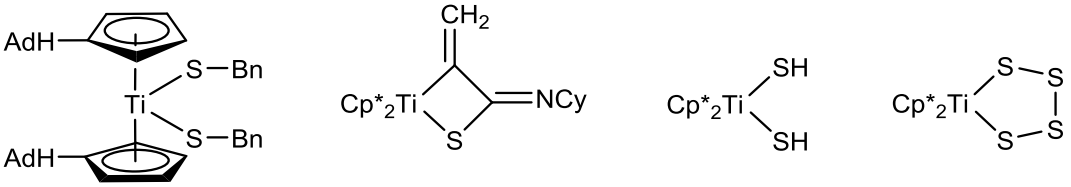


Abbildung 3-175. Molekülstruktur von **Ti34a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–S1 2.4269(4), Ti1–S2 2.4057(4), Ti1–Ct1 2.1058, Ti1–Ct2 2.0168, S1–C6 1.8587(15), S2–C21 1.8517(15), C1–C6 1.507(2), C16–C211.516(2), S1–Ti1–S2 107.713(15), Ti1–S1–C6 91.58(5), Ti1–S2–C21 92.46(5), Ct1–Ti1–Ct2 139.633 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Das Metallzentrum ist hierbei verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch die Ct1–Ti1–Ct2 und S1–Ti1–S2 Winkel von 139.633° bzw. 107.713(15)°. Die neugeknüpften Ti–S Bindungen sind mit 2.4269(4) Å und 2.4057(4) Å einer Einfachbindung zuzuordnen und liegen im Bereich bekannter Verbindungen wie z.B. $Cp^{Ad}{}_2Ti(SCH_2Ph)_2$ (2.4062(5) Å)[89], $Cp^*{}_2Ti(S(C{=}CH_2)C{=}NC_6H_{11})$ (2.466(1) Å)[256], $Cp^*{}_2Ti(SH)_2$ (2.409(2) Å, 2.418(3) Å)[346] oder $Cp^*{}_2TiS_4$ (2.413(4) Å)[347] (**Abbildung 3-176**). Erwartungsgemäß ist der Ti–S Abstand deutlich aufgeweitet im Vergleich mit analogen Ti–O Bindungen, wie z.B. in $Cp^*{}_2Ti(OTf)OH$ (2.107(2), 1.884(2) Å)[293], $Cp^*TiCl((C_5H_4CH\textit{t}Bu)CPh_2\text{-}\kappa O)$) (1.881(2) Å)[98] oder $Cp^*{}_2Ti(III)(OC_6F_5)$ (1.9283(17) Å)[179]. Die Bindungswinkel Ti1–S1–C6 und Ti1–S2–C21 von 91.58(5)° und 92.46(5)° weichen im Vergleich mit $Cp^{Ad}{}_2Ti(SCH_2Ph)_2$ (110.22(8)°) deutlich von der tetraedrischen Geometrie ab, bedingt durch die vorhandene Ringspannung in der Struktur. Einen ähnlichen kleinen Winkel von 80.9(1)° weist $Cp^*{}_2Ti(S(C{=}CH_2)C{=}NC_6H_{11})$ auf, in dieser Verbindung wird der Winkel ebenfalls durch die vorhandene Ringspannung beeinflusst. Eine Übersicht der Strukturparameter aller diskutierten Verbindungen ist in **Tabelle 3-46** aufgeführt.



91 **92** **93** **94**

Abbildung 3-176. Beispiele für bekannte Titanocen-Sulfidkomplexe **91**-**94**.

Tabelle 3-46. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel von **Ti34a** mit bekannten Verbindungen.

	Ti–S	Ti–S–X
Ti34a	2.4269(4), 2.4057(4)	91.58(5), 92.46(5)
91[89]	2.4062(5)	110.22(8)
92[256]	2.466(1)	80.9(1)
93[346]	2.409(2), 2.418(3)	106(3), 116(3)
94[347]	2.413(4)	76.34(1)

Die monosubstituierte Verbindung **Ti34b** konnte anhand von NMR spektroskopischen Untersuchungen beschrieben werden, das ^{1}H-NMR Spektrum im Vergleich mit **AdFv$_2$Ti** und **Ti34a** ist in **Abbildung 3-177** dargestellt.

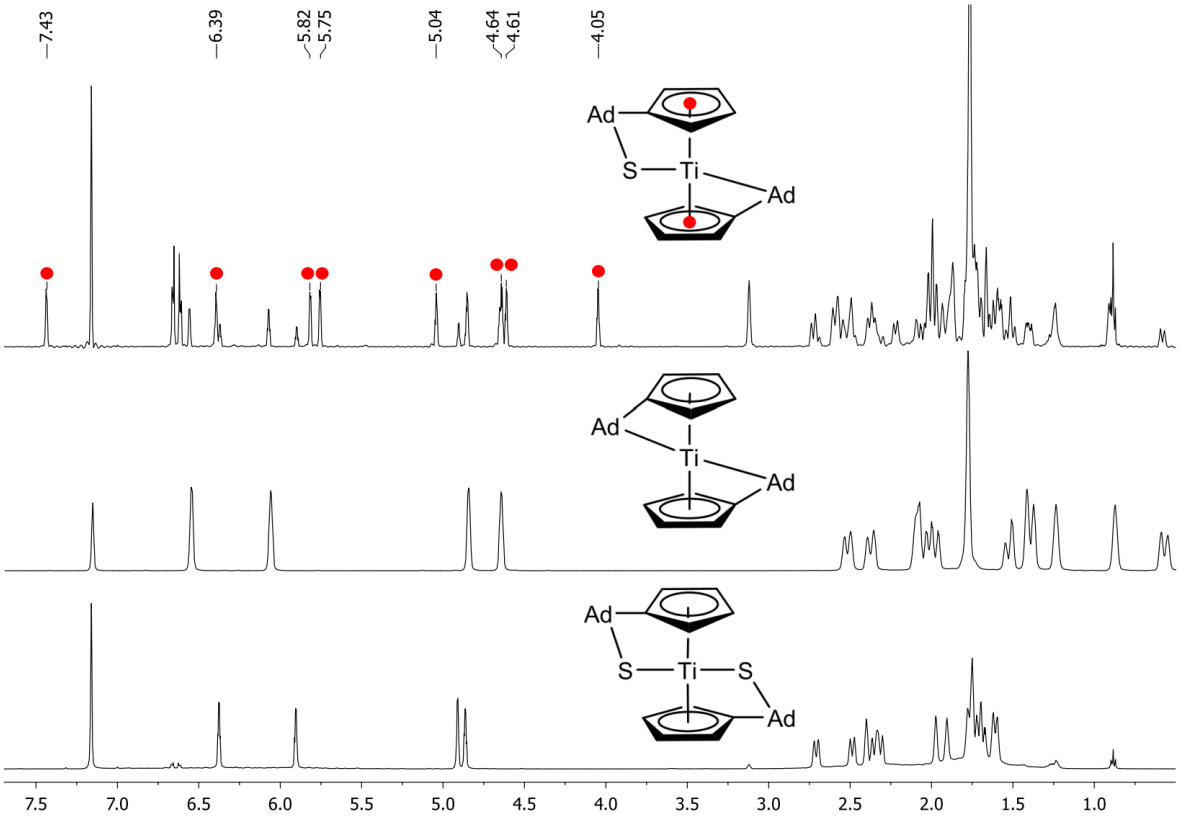


Abbildung 3-177. Oben: ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti34b** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Mitte: ^{1}H-NMR Spektrum von **AdFv$_2$Ti** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Unten: ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti34a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT).

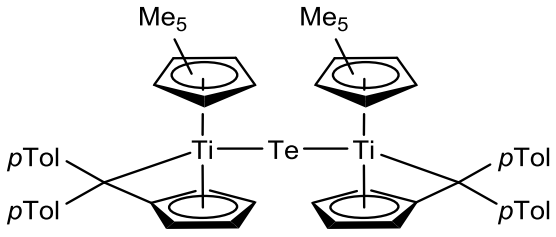
Das ^{1}H-NMR Spektrum weist acht Signale für die Ringprotonen des Cp- und Fulvenliganden auf. Neben diesen beinhaltet das Spektrum weitere Signale, welche bekannten Verbindungen zugeordnet werden können. So sind zusätzliche Signale der zweifachsubstituierten Verbindung **Ti34a** (unteres Spektrum), des Edukts **AdFv$_2$Ti** (mittleres Spektrum) sowie des freien Fulvenliganden **AdFv** (δ = 3.29, 6.52, 6.60 ppm[288]) vorhanden. Eine Erhöhung der eingesetzten Äquivalente an S_8 führt nicht wie gewünscht zu einer vollständigen Umsetzung des **AdFv$_2$Ti**, werden weniger wie zweieinhalb Äquivalente eingesetzt kommt es zudem zur Bildung eines komplexen Produktgemisches. Somit kann **Ti34b** zwar nicht analysenrein erhalten werden, jedoch lassen sich die gebildeten Nebenprodukte neben dem gewünschten Produkt einwandfrei identifizieren.

FAZIT

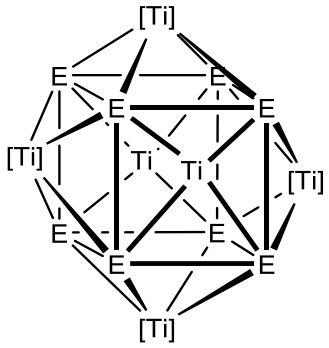
Insgesamt betrachtet erweist sich das zweifache Insertionsprodukt **Ti34a** als präparativ leicht zugänglich, das gewünschte Produkt kann durch Dekantieren der überstehenden Lösung von allen Nebenprodukten abgetrennt und isoliert werden. Die Struktur von **Ti34a** konnte zudem mittels Einkristallstrukturanalyse und NMR spektroskopischen Untersuchungen vollständig beschrieben werden. Neben **Ti34a** wird zudem die monosubstituierte Verbindung **Ti34b** erhalten und kann durch NMR spektroskopische Untersuchungen beschrieben werden. Hierbei zeigte sich allerdings, dass neben dem gewünschten Produkt auch **Ti34a**, **AdFv$_2$Ti** und freies **AdFv** in der Probe vorhanden sind, welche sich nicht effizient abtrennen lassen. Dies lässt darauf schließen, dass zusätzlich eine Zersetzungsreaktion stattfindet, in welcher der Fulvenligand aus **Ti34b** abgespalten wird. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von DIEKMANN beschrieben, sodass die Reaktion mit elementarem Schwefel als unselektiv beschrieben werden kann.

3.6.2 Reaktion mit elementarem Selen und Tellur

Da die Reaktion mit elementarem Schwefel von Neben- und Zersetzungsreaktionen begleitet wird, wurde als nächstes die Reaktivität gegenüber den schwereren Homologen Selen und Tellur untersucht. Neben den bereits von DIEKMANN beschriebenen Umsetzungen mit **Cp*^{t}BuFvTiCl** (siehe oben), konnte SCHERER durch die Reaktion der Distickstoffkomplexe **Ad-N$_2$** und ***p*Tol-N$_2$** mit elementarem Selen und Tellur die Bildung von Tellur-verbrückten Verbindungen sowie Ti–Chalkogen-Clustern beobachten (**Abbildung 3-178**).[173,339]



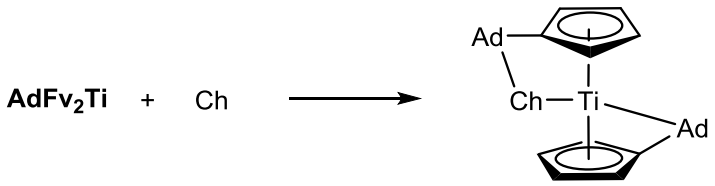
95



[Ti] = Cp*Ti, E = Se (**96**), Te (**97**)

Abbildung 3-178. Beispiele für Titan-Chalkogen Verbindungen von SCHERER.

Für die Umsetzung mit den Bis(pentafulven)titankomplexen wurden diese in Toluol gelöst und mit einem Äquivalent Chalkogen versetzt. Bei Verwendung von Selen wurde die Reaktionsmischung solange gerührt, bis alles Selen aufgebraucht ist und sich eine violette Lösung gebildet hat. Im Falle von Tellur wurde die Reaktionsmischung zudem auf bis zu 90 °C erhitzt, damit die Reaktion vollständig abläuft (**Abbildung 3-179**). In beiden Fällen konnten nach Aufarbeitung die entsprechenden monosubstituierten Verbindungen **Ti35a** und **Ti35b** in guten Ausbeuten von 64% bzw. 61% isoliert werden. Anders als bei der Reaktion mit Schwefel wurde zudem jeweils unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie nur eine Insertionsreaktion beobachtet, die Umsetzung des *p*Tol-substituierten Bis(pentafulven)titankomplexes führt hingegen zur Bildung komplexer Produktgemische.



Ch = Se (a), Te (b) Ch = Se (**Ti35a**), Te (**Ti35b**)

Abbildung 3-179. Schematische Darstellung der Reaktion von **AdFv₂Ti** mit Chalkogenen. (a) Toluol, RT. (b) Toluol, 60 °C für 2 d, 90 °C für 8 h.

Beide Verbindungen konnten anhand von NMR spektroskopischen Untersuchungen vollständig beschrieben werden, die ^{1}H- sowie ^{125}Te- und ^{77}Se-NMR Spektren sind in **Abbildung 3-180** dargestellt.

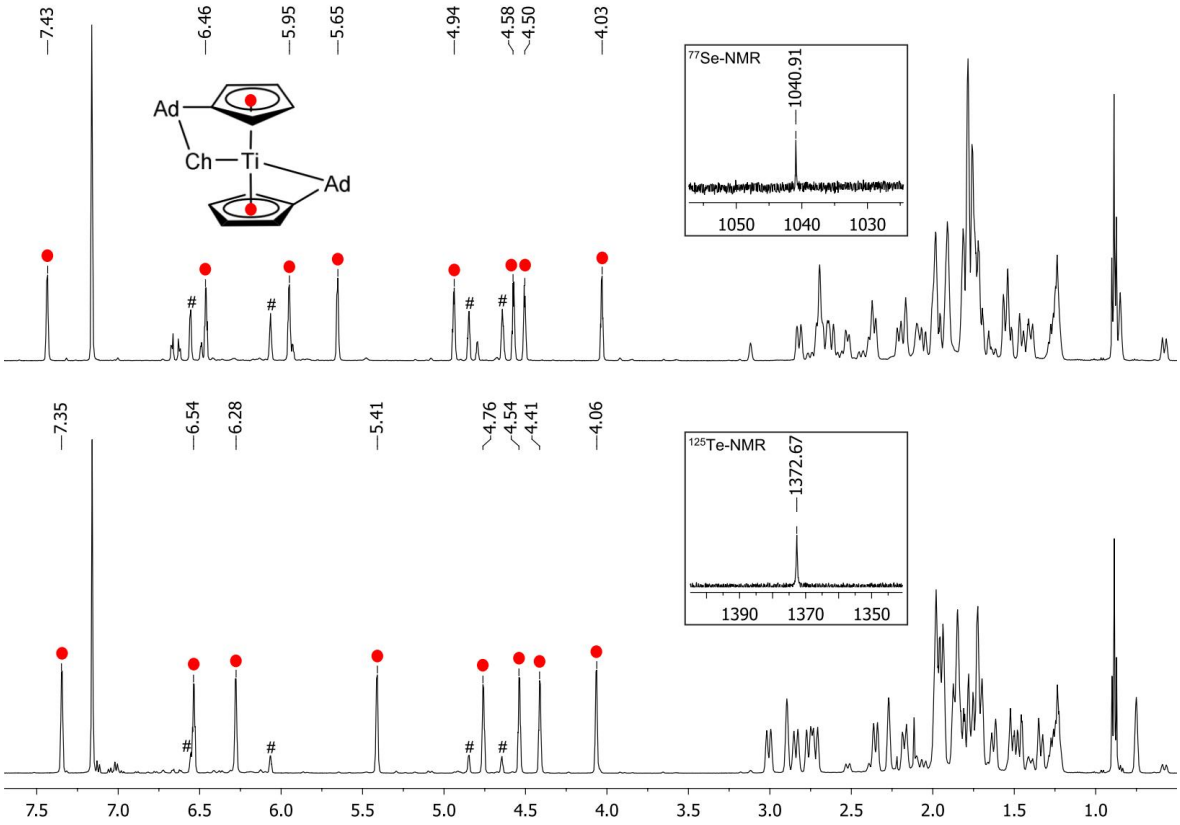
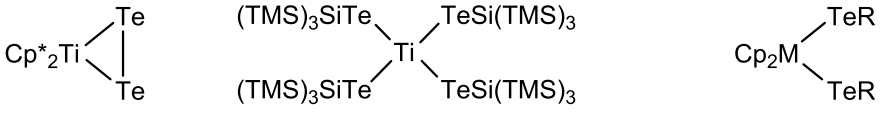


Abbildung 3-180. Oben: ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti35a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{77}Se-NMR Spektrum (95 MHz, Benzol-d_6, RT); Unten: ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti35b** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{125}Te-NMR Spektrum (158 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan; #: **AdFv$_2$Ti**.

Wie für eine unsymmetrisch substituierte Verbindung erwartet, zeigen beide ^{1}H-NMR Spektren jeweils acht Signale (rot) für die Ringprotonen des Fulven- sowie Cp-Liganden. Die übrigen Signale mit geringer Intensität (mit # gekennzeichnet) sind dem Edukt **AdFv$_2$Ti** zuzuordnen. Charakteristisch für beide Verbindungen sind die Signale des insertierten Chalkogens im ^{77}Se- bzw. ^{125}Te-NMR Spektrum. Die ^{77}Se-NMR chemische Verschiebung von δ = 1040.9 ppm in **Ti35a** liegt im Bereich der zuvor dargestellten Insertionsprodukte **Ti33a** und **Ti33b**, die ^{125}Te-NMR chemische Verschiebung von δ = 1372.7 ppm in **Ti35b** entspricht ähnlichen Verbindungen, welche eine M–Te Einfachbindung aufweisen (**Abbildung 3-181**).[328,329,348,349] Eine Übersicht der NMR chemischen Verschiebungen ist in **Tabelle 3-47** dargestellt.



98 **99**

M = Ti, R = Si(TMS)$_3$ (**100**);
R = ^{t}Bu, M = Zr (**101**), Hf (**102**)

Abbildung 3-181. Beispiele für Verbindungen mit einem oder mehreren Tellurid-Liganden.

Tabelle 3-47. Vergleich der ^{77}Se- und ^{125}Te-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti35a** und **Ti35b** mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT). [a] Gemessen in $CDCl_3$.

	δ ^{77}Se		δ ^{125}Te
Ti35a	1040.9	**Ti35b**	1372.7
Ti33a	1097.1	**98**[329]	1463
Ti33b	909.3	**99**[348]	1302.0
		100[349]	810
		101[328]	1204.7 [a]
		102[328]	976.1 [a]

Die Festkörperstruktur von **Ti35b** konnte zudem mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form gelb-oranger Stäbchen mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-182** dargestellt.

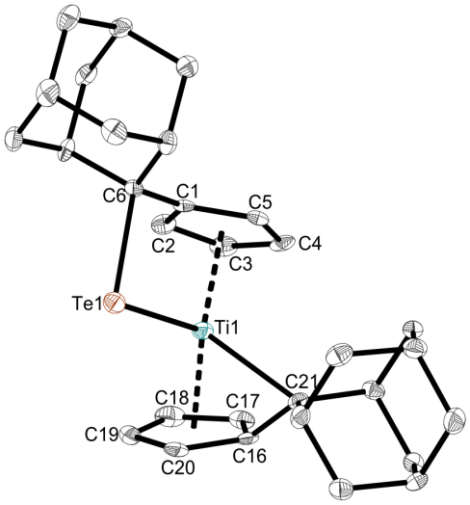
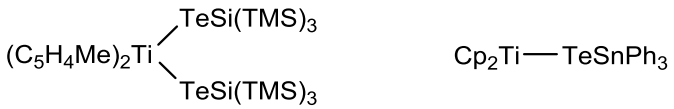


Abbildung 3-182. Molekülstruktur von **Ti35b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Te1 2.7126(8), Ti1–C21 2.371(4), Ti1–Ct1 2.0151, Ti1–Ct2 1.9667, Te1–C6 2.222(4), C1–C6 1.519(5), C16–C21 1.438(5), Te1–Ti1–C21 107.19(9), Ti1–Te1–C6 81.57(10), Ct1–Ti1–Ct2 143.134 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Das Metallzentrum weist die für verzerrt tetraedrisch umgebene Metallocene der frühen ÜM typischen Ti1–Ct sowie Ti1–C21 Bindungslängen sowie -winkel auf.[208-210] Die neugeknüpfte Ti1–Te1 Bindung entspricht mit einer Länge von 2.7126(8) Å einer Ti–Te Einfachbindung wie z.B. in $(C_5H_4Me)_2Ti(TeSiTMS_3)_2$ (2.788(1) Å)[349] (**103**), $Cp^*_2TiTe(SnPh_3)$ (2.8681(18) Å)[350] (**104**) oder $(Cp^*Ti)_6Te_8$ (2.785(1) - 2.824(3) Å)[173] (**97**) und ist erwartungsgemäß länger als die analoge Ti–Se Bindung in **Ti33c** oder Ti–S Bindung in **Ti34a**. Der Ti1–Te1–C6 Winkel ist mit 81.57(10)° ebenfalls deutlich kleiner im Vergleich mit bekannten Te(IV)-Verbindungen[351,352], bedingt durch die erzeugte Ringspannung in der Struktur, und liegt im Bereich der bisher synthetisierten Verbindungen. Eine Übersicht der

Bindungslängen und -winkel von **Ti35b** und ausgewählten Beispielen ist in **Tabelle 3-48** dargestellt.



103 **104**

Abbildung 3-183. Beispiele für Titanocen-Telluridkomplexe **103** und **104**.

Tabelle 3-48. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel von **Ti35b** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Ti33c** und **Ti34a** sowie weiteren literaturbekannten Verbindungen.

	Ti–Ch	Ti–Ch–X
Ti35b	2.7126(8)	81.57(10)
90	2.7738(5)	81.71(7)
95	2.707(2), 2.720(2)	---
97	2.785(1) - 2.824(3)	---
98	2.808(3)	---
103	2.788(1)	121.42(4)
104	2.8681(18)	110.98(6)
Ti33c	2.5367(3)	88.85(3)
Ti34a	2.4269(4), 2.4057(4)	91.58(5), 92.46(5)

FAZIT

Zusammenfassend konnte die Reaktivität der Bis(pentafulven)titankomplexe gegenüber Chalkogenen umfassend untersucht und beschrieben werden. Hervorzuheben ist hierbei die selektive Bildung von **Ti35a** und **Ti35b**, lediglich bei der Reaktion mit elementarem Schwefel werden Nebenreaktionen beobachtet. Gleichzeitig können die Verbindungen **Ti34a** und **Ti34b** jedoch durch NMR spektroskopische Untersuchungen bzw. mittels Einkristallstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert werden. Röntgenografische Untersuchungen belegen die Insertion des entsprechenden Chalkogens in die Ti–C_{exo} Bindung, hierbei wird ein gespanntes Ringsystem aufgebaut, welches sich in den verringerten Ti–Ch–C_{exo} Winkeln widerspiegelt. Diese weichen deutlich von den literaturbekannten Verbindungen ab. Im Vergleich der Ti–Ch Bindungslängen wird wie erwartet eine Abnahme in der Reihenfolge Te > Se > S > O beobachtet. Zusätzlich konnten ^{77}Se- und ^{125}Te-NMR spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden, die so erhaltenen NMR chemischen Verschiebungen können dabei sinnvoll in die in der Literatur beschriebenen Werte eingereiht werden und ergänzen somit die Verbindungsklasse der Gruppe 4 Übergangsmetall-Chalkogenidkomplexe.

3.7 Bindungsaktivierung von Selenolen

MOTIVATION

Bisherige Arbeiten im AK BECKHAUS zeigen eine hohe und selektive Reaktivität der Mono- und Bis(pentafulven)metallkomplexe gegenüber verschiedenen H-aciden Substraten unter milden Bedingungen.[79,90,91,105,120] Um dieses bekannte Reaktionsmuster mit den bisher in dieser Arbeit gesammelten Ergebnissen zusammenzuführen, wurde als nächstes die Se–H Bindungsaktivierung von Selenolen untersucht.

In der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele für Se–H Bindungsaktivierungen zu finden.[353,354] Geläufiger ist die Synthese von M–Se Bindungen durch die Insertion von elementarem Selen in eine geeignete M–C Bindung[355-357] oder durch die reduktive Spaltung von Se–Se Bindungen, z.B. in Diseleniden (**Abbildung 3-184**).[335,358]

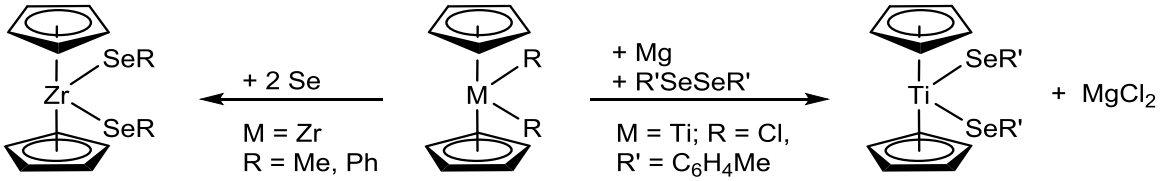
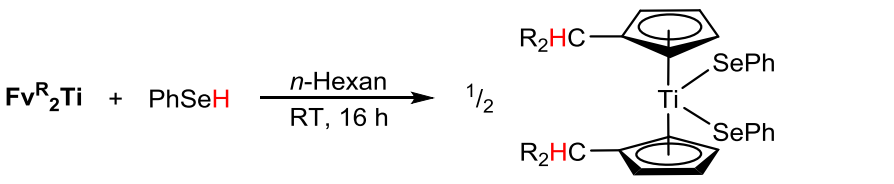


Abbildung 3-184. Synthese von M–Se Bindungen durch Insertion von elementarem Selen in eine M–C Bindung oder reduktiver Spaltung einer Se–Se Bindung.

3.7.1 Reaktion von Bis(pentafulven)titankomplexen mit Selenolen

Die Umsetzung der Bis(pentafulven)titankomplexe erfolgte zunächst in *n*-Hexan bei Raumtemperatur mit nur einem Äquivalent Phenylselenol (Stammlösung, 0.5 M in Toluol). Nach Aufarbeitung der blau-grünen Reaktionsmischungen können die Reaktionsprodukte in Form dunkelgrüner Feststoffe isoliert werden (**Abbildung 3-185**). Anschließende NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch nicht die Bildung der erwarteten monosubstituierten Verbindungen, sondern die der disubstituierten Verbindungen **Ti36a** und **Ti36b**. Beispielhaft ist das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti36a** in **Abbildung 3-186** dargestellt.



CHR_2 = AdH (**Ti36a**); R = *p*Tol (**Ti36b**)

Abbildung 3-185. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti36a** und **Ti36b**.

Die bevorzugte Bildung von **Ti36a** und **Ti36b** deutet auf eine extrem hohe Reaktivität der monosubstituierten Komplexe hin, sodass diese lediglich als Zwischenprodukt auftreten. Solch ein Reaktionsverhalten ist auch bei ähnlichen Reaktionen bekannt, in denen z.B. Thiole[89], Alkohole[88] oder Amine[79,163] als Substrate eingesetzt werden.

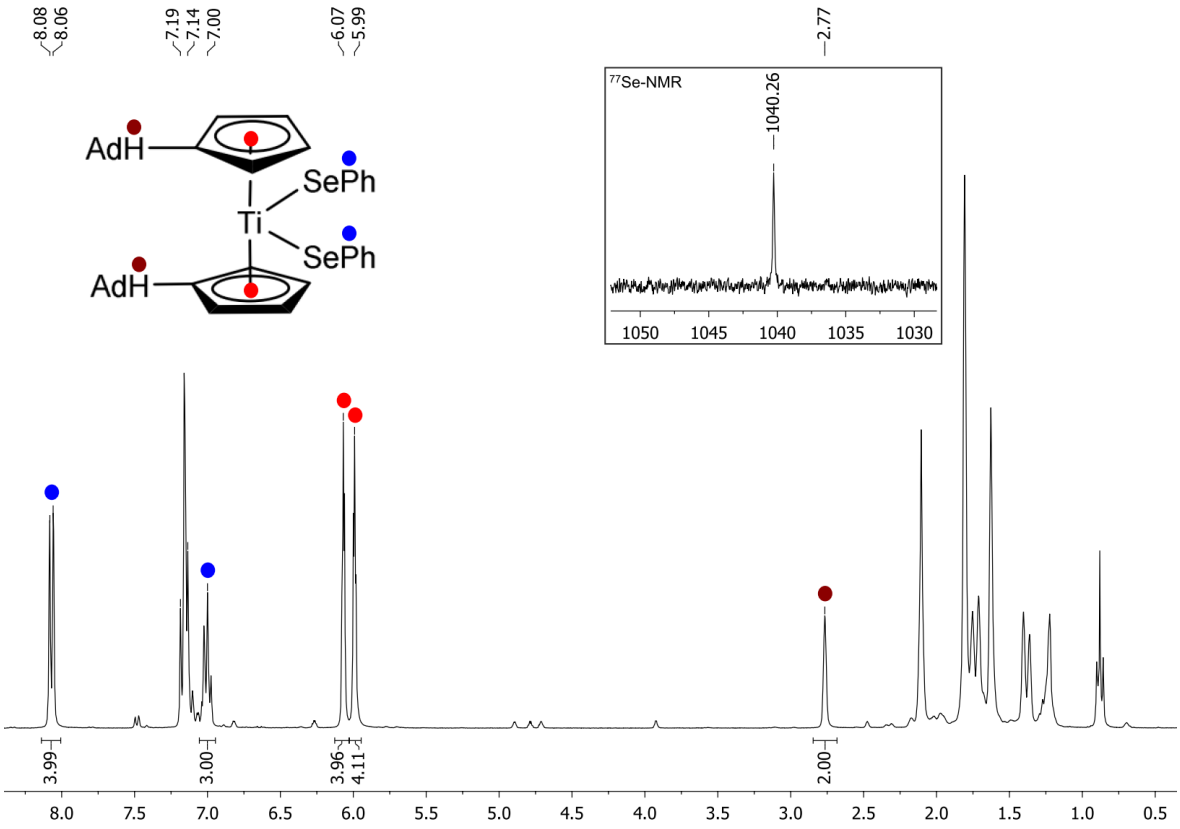


Abbildung 3-186. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti36a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, RT); 0.89, 1.24 ppm: *n*-Hexan.

Durch die vorhandene hohe Symmetrie des Moleküls liegt dementsprechend ein vereinfachter Signalsatz vor, neben einem Signal für die zwei CH_{exo} mit einer chemischen Verschiebung von δ = 2.77 ppm sind zwei weitere Signale für die acht Ringprotonen der Cp-Liganden zu erkennen (δ = 5.99, 6.07 ppm). Zusätzlich sind im Tieffeld die Signale der Phenylsubstituenten zu identifizieren (blau gekennzeichnet), wobei eines der Signale mit dem des Restsignal des deuterierten Lösungsmittels (Benzol-d_6, δ = 7.16 ppm) überlagert. Charakteristisch ist hierbei das Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 8.07 ppm, dieses ist im Vergleich zu den beiden übrigen signifikant ins Tieffeld verschoben und entspricht den ortho-ständigen Protonen in direkter Nachbarschaft des Se-Atoms. Das ^{77}Se-NMR Spektrum zeigt ein einziges Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 1040.3 ppm (**Ti36b**, δ = 1061.3 ppm), welches in guter Übereinstimmung mit den bisher vorgestellten Se-haltigen Verbindungen ist. Eine Übersicht der ^{77}Se-NMR chemischen Verschiebungen ist in **Tabelle 3-49** dargestellt.

Tabelle 3-49. Vergleich der ^{77}Se-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti36a** und **Ti36b** mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT). [a] Gemessen in $CDCl_3$.

	δ ^{77}Se
Ti36a	1040.3
Ti36b	1061.3
Ti35a	1040.9
Ti33a	1097.1, 687.7
Ti33b	909.3
78	914.2[a]
79	1272.4[a]
80	847.1
81	1021.7[a]

Zusätzlich konnten die Festkörperstrukturen von **Ti36a** und **Ti36b** mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Hierfür geeignete Einkristalle konnten in beiden Fällen durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung in *n*-Hexan auf Raumtemperatur erhalten werden. **Ti36a** kristallisiert in Form dunkelgrüner Blöcke mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, **Ti36b** in Form grüner Platten mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen sind in **Abbildung 3-187** und **Abbildung 3-188** dargestellt.

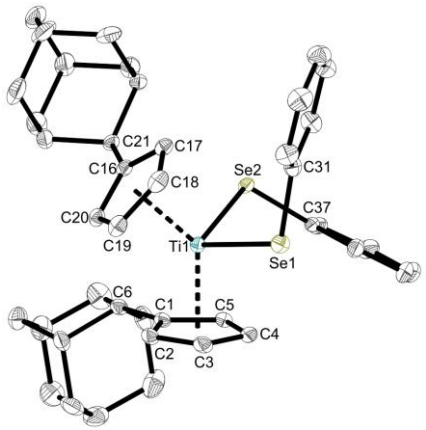


Abbildung 3-187. Molekülstruktur von **Ti36a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Se1 2.5353(3), Ti1–Se2 2.5422(3), Ti1–Ct1 2.0629, Ti1–Ct2 2.0874, Se1–C31 1.9215(17), Se1–C37 1.9153(15), C1–C6 1.514(2), C16–C21 1.515(2), Se1–Ti1–Se2 98.479(11), Ti1–Se1–C31 110.24(5), Ti1–Se2–C37 112.02(5), Ct1–Ti1–Ct2 132.999 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

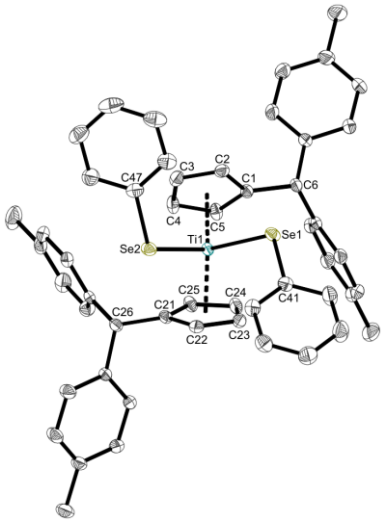


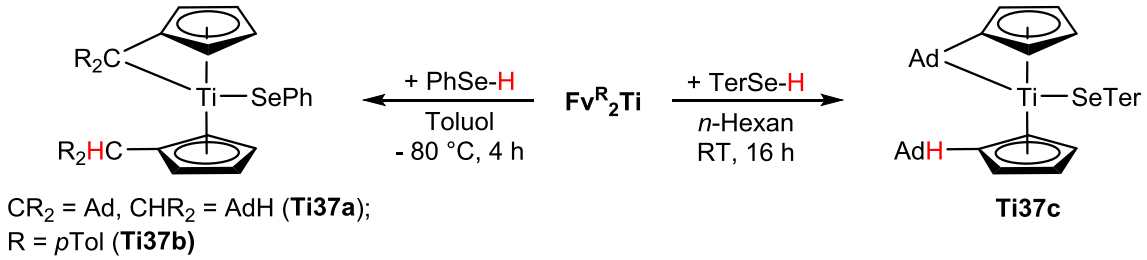
Abbildung 3-188. Molekülstruktur von **Ti36b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Se1 2.5452(4), Ti1–Se2 2.5391(4), Ti1–Ct1 2.0669, Ti1–Ct2 2.0753, Se1–C41 1.9195(18), Se1–C47 1.9178(18), C1–C6 1.515(2), C21–C26 1.517(2), Se1–Ti1–Se2 95.724(12), Ti1–Se1–C41 112.44(5), Ti1–Se2–C47 112.74(6), Ct1–Ti1–Ct2 130.635 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C21 - C25).

Beide Metallzentren sind verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch die Ct1–Ti1–Ct2 (**Ti36a** 132.999°, **Ti36b** 130.635°) und Se1–Ti1–Se2 Winkel (**Ti36a** 98.479(11)°, **Ti36b** 95.724(12)°). Die durch die Additionsreaktion neugeknüpften Ti–Se Bindungen liegen mit ca. 2.5 Å im Bereich einer Einfachbindung[328,335,336] und entsprechen den in **Kapitel 3.5.4** beobachteten Bindungslängen. Abweichend davon werden größere Ti–Se–C Winkel (**Ti36a** 110.24(5)°, 112.02(5)°, **Ti36b** 112.44(5)°, 112.74(6)°) durch die fehlende Ringspannung im Vergleich zu den Insertionsprodukten **Ti33c** und den schwereren Homologen **Ti34a** und **Ti35b** beobachtet. Diese Winkel sind in guter Übereinstimmung mit ähnlichen literaturbekannten Se(IV)-Verbindungen wie z.B. $Cp_2Ti(SeMe)_2$ (107.41(18)°)[328] oder $Cp_2TiCl(SeC_6H_4Cl)$ (107.93(17)°)[335]. Eine Übersicht der Strukturparameter ist in **Tabelle 3-50** dargestellt.

Tabelle 3-50. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti36a** und **Ti36b** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Ti34a**, **Ti33c** und **Ti35b** sowie weiteren literaturbekannten Verbindungen.

	Ti–Se	Ti–Se–X
Ti36a	2.5353(3), 2.5422(3)	110.24(5), 112.02(5)
Ti36b	2.5452(4), 2.5391(4)	112.44(5), 112.74(6)
Ti34a	2.4269(4), 2.4057(4)	91.58(5), 92.46(5)
Ti33c	2.5367(3)	88.85(3)
Ti35b	2.7126(8)	81.57(10)
78	2.5327(11)	107.41(18)
86	2.535(3)	107.93(17)
87	2.515(5)	107.6(3)

Nachdem die Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe mit nur einem Äquivalent Phenylselenol entgegen der Stöchiometrie zur Bildung der disubstituierten Verbindungen **Ti36a** und **Ti36b** führt, wurde als nächstes die selektive Synthese der monosubstituierten Verbindungen untersucht (**Abbildung 3-189**). Als zielführend erwies es sich hierbei, die Reaktion bei -80 °C in Toluol durchzuführen und zudem die Reaktionszeit auf 4 h zu verkürzen. Nach Aufarbeitung können die monosubstituierten Produkte **Ti37** isoliert werden, NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch zudem das Vorliegen der entsprechenden disubstituierten Verbindungen. Um die Bildung dieser zu unterdrücken, wurde zusätzlich die Reaktion mit dem sterisch extrem anspruchsvollen 2,6-Bis(2,4,6-trimethyl)benzoselenol (TerSeH) untersucht, um so aufgrund der Größe des Substrates die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent zu verhindern. Hierbei konnte selektiv die Verbindung **Ti37c** in 83% Ausbeute isoliert werden, auch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten des Selenols liefert ausschließlich das monosubstituierte Produkt.



CR_2 = Ad, CHR_2 = AdH (**Ti37a**);
R = *p*Tol (**Ti37b)**

Ti37c

Abbildung 3-189. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti37**.

Das ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti37a** ist in **Abbildung 3-190** dargestellt. Neben den bekannten Signalen für die disubstituierte Verbindung **Ti36a** (siehe **Abbildung 3-186**) sind acht Signale für die Ringprotonen des Cp- und Fulvenliganden (rot) sowie ein Signal für das CH_{exo} mit einer chemischen Verschiebung von δ = 2.49 ppm zu detektieren. Analog zu **Ti36a** weist das Signal der ortho-ständigen Ringprotonen des Phenylsubstituenten erneut die charakteristische Tieffeldverschiebung mit δ = 7.47 ppm im Vergleich zu den beiden übrigen Signalen auf.

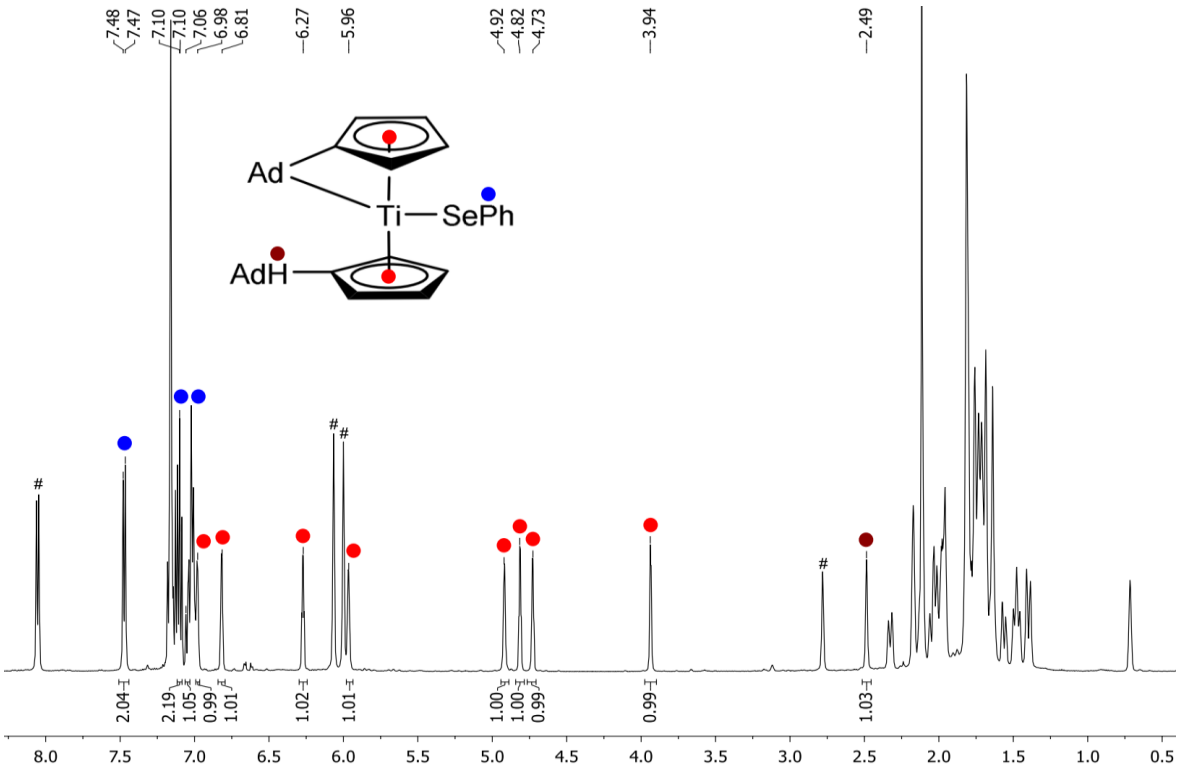


Abbildung 3-190. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti37a** (500 MHz, Benzol-d_6, RT); #: **Ti36a**.

Für die drei vorgestellten Verbindungen kann lediglich im Fall von **Ti37b** ein Signal im ^{77}Se-NMR Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von δ = 1248.4 ppm detektiert werden, in den beiden anderen Fällen wird aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des ^{77}Se-Isotops (7.6%) kein Signal detektiert. Die beobachtete chemische Verschiebung liegt im Bereich der bisher vorgestellten Verbindungen, ist jedoch im Vergleich mit diesen

ins Tieffeld verschoben, was auf die veringerte Elektronendichte am Metallzentrum zurückzuführen ist. Eine Übersicht der ^{77}Se-NMR chemische Verschiebungen ist in **Tabelle 3-51** aufgeführt.

Tabelle 3-51. Vergleich der ^{77}Se-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti37b** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Ti36a** und **Ti36b**. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT).

	δ ^{77}Se
Ti37b	1248.4
Ti36a	1040.3
Ti36b	1061.3

Zusätzlich konnte die Festkörperstruktur von **Ti37c** mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form grüner Blöcke mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-191** dargestellt.

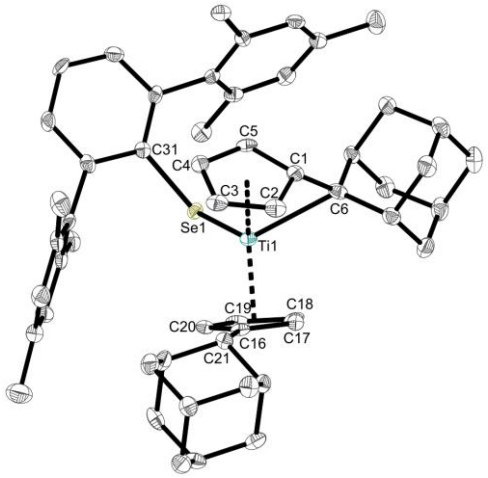


Abbildung 3-191. Molekülstruktur von **Ti37c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Se1 2.5210(10), Ti1–C6 2.432(5), Se1–C31 1.936(5), Ti1–Ct1 1.9679, Ti1–Ct2 2.0491, C1–C6 1.431(7), C16–C21 1.513(6), Se1–Ti1–C6 109.90(12), Ti1–Se1–C31117.51(14), Ct1–Ti1–Ct2 139.583 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C16 - C20).

Die Struktur verdeutlicht den sterischen Anspruch des TerSe-Substituenten, welcher die Koordination eines zweiten Äquivalents verhindert. Die neugeknüpfte Ti1–Se1 Bindung ist mit 2.5210(10) Å etwas verkürzt im Vergleich mit den disubstituierten Verbindungen **Ti36a** und **Ti36b**, bedingt durch den stärkeren elektrophilen Charakter des Metallzentrums. Der Ti1–Se1–C31 Winkel von 109.90(12)° ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor bestimmten Strukturparametern. Eine Übersicht aller Strukturparameter ist in **Tabelle 3-52** dargestellt.

Tabelle 3-52. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti37c** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Ti36a**, **Ti36b** und **Ti33c**.

	Ti–Se	Ti–Se–C
Ti37c	2.5210(10)	109.90(12)
Ti36a	2.5353(3), 2.5422(3)	110.24(5), 112.02(5)
Ti36b	2.5452(4), 2.5391(4)	112.44(5), 112.74(6)
Ti33c	2.5367(3)	88.85(3)

FAZIT

Insgesamt betrachtet konnte das bekannte Reaktionsmuster H-acider Substrate erfolgreich auf Selenole übertragen werden, die beobachtete Se–H Bindungsaktivierung stellt dabei eines der wenigen bekannten Beispiele in der Übergangsmetallchemie dar. Die Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe mit Phenylselenol resultiert dabei primär in der Bildung der disubstituierten Verbindungen **Ti36a** und **Ti36b**, unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, was auf eine hohe Reaktivität der monosubstituierten Zwischenprodukte hindeutet. Durch Verringerung der Reaktionszeit und -temperatur können die monosubstituierten Produkte **Ti37a** und **Ti37b** jedoch in geringen Ausbeuten erhalten und NMR Spektroskopisch untersucht und beschrieben werden. Die Addition eines zweiten Substrats an das Metallzentrum kann durch die Verwendung des sterisch extrem anspruchsvollen TerSeH unterdrückt werden, sodass die Verbindung **Ti37c** analysenrein in hoher Ausbeute isoliert und charakterisiert werden kann.

3.7.2 Reaktion von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit Selenolen

Neben den Bis(pentafulven)titankomplexen wurde weiterhin die Reaktivität der Mono(pentafulven)metallkomplexe **Cp*Fv^{R}MCl** gegenüber Selenolen untersucht. Hierfür wurden diese in *n*-Hexan bei Raumtemperatur mit PhSeH oder TerSeH zur Reaktion gebracht, nach Aufarbeitung konnten die Ti-Komplexe **Ti38** allesamt als violette Feststoffe in Ausbeuten von 53 - 85% isoliert werden, die Zr-Verbindung **Zr4** wurde als gelber Feststoff in 52% Ausbeute erhalten (**Abbildung 3-192**).

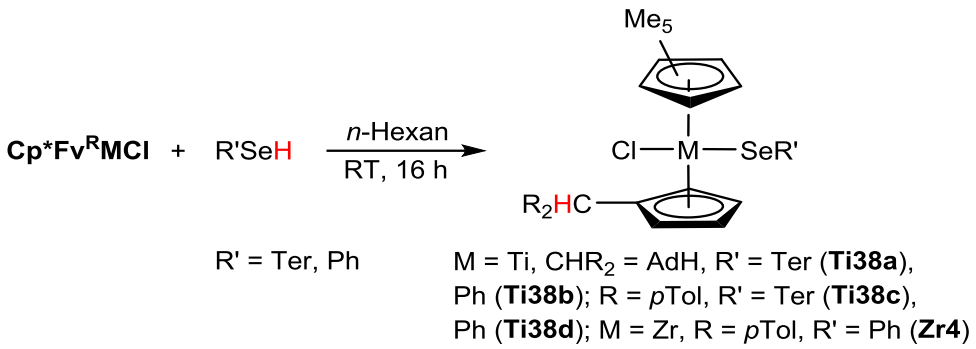


Abbildung 3-192. Schematische Darstellung der Synthese von **Ti38** und **Zr4**.

Alle Verbindungen konnten anhand von NMR spektroskopischen Untersuchungen vollständig beschrieben werden. Beispielhaft für diese Verbindungsklasse ist das ^{1}H- sowie ^{77}Se-NMR Spektrum von **Ti38b** in **Abbildung 3-193** dargestellt.

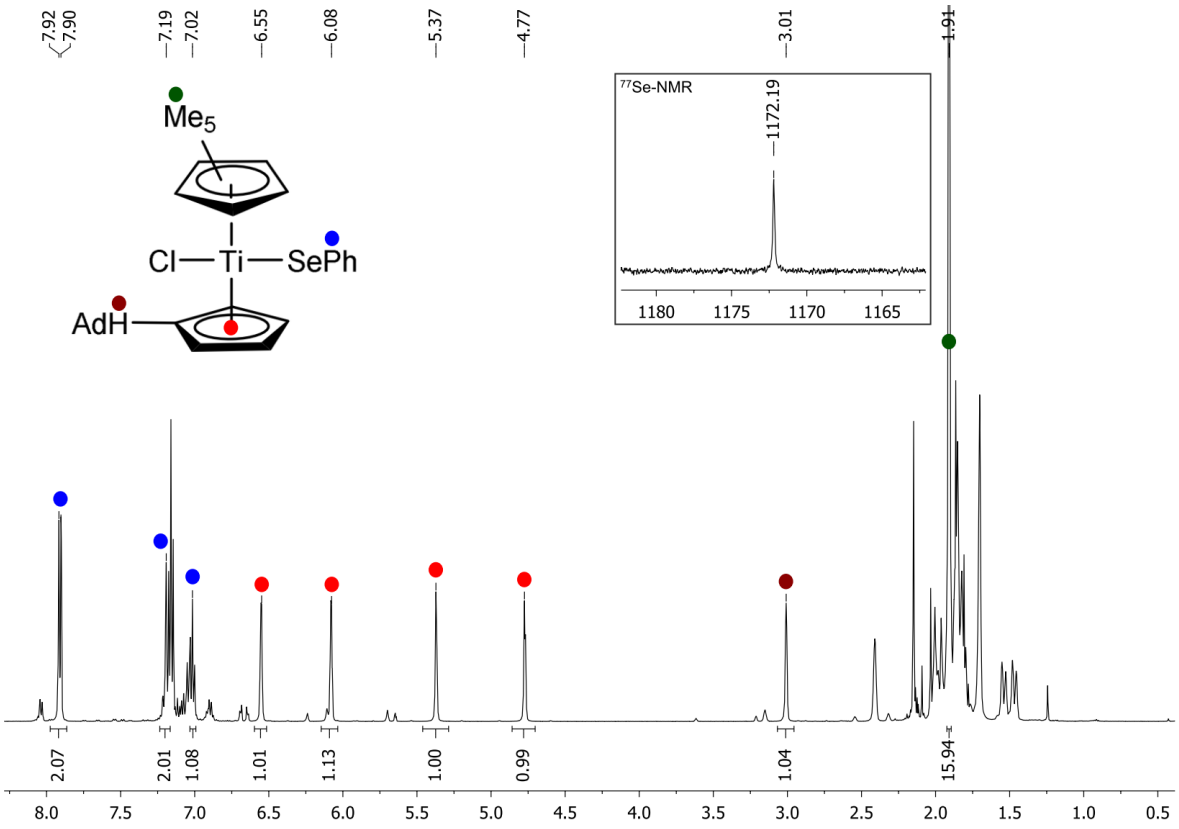


Abbildung 3-193. ^{1}H-NMR Spektrum von **Ti38b** (500 MHz, Benzol-d_6, RT), Ausschnitt aus dem ^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, RT).

Im Hochfeld des ^{1}H-NMR Spektrums sind das Signal für die fünf magnetisch äquivalenten Methylgruppen des Cp*-Liganden mit einer chemischen Verschiebung von δ = 1.91 ppm sowie das Signal des CH_{exo} mit δ = 3.01 ppm zu erkennen. Neben den vier Signalen für die Ringprotonen des adamantylsubstituierten Cp-Liganden (rot) können die Signale des Phenylsubstituenten (blau) im Tieffeld des Spektrums detektiert werden. Auch hier ist das

Signal der ortho-ständigen Protonen signifikant zu tieferem Feld verschoben, analog den zuvor beschriebenen Verbindungen.

Im ^{77}Se-NMR Spektrum ist ein einzelnes Signal mit einer chemischen Verschiebung von δ = 1172.2 ppm zu beobachten, dieses ist in guter Übereinstimmung mit den bisher ermittelten NMR chemischer Verschiebungen. Lediglich für **Zr4** wird ein Signal mit geringerer chemischer Verschiebung (δ = 716.9 ppm) beobachtet, dies ist auf die erhöhte Elektronendichte am Zirconiumzentrum im Vergleich zu den titanhaltigen Verbindungen zurückzuführen und ist in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Zirconiumkomplexen **105**-**107** (**Abbildung 3-194**). Eine Übersicht der ^{77}Se-NMR chemische Verschiebungen aller Verbindungen ist in **Tabelle 3-53** aufgeführt.

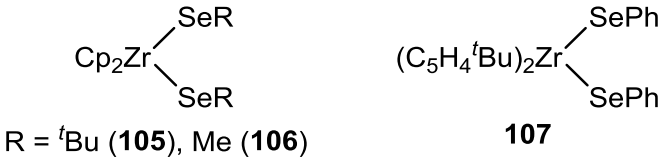


Abbildung 3-194. Beispiele für bekannte Zirconocen-Selenidkomplexe **105**-**107**.

Tabelle 3-53. Vergleich der ^{77}Se-NMR chemischen Verschiebungen von **Ti38** und **Zr4** mit literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte in ppm (C_6D_6, RT). [a] Gemessen in CD_2Cl_2. [b] Gemessen in $CDCl_3$.

Ti	δ ^{77}Se	**Zr**	δ ^{77}Se
Ti38a	1350.9	**Zr4**	716.9
Ti38b	1172.2	**105**[328]	841.5[a]
Ti38c	1360.0	**106**[328]	449.5[b]
Ti38d	1207.2	**107**[359]	693.8

Zusätzlich konnten die Festkörperstrukturen von **Ti38b** und **Ti38a** mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, geeignete Einkristalle konnten in beiden Fällen aus Lösungen in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden. **Ti38b** kristallisiert in Form violetter Platten mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, **Ti38a** in Form violetter Blöcke mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die Molekülstrukturen sind in **Abbildung 3-195** und **Abbildung 3-196** dargestellt.

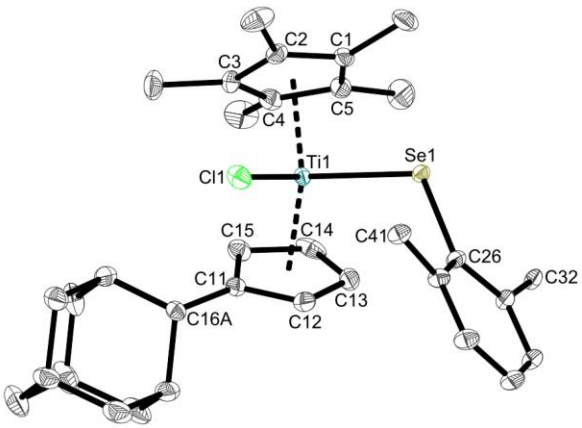


Abbildung 3-195. Molekülstruktur von **Ti38a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und die 2,4,6-Trimethylphenylsubstituenten an C32 und C41 nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Se1 2.5361(3), Ti1–Cl1 2.3395(4), Ti1–Ct1 2.1050, Ti1–Ct2 2.0765, Se1–C26 1.9365(13), C11–C16A 1.508(11), Se1–Ti1–Cl1 96.363(13), Ti1–Se1–C26 117.09(4), Ct1–Ti1–Ct2 131.894 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

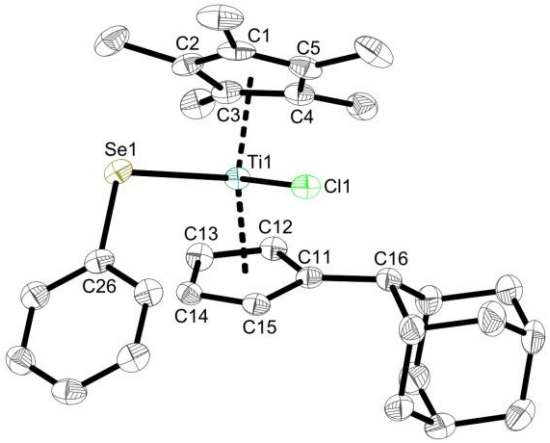


Abbildung 3-196. Molekülstruktur von **Ti38b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti1–Se1 2.5382(5), Ti1–Cl1 2.4001(7), Ti1–Ct1 2.1011, Ti1–Ct2 2.0759, Se1–C26 1.920(3), C11–C16 1.510(4), Se1–Ti1–Cl1 94.85(2), Ti1–Se1–C26 109.02(8), Ct1–Ti1–Ct2 132.443 (Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C11 - C15).

In beiden Strukturen weist das Metallzentrum die klassische verzerrt tetraedrische Struktur elektronenarmer Metallocenderivate auf, beschrieben durch die Ct–Ti–Ct (**Ti38b** 132.443°, **Ti38a** 131.894°) und Cl–Ti–Se Winkel (**Ti38b** 94.85(2)°, **Ti38a** 96.363(13)°). Die neugeknüpften Ti1–Se1 Bindungen sind mit 2.5382(5) Å in **Ti38b** und 2.5361(3) Å in **Ti38a** nahezu identisch und entsprechen einer klassischen Einfachbindung[328,335,336,338], ebenso die Ti1–Cl1 Abstände von 2.4001(7) Å bzw. 2.3395(4) Å.[97,176,231,232,360] Während der Ti1–Se1–C26 Winkel von 109.02(8) in **Ti38b** den bisher strukturell untersuchten Verbindungen entspricht, weist dieser in **Ti38a** mit 117.09(4)° den bisher größten Wert auf, dies ist vermutlich auf den extremen sterischen Anspruch des Selenols zurückzuführen.

Tabelle 3-54. Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel von **Ti38a** und **Ti38b** mit den zuvor dargestellten Verbindungen **Ti37c**, **Ti36a** und **Ti36b**.

	Ti–Se	Ti–Se–C
Ti38a	2.5361(3)	117.09(4)
Ti38b	2.5382(5)	109.02(8)
Ti37c	2.5210(10)	109.90(12)
Ti36a	2.5353(3), 2.5422(3)	110.24(5), 112.02(5)
Ti36b	2.5452(4), 2.5391(4)	112.44(5), 112.74(6)

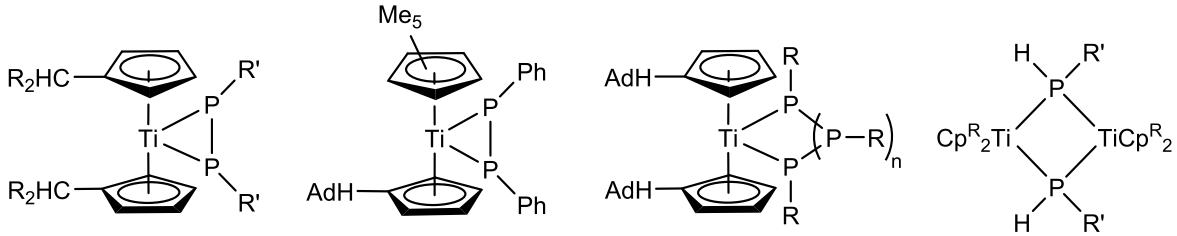
FAZIT

Zusammenfassend konnte, analog den Bis(pentafulven)titankomplexen, das Reaktionsverhalten der Mono(pentafulven)metallkomplexe erfolgreich um die Substratklasse der Selenole erweitert werden. Die entsprechenden Umsetzungen liefern hierbei selektiv die Verbindungen **Ti38** und **Zr4** in guten bis sehr guten Ausbeuten, diese können zudem vollständig durch röntgenografische und NMR spektroskopische Untersuchungen beschrieben und charakterisiert werden.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Reaktionsmuster von (Pentafulven)metallkomplexen der Gruppe 4 im Hinblick auf gezielte Bindungsaktivierungen von P-basierten Substraten sinnvoll und ausführlich untersucht werden.

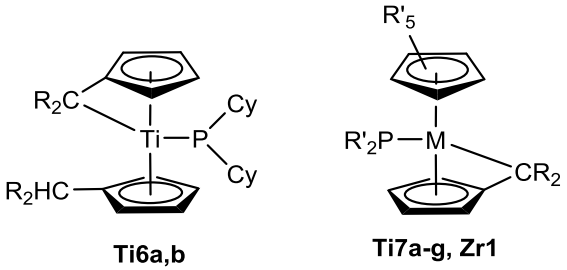
Die Umsetzung der (Pentafulven)metallkomplexe mit primären Phosphanen bzw. deren Lithiumsalzen resultiert in der Bildung der (in der Literatur nahezu unbekannten) Titanocen-Diphosphenkomplexe **Ti1** und **Ti2**. Diese konnten umfassend durch NMR spektroskopische und röntgenografische Untersuchungen charakterisiert und beschrieben werden und zeichnen sich durch einen ungewöhnlichen Diphosphen-Liganden aus. Dieser wird durch eine P–H Bindungsaktivierung sowie anschließender dehydrierender P–P Bindungsknüpfung in der Koordinationssphäre des Metallzentrums generiert. Neben der Bildung der Diphosphen-Liganden können in manchen Fällen auch mehrfache P–P Bindungsknüpfungen beobachtet und in Form der Titanacyclophosphane **Ti3** und **Ti4** isoliert werden. Werden Bis(pentafulven)titankomplexe mit primären Phosphanen mittels Gasphasendiffusion zur Reaktion gebracht, so wird der zweifach phosphid-verbrückten, paramagnetischen Titan(III)-Komplexe **Ti5** gebildet. Die zuvor beobachteten P–P Bindungsknüpfungen bleiben in diesem Fall aus.



Ti1a-d **Ti2** **Ti3**, n = 4; **Ti4**, n = 3 **Ti5a-c**

Abbildung 4-1. Durch Umsetzung mit primären Phosphanen erhaltene Komplexe **Ti1**-**Ti5**.

Neben primären Phosphanen wurde weiterhin die Reaktivität sekundärer Phosphane untersucht. Diese zeichnen sich durch eine gezielte P–H Aktivierung unter selektiver Bildung der monosubstituierten Titan-Phosphidokomplexe **Ti6** aus. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Synthese der Titan- und Zirconium-Phosphidokomplexe **Ti7a** bzw. **Zr1** untersucht. Diese sind mittels Salzmetathesereaktion selektiv und in guten Ausbeuten zugänglich.

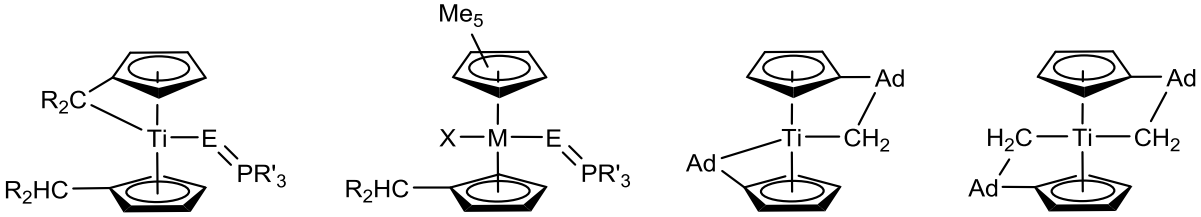


Ti6a,b **Ti7a-g, Zr1**

Abbildung 4-2. Durch Umsetzung mit sekundären Phosphanen erhaltene Verbindungen **Ti6**, **Ti7** und **Zr1**.

Da neben dem Phosphido- weiterhin ein intakter Pentafulvenligand vorhanden ist, wurde zusätzlich die Reaktivität von **Ti7** gegenüber Nitrilen und Carbonylverbindungen untersucht. Hierbei äußert sich die niedrige Ti–P Bindungsstärke in einer hohen Tendenz zur Abspaltung des Phosphid-Liganden unter Reduktion des Metallzentrums. Die entsprechenden Reaktionsprodukte **Ti8** und **Ti11** können mittels NMR spektroskopischen und röntgenografischen Untersuchungen vollständig charakterisiert werden.

Weiterhin wurde die Reaktivität der (Pentafulven)metallkomplexe gegenüber verschieden subsituierten Yliden untersucht. Die Umsetzung mit C- sowie N-substituierten Yliden resultiert dabei in allen Fällen in der Bildung der jeweiligen monosubstituierten Verbindungen **Ti13**, **Ti14**, **Ti23**, **Ti24, Zr2** und **Hf1**. Werden Schwefelylide zur Reaktion gebracht, so können die Verbindungen **Ti25** isoliert werden. Diese zeichnen sich durch die Insertion einer aus dem S-Ylid erzeugten Methylen-Einheit in die bestehende Ti–C_{exo} Bindung aus.



E = CH: **Ti13a-k**;
E = N: **Ti23**

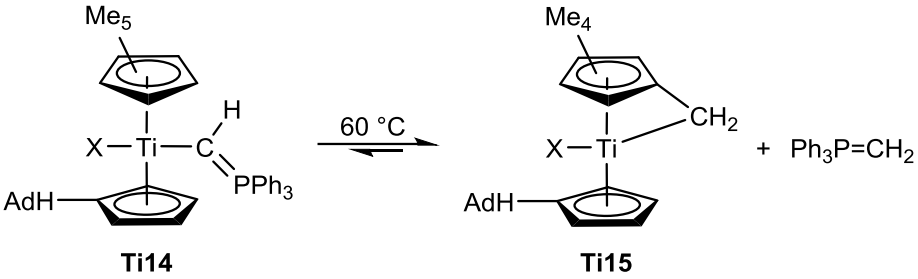
E = CH, X = Cl: **Ti14a-c**, **Zr2a-e**, **Hf1a,b**
E = CH, X = Me: **Ti14d,e**
E = N, X = Cl: **Ti24**, **Zr3**

Ti25a **Ti25b**

Abbildung 4-3. Durch Umsetzung mit C- und N-substituierten Phosphoryliden bzw. Schwefelyliden erhaltene Verbindungen **Ti13**, **Ti14**, **Zr2**, **Zr3**, **Hf1** sowie **Ti23**-**Ti25**.

Weiterführende Untersuchungen zeigten jedoch, dass im Falle der Titan-Komplexe **Ti14** bereits nach kurzer Zeit eine Folgereaktion eintritt. Durch C–H Aktivierung einer Methylgruppe des Cp*-Liganden kommt es, unter Freisetzung des verwendeten Ylids, zur Bildung des „Tuck-In Komplexes“ **Ti15**. Temperaturabhängige NMR spektroskopische

Experimente belegen ein temperaturabhängiges Gleichgewicht, welches bei 60 °C vollständig auf der Seite von **Ti15** liegt. Durch Verwendung von katalytischen Mengen des Ylids kann **Ti15** zudem in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

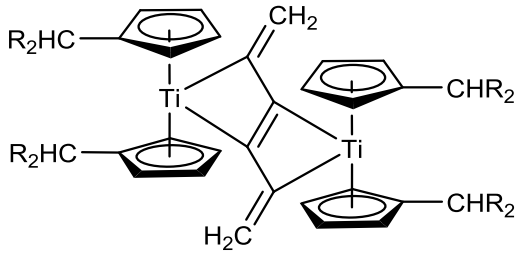


Ti14 **Ti15**

Abbildung 4-4. Temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen **Ti14** und **Ti15** (X = Cl, Me).

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Reaktivität der neu gebildeten Ti–C Bindung im Hinblick auf bekannte Reaktionsmuster von Pentafulvenliganden untersucht. Erwartungsgemäß resultiert die Umsetzung mit Carbonylverbindungen und Nitrilen in einer Insertion in die bestehende Ti–C Bindung und die entsprechenden Insertionsprodukte **Ti16** bzw. **Ti17** können in guten Ausbeuten isoliert und umfassend charakterisiert werden.

Neben methylen-substituierten Yliden wurde auch das allyl-substituierte Substrat Allylidentriphenylphosphoran $Ph_3P=C(H)-C(H)=CH_2$ im Hinblick auf dessen Reaktivität untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Umsetzung mit den Bis(pentafulven)titankomplexen in der Bildung der ungewöhnlichen Titanocen-Hexapentaen-Komplexe **Ti22a** und **Ti22b** resultiert. Neben einer zweifachen C–H Aktivierung kommt es zu einer C–P Bindungsspaltung sowie zur Knüpfung einer neuen C–C Bindung. Die vorliegende Molekülstruktur konnte durch röntgenografische Untersuchungen aufgeklärt und beschrieben werden.



Ti22a,b

Abbildung 4-5. Durch Umsetzung mit Allylidentriphenylphosphoran erhaltene Verbindungen **Ti22**.

Ein weiteres Augenmerk dieser Arbeit lag auf der Reaktivität der Bis(pentafulven)titankomplexe gegenüber verschieden substituierten sekundären Phosphinoxiden. Durch die Reaktion mit sekundären Phosphinoxiden sowie- sulfiden

konnten die mono- bzw. disubstituierten Verbindungen **Ti26**, **Ti27** und **Ti32** in guten Ausbeuten isoliert und charakterisiert werden. Ähnliche Verbindungen der Gruppe 4 Übergangsmetalle wurden bisher nur einem Fall als Intermediat in der Literatur beschrieben, sodass die hier vorgestellten Komplexe die ersten strukturell charakterisierten Beispiele darstellen. Neben den O- und S-substituierten SPO wurde zusätzlich die Reaktivität sekundärer Phosphinselenide untersucht. Die dabei erhaltenen Verbindungen **Ti33** zeichnen sich durch die zusätzliche Insertion eines Se-Atoms, generiert aus dem verwendeten Substrat, in die verbleibende Ti–C Bindung aus.

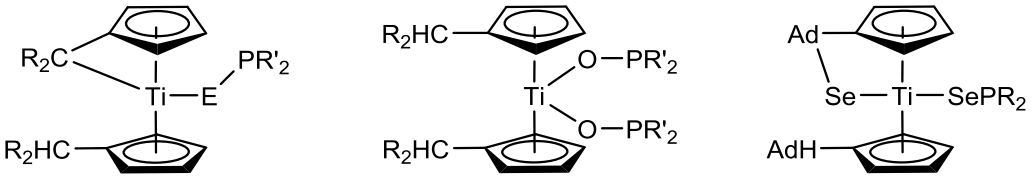


Abbildung 4-6. Durch Umsetzung mit sekundären Phosphinoxiden, -sulfiden und -seleniden erhaltene Verbindungen **Ti26**, **Ti27**, **Ti32** und **Ti33**.

Um die Insertion eines Chalkogens in eine Ti–C Bindung weiter zu untersuchen, wurde der Komplex **AdFv$_2$Ti** mit elementarem Schwefel, Selen und Tellur zur Reaktion gebracht. In allen drei Fällen wird die Insertion in eine der Ti–C Bindungen beobachtet, die isolierten Komplexe **Ti34** und **Ti35** konnten mittels Einkristallstrukturanalyse und ^{77}Se- bzw. ^{125}Te-NMR spektroskopischen Untersuchungen umfassend charakterisiert werden.

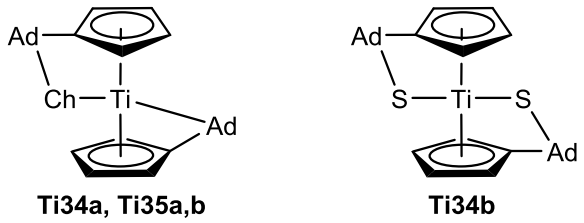


Abbildung 4-7. Durch Umsetzung mit elementaren Chalkogenen erhaltene Verbindungen **Ti34** und **Ti35** (Ch = S, Se, Te).

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurde die Reaktivität der (Pentafulven)metallkomplexe gegenüber Selenolen untersucht. Die Umsetzung mit verschieden substituierten Selenolen resultiert dabei in der Bildung der entsprechenden mono- und disubstituierten Verbindungen **Ti37**, **Ti36**, **Ti38** und **Zr4**. Die isolierten Produkte konnten anhand von NMR spektroskopischen Untersuchungen, insbesondere ^{77}Se-NMR, und Einkristallstrukturanalysen vollständig charakterisiert und beschrieben werden.

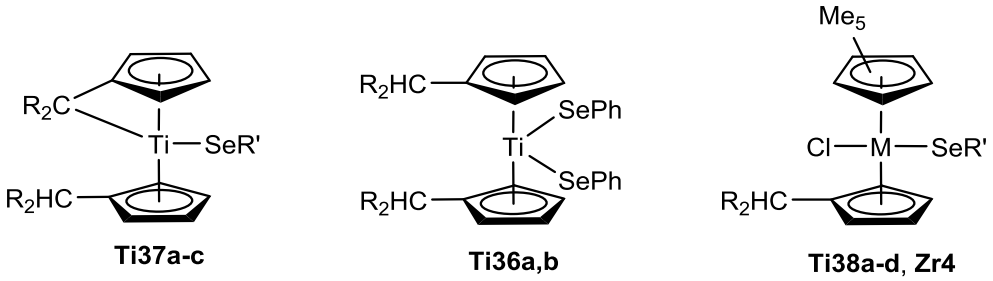


Abbildung 4-8. Durch Umsetzung mit Selenolen erhaltene Verbindungen **Ti36**-**Ti38** und **Zr4**.

Insgesamt betrachtet konnte die gezielte Bindungsaktivierung einer Vielzahl verschiedener Substrate unter Verwendung von (Pentafulven)metallkomplexen der Gruppe 4 vorgestellt werden. Ein Großteil der dargestellten Verbindungen konnte anhand von Einkristallstrukturanalysen untersucht werden, um einen Einblick in vorhandenen Bindungssituationen zu erhalten. Zusätzlich wurden NMR spektroskopische Untersuchungen herangezogen, um die vorgestellten Verbindungen zu charakterisieren. Hierbei wurde neben den gängigen NMR aktiven Isotopen (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{31}P) ein besonderes Augenmerk auf die weniger gebräuchlichen ^{77}Se- und ^{125}Te-NMR chemischen Verschiebungen gelegt, um so Vergleichsdaten für zukünftige Arbeiten zu erhalten und diese sinnvoll in den chemischen Kontext einzuordnen.

5 Experimenteller Teil

Spezielle Arbeitstechniken

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

NMR-Spektroskopie

Die NMR Spektren wurden an einem Bruker FOURIER 300 Spektrometer, *Bruker 500 AVANCE III Spektrometer, Bruker AVANCE DRX 500 Spektrometer* und Bruker ASCEND 500WB Spektrometer aufgenommen (Messfrequenzen: ^{1}H-NMR: 500.1 MHz, ^{13}C-NMR: 125.8 MHz, ^{15}N-NMR: 50.8 MHz, ^{19}F: 470.3 MHz, ^{29}Si: 99.3 MHz, ^{31}P: 202.3 MHz, ^{77}Se: 95.5 MHz, ^{125}Te: 158.1 MHz). Luftempfindliche Proben wurden entweder in NMR Röhrchen mit Glasschliff- und Stopfen (NS 5/13), J. Young NMR Röhrchen oder in abgeschmolzenen NMR Röhrchen vermessen. Das Signal der Restprotonen des Lösungsmittels (^{1}H-NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C-NMR) wurde als interner Standard verwendet.[361] Die chemischen Verschiebungen im ^{15}N-NMR werden mit Nitromethan als externen Standard (378.9 ppm) angegeben. Zur strukturellen Charakterisierung der Verbindungen wurden zweidimensionale NMR-Messungen sowie DEPT135-Messungen durchgeführt.

Massenspektrometrie (MS)

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 Glovebox, während solche Proben für ESI- und APCI-Messungen mit gängigen Schlenktechniken präpariert wurden.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem *Bruker Tensor 27 Spektrometer* unter Verwendung der ATR-Technik („attenuated total reflection“) aufgenommen. Hierbei wurden die Feststoffe in der Glovebox abgefüllt und als Reinsubstanz direkt auf den Diamantmesskopf aufgetragen und vermessen.
s = stark, m = mittelstark, w = schwach.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden an einem „Mel-Temp“ Gerät der Firma *Laboratory Devices, Cambridge* durchgeführt und sind nicht korrigiert. Luftempfindliche Proben wurden vor der Messung unter Schutzgasatmosphäre in Glaskapillaren abgeschmolzen.

Elementaranalysen

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

Einkristallstrukturanalyse

Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte an einem *Bruker AXS Apex II Diffraktometer* (Mo-K_α-Strahlung, λ = 71.073 pm, Kappa Vierkreisgoniometer, Bruker Apex II Detektor). Geeignete Kristalle wurden mit polyfluorierten Öl auf einem Polyimid Mount (MiTeGen MicroMount) befestigt und im Stickstoffstrom standardmäßig auf 100 K gekühlt. Eine numerische Absorptionskorrektur und Korrekturen basierend auf symmetriebezogenen Messungen (multi-scan) wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt.[362] Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-2013), die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F^2 (SHELXL-2014).[363] Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. An C-Atomen gebundene H-Atome wurden mittels der Differenzfourieranalyse lokalisiert und anschließend an geometrisch idealisierten Positionen unter Anwendung geeigneter „Riding“-Modelle fixiert. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang in **Kapitel 6**.

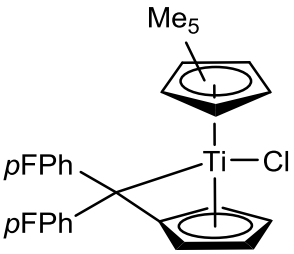
5.1 Präparativer Teil

5.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Synthese der Mono(pentafulven)metallkomplexe Cp*Fv^{R}MCl

Alle Verbindungen, mit Ausnahme von **Cp*_p_FPhFvTiCl** und **Cp*^{t}BuFvTiCl**, wurden nach literaturbekannten Synthesen dargestellt.[84-86]

Cp*_p_FPhFvTiCl (TO135, TO137)



Cp^*TiCl_3 (1.0 g, 3.46 mmol), Di-*p*-Fluorphenylfulven (920 mg, 3.46 mmol) und Magnesium (84 mg, 3.46 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit THF (30 ml) versetzt. Die resultierende rote Lösung wird bei Raumtemperatur solange gerührt, bis alles Magnesium verbraucht ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (30 ml) aufgenommen und heiß filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Cp*_p_FPhFvTiCl** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{28}H_{27}ClF_2Ti$, **484.84 g/mol**

Ausbeute: 1.34 g (2.76 mmol, 80%)

Schmelzpunkt: 115 °C

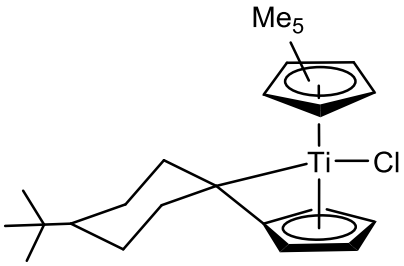
^{1}H-NMR (500 MHz, Toluol-d_8, 263 K): δ = 1.49 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.98 (m, 1 H, C_5H_4), 4.55 (m, 1 H, C_5H_4), 5.83 (m, 1 H, C_5H_4), 6.15 (m, 1 H, C_5H_4), 6.58 (m, 2 H, *p*FPh CH), 6.70 (m, 2 H, *p*FPh CH), 6.88 (m, 2 H, *p*FPh CH), 6.91 (m, 2 H, *p*FPh CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Toluol-d_8, 263 K): δ = 12.1 (C_5Me_5), 114.4 (t, $^{3}J_{CF}$ = 22.3 Hz, *p*FPh CH), 116.3 (C_5H_4), 116.5 (C_5H_4), 120.6 (C_5H_4), 121.4 (Fv C_{exo}), 123.7 (C_5Me_5), 125.2 (C_5H_4), 130.2 (Fv C_{ipso}), 134.7 (*p*FPh CH), 134.8 (*p*FPh CH), 138.1 (quat. *p*FPh C), 140.0 (quat. *p*FPh C), 161.1 (d, $^{1}J_{CF}$ = 245.3 Hz, quat. *p*FPh C), 161.8 (d, $^{1}J_{CF}$ = 244.6 Hz, quat. *p*FPh C) ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, Toluol-d_8, 263 K): δ = -115.7, -116.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (m), 2912 (m), 2858 (w), 1600 (m), 1504 (s), 1456 (m), 1378 (m), 1260 (s), 1223 (s), 1156 (s), 1093 (s), 1015 (s), 818 (s), 794 (s), 741 (w), 672 (m), 665 (m), 595 (m), 571 (s) cm^{-1}.

Cp*^{t}BuFvTiCl (TO226)



Cp^*TiCl_3 (1 g, 3.46 mmol), *tert*-Butylcyclohexan-4-on (699 mg, 3.46 mmol) und Magnesium (84 mg, 3.46 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit THF (30 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die grüne Suspension bei Raumtemperatur gerührt bis alles Magnesium verbraucht. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und heiß filtriert, um entstandenes $MgCl_2$ abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{25}H_{37}ClTi$, 420.89 g/mol

Ausbeute: 1.08 g (2.57 mmol, 74%)

Schmelzpunkt: 140 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.80 – 2.26 (Cy CH_2), 0.88 (s, 9 H, *t*Bu CH_3), 1.74 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.49 (m, 1 H, C_5H_4), 4.73 (m, 1 H, C_5H_4), 6.10 (m, 1 H, C_5H_4), 6.70 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.7 (C_5Me_5), 27.9 (*t*Bu CH_3), 32.6 (quat, *t*Bu C), 34.1 (Cy CH_2), 34.5 (Cy CH_2), 35.4 (Cy CH_2), 36.4 (Cy CH_2), 49.4 (*t*Bu CH), 117.2 (C_5H_4), 117.4 (C_5H_4), 119.5 (C_5H_4), 120.1 (C_5H_4), 122.2 (C_5Me_5), 125.4 (C_5H_4), 130.3 (Fv C_{exo}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2938 (s), 2863 (m), 1593 (w), 1479 (m), 1446 (m), 1365 (m), 1261 (w), 1088 (m), 1069 (m), 1021 (m), 789 (s), 770 (s), 698 (w), 640 (w), 582 (w) cm^{-1}.

Synthese der Bis(pentafulven)titankomplexe $AdFv_2Ti$ und $pTolFv_2Ti$

Die Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesen dargestellt.[83,163]

Synthese der Dickstickstoffkomplexe $Ad\text{-}N_2$ und $pTol\text{-}N_2$

Die Verbindungen wurden nach einer modifizierten Literaturschrift ausgehend von **Cp*AdFvTiCl** bzw. **Cp*pTolFvTiCl** durch Reduktion mit einem Äquivalent Na/Hg (20%) in THF dargestellt.[100]

Synthese von $LiPCy_2$ und LiPPhBn

$LiPCy_2$ wurde durch die Reaktion von $HPPh_2$ mit *n*-BuLi dargestellt. LiPPhBn wurde ausgehend von $PPhBn_2$ und Lithium dargestellt.[364,365]

Synthese von Ph_3CCN

Die Verbindung wurde nach literaturbekannter Synthese dargestellt.[366]

Synthese der verwendeten Ylide Y1-Y7 und Allyl-Y1

Die Verbindungen wurden nach einer modifizierten Literaturschrift ausgehend von den entsprechenden Phosphoniumsalzen mit NaH in THF dargestellt. Die Phosphoniumsalze sind kommerziell erhältlich oder durch Grignard-Reaktion von PCl_3 mit einem Aryl- bzw. Alkylhalogenid und anschließender Umsetzung mit Methyliodid zugänglich.[367]

Triphenylphosphinimin **Y7** wurde nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt.[368]

Synthese von $Ph_2P(O)H$, $Cy_2P(O)H$ und $(C_6F_5)_2P(O)H$

Die Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesen dargestellt.[190,369]

Synthese von $Ph_2P(S)H$

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt.[318]

Synthese von $Ph_2P(Se)H$ und $Cy_2P(Se)H$

Die Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesen dargestellt.[319,320]

$Ph_2P(Se)H$ **^{31}P-NMR** (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 6.82 ($^1J_{SeP}$ = 766 Hz) ppm.
^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -360.8 ($^1J_{SeP}$ = 766 Hz) ppm.

$Cy_2P(Se)H$ **^{31}P-NMR** (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 34.9 ($^1J_{SeP}$ = 728 Hz) ppm.
^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -504.8 ($^1J_{SeP}$ = 729 Hz) ppm.

Synthese von Fc-CHO, Fc-CN, Fc-CH_2OH

Ferrocenaldehyd und Ferrocenmethanol wurden nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt.[370,371]

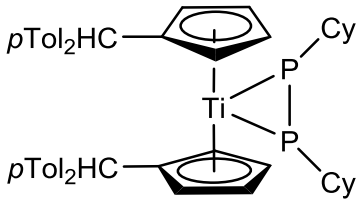
Ferrocennitril wurde ausgehend von Ferrocenaldehyd nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt. [372]

Synthese von TerSeH

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthese ausgehend von 2,6-Dimesityliodbenzol dargestellt.[373,374]

5.1.2 Einzelbeschreibung der Versuche

Synthese von Ti1a (TO80, TO94)



Zu einer Suspension von ***p*TolFv₂Ti** (250 mg, 0.44 mmol) in *n*-Hexan (7 ml) wird langsam Cyclohexylphosphan (0.10 ml, 0.73 mmol) getropft, hierbei ist ein sofortiger Farbumschlag von grün nach violett sowie eine Gasentwicklung zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames eindiffundieren von Cyclohexylphosphan in eine Lösung von ***p*TolFv₂Ti** in *n*-Hexan erhalten werden.

$C_{52}H_{60}PTi$, 763.89 g/mol

Ausbeute: 260 mg (0.34 mmol, 77%)

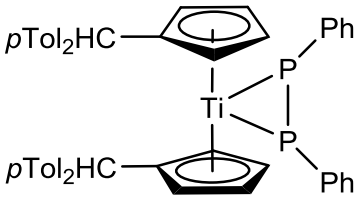
Schmelzpunkt: 177 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.08–2.18 (m, Cy CH_2), 1.99 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 2.16 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 3.31 (m, 2 H, C_5H_4), 3.88 (m, 2 H, C_5H_4), 4.26 (m, 2 H, Cy CH), 4.85 (m, 2 H, CH_{exo}), 6.14 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.66 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.07 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.33 (m, 4 H, *p*Tol CH), 8.99 (m, 2 H, C_5H_4), 9.46 (m, 2 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 20.8 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 27.1 (Cy CH_2), 28.2 (Cy CH_2), 28.3(Cy CH_2), 38.6 (Cy CH_2), 44.5 (Cy CH), 51.2 (CH_{exo}), 110.0 (C_5H_4), 114.3 (C_5H_4), 119.4 (C_5H_4), 128.6 (*p*Tol CH), 128.7 (*p*Tol CH), 129.1 (*p*Tol CH), 129.4 (*p*Tol CH), 131.0 (C_5H_4), 135.6 (*p*Tol C), 136.1 (*p*Tol C), 138.5 (Cp C_{ipso}), 139.7 (*p*Tol C), 142.8 (*p*Tol C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 400.0 ppm.

Synthese von Ti1b (TO66, TO68, TO101)



Zu einer Suspension von ***p*TolFv₂Ti** (500 mg, 0.89 mmol) in *n*-Hexan (12 ml) wird langsam Phenylphosphan (2.82 ml, 1.77 mmol, 10 wt% in *n*-Hexan) getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen (2 x 10 ml) und das dunkelgrüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{52}H_{48}P_2Ti$, 782.77 g/mol

Ausbeute: 413 mg (0.53 mmol, 59%)

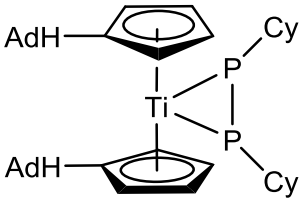
Schmelzpunkt: 165 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.98 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 2.14 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 3.40 (m, 2 H, C_5H_4), 4.17 (m, 2 H, C_5H_4), 5.04 (m, 2 H, CH_{exo}), 6.18 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.67 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.02 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.23 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.38 (m, 6 H, C_6H_5), 7.99 (m, 4 H, C_6H_5), 8.11 (m, 2 H, C_5H_4), 9.25 (m, 2 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 20.8 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 51.3 (CH_{exo}), 112.0 (C_5H_4), 115.1 (C_5H_4), 125.2 (C_5H_4), 127.3 (C_5H_4), 128.4, 128.4, 128.7, 128.9, 129.4, 130.8, 135.2, 135.3, 135.7, 135.8, 136.1 (*p*Tol C), 136.3 (*p*Tol C), 139.5 (Cp C_{ipso}), 139.6 (*p*Tol C), 142.3 (*p*Tol C), 152.3 (quat. C_6H_5) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 319.4 ppm.

Synthese von Ti1c (TO78)



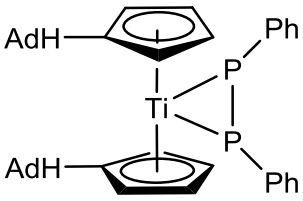
Zu einer Suspension von **AdFv$_2$Ti** (250 mg, 0.56 mmol) in *n*-Hexan (7 ml) wird langsam Cyclohexylphosphan (0.08 ml, 0.56 mmol) getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen (2 x 5 ml) und das dunkelgrüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionsmischung erhalten werden.

Ti1c erwies sich als unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, sodass keinerlei NMR spektroskopische Untersuchungen durchgeführt oder eine Aussage über die Reinheit sowie Ausbeute des isolierten Produktes gemacht werden konnten.

$C_{42}H_{60}P_2Ti$, 674.76 g/mol

Ausbeute: 210 mg

Synthese von Ti1d (TO79)



Zu einer Lösung von **AdFv₂Ti** (250 mg, 0.56 mmol) in THF (7 ml) wird langsam Phenylphosphan (0.89 ml, 0.56 mmol, 10 wt% in *n*-Hexan) getropft, hierbei ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{42}H_{48}P_2Ti$, 662.66 g/mol

Ausbeute: 164 mg (0.25 mmol, 44%)

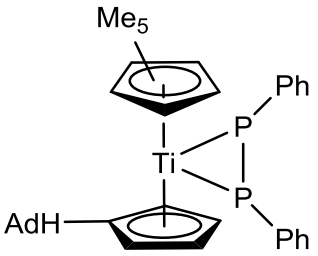
Schmelzpunkt: 150 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.79 (s, 2 H, CH_{exo}), 1.33–2.50 (Ad), 5.37 (m, 2 H, C_5H_4), 5.43 (m, 2 H, C_5H_4), 7.20 (m, 4 H, C_5H_4, C_6H_5), 7.33 (m, 4 H, C_6H_5), 7.33 (m, 4 H, C_6H_5), 5.43 (m, 2 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.0 (Ad CH_2), 28.3 (Ad CH_2), 31.6 (Ad CH), 31.8 (Ad CH), 32.4 (Ad CH_2), 32.7 (Ad CH_2), 38.0 (Ad CH_2), 38.6 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 45.1 (CH_{exo}), 113.1 (C_5H_4), 113.8 (C_5H_4), 120.5 (C_5H_4), 124.7 (C_5H_4), 127.0 (C_6H_5), 128.3 (C_6H_5), 129.6 (C_sH_5), 140.2 (Cp C_{ipso}), 152 (via ^{1}H,^{13}C-HMBC, quat. C_6H_5) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 295.5 ppm.

Synthese von Ti2 (TO69)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und Lithiumphenylphosphid (69.6 mg, 0.60 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Die resultierende dunkelgelbe Suspension wird zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt wobei ein Farbwechsel nach dunkelgrün beobachtet wird. Anschließend wird filtriert, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti2** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{37}H_{44}P_2Ti$, 598.57 g/mol

Ausbeute: 176 mg (0.29 mmol, 49%)

Schmelzpunkt: 220 °C dec.

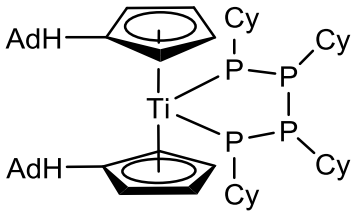
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.36 (s, 1 H, CH_{exo}), 1.30–3.03 (Ad), 1.60 (s, 15 H, C_5Me_5), 4.31 (s, 1 H, C_5H_4), 4.70 (s, 1 H, C_5H_4), 7.07 (m, 1 H, C_6H_5), 7.16*, 7.21 (m, 1 H, C_6H_5), 7.33 (m, 1 H, C_6H_5), 7.42 (s, 1 H, C_5H_4), 7.72 (m, 2 H, C_6H_5), 8.86 (s, 1 H, C_5H_4) ppm. *C_6H_5 Signale werden von dem des Lösungsmittels überlagert.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.1 (C_5Me_5), 28.0 (CH), 28.3 (CH), 30.3 (CH), 32.2 (CH), 32.6 (CH_2), 33.0 (CH_2), 38.0 (CH_2), 38.6 (CH_2), 45.0 (CH_{exo}), 112.0 (C_5H_4), 115.1 (C_5H_4), 122.6 (C_5H_4), 124.50 (C_5Me_5), 126.21 (C_6H_5), 126.69 (C_6H_5), 127.20 (C_6H_5), 129.06 (C_6H_5), 130.6 (C_5H_4), 132.1 (quat. C_6H_5), 140.5 (Cp C_{ipso}).ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 246.8 (d, $^1J_{PP}$ = 337.8 Hz) ppm.

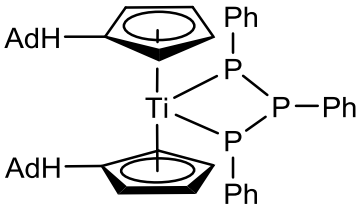
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2901 (s), 2848 (s), 1578 (m), 1468 (m), 1448 (m), 1375 (m), 1354 (w), 1260 (s), 1099 (s), 1061 (s), 1022 (s), 955 (w), 872 (w), 798 (s), 737 (s), 696 (s), 613 (w), 600 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti3



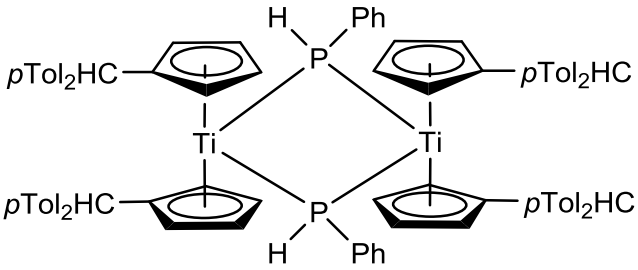
AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und in *n*-Hexan (7 ml) suspendiert. Ein weiteres Schlenkrohr wird mit Cyclohexylphosphan (ca. 1 ml) versehen und beide Gefäße werden zusammengesteckt. Nach einiger Zeit ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus dem Reaktionsansatz erhalten werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti3** entfällt weitere Analytik.

Synthese von Ti4



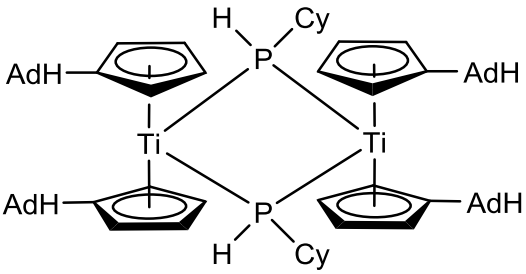
AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und in *n*-Hexan (7 ml) suspendiert. Ein weiteres Schlenkrohr wird mit Phenylphosphan (ca. 1 ml) versehen und beide Gefäße werden zusammengesteckt. Nach einiger Zeit ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach rot zu beobachten und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus dem Reaktionsansatz erhalten werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti4** entfällt weitere Analytik.

Synthese von Ti5a (TO101)



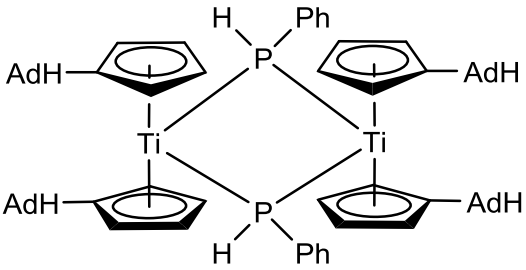
***p*Tol$_2$FvTi** (250 mg, 0.56 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und in *n*-Hexan (7 ml) suspendiert. Ein weiteres Schlenkrohr wird mit Phenylphosphan (ca. 1 ml) versehen und beide Gefäße werden zusammengesteckt. Nach einiger Zeit können für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle direkt aus dem Reaktionsansatz erhalten werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti5a** entfällt weitere Analytik.

Synthese von Ti5b (TO123)



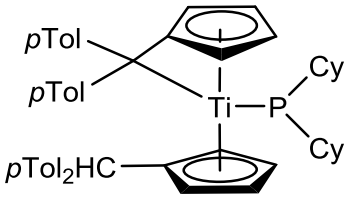
AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und in *n*-Hexan (7 ml) suspendiert. Ein weiteres Schlenkrohr wird mit Cyclohexylphosphan (ca. 1 ml) versehen und beide Gefäße werden zusammengesteckt. Nach einiger Zeit ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus dem Reaktionsansatz erhalten werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti5b** entfällt weitere Analytik.

Synthese von Ti5c (TO79)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und in *n*-Hexan (7 ml) suspendiert. Ein weiteres Schlenkrohr wird mit Phenylphosphan (ca. 1 ml) versehen und beide Gefäße werden zusammengesteckt. Nach einiger Zeit ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus dem Reaktionsansatz erhalten werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti5c** entfällt weitere Analytik.

Synthese von Ti6a (TO82)



Zu einer Suspension von ***p*TolFv$_2$Ti** (250 mg, 0.44 mmol) in *n*-Hexan (7 ml) wird langsam Dicyclohexylphosphan (0.09 ml, 0.44 mmol) getropft, hierbei ist ein sofortiger Farbumschlag von grün nach rot zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{52}H_{59}PTi$, 762.88 g/mol

Ausbeute: 294 mg (0.39 mmol, 88%)

Schmelzpunkt: 95 °C

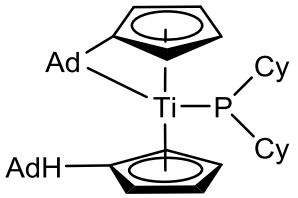
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.07 (s, 3 H, CH_3), 2.10 (s, 3 H, CH_3), 2.12 (s, 3 H, CH_3), 2.16 (s, 3 H, CH_3), 2.29 (m, 1 H, Cy), 2.56 (m, 1 H, Cy), 4.02 (m, 1 H, C_5H_4), 4.26 (m, 1 H, C_5H_4), 4.54 (m, 1 H, C_5H_4), 4.88 (m, 1 H, CH_{exo}), 4.99 (m, 1 H, C_5H_4), 5.37 (m, 1 H, C_5H_4), 6.42 (m, 1 H, C_5H_4), 6.59 (m, 1 H, C_5H_4), 6.76 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.77 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.91–6.95 (m, 6 H, *p*Tol CH), 6.99 (m, 3 H, *p*Tol CH, C_5H_4), 7.04 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.38 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.49 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.0 (CH_3), 21.0 (CH_3), 21.0 (CH_3), 26.4 (CH_2), 26.7 (CH_2), 27.5 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.8 (CH_2), 32.8 (CH_2), 33.5 (CH_2), 33.9 (CH_2), 34.67 (CH_2), 35.0 (CH_2), 45.9 (Cy CH), 46.9 (Cy CH), 52.1 (CH_{exo}), 101.3 (C_5H_4), 103.3 (C_5H_4), 105.0 (C_5H_4), 105.1 (C_5H_4), 105.4 (C_5H_4), 106.0 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 111.76 (Fv C_{exo}) 121.2 (Fv C_{ipso}), 121.6 (Cp C_{ipso}), 126.2 (*p*Tol CH), 126.6 (*p*Tol CH), 128.7 (*p*Tol CH), 128.8 (*p*Tol CH), 129.1 (*p*Tol CH), 129.1 (*p*Tol CH), 129.4 (*p*Tol CH), 133.2 (*p*Tol C), 134.0 (*p*Tol CH), 134.5 (*p*Tol C), 135.7 (*p*Tol C), 135.8 (*p*Tol C), 142.2 (*p*Tol C), 142.3 (*p*Tol C), 143.2 (*p*Tol C), 146.5 (*p*Tol C). ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 323.3 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3019 (w), 2921 (s), 2849 (m), 1509 (m), 1446 (m), 1414 (w), 1261 (m), 1212 (w), 1178 (w), 1107 (s), 1037 (s), 1021 (s), 849 (m), 804 (s), 761 (s), 741 (w), 575 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti6b (TO77)



Zu einer Suspension von **AdFv₂Ti** (250 mg, 0.56 mmol) in *n*-Hexan (7 ml) wird langsam Dicyclohexylphosphan (0.11 ml, 0.56 mmol) getropft, hierbei ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach rot zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{42}H_{59}PTi$, 642.77 g/mol

Ausbeute: 300 mg (0.47 mmol, 83%)

Schmelzpunkt: 110 °C

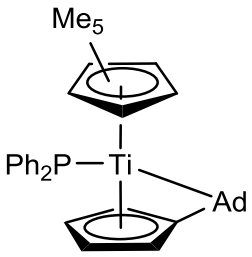
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.15–2.21 (m, Ad, Cy), 2.21 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.42 (m, 1 H, C_5H_4), 4.88 (m, 1 H, C_5H_4), 4.90 (m, 1 H, C_5H_4), 5.09 (m, 1 H, C_5H_4), 5.66 (m, 1 H, $C_{5z}H_4$), 6.34 (m, 1 H, C_5H_4), 6.69 (m, 1 H, C_5H_4), 6.76 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 26.4 (CH_2), 26.7 (CH_2), 27.3 (CH_2), 27.4 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.5 (CH_2), 28.3 (CH), 28.3 (CH), 29.0 (CH), 29.1 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.5 (CH), 32.4 (CH_2), 32.6 (CH_2), 32.6 (CH), 32.9 (CH), 33.5 (CH_2), 33.5 (CH_2), 35.9 (CH), 37.0 (CH_2), 38.3 (CH_2), 38.8 (CH_2), 39.0 (CH_2), 39.2 (CH_2), 39.6 (CH_2), 42.0 (CH), 42.1 (CH), 44.79 (CH_2), 45.0 (CH_2), 45.2 (CH_{exo}), 97.4 (C_5H_4), 100.0 (C_5H_4), 100.3 (C_5H_4), 101.5 (C_5H_4), 105.6 (C_5H_4), 106.8 (C_5H_4), 107.1 (C_5H_4), 107.7 (C_5H_4), 116.9 (Fv C_{exo}), 121.1 (Fv C_{ipso}), 121.55 (Cp C_{ipso}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 305.4 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2900 (s), 2846 (s), 1447 (m), 1352 (w), 1260 (m), 1097 (s), 1059 (s), 1021 (s), 949 (w), 881 (w), 863 (w), 794 (s), 777 (s), 755 (w), 729 (w), 706 (w), 687 (w), 665 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti7a (TO96, TO113, LWF4, LVF3)



Zu einer Lösung von **Cp*AdFvTiCl** (1 g, 2.4 mmol) in *n*-Hexan (20 ml) wird langsam Kaliumdiphenylphosphid (4.8 ml, 2.4 mmol, 0.5 M in THF) getropft, hierbei ist ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach violett zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird filtriert, um entstandenes Kaliumchlorid abzutrennen, das Lösungsmittel entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti7a** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{37}H_{43}PTi$, 566.59 g/mol

Ausbeute: 1.3 g (2.29 mmol, 96%)

Schmelzpunkt: 125 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.76–2.36 (m, Ad), 1.76 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.61 (m, 1 H, C_5H_4), 4.70 (m, 1 H, C_5H_4), 5.33 (m, 1 H, C_5H_4), 6.06 (m, 1 H, C_5H_4), 6.96 (m, 2 H, C_6H_5), 7.04 (m, 4 H, C_6H_4), 7.41 (m, 4 H, C_6H_4) ppm.

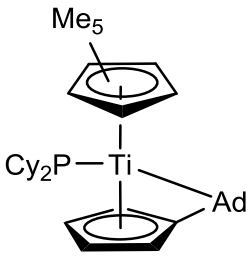
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.3 ($C_5\mathit{Me}_5$), 29.1 (Ad CH), 29.7 (Ad CH), 34.0 (Ad CH), 38.6 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 39.8 (Ad CH_2), 41.4 (m, Ad CH), 44.9 (Ad CH_2), 45.5 (Ad CH_2), 107.1 (C_5H_4), 109.3 (C_5H_4), 109.8 (C_5H_4), 110.8 (C_5H_4), 116.8 (C_5Me_5), 121.5 (Fv C_{exo}), 124.9 (Fv C_{ipso}), 127.1 (m, C_6H_5), 127.8 (m, C_6H_5), 135.7 (m, C_6H_5), 148.0 (m, quat. C_6H_4) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 222.8 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2900 (m), 2846 (m), 2278 (w), 1579 (w), 1475 (w), 1448 (w), 1434 (m), 1374 (w), 1260 (m), 1095 (s), 1065 (m), 1023 (s), 948 (w), 892 (w), 786 (s), 735 (s), 692 (s) cm^{-1}.

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

Synthese von Ti7b (TO105)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und Lithiumdicyclohexylphosphid (249 mg, 1.20 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird filtriert, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen, das Lösungsmittel entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{37}H_{55}PTi$, 578.69 g/mol

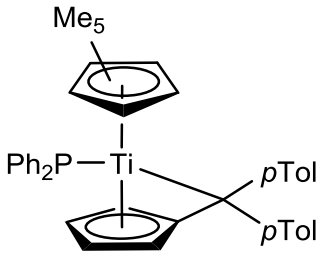
Ausbeute: 180 mg Rohausbeute
80 mg (0.14 mmol, 23%) per NMR

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.14–3.09 (m, Ad, Cy), 1.88 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.79 (m, 2 H, Cy CH), 3.65 (m, 1 H, C_5H_4), 4.76 (m, 1 H, C_5H_4), 5.72 (m, 1 H, C_5H_4), 5.98 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ =13.1 (C_5Me_5), 26.7 (CH_2), 29.2 (CH), 29.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.80 (CH), 29.9 (CH_2), 29.9 (CH_2), 33.9 (CH), 35.7 (CH_2), 35.7 (CH_2), 38.6 (CH_2), 39.2 (CH_2), 40.2 (CH_2), 42.4 (CH_2), 42.4 (CH_2), 44.6 (CH_2), 45.3 (CH_2), 47.3 (Cy CH), 100.2 (C_5H_4), 105.2 (C_5H_4), 108.2 (C_5H_4), 108.9 (C_5H_4), 114.9 (C_5Me_5), 117.9 (Fv C_{exo}), 122.2 (Fv C_{ipso}) ppm.
Eine genauere Zuordnung konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht durchgeführt werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 297.8 ppm.

Synthese von Ti7c (TO97, TO126, LWF5)



Zu einer Lösung von **Cp*pTolFvTiCl** (1 g, 2.1 mmol) in *n*-Hexan (15 ml) wird langsam Kaliumdiphenylphosphid (4.2 ml, 2.1 mmol, 0.5 M in THF) getropft, hierbei ist ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach violett zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird filtriert, um entstandenes Kaliumchlorid abzutrennen, das Lösungsmittel entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti7c** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{42}H_{43}PTi$, 626.64 g/mol

Ausbeute: 1.15 g (1.8 mmol, 87%)

Schmelzpunkt: 120 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.60 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.09 (*p*Tol CH_3), 2.15 (*p*Tol CH_3), 4.57 (m, 1 H, C_5H_4), 4.60 (m, 1 H, C_5H_4), 5.07 (m, 1 H, C_5H_4), 6.10 (m, 1 H, C_5H_4), 6.87 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.91 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.95 (m, 2 H, C_6H_5), 7.03 (m, 4 H, C_6H_5), 7.20 (m, 4 H, C_6H_5), 7.45 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.51 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

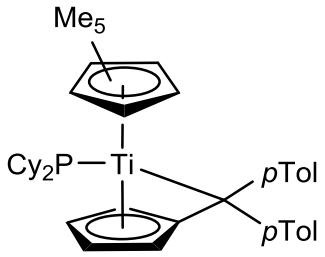
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 108.5 (C_5H_4), 108.9 (C_5H_4), 109.3 (C_5H_4), 109.6 (C_5H_4), 116.4 (m, Fv C_{exo}), 117.0 (C_5Me_5), 124.4 (Fv C_{ipso}), 126.8 (*p*Tol CH), 127.3 (*p*Tol CH, C_6H_5), 127.8 (m, C_6H_5) 128.6 (*p*Tol CH), 133.5 (quat. *p*Tol) 133.7 (*p*Tol CH), 134.7 (quat. *p*Tol), 135.3 (m, C_6H_5), 141.1 (quat. *p*Tol), 145.7 (quat. *p*Tol), 147.6 (quat. C_6H_5) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 238.1 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 2962 (w), 2908 (w), 2857 (w), 2279 (w), 1580 (m), 1509 (w), 1477 (w), 1434 (m), 1375 (w), 1260 (w), 1182 (w), 1094 (w), 1068 (w), 1021 (m), 889 (w), 787 (s), 763 (m), 734 (m), 692 (m) cm^{-1}.

MS (LIFDI): m/z = 626 (100) [M^+].

Synthese von Ti7d (TO104)



Cp*_p_TolFvTiCl (250 mg, 0.52 mmol) und Lithiumdicyclohexylphosphid (214.2 mg, 1.05 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird filtriert, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen, das Lösungsmittel entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{42}H_{55}PTi$, 638.74 g/mol

Ausbeute: 170 mg (0.27 mmol, 51%)

Schmelzpunkt: 120 °C

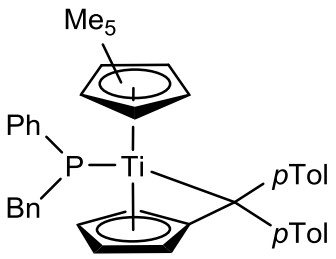
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.75 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.14 (*p*Tol CH_3), 2.16 (*p*Tol CH_3), 4.49 (m, 1 H, C_5H_4), 4.76 (m, 1 H, C_5H_4), 5.32 (m, 1 H, C_5H_4), 6.31 (m, 1 H, C_5H_4), 6.83 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.93 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.30 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.36 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.38, 13.2 ($C_5\mathit{Me}_5$), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 26.7 (Cy CH_2), 29.2 (Cy CH_2), 29.2 (Cy CH_2), 29.5 (Cy CH_2), 29.5 (Cy CH_2), 34.8 (Cy CH_2), 34.9 (Cy CH_2), 35.4 (Cy CH_2), 35.4 (Cy CH_2), 101.7 (C_5H_4), 106.2 (C_5H_4), 106.6 (C_5H_4), 108.0 (C_5H_4), 115.4 (C_5Me_5), 121.8 (Fv C_{ipso}), 123.8 (Fv C_{exo}), 126.7 (*p*Tol CH), 127.3 (*p*Tol CH), 128.5 (*p*Tol CH), 132.8 (quat. *p*Tol), 134.8 (quat. *p*Tol), 135.3 (*p*Tol CH), 141.1 (quat. *p*Tol), 144.0 (quat. *p*Tol) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 306.5 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (m), 2920 (s), 2850 (m), 1509 (m), 1446 (m), 1376 (w), 1260 (s), 1090 (s), 1019 (s), 851 (w), 796 (s), 763 (s), 704 (m), 677 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti7e (TO144)



Cp*_p_TolFvTiCl (250 mg, 0.52 mmol) und Lithiumbenzylphenylphosphid (108.1 mg, 0.52 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende violette Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung heiß filtriert, um entstehendes Lithiumchlorid abzutrennen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{43}H_{45}PTi$, **640.67 g/mol**

Ausbeute: 208 mg (0.33 mmol, 62%)

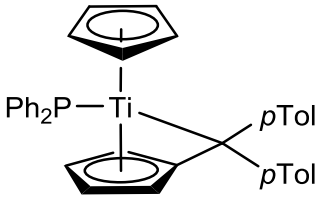
Schmelzpunkt: 135 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.70 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.14 (*p*Tol CH_3), 2.19 (*p*Tol CH_3), 3.82 (m, 2 H, Bn CH_2) 4.48 (m, 1 H, C_5H_4), 4.65 (m, 1 H, C_5H_4), 5.12 (m, 1 H, C_5H_4), 6.00 (m, 1 H, C_5H_4), 6.61 (m, 2 H, C_6H_5), 6.84 (m, 2 H, C_6H_5), 6.90 (m, 8 H, *p*Tol CH, C_6H_5), 6.99 (m, 2 H, C_6H_5), 7.28 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.37 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.0 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.2 (*p*Tol CH_3), 42.4 (Bn CH_2), 107.9 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 110.0 (C_5H_4), 110.0 (C_5H_4), 116.5 (C_5Me_5), 116.9 (Fv C_{exo}), 124.2 (Fv C_{ipso}), 125.3 (CH), 127.1 (*p*Tol CH), 127.2 (CH), 127.5 (m, C_6H_5), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.4 (m, C_6H_5), 133.4 (quat. *p*Tol C), 134.0 (*p*Tol CH), 134.7 (quat. *p*Tol C), 135.2 (m, C_6H_5), 140.8 (quat. *p*Tol C), 141.5 (quat. C_6H_5), 144.5 (quat. *p*Tol C), 146.2 (quat. C_6H_5) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 236.4 ppm.

Synthese von Ti7f (LWF3)



Zu einer Lösung von **Cp*p*TolFvTiCl** (500 mg, 1.1 mmol) in *n*-Hexan (10 ml) wird langsam Kaliumdiphenylphosphid (2.2 ml, 1.1 mmol, 0.5 M in THF) getropft, hierbei ist ein sofortiger Farbumschlag von grün nach rot-braun zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird filtriert, um entstandenes Kaliumchlorid abzutrennen, das Lösungsmittel entfernt und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{37}H_{33}PTi$, 556.51 g/mol

Ausbeute: 438 mg (0.79 mmol, 72%)

Schmelzpunkt: 124 °C

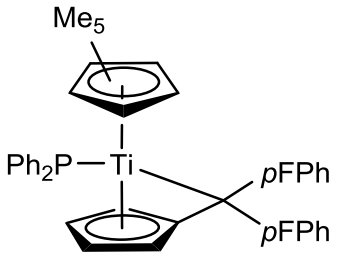
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.13 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.15 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 4.74 (m, 1 H, C_5H_4), 5.01 (m, 1 H, C_5H_4), 5.18 (m, 1 H, C_5H_4), 5.46 (s, 5 H, C_5H_5), 6.29 (m, 1 H, C_5H_4), 6.86 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.92 – 6.94 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.95 – 6.97 (m, 4 H, C_6H_5), 7.03 (m, 4 H, C_6H_5), 7.43 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.54 – 7.57 (m, 4 H, *p*Tol CH, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 104.1 (C_5H_4), 104.2 (C_5H_5), 105.2 (C_5H_4), 107.3 (C_5H_4), 111.1 (C_5H_4), 113.7 (Cp C_{ipso}), 123.2 (Cp C_{exo}), 126.4 (*p*Tol CH), 127.0 (*p*Tol CH), 127.7 (*p*Tol CH), 128.2 (d, $^{3}J_{CP}$ = 6.9 Hz, C_6H_5), 128.6 (m, C_6H_5), 128.7 (*p*Tol CH), 128.9 (*p*Tol CH), 133.5 (*p*Tol CH), 133.7 (quat. *p*Tol C), 134.3 (quat. *p*Tol C), 134.8 (m, C_6H_5), 142.5 (quat. *p*Tol C), 146.5 (quat. *p*Tol C) ppm.
Das quat. C_6H_5 kann aufgrund starker Verbreiterungen nicht detektiert werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 225.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 3017 (w), 2963 (w), 2918 (w), 2281 (w), 1583 (w), 1509 (m), 1478 (w), 1434 (m), 1261 (w), 1183 (m), 1095 (m), 1068 (m), 1019 (s), 883 (w), 794 (s), 761 (m), 739 (m), 739 (m), 722 (m), 692 (s), 624 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti7g (TO138)



Zu einer Lösung von **Cp****p***FPhFvTiCl** (500 mg, 1.03 mmol) in *n*-Hexan (7 ml) wird langsam Kaliumdiphenylphosphid (2.06 ml, 1.03 mmol, 0.5 M in THF) getropft, hierbei ist ein sofortiger Farbumschlag von rot nach violett zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende Suspension bei Raumtemperatur für 3 Tage gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (10 ml) aufgenommen und filtriert, um entstandenes Kaliumchlorid abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{40}H_{37}F_2Ti$, **634.57 g/mol**

Ausbeute: 380 mg (0.60 mmol, 58%)

Schmelzpunkt: 115 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.51 (s, 15 H, C_5Me_5), 4.40 (C_5H_4), 4.60 (C_5H_4), 4.98 (C_5H_4), 6.05 (C_5H_4), 6.70 (m, 2 H, *p*FPh CH), 6.74 (m, 2 H, *p*FPh CH), 6.95 (m, *p*FPh CH), 7.21 (m, *p*FPh CH), 7.21 (m, 2 H, *p*FPh CH), 7.34 (m, 2 H, *p*FPh CH) ppm.
Eine genauere Zuordnung konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht durchgeführt werden.

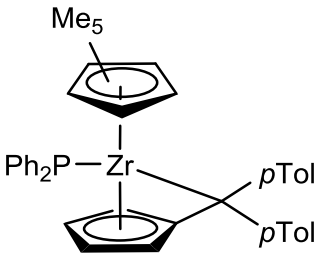
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 108.0 (C_5H_4), 109.0 (C_5H_4), 109.2 (C_5H_4), 112.7 (d, $^3J_{CF}$ = 21.0 Hz, *p*FPh CH), 114.6 (d, $^3J_{CF}$ = 20.9 Hz, *p*FPh CH), 117.0 (C_5Me_5), 124.2 (Fv C_{ipso}), 127.86 (C_6H_4), 127.9 (*p*FPh CH), 128.6 (m, C_6H_4) 134.8 (m, C_6H_5), 135.01 (*p*FPh CH), 140.0 (quat. *p*FPh), 144.7 (quat. *p*FPh), 147.2 (m, quat. C_6H_5), 160.6 (d, $^1J_{CF}$ = 243.4 Hz, quat. *p*FPh C), 161.5 (d, $^1J_{CF}$ = 244.0 Hz, quat. *p*FPh C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 244.9 ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -117.7, -118.8 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2907 (w), 2858 (w), 1602 (w), 1505 (s), 1478 (w), 1434 (m), 1377 (w), 1260 (s), 1222 (s), 1091 (s), 1015 (s), 792 (s), 737 (s), 693 (s), 618 (w), 593 (m) cm^{-1}.

Synthese von Zr1 (TO110)



Zu einer Lösung von **Cp*pTolFvZrCl** (250 mg, 0.48 mmol) in *n*-Hexan (7 ml) wird langsam Kaliumdiphenylphosphid (0.96 ml, 0.48 mmol, 0.5 M in THF) getropft, hierbei ist ein Farbumschlag von orange nach rot-braun zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird filtriert, um entstandenes Kaliumchlorid abzutrennen, das Lösungsmittel entfernt und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{42}H_{43}PZr$, 670.00 g/mol

Ausbeute: 161 mg (0.24 mmol, 50%)

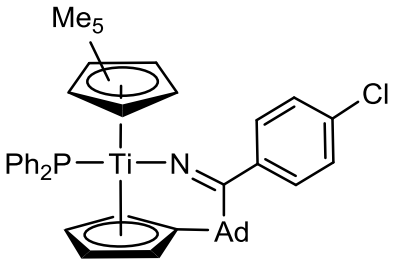
Schmelzpunkt: 134 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.65 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.09 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.18 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 4.57 (m, 1 H, C_5H_4), 4.81 (m, 1 H, C_5H_4), 5.04 (m, 1 H, C_5H_4), 6.17 (m, 1 H, C_5H_4), 6.91 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.97 (m, *p*Tol CH), 7.04 (m, C_6H_5), 7.27 (m, 5 H, C_6H_5), 7.56 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.61 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.0 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 106.0 (C_5H_4), 108.5 (C_5H_4), 108.8 (C_5H_4), 113.1 (C_5H_4), 118.0 (C_5Me_5), 126.9 (*p*Tol CH), 127.1 (*p*Tol CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 133.0 (quat. *p*Tol), 133.7 (*p*Tol CH), 134.7 (quat. *p*Tol), 135.9 (m, C_6H_5), 142.5 (quat. *p*Tol), 144.7 (m, quat. C_6H_5), 146.5 (quat. *p*Tol) ppm.
Eine genauere Zuordnung konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht durchgeführt werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 168.3 ppm.

Synthese von Ti8a (TO114, TO124)



Ti7a (125 mg, 0.22 mmol) und *p*-Chlorbenzonitril (60.7 mg, 0.44 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braun-rote Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die überstehende rote Lösung wird dekantiert, der Rückstand mit wenig n-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus der Mutterlauge bei 5 °C erhalten und als ein Folgeprodukt (**Ti8a-Dimer**) identifiziert werden.

$C_{44}H_{47}ClNPTi$, 704.16 g/mol

Ausbeute: 155 mg Rohprodukt

Schmelzpunkt: 125 °C

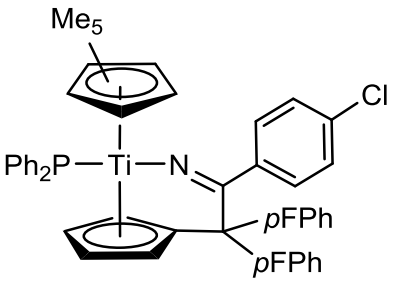
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.07–2.58 (m, Ad), 1.75 (s, 15 H, C_5Me_5), 4.77 (C_5H_4), 5.48 (C_5H_4), 5.59 (C_5H_4), 6.21 (C_5H_4), 7.00 (m, 7 H), 7.16, 7.39 (m, 4 H, C_6H_5) ppm. Fehlende Signale werden von dem des Lösungsmittels überlagert.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.6 (C_5Me_5), 27.6 (Ad CH), 27.6 (Ad CH), 33.3 (Ad CH_2), 33.9 (Ad CH), 34.0 (Ad CH_2), 34.7 (Ad CH_2), 35.3 (Ad CH_2), 36.6 (Ad CH), 38.6 (Ad CH_2), 60.5 (C_{exo}), 105.4 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 112.7 (2 x C_5H_4), 120.6 (C_5Me_5), 125.9 (C_6H_4) 127.3 (m, C_6H_5), 133.3 (quat. C_6H_4), 136.2 (m, C_6H_5), 143.0 (quat. C_6H_4) 148.4 (Cp C_{ipso}), 149.0 (m, quat. C_6H_5), 198.6 (quat. *C*N) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 113.5 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2906 (s), 2851 (m), 1592 (s), 1484 (m), 1451 (m), 1432 (m), 1374 (m), 1261 (s), 1217 (w), 1175 (w), 1089 8s), 1015 (s), 945 (w), 882 (w), 834 (m), 804 (s), 740 (s), 698 (s), 677 (m), 661 (w), 627 (w), 613 (w), 598 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti8b (TO139)



Ti7g (250 mg, 0.40 mmol) und *p*-Chlorbenzonitril (54.2 mg, 0.40 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die überstehende rote Lösung wird dekantiert, der Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Aufgrund der geringen Ausbeute wurde die komplette Probe für die NMR-Analytik eingesetzt, somit entfällt weitere Analytik.

$C_{47}H_{41}ClF_2NPTi$, **772.14 g/mol**

Ausbeute: 44.4 mg (0.06 mmol, 14%)

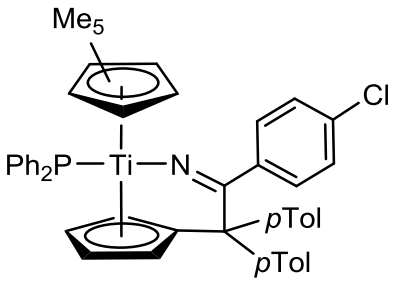
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.71 (s, 15 H, C_5Me_5), 4.67 (C_5H_4), 4.78 (C_5H_4), 5.87 (C_5H_4), 6,38 (C_5H_4), 6.62 (m, 2 H, *p*FPh CH), 6.73 (m, 2 H, *p*FPh CH), 6.94 (m, C_6H_4, C_6H_5), 7.07 (m, 2 H, *p*FPh CH), 7.11 (m, 4 H, C_6H_5), 7.23 (m, 2 H, *p*FPh CH), 7.56 (m, C_6H_5) ppm.
Eine genauere Zuordnung konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht durchgeführt werden.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 ($C_5\mathit{Me}_5$), 66.3 (C_{exo}), 107.9 (C_5H_4), 109.2 (C_5H_4), 112.6 (C_5H_4), 114.6 (d, $^{3}J_{CF}$ = 21.2 Hz, *p*FPh CH), 115.4 (d, $^{3}J_{CF}$ = 21.0 Hz, *p*FPh CH), 116.1 (C_5H_4), 122.2 (C_5Me_5), 126.6 (C_6H_5), 127.9 (C_6H_4), 130.8 (*p*FPh CH), 130.8 (*p*FPh CH), 131.6 (C_6H_4), 133.9 (*p*FPh CH), 133.9 (*p*FPh CH), 135.4 (quat. C_6H_4), 135.5 (m, C_6H_5), 136.4 (quat. C_6H_4), 137.6 (quat. *p*FPh C), 138.3 (quat. *p*FPh C), 148.8 (m, quat. C_6H_5), 149.1 (Cp C_{ipso}), 161.9 (d, $^{1}J_{CF}$ = 246.6 Hz, quat. pFPh C), 162.1 (d, $^{1}J_{CF}$ = 247.5 Hz, quat. pFPh C), 182.3 (quat. *C*N) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 160.2 ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, Toluol-d_8, 263 K): δ = -114.3, -115.7 ppm.

Synthese von Ti8c (TO128)



Ti7c (250 mg, 0.40 mmol) und *p*-Chlorbenzonitril (55 mg, 0.40 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand mit wenig n-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das grüne feinkristalline Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{49}H_{47}ClNPTi$, 764.21 g/mol

Ausbeute: 268 mg (0.35 mmol, 88%)

Schmelzpunkt: 170 °C dec.

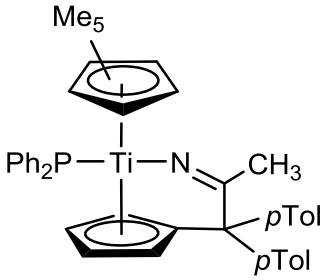
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.76 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.99 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.14 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 4.68 (C_5H_4), 5.01 (C_5H_4), 5.90 (C_5H_4), 6.58 (C_5H_4), 6.79 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.93 (m, 2 H, C_6H_4), 6.96 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.04 (m, 2 H, C_6H_5), 7.17 (m, 4 H, C_6H_5), 7.30 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.44 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.66 (m, 6 H, C_6H_4, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 67.2 (C_{exo}), 107.8 (C_5H_4), 109.4 (C_5H_4), 113.1 (C_5H_4), 116.6 (C_5H_4), 122.0 (C_5Me_5), 126.4 (C_6H_5), 127.8 (*p*Tol CH), 127.9 (C_6H_5), 128.4 (C_6H_4), 129.3 (*p*Tol CH), 131.9 (C_6H_4), 132.4 (*p*Tol CH) 135.1 (quat. C_6H_4), 135.76 (m, C_6H_5), 136.1 (quat. C_6H_4), 136.8 (*p*Tol C), 137.0 (*p*Tol C), 139.1 (*p*Tol C), 140.0 (*p*Tol C), 149.1 (m, quat. C_6H_5), 150.2 (Cp C_{ipso}), 184.1 (quat. *C*N) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 153.4 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3039 (w), 2965 (w), 2913 (w), 2855 (w), 1574 (s), 1553 (s), 1510 (m), 1483 (m), 1473 (m), 1430 (w), 1196 (w), 1170 (m), 1091 (m), 1021 (m), 1011 (m), 994 (m), 831 (m), 810 (s), 800 (s), 778 (s), 749 (s), 734 (s), 721 (s), 696 (s), 676 (s), 653 (m), 640 (m), 621 (w), 587 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti8d (LWF7)



Ti7c (250 mg, 0.40 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zu der violetten Lösung wird Acetonitril (0.35 ml, 0.4 mmol, 1.14 M in Toluol) gegeben und die resultierende grüne Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{44}H_{46}NPTi$, 667.70 g/mol

Ausbeute: 135 mg (0.20 mmol, 50%)

Schmelzpunkt: 129 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.75 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.80 (s, 3 H, CH_3), 2.07 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.17 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 4.70 (m, 1 H, C_5H_4), 5.06 (m, 1 H, C_5H_4), 5.98 (m, 1 H, C_5H_4), 6.72 (m, 1 H, C_5H_4), 6.90 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.01 – 7.08 (m, 6 H, *p*Tol CH, C_6H_5), 7.19 – 7.22 (m, 4 H, C_6H_5), 7.25 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.67 – 7.69 (m, 4 H, C_6H_5) ppm.

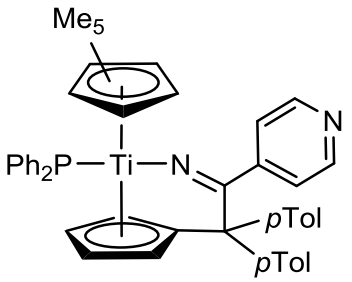
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 20.9 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 28.2 (CH_3), 68.7 (C_{exo}), 107.2 (C_5H_4), 110.2 (C_5H_4), 112.8 (C_5H_4), 116.8 (C_5H_4), 121.5 (C_5Me_5), 125.9 (C_6H_5), 127.8 (d, $^{3}J_{CP}$ = 6.4 Hz, quat. C_6H_5), 128.7 (*p*Tol CH), 129.1 (*p*Tol CH), 129.9 (*p*Tol CH), 131.0 (*p*Tol CH), 135.7 (d, $^{2}J_{CP}$ = 14.3 Hz, quat. C_6H_5), 136.1 (quat. *p*Tol C), 136.5 (quat. *p*Tol C), 140.0 (quat. *p*Tol C), 140.1 (quat. *p*Tol C), 149.5 (d, $^{1}J_{CP}$ = 23.0 Hz, quat. C_6H_5), 149.9 (Cp C_{ipso}), 190.6 (*C*=N) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 121.5 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2962 (w), 2907 (w), 2858 (w), 1621 (m), 1575 (w), 1509 (w), 1472 (w), 1434 (w), 1374 (m), 1261 (w), 1190 (w), 1115 (m), 1067 (m), 1020 (m), 993 (m), 804 (m), 789 (m), 737 (m), 723 (m), 694 (s), 632 (w) cm^{-1}.

MS (LIFDI): m/z = 666 (100) $[M+H]^+$.

Synthese von Ti8e (LWF9)



Ti7c (250 mg, 0.40 mmol) und 4-Cyanopyridin (41.5 mg, 0.40 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{48}H_{47}N_2PTi$, 730.76 g/mol

Ausbeute: 170 mg (0.23 mmol, 58%)

Schmelzpunkt: 119 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.74 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.97 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.14 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 4.69 (m, 1 H, C_5H_4), 4.97 (m, 1 H, C_5H_4), 5.83 (m, 1 H, C_5H_4), 6.60 (m, 1 H, C_5H_4), 6.76 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.94 – 6.96 (m, *p*Tol CH), 7.03 (m, 4 H, C_6H_5), 7.34 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.40 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.52 (m, 2 H, C_5H_4N), 7.65 (m, 4 H, C_6H_5), 8.51 (m, 2 H, C_5H_4N) ppm.

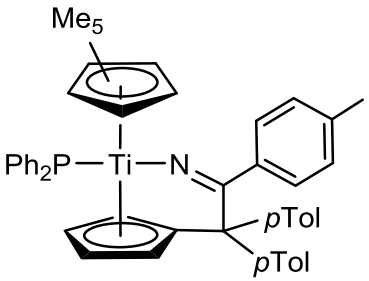
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.9 (C_5Me_5), 20.9 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 67.2 (C_{exo}), 107.9 (C_5H_4), 108.1 (C_5H_4), 113.2 (C_5H_4), 116.2 (C_5H_4), 122.0 (C_5Me_5), 123.9 (C_5H_4N), 126.7 (C_6H_5), 127.9 (d, $^3J_{CP}$ = 7.0 Hz, C_6H_5), 128.5 (*p*Tol CH), 128.9 (*p*Tol CH), 129.3 (*p*Tol CH), 129.4 (*p*Tol CH), 132.2 (*p*Tol CH), 135.7 (d, $^2J_{CP}$ = 11.4 Hz, C_6H_5), 136.3 (quat. *p*Tol C), 136.9 (quat. *p*Tol C), 139.2 (quat. *p*Tol C), 139.6 (quat. *p*Tol C), 145.1 (quat. C_5H_4N), 148.7 (d, $^1J_{CP}$ = 11.6 Hz, quat. C_6H_5), 149.6 (Cp C_{ipso}), 150.2 (C_5H_4N), 181 (via ^{1}H,^{13}C-HMBC, *C*=N) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 179.8 ppm.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 319.8 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3038 (w), 2905 (w), 2858(w), 1682 (s), 1582 (m), 1562 (m), 1541 (w), 1509 (m), 1473 (w), 1434 (m), 1406 (w), 1372 (w), 1261 (w),1217 (w), 1191 (m), 1115 (w), 1087 (w), 1058 (w), 1022 (m), 993 (w), 816 (m), 778 (m), 746 (m), 736 (m), 699 (s), 689 (s), 658 (w), 637 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti8f (LWF20)



Ti7c (250 mg, 0.40 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zu der violetten Lösung wird *p*-Tolunitril (0.047 ml, 0.40 mmol) gegeben und die resultierende grüne Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{50}H_{50}NPTi$, 743.80 g/mol

Ausbeute: 189 mg (0.25 mmol, 64%)

Schmelzpunkt: 127 °C

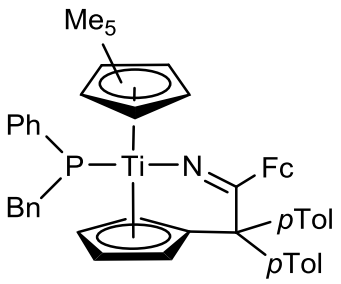
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.80 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.94 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.00 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.14 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 4.70 (m, 1 H, CH_{exo}), 5.08 (m, 1 H, CH_{exo}), 5.96 (m, 1 H, CH_{exo}), 6.57 (m, 1 H, CH_{exo}), 6.80 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.95 – 6.97 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.05 (m, 2 H, C_6H_5), 7.20 (m, 4 H, C_6H_5), 7.35 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.54 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.72 – 7.75 (m, 6 H, *p*Tol CH, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 20.9 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 67.3 (C_{exo}), 107.6 (C_5H_4), 110.1 (C_5H_4), 113.0 (C_5H_4), 116.7 (C_5H_4), 121.8 (C_5Me_5), 126.1 (C_6H_5), 127.8 (d, $^{3}J_{CP}$ = 6.6 Hz, C_6H_5), 128.2 (*p*Tol CH), 128.6 (*p*Tol CH), 129.2 (*p*Tol CH), 129.5 (*p*Tol CH), 130.8 (*p*Tol CH), 132.6 (*p*Tol CH), 135.9 (d, $^{2}J_{CP}$ = 13.8 Hz, C_6H_5), 136.6 (quat. *p*Tol C), 139.1 (quat. *p*Tol C), 139.3 (quat. *p*Tol C), 140.6 (quat. *p*Tol C), 149.4 (d, $^{1}J_{CP}$ = 21.2 Hz, quat. C_6H_5), 150.60 (Cp C_{ipso}), 187.1 (*C*=N) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 138.0 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 2962 (w), 1620 (w), 1580 (w), 1509 (m), 1479 (w), 1432 (m), 1394 (w), 1260 (m), 1170 (w), 1089 (s), 1013 (s), 797 (vs), 780 (s), 738 (s), 693 (s), 666 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti8g (TO145)



Ti7e (145 mg, 0.23 mmol) und Ferrocennitril (47.8 mg, 0.23 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt wobei ein Farbwechsel von rot nach grün zu beobachten ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{54}H_{54}FeNPTi$, **851.72 g/mol**

Ausbeute: 168 mg (0.20 mmol, 86%)

Schmelzpunkt: 90 °C

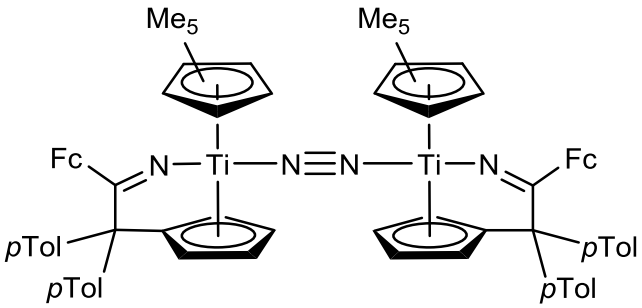
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.87 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.05 (s, 1 H, *p*Tol CH_3), 2.20 (s, 1 H, *p*Tol CH_3), 3.76 (m, 1 H, Fc C_5H_4), 3.81 (m, 1 H, Fc C_5H_4), 3.97 (m, 1 H, Fc C_5H_4), 4.17 (s, 5 H, Fc C_5H_5), 4.53 (m, 1 H, Fc C_5H_4), 4.56 (m, 1 H, C_5H_4), 5.09 (m, 1 H, C_5H_4), 5.55 (m, 1 H, C_5H_4), 6.62 (m, 1 H, C_5H_4), 6.94 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.09 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.25 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.88 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.7 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 68.8 (Fc C_5H_4), 69.5 (Fc C_5H_4), 69.5 (Cp C_{exo}), 70.1 (Fc C_5H_5), 70.9 (Fc C_5H_4), 71.5 (Fc C_5H_4), 85.6 (Fc C_5H_4), 108.3 (C_5H_4), 110.7 (C_5H_4), 112.4 (C_5H_4), 117.1 (C_5H_4), 120.9 (C_5Me_5), 127.8 (*p*Tol CH), 127.8 (*p*Tol CH), 128.3 (*p*Tol CH), 129.7 (*p*Tol CH), 129.7 (*p*Tol CH), 132.3 (*p*Tol CH), 135.8 (quat. *p*Tol C), 136.5 (quat. *p*Tol C), 139.0 (quat. *p*Tol C), 140.5 (quat. *p*Tol C), 149.9 (Cp C_{ipso}), 193.0 (quat. *C*N) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): 118 ppm, stark verbreitertes Signal.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 3028 (w), 2963 (m), 2907 (m), 2859 (w), 1602 (m), 1505 (s), 1452 (m), 1435 (m), 1377 (w), 1261 (s), 1222 (s), 1157 (m), 1094 (s), 1015 (s), 695 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti9a (LWF1)



Route A: Ti7c (250 mg, 0.40 mmol) und Ferrocennitril (84.4 mg, 0.40 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Route B: *p*Tol-N_2 (250 mg, 0.27 mmol) und Ferrocennitril (116 mg, 0.54 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{82}H_{48}Fe_2N_4Ti_2$, 1333.03 g/mol

Ausbeute:	Route A:	307 mg (0.23 mmol, 58%)
	Route B:	293 mg (0.22 mmol, 81%)

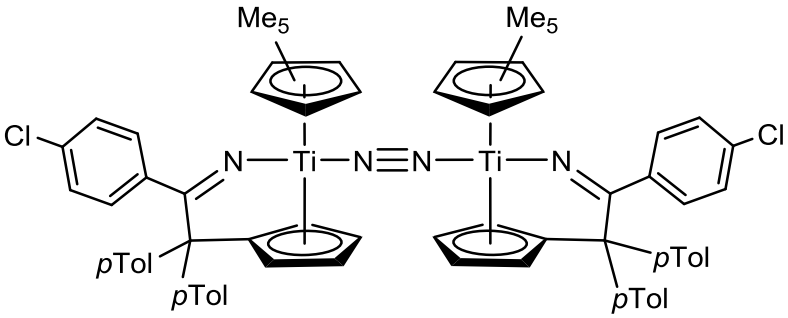
Schmelzpunkt: 122 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.89 (s, 30 H, C_5Me_5), 2.05 (s, 6 H, *p*Tol CH3), 2.10 (s, 6 H, *p*Tol CH3), 3.36 (s, 2 H, Fc C_5H_4), 3.82 (s, 2 H, Fc C_5H_4), 4.02 (s, 2 H, Fc C_5H_4), 4.32 (s, 10 H, Fc C_5H_5), 4.65 (m, 2 H, C_5H_4), 4.80 (s, 2 H, Fc C_5H_4), 5.40 (m, 2 H, C_5H_4), 5.47 (m, 2 H, C_5H_4), 6.89 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.05 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.43 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.50 (m, 2 H, C_5H_4), 7.89 (m, 4 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 68.4 (Cp C_{exo}), 68.8 (Fc C_5H_4), 69.3 (Fc C_5H_4), 70.2 (Fc C_5H_5), 70.3 (Fc C_5H_4), 74.0 (Fc C_5H_4), 86.6 (quat. Fc C_5H_4), 108.8 (C_5H_4), 109.3 (C_5H_4), 114.4 (C_5H_4), 124.3 (C_5Me_5), 125.7 (C_5H_4), 128.7 (*p*Tol CH), 128.9 (*p*Tol CH), 130.9 (*p*Tol CH), 131.1 (*p*Tol CH), 136.2 (quat. *p*Tol C), 136.9 (quat. *p*Tol C), 139.4 (quat. *p*Tol C), 140.3 (quat. *p*Tol C), 149.9 (Cp C_{ipso}), 195.7 (*C*=N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950 (w), 1572 (m), 1510 (m), 1436 (w), 1376 (w), 1223 (w), 1193 (w), 1107 (w), 1023 (m), 1004 (m), 813 (s), 791 (m), 766 (s), 719 (w), 670 (m), 642 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti9b (LWF8)



***p*Tol-N_2** (250 mg, 0.27 mmol) und *p*-Chlorbenzonitril (74.3 mg, 0.54 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{74}H_{74}Cl_2N_4Ti_2$, 1186.07 g/mol

Ausbeute: 114 mg (0.10 mmol, 37%)

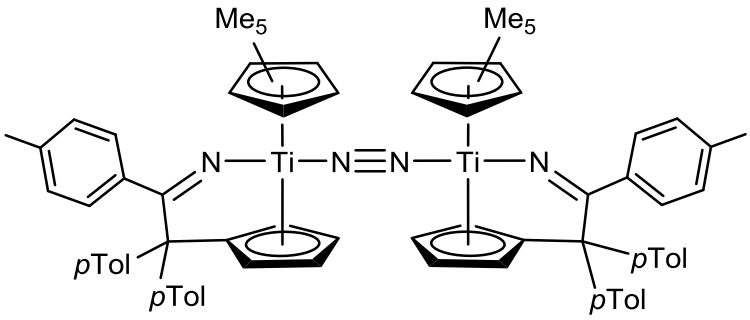
Schmelzpunkt: 116 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.84 (s, 30 H, C_5Me_5), 1.96 (s, 6 H ,*p*Tol CH_3), 2.15 (s, 6 H ,*p*Tol CH_3), 4.70 (m, 2 H, C_5H_4), 5.31 (m, 2 H, C_5H_4), 5.61 (m, 2 H, C_5H_4), 6.84 (m, 4 H, C_6H_4), 6.85 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.98 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.24 (m, 2 H, C_5H_4), 7.43 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.57 (m, 4 H, C_6H_4), 7.70 (m, 4 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 20.8 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 66.7 (Cp C_{exo}), 110.1 (C_5H_4), 112.8 (C_5H_4), 112.9 (C_5H_4), 123.0 (C_5H_4), 125.1 (C_5Me_5), 128.0 (C_6H_4), 128.7 (*p*Tol CH), 129.4 (*p*Tol CH), 129.7 (*p*Tol CH), 131.9 (*p*Tol CH, C_6H_4), 135.4 (quat. C_6H_4), 136.6 (quat. C_6H_4), 136.9 (quat. *p*Tol C), 137.0 (quat. *p*Tol C), 139.1 (quat. *p*Tol C), 139.6 (quat. *p*Tol C), 151.9 (Cp C_{ipso}), 189.1 (*C*=N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2910 (w), 2860 (w), 1576 (m), 1557 (w), 1509 (m), 1483 (m), 1438 (w), 1375 (w), 1261 (w), 1195 (w), 1173 (w), 1092 (m), 1021 (m), 830 (m), 811 (m), 799 (s), 779 (m), 725 (w), 705 (w),, 675 (m), 639 (w), 615 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti9c (LWF21)



***p*Tol-N_2** (250 mg, 0.27 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zu der Lösung wird *p*-Tolunitril (0.06 ml, 0.54 mmol) gegeben und die resultierende grüne Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{76}H_{80}N_4Ti_2$, 1145.24 g/mol

Ausbeute: 169 mg (0.15 mmol, 55%)

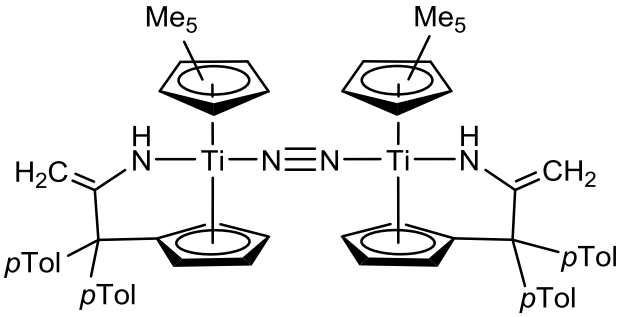
Schmelzpunkt: 118 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.86 (s, 6 H, CN *p*Tol CH_3), 1.88 (s, 30 H, C_5Me_5), 1.94 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 2.14 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 4.74 (m, 2 H, C_5H_4), 5.31 (m, 2 H, C_5H_4), 5.65 (m, 2 H, C_5H_4), 6.73 (m, 4 H, CN *p*Tol CH), 6.85 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.98 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.31 (m, 2 H, C_5H_4), 7.55 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.71 (m, 4 H, CN *p*Tol CH), 7.80 (m, 4 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.9 (C_5Me_5), 20.8 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 66.8 (Cp C_{exo}), 109.9 (C_5H_4), 112.6 (C_5H_4), 112.7 (C_5H_4), 122.8 (C_5H_4), 124.7 (C_5Me_5), 128.6 (*p*Tol CH), 128.6 (*p*Tol CH), 129.3 (*p*Tol CH), 129.8 (*p*Tol CH), 130.7 (*p*Tol CH), 132.1 (*p*Tol CH), 135.9 (quat. *p*Tol C), 136.3 (quat. *p*Tol C), 136.7 (quat. *p*Tol C), 139.3 (quat. *p*Tol C), 139.6 (quat. *p*Tol C), 139.9 (quat. *p*Tol C), 152.0 (Cp C_{ipso}), 191.0 (*C*=N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3021 (w), 2962 (w), 2906 (w), 2861 (w), 1575 (m), 1557 (m), 1509 (m), 1446 (w), 1386 (w), 1376 (w), 1261 (m), 1178 (m), 1096 (m), 1022 (m), 913 (w), 896 (w), 833 (m), 812 (s), 790 (s), 769 (s), 722 (w), 679 (m), 646 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti9d (LWF24)



***p*Tol-N_2** (250 mg, 0.27 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zu der Lösung wird Acetonitril (0.47 ml, 0.54 mmol, 1.14 M in *n*-Hexan) gegeben und die resultierende braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das dunkelbraune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{64}H_{72}N_4Ti_2$, 993.04 g/mol

Ausbeute: 140 mg (0.14 mmol, 52%)

Schmelzpunkt: 117 °C dec.

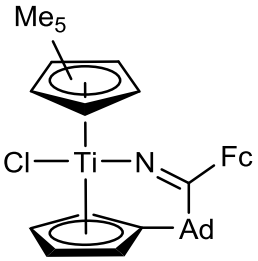
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.67 (s, 30 H, C_5Me_5), 2.08 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 2.15 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 3.88 (s, 2 H, CH_2), 4.17 (s, 2 H, CH_2), 4.83 (m, 2 H, C_5H_4), 5.28 (m, 2 H, C_5H_4), 5.40 (m, 2 H, C_5H_4), 6.90 (m, 2 H, C_5H_4), 7.02 (m, 8 H, *p*Tol CH), 7.62 (m, 8 H, *p*Tol CH), 9.14 (s, 1 H, NH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.4 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.3 (*p*Tol CH_3), 60.6 (Cp C_{exo}), 87.5 (CH_2), 108.5 (C_5H_4), 109.1 (C_5H_4), 113.8 (C_5H_4), 121.9 (C_5Me_5), 127.5 (C_5H_4), 128.6 (*p*Tol CH), 129.3 (*p*Tol CH), 130.8 (*p*Tol CH), 130.9 (*p*Tol CH), 135.9 (quat. *p*Tol C), 136.0 (quat. *p*Tol C), 143.2 (quat. *p*Tol C), 143.8 (quat. *p*Tol C), 145.1 (Cp C_{ipso}), 179.6 (C=CH_2) ppm.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 290.6 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2908 (w), 2858 (w), 2118 (w), 1509 (m), 1434 (m), 1375 (m), 1260 (m), 1091 (m), 1019 (s), 928 (w), 858 (w), 791 (s), 728 (m), 693 (m), 676 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti10 (LWF2)



Ti7a (250 mg, 0.40 mmol) und Ferrocennitril (84.4 mg, 0.40 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von **Ti10** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{36}H_{42}ClFeNTi$, 627.90 g/mol

Ausbeute: 260 mg Rohprodukt

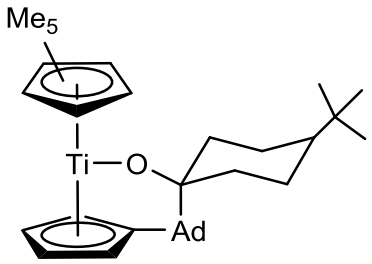
Schmelzpunkt: 127 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.40 – 2.51 (Ad), 1.91 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.96 (s, 1 H, Fc C_5H_4), 4.02 (s, 1 H, Fc C_5H_4), 4.09 (s, 1 H, Fc C_5H_4), 4.32 (s, 1 H, Fc C_5H_4), 4.44 (s, 5 H, Fc C_5H_5), 5.17 (m, 1 H, C_5H_4), 5.23 (m, 1 H, C_5H_4), 6.36 (m, 1 H, C_5H_4), 6.49 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.9 (C_5Me_5), 27.4 (Ad CH), 27.9 (Ad CH), 33.3 (Ad CH_2), 33.7 (Ad CH_2), 34.8 (Ad CH_2), 35.0 (Ad CH), 35.3 (Ad CH_2), 36.6 (Ad CH), 38.9 (Ad CH_2), 60.3 (Cp C_{exo}), 66.6 (Fc C_5H_4), 67.1 (Fc C_5H_4), 67.6 (Fc C_5H_4), 70.2 (Fc C_5H_5), 71.6 (Fc C_5H_4), 94.2 (quat. Fc C_5H_4), 105.0 (C_5H_4), 106.6 (C_5H_4), 113.8 (C_5H_4), 121.9 (C_5H_4), 122.6 (C_5Me_5), 150.4 (Cp C_{ipso}), 200.5 (*C*=N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2900 (m), 2849 (m), 1589 (s), 1469 (m), 1450 (m), 1374 (m), 1226 (m), 1110 (w), 1100 (m), 1065 (w), 1041 (w), 1091 (m), 946 (w), 874 (w), 822 (s), 809 (vs), 774 (s), 708 (m), 648 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti11a (LVF5)



Ti7a (250 mg, 0.44 mmol) und *tert*-Butylcyclohexan-4-on (68.1 mg, 0.44 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (8 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{35}H_{51}OTi$, 535.66 g/mol

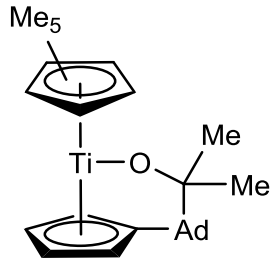
Ausbeute: 180 mg

Schmelzpunkt: 85 °C dec.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 2960 (m), 2902 (m), 2850 (m), 1477 (m), 1430 (m), 1364 (w), 1260 (w), 1184 (w), 1090 (m), 1067 (m), 1024 (m), 1000 (m), 957 (w), 799 (m), 744 (w), 735 (s), 691 (s), 566 (w) cm^{-1}.

MS (LIFDI): m/z = 535 (100) $[M]^+$, 370 (100) $[P_2Ph_4]^+$

Synthese von Ti11b (LVF8, LVF17)



Route A: Ti7a (250 mg, 0.44 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (8 ml) versetzt. Zu der rot-violetten Lösung wird Aceton (0.032 ml, 0.44 mmol) gegeben und die resultierende grüne Lösung zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Ti11b** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

Route B: Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.6 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit n-Hexan (8 ml) versetzt. Nach Zugabe von Aceton (0.044 ml, 0.6 mmol) wird die resultierende gelbe Reaktionslösung bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Im Anschluss wird Kaliumdiphenylphosphid (1.1 ml, 0.54 mmol, 0.5 M in THF) dazugegeben und die resultierende grüne Lösung zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{28}H_{39}OTi$, 439.49 g/mol

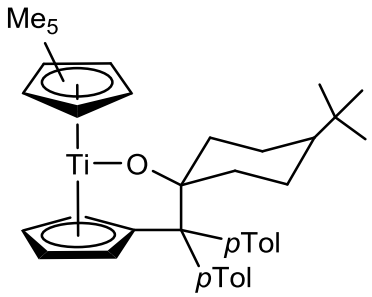
Ausbeute: Route A: 172 mg
Route B: 261 mg

Schmelzpunkt: 101 °C dec.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 3015 (w), 2962 (m), 2912 (m), 2849 (w), 1579 (w), 1567 (w), 1477 (m), 1430 (m), 1372 (m), 1260 (m), 1182 (w), 1134 (m), 1097 (m), 1023 (m), 974 (m), 958 (m), 878 (m), 799 (s), 734 (s), 692 (s), 654 (m), 631 (w) cm^{-1}.

MS (LIFDI): m/z = 439 (100) $[M]^+$.

Synthese von Ti11c (LVF9)



Ti7c (250 mg, 0.40 mmol) und *tert*-Butylcyclohexan-4-on (61.5 mg, 0.40 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (8 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{40}H_{51}OTi$, 595.71 g/mol

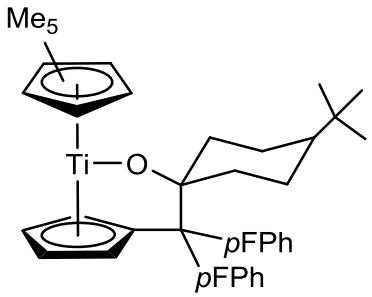
Ausbeute: 197 mg

Schmelzpunkt: 125 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2863 (m), 1717 (w), 1509 (m), 1476 (w), 1432 (m), 1363 (m), 1260 (m), 1180 (m), 1068 (m), 1019 (s), 955 (m), 904 (w), 866 (w), 801 (s), 780 (s), 735 (m), 692 (s), 639 (w), 584 (w), 560 (w) cm^{-1}.

MS (LIFDI)**:** m/z = 595 (100) $[M]^+$.

Synthese von Ti11d (LVF7)



LVF4 (250 mg, 0.39 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (8 ml) versetzt. Zu der gelben Lösung wird Kaliumdiphenylphosphid (0.78 ml, 0.39 mmol, 0.5 M in THF) gegeben und die resultierende grüne Lösung zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti11d** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{38}H_{45}F_2OTi$, 603.64 g/mol

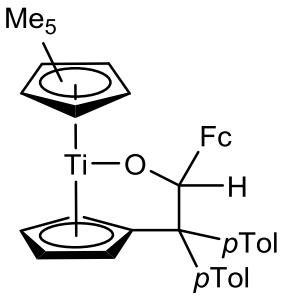
Ausbeute: 211 mg

Schmelzpunkt: 100 °C dec.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2908 (w), 2865 (w), 1716 (w), 1600 (w), 1505 (s), 1477 (w), 1431 (w), 1364 (w), 1260 (m), 1227 (m), 1162 (m), 1088 (m), 1066 (m), 1042 (m), 1015 (m), 949 (m), 905 (w), 869 (w), 793 (s), 734 (s), 692 (s), 676 (m), 632 (w), 583 (m), 557 (m) cm^{-1}.

MS (LIFDI): m/z = 603 (100) $[M]^+$.

Synthese von Ti11e (LVF21)



Cp**p***TolFvTiCl** (250 mg, 0.52 mmol) und Ferrocenaldehyd (226 mg, 0.52 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (8 ml) versetzt. Nach 30 min Reaktionszeit wird Kaliumdiphenylphosphid (1.04 ml, 0.52 mmol, 0.5 M in THF) hinzugegeben und die resultierende grüne Lösung zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Ti11e** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

$C_{41}H_{43}FeOTi$, 655.51 g/mol

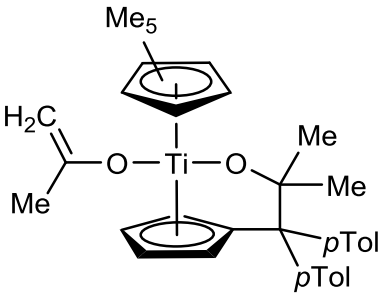
Ausbeute: 315 mg

Schmelzpunkt: 105 °C dec.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 304 (w), 2962 (m), 2907 (w), 2854 (w), 1509 (w), 1477 (m), 1431 (m), 1376 (w), 1260 (s), 1184 (w), 1088 (s), 1054 (s), 1020 (s), 914 (m), 873 (m), 798 (s), 735 (s), 691 (s), 579 (m) cm^{-1}.

MS (LIFDI): m/z = 655 (100) $[M]^+$.

Synthese von Ti12 (LVF11)



Cp*_p_TolFvTiCl (250 mg, 0.52 mmol) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (6 ml) versetzt. Zu der gelb-braunen Lösung wird Aceton (0.04 ml, 0.52 mmol) gegeben, die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Kaliumdiphenylphosphid (1.04 ml, 0.52 mmol, 0.5 M in THF) hinzugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende gelbe Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (5 ml) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gelbe klebrige Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti12** in *n*-Hexan bei -20 °C erhalten werden.

$C_{36}H_{44}O_2Ti$, 556.61 g/mol

Ausbeute: 254 mg

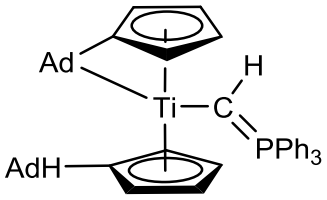
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.49 (s, 3 H, $C(CH_3)_2$), 1.80 (s, 3 H, $(C=CH_2)CH_3$), 1.83 (s, 3 H, $C(CH_3)_2$), 1.92 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.15 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.16 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 3.80 (s, 1 H, $(C=CH_2)CH_3$), 3.89 (s, 1 H, $(C=CH_2)CH_3$), 5.12 (m, 1 H, C_5H_4), 5.20 (d, $^1J_{HP}$ = 215 Hz, 1 H, $HPPh_2$)*, 5.61 (m, 1 H, C_5H_4), 6.02 (m, 1 H, C_5H_4), 6.60 (m, 1 H, C_5H_4), 6.99 – 7.02 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.27 – 7.41 (m, 4 H, *p*Tol CH) ppm.

* Verunreinigung durch entstehendes Diphenylphosphan.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.4 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 24.0 ($(C=CH_2)CH_3$), 34.0 ($C(CH_3)_2$), 34.5 ($C(CH_3)_2$), 64.7 (quat. $C(CH_3)_2$), 83.15 ($(C=CH_2)CH_3$), 107.60 (C_5H_4), 111.30 (C_5H_4), 111.67 (C_5H_4), 118.29 (C_5H_4), 123.36 (C_5Me_5), 128.60 (*p*Tol CH), 128.80 (*p*Tol CH), 128.85 (*p*Tol CH), 131.69 (*p*Tol CH), 135.8 (quat. *p*Tol C), 135.8 (quat. *p*Tol C), 142.20 (quat. *p*Tol C), 144.61 (quat. *p*Tol C), 150.71 (Cp C_{ipso}), 168.32 (quat. $(C=CH_2)CH_3$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2976 (w), 2908 (w), 2861 (w), 2284 (w), 1614 (m), 1543 (w), 1510 (m), 1434 (m), 1363 (m), 1279 (s), 1261 (m), 1184 (w), 1153 (w), 1124 (m), 1039 (s), 1022 (s), 989 (m), 974 (m), 955 (m), 901 (w), 867 (m), 840 (m), 793 (s), 772 (s), 722 (m), 693 (s), 632 (m), 587 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13a (TO155)



AdFv$_2$Ti (500 mg, 1.13 mmol) und **Y1** (310.8 mg, 1.13 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Hierbei ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach rot-braun zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{49}H_{53}PTi$, 720.80 g/mol

Ausbeute: 711 mg (0.99 mmol, 88%)

Schmelzpunkt: 140 °C

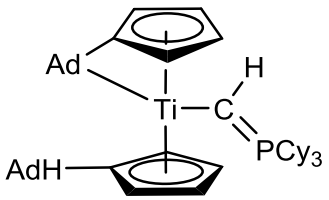
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.49–2.89 (Ad), 3.11 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.27 (m, 1 H, C_5H_4), 5.10 (m, 1 H, C_5H_4), 5.14 (m, 1 H, C_5H_4), 5.23 (m, 1 H, C_5H_4), 5.31 (m, 1 H, C_5H_4), 5.98 (m, 1 H, C_5H_4), 6.03 (m, 1 H, C_5H_4), 6.43 (d, $^2J_{PH}$ = 12.4 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 6.44 (m, 1 H, C_5H_4), 7.07 – 7.09 (m, 9 H, PPh_3), 7.60 – 7.64 (m, 6 H, PPh_3) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 29.4 (Ad CH), 29.9 (Ad CH), 32.4 (Ad CH), 32.5 (2 x Ad CH_2), 33.4 (Ad CH), 36.1 (Ad CH), 37.5 (Ad CH_2), 38.5 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.3 (Ad CH), 39.4 (Ad CH_2), 39.4 (Ad CH_2), 44.1 (Ad CH_2), 45.1 (Ad CH_2), 45.2 (CH_{exo}), 100.4 (C_5H_4), 103.6 (C_5H_4), 107.5 (C_5H_4), 107.8 (C_5H_4), 107.9 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 110.4 (C_5H_4), 110.6 (C_5H_4), 114.0 (C_{exo} Fv), 119.9 (d, $^1J_{PC}$ = 15.4 Hz, CH_{Ylid}), 122.9 (C_{ipso} Fv), 123.9 (C_{ipso} Cp), 128.2 (d, J = 10.7 Hz, PPh_3), 130.7 (d, J = 2.8 Hz, PPh_3), 133.4 (d, J = 8.9 Hz, PPh_3), 135.6 (d, $^1J_{PC}$ = 78 Hz, PPh_3) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.0 ($^1J_{PC}$ = 78 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2899 (s), 2847 (s), 2668 (w), 1634 (w), 1589 (w), 1482 (w), 1467 (w), 1448 (w), 1437 (s), 1353 (w), 1261 (w), 1196 (m), 1117 (s), 1099 (s), 1060 (m), 1027 (m), 998 (m), 930 (s), 874 (w), 705 (s), 775 (s), 742 (s), 720 (s), 692 (s), 627 (w), 597 (w), 580 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13b (TO167)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und **Y2** (165.6 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (6 ml) versetzt. Hierbei ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach dunkelrot zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das dunkelrote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Ti13b** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{49}H_{71}PTi$, 738.95 g/mol

Ausbeute: 301 mg (0.41 mmol, 72%)

Schmelzpunkt: 115 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.07–2.61 (58 H, Ad + Cy), 3.12 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.36 (m, 1 H, C_5H_4), 5.21 (m, 1 H, C_5H_4), 5.32 (m, 1 H, C_5H_4), 5.43 (m, 1 H, C_5H_4), 5.66 (m, 1 H, C_5H_4), 5.99 (d, $^2J_{PH}$ = 16.9 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 6.08 (m, 1 H, C_5H_4), 6.38 (m, 1 H, C_5H_4), 6.45 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 26.8 (CH_2), 27.7 (CH_2), 27.8 (CH_2), 27.9 (CH_2), 28.1 (CH_2), 28.3 (CH_2), 28.5 (CH), 28.7 (CH), 29.5 (CH), 30.0 (CH), 32.4 (CH_2), 32.6 (CH), 33.9 (CH), 35.7 (CH)*, 36.1 (CH)*, 36.3 (CH)*, 37.6 (CH_2), 38.6 (CH_2), 39.2 (CH_2), 39.4 (CH), 39.4 (CH_2), 40.1 (CH_2), 44.0 (CH_2), 45.1 (CH_{exo}), 45.1 (CH_2), 98.7 (C_5H_4), 103.0 (C_5H_4), 106.7 (C_5H_4), 107.2 (C_5H_4), 107.8 (C_5H_4), 107.8 (C_5H_4), 108.2 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 111.4 (C_{exo} Fv), 121.6 $(C_{ipso})^+$, 121.7 $(C_{ipso})^+$, 127.0 (d, 10.0 Hz, CH_{Ylid}) ppm.

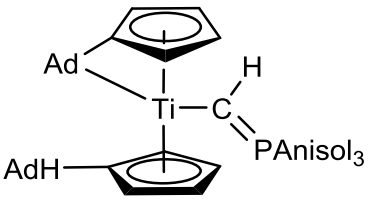
* Cy-*C*H kann aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden.

$^+$ C_{ipso} Fv und C_{ipso} Cp können aufgrund der geringen Differenz nicht unterschieden werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 25.5 ($^1J_{PC}$ = 46 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 (s), 2899 (s), 2849 (s), 1632 (w), 1445 (s), 1353 (w), 1259 8w), 1174 (w), 1128 (m), 1098 (w), 1060 (w), 1045 (w), 1000 (m), 942 (s), 886 (m), 847 (s), 829 (m), 801 (s), 785 (s), 772 (s), 745 (s), 725 (s), 687 (m), 581 (m), 562 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13c (BANS02)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und **Y3** (206 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{52}H_{59}O_3PTi$, 810.88 g/mol

Ausbeute: 312 mg (0.39 mmol, 68%)

Schmelzpunkt: 74 °C dec.

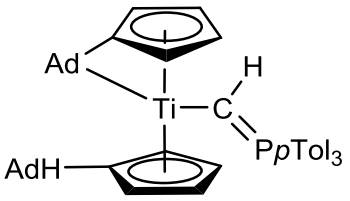
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.52–2.45 (m, Ad), 3.17 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.23 (s, 9 H, OCH_3), 4.33 (m, 1 H, C_5H_4), 5.18 (m, 1 H, C_5H_4), 5.20 (m, 1 H, C_5H_4), 5.36 (m, 1 H, C_5H_4), 5.38 (m, 1 H, C_5H_4), 6.07 (m, 1 H, C_5H_4), 6.18 (m, 1 H, C_5H_4), 6.50 (m, 1 H, C_5H_4), 6.77 (m, 1 H, CH_{Ylid}), 6.77 (m, 6 H, C_6H_4), 7.64 (m, 6 H, C_6H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 29.5 (Ad CH), 30.0 (Ad CH), 32.3 (Ad CH), 32.5 (2 x Ad CH_2), 33.4 (Ad CH), 36.1 (Ad CH), 37.5 (Ad CH_2), 38.5 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.4 (Ad CH_2), 39.5 (Ad CH_2), 39.6 (Ad CH), 44.2 (Ad CH_2), 45.1 (Ad CH_2), 45.1 (CH_{exo}), 54.8 (OCH_3), 100.1 (C_5H_4), 103.3 (C_5H_4), 107.1 (C_5H_4), 107.3 (C_5H_4), 107.4 (C_5H_4), 108.2 (C_5H_4), 110.0 (C_5H_4), 110.4 (C_5H_4), 113.1 (Fv C_{exo}), 113.8 (d, $^2J_{CP}$ = 11.6 Hz, C_6H_4), 122.9 (Fv C_{ipso}), 123.4 (Cp C_{ipso}), 126.6 (d, $^1J_{PC}$ = 18.2 Hz, CH_{Ylid}), 126.7 (d, $^1J_{PC}$ = 84 Hz, quat. C_6H_4), 135.1 (d, $^3J_{CP}$ = 10.3 Hz, C_6H_4), 161.9 (d, $^4J_{CP}$ = 2.4 Hz, quat. C_6H_4) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 10.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2899 (s), 2747 (m), 2359 (w), 2333 (w), 1634 (w), 1594 (m), 1568 (w), 1504 (m), 1448 (m), 1411 (w), 1353 (w), 1295 (w), 1260 (s), 1181 (m), 1114 (s), 1097 (s), 1059 (m), 1023 (s), 932 (w), 894 (w), 875 (w), 797 (s), 721 (m), 690 (m), 675 (w), 627 (w), 579 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13d (BANS07)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und **Y4** (179 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 366 mg (0.48 mmol, 85%)

Schmelzpunkt: 96 °C dec.

Elementaranalyse $C_{52}H_{59}PTi$ (762.88)
ber. C 81.87, H 7.80; gef. C 71.36, H 7.74.

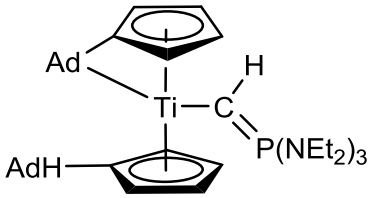
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.53–2.46 (Ad), 2.02 (s, 9 H, *p*Tol CH_3), 3.19 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.30 (m, 1 H, C_5H_4), 5.14 (m, 1 H, C_5H_4), 5.18 (m, 1 H, C_5H_4), 5.35 (m, 1 H, C_5H_4), 5.37 (m, 1 H, C_5H_4), 6.05 (m, 1 H, C_5H_4), 6.08 (m, 1 H, C_5H_4), 6.48 (m, 1 H, C_5H_4), 6.67 (d, $^2J_{PH}$ = 12.4 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 6.97 (m, 6 H, *p*Tol CH), 7.63 (m, 6 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.3 (*p*Tol CH_3), 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 29.5 (Ad CH), 30.0 (Ad CH), 32.4 (Ad CH), 32.5 (2 x Ad CH_2), 33.5 (Ad CH), 36.1 (Ad CH), 37.5 (Ad CH_2), 38.5 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.4 (Ad CH_2), 39.4 (Ad CH), 39.5 (Ad CH_2), 44.2 (Ad CH_2), 45.1 (Ad CH_2), 45.1 (CH_{exo}), 100.1 (C_5H_4), 103.5 (C_5H_4), 107.4 (C_5H_4), 107.4 (C_5H_4), 107.5 (C_5H_4), 108.2 (C_5H_4), 110.3 (2 x C_5H_4), 113.4 (Fv C_{exo}), 122.9 (Fv C_{ipso}), 123.4 (d, $^1J_{CP}$ = 16.4 Hz, CH_{Ylid}), 123.7 (Cp C_{ipso}), 129.0 (d, $^2J_{CP}$ = 11.1 Hz, *p*Tol CH), 132.3 (d, $^1J_{CP}$ = 80 Hz, quat. *p*Tol C), 133.5 (d, $^3J_{CP}$ = 9.3 Hz, *p*Tol CH), 140.9 (d, $^4J_{CP}$ = 2.7 Hz, quat. *p*Tol C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.1 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 2899 (s), 2846 (m), 1600 (m), 1500 (w), 1448 (m), 1399 (w), 1359 (w), 1311 (w), 1260 (m), 1212 (w), 1185 (m), 1096 (s), 1059 (m), 1033 (s), 1019 (s), 930 (s), 883 (m), 801 (s), 753 (m), 729 (w), 710 (w), 688 (w), 676 (w), 646 (m), 628 (m), 609 (w), 579 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13e (BANS15)



In einem Schlenkrohr werden Tris(*N*,*N*-diethylamino)methylphosphoniumiodid (657 mg, 1.69 mmol) und NaH (60.7 mg, 2.53 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit THF (15 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 4 h refluxiert, nach dem Abkühlen wird die Suspension filtriert und zu einer Lösung von **AdFv$_2$Ti** (500 mg, 1.12 mmol) in THF (5 ml) gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{43}H_{68}N_3PTi$, 705.88 g/mol

Ausbeute: 893 mg Rohausbeute
558 mg (0.79 mmol, 71%) per NMR

Schmelzpunkt: 74 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.93 (m, 18 H, CH_3), 1.38–2.68 (Ad), 2.63 (s, 1 H, CH_{exo}) 2.88 (m, 6 H, NCH_2), 3.01 (m, 6 H, NCH_2), 4.24 (C_5H_4), 5.00 (C_5H_4), 5.24 (C_5H_4), 5.61 (C_5H_4), 5.96 (C_5H_4), 6.23 (d, $^2J_{PH}$ = 13.8 Hz, CH_{Ylid}), 6.25 (C_5H_4), 6.45 (C_5H_4), 6.78 (C_5H_4) ppm.
Die restlichen Signale lassen sich **AdFv$_2$Ti** zuordnen.

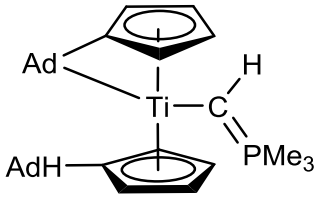
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 14.3 (CH_3), 28.5 (Ad CH), 29.5 (Ad CH), 30.1 (Ad CH), 32.6 (Ad CH_2), 32.7 (Ad CH), 32.7 (Ad CH_2), 33.3 (Ad CH), 36.5 (Ad CH), 37.3 (Ad CH_2), 38.6 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.3 (Ad CH_2), 39.3 (Ad CH_2), 39.6 (Ad CH), 40.0 (Ad CH_2), 40.1 (Ad CH_2), 40.2 (NCH_2), 44.3 (Ad CH_2), 44.6 (CH_{exo}), 45.3 (Ad CH_2), 100.4 (C_5H_4), 101.8 (C_5H_4), 105.0 (C_5H_4), 105.2 (C_5H_4), 106.6 (C_5H_4), 108.0 (C_5H_4), 111.0 (C_5H_4), 111.7 (Fv C_{exo}), 112.1 (C_5H_4), 123.5 (Fv C_{ipso}), 125.2 (Cp C_{ipso}), 139.1 (d, $^1J_{CP}$ = 63.4 Hz, CH_{Ylid}) ppm.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 51.0 ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 57.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2968 (m), 2898 (s), 2846 (m), 2377 (w), 2350 (w), 1634 (m), 1464 (m), 1448 (m), 1377 (m), 1352 (m), 1259 (m), 1200 (m), 1174 (m), 1096 (m), 1058 (m), 1015 (s), 946 (s), 925 (s), 788 (s), 776 (m), 751 (m), 687 (s), 642 (m), 579 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti13f (TO269)



$(CH_3)_4PBr$ (230.9 mg, 1.35 mmol) und $NaNH_2$ (52.7 mg, 1.35 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit THF (10 ml) versetzt. Die resultierende Suspension wird für 12 h refluxiert, abgekühlt und zu einer Lösung von **AdFv$_2$Ti** (500 mg, 1.12 mmol) in THF (3 ml) filtriert, wobei ein Farbumschlag von blau nach rot-braun beobachtet wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{34}H_{47}PTi$, 534.59 g/mol

Ausbeute: 359 mg (0.67 mmol, 60%)

Schmelzpunkt: 200 °C dec.

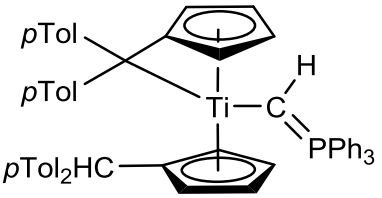
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.80 (d, $^2J_{HP}$ = 11.7 Hz, 9 H, CH_3), 1.52 – 2.61 (Ad), 2.93 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.29 (m, 1 H, C_5H_4), 5.00 (m, 1 H, C_5H_4), 5.07 (m, 1 H, C_5H_4), 5.21 (m, 1 H, C_5H_4), 5.54 (m, 1 H, C_5H_4), 6.22 (m, 1 H, C_5H_4), 6.24 (d, $^2J_{HP}$ = 9.3 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 6.36 (m, 1 H, C_5H_4), 6.52 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 19.2 (d, $^1J_{CP}$ = 53.4 Hz, CH_3), 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 29.5 (Ad CH), 30.0 (Ad CH), 32.6 (Ad CH_2), 32.8 (Ad CH_2), 33.0 (Ad CH), 33.3 (Ad CH), 36.0 (Ad CH), 37.5 (Ad CH_2), 38.6 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.4 (Ad CH_2), 39.5 (Ad CH_2), 39.6 (Ad CH_2), 40.2 (Ad CH), 44.2 (Ad CH_2), 44.9 (Ad CH_2) 45.5 (CH_{exo}), 101.0 (C_5H_4), 101.7 (C_5H_4), 105.2 (C_5H_4), 106.3 (C_5H_4), 106.5 (C_5H_4), 108.1 (C_5H_4), 108.3 (C_5H_4), 109.4 (C_5H_4), 111.8 (Fv C_{exo}), 122.4 (Fv C_{ipso}), 124.7 (Cp C_{ipso}), 140.0 (d, $^1J_{CP}$ = 18.6 Hz, CH_{Ylid}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 20.0 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2900 (s), 2847 (m), 1695 (w), 1598 (w), 1467 (w), 1449 (m), 1415 (w), 1353 (w), 1292 (w), 1259 (m), 1175 (w), 1097 (m), 1060 (m), 1033 (m), 982 (w), 934 (m), 793 (s), 660 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13g (TO156)



***p*TolFv$_2$Ti** (500 mg, 0.89 mmol) und **Y1** (244.6 mg, 0.89 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Hierbei ist ein langsamer Farbumschlag von grün nach rot-braun zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{59}H_{53}PTi$, 840.91 g/mol

Ausbeute: 558 mg (0.66 mmol, 75%)

Schmelzpunkt: 90 °C

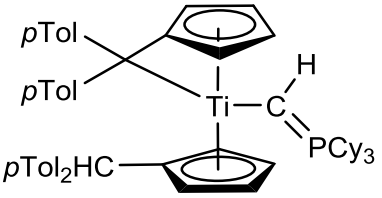
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.10 (s, 1 H, *p*Tol CH_3), 2.12 (s, 1 H, *p*Tol CH_3), 2.14 (s, 1 H, *p*Tol CH_3), 4.24 (m, 1 H, C_5H_4), 4.44 (m, 1 H, C_5H_4), 4.80 (m, 1 H, C_5H_4), 4.82 (m, 1 H, C_5H_4), 5.18 (m, 1 H, CH_{Ylid}), 5.20 (m, 1 H, CH_{exo}), 6.15 (m, 1 H, C_5H_4), 6.25 (m, 1 H, C_5H_4), 6.62 (m, 1 H, C_5H_4), 6.67 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.94 (m, 8 H, CH), 7.05 (m, 9 H, CH), 7.09 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.43 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.47 (m, 6 H, CH), 7.59 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.1 (*p*Tol CH_3), 51.9 (CH_{exo}), 103.9 (C_5H_4), 106.5 (C_5H_4), 106.7 (C_5H_4), 107.4 (C_5H_4), 109.0 (C_5H_4), 111.2 (Fv C_{exo}), 111.7 (C_5H_4), 112.8 (CH_{Ylid}), 114.4 (C_5H_4), 123.1 (Fv C_{ipso}), 124.2 (Cp C_{ipso}), 127.3 (*p*Tol CH), 127.4 (*p*Tol CH), 128.5 (d, $^3J_{CP}$ = 8.4 Hz, C_6H_5), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 130.7 (d, $^4J_{CP}$ = 2.8 Hz, C_6H_5), 133.4 (quat. *p*Tol C), 133.5 (quat. *p*Tol C), 134.0 (*p*Tol CH), 134.3 (d, $^1J_{CP}$ = 78.8 Hz, quat. C_6H_5), 135.3 (quat. *p*Tol C), 135.5 (quat. *p*Tol C), 143.2 (quat. *p*Tol C), 143.7 (quat. *p*Tol C), 144.8 (quat. *p*Tol C), 146.0 (quat. *p*Tol C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.2 ppm ($^1J_{PC}$ = 79.1 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 3020 (m), 2963 (w), 2918 (m), 2864 (w), 1588 (w), 1509 (s), 1483 (w), 1438 (s), 1412 (w), 1377 (w), 1361 (w), 1322 (w), 1294 (w), 1261 (m), 1185 (m), 1115 (s), 1038 (s), 1021 (s), 998 (s), 951 (w), 922 (w), 900 (m), 806 (s), 759 (s), 744 (s), 720 (s), 691 (s), 637 (s), 593 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13h (TO168)



***p*TolFv$_2$Ti** (250 mg, 0.44 mmol) und **Y2** (130.3 mg, 0.44 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (6 ml) versetzt. Hierbei ist ein langsamer Farbumschlag von grün nach dunkelrot zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das dunkelrote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{59}H_{71}PTi$, 859.06 g/mol

Ausbeute: 280 mg (0.33 mmol, 74%)

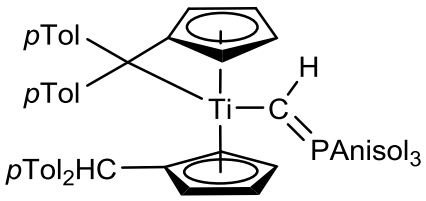
Schmelzpunkt: 119 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.97–1.74 (Cy CH_2), 2.11 (m, 6 H, *p*Tol CH), 2.15 (s, 6 H, *p*Tol CH), 3.58 (m, 3 H, Cy CH), 4.44 (m, 1 H, C_5H_4), 4.71 (m, 1 H, C_5H_4), 4.84 (m, 1 H, C_5H_4), 4.90 (m, 1 H, C_5H_4), 5.34 (m, 1 H, C_5H_4), 5.55 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.29 (m, 1 H, C_5H_4), 6.46 (m, 1 H, C_5H_4), 6.60 (m, 1 H, C_5H_4), 6.81 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.94 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.00 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.03 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.07 (m, 1 H, CH_{Ylid}), 7.25 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.38 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.52 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.60 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 25.9 (CH_2), 26.7 (CH_2), 27.7 (CH_2), 28.1 (CH_2), 34.8 (d, $^1J_{CP}$ = 45.5 Hz, Cy CH), 52.6 (CH_{exo}), 102.8 (C_5H_4), 104.3 (C_5H_4), 106.3 (C_5H_4), 107.3 (C_5H_4), 108.7 (Fv C_{exo}), 108.8 (C_5H_4), 109.0 (C_5H_4), 115.4 (C_5H_4), 121.6 (Cp C_{ipso}), 121.8 (Fv C_{ipso}), 126.7 (*p*Tol CH), 126.8 (*p*Tol CH), 128.6 (*p*Tol CH), 129.1 (*p*Tol CH), 129.1 (*p*Tol CH), 129.3 (*p*Tol CH), 129.6 (*p*Tol CH), 132.2 (quat. *p*Tol C), 133.1 (quat. *p*Tol C), 133.7 (*p*Tol CH), 135.5 (quat. *p*Tol C), 135.7 (quat. *p*Tol C), 140.1 (d, $^1J_{CP}$ = 7.4 Hz, CH_{Ylid}) 143.2 (quat. *p*Tol C), 144.4 (quat. *p*Tol C), 145.1 (quat. *p*Tol C), 147.7 (quat. *p*Tol C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 26.1 ($^1J_{PC}$ = 45.3 Hz) ppm.

Synthese von Ti13i (BANS04)



***p*TolFv$_2$Ti** (250 mg, 0.44 mmol) und **Y3** (162 mg, 0.44 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{62}H_{59}O_3PTi$, 930.99 g/mol

Ausbeute: 323 mg (0.35 mmol, 78%)

Schmelzpunkt: 66 °C dec.

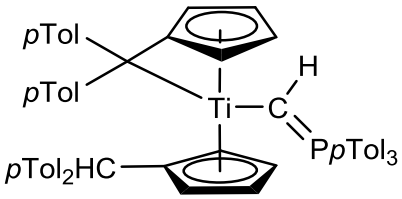
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.11 (s, 9 H, *p*Tol CH_3), 2.15 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 3.25 (s, 9 H, OCH_3), 4.31 (m, 1 H, C_5H_4), 4.50 (m, 1 H, C_5H_4), 4.85 (m, 1 H, C_5H_4), 4.88 (m, 1 H, C_5H_4), 5.19 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.35 (m, 1 H, C_5H_4), 6.20 (m, 1 H, C_5H_4), 6.36 (m, 1 H, C_5H_4), 6.71 (m, 1 H, CH_{Ylid}), 6.73 – 6.76 (m, 8 H, C_6H_4, *p*Tol CH), 6.93 – 6.96 (m, 6 H, C_6H_4), 7.12 – 7.13 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.18 – 7.20 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.46 – 7.48 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.50 – 7.54 (m, 6 H, C_6H_4), 7.69 – 7.70 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 51.8 (CH_{exo}), 54.9 (OCH_3), 103.7 (C_5H_4), 106.3 (C_5H_4), 106.4 (C_5H_4), 106.5 (C_5H_4), 109.0 (C_5H_4), 110.6 (Fv C_{exo}), 111.5 (C_5H_4), 113.5 (C_5H_4), 114.1 (d, $^2J_{CP}$ = 11.8 Hz, C_6H_4), 123.2 (Fv C_{ipso}), 124.1 (Cp C_{ipso}), 126.0 (d, $^1J_{CP}$ = 84.9 Hz, quat. C_6H_4), 127.5 (*p*Tol CH), 128.5 (*p*Tol CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 132.4 (quat. *p*Tol C) 133.5 (quat. *p*Tol C), 134.2 (*p*Tol CH), 135.2 (d, $^3J_{CP}$ = 10.5 Hz, C_6H_4), 135.5 (quat. *p*Tol C), 143.3 (quat. *p*Tol C), 143.8 (quat. *p*Tol C), 145.2 (quat. *p*Tol C), 146.0 (quat. *p*Tol C), 162.0 (d, $^4J_{CP}$ = 2.6 Hz, C_6H_4) ppm.
Eine genauere Zuordnung konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht durchgeführt werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 10.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3020 (w), 2963 (w), 2901 (w), 2846 (w), 1593 (s), 1568 (w), 1503 (s), 1458 (w), 1410 (w), 1361 (w), 1294 (m), 1260 (s), 1182 (m), 1115 (s), 1021 (s), 900 (w), 802 (s), 762 (s), 724 (m), 676 (w), 660 (w), 575 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13j (BANS03)



***p*TolFv$_2$Ti** (250 mg, 0.44 mmol) und **Y4** (141 mg, 0.44 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{62}H_{59}PTi$, 882.99 g/mol

Ausbeute: 193 mg (0.22 mmol, 49%)

Schmelzpunkt: 72 °C dec.

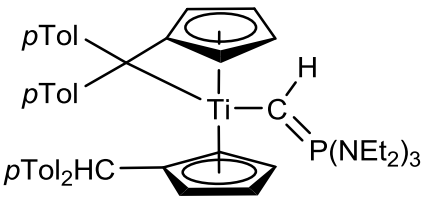
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.02 (s, 9 H, CH_3), 2.12 (s, 9 H, CH_3), 2.16 (s, 3 H, CH_3), 4.15 (m, 1 H, C_5H_4), 4.31 (m, 1 H, C_5H_4), 4.73 (m, 1 H, C_5H_4), 4.83 (m, 1 H, C_5H_4), 4.97 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.45 (m, 1 H, C_5H_4), 6.25 (m, 1 H, C_5H_4), 6.33 (m, 1 H, C_5H_4), 6.75 (m, 1 H, C_5H_4, *p*Tol CH), 6.77 (m, 3 H, C_5H_4, *p*Tol CH), 6.94 (m, 12 H, *p*Tol CH), 7.06 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.10 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.49 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.56 (m, 6 H, *p*Tol CH), 7.75 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.
Eine genauere Zuordnung konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht durchgeführt werden.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 21.3 (*p*Tol CH_3), 51.2 (CH_{exo}), 104.0 (C_5H_4), 106.6 (C_5H_4), 106.8 (C_5H_4), 109.3 (C_5H_4), 110.8 (Fv C_{exo}), 112.0 (C_5H_4), 123.4 (Fv C_{ipso}), 124.0 (Cp C_{ipso}), 127.5 (*p*Tol CH), 127.6 (*p*Tol CH), 128.5 (*p*Tol CH),128.9 (*p*Tol CH), 129.3 (d, $^2J_{CP}$ = 11.1 Hz, *p*Tol CH), 129.3 (*p*Tol CH), 129.7 (*p*Tol CH), 131.5 (d, $^1J_{PC}$ = 80.8 Hz, quat. *p*Tol C), 132.50 (quat. *p*Tol C), 132.7 (*p*Tol CH), 133.5 (d, $^3J_{CP}$ = 9.2 Hz, *p*Tol CH), 134.2 (*p*Tol CH), 135.1 (quat. *p*Tol C), 135.5 (quat. *p*Tol C), 136.05 (*p*Tol CH), 140.9 (d, $^4J_{CP}$ = 2.7 Hz, quat. *p*Tol C), 143.2 (quat. *p*Tol C), 143.8 (quat. *p*Tol C), 145.2 (quat. *p*Tol C), 145.6 (quat. *p*Tol C) ppm.
Eine genauere Zuordnung konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht durchgeführt werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.1 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2919 (w), 2324 (w), 2287 (w), 2189 (w), 2164 (w), 2106 (w), 2084 (w), 2050 (w), 2020 (w), 1999 (w), 1980 (w), 1600 (w), 1516 (w), 1448 (w), 1402 (w), 1261 (m), 1183 (w), 1092 (m), 1020 (m), 899 (w), 863 (w), 800 (s), 760 (m), 676 (w), 654 (w), 575 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti13k (BANS16)



In einem Schlenkrohr werden Tris(*N*,*N*-diethylamino)-methylphosphoniumiodid (517 mg, 1.33 mmol) und NaH (57.8 mg, 1.99 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit THF (15 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 4 h refluxiert, nach dem Abkühlen wird die Suspension filtriert und zu einer Lösung von ***p*TolFv$_2$Ti** (500 mg, 0.89 mmol) in THF (5 ml) gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{53}H_{68}N_3PTi$, 825.99 g/mol

Ausbeute: quantitativ

Schmelzpunkt: 83 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.87 (m, 18H, CH_3), 2.08 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.11 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.15 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.71 (m, 6H, CH_2), 2.86 (m, 6H, CH_2), 4.43 (m, 1 H, C_5H_4), 4.76 (m, 1 H, C_5H_4), 4.80 (m, 1 H, C_5H_4), 4.83 (m, 1 H, C_5H_4), 5.12 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.56 (m, 1 H, C_5H_4), 6.47 (m, 1 H, C_5H_4), 6.70 (m, 1H, C_5H_4), 6.83 (m, 3 H, *p*Tol CH, C_5H_4), 6.91 (m, 1 H, CH_{Ylid}), 6.94 (m, 6 H, *p*Tol CH), 7.11 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.23 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.59 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.65 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

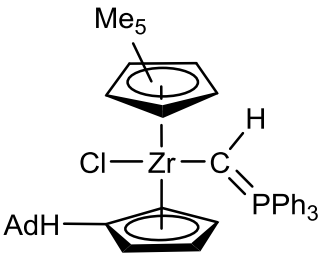
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 14.2 (m, CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 40.2 (m, CH_2), 52.1 (CH_{exo}), 105.1 (C_5H_4), 105.1 (C_5H_4), 106.2 (C_5H_4), 107.5 (C_5H_4), 108.6 (Fv C_{exo}), 109.2 (C_5H_4), 110.0 (C_5H_4), 111.4 (C_5H_4), 113. (C_5H_4), 123.3 (Fv C_{ipso}), 127.1 (*p*Tol CH), 127.5 (*p*Tol CH), 128.6 (*p*Tol CH), 129.0 (*p*Tol CH), 129.0 (*p*Tol CH), 129.2 (*p*Tol CH), 129.5 (*p*Tol CH), 132.4 (quat. *p*Tol C), 132.6 (*p*Tol CH), 132.7 (quat. *p*Tol C), 133.0 (quat. *p*Tol C), 135.3 (quat. *p*Tol C), 135.6 (quat. *p*Tol C), 142.7 (Cp C_{ipso}), 144.2 (quat. *p*Tol C), 145.2 (quat. *p*Tol C), 147.1 (quat. *p*Tol C), 151.0 (d, $^2J_{CP}$ = 62.7 Hz, CH_{Ylid}) ppm.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 50.6 ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 56.6 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2969 (m), 2921 (w), 2870 (w), 1607 (w), 1508 (m), 1455 (m), 1379 (m), 1295 (m), 1260 (m), 1203 (m), 1172 (m), 1054 (m), 1017 (s), 946 (m), 924 (m), 864 (m), 796 (s), 762 (s), 737 (m), 688 (m), 638 (w), 569 (m) cm^{-1}.

Synthese von Zr2a (TO171)



Cp*AdFvZrCl (110 mg, 0.24 mmol) und **Y1** (66 mg, 0.24 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (6 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von orange nach gelb zu beobachten ist. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das hellgelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 77 mg (0.11 mmol, 46%)

Schmelzpunkt: 145 °C dec.

Elementaranalyse $C_{44}H_{49}ClPZr$ (735.52):
ber. C 71.85, H 6.72; gef. C 68.80, H 6.91.

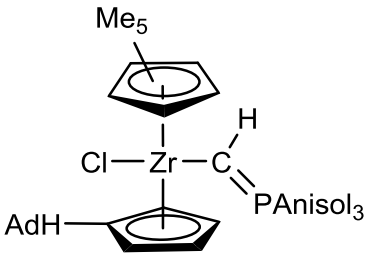
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.45 – 2.31 (Ad), 2.07 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.31 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.06 (m, 1 H, C_5H_4), 5.08 (d, $^{2}J_{PH}$ = 11.3 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 5.47 (m, 2 H, C_5H_4), 5.92 (m, 1 H, C_5H_4), 7.10 (m, 9 H, PPh_3), 7.10 (m, 6 H, PPh_3) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 28.5 (Ad CH), 32.0 (Ad CH), 32.6 (Ad CH_2), 33.3 (Ad CH), 38.6 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 43.8 (CH_{exo}), 104.4 (C_5H_4), 104.5 (d, $^{1}J_{PC}$ = 34.5 Hz, CH_{Ylid}), 107.4 (C_5H_4), 110.0 (C_5H_4), 110.8 (C_5H_4), 118.1 (C_5Me_5), 128.4 (d, J = 11.3 Hz, PPh_3), 130.7 (d, J = 2.7 Hz, PPh_3), 133.5 (d, J = 9.2 Hz, PPh_3), 133.8 (C_{ipso} Cp), 135.6 (d, $^{1}J_{PC}$ = 81 Hz, PPh_3) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 16.6 ($^{1}J_{PC}$ = 81 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2907 (s), 2848 (m), 1482 (w), 1435 (s), 1261 (w), 1185 (w), 1095 (s), 1062 (m), 1044 (m), 1023 (s), 998 (s), 852 (m), 813 (s), 748 (s), 706 (s), 692 (s), 595 (w) cm^{-1}.

Synthese von Zr2b (ACFJH23)



Cp*AdFvZrCl (250 mg, 0.54 mmol) und **Y3** (199 mg, 0.54 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende gelbe Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das gelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Zr2b** in *n*-Hexan bei 60 °C erhalten werden.

$C_{47}H_{56}ClO_3PZr$, 826.55 g/mol

Ausbeute: 377 mg (0.46 mmol, 84%)

Schmelzpunkt: 158 °C dec.

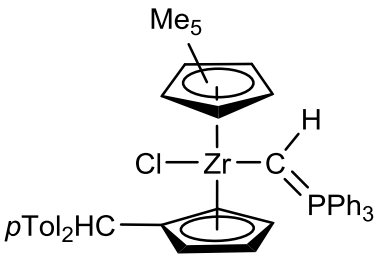
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.47 – 2.39 (Ad), 2.13 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.25 (s, 9 H, OCH_3), 3.37 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.11 (m, 1 H, C_5H_4), 5.36 (d, $^{2}J_{HP}$ = 11.1 Hz, CH_{Ylid}), 5.51 (m, 1 H, C_5H_4), 5.61 (m, 1 H, C_5H_4), 6.08 (m, 1 H, C_5H_4), 6.79 – 6.81 (m, 6 H, C_6H_4), 7.76 – 7.80 (m, 6 H, C_6H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.9 (C_5Me_5), 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 32.0 (Ad CH), 32.7 (Ad CH_2), 32.9 (Ad CH_2), 33.4 (Ad CH), 38.7 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 43.8 (CH_{exo}), 54.9 (Ti-CH_3), 104.3 (C_5H_4), 107.2 (C_5H_4), 109.9 (C_5H_4), 110.3 (d, $^{1}J_{CP}$ = 36.8 Hz, CH_{Ylid}), 110.6 (C_5H_4), 114.1 (d, $^{2}J_{CP}$ = 12.1 Hz, C_6H_4), 117.9 (C_5Me_5), 127.3 (d, $^{1}J_{CP}$ = 86.8 Hz, quat. C_6H_4), 133.6 (Cp C_{ipso}), 135.2 (d, $^{3}J_{CP}$ = 10.6 Hz, C_6H_4), 162.0 (d, $^{4}J_{CP}$ = 2.7 Hz, quat. C_6H_4) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 14.1 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3396 (m), 2962 (w), 2913 (w), 1655 (w), 1600 (w), 1509 (w), 1261 (m), 1096 (s), 1057 (m), 950 (s), 803 (s), 709 (m), 7649 (m) cm^{-1}.

Synthese von Zr2c (TO172, ACFJH19)



Cp*_p_TolFvZrCl (250 mg, 0.48 mmol) und **Y1** (132.8 mg, 0.48 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von orange nach gelb zu beobachten ist. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das hellgelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Zr2c** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

Ausbeute: 248 mg (0.31 mmol, 65%)

Schmelzpunkt: 153 °C dec.

Elementaranalyse $C_{49}H_{50}ClPZr$ (796.59):
ber. C 73.88, H 6.33; gef. C 72.86, H 6.62.

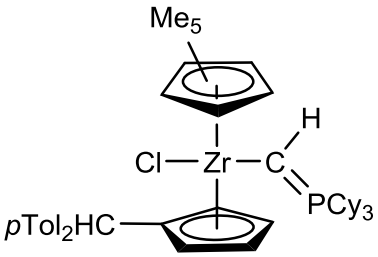
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.97 (s, 15 H, $C_5\mathit{Me}_5$), 2.05 (s, 3 H, CH_3), 2.10 (s, 3 H, CH_3), 4.79 (m, 1 H, $C_5\mathit{H}_4$), 5.04 (m, 1 H, $C_5\mathit{H}_4$), 5.20 (d, $^{2}J_{PH}$ = 12.5 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 5.41 (m, 1 H, $C_5\mathit{H}_4$), 5.96 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.27 (m, 1 H, $C_5\mathit{H}_4$), 6.86 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.00 – 7.06 (m, 12 H, *p*Tol CH + PPh_3), 7.20 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.50 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.68 – 7.72 (m, 6 H, PPh_3) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 ($C_5\mathit{Me}_5$), 21.0 (*p*-Tolyl CH_3), 21.1 (*p*-Tolyl CH_3), 51.6 (CH_{exo}), 103.0 (C_5H_4), 105.7 (d, $^{1}J_{PC}$ = 33.1 Hz, CH_{Ylid}), 109.7 (C_5H_4), 110.8 (C_5H_4), 111.9 (C_5H_4), 118.3 (C_5Me_5), 129.0 (*p*-Tolyl *C*H), 129.2 (*p*-Tolyl *C*H), 129.6 (*p*-Tolyl *C*H), 130.4 (*p*-Tolyl CH), 130.7 (d, *J* = 2.7 Hz, PPh_3), 133.4 (d, *J* = 9.1 Hz, PPh_3), 134.8 (C_{ipso} Cp), 134.8 (quat. *p*Tol *C*), 135.1 (d, $^{1}J_{PC}$ = 81 Hz, quat. C_6H_4), 135.5 (quat. *p*Tol *C*), 142.6 (quat. *p*Tol *C*), 144.4 (quat. *p*Tol *C*) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 16.5 ($^{1}J_{PC}$ = 81 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 2962 (m), 2899 (m), 2860 (m), 1510 (m), 1481 (w), 1437 (s), 1377 (w), 1262 (w), 1186 (w), 1102 (s), 1069 (m), 1040 (s), 1024 (s), 999 (m), 950 (s), 951 (w), 804 (s), 785 (s), 762 (s), 750 (s), 705 (s), 694 (s), 577 (w) cm^{-1}.

Synthese von Zr2d (TO174)



Cp*_p_TolFvZrCl (250 mg, 0.48 mmol) und **Y2** (141.5 mg, 0.48 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von orange nach gelb zu beobachten ist. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das hellgelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{49}H_{68}ClPZr$, 814.73 g/mol

Ausbeute: 282 mg (0.35 mmol, 72%)

Schmelzpunkt: 193 °C dec.

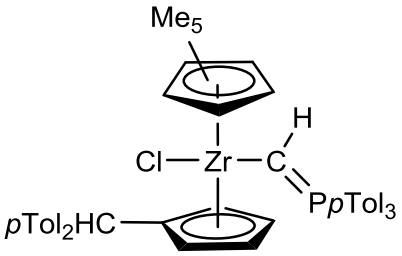
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.0 – 1.91 (P*Cy*$_3$), 1.97 (s, 15 H, C_5*Me*$_5$), 2.07 (s, 3 H, CH_3), 2.12 (s, 3 H, CH_3), 5.71 (d, $^{2}J_{PH}$ = 17.2 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 5.13 (m, 1 H, C_5*H*$_4$), 5.48 (m, 1 H, C_5*H*$_4$), 6.06 (m, 1 H, C_5*H*$_4$), 6.10 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.89 (m, 1 H, C_5*H*$_4$), 6.98 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.04 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.43 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.61 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5*Me*$_5$), 21.0 (*p*-Tolyl CH_3), 21.1 (*p*-Tolyl CH_3), 26.7 (CH_2), 27.7 (CH_2), 28.0 (CH_2), 36.8 (d, $^{1}J_{PC}$ = 47.0 Hz, Cy CH), 51.6 (CH_{exo}), 102.5 (C_5H_4), 107.5 (C_5H_4), 109.5 (C_5H_4), 109.7 (C_5H_4), 111.1 (d, $^{1}J_{PC}$ = 23.7 Hz, CH_{Ylid}), 117.5 (C_5Me_5), 129.2 (*p*-Tolyl *C*H), 129.2 (*p*-Tolyl *C*H), 129.8 (*p*-Tolyl *C*H), 130.4 (p-Tolyl CH), 135.0 (Cp C_{ipso}), 135.1 (*p*-Tolyl *C*), 135.5 (*p*-Tolyl *C*), 142.5 (*p*-Tolyl *C*), 144.8 (*p*-Tolyl *C*) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 26.7 ($^{1}J_{PC}$ = 46.4 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3021 (w), 2929 (s), 2854 (s), 1627 (m), 1510 (s), 1447 (s), 1376 (w), 1313 (w), 1260 (w), 1181 (m), 1110 (m), 1022 (s), 1007 (s), 929 (m), 909 (m), 851 (m), 807 (s), 763 (s), 690 (s), 593 (m), 576 (s) cm^{-1}.

Synthese von Zr2e (ACFJH22)



Cp*_p_TolFvZrCl (250 mg, 0.48 mmol) und **Y4** (153 mg, 0.48 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende orange Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das orange Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{52}H_{56}ClPZr$, 838.67 g/mol

Ausbeute: 145 mg (0.17 mmol, 36%)

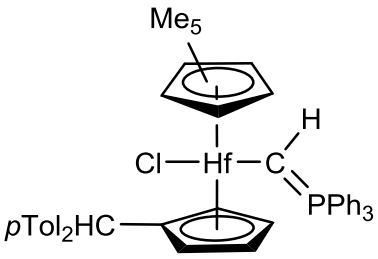
Schmelzpunkt: 121 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.95 (s, 9 H, *p*Tol CH_3), 2.05 (m, 18 H, C_5Me_5, Cp *p*Tol CH_3), 2.10 (s, 3 H, Cp *p*Tol CH_3), 5.07 (m, 1 H, C_5H_4), 5.10 (m, 1 H, C_5H_4), 5.40 (m, 1 H, C_5H_4), 6.16 (d, $^{2}J_{HP}$ = 12.4 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 6.40 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.67 (m, 1 H, C_5H_4), 6.83 – 6.85 (m, 2 H, Cp *p*Tol CH), 6.91 – 6.93 (m, 6 H, *p*Tol CH), 6.98 – 7.00 (m, 2 H, Cp *p*Tol CH), 7.16 (m, 2 H, Cp *p*Tol CH), 7.57 – 7.58 (m, 2 H, Cp *p*Tol CH), 7.69 – 7.73 (m, 6 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.8 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 21.2 (*p*Tol CH_3), 52.5 (CH_{exo}), 101.9 (C_5H_4), 110.4 (C_5H_4), 111.8 (C_5H_4), 112.7 (C_5H_4), 118.2 (C_5Me_5), 126.6 (d, $^{1}J_{CP}$ = 32.8 Hz, CH_{Ylid}), 129.0 (Cp *p*Tol CH), 129.3 (d, $^{2}J_{CP}$ = 10.9 Hz, *p*Tol CH), 130.5 (Cp *p*Tol CH), 130.5 (d, $^{1}J_{CP}$ = 83.8 Hz, quat. pTol C), 131.7 (Cp C_{ipso}), 133.6 (d, $^{3}J_{CP}$ = 9.6 Hz, *p*Tol CH), 134.8 (quat. Cp *p*Tol C), 135.7 (quat. Cp *p*Tol C), 141.2 (d, $^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz, quat. *p*Tol C), 142.2 (quat. Cp *p*Tol C), 145.2 (quat. Cp *p*Tol C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 15.2 ppm.

Synthese von Hf1a (TO251)



Cp*pTolFvHfCl (200 mg, 0.33 mmol) und **Y1** (91 mg, 0.33 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (5 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende gelbe Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das hellgelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{49}H_{50}ClPHf$, 883.85 g/mol

Ausbeute: 169 mg (0.19 mmol, 58%)

Schmelzpunkt: 135 °C

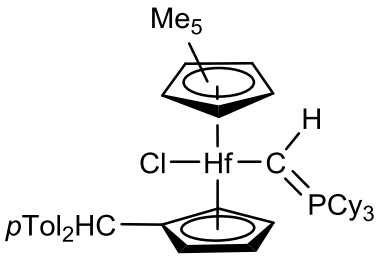
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.01 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.05 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.10 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 3.76 (d, $^{2}J_{HP}$ = 15.0 Hz, CH_{Ylid}), 4.71 (m, 1 H, C_5H_4), 5.02 (m, 1 H, C_5H_4), 5.47 (m, 1 H, C_5H_4), 5.94 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.18 (m, 1 H, C_5H_4), 6.86 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.03 (m, 11 H, *p*Tol CH, C_6H_5), 7.19 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.48 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.72 (m, 6 H, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.7 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 51.6 (CH_{exo}), 96.4 (d, $^{1}J_{CP}$ = 39.5 Hz, CH_{Ylid}), 101.5 (C_5H_4), 108.8 (C_5H_4), 110.0 (C_5H_4), 111.9 (C_5H_4), 117.2 (C_5Me_5), 128.4 (d, $^{2}J_{CP}$ = 10.9 Hz, C_6H_5), 129.0 (*p*Tol CH), 129.2 (*p*Tol CH), 129.6 (*p*Tol CH), 130.3 (*p*Tol CH), 130.6 (d, $^{4}J_{CP}$ = 2.7 Hz, C_6H_5), 133.4 (d, $^{3}J_{CP}$ = 9.2 Hz, C_6H_5), 134.1 (Cp C_{ipso}), 135.2 (d, $^{1}J_{CP}$ = 85.5 Hz, quat. C_6H_5), 135.7 (quat. *p*Tol C), 136.3 (quat. *p*Tol C), 142.6 (quat. *p*Tol C), 144.3 (quat. *p*Tol C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 22.6 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3018 (w), 2962 (w), 2904 (m), 2861 (w), 1588 (w), 1510 (m), 1482 (m), 1437 (s), 1377 (m), 1261 (m), 1186 (w), 1115 (s), 1054 (m), 1025 (m), 998 (w), 960 (s), 900 (m), 807 (s), 747 (s), 719 (s), 691 (s), 576 (m) cm^{-1}.

Synthese von Hf1b (TO252)



Cp*_p_TolFvHfCl (173.3 mg, 0.29 mmol) und **Y2** (84 mg, 0.29 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (5 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende gelbe Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das hellgelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Hf1b** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{49}H_{68}ClPHf$, 902.00 g/mol

Ausbeute: 39 mg (0.04 mmol, 15%)

Schmelzpunkt: 115 °C

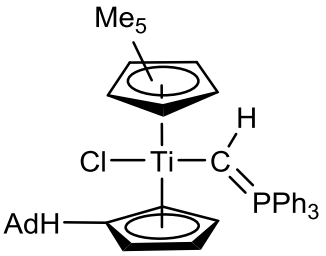
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.03 – 2.12 (Cy CH_2, Cy CH), 2.00 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.07 (s, 3 H, *p*Tol CH), 2.12 (s, 3 H, *p*Tol CH), 3.04 (d, $^{2}J_{HP}$ = 20.0 Hz, CH_{Ylid}), 5.12 (m, 1 H, C_5H_4), 5.57 (m, 1 H, C_5H_4), 5.98 (m, 1 H, C_5H_4), 6.11 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.88 (m, 1 H, C_5H_4), 6.98 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.04 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.42 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.61 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.7 (C_5Me_5), 21.0 (pTol CH_3), 21.1 (*p*Tol CH_3), 27.8 (Cy CH_2), 27.9 (Cy CH_2), 37.3 (d, $^{1}J_{CP}$ = 46.8 Hz, Cy CH), 51.7 (CH_{exo}), 99.3 (d, $^{1}J_{CP}$ = 30.5 Hz, CH_{Ylid}), 100.8 (C_5H_4), 106.6 (C_5H_4), 108.9 (C_5H_4), 109.9 (C_5H_4), 116.4 (C_5Me_5), 129.2 (*p*Tol CH), 129.2 (*p*Tol CH), 129.8 (*p*Tol CH), 130.4 (*p*Tol CH), 134.4 (Cp C_{ipso}), 135.2 (quat. *p*Tol C), 135.5 (quat. *p*Tol C), 142.5 (quat. *p*Tol C), 144.7 (quat. *p*Tol C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 33.0 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2929 (s), 2854 (s), 1634 (w), 1510 (m), 1446 (s), 1376 (w), 1312 (m), 1180 (m), 1118 (m), 1021 (m), 1007 (m), 927 (w), 908 (m), 851 (s), 808 (s), 781 (s), 762 (s), 724 (m), 682 (w), 576 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti14a (TO157)



Cp*AdFvTiCl (500 mg, 1.2 mmol) und **Y1** (331.4 mg, 1.2 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Hierbei ist ein langsamer Farbumschlag von gelb nach rot zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren vorliegt. Bei Raumtemperatur liegen die beiden Isomere **Ti14a** und **Ti15** im Verhältnis 1:1 vor. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti14a** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{44}H_{50}ClPTi$, 693.16 g/mol

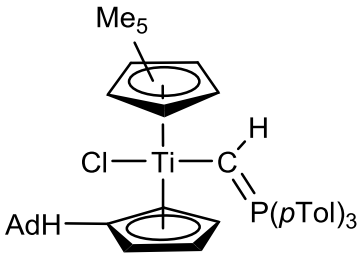
Ausbeute: 767 mg (1.1 mmol, 92%)

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.93 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.29 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.47–2.47 (28 H, Ad), 1.74 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.04 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.12 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.13 (m, 1 H, CH_2), 2.65 (d, ^{2}J = 3.5 Hz, 1 H, CH_2), 3.19 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.27 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.77 (m, 1 H, C_5H_4), 5.08 (m, 1 H, C_5H_4), 5.14 (m, 1 H, C_5H_4), 5.19 (m, 1 H, C_5H_4), 5.72 (m, 1 H, C_5H_4), 5.95 (m, 2 H, C_5H_4), 6.48 (m, 1 H, C_5H_4), 7.02–7.11 (m, 18 H, C_6H_5), 7.71–7.75 (m, 12 H, C_6H_5), 9.01 (d, $^{2}J_{PH}$ = 4.8 Hz, CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 10.9 (C_5Me_4), 11.8 (C_5Me_4), 13.5 (Cp*), 13.5 (C_5Me_4), 14.5 (C_5Me_4), 28.4 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 32.4 (Ad CH_2), 32.5 (Ad CH_2), 32.8 (Ad CH_2), 32.9 (Ad CH_2), 33.0 (Ad CH), 33.0 (Ad CH_2), 33.1 (Ad CH), 33.2 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 39.0 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.3 (Ad CH_2), 44.1 (CH_{exo}), 45.9 (CH_{exo}), 75.4 (CH_2), 104.9 (C_5H_4), 106.8 (C_5H_4), 107.7 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 19.7 (C_5H_4), 111.4 (C_5H_4), 112.5 (C_5H_4), 118.7 (C_5H_4), 119.7 (C_5Me_5), 121.2 (C_5Me4), 126.5 (C_5Me4), 128.4 (d, J = 12.7 Hz, PPh_3), 128.54 (d, J = 11.3 Hz, PPh_3), 130.2 (C_5Me_4), 130.6 (d, J = 2.6 Hz, PPh_3), 131.0 (d, J = 2.8 Hz, PPh_3), 132.7 (d, J = 9.0 Hz, PPh_3), 133.7 (d, J = 9.3 Hz, PPh_3), 133.7 (C_{ipso} Cp), 134.3 (d, $^{1}J_{PC}$ = 80.0 Hz, PPh_3), 135.3 (d, $^{1}J_{PC}$ = 84.1 Hz, PPh_3), 135.5 (C_{ipso} Cp), 136.1 (C_5Me4), 173.5 (d, $^{1}J_{PC}$ = 29.1 Hz, CH_{Ylid}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 8.62 ($^{1}J_{PC}$ = 80.8 Hz) ppm.

Synthese von Ti14b (TO213)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und **Y4** (191 mg, 0.60 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die rote Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. **Ti14b** zeigt ebenfalls eine Isomerisierung analog zu **Ti14a** und **Ti14c**, zersetzt sich allerdings nach einiger Zeit in Lösung.

$C_{47}H_{56}ClPTi$, 735.26 g/mol

Ausbeute: 366 mg (0.50 mmol, 83%)

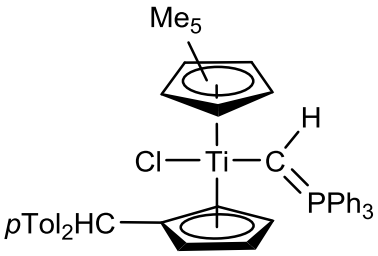
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.51 – 2.85 (Ad), 2.00 (s, 9 H, *p*Tol CH), 2.17 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.94 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.57 (m, 1 H, C_5H_4), 5.22 (m, 1 H, C_5H_4), 6.16 (m, 1 H, C_5H_4), 6.74 (m, 1 H, C_5H_4), 6.94 – 6.98 (m, 6 H, *p*Tol CH), 7.72 – 7.76 (m, 6 H, *p*Tol CH), 10.0 (d, $^{2}J_{HP}$ = 6.0 Hz, CH_{Ylid}) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 14.7 ($C_5\mathit{Me}_5$), 21.3 (*p*Tol CH_3), 28.4 (Ad CH), 28.4 (Ad CH), 31.0 (Ad CH), 32.4 (Ad CH_2), 33.0 (Ad CH_2), 33.9 (Ad CH), 38.5 (Ad CH_2), 38.6 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 44.2 (CH_{exo}), 102.0 (C_5H_4), 108.8 (C_5H_4), 110.4 (C_5H_4), 114.5 (C_5H_4), 119.0 (C_5Me_5), 128.6 (Cp C_{ipso}), 129.3 (quat. *p*Tol C), 129.4 (d, $^{2}J_{CP}$ = 11.6 Hz, *p*Tol CH), 133.9 (d, $^{3}J_{CP}$ = 9.6 Hz, *p*Tol CH), 141.6 (d, $^{4}J_{CP}$ = 2.8 Hz, quat. *p*Tol C), 193.7 (d, $^{1}J_{CP}$ = 27.2 Hz, CH_{Ylid}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 9.74 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2902 (s), 2847 (m), 1634 (w), 1599 (m), 1499 (w), 1449 (m), 1399 (w), 1374 (w), 1313 (w), 1261 (w), 1217 (w), 1191 (w), 1112 (s), 1019 (w), 917 (s), 804 (s), 709 (m), 650 (s), 631 (m), 611 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti14c (TO160)



Cp*_p_TolFvTiCl (500 g, 1.05 mmol) und **Y1** (289.7 mg, 1.05 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach rotbraun zu beobachten ist. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. **Ti14c** zeigt ebenfalls eine Isomerisierung analog zu **Ti14a**, zersetzt sich allerdings nach kurzer Zeit in Lösung.

$C_{49}H_{50}ClPTi$, 753.23 g/mol

Ausbeute: 696 mg (0.92 mmol, 88%)

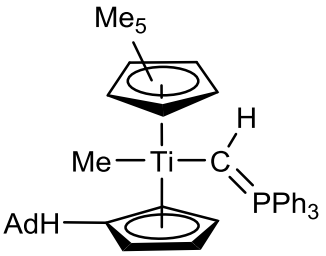
Schmelzpunkt: 120 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.96 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.04 (s, 3 H, *p*Tol CH), 2.09 (s, 3 H, *p*Tol CH), 4.75 (m, 1 H, C_5H_4), 5.13 (m, 1 H, C_5H_4), 5.45 (m, 1 H, C_5H_4), 5.91 (m, 1 H, C_5H_4), 6.04 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.87 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.01 (m, C_6H_5), 7.33 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.55 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.68 (m, C_6H_5), 9.16 (d, 1 H, $^{2}J_{PH}$ = 6.3 Hz, CH_{Ylid}) ppm. Eine genauere Zuordnung konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht durchgeführt werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 3019 (w), 2963 (w), 2913 (m), 2863 (w), 1510 (m), 1483 (m), 1437 (s), 1376 (w), 1262 (m), 1186 (m), 1161 (w), 1115 (s), 1022 (m), 997 (m), 933 (m), 789 (s), 747 (s), 719 (s), 691 (s), 623 (w), 575 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti14d (ACFJH2, ACFJH3, ACFJH5)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) wird in THF gelöst (5 ml), auf -30 °C gekühlt und langsam MeLi (0.41 ml, 0.66 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) hinzugetropft, wobei ein Farbwechsel von gelb nach grün beobachtet wird. Die grüne Lösung wird für 30 min bei -30 °C gerührt und anschließend **Y1** (165.5 mg, 0.6 mmol) gelöst in THF (2 ml) dazugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti14d** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{45}H_{53}PTi$, 672.76 g/mol

Ausbeute: 210 mg (0.31 mmol, 52%)

Schmelzpunkt: 71 °C

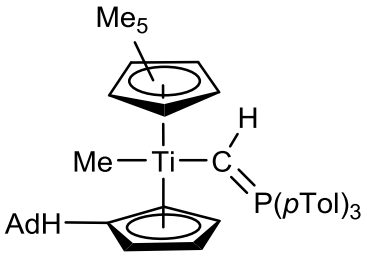
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = - 0.15 (s, 3 H, CH_3), 1.51 – 2.52 (Ad), 2.02 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.42 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.91 (m, 2 H, C_5H_4), 5.02 (m, 1 H, C_5H_4), 6.47 (m, 1 H, C_5H_4), 6.90 (d, $^{2}J_{HP}$ = 5.6 Hz, 1 H, CH_{Ylid}), 7.05 – 7.09 (m, 9 H, C_6H_5), 7.63 – 7.68 (m, 6 H, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.0 (C_5Me_5), 28.4 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 29.2 (CH_3), 31.7 (Ad CH), 32.4 (Ad CH_2), 32.7 (Ad CH_2), 34.1 (Ad CH), 38.6 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 43.8 (CH_{exo}), 100.9 (C_5H_4), 107.2 (C_5H_4), 110.3 (C_5H_4), 112.0 (C_5H_4), 116.0 (C_5Me_5), 127.3 (Cp C_{ipso}), 128.3 (d, $^{2}J_{CP}$ = 11.1 Hz, C_6H_5), 130.4 (d, $^{4}J_{CP}$ = 1.9 Hz, C_6H_5), 133.4 (d, $^{3}J_{CP}$ = 9.0 Hz, C_6H_5), 135.4 (d, $^{1}J_{CP}$ = 78.7 Hz, C_6H_5), 137.1 (d, $^{1}J_{CP}$ = 26.3 Hz, CH_{Ylid}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 11.3 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2901 (m), 2848 (w), 1481 (w), 1435 (m), 1375 (w), 1260 (m), 1193 (w), 1097 (m), 1024 (m), 936 (m), 879 (w), 792 (s), 742 (m), 693 (s) cm^{-1}.

Versuchte Synthese von Ti14e (ACFJH18)



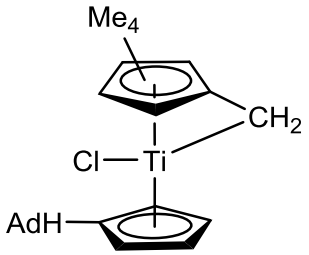
Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.6 mmol) wird in THF gelöst (5 ml), auf -30 °C gekühlt und langsam mit MeLi (0.41 ml, 0.66 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt, wobei ein Farbwechsel von gelb nach grün beobachtet wird. Die grüne Lösung wird für 30 min bei -30 °C gerührt und anschließend **Y4** (190.7 mg, 0.6 mmol) gelöst in THF (4 ml) dazugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorliegen einer doppelt methylierten Spezies als Hauptprodukt[158], die Zielverbindung ist nur in sehr geringem Anteil vorhanden. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der gewünschten Verbindung konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti14e** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti14e** entfällt weitere Analytik.

Ausbeute: 230 mg Rohprodukt

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 10.3 ppm.

Synthese von Ti15a (TO191)



Cp*AdFvTiCl (1 g, 2.4 mmol) und katalytische Mengen **Y1** (20 mg, 0.07 mmol, 3 mol%) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (12 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei 60 °C für 3 Tage gelagert, wobei ein Farbumschlag von gelb nach grün zu beobachten ist. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{25}H_{33}ClTi$, 416.86 g/mol

Ausbeute: quantitativ

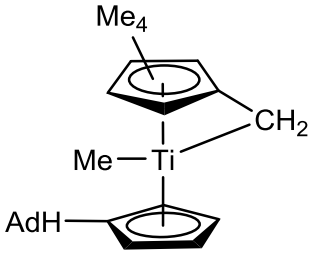
Schmelzpunkt: 125 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.92 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.28 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.61–2.46 (14 H, Ad), 1.74 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.12 (s, 4 H, C_5Me_4, CH_2), 2.65 (d, ^{2}J = 3.4 Hz, 1 H, CH_2), 3.19 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.08 (m, 1 H, C_5H_4), 5.14 (m, 1 H, C_5H_4), 5.94 (m, 1 H, C_5H_4), 6.47 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 10.9 (C_5Me_4), 11.8 (C_5Me_4), 13.5 (C_5Me_4), 14.5 (C_5Me_4), 28.4 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 32.5 (Ad CH), 32.8 (Ad CH_2), 32.9 (Ad CH_2), 33.1 (Ad CH), 38.4 (Ad CH_2), 39.0 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 45.3 (CH_{exo}), 75.4 (CH_2), 106.8 (C_5H_4), 109.7 (C_5H_4), 111.4 (C_5H_4), 118.7 (C_5H_4), 121.2 (C_5Me_4), 126.5 (C_5Me_4), 128.6 (C_5Me_4), 130.2 (C_5Me_4), 133.7 (C_{ipso} Cp), 135.6 (C_5Me_4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2902 (m), 2848 (m), 1468 (w), 1449 (m), 1377 (w), 1260 (s), 1089 (s), 1061 (s), 1017 (s), 874 (w), 795 (s), 745 (m), 693 (m), 619 (w), 603 (w), 580 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti15b (ACFJH6, ACFJH7)



Cp*AdFvTiCl (500 mg, 1.2 mmol) wird in THF gelöst (10 ml), auf -30 °C gekühlt und langsam MeLi (0.82 ml, 1.32 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) hinzugetropft, wobei ein Farbwechsel von gelb nach grün beobachtet wird. Die grüne Lösung wird für 30 min bei -30 °C gerührt und anschließend katalytische Mengen **Y1** gelöst in THF hinzugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das grüne harzige Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{26}H_{36}Ti$, 396.44 g/mol

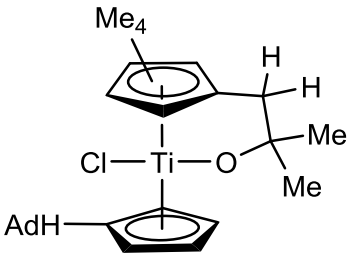
Ausbeute: 290 mg (0.73 mmol, 61%)

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -0.88 (s, 3 H, CH_3), 1.00 (s, 3 H, $C_5\mathit{Me}_4CH_2$), 1.25 (s, 3 H, $C_5\mathit{Me}_4CH_2$), 1.74 (s, 3 H, $C_5\mathit{Me}_4CH_2$), 1.82 (d, $^{2}J_{HH}$ = 4.1 Hz, 1 H, $C_5Me_4\mathit{CH}_2$), 2.00 (s, 3 H, $C_5\mathit{Me}_4CH_2$), 2.03 (d, $^{2}J_{HH}$ = 4.1 Hz, 1 H, $C_5Me_4\mathit{CH}_2$), 2.86 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.11 (m, 2 H, C_5H_4), 5.91 (m, 1 H, C_5H_4), 6.31 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 10.8 ($C_5\mathit{Me}_4CH_2$), 11.5 ($C_5\mathit{Me}_4CH_2$), 13.2 ($C_5\mathit{Me}_4CH_2$), 13.8 ($C_5\mathit{Me}_4CH_2$), 28.4 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 32.5 (Ad CH), 32.7 (Ad CH_2), 32.8 (Ad CH_2), 33.3 (Ad CH), 36.3 (Ti-CH_3), 38.4 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 45.4 (CH_{exo}), 70.8 ($C_5Me_4\mathit{CH}_2$), 106.4 (C_5H_4), 107.6 (C_5H_4), 110.5 (C_5H_4), 115.7 (C_5H_4), 119.1 ($\mathit{C}_5Me_4CH_2$), 126.3 ($\mathit{C}_5Me_4CH_2$), 126.3 ($\mathit{C}_5Me_4CH_2$), 126.5 ($\mathit{C}_5Me_4CH_2$), 129.5 ($\mathit{C}_5Me_4CH_2$), 130.7 (Cp C_{ipso}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2901 (m) 2848 (w), 1449 (w), 1376 (w), 1260 (m), 1019 (m), 793 (s), 704 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti16a (TO177)



Cp*AdFvTiCl (500 mg, 1.2 mmol) und **Y1** (331.4 mg, 1.2 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (15 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur für 8 h gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot zu beobachten ist. Zu der Lösung wird Aceton (0.09 ml, 1.2 mmol) getropft und die Reaktionsmischung bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei sich kristallines Triphenylphosphinoxid abscheidet. Die überstehende Lösung wird dekantiert, bei 5 °C über Nacht gelagert und erneut dekantiert, um weiteres Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Ti16a** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

Ausbeute: 361 mg (0.76 mmol, 63%)

Schmelzpunkt: 156 °C

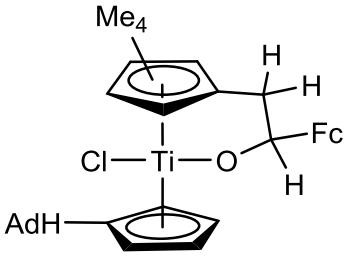
Elementaranalyse: $C_{28}H_{39}ClOTi$ (474.94):
ber. C 70.96, H 8.08; gef. C 71.05, H 8.38.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.23 (s, 3 H, OC(C*H*3)$_2$), 1.48 (s, 3 H, OC(*C*H3)$_2$), 1.50–2.41 (14 H, Ad), 1.53 (s, 3 H, C$_5$*Me*$_4$), 1.69 (s, 3 H, C$_5$*Me*$_4$), 1.72 (s, 3 H, C$_5$*Me*$_4$), 2.33 (d, $^{3}J_{CH}$ = 13.2 Hz, 1 H, CH$_2$), 2.36 (s, 3 H, C$_5$*Me*$_4$), 2.70 (d, $^{3}J_{CH}$ = 13.2 Hz, 1 H, CH$_2$), 3.21 (s, 1 H, CH$_{exo}$), 5.53 (m, 1 H, C$_5$*H*$_4$), 5.59 (m, 1 H, C$_5$*H*$_4$), 5.84 (m, 1 H, C$_5$*H*$_4$), 6.49 (m, 1 H, C$_5$*H*$_4$) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 11.5 (C$_5$*Me*$_4$), 12.8 (C$_5$*Me*$_4$), 13.1 (C$_5$*Me*$_4$), 14.2 (C$_5$*Me*$_4$), 28.5 (2 x Ad CH), 32.0 (OC(*C*H3)$_2$), 32.0 (Ad CH), 32.6 (Ad CH), 33.0 (Ad CH$_2$), 33.0 (Ad CH$_2$), 34.5 (OC(*C*H3)$_2$), 38.4 (CH$_2$)*, 38.7 (CH$_2$)*, 39.1 (CH$_2$)*, 39.3 (CH$_2$)*, 44.1 (*C*H$_{exo}$), 108.6 (O*C*(CH$_3$)$_2$), 109.7 (*C*$_5$H$_4$), 111.9 (*C*$_5$H$_4$), 114.9 (*C*$_5$H$_4$), 115.6 (*C*$_5$Me$_4$), 116.4 (*C*$_5$Me$_4$), 121.1 (*C*$_5$H$_4$), 121.8 (*C*$_5$Me$_4$), 132.1 (*C*$_5$Me$_4$), 138.2 (*C*$_{ipso}$ Cp), 140.8 (*C*$_5$Me$_4$) ppm.
* Aufgrund von Überlagerungen der einzelnen Signale kann eine genaue Zuordnung nicht erfolgen.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2965 (m), 2902 (s), 2875 (m), 2849 (m), 1488 (m), 1449 (m), 1377 (m), 1359 (m), 1292 (w), 1255 (m), 1194 (w), 1143 (s), 1113 (m), 1100 (m), 1058 (m), 1023 (m), 965 (s), 909 (s), 852 (m), 806 (s), 778 (w), 691 (w), 608 (w), 595 (s), 572 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti16b (TO180)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und **Y1** (165.7 mg, 0.60 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur für 8 h gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot zu beobachten ist. Zu der Lösung wird Ferrocenaldehyd (128.4 mg, 0.60 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei sich für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus der Lösung abscheiden. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 104 mg (0.16 mmol, 27%)

Schmelzpunkt: 135 °C

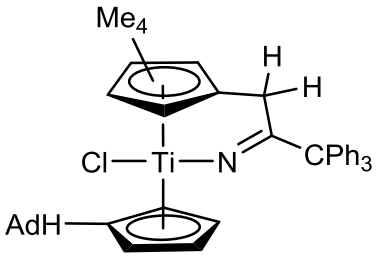
Elementaranalyse: $C_{36}H_{43}ClFeOTi$ (630.90):
ber. C 68.65, H 6.72; gef. C 70.63, H 6.29.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.49–2.44 (14 H, Ad), 1.55 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.69 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.72 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.44 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.47 (dd, $^2J_{CH}$ = 12.8, $^3J_{CH}$ = 10.3 Hz, 1 H, CH_2), 3.07 (dd, $^2J_{CH}$ = 12.9 Hz, $^3J_{CH}$ = 6.1 Hz, 1 H, CH_2), 3.29 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.01 (m, 2 H, FcC_5H_4), 4.11 (s, 5 H, FcC_5H_5), 4.12 (m, 2 H, FeC_5H_4), 5.58 (m, 1 H, C_5H_4), 5.72 (m, 1 H, C_5H_4), 5.93 (m, 1 H, C_5H_4), 6.28 (dd, $^3J_{CH}$ = 10.3 Hz, 6.1 Hz, 1 H, FcC*H*O), 6.47 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 11.4 (C_5Me_4), 12.7 (C_5Me_4), 12.9 (C_5Me_4), 13.6 (C_5Me_4), 28.4 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 32.0 (Ad CH), 32.5 (Ad CH), 33.0 (Ad CH_2), 33.4 (CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 39.0 (Ad CH_2), 43.7 (CH_{exo}), 66.6 (Fc*C*H), 67.8 (Fc*C*H), 67.9 (Fc*C*H), 68.0 (Fc*C*H), 69.0 (Fc*C*H), 92.9 (Fc*C*), 97.4 (Fc*C*HO), 110.6 (C_5H_4), 112.7 (C_5H_4), 115.7 (C_5H_4), 116.2 (C_5Me_4), 117.7 (C_5Me_4), 120.1 (C_5H_4), 121.3 (C_5Me_4), 131.5 (C_5Me_4), 138.5 (C_{ipso} C_5Me_4), 139.4 (C_{ipso} Cp) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3094 (w), 2902 (s), 2846 (s), 1487 (m), 1467 (m), 1448 (m), 1411 (w), 1378 (m), 1354 (m), 1332 (m), 1293 (m), 1260 (m), 1105 (s), 1058 (s), 1035 (s), 1015 (s), 1002 (s), 972 (w), 955 (m), 933 (w), 883 (s), 850 (w), 827 (s), 806 (s), 781 (m), 721 (w), 690 (s), 685, (m), 646 (w), 632 (w), 604 (s), 586 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti17a (TO190)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und katalytische Mengen **Y1** werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei ein Farbumschlag von gelb nach grün zu beobachten ist. Zu der Lösung wird Tritylnitril (161.5 mg, 0.60 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung erneut bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei ein blauer Feststoff ausfällt. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das blaue Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 304 mg (0.35 mmol, 58%)

Schmelzpunkt: 125 °C dec.

Elementaranalyse $C_{45}H_{47}ClNTi$ (685.20):
ber. C 78.88, H 6.91, N 2.04; gef. C 75.86, H 6.95, N 2.05.

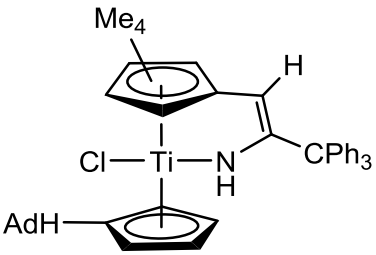
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.27–2.47 (14 H, Ad), 1.46 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.60 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.64 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.34 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.89 (d, $^{3}J_{CH}$ = 17.5 Hz, 1 H, CH_2), 3.15 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.69 (d, $^{3}J_{CH}$ = 17.5 Hz, 1 H, CH_2), 5.27 (m, 1 H, C_5H_4), 5.49 (m, 1 H, C_5H_4), 5.69 (m, 1 H, C_5H_4), 6.54 (m, 1 H, C_5H_4), 7.01 (t, $^{3}J_{CH}$ = 7.3 Hz, 3 H, *p*-C_6H_5), 7.13–7.14 (m, 6 H, *m*-C_6H_5), 7.51 (d, $^{3}J_{CH}$ = 7.4 Hz, 6 H, *o*-C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.1 (C_5Me_4), 12.2 (C_5Me_4), 12.3 (C_5Me_4), 13.4 (C_5Me_4), 28.3 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 31.4 (Ad CH), 32.7 (Ad CH), 32.8 (Ad CH_2), 33.2 (Ad CH_2), 38.3 (CH_2)*, 38.4 (CH_2)*, 38.5 (CH_2)*, 38.5 (CH_2)*, 43.3 (CH_{exo}), 71.1 (quat. *C*Ph_3), 108.8 (C_5H_4), 112.0 (C_5H_4), 113.7 (C_5H_4), 118.5 (*C*$_5$Me$_4$), 119.3 (*C*$_5$Me$_4$), 121.6 (*C*$_5$Me$_4$), 123.6 (C_5H_4), 126.5 (*p*-C_6H_5), 127.9 (*m*-C_6H_5), 130.0 (*C*$_5$Me$_4$), 131.3 (*o*-C_6H_5), 136.5 (*C*$_5$Me$_4$), 139.4 (Cp C_{ipso}), 146.1 (quat. C_6H_5), 196.0 (*C*=N) ppm.
* Ad CH_2 und $C_5Me_4CH_2$ können aufgrund dichter Signallagen nicht unterschieden werden.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 123.0 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063 (w), 3019 (w), 2928 (m), 2895 (m), 2846 (m), 1606 (m), 1594 (s), 1489 (m), 1447 (m), 1263 (m), 1099 (m), 1050 (w), 1030 (m), 876 (w), 828 (s), 804 (s), 781 (m), 768 (w), 740 (s), 701 (s), 648 (m), 632 (m), 600 (m), 556 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti17b (TO190rot)



Ti17a kann quantitativ in **Ti17b** überführt werden. Hierfür wird **Ti17a** in *n*-Hexan suspendiert und für kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wobei ein Farbwechsel von blau zu rot zu beobachten ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Ti17b** in *n*-Hexan bei 60 °C erhalten werden.

Alternativ kann **Ti17a** in Toluol bzw. Cyclohexan gelöst werden, die resultierenden blauen Lösungen verfärbt sich innerhalb weniger Minuten (Toluol, RT) bzw. über Nacht (Cyclohexan, 5°C) rot und das Produkt **Ti17b** kann in quantitativer Ausbeute isoliert werden.

$C_{45}H_{49}ClNTi$, 687.21 g/mol

Ausbeute: quantitativ

Schmelzpunkt: 165 °C

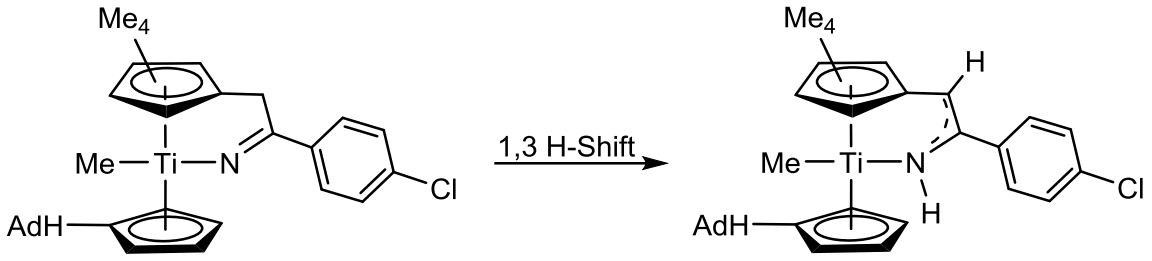
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.29–2.60 (14 H, Ad), 1.43 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.65 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.72 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.50 (s, 3 H, C_5Me_4), 3.03 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.04 (m, 1 H, C_5H_4), 5.20 (m, 2 H, C_5H_4), 5.37 (s, 1 H, C_5Me_4CH), 6.51 (m, 1 H, C_5H_4), 7.04 (t, $^{3}J_{CH}$ = 7.3 Hz, 3 H, *p*-C_6H_5), 7.16–7.18 (m, 6 H, *m*-C_6H_5), 7.49 (d, $^{3}J_{CH}$ = 7.5 Hz, 6 H, *o*-C_6H_5), 8.79 (s, 1 H, NH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 11.5 (C_5Me_4), 12.0 (C_5Me_4), 12.3 (C_5Me_4), 14.0 (C_5Me_4), 28.2 (Ad CH), 28.3 (Ad CH), 31.9 (Ad CH), 32.1 (Ad CH_2), 32.2 (Ad CH), 32.2 (Ad CH_2), 38.3 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 43.5 (CH_{exo}), 66.2 (quat. CPh_3), 105.1 (C_5H_4), 105.7 (C_5Me_4CH), 107.4 (C_5H_4), 113.6 (C_5H_4), 119.5 (C_5Me_4), 119.7 (C_5Me_4), 125.6 (C_5Me_4), 126.8 (*p*-C_6H_5), 127.1 (C_5H_4), 128.1 (*m*-C_6H_5), 131.3 (*o*-C_6H_5), 141.1 (Cp C_{ipso}), 144.1 (C_5Me_4), 144.9 (C_5Me_4), 145.6 (quat. C_6H_5), 174.1 (CNH) ppm.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 289.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3354 (w), 3057 (w), 2963 (m), 2904 (m), 2849 (m), 1595 (m), 1492 (m), 1448 (m), 1318 (m), 1260 (s), 1152 (w), 1088 (s), 1016 (s), 866 (m), 795 (s), 753 (m), 743 (m), 724 (m), 699 (s), 644 (s), 622 (m), 584 (m) 568 (w)cm^{-1}.

Synthese von Ti17c / Ti17f (ACFJH8)



Ti17c **Ti17f**

Ti15b (250 mg, 0.63 mmol) und *p*-Chlorbenzonitril (86.8 mg, 0.63 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rote Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der rote Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen (2 x 3 ml) und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorliegen zweier Isomere im anfänglichen Verhältnis von 1:1.4, bereits nach kurzer Zeit in Lösung lagert **Ti17c** vollständig in **Ti17f** um.

$C_{33}H_{40}ClNTi$, 534.01 g/mol

Ausbeute: 112 mg (0.21 mmol, 33%)

Schmelzpunkt: 131 °C

Ti17c:

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.58 (s, 3 H, Ti-CH_3), 1.44 – 2.58 (Ad), 1.51 (s, 3 H, C_5*Me*$_4CH_2$), 1.56 (s, 3 H, C_5*Me*$_4CH_2$), 1.71 (s, 3 H, C_5*Me*$_4CH_2$), 2.12 (s, 3 H, C_5*Me*$_4CH_2$), 3.22 (d, $^{2}J_{HH}$ = 16.8 Hz, 1 H, C_5Me_4*CH*$_2$), 3.46 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.59 (d, $^{2}J_{HH}$ = 16.8 Hz, 1 H, C_5Me_4*CH*$_2$), 5.07 (m, 1 H, C_5H_4), 5.33 (m, 1 H, C_5H_4), 5.45 (m, 1 H, C_5H_4), 6.61 (m, 1 H, C_5H_4), 7.18 – 7.19 (m, 2 H, C_6H_4), 7.44 – 7.45 (m, 2 H, C_6H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 11.3 (C_5*Me*$_4CH_2$), 11.8 (C_5*Me*$_4CH_2$), 12.2 (C_5*Me*$_4CH_2$), 12.5 (C_5*Me*$_4CH_2$), 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 32.1 (Ad CH), 32.9 (Ad CH_2), 32.9 (Ad CH), 33.0 (Ad CH_2), 35.9 (C_5Me_4*CH*$_2$), 38.5 (Ad CH_2), 39.0 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 40.1 (Ti-CH_3), 44.5 (CH_{exo}), 109.2 (C_5H_4), 111.1 (C_5H_4), 114.9 (*C*$_5Me_4CH_2$), 118.0 (*C*$_5Me_4CH_2$), 118.6 (*C*$_5Me_4CH_2$), 120.4 (C_5H_4), 123.5 (*C*$_5Me_4CH_2$), 128.5 (C_6H_4), 128.7 (C_6H_4), 133.0 (*C*$_5Me_4CH_2$), 135.5 (Cp C_{ipso}), 136.1 (quat. C_6H_4), 136.9 (quat. C_6H_4), 184.7 (quat. *C*=N) ppm.

Ti17f:

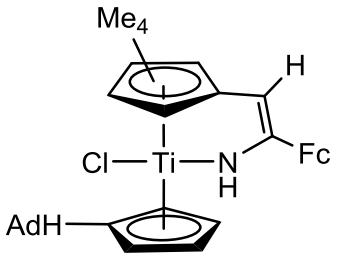
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.23 (s, 3 H, Ti-CH_3), 1.44 – 2.25 (Ad), 1.49 (s, 3 H, C_5*Me*$_4$CH), 1.63 (s, 3 H, C_5*Me*$_4$CH), 1.71 (s, 3 H, C_5*Me*$_4$CH), 2.18 (s, 3 H, C_5*Me*$_4$CH), 2.99 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.98 (m, 1 H, C_5H_4), 5.29 (s, 1 H, C_5Me_4C*H*), 5.39 (m, 1 H, C_5H_4), 5.41 (m, 1 H, C_5H_4), 6.00 (m, 1 H, C_5H_4), 7.11 – 7.16 (m, 4 H, C_6H_4), 7.65 (s, 1 H, N*H*) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 11.1 (C_5*Me*$_4$CH), 11.2 (C_5*Me*$_4$CH), 12.3 (C_5*Me*$_4$CH), 12.7 (C_5*Me*$_4$CH), 28.2 (Ad CH), 28.3 (Ad CH), 31.3 (Ti-CH_3), 32.3 (Ad CH_2), 32.8 (Ad CH), 33.0 (Ad CH), 38.2 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 44.3 (CH_{exo}), 96.2 (C_5Me_4C*H*), 106.2 (C_5H_4), 108.1 (C_5H_4), 111.3 (C_5H_4), 115.3 (*C*$_5$Me$_4$CH), 115.8 (C_5H_4), 116.3 (*C*$_5$Me$_4$CH), 123.7 (*C*$_5$Me$_4$CH), 126.7 (C_6H_4), 128.8 (C_6H_4), 130.1 (Cp C_{ipso}), 133.5 (quat. C_6H_4), 135.0 (*C*$_5$Me$_4$CH), 137.6 (quat. C_6H_4), 140.2 (*C*$_5$Me$_4$CH), 164.9 (quat. *C*=NH) ppm.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 243.4 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2905 (m), 2847 (m), 2360 (w), 1600 (m), 1585 (m), 1565 (m), 1484 (w), 1447 (w), 1379 (w), 1261 (w), 1208 (w), 1167 (w), 1098 (m), 1024 (w), 978 (m), 870 (w), 828 (s), 794 (s), 641 (m), 625 (m), 608 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti17d (TO188)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und katalytische Mengen **Y1** werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei ein Farbumschlag von gelb nach grün zu beobachten ist. Zu der Lösung wird Ferrocennitril (126.6 mg, 0.60 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung erneut bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei ein Farbwechsel zu rot zu beobachten ist. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Ti17d** in *n*-Hexan bei 60 °C erhalten werden.

Ausbeute: 204 mg (0.32 mmol, 54%)

Schmelzpunkt: 183 °C

Elementaranalyse $C_{36}H_{42}ClFeNTi$ (627.90):
ber. C 68.97, H 6.59, N 2.23; gef. C 67.01, H 6.58, N 2.29.

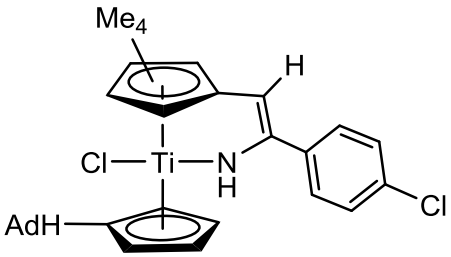
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.53 – 2.60 (14 H, Ad), 1.57 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.75 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.76 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.45 (s, 3 H, C_5Me_4), 3.45 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.08 (s, 2 H, FcC_5H_4), 4.23 (s, 5 H, FcC_5H_5), 4.29 (s, 1 H, FcC_5H_4), 4.45 (s, 1 H, FcC_5H_4), 5.26 (m, 1 H, C_5H_4), 5.37 (s, 1 H, C_5Me_4CH), 5.63 (m, 1 H, C_5H_4), 5.63 (m, 1 H, C_5H_4), 5.68 (m, 1 H, C_5H_4), 6.46 (m, 1 H, C_5H_4), 9.25 (s, 1 H, NH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ =11.5 (C_5Me_4), 12.1 (C_5Me_4), 12.5 (C_5Me_4), 13.9 (C_5Me_4), 28.3 (Ad CH), 28.3 (Ad CH), 32.4 (Ad CH_2), 32.4 (Ad CH_2), 32.6 (Ad CH), 33.5 (Ad CH), 38.3 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 44.4 (CH_{exo}), 65.3 (FcC_5H_4), 66.5 (FcC_5H_4), 68.7 (FcC_5H_4), 69.3 (FcC_5H_4), 69.9 (FcC_5H_5), 81.8 (Fc*C*), 97.1 (C_5Me_4CH), 107.9 (C_5H_4), 110.3 (C_5H_4), 112.1 (C_5H_4), 119.7 (C_5Me_4), 120.0 (C_5Me_4), 123.1 (C_5H_4), 126.9 (C_5Me_4), 130.8 (C_{ipso} Cp), 144.13 (C_5Me_4), 147.0 (C_{ipso} C_5Me_4), 167.2 (Fc*C*NH) ppm.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 277.6 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3379 (w), 2900 (s), 2846 (m), 1660 (w), 1600 (m), 1487 (w), 1467 (w), 1448 (m), 1375 (m), 1338 (m), 1314 (m), 1261 (w), 1100 (s), 1057 (s), 1030 (s), 926 (w), 889 (w), 827 (s), 810 (s), 732 (m), 691 (w), 662 (w), 645 (m), 621 (m), 595 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti17e (TO207)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und katalytische Mengen **Y1** werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei ein Farbumschlag von gelb nach grün zu beobachten ist. Zu der Lösung wird *p*-Chlorbenzonitril (82.5 mg, 0.60 mmol) gegeben und die resultierende rote Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten von **Ti17e** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 215 mg (0.39 mmol, 65%)

Schmelzpunkt: 160 °C

Elementaranalyse $C_{32}H_{37}Cl_2NTi$ (554.42):
ber. C 69.45, H 6.56, N 2.53; gef. C 69.26, H 6.91, N 2.44.

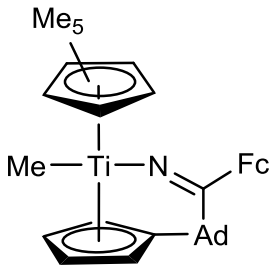
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.45 – 2.38 (Ad), 1.57 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.76 (s, 3 H, C_5Me_4), 1.78 (s, 3 H, C_5Me_4), 2.42 (s, 3 H, C_5Me_4), 3.26 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.26 (m, 1 H, C_5H_4), 5.36 (s, 1 H, C_5Me_4CH), 5.51 (m, 1 H, C_5H_4), 5.74 (m, 1 H, C_5H_4), 6.34 (m, 1 H, C_5H_4), 7.16 (m, benzene-d_6 + C_6H_4), 7.18 (m, 2 H, C_6H_4), 9.00 (s, 1 H, NH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 11.5 (C_5Me_4), 12.1 (C_5Me_4), 12.5 (C_5Me_4), 13.7 (C_5Me_4), 28.2 (Ad CH), 28.2 (Ad CH), 32.3 (2 x Ad CH_2), 32.5 (Ad CH), 33.2 (Ad CH), 38.2 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 44.2 (CH_{exo}), 99.3 (C_5Me_4CH), 108.4 (C_5H_4), 111.8.4 (C_5H_4), 112.2 (C_5H_4), 119.9 (C_5Me_4), 120.8 (C_5Me_4), 121.3 (C_5H_4), 126.9 (C_6H_4), 126.9 (C_5Me_4), 128.9 (C_6H_4), 132.6 (C_{ipso} Cp), 134.1 (C_6H_4), 136.9 (C_6H_4), 144.3 (C_5Me_4), 146.6 (C_5Me_4), 167.6 (*C*NH) ppm.

^{15}N-NMR (51 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 267.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2904 (s), 2847 (m), 1601 (m), 1586 (m), 1566 (m), 1486 (m), 1447 (m), 1397 (w), 1381 (w), 1328 (w), 1292 (w), 1262 (w), 1212 (w), 1168 (w), 1087 (s), 1061 (m), 1012 (s), 982 (s), 953 (m), 873 (w), 852 (w), 824 (s), 802 (s), 732 (w), 694 (m), 661 (m), 644 (s), 623 (s), 604 (s), 590 (m), 567 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti18 (ACFJH13)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.6 mmol) wird in *n*-Hexan (7 ml) suspendiert, auf -30 °C gekühlt und langsam MeLi (0.41 ml, 0.66 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) hinzugetropft, wobei ein Farbwechsel von gelb nach grün beobachtet wird. Die grüne Lösung wird für 30 min bei -30 °C gerührt und anschließend katalytische Mengen **Y1** gelöst in *n*-Hexan hinzugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen. Zu der Lösung wird Ferrocennitril (126 mg, 0.6 mmol) hinzugegeben und die resultierende rote Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti18** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{37}H_{45}FeNTi$, 607.49 g/mol

Ausbeute: 305 mg (0.50 mmol, 84%)

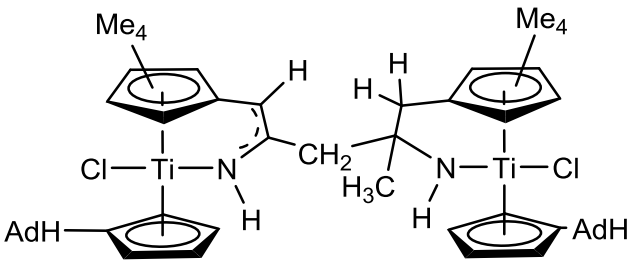
Schmelzpunkt: 95 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 0.31 (s, 3 H, Ti-CH_3), 1.18 – 2.75 (Ad), 1.85 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.94 (s, 1 H, Fc C_5H_4), 4.00 (s, 1 H, Fc C_5H_4), 4.08 (s, 1 H, Fc C_5H_4), 4.20 (s, 1 H, Fc C_5H_4), 4.25 (s, 1 H, Fc C_5H_5), 4.82 (m, 1 H, C_5H_4), 5.41 (m, 1 H, C_5H_4), 6.04 (m, 1 H, C_5H_4), 6.07 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.4 ($C_5\mathit{Me}_5$), 27.7 (Ad CH), 28.1 (Ad CH), 33.6 (Ad CH_2), 34.0 (Ad CH_2), 34.3 (Ti-CH_3), 35.3 (Ad CH), 35.4 (Ad CH_2), 35.5 (Ad CH_2), 36.8 (Ad CH), 39.2 (Ad CH_2), 61.0 (Cp C_{exo}), 66.4 (Fc C_5H_4), 66.8 (Fc C_5H_4), 67.4 (Fc C_5H_4), 69.8 (Fc C_5H_5), 71.3(Fc C_5H_4), 96.4 (quat. Fc C_5H_4), 104.4 (C_5H_4), 104.8 (C_5H_4), 113.0 (C_5H_4), 116.3 (C_5H_4), 118.5 (C_5Me_5), 147.2 (Cp C_{ipso}), 198.6 (*C*=N) ppm.

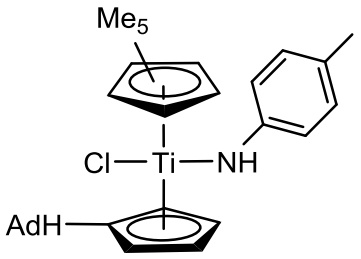
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2904 (m), 2854 (w), 1587 (m), 1472 (w), 1450 (w), 1413 (w), 1258 (m), 1090 (m), 1018 (s), 794 (s), 661 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti19 (TO189)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und katalytische Mengen **Y1** werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei ein Farbumschlag von gelb nach grün zu beobachten ist. Zu der Lösung wird Acetonitril getropft (0.53 ml, 0.60 mmol, 1.14 M in Toluol) gegeben und die Reaktionsmischung erneut bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei ein Farbwechsel zu rot zu beobachten ist. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert und der rote Feststoff im Hochvakuum getrocknet. NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen eine komplexe Mischung mehrerer Verbindungen. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung des Produktgemisches in *n*-Hexan bei 60 °C erhalten werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti19** entfällt weitere Analytik.

Synthese von Ti20 (TO196) (siehe C. Schoo)[237]



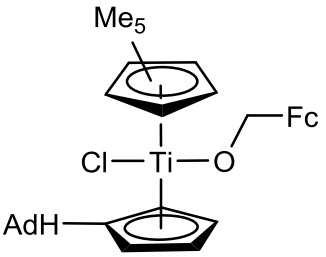
Ti15 (250 mg, 0.60 mmol) und *p*-Toluidin (64 mg, 0.60 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende dunkelrote Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das dunkelrote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{32}H_{42}ClNTi$, 524.01 g/mol

Ausbeute: 174 mg (0.33 mmol, 55%)

^{1}H-NMR (300 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.47 – 2.62 (Ad), 1.75 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.20 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 3.00 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.13 (m, 1 H, C_5H_4), 5.73 (m, 1 H, C_5H_4), 5.85 (m, 1 H, C_5H_4), 6.52 (m, 1 H, C_5H_4), 7.05 (m, 4 H, *p*Tol CH), 8.65 (s, 1 H, N*H*) ppm.

Synthese von Ti21 (TO209)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und katalytische Mengen **Y1** werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei ein Farbumschlag von gelb nach grün zu beobachten ist. Zu der Lösung wird Ferrocenylmethanol (129.6 mg, 0.60 mmol) gegeben und die resultierende gelbe Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das gelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{45}ClFeOTi$, 632.92 g/mol

Ausbeute: 264 mg (0.42 mmol, 70%)

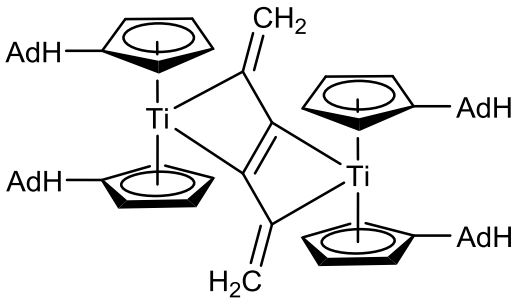
Schmelzpunkt: 115 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.54 – 2.54 (Ad), 1.77 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.25 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.99 (m, 2 H, Fc C_5H_4), 4.04 (s, 5 H, Fc C_5H_5), 4.11 (m, 1 H, Fc C_5H_4), 4.26 (m, H, Fc C_5H_4), 5.10 (d, $^{2}J_{HH}$ = 12.4 Hz, 1 H, Fc CH_2), 5.19 (d, $^{2}J_{HH}$ = 12.5 Hz, 1 H, Fc CH_2), 5.74 (m, 2 H, C_5H_4), 5.87 (m, 1 H, C_5H_4), 6.23 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.8 (C_5Me_5), 28.3 (Ad CH), 32.4 (Ad CH), 32.8 (Ad CH), 32.9 (Ad CH_2), 38.3 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH_2), 44.2 (CH_{exo}), 68.2 (Fc C_5H_4), 68.4 (Fc C_5H_4), 68.7 (Fc C_5H_5), 68.8 (Fc C_5H_4), 70.0 (Fc C_5H_4), 79.1 (Fc CH_2), 89.9 (quat. Fc C_5H_4), 112.3 (C_5H_4), 113.7 (C_5H_4), 113.8 (C_5H_4), 115.2 (C_5H_4), 125.2 (C_5Me_5), 139.2 (Cp C_{ipso}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2902 (m), 2847 (w), 1488 (w), 1467 (w), 1449 (w), 1375 (w), 1354 (w), 1335 (w), 1260 (m), 1233 (w), 1020 (s), 924 8w), 862 (w), 796 (s), 766 (s), 744 (s), 625 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti22a (TO187, TO200)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und **Allyl-Y1** (170.1 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit Toluol (10 ml) versetzt. Die resultierende grüne Lösung wird bei 60 °C über Nacht gelagert, wobei sich für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aus der Lösung abscheiden. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 115 mg (0.12 mmol, 42%)

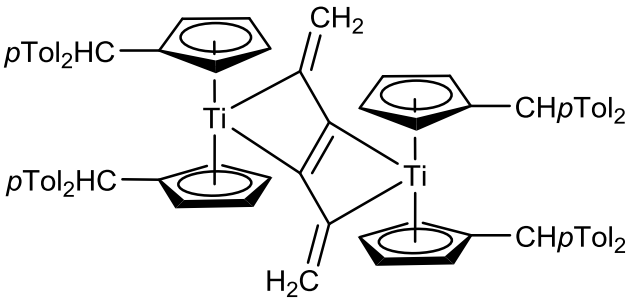
Schmelzpunkt: 270 °C dec.

Elementaranalyse: $C_{66}H_{80}Ti_2$ (969.10):
ber. C 81.80, H 8.32; gef. C 81.86, H 9.00.

^{1}H-NMR (500 MHz, Brombenzol-d_5, 300 K): δ = 1.54 – 2.55 (Ad), 3.43 (s, 4 H, CH_{exo}), 5.03 (s, 4 H, C_5H_4), 5.66 (s, 4 H, C_5H_4), 5.92 (s, 4 H, C_5H_4), 6.00 (s, 2 H, CH_2), 6.13 (s, 4 H, C_5H_4), 6.48 (s, 2 H, CH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2896 (s), 2847 (s), 1482 (w), 1467 (w), 1448 (m), 1353 (w), 1214 (w), 1098 (m), 1060 (w), 1044 (w), 1034 (w), 867 (s), 850 (s), 811 (s), 790 (s), 727 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti22b (TO198, TO323)



***p*TolFv₂Ti** (500 mg, 0.89 mmol) und **Allyl-Y1** (267.6 mg, 0.89 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (10 ml) versetzt. Die resultierende rot-braune Suspension wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert, der grün-blaue Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 4 ml) und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti22b** in *n*-Hexan bei 60 °C erhalten werden.

Ausbeute: 251 mg (0.21 mmol, 46%)

Schmelzpunkt: 140 °C dec.

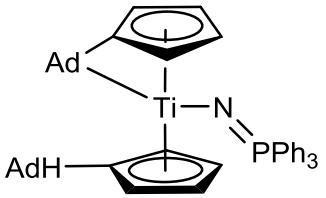
Elementaranalyse: $C_{86}H_{80}Ti_2$ (1209.32):
ber. C 85.42, H 6.67; gef. C 82.04, H 6.80.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.08 (s, 24 H, CH_3), 4.56 (s, 4 H, C_5H_4), 4.91 (s, 4 H, C_5H_4), 5.32 (s, 4 H, C_5H_4), 5.50 (s, 4 H, C_5H_4), 5.64 (s, 4 H, CH_{exo}), 6.15 (s, 2 H, CH_2), 6.58 (s, 2 H, CH_2), 6.87 (m, 8 H, C_6H_4), 6.92 (m, 8 H, C_6H_4), 7.19 (m, 8 H, C_6H_4), 7.22 (m, 8 H, C_6H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.00 (CH_3), 51.45 (CH_{exo}), 105.82 (C_5H_4), 106.70 (C_5H_4), 108.01 (C_5H_4), 111.31 (C_5H_4), 120.31 (CH_2), 127.47 (Cp C_{ipso}), 129.10 (C_6H_4), 129.28 (C_6H_4), 129.30 (C_6H_4), 129.38 (C_6H_4), 135.59 (quat. C_6H_4), 135.76 (quat. C_6H_4), 142.74 (quat. C_6H_4), 143.38 (quat. C_6H_4), 154.63 (quat. C), 221.34 (quat. C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3087 (w), 3047 (w), 3019 (w), 2950 (w), 2919 (w), 2863 (w), 1509 (s), 1480 (w), 1437 (m), 1186 (m), 1110 (m), 1053 (m), 1040 (m), 1022 (m), 869 (w), 807 (s), 761 (s), 722 (s), 694 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti23 (TO221)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und **Y7** (156 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Hierbei ist ein langsamer Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das hellgrüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{48}H_{52}NPTi$, 721.79 g/mol

Ausbeute: 233 mg (0.32 mmol, 58%)

Schmelzpunkt: 110 °C

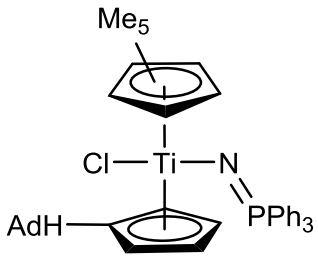
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.37 – 2.43 (Ad), 3.11 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.29 (m, 1 H, C_5H_4), 4.81 (m, 1 H, C_5H_4), 5.07 (m, 1 H, C_5H_4), 5.46 (m, 1 H, C_5H_4), 5.52 (m, 1 H, C_5H_4), 5.71 (m, 1 H, C_5H_4), 6.01 (m, 1 H, C_5H_4), 6.76 (m, 1 H, C_5H_4), 7.10 (m, 9 H, C_6H_5), 7.54 (m, 6 H, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.4 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 29.2 (Ad CH), 29.9 (Ad CH), 32.1 (Ad CH), 32.9 (Ad CH), 33.2 (Ad CH_2), 33.3 (Ad CH_2), 36.5 (Ad CH), 37.1 (Ad CH_2), 38.3(Ad CH), 38.5 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH), 39.0 (Ad CH_2), 39.0 (Ad CH_2), 43.7 (Ad CH_2), 44.0 (Ad CH), 45.5 (CH_{exo}), 102.2 (C_5H_4), 105.3 (C_5H_4), 107.1 (C_5H_4), 107.4 (C_5H_4), 110.8 (C_5H_4), 111.0 (C_5H_4), 112.7 (C_5H_4), 114.8 (C_5H_4), 116.9 (Fv C_{exo}), 123.0 (Fv C_{ipso}), 128.1 (d, $^{2}J_{CP}$ = 11.5 Hz, C_6H_5), 130.69 (d, $^{4}J_{CP}$ = 2.7 Hz, C_6H_5), 132.47 (d, $^{3}J_{CP}$ = 9.5 Hz, C_6H_5), 132.6 (Cp C_{ipso}), 135.6 (d, $^{1}J_{CP}$ = 95.4 Hz, quat. C_6H_5) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -6.08 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2903 (s), 2845 (m), 1481 (w), 1435 (m), 1261 (m), 1187 (w), 1161 (s), 1100 8s), 1057 (m), 1025 (m), 998 (m), 851 (w), 807 (s), 795 (s), 752 (m), 708 (s), 694 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti24 (TO225)



Cp*AdFvTiCl (169 mg, 0.41 mmol) und **Y7** (112.4 mg, 0.41 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die orange Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das orange Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{43}H_{49}ClNPTi$, 694.16 g/mol

Ausbeute: 208 mg (0.30 mmol, 73%)

Schmelzpunkt: 130 °C

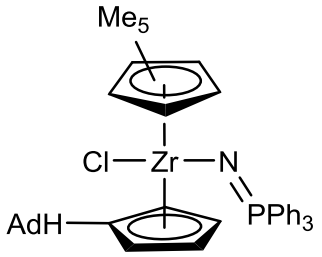
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.40 – 2.37 (Ad), 1.96 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.47 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.25 (m, 1 H, C_5H_4), 5.49 (m, 1 H, C_5H_4), 5.69 (m, 1 H, C_5H_4), 5.91 (m, 1 H, C_5H_4), 7.11 (m, 9 H, C_6H_5), 7.76 (m, 9 H, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.3 (C_5Me_5), 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 32.0 (Ad CH), 33.2 (Ad CH_2), 33.3 (Ad CH), 38.6 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.3 (Ad CH_2), 44.5 (CH_{exo}), 107.4 (C_5H_4), 107.9 (C_5H_4), 111.7 (C_5H_4), 114.4 (C_5H_4), 122.5 (C_5Me_5), 128.3 (d, $^{2}J_{CP}$ = 11.7 Hz, C_6H_5) 131.0 (d, $^{4}J_{CP}$ = 2.8 Hz, C_6H_5), 133.2 (d, $^{3}J_{CP}$ = 9.8 Hz), 134.8 (d, $^{1}J_{CP}$ = 97.2 Hz, quat. C_6H_5), 141.2 (Cp C_{ipso}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -4.04 ($^{1}J_{PC}$ = 97.7 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2906 (m), 2849 (m), 1484 (w), 1468 (m), 1437 (w), 1377 (w), 1261 (w), 1147 (s), 1098 (s), 1026 (m), 999 (m), 845 (w), 790 (s), 750 (m), 712 (s), 694 (s) cm^{-1}.

Synthese von Zr3 (TO224)



Cp*AdFvZrCl (250 mg, 0.54 mmol) und **Y7** (150.6 mg, 0.54 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die gelbe Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das gelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{43}H_{49}ClNPZr$, 737.52 g/mol

Ausbeute: 235 mg (0.32 mmol, 59%)

Schmelzpunkt: 130 °C

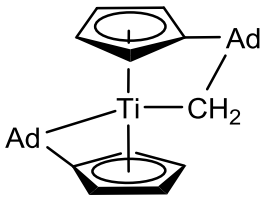
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.00 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.49 (s, 1 H, CH_{exo}), 5.70 (m, 2 H, C_5H_4), 5.87 (m, 2 H, C_5H_4), 7.02 (m, C_6H_5), 7.74 (m, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.6 (C_5Me_5), 28.5, 28.6, 32.4, 32.8, 32.9, 33.2, 38.6, 39.2, 40.2, 44.0, 107.9, 108.4, 111.0, 111.8, 119.7 (C_5Me_5), 128.3 (d, $^{2}J_{CP}$ = 11.3 Hz, C_6H_5), 130.9 (d, $^{4}J_{CP}$ = 2.8 Hz, C_6H_5) 132.8 (d, $^{3}J_{CP}$ = 9.4 Hz, C_6H_5), 135.7 (d, $^{1}J_{CP}$ = 96.9 Hz, quat. C_6H_5), 136.4 (Cp C_{ipso}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -2.68 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2902 (m), 2849 (m), 1483 (w), 1437 (s), 1261 (m), 1175 (s), 1110 (s), 1058 (m), 1026 (m), 998 (w), 844 (m), 801 (m), 782 (m), 750 (m), 713 (s), 694 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti25a (TO264)



Ph_2SMeBF_4 (178.3 mg, 0.62 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Hierzu wird NaHMDS (123.8 mg, 0.68 mmol) in THF (5 ml) gelöst gegeben und für eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende Lösung wird zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von **AdFv$_2$Ti** (250 mg, 0.56 mmol) in THF (3 ml) gegeben, wobei ein Farbumschlag von blau nach grün beobachtet wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein grünes Öl isoliert.

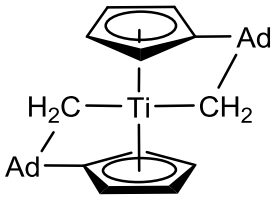
$C_{31}H_{38}Ti$, 458.51 g/mol

Ausbeute: ölig

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -4.84 (d, $^2J_{HH}$ = 10.6 Hz, 1 H, Ti-CH_2), -0.12 (d, $^2J_{HH}$ = 10.6 Hz, 1 H, Ti-CH_2), 0.78 – 2.91 (Ad), 4.09 (m, 1 H, C_5H_4), 4.64 (m, 1 H, C_5H_4), 4.89 (m, 1 H, C_5H_4), 5.33 (m, 1 H, C_5H_4), 5.45 (m, 1 H, C_5H_4), 6.12 (m, 1 H, C_5H_4), 6.29 (m, 1 H, C_5H_4), 7.35 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.
Die restlichen Signale (δ = 6.91, 6.96 und 7.28 ppm) können Ph_2S zugeordnet werden.[268]

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.4 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 29.8 (Ad CH), 32.7 (Ad CH_2), 32.8 (Ad CH_2), 33.3 (Ad CH_2), 33.8 (Ad CH), 34.4 (Ad CH_2), 34.8 (Ad CH), 35.3 (Ad CH), 36.5 (Ad CH_2), 37.6 (Ad CH_2), 37.9 (Ad CH), 38.7 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 44.0 (Ad CH_2), 44.5 (Ad CH), 46.9 (Cp C_{exo}), 55.3 (Ti-CH_2), 103.5 (C_5H_4), 107.3 (C_5H_4), 109.6 (C_5H_4), 112.2 (C_5H_4), 112.5 (C_5H_4), 112.7 (C_5H_4), 117.7 (C_5H_4), 117.9 (C_5H_4), 118.2 (Fv C_{exo}), 119.4 (Cp C_{ipso}), 132.9 (Fv C_{ipso}) ppm.
Die restlichen Signale (δ = 127.2, 129.5, 131.4 und 136.5 ppm) können Ph_2S zugeordnet werden.[268]

Synthese von Ti25b (TO265)



Me_3SI (573.9 mg, 2.81 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Hierzu wird *n*-BuLi (1.13 ml, 2.81 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) gegeben und für eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende Lösung wird zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von **AdFv$_2$Ti** (250 mg, 0.56 mmol) in THF (3 ml) gegeben, wobei ein Farbumschlag von blau nach rot beobachtet wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{32}H_{40}Ti$, 472.53 g/mol

Ausbeute: 128 mg (0.27 mmol, 48%)

Schmelzpunkt: 160 °C

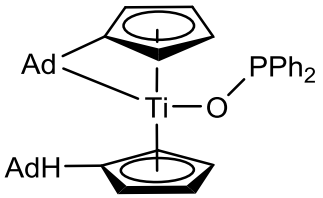
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -3.17 (d, $^2J_{HH}$ = 9.7 Hz, 2 H, Ti-CH_2), -0.18 (d, $^2J_{HH}$ = 9.8 Hz, 2 H, Ti-CH_2), 1.18 – 2.75 (Ad), 4.68 (m, 4 H, C_5H_4), 5.91 (m, 2 H, C_5H_4), 6.59 (m, 2 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.3 (Ad CH), 28.4 (Ad CH), 32.8 (Ad CH_2), 32.9 (Ad CH_2), 33.2 (Ad CH_2), 33.9 (Ad CH_2), 35.3 (Ad CH), 36.7 (Ad CH), 38.7 (Ad CH_2), 45.1 (Cp C_{exo}), 46.1 (Ti-CH_2), 103.3 (C_5H_4), 108.5 (C_5H_4), 112.2 (C_5H_4), 114.4 (C_5H_4), 120.2 (Cp C_{ipso}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2900 (s), 2851 (m), 1696 (w), 1614 (w), 1448 (m), 1377 (w), 1353 (w), 1260 (m), 1099 (m), 1044 (m), 796 (s), 697 (m), 671 (m), 630 (w), 584 (w) cm^{-1}.

HRMS (ESI, TOF): ber. ($C_{32}H_{41}Ti$): 473.2688, gef. 473.2678.

Synthese von Ti26a (TO276)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) wird in *n*-Hexan suspendiert und mit $Ph_2P(O)H$ (0.56 ml, 0.56 mmol, 1 M in Toluol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{42}H_{47}OPTi$, 646.68 g/mol

Ausbeute: 218 mg (0.34 mmol, 60%)

Schmelzpunkt: 185 °C

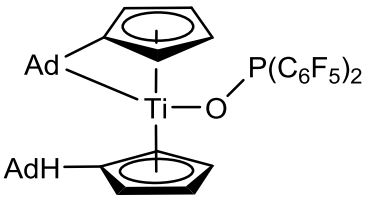
^{1}H NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.37 – 2.33 (Ad), 3.01 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.95 (m, 1 H, C_5H_4), 4.93 (m, 1 H, C_5H_4), 5.24 (m, 1 H, C_5H_4), 5.59 (m, 1 H, C_5H_4), 5.80 (m, 1 H, C_5H_4), 6.03 (m, 1 H, C_5H_4), 6.06 (m, 1 H, C_5H_4), 6.66 (m, 1 H, C_5H_4), 7.07 (m, 2 H, C_6H_5), 7.39 (m, 2 H, C_6H_5), 7.44 (m, 2 H, C_6H_5) ppm.
Die restlichen C_6H_5 Signale liegen unter dem des Lösungsmittels.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.3 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 29.7 (Ad CH), 32.8 (Ad CH_2), 32.8 (Ad CH_2), 33.1 (Ad CH), 36.0 (Ad CH), 36.0 (Ad CH), 36.1 (Ad CH), 36.7 (Ad CH_2), 38.0 (Ad CH_2), 38.3 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 38.6 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 44.0 (CH_{exo}), 44.4 (Ad CH_2), 46.0 (Ad CH_2), 106.4 (C_5H_4), 107.5 (C_5H_4), 108.2 (C_5H_4), 112.5 (C_5H_4), 113.2 (C_5H_4), 114.4 (C_5H_4), 116.9 (C_5H_4), 120.4 (C_5H_4), 124.0 (Fv C_{exo}), 125.7 (Fv C_{ipso}), 128.2 (C_6H_5), 128.4 (C_6H_5), 130.3 (m, C_6H_5), 134.2 (Cp C_{ipso}) ppm.
Die restlichen C_6H_5 Signale können aufgrund zahlreicher Überlappungen nicht zugeordnet werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 112.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2900 (s), 2848 (w), 1704 (w), 1634 (w), 1591 (w), 1468 (w), 1449 (m), 1437 (m), 1353 (w), 1261 (m), 1215 (w), 1113 (s), 1098 (s), 1061 (s), 1034 (s), 1013 (s), 993 (s), 874 (m) 795 (s), 749 (s), 724 (s), 694 (s), 626 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti26b (TO280, TO318, TO337)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und $(C_6F_5)_2P(O)H$ (214.9 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt, wobei sich eine grüne Suspension bildet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti26b** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

$C_{42}H_{37}F_{10}OPTi$, 826.58 g/mol

Ausbeute: 414 mg (0.50 mmol, 89%)

Schmelzpunkt: 125 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.49 – 2.29 (Ad), 2.73 (s ,1 H, CH_{exo}), 3.80 (m, 1 H, C_5H_4), 4.91 (m, 1 H, C_5H_4), 5.13 (m, 1 H, C_5H_4), 5.29 (m, 1 H, C_5H_4), 6.09 (m, 2 H, C_5H_4), 6.38 (m, 1 H, C_5H_4), 6.71 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.1 (Ad CH), 28.2 (Ad CH), 28.3 (Ad CH), 29.5 (Ad CH), 32.1 (Ad CH), 32.4 (Ad CH_2), 32.5 (Ad CH_2), 33.4 (Ad CH), 35.9 (Ad CH), 36.2 (Ad CH_2), 36.4 (Ad CH), 37.5 (Ad CH_2), 38.0 (Ad CH_2), 38.0 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH_2), 44.6 (Ad CH_2), 44.8 (CH_{exo}), 46.1 (Ad CH_2), 106.6 (C_5H_4), 110.1 (C_5H_4), 111.0 (C_5H_4), 114.8 (C_5H_4), 115.2 (C_5H_4), 115.3 (m, C_5H_4), 118.8 (C_5H_4), 120.8 (m, C_5H_4), 126.8 (Fv C_{ipso}), 127.2 (Fv C_{exo}), 132.9 (Cp C_{ipso}), 137.6* (dm, $^1J_{CF}$ = 254 Hz, quat. C_6F_5), 142* (dm, quat. C_6F_5), 146.4* (dm, $^1J_{CF}$ = 266 Hz, quat. C_6F_5) ppm.

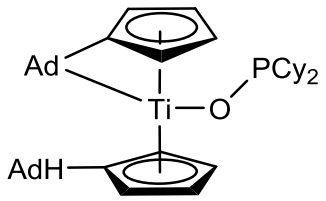
* Aufgrund von C–F und C–P Kopplungen sind diese Signale schlecht aufgelöst und stark verbreitert.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 83.8 (p, $^3J_{PF}$ = 33.5 Hz) ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -134.6 (t, $^3J_{FF}$ = 28.6 Hz), -136.0 (t, $^3J_{FF}$ = 28.3 Hz), -151.7 (t, $^3J_{FF}$ = 20.8 Hz), -152.4 (t, $^3J_{FF}$ = 20.7 Hz), -134.6 (t, $^3J_{FF}$ = 28.6 Hz), -161.3 (m), -161.6 (m) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2903 (s), 2852 (m), 1641 (w), 1511 (s), 1468 (s), 1372 (w), 1277 (w), 1261 (w), 1098 (s), 1083 (s), 1059 (w), 973 (s), 953 (s), 945 (s), 885 (w), 871 (w), 803 (s), 774 (m), 759 (m), 728 (w), 690 (w), 636 (w), 583 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti26c (TO308, TO310)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und $Cy_2P(O)H$ (120.6 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{42}H_{59}OPTi$, 658.77 g/mol

Ausbeute: 288 mg (0.44 mmol, 78%)

Schmelzpunkt: 145 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.13 – 2.45 (Ad, Cy), 3.08 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.02 (m, 1 H, C_5H_4), 5.00 (m, 1 H, C_5H_4), 5.30 (m, 1 H, C_5H_4), 5.59 (m, 2 H, C_5H_4), 6.10 (m, 1 H, C_5H_4), 6.33 (m, 1 H, C_5H_4), 6.57 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

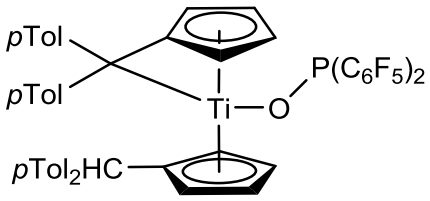
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 27.3 (Cy CH_2), 27.3 (Cy CH_2), 27.6 (Cy CH_2), 27.7 (Cy CH_2), 28.4 (Cy CH_2), 28.4 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 28.5 (Cy CH_2), 28.6 (Cy CH_2), 28.7 (Cy CH_2), 28.7 (Ad CH), 28.8 (Cy CH_2), 28.9 (Cy CH_2), 29.8 (Ad CH), 32.0 (Ad CH), 32.8 (Ad CH_2), 32.9 (Ad CH_2), 33.2 (Ad CH), 35.8 (Ad CH), 36.3 (Ad CH), 36.6 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 38.6 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2) , 41.1 (d, $^1J_{CP}$ = 26.5 Hz, Cy CH), 41.1 (d, $^1J_{CP}$ = 26.5 Hz, Cy CH), 43.7 (CH_{exo}), 44.5 (Ad CH_2), 46.1 (Ad CH_2), 106.0 (C_5H_4), 106.5 (C_5H_4), 107.4 (C_5H_4), 110.8 (C_5H_4), 112.6 (C_5H_4), 113.7 (C_5H_4), 116.4 (C_5H_4), 119.7 (C_5H_4), 122.0 (Fv C_{exo}), 124.9 (Fv C_{ipso}), 133.3 (Cp C_{ipso}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 148.0 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2901 (s), 2846 (s), 1464 (w) 1446 (m), 1261 (m), 1214 (w), 1097 (m), 1059 (m), 1049 (m), 1032 (m), 948 (w), 863 (s), 799 (s), 757 (m), 689 (w), 672 (w), 665 (w), 645 (w), 583 (w) cm^{-1}.

HRMS (ESI, TOF): ber. ($C_{42}H_{60}OPTi$): 659.3861, gef. 659.3847.

Synthese von Ti26d (TO287)



***p*TolFv$_2$Ti** (250 mg, 0.44 mmol) und $(C_6F_5)_2P(O)H$ (169.1 mg, 0.44 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende grüne Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das grüne Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{52}H_{37}F_{10}OPTi$, 946.69 g/mol

Ausbeute: 327 mg (0.35 mmol, 79%)

Schmelzpunkt: 145 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.00 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.07 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 2.10 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 3.70 (m, 1 H, C_5H_4), 4.33 (m, 1 H, C_5H_4), 4.45 (m, 1 H, C_5H_4), 4.66 (m, 1 H, C_5H_4), 4.98 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.09 (m, 1 H, C_5H_4), 6.30 (m, 1 H, C_5H_4), 6.73 (m, 3 H, C_5H_4, *p*Tol CH), 6.86 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.95 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.09 (m, 5 H, C_5H_4, *p*Tol CH), 7.20 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 20.7 (*p*Tol CH_3), 20.9 (*p*Tol CH_3), 20.9 (*p*Tol CH_3), 51.5 (CH_{exo}), 110.0 (C_5H_4), 111.8 (C_5H_4), 113.7 (C_5H_4), 114.0 (C_5H_4), 117.7 (C_5H_4), 121.4 (C_5H_4), 122.3 (Fv C_{exo}), 123.5 (C_5H_4), 124.0 (C_5H_4), 126.2 (*p*Tol CH), 127.1 (Fv C_{ipso}), 128.6 (*p*Tol CH), 128.8 (*p*Tol CH), 128.9 (*p*Tol CH), 129.1 (*p*Tol CH), 129.1 (*p*Tol CH), 129.5 (*p*Tol CH), 130.9 (*p*Tol CH), 131.4 (Cp Cipso), 135.6 (quat. *p*Tol C), 136.2 (quat. *p*Tol C), 136.4 (quat. *p*Tol C), 136.5 (quat. *p*Tol C), 141.0 (quat. *p*Tol C), 141.1 (quat. *p*Tol C), 141.3 (quat. *p*Tol C), 141.9 (quat. *p*Tol C), 146.5 (dm, $^1J_{CF}$ = 235 Hz, quat. C_6F_5) ppm.

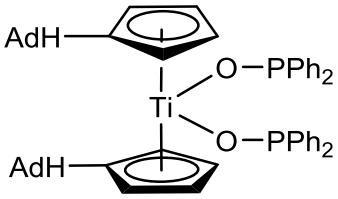
* Aufgrund von C–F und C–P Kopplungen sind diese Signale schlecht aufgelöst und stark verbreitert. Die fehlenden C_6F_5 Signale können aufgrund der starken Verbreiterung nicht detektiert werden.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 83.6 (p, $^3J_{PF}$ = 39.6 Hz) ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -134.3 (m), -134.7 (m), -152.2 (m), -161.4 (m) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3092 (w), 3022 (w), 2963 (w), 2922 (w), 2868 (w), 1639 (m), 1510 (s), 1468 (s), 1373 (m), 1282 (m), 1261 (m), 1187 (w), 1080 (s), 1040 (w), 1022 (w), 974 (s), 937 (s), 807 (s), 762 (s), 726 (w), 636 (w), 618 (w), 575 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti27a (TO277)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) wird in *n*-Hexan suspendiert und mit $Ph_2P(O)H$ (1.12 ml, 1.12 mmol, 1 M in Toluol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von blau über rot nach orange zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die, Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das orange Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti27a** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{54}H_{58}O_2P_2Ti$, 848.84 g/mol

Ausbeute: 274 mg (0.32 mmol, 58%)

Schmelzpunkt: 130 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.37 – 2.05 (Ad), 3.07 (s, 2 H, CH_{exo}), 6.11 (m, 4 H, C_5H_4), 6.15 (m, 4 H, C_5H_4), 7.09 (m, 4 H, C_6H_5), 7.22 (m, 4 H, C_6H_5), 7.81 (m, 4 H, C_6H_5) ppm.

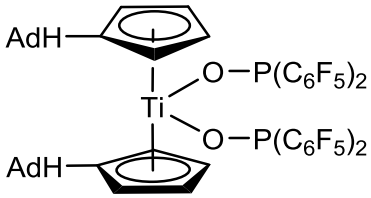
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.2 (Ad CH), 28.2 (Ad CH), 32.2 (Ad CH_2), 32.7 (Ad CH_2), 38.1 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 43.2 (CH_{exo}), 115.1 (C_5H_4), 115.2 (C_5H_4), 116.5 (C_5H_4), 128.5 (C_6H_5), 128.5 (C_6H_5), 128.6 (C_6H_5), 130.4 (d, J_{CP} = 23.0 Hz, C_6H_5), 139.0 (Cp C_{ipso}), 148.9 (d, $^1J_{CP}$ = 27.9 Hz, quat. C_6H_5) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 123.8 (J_{PC} = 22.5 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2903 (s), 2847 (m), 1587 (w), 1479 (w), 1449 (w), 1433 (m), 1353 (w), 1217, (w), 1114 (w), 1098 (w), 1098 (m), 1065 (m), 1035 (w), 1024 (w), 936 (s), 921 (s), 887 (s), 879 (s), 844 (m), 833 (m), 808 (s), 778 (w), 739 (s), 696 (s), 642 (w), 591 (w) cm^{-1}.

HRMS (ESI, TOF): ber. ($C_{54}H_{59}O_2P_2Ti$): 849.3470, gef. 849.3473.

Synthese von Ti27b (TO281, TO322)



AdFv$_2$Ti (1.5 g, 3.38 mmol) und $(C_6F_5)_2P(O)H$ (2.68 g, 6.75 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (20 ml) versetzt, wobei sich eine grüne Suspension bildet, welche nach 30 min in eine rote Lösung übergeht. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 2 d gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti27b** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{54}H_{38}F_{20}O_2P_2Ti$, 1208.68 g/mol

Ausbeute: 3.91 g (3.24 mmol, 96%)

Schmelzpunkt: 125 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.38 – 2.04 (Ad), 2.71 (s, 2 H, CH_{exo}), 6.06 (m, 4 H, C_5H_4), 6.29 (m, 4 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 27.8 (Ad CH), 27.9 (Ad CH), 32.4 (Ad CH_2), 32.4 (Ad CH_2), 37.6 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 43.8 (CH_{exo}), 117.3 (C_5H_4), 118.5 (C_5H_4), 137.9* (dm, $^1J_{CF}$ = 258 Hz, quat. C_6F_5), 140.1 (Cp C_{ipso}), 142.4* (dm, $^1J_{CF}$ = 256 Hz, quat. C_6F_5), 146.5* (dm, $^1J_{CF}$ = 241 Hz, quat. C_6F_5) ppm.

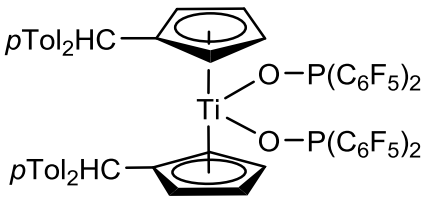
* Aufgrund von C–F und C–P Kopplungen sind diese Signale schlecht aufgelöst und stark verbreitert.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 90.9 (p, $^3J_{PF}$ = 30.9 Hz) ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -134.9 (t, $^3J_{FF}$ = 28.1 Hz), -151.2 (t, $^3J_{FF}$ = 20.7 Hz), -161.0 (t, $^3J_{FF}$ = 19.5 Hz) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2906 (m), 2853 (w), 1639 (w), 1512 (s), 1466 (s), 1374 (w), 1283 (w), 1261 (w), 1080 (s), 973 (s), 943 (m), 892 (m), 817 (m), 762 (w), 728 (w), 637 (m), 586 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti27c (TO288)



***p*TolFv$_2$Ti** (250 mg, 0.44 mmol) und $(C_6F_5)_2P(O)H$ (338.2 mg, 0.88 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rote Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti27c** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{64}H_{38}F_{20}O_2P_2Ti$, 1328.79 g/mol

Ausbeute: 474 mg (0.36 mmol, 81%)

Schmelzpunkt: 150 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.05 (s, 12 H, *p*Tol CH_3), 5.11 (s, 2 H, CH_{exo}), 6.04 (m, 4 H, C_5H_4), 6.14 (m, 4 H, C_5H_4), 6.86 (m, 16 H, *p*Tol CH) ppm.

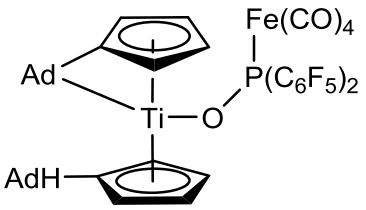
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 20.9 (*p*Tol CH_3), 51.4 (CH_{exo}), 119.4 (C_5H_4), 120.4 (C_5H_4), 128.6 (*p*Tol CH), 129.6 (*p*Tol CH), 136.9 (quat. *p*Tol C), 137.8* (dm, $^1J_{CF}$ = 272 Hz, quat. C_6F_5), 138.7 (Cp C_{ipso}), 140.7 (quat. *p*Tol C), 142.5* (dm, $^1J_{CF}$ = 257 Hz, quat. C_6F_5), 146.5* (dm, $^1J_{CF}$ = 247 Hz, quat. C_6F_5) ppm.
* Aufgrund von C–F und C–P Kopplungen sind diese Signale schlecht aufgelöst und stark verbreitert.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 90.3 (m) ppm.

^{19}F-NMR (470 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = -134.5 (m), -150.9 (t, $^3J_{FF}$ = 20.7 Hz), -160.8 (m) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2693 (w), 2926 (w), 1641 (m), 1512 (s), 1470 (s), 1375 (m), 1285 (m), 1260 (w), 1081 (s), 1022 (w), 974 (s), 908 (s), 821 (s), 762 (s), 727 (m), 637 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti28 (TO338)



Ti26b (250 mg, 0.30 mmol) und $Fe_2(CO)_9$ (165 mg, 0.45 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit THF (6 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (6 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{46}H_{37}F_{10}FeO_5PTi$, 994.47 g/mol

Ausbeute: 120 mg (0.12 mmol, 40%)

Schmelzpunkt: 170 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K)**:** δ = 1.36 – 2.34 (Ad), 2.54 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.61 (m, 1 H, C_5H_4), 4.69 (m, 1 H, C_5H_4), 4.98 (m, 1 H, C_5H_4), 5.58 (m, 1 H, C_5H_4), 5.71 (m, 1 H, C_5H_4), 6.27 (m, 1 H, C_5H_4), 7.24 (m, 1 H, C_5H_4), 7.50 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

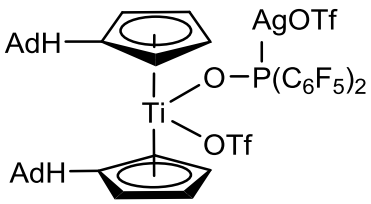
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 27.7 (Ad CH), 28.1 (Ad CH), 28.1 (Ad CH), 29.2 (Ad CH), 32.1 (Ad CH), 32.2 (Ad CH_2), 32.4 (Ad CH_2), 33.3 (Ad CH), 35.5 (Ad CH_2), 35.7 (Ad CH), 36.1 (Ad CH), 36.9 (Ad CH_2), 37.6 (Ad CH_2), 38.0 (Ad CH_2), 38.6 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH_2), 44.3 (Ad CH_2), 44.3 (CH_{exo}), 46.5 (Ad CH_2), 109.0 (C_5H_4), 112.4 (C_5H_4), 114.9 (C_5H_4), 115.3 (C_5H_4), 116.1 (C_5H_4), 117.7 (C_5H_4), 119.8 (C_5H_4), 122.3 (C_5H_4), 126.9 (Fv C_{exo}), 132.0 (Cp C_{ipso}), 213.4 (d, $^2J_{CP}$ = 20.1 Hz, CO) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 127.1 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (m), 2905 (s), 2851 (m), 2053 (m), 1982 (m), 1934 (s), 1462 (w), 1519 (s), 1470 (s), 1384 (w), 1292 (w), 1260 (s), 1089 (s), 1016 (s), 979 (s), 872 (w), 796 (s), 727 (w), 704(w), 620 (m), 589 (w) cm^{-1}.

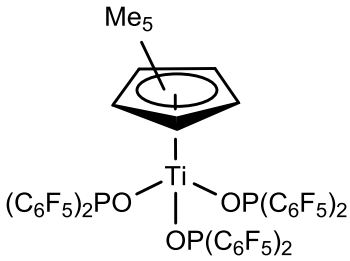
HRMS (ESI, TOF): ber. ($C_{46}H_{37}F_{10}FeO_5PTiNa$): 1017.0946, gef. 1017.0954.

Synthese von Ti29 (TO331)



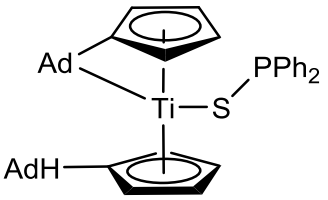
Ti27b (125 mg, 0.10 mmol) und $AgSO_3CF_3$ (26.6 mg, 0.10 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (4 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rote Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und der erhaltene rote Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung des Reaktionsproduktes in Benzol-d_6 bei Raumtemperatur erhalten und als **Ti29** identifiziert werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti29** entfällt weitere Analytik.

Synthese von Ti31 (TO284)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) und $(C_6F_5)_2P(O)H$ (229.1 mg, 0.60 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorlegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende orange Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert und der rote Feststoff im Hochvakuum getrocknet. NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen eine komplexe Mischung mehrerer Verbindungen. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung des Produktgemisches in *n*-Hexan bei 60 °C erhalten werden. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge von **Ti31** entfällt weitere Analytik.

Synthese von Ti32 (TO302)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und $Ph_2P(S)H$ (122.8 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das rot-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{42}H_{47}PSTi$, 662.74 g/mol

Ausbeute: 277 mg (0.42 mmol, 75%)

Schmelzpunkt: 150 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.37– 2.54 (Ad), 3.07 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.86 (m, 1 H, C_5H_4), 4.33 (m, 1 H, C_5H_4), 4.87 (m, 1 H, C_5H_4), 5.09 (m, 1 H, C_5H_4), 5.21 (m, 1 H, C_5H_4), 5.31 (m, 1 H, C_5H_4), 5.43 (m, 1 H, C_5H_4), 5.71 (m, 1 H, C_5H_4), 6.95 (m, 4 H, C_6H_5), 7.07 (m, 4 H, C_6H_5), 7.78 (m, 4 H, C_6H_5), 7.94 (m, 4 H, C_6H_5) ppm.

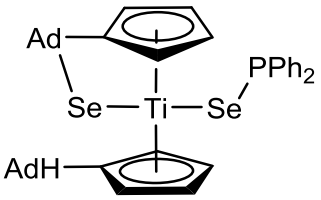
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.3 (Ad CH), 28.4 (Ad CH), 28.9 (Ad CH), 29.9 (Ad CH), 31.8 (Ad CH), 32.6 (Ad CH_2), 33.8 (Ad CH), 36.3 (Ad CH), 36.8 (Ad CH), 37.5 (Ad CH_2), 38.0 (Ad CH_2), 38.3 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 39.2 (Ad CH_2), 44.8 (Ad CH_2), 45.0 (CH_{exo}), 45.3 (Ad CH_2), 95.2 (C_5H_4), 98.3 (C_5H_4), 102.3 (C_5H_4), 102.4 (C_5H_4), 102.8 (C_5H_4), 106.0 (C_5H_4), 106.9 (C_5H_4), 113.7 (C_5H_4), 118.4 (Fv C_{ipso}), 125.6 (Fv C_{exo}), 126.2 (Cp C_{ipso}), 128.5 (d, $^3J_{CP}$ = 6.4 Hz, C_6H_5), 128.6 (d, $^3J_{CP}$ = 6.8 Hz, C_6H_5), 129.1 (d, $^4J_{CP}$ = 2.5 Hz, C_6H_5), 129.4 (d, $^4J_{CP}$ = 2.5 Hz, C_6H_5), 131.7 (d, $^2J_{CP}$ = 13.1 Hz, C_6H_5), 132.5 (d, $^2J_{CP}$ = 13.4 Hz, C_6H_5), 138.9 (d, $^1J_{CP}$ = 11.3 Hz, quat. C_6H_5), 138.9 (d, $^1J_{CP}$ = 11.7 Hz, quat. C_6H_5) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 30.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2901 (s), 2845 (m), 1477 (w), 1448 (m), 1435 (m), 1352 (w), 1329 (w), 1300 (w), 1260 (w), 1212 (w), 1097 (s), 1067 (m), 1041 (m), 994 (m), 948 (m), 881 (m), 798 (s), 748 (m), 736 (m), 723 (m), 696 (s), 654 (m), 616 (w), 583 (m) cm^{-1}.

HRMS (ESI, TOF): ber. ($C_{42}H_{48}PSTi$): 663.2694, gef. 663.2684.

Synthese von Ti33a (TO298, TO350)



AdFv$_2$Ti (125 mg, 0.28 mmol) und $Ph_2P(Se)H$ (149.1 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rot-violette Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Verdunsten einer Lösung von **Ti33a** in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden und als oxidierte Spezies **Ti33c** identifiziert werden.

$C_{42}H_{47}PSe_2Ti$, 788.60 g/mol

Ausbeute: 236 mg (enthält freies Ph_2PH)

Schmelzpunkt: 130 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.51 – 2.59 (Ad), 3.19 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.44 (m, 1 H, C_5H_4), 4.78 (m, 1 H, C_5H_4), 5.46 (m, 1 H, C_5H_4), 5.86 (m, 1 H, C_5H_4), 6.00 (m, 1 H, C_5H_4), 6.12 (m, 1 H, C_5H_4), 6.56 (m, 1 H, C_5H_4), 7.01 (m, 2 H, C_6H_5), 7.11 (m, 4 H, C_6H_5), 7.52 (m, 1 H, C_5H_4), 7.71 (m, 2 H, C_6H_5), 7.77 (m, 2 H, C_6H_5) ppm.
Die restlichen Signale (5.20, 7.01, 7.37) können freiem Ph_2PH zugeordnet werden.[190]

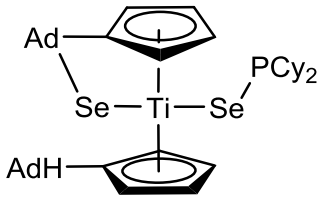
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 27.6 (Ad CH), 28.1 (Ad CH), 28.3 (Ad CH), 28.4 (Ad CH), 32.6 (Ad CH_2), 32.6 (Ad CH_2), 33.1 (Ad CH), 33.4 (Ad CH_2), 34.4 (Ad CH), 34.4 (Ad CH_2), 35.1 (Ad CH_2), 37.7 (Ad CH), 38.3 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH_2), 39.0 (Ad CH), 45.4 (CH_{exo}), 51.7 (Cp C_{exo} Se), 102.6 (C_5H_4), 108.7 (C_5H_4), 109.4 (C_5H_4), 111.1 (C_5H_4), 112.0 (C_5H_4), 112.2 (C_5H_4), 113.5 (C_5H_4), 117.8 (C_5H_4), 127.0 (Cp C_{ipso} Se), 128.3 (C_6H_5), 128.3 (C_6H_5), 132.1 (Cp C_{ipso}), 133.9 (d, $^2J_{CP}$ = 20.6 Hz, C_6H_5), 134.0 (d, $^2J_{CP}$ = 20.5 Hz, C_6H_5), 141.7 (d, $^1J_{CP}$ = 30.9 Hz, quat. C_6H_5), 143.3 (d, $^1J_{CP}$ = 29.1 Hz, quat. C_6H_5) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 22.0 ($^1J_{SeP}$ = 261 Hz), -40.5 (Ph_2PH) ppm.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 687.7 (d, $^1J_{SeP}$ = 261 Hz), 1097.1 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3108 (w), 3095 (w), 3067 (w), 3045 (w), 2904 (s), 2849 (m), 2667 (w), 1583 (w), 1476 (m), 1448 (m), 1434 (m), 1416 (m), 1351 (w), 1261 (m), 1199 (w), 1099 (s), 1059 (s), 1026 (s), 955 (m), 892 (w), 833 (s), 813 (s), 794 (s), 738 (s), 693 (s), 671 (w), 641 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti33b (TO314)



AdFv$_2$Ti (125 mg, 0.28 mmol) und $Cy_2P(Se)H$ (155.9 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende violette Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension mittels Isolierfritte filtriert, der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 3 ml) gewaschen und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{42}H_{59}PSe_2Ti$, 800.69 g/mol

Ausbeute: 101 mg (0.13 mmol, 45%)

Schmelzpunkt: 160 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.57– 2.96 (Ad, Cy), 3.44 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.29 (m, 1 H, C_5H_4), 5.07 (m, 1 H, C_5H_4), 5.50 (m, 1 H, C_5H_4), 6.31 (m, 1 H, C_5H_4), 6.49 (m, 2 H, C_5H_4), 7.06 (m, 1 H, C_5H_4), 7.98 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

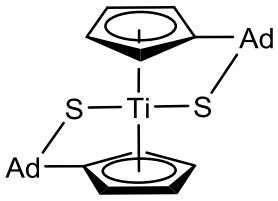
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 26.6 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.6 (CH), 27.6 (CH), 27.8 (CH_2), 28.0 (CH), 28.2 (CH), 28.3 (CH), 28.3 (CH), 32.7 (CH_2), 32.7 (CH_2), 33.0 (CH), 33.4 (CH_2), 33.5 (CH), 33.5 (CH_2), 33.9 (CH_2), 34.2 (CH_2), 34.3 (CH_2), 34.5 (CH_2), 35.1 (CH_2), 35.2 (CH_2), 37.9 (CH), 38.2 (CH_2), 38.3 (CH), 38.6 (CH_2), 38.8 (CH_2), 38.9 (CH_2), 38.9 (CH), 39.0 (CH_2), 39.1 (CH), 45.7 (CH_{exo}), 50.7 (Cp C_{exo} Se), 103.8 (C_5H_4), 110.0 (C_5H_4), 110.8 (C_5H_4), 112.0 (C_5H_4), 113.0 (C_5H_4), 113.8 (C_5H_4), 116.0 (C_5H_4), 121.6 (C_5H_4), 126.6 (Cp C_{ipso} Se), 133.5 (Cp C_{ipso}) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 62.0 ppm.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 909.3 (s) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2904 (s), 2848 (s), 1467 (m), 1448 (s), 1350 (w), 1265 (w), 1194 (w), 1177 (w), 1099 (m), 1058 (w), 1038 (w), 1000 (w), 956 (m), 891 (m), 845 (m), 823 (s), 810 (s), 795 (m), 732 (w), 671 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti34a (TO340)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und S_8 (45.1 mg, 1.4 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende grüne Lösung dekantiert (**Ti34b**), der rot-braune Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Ti34a** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{30}H_{36}S_2Ti$, 508.61 g/mol

Ausbeute: 100 mg (0.20 mmol, 35%)

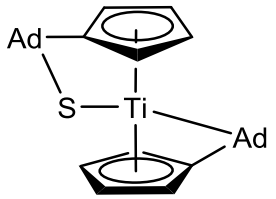
Schmelzpunkt: 180 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.59 – 2.72 (Ad), 4.87 (m, 2 H, C_5H_4), 4.91 (m, 2 H, C_5H_4), 5.91 (m, 2 H, C_5H_4), 6.38 (m, 2 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 27.6 (Ad CH), 28.1 (Ad CH), 33.2 (Ad CH_2), 33.7 (Ad CH_2), 33.8 (Ad CH_2), 33.9 (Ad CH_2), 37.3 (Ad CH), 38.5 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH), 55.3 (Cp C_{exo}), 102.7 (C_5H_4), 108.3 (C_5H_4), 110.7 (C_5H_4), 113.2 (C_5H_4), 125.6 (Cp C_{ipso}) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2901 (s), 2848 (m), 1470 (m), 1449 (m), 1350 (w), 1242 (w), 1214 (w), 1197 (w), 1100 (m), 1058 (m), 1043 (m), 958 (m), 897 (m), 871 (m), 811 (s), 800 (s), 684 (m), 665 (w), 626 (w) cm^{-1}.

Synthese von Ti34b (TO340ML)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und Schwefel (45.1 mg, 1.4 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende braune Suspension bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende grüne Lösung dekantiert, um diese von der monosubstituierten Verbindung **Ti34a** abzutrennen. Das Lösungsmittel der grünen Lösung wird im Vakuum entfernt und das grüne Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{30}H_{36}STi$, 476.55 g/mol

Ausbeute: 60 mg Rohprodukt

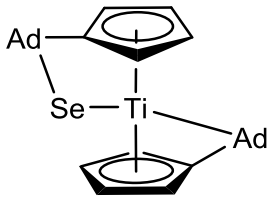
Schmelzpunkt: 155 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.39 – 2.74 (Ad), 4.05 (m, 1 H, C_5H_4), 4.61 (m, 1 H, C_5H_4), 4.64 (m, 1 H, C_5H_4), 5.04 (m, 1 H, C_5H_4), 5.75 (m, 1 H, C_5H_4), 5.82 (m, 1 H, C_5H_4), 6.39 (m, 1 H, C_5H_4), 7.43 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 27.7 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 28.6 (Ad CH), 29.6 (Ad CH), 33.1 (Ad CH_2), 33.5 (Ad CH_2), 34.1 (Ad CH_2), 34.6 (Ad CH_2), 35.0 (Ad CH), 36.1 (Ad CH_2), 37.8 (Ad CH), 38.2 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH), 44.5 (Ad CH_2), 45.5 (Ad CH_2), 57.9 (Cp C_{exo}), 102.3 (C_5H_4), 104.7 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 108.6 (C_5H_4), 111.7 (C_5H_4), 112.5 (C_5H_4), 115.2 (C_5H_4), 118.7 (C_5H_4), 119.9 (C_5H_4), 121.5 (Cp C_{ipso}), 121.9 (Fv C_{ipso}), 130.4 (Fv C_{exo}) ppm.
Die übrigen Signale lassen sich freiem **AdFv**, **AdFv$_2$Ti** und **Ti34a** zuordnen.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2899 (s), 2847 (m), 1634 (w), 1467 (w), 1448 (m), 1351 (w), 1260 (m), 1097 (s), 1059 (s), 1019 (s), 958 (w), 874 (w), 798 (s), 772 (s), 695 (s), 662 (s), 640 (s), 625 (s), 577 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti35a (TO301, TO313)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und Selen (44.4 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit Toluol (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende violette Lösung bei Raumtemperatur gerührt, bis alles Selen verbraucht ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{30}H_{36}SeTi$, 523.45 g/mol

Ausbeute: 187 mg (0.36 mmol, 64%)

Schmelzpunkt: 145 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.38 – 3.12 (Ad), 4.03 (m, 1 H, C_5H_4), 4.50 (m, 1 H, C_5H_4), 4.58 (m, 1 H, C_5H_4), 4.94 (m, 1 H, C_5H_4), 5.65 (m, 1 H, C_5H_4), 5.95 (m, 1 H, C_5H_4), 6.46 (m, 1 H, C_5H_4), 7.43 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

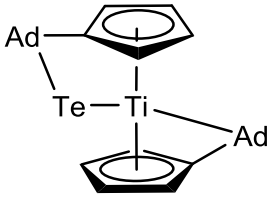
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 27.7 (Ad CH), 28.3 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 29.5 (Ad CH), 33.8 (Ad CH), 34.3 (Ad CH_2), 34.6 (Ad CH_2), 34.8 (Ad CH_2), 34.9 (Ad CH), 36.0 (Ad CH_2), 37.8 (Ad CH), 38.1 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 38.9 (Ad CH), 39.0 (Ad CH_2), 39.4 (Ad CH), 44.3 (Ad CH_2), 45.4 (Ad CH_2), 53.9 (Cp C_{exo} Se), 101.7 (C_5H_4), 104.0 (C_5H_4), 107.7 (C_5H_4), 107.8 (C_5H_4), 111.4 (C_5H_4), 113.1 (C_5H_4), 114.7 (C_5H_4), 118.5 (C_5H_4), 122.3 (Fv C_{exo}), 125.3 (Cp C_{ipso}), 130.4 (Fv C_{ipso}) ppm.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1040.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2900 (s), 2847 (m), 1467 (w), 1448 (m), 1351 (w), 1260 (s), 1094 (s), 1057 (s), 1015 (s), 873 (w), 792 (s), 676 (m), 640 (m), 626 (m), 578 (w) cm^{-1}.

HRMS (ESI, TOF): ber. ($C_{30}H_{37}SeTi$): 525.1540, gef. 525.1547.

Synthese von Ti35b (TO304)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und Tellur (71.8 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit Toluol (7 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende gelb-braune Lösung bei 60 °C für 2 d gelagert und für weitere 8 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gelb-braune Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti35b** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{30}H_{36}TeTi$, 572.09 g/mol

Ausbeute: 194 mg (0.34 mmol, 61%)

Schmelzpunkt: 155 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.33 – 3.02 (Ad), 4.06 (m, 1 H, C_5H_4), 4.41 (m, 1 H, C_5H_4), 4.54 (m, 1 H, C_5H_4), 4.76 (m, 1 H, C_5H_4), 5.41 (m, 1 H, C_5H_4), 6.28 (m, 1 H, C_5H_4), 6.54 (m, 1 H, C_5H_4), 7.35 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.

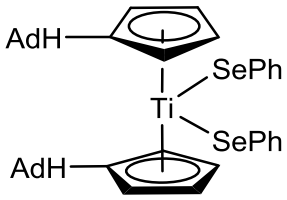
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 27.8 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 29.5 (Ad CH), 33.0 (Ad CH_2), 34.2 (Ad CH_2), 34.7 (Ad CH_2), 36.0 (Ad CH_2), 36.8 (Ad CH_2), 37.2 (Ad CH_2), 37.3 (Ad CH), 38.2 (Ad CH_2), 38.6 (Ad CH_2), 39.6 (Ad CH_2), 40.2 (Cp C_{exo} Te), 40.5 (Ad CH), 40.9 (Ad CH), 43.8 (Ad CH_2), 45.2 (Ad CH_2), 101.2 (C_5H_4), 103.4 (C_5H_4), 106.8 (C_5H_4), 106.9 (C_5H_4), 111.2 (C_5H_4), 113.1 (C_5H_4), 113.8 (C_5H_4), 117.7 (C_5H_4), 122.9 (Fv C_{exo}), 130.1 (Fv C_{ipso}), 130.3 (Cp C_{ipso}) ppm.

^{125}Te-NMR (158 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1372.7 ppm.

IR (ATR)**:** $\tilde{\nu}$ = 2899 (s), 2847 (s), 1634 (m), 1467 (m), 1448 (m), 1098 (s), 1057 (s), 1039 (s), 952 (m), 847 (w), 799 (s), 772 (s), 723 (w), 681 (s), 625 (w), 578 (w) cm^{-1}.

HRMS (ESI, TOF): ber. ($C_{30}H_{37}TeTi$): 575.1437, gef. 575.1434.

Synthese von Ti36a (GEBRBA2)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) wird in *n*-Hexan (6 ml) suspendiert und mit Phenylselenol (1.12 ml, 0.56 mmol, 0.5 M in Toluol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von blau nach blau-grün zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das dunkelgrüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung von **Ti36a** in *n*-Hexan auf Raumtemperatur erhalten werden.

$C_{42}H_{48}Se_2Ti$, 758.63 g/mol

Ausbeute: 117 mg (0.15 mmol, 27%)

Schmelzpunkt: 114 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.22 – 2.11 (Ad), 2.77 (s, 2 H, CH_{exo}), 5.99 (m, 4 H, C_5H_4), 6.07 (m, 4 H, C_5H_4), 7.00 (m, 3 H, C_6H_5), 7.16 (m, 3 H, C_6H_5)*, 8.07 (m, 4 H, C_5H_4) ppm.

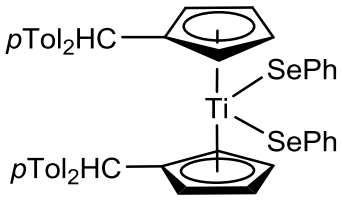
* Das Signal wird von dem des Lösungsmittels überlagert.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.1 (Ad CH), 32.2 (Ad CH_2), 32.7 (Ad CH), 38.0 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 45.0 (CH_{exo}), 112.1 (C_5H_4), 113.4 (C_5H_4), 126.0 (C_6H_5), 128.9 (C_6H_5), 132.7 (Cp C_{ipso}), 135.7 (C_6H_5), 141.7 (quat. C_6H_5).ppm.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1040.3 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2901 (s), 2848 (m), 1574 (m), 1472 (m), 1449 (m), 1434 (w), 1260 (m), 1099 (s), 1060 (s), 1047 (s), 1021 (s), 821 (s), 798 (s), 737 (s), 693 (s), 667 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti36b (GEBRBA3)



***p*TolFv$_2$Ti** (250 mg, 0.44 mmol) wird in *n*-Hexan (6 ml) suspendiert und mit Phenylselenol (0.88 ml, 0.44 mmol, 0.5 M in Toluol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von grün nach blau-grün zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 3 ml) gewaschen und das dunkelgrüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung von **Ti36b** in *n*-Hexan auf Raumtemperatur erhalten werden.

$C_{52}H_{48}Se_2Ti$, 878.74 g/mol

Ausbeute: 145 mg (0.17 mmol, 38%)

Schmelzpunkt: 92 °C

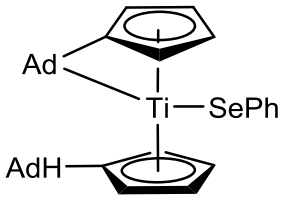
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.09 (s, 12 H, *p*Tol CH_3), 5.69 (m, 8 H, C_5H_4), 5.86 (s, 2 H, CH_{exo}), 6.90 (m, 8 H, *p*Tol CH), 6.97 (m, 2 H, C_6H_5), 7.09 (m, 8 H, *p*Tol CH), 7.12 (m, 2 H, C_6H_5), 8.10 (m, 2 H, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.0 (*p*Tol CH_3), 51.4 (CH_{exo}), 113.0 (C_5H_4), 113.8 (C_5H_4), 126.1 (C_6H_5), 129.0 (C_6H_5), 129.2 (*p*Tol CH), 129.3 (*p*Tol CH), 132.3 (Cp C_{ipso}), 135.7 (C_6H_5), 136.1 (quat. *p*Tol C), 141.6 (quat. *p*Tol C), 141.7 (quat. C_6H_5) ppm.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1061.3 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 3017 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2858 (w), 1575 (m), 1509 (s), 1473 (m), 1456 (m), 1435 (m), 1377 (w), 1261 (w), 1186 (w), 1109 (m), 1066 (m), 1054 (m), 1041 (m), 1022 (s), 950 (w), 896 (w), 867 (m), 827 (s), 807 (s), 761 (s) 739 (s), 695 (s), 667 (s), 652 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti37a (GEBRBA4)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) wird in Toluol gelöst und auf -80 °C gekühlt. Zu der blauen Lösung wird Phenylselenol (1.12 ml, 0.56 mmol, 0.5 M in Toluol) gegeben, wobei ein Farbumschlag von blau nach grün zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das dunkelgrüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorliegen von **Ti36a** und **Ti37a** im Verhältnis 0.44:1.

$C_{36}H_{42}SeTi$, 601.56 g/mol

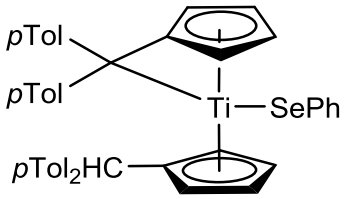
Ausbeute:	gesamt	297 mg
	Ti37a	206 mg (0.34 mmol, 60%) per NMR

Schmelzpunkt: 114 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.39 – 2.34 (Ad), 2.49 (s, 1 H, CH_{exo}), 3.94 (m, 1 H, C_5H_4), 4.73, (m, 1 H, C_5H_4) 4.82 (m, 1 H, C_5H_4), 4.92 (m, 1 H, C_5H_4), 5.96 (m, 1 H, C_5H_4), 6.27 (m, 1 H, C_5H_4), 6.81 (m, 1 H, C_5H_4), 6.98 (m, 1 H, C_5H_4), 7.04 (m, 1 H, C_6H_5), 7.10 (m, 2 H, C_6H_5), 7.47 (m, 2 H, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 28.2 (Ad CH), 28.3 (Ad CH), 28.5 (Ad CH), 29.4 (Ad CH), 32.5 (Ad CH_2), 32.6 (Ad CH), 33.0 (Ad CH), 35.4 (Ad CH), 36.5 (Ad CH_2), 38.2 (Ad CH_2), 38.3 (Ad CH_2), 38.4 (Ad CH_2), 39.0 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 44.8 (Ad CH_2), 45.3 (CH_{exo}), 45.7 (Ad CH_2), 105.0 (C_5H_4), 107.9 (C_5H_4), 108.4 (C_5H_4), 111.9 (C_5H_4), 112.2 (C_5H_4), 115.2 (C_5H_4), 116.6 (C_5H_4), 117.7 (C_5H_4), 125.7 (C_6H_5), 127.2 (Fv C), 128.8 (C_6H_5), 129.8 (Cp C_{ipso}), 134.9 (C_6H_5), 142.0 (quat. C_6H_5) ppm.
Das fehlende “Fv C” Signal kann aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet werden.

Synthese von Ti37b (GEBRBA5)



***p*Tol$_2$Fv$_2$Ti** (250 mg, 0.44 mmol) wird in Toluol gelöst, auf -80 °C gekühlt und zu der grünen Lösung wird Phenylselenol (0.88 ml, 0.44 mmol, 0.5 M in Toluol) gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei -80 °C für 4 h gerührt. Anschließend wird das das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das dunkelgrüne Produkt im Hochvakuum getrocknet. NMR spektroskopische Untersuchungen zeigen das Vorliegen von **Ti36b** und **Ti37b** im Verhältnis 0.35:1.

$C_{46}H_{42}SeTi$, 721.67 g/mol

Ausbeute:	gesamt	44 mg
	Ti37b	31.2 mg (0.04 mmol, 9.8%) per NMR

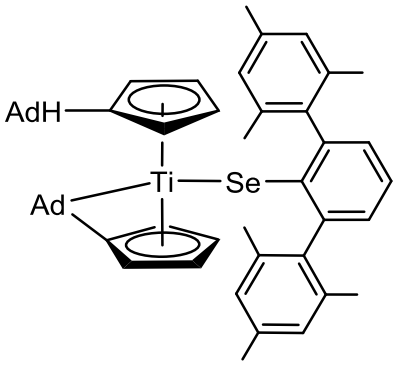
Schmelzpunkt: 114 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 2.12 (s, 6 H, *p*Tol CH_3), 2.13 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.14 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 3.60 (m, 1 H, C_5H_4), 3.73 (m, 1 H, C_5H_4), 4.32 (m, 1 H, C_5H_4), 4.38 (m, 1 H, C_5H_4), 5.75 (m, 1 H, C_5H_4), 5.77 (CH_{exo}), 6.17 (m, 1 H, C_5H_4), 6.85 (m, 6 H, C_5H_4, CH), 7.02 (m, 10 H, CH), 7.19 (m, 2 H, CH), 7.22 (m, 2 H, CH), 7.28 (m, 2 H, CH), 7.43 (m, 1 H, C_5H_4) ppm.
Eine genauere Zuordnung ist aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Signale nicht möglich.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.5 (*p*Tol CH_3), 51.8 (CH_{exo}), 106.9 (C_5H_4), 107.4 (C_5H_4), 109.7 (C_5H_4), 112.5 (C_5H_4), 114.6 (C_5H_4), 120.0 (C_5H_4), 120.7 (Fv C_{ipso}), 121.4 (C_5H_4), 121.5 (C_5H_4), 125.7 (CH)*, 128.4 (CH)*, 128.6 (CH)*, 129.0 (CH)*, 129.4 (CH)*, 129.8 (CH)*, 131.3 (Cp C_{ipso}), 132.9 (CH)*, 134.7 (Fv C_{exo}), 134.8 (CH)*, 135.8 (quat. *p*Tol C), 135.9 (quat. *p*Tol C), 136.0 (quat. *p*Tol C), 136.1 (quat. *p*Tol C), 141.3 (quat. C)*, 141.5 (quat. C)*, 141.8 (quat. C)*, 142.4 (quat. C)*, 142.6 (quat. C)* ppm.
Aufgrund der dichten Signallage können diese nicht genauer unterschieden werden.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1248.4 ppm.

Synthese von Ti37c (TO343)



AdFv$_2$Ti (250 mg, 0.56 mmol) und TerSeH (221.3 mg, 0.56 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende rote Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rote Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti37c** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

C$_{54}$H$_{62}$SeTi, 837.92 g/mol

Ausbeute: 390 mg (0.47 mmol, 83%)

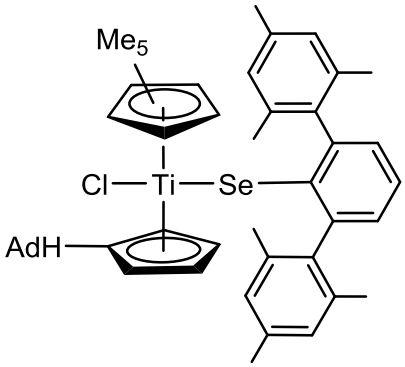
Schmelzpunkt: 120 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Toluol-d_8, 343 K): δ = 1.52 – 2.29 (Ad), 2.09 (s, 6 H, Ter CH_3), 2.21 (s, 6 H, Ter CH_3), 2.24 (s, 6 H, Ter CH_3), 2.26 (m, 1 H, CH_{exo}), 3.61 (m, 1 H, C_5H_4), 4.51 (m, 1 H, C_5H_4), 4.99 (m, 1 H, C_5H_4), 5.66 (m, 1 H, C_5H_4), 6.02 (m, 2 H, C_5H_4), 6.07 (m, 1 H, C_5H_4), 6.16 (m, 1 H, C_5H_4), 6.75 (m, 2 H, Ter CH), 6.81 (m, 2 H, Ter CH), 6.83 (m, 2 H, Ter CH), 6.95 (m, 1 H, Ter CH) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Toluol-d_8, 343 K): δ = 21.5 (Ter CH_3), 21.8 (Ter CH_3), 22.0 (Ter CH_3), 28.8 (Ad CH), 29.0 (Ad CH), 30.1 (Ad CH), 33.0 (Ad CH_2), 33.4 (Ad CH_2), 33.5 (Ad CH), 33.6 (Ad CH), 35.9 (Ad CH), 37.2 (Ad CH_2), 37.9 (Ad CH), 38.6 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH), 38.9 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 39.4 (Ad CH_2), 39.6 (Ad CH_2), 45.2 (CH_{exo}), 45.7 (Ad CH_2), 46.2 (Ad CH_2), 103.9 (C_5H_4), 105.5 (C_5H_4), 111.5 (C_5H_4), 111.8 (C_5H_4), 113.4 (C_5H_4), 117.2 (C_5H_4), 120.1 (C_5H_4), 128.7 (Ter CH), 129.0 (Ter CH), 129.9 (Ter CH), 130.3 (Cp C_{ipso}), 136.1 (quat. Ter C), 136.5 (quat. Ter C), 136.7 (quat. Ter C), 142.0 (quat. Ter C), 146.9 (quat. Ter C) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2901 (s), 2848 (s), 1611 (w), 1484 (w), 1448 (s), 1375 (m), 1352 (m), 1260 (w), 1099 (m), 1061 (m), 1032 (m), 1000 (m), 849 (s), 800 (s), 773 (s), 742 (s), 712 (s), 691 (s), 669 (s), 657 (s), 616 (m), 584 (m) cm^{-1}.

Synthese von Ti38a (TO346)



Cp*AdFvTiCl (150 mg, 0.36 mmol) und TerSeH (141.6 mg, 0.36 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (6 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende violette Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **Ti38a** in *n*-Hexan bei 5 °C erhalten werden.

$C_{49}H_{59}ClSeTi$, 810.29 g/mol

Ausbeute: 174 mg (0.21 mmol, 60%)

Schmelzpunkt: 140 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.47 – 1.90 (Ad), 1.66 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.26 (s, 6 H, Ter CH_3), 2.28 (s, 6 H, Ter CH_3), 2.38 (s, 6 H, Ter CH_3), 2.42 (s, 1 H, CH_{exo}) 4.30 (m, 1 H, C_5H_4), 5.04 (m, 1 H, C_5H_4), 6.31 (m, 1 H, C_5H_4), 6.86 (m, 2 H, Ter CH), 6.88 (m, 1 H, Ter CH), 6.91 (m, 2 H, Ter CH), 7.12 (m, 1 H, C_5H_4), 7.16* (m, 2 H, Ter CH) ppm.
*Das Signal wird von dem des Lösungsmittels überlagert.

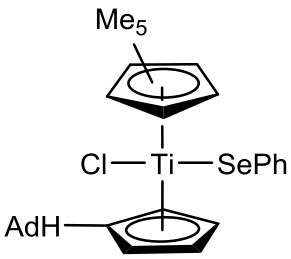
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.9 (C_5Me_5), 21.2 (Ter CH_3), 21.5 (Ter CH_3), 22.2 (Ter CH_3), 28.2 (Ad CH), 28.3 (Ad CH), 31.1 (Ad CH), 32.4 (Ad CH_2), 32.8 (Ad CH_2), 33.6 (Ad CH), 38.3 (Ad CH_2), 38.7 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 44.2 (CH_{exo}), 107.1 (C_5H_4), 110.5 (C_5H_4), 117.6 (C_5H_4), 120.1 (C_5H_4), 124.7 (C_5Me_5), 127.2 (Ter CH), 128.4 (Ter CH), 130.0 (Ter CH), 136.0 (quat. Ter C), 136.4 (quat. Ter C), 137.8 (Cp C_{ipso}), 140.8 (quat. Ter C), 142.7 (quat. Ter C), 147.0 (quat. Ter C) ppm.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1350.9 ppm.

IR (ATR)**:** $\tilde{\nu}$ = 2904 (s), 2849 (m), 1612 (w) 1571 (w), 1486 (m), 1448 (s), 1375 (s), 1261 (m), 1099 (s), 1063 (m), 1019 (s), 955 (w), 877 (w), 848 (m), 801 (s), 738 (s), 706 (m), 584 (w), 575 (w) cm^{-1}.

HRMS (ESI, TOF): ber. ($C_{50}H_{63}ClSeTiOLi$): 849.3372, gef. 849.3369. (+ MeOH, + Li)

Synthese von Ti38b (GEBRBA7)



Cp*AdFvTiCl (250 mg, 0.60 mmol) wird in *n*-Hexan (6 ml) suspendiert und mit Phenylselenol (1.1 ml, 0.54 mmol, 0.5 M in Toluol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach violett zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heiß gesättigten Lösung von **Ti38b** bei 5 °C erhalten werden.

$C_{31}H_{39}ClSeTi$, 573.93 g/mol

Ausbeute: 293 mg (0.51 mmol, 85%)

Schmelzpunkt: 95 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.46 – 2.41 (Ad), 1.91 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.01 (s, 1 H, CH_{exo}), 4.77 (m, 1 H, C_5H_4), 5.37 (m, 1 H, C_5H_4), 6.08 (m, 1 H, C_5H_4), 6.55 (m, 1 H, C_5H_4), 7.02 (m, 1 H, C_6H_5), 7.17 (m, 2 H, C_6H_5), 7.91 (m, 2 H, C_6H_5) ppm.

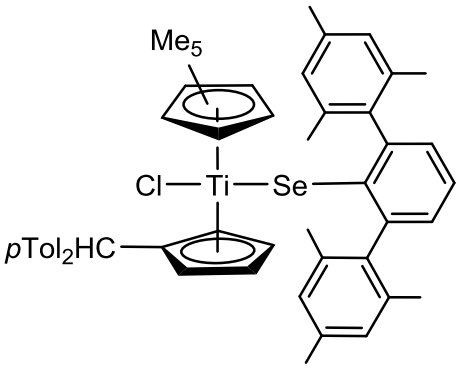
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.3 ($C_5\mathit{Me}_5$), 28.3 (Ad CH), 32.0 (Ad CH), 32.6 (Ad CH_2), 33.0 (Ad CH_2), 33.3 (Ad CH), 38.3 (Ad CH_2), 38.8 (Ad CH_2), 39.1 (Ad CH_2), 45.1 (CH_{exo}), 109.7 (C_5H_4), 110.4 (C_5H_4), 115.9 (C_5H_4), 118.8 (C_5H_4), 125.1 (C_5Me_5), 126.1 (C_6H_5), 128.4 (C_6H_5), 136.3 (C_6H_5), 142.2 (quat. C_6H_5), 143.5 (Cp C_{ipso}) ppm.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1172.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2962 (w), 2903 (s), 2847 (m), 1574 (m), 1486 (m), 1474 (m), 1448 (m), 1433 (m), 1375 (m), 1260 (s), 1098 (s), 1063 (s), 1020 (s), 800 (s), 738 (s), 726 (s), 694 (s), 667 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti38c (TO347)

Cp**p***TolFvTiCl** (150 mg, 0.36 mmol) und TerSeH (123.7 mg, 0.36 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit *n*-Hexan (6 ml) versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die resultierende violette Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet.



$C_{54}H_{59}ClSeTi$, 870.34 g/mol

Ausbeute: 164 mg (0.19 mmol, 53%)

Schmelzpunkt: 100 °C dec.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.56 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.05 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.11 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.27 (s, 6 H, Ter CH_3), 2.28 (s, 6 H, Ter CH_3), 2.29 (s, 6 H, Ter CH_3), 4.40 (m, 1 H, C_5H_4), 4.95 (m, 1 H, C_5H_4), 5.49 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.20 (m, 1 H, C_5H_4), 6.80 (m, 1 H, C_5H_4), 6.83 (m, 2 H, Ter CH), 6.90 (m, 4 H, Ter CH, *p*Tol CH), 7.01 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.07 (m, 3 H, Ter CH), 7.23 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.27 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

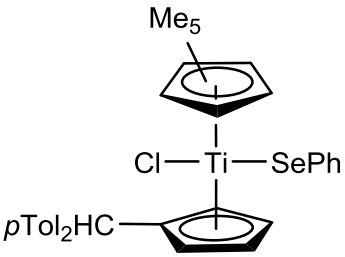
^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.0 (C_5Me_5), 21.0 (CH_3), 21.0 (CH_3), 21.3 (CH_3), 21.7 (CH_3), 22.2 (CH_3), 52.4 (CH_{exo}), 107.2 (C_5H_4), 111.7 (C_5H_4), 116.5(C_5H_4), 117.0 (C_5H_4), 124.8 (C_5Me_5), 127.3 (Ter CH), 128.7 (CH)*, 129.2 (CH)*, 129.3 (CH)*, 129.6 (CH)*, 130.0 (Ter CH), 130.0 (CH)*, 135.6 (quat. *p*Tol C), 135.8 (quat. *p*Tol C), 135.8 (quat. *p*Tol C), 135.9 (quat. Ter C), 136.5 (quat. Ter C), 140.7 (quat. Ter C), 141.7 (quat. C, Cp C_{ipso})*, 141.9 (quat. C, Cp C_{ipso})*, 142.1 (quat. C, Cp C_{ipso})*, 143.6 (quat. *p*Tol C), 147.0 (quat. Ter C) ppm.

* Aufgrund der dichten Signallage können diese nicht genauer unterschieden werden.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1360.0 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2913 (m), 2856 (m), 1611 (w), 1573 (w), 1510 (m), 1485 (m), 1446 (m), 1375 (s), 1261 (m), 1182 (w), 1088 (m), 1020 (s), 848 (s), 802 (s), 763 (s), 740 (s), 706 (s), 574 (s) cm^{-1}.

Synthese von Ti38d (GEBRBA8)



Cp*_p_TolFvTiCl (250 mg, 0.52 mmol) wird in *n*-Hexan (6 ml) suspendiert und mit Phenylselenol (0.94 ml, 0.47 mmol, 0.5 M in Toluol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach violett zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{39}ClSeTi$, 633.99 g/mol

Ausbeute: 271 mg (0.43 mmol, 82%)

Schmelzpunkt: 101 °C

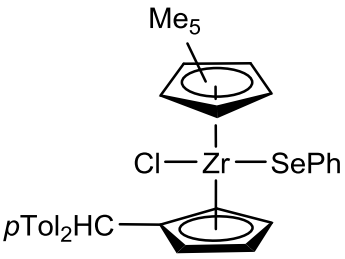
^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.76 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.02 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.08 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 4.72 (m, 1 H, C_5H_4), 5.28 (m, 1 H, C_5H_4), 5.78 (m, 1 H, C_5H_4), 5.88 (CH_{exo}), 6.69 (m, 1 H, C_5H_4), 6.81 (m, 1 H, C_6H_5), 6.85 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.93 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.97 (m, 2 H, C_6H_5), 7.12 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.28 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.81 (m, 2 H, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 13.3 (C_5Me_5), 21.0 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 52.5 (CH_{exo}), 108.7 (C_5H_4), 110.9 (C_5H_4), 115.1 (C_5H_4), 120.3 (C_5H_4), 125.4 (C_5Me_5), 126.2 (C_6H_5), 128.4 (C_6H_5), 129.2 (*p*Tol CH), 129.2 (*p*Tol CH), 129.3 (*p*Tol CH), 130.3 (*p*Tol CH), 135.5 (quat. *p*Tol C), 135.9 (quat. *p*Tol C), 136.3 (C_6H_5), 141.1 (quat. *p*Tol C), 141.8 (quat. C_6H_5), 143.3 (quat. *p*Tol C), 144.3 (Cp C_{ipso}) ppm.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1207.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 3020 (w), 2962 (w), 2906 (w), 1575 (m), 1509 (m), 1486 (m), 1474 (m), 1452 (m), 1434 (m), 1376 (m), 1261 (m), 1109 (m), 1063 (m), 1021 (s), 807 (s), 763 (s), 737 (s), 694, (s), 668 (s), 575 (s) cm^{-1}.

Synthese von Zr4 (TO348)



Cp*pTolFvZrCl (250 mg, 0.48 mmol) wird in *n*-Hexan (6 ml) suspendiert und mit Phenylselenol (0.96 ml, 0.48 mmol, 0.5 M in Toluol) versetzt, wobei ein Farbwechsel von dunkelrot nach gelb beobachtet werden kann. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{39}ClSeZr$, 677.34 g/mol

Ausbeute: 168 mg (0.25 mmol, 52%)

Schmelzpunkt: 85 °C

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 1.75 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.02 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 2.09 (s, 3 H, *p*Tol CH_3), 5.09 (m, 1 H, C_5H_4), 5.44 (m, 1 H, C_5H_4), 5.52 (m, 1 H, C_5H_4), 5.90 (s, 1 H, CH_{exo}), 6.48 (m, 1 H, C_5H_4), 6.79 (m, 1 H, C_6H_5), 6.84 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.90 (m, 2 H, C_6H_5), 6.95 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.04 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.31 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.82 (m, 2 H, C_6H_5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 12.3 (C_5Me_5), 20.9 (*p*Tol CH_3), 21.0 (*p*Tol CH_3), 51.8 (CH_{exo}), 107.7 (C_5H_4), 110.2 (C_5H_4), 112.7 (C_5H_4), 120.0 (C_5H_4), 122.1 (C_5Me_5), 125.9 (C_6H_5), 128.5 (CH)*, 129.0 (CH)*, 129.3 (CH)*, 129.3 (CH)*, 130.2 (*p*Tol CH), 135.6 (quat. *p*Tol C), 136.0 (quat. *p*Tol C), 136.5 (C_6H_5), 137.8 (quat. C_6H_5), 140.1 (quat. *p*Tol C), 141.3 (Cp C_{ipso}), 143.2 (quat. *p*Tol C) ppm.

* Aufgrund der dichten Signallage können diese nicht genauer unterschieden werden.

^{77}Se-NMR (95 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ = 716.9 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3049 (w), 3020 (w), 2963 (m), 2907 (w), 2860 (w), 1575 (m), 1509 (m), 1474 (m), 1435 (m), 1378 (m), 1260 (s), 1090 (s), 1019 (s), 864 (m), 797 (s), 763 (s), 736 (s), 693 (s), 667 (s), 575 (m) cm^{-1}.

6 Kristallographischer Anhang

Tabelle 6-1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Cp*_p_FPhFvTiCl** (TO135).

Summenformel	$C_{31}H_{34}ClF_2Ti$	
Molmasse	527.9	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.41 x 0.26 x 0.12	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.7892(4)	α = 90
	b = 15.5053(7)	β = 95.164(2)
	c = 19.3065(9)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	2620.4(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.338	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.461	
F(000)	1108	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.687 bis 36.32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	131200	
Unabhängige Reflexe	12710	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10830	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9551, 0.8420	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	12710 / 36 / 376	
Goodness of fit an F^2	1.062	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0332, $wR2$ = 0.0874	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0424, $wR2$ = 0.0931	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.879, -0.437	

Tabelle 6-2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti1a** (TO94).

Summenformel	$C_{52}H_{60}P_2Ti$	
Molmasse	794.84	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.26 x 0.08 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.4967(7)	α = 90
	b = 16.0463(7)	β = 97.7843(17)
	c = 21.4154(11)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	4254.8(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.241	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.312	
F(000)	1696	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.591 bis 27.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	96284	
Unabhängige Reflexe	9375	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6800	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9318	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	9375 / 0 / 500	
Goodness of fit an F^2	1.010	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0410, $wR2$ = 0.0880	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0697, $wR2$ = 0.1006	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.324, -0.330	

Tabelle 6-3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti1c** (TO78G).

Summenformel	$C_{42}H_{60}P_2Ti$	
Molmasse	674.74	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.16 x 0.16 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.8529(4)	α = 88.6386(15)
	b = 11.3314(5)	β = 89.8623(15)
	c = 14.5798(6)	γ = 82.7250(16)
Zellvolumen [Å^3]	1778.07(13)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.260	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.360	
F(000)	728	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.397 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	105075	
Unabhängige Reflexe	12379	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10022	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9198	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	12379 / 0 / 406	
Goodness of fit an F^2	1.072	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0882	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.0956	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.859, -0.400	

Tabelle 6-4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti2** (TO69).

Summenformel	$C_{37}H_{44}P_2Ti$	
Molmasse	598.56	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.26 x 0.24 x 0.20	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.7169(7)	α = 90
	b = 13.1460(6)	β = 110.2382(14)
	c = 16.7970(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	3049.1(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.304	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.411	
F(000)	1272	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.59 bis 36.32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	138792	
Unabhängige Reflexe	14774	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	12945	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9352, 0.9015	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	14774 / 0 / 366	
Goodness of fit an F^2	1.019	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0766	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0805	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.624, -0.276	

Tabelle 6-5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti3** (TO78).

Summenformel	$C_{54}H_{83}P_4Ti$	
Molmasse	903.98	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.20 x 0.18 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.8962(7)	α = 95.055(3)
	b = 12.2776(8)	β = 106.722(3)
	c = 18.8474(13)	γ = 92.514(3)
Zellvolumen [Å³]	2399.0(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.251	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.348	
F(000)	978	
Gemessener θ-Bereich [°]	3.34 bis 60.07	
Anzahl der gemessenen Reflexe	145032	
Unabhängige Reflexe	14050	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10738	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.973, 0.934	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	14050 / 0 / 536	
Goodness of fit an F²	1.025	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0932	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0615, wR2 = 0.1045	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.76, -0.30	

Tabelle 6-6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti4** (TO67A).

Summenformel	$C_{51}H_{60}P_3Ti$	
Molmasse	813.80	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.40 x 0.20 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.4142(12)	α = 76.035(2)
	b = 11.5847(12)	β = 88.374(2)
	c = 16.5919(17)	γ = 80.606(2)
Zellvolumen [Å³]	2100.4(4)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.287	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.354	
F(000)	866	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.27 bis 34.97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	113952	
Unabhängige Reflexe	18440	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	15858	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9853, 0.8950	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	18440 / 0 / 497	
Goodness of fit an F²	1.020	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0750	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0798	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.57, -0.283	

Tabelle 6-7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti5a** (TO101).

Summenformel	$C_{92}H_{88}P_2Ti_2$	
Molmasse	1351.36	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.28 x 0.20 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 17.4674(7)	α = 90
	b = 13.4813(6)	β = 119.1241(11)
	c = 17.8692(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	3675.9(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.221	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.308	
F(000)	1428	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.334 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	119953	
Unabhängige Reflexe	10741	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8408	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9878, 0.9250	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10741 / 0 / 441	
Goodness of fit an F^2	1.022	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0941	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1048	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.570, -0.267	

Tabelle 6-8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti5b** (TO123).

Summenformel	$C_{84}H_{128}P_2Ti_2$	
Molmasse	1295.60	
Temperatur [K]	150(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.15 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.7756(7)	a = 77.357(2)
	b = 14.9482(8)	β = 76.484(2)
	c = 17.0381(9)	γ = 83.716(2)
Zellvolumen [Å^3]	3563.5	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.207	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.314	
F(000)	1412	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.26 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	216078	
Unabhängige Reflexe	24807	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	20073	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9567	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	24807 / 0 / 821	
Goodness of fit an F^2	1.051	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.1169	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1255	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.931, -0.579	

Tabelle 6-9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti5c** (TO67).

Summenformel	$C_{78}H_{102}P_2Ti_2$	
Molmasse	1197.33	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.32 x 0.24 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.7789(5)	α = 90
	b = 19.8248(6)	β = 105.7064(12)
	c = 20.8808(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	6287.9(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.265	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.35	
F(000)	2576	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.44 bis 34.97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	439582	
Unabhängige Reflexe	27644	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	23607	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9517, 0.9112	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	27644 / 0 / 770	
Goodness of fit an F^2	1.0474	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0804	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0859	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.765, -0.533	

Tabelle 6-10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti7a** (LVF3).

Summenformel	$C_{37}H_{43}PTi$	
Molmasse	566.58	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.45 x 0.35 x 0.25	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.557(2)	α = 90
	b = 12.4278(17)	β = 95.912(4)
	c = 16.609(2)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	2988.8(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.259	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.364	
F(000)	1208	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.406 bis 34.97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	146622	
Unabhängige Reflexe	26239	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	24960	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9592	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	26239 / 1 / 173	
Goodness of fit an F^2	1.041	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0767	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0780	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.693, -0.333	

Tabelle 6-11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti7c** (TO97).

Summenformel	$C_{42}H_{43}PTi$	
Molmasse	626.63	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.20 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	*Pbca*	
Gitterkonstanten [Å, °]	*a* = 18.3262(5)	*α* = 90
	b = 20.0649(5)	*β* = 90
	c = 36.4449(9)	*γ* = 90
Zellvolumen [Å^3]	13401.3(6)	
Z	16	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.242	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.332	
F(000)	5312	
Gemessener *θ*-Bereich [°]	1.576 bis 27.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	206436	
Unabhängige Reflexe	14790	
Beobachtete Reflexe [I > 2*σ*(I)]	10729	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.8539	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	14790 / 0 / 807	
Goodness of fit an F^2	1.026	
Endgültige *R*-Werte [I > 2*σ*(I)]	*R*1 = 0.0441, *wR*2 = 0.0947	
R-Werte (für alle Daten)	*R*1 = 0.0744, *wR*2 = 0.1085	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.442, -0.421	

Tabelle 6-12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti8a-Dimer** (TO114).

Summenformel	$C_{90}H_{110}Cl_4N_4Ti_2$	
Molmasse	1485.41	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.20 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	*C*2/*c*	
Gitterkonstanten [Å, °]	*a* = 18.0700(15)	*α* = 90
	b = 20.4737(18)	*β* = 104.893(2)
	c = 21.5496(19)	*γ* = 90
Zellvolumen [Å^3]	7704.7(12)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.281	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.395	
F(000)	3160	
Gemessener *θ*-Bereich [°]	1.533 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	136766	
Unabhängige Reflexe	13413	
Beobachtete Reflexe [I > 2*σ*(I)]	10535	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9562	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13413 / 0 / 514	
Goodness of fit an F^2	1.087	
Endgültige *R*-Werte [I > 2*σ*(I)]	*R*1 = 0.0468, *wR*2 = 0.1218	
R-Werte (für alle Daten)	*R*1 = 0.0645, *wR*2 = 0.1315	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.532, -0.460	

Tabelle 6-13: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti10** (TOLWF2).

Summenformel	$C_{36}H_{42}ClFeNTi$	
Molmasse	627.90	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.14 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.4244(6)	α = 90
	b = 9.2449(7)	β = 96.7688(17)
	c = 19.2354(14)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	1487.66(19)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.402	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.872	
F(000)	660	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.132 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	63245	
Unabhängige Reflexe	11893	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	11031	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9464	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11893 / 1 / 385	
Goodness of fit an F^2	1.049	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0266, $wR2$ = 0.0592	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0310, $wR2$ = 0.0607	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.353, -0.205	

Tabelle 6-14: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti11b** (LVF8).

Summenformel	$C_{28}H_{39}OTi$	
Molmasse	439.49	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.35 x 0.35 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.1190(5)	α = 90
	b = 10.4962(4)	β = 90.9482(18)
	c = 18.1223(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	2304.90(16)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.267	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.389	
F(000)	948	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.006 bis 36.32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	189699	
Unabhängige Reflexe	11172	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10234	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9657	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11172 / 0 / 278	
Goodness of fit an F^2	1.049	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0252, $wR2$ = 0.0739	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0285, $wR2$ = 0.0763	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.537, -0.356	

Tabelle 6-15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti11d** (LVF7).

Summenformel	$C_{38}H_{45}F_2OTi$	
Molmasse	603.64	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.20 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.7264(4)	α = 90
	b = 33.2907(12)	β = 90.7933(19)
	c = 16.1565(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	6306.6(4)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.272	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.312	
F(000)	2568	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.223 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	244673	
Unabhängige Reflexe	18457	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	14944	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9243	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	18457 / 0 / 847	
Goodness of fit an F^2	1.080	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.1090	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1173	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.670, -0.598	

Tabelle 6-16: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti11e** (LVF21).

Summenformel	$C_{41}H_{43}FeOTi$	
Molmasse	655.50	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.22 x 0.20	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.8049(6)	α = 90
	b = 17.4958(11)	β = 104.431(3)
	c = 19.2180(12)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	3192.7(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.364	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.737	
F(000)	1380	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.597 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	129738	
Unabhängige Reflexe	11108	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9545	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.8739	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11108 / 0 / 404	
Goodness of fit an F^2	1.097	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0971	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1027	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.937, -0.646	

Tabelle 6-17: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti12** (LVF11).

Summenformel	$C_{39}H_{51}O_2Ti$	
Molmasse	599.70	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.35 x 0.30 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.6148(6)	α = 63.009(2)
	b = 13.0466(7)	β = 71.706(2)
	c = 14.2658(8)	γ = 88.824(2)
Zellvolumen [Å³]	1654.02(16)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.204	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.291	
F(000)	646	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.705 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	72598	
Unabhängige Reflexe	11521	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9223	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9495	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11521 / 0 / 390	
Goodness of fit an F²	1.081	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0991	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0565, wR2 = 0.1083	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.477, -0.278	

Tabelle 6-18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti13b** (TO167).

Summenformel	$C_{49}H_{71}PTi$	
Molmasse	738.92	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.24 x 0.12 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.3975(6)	α = 86.699(2)
	b = 16.6236(10)	β = 87.586(2)
	c = 20.1468(12)	γ = 77.804(2)
Zellvolumen [Å³]	4049.7(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.212	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.284	
F(000)	1608	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.573 bis 28.70	
Anzahl der gemessenen Reflexe	130358	
Unabhängige Reflexe	20923	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	14272	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9360	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	20923 / 0 / 927	
Goodness of fit an F²	1.004	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0913	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0863, wR2 = 0.1066	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.374, -0.409	

Tabelle 6-19: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr2b** (TOJH23).

Summenformel	$C_{47}H_{56}ClO_3PZr$	
Molmasse	826.55	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.24 x 0.24 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.2523(7)	α = 90
	b = 12.3995(6)	β = 106.3897(14)
	c = 22.1118(10)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	4011.9(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.368	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.422	
F(000)	1736	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.392 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	116481	
Unabhängige Reflexe	11747	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8933	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9382	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11747 / 0 / 522	
Goodness of fit an F^2	1.033	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0711	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0582, wR2 = 0.0799	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.552, -0.417	

Tabelle 6-20: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Zr2c** (TOJH19).

Summenformel	$C_{49}H_{50}ClPZr$	
Molmasse	796.53	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.24 x 0.10 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 17.3161(8)	α = 90
	b = 13.4216(6)	β = 93.7551(15)
	c = 17.4479(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	4046.4(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.308	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.411	
F(000)	1664	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.916 bis 25.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	95370	
Unabhängige Reflexe	7138	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5300	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9963, 0.9244	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7138 / 0 / 480	
Goodness of fit an F^2	1.027	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0778	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0645, wR2 = 0.0876	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.398, -0.337	

Tabelle 6-21: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Hf1b** (TO252).

Summenformel	$C_{49}H_{68}Cl_{0.80}I_{0.20}PHf$	
Molmasse	920.23	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.18 x 0.08 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.1376(2)	α = 104.7001(14)
	b = 13.8354(3)	β = 99.2380(14)
	c = 16.5945(4)	γ = 98.8646(15)
Zellvolumen [Å³]	2175.36(8)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.405	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.657	
F(000)	946	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.297 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	27083	
Unabhängige Reflexe	27083	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	20691	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.718141	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	27083 / 0 / 487	
Goodness of fit an F²	1.030	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0550, wR2 = 0.0986	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0887, wR2 = 0.1117	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.452, -1.824	

Tabelle 6-22: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti14a** (TO157).

Summenformel	$C_{44}H_{50}ClPTi$	
Molmasse	693.16	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.50 x 0.10 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.1056(7)	α = 90
	b = 23.4726(15)	β = 111.418(4)
	c = 15.0706(9)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	3657.3(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.259	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.381	
F(000)	1472	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.691 bis 27.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	41847	
Unabhängige Reflexe	7931	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	4979	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.7850	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7931 / 0 / 433	
Goodness of fit an F²	0.994	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1054	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1071, wR2 = 0.1257	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.461, -0.512	

Tabelle 6-23: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti14d** (TOJH2).

Summenformel	$C_{51}H_{67}PTi$	
Molmasse	758.91	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.46 x 0.26 x 0.12	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.1023(10)	α = 90
	b = 10.3108(6)	β = 103.3492(13)
	c = 23.6208(13)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	4289.7(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.175	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.270	
F(000)	1640	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.611 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	145761	
Unabhängige Reflexe	17117	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	13827	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9525	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	17117 / 22 / 509	
Goodness of fit an F²	1.050	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0487, $wR2$ = 0.1193	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0638, $wR2$ = 0.1295	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.849, -0.487	

Tabelle 6-24: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti14e** (TOJH18).

Summenformel	$C_{48}H_{59}PTi$	
Molmasse	714.82	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.22 x 0.10 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.1910(9)	α = 90
	b = 12.0864(7)	β = 105.1038(17)
	c = 22.2933(14)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	3951.8(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.201	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.289	
F(000)	1536	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.388 bis 25.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	68085	
Unabhängige Reflexe	6976	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	4875	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9639	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6976 / 0 / 464	
Goodness of fit an F²	1.024	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0457, $wR2$ = 0.0979	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0796, $wR2$ = 0.1135	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.401, -0.320	

Tabelle 6-25: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti16a** (TO177).

Summenformel	$C_{28}H_{39}ClOTi$	
Molmasse	474.94	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.20 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.3372(6)	α = 90
	b = 10.9430(4)	β = 117.7388(16)
	c = 16.0438(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	2383.26(16)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.324	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.490	
F(000)	1016	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.500 bis 36.31	
Anzahl der gemessenen Reflexe	190670	
Unabhängige Reflexe	11567	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10348	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9461, 0.8754	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11567 / 0 / 286	
Goodness of fit an F^2	1.054	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0783	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0815	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.625, -0.352	

Tabelle 6-26: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti16b** (TO180).

Summenformel	$C_{36}H_{43}ClFeOTi$	
Molmasse	630.90	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.50 x 0.35 x 0.20	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 24.5582(8)	α = 90
	b = 12.4675(4)	β = 97.9499(15)
	c = 29.5762(10)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	8968.6(5)	
Z	12	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.402	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.870	
F(000)	3984	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.390 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	325667	
Unabhängige Reflexe	35811	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	29650	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.8591, 0.6897	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	35811 / 0 / 1154	
Goodness of fit an F^2	1.114	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0972	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1031	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.649, -0.453	

Tabelle 6-27: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti17b** (TO190).

Summenformel	$C_{36}H_{42}ClFeNTi$	
Molmasse	729.28	
Temperatur [K]	250(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.25 x 0.20 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.3414(12)	α = 90
	b = 14.1248(8)	β = 95.2913(19)
	c = 14.6035(9)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	3972.6(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.219	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.317	
F(000)	1556	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.788 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	138193	
Unabhängige Reflexe	11627	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8786	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9728	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11627 / 0 / 469	
Goodness of fit an F²	1.034	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0413, $wR2$ = 0.1034	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0621, $wR2$ = 0.1173	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.641, -0.435	

Tabelle 6-28: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti17d** (TO188).

Summenformel	$C_{36}H_{42}ClFeNTi$	
Molmasse	627.90	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.28 x 0.14 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.7436(6)	α = 78.073(2)
	b = 14.4570(6)	β = 76.896(2)
	c = 17.8069(8)	γ = 72.7816(19)
Zellvolumen [Å³]	3017.5(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.382	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.860	
F(000)	1320	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.492 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	96449	
Unabhängige Reflexe	20997	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	16611	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9193	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	20997 / 0 / 737	
Goodness of fit an F²	1.015	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0546, $wR2$ = 0.1382	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0716, $wR2$ = 0.1501	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	3.186, -1.473	

Tabelle 6-29: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti17e** (TO207).

Summenformel	$C_{32}H_{37}Cl_2NTi_2$	
Molmasse	554.42	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.20 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.5146(8)	α = 96.864(2)
	b = 9.1320(8)	β = 103.334(2)
	c = 18.4129(16)	γ = 99.262(2)
Zellvolumen [Å^3]	1356.5(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.357	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.535	
F(000)	584	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.290 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	58216	
Unabhängige Reflexe	9443	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	7866	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.8859	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	9443 / 0 / 333	
Goodness of fit an F^2	1.076	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0825	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0888	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.606, -0.470	

Tabelle 6-30: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti18** (TOJH13).

Summenformel	$C_{37}H_{45}FeNTi$	
Molmasse	607.49	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.40 x 0.07 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.5005(3)	α = 90
	b = 9.1930(3)	β = 96.7827(16)
	c = 19.2838(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	1496.39(9)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.348	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.778	
F(000)	644	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.127 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	57497	
Unabhängige Reflexe	11967	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10871	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9744, 0.8333	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11967 / 1 / 368	
Goodness of fit an F^2	1.037	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0691	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0723	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.741, -0.235	

Tabelle 6-31: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti19** (TO189).

Summenformel	$C_{54}H_{72}Cl_2N_2Ti_2$	
Molmasse	915.83	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.20 x 0.16 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.1941(19)	α = 90
	b = 13.7102(14)	β = 92.125(3)
	c = 17.3682(17)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	4567.4(8)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.332	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.506	
F(000)	1952	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.826 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	136093	
Unabhängige Reflexe	13367	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9583	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9340	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13367 / 0 / 558	
Goodness of fit an F²	1.033	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0410, $wR2$ = 0.0961	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0665, $wR2$ = 0.1091	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.718, -0.481	

Tabelle 6-32: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti22a** (TO187).

Summenformel	$C_{66}H_{80}Ti_2$	
Molmasse	696.10	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.42 x 0.26 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.2933(6)	α = 90
	b = 11.9466(4)	β = 112.1286(15)
	c = 23.0052(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	4911.9(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.310	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.369	
F(000)	2080	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.139 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	264657	
Unabhängige Reflexe	19631	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	15969	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9440, 0.8753	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	19631 / 0 / 613	
Goodness of fit an F²	1.058	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0410, $wR2$ = 0.1008	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0568, $wR2$ = 0.1126	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.384, -0.507	

Tabelle 6-33: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti22b** (TO323).

Summenformel	$C_{86}H_{80}Ti_2$	
Molmasse	1209.30	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.40 x 0.20 x 0.02	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.7175(5)	α = 63.6990(17)
	b = 14.8061(9)	β = 82.5307(19)
	c = 16.3530(10)	γ = 84.0092(18)
Zellvolumen [Å³]	1658.64(18)	
Z	1	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.211	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.287	
F(000)	640	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.395 bis 27.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	39686	
Unabhängige Reflexe	7298	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5538	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9340	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7298 / 0 / 401	
Goodness of fit an F²	1.026	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0888	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0640, wR2 = 0.0987	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.378, -0.456	

Tabelle 6-34: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti26b** (TO318).

Summenformel	$C_{42}H_{37}F_{10}OPTi$	
Molmasse	826.58	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.36 x 0.24 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	*Pbca*	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.1760(5)	α = 90
	b = 8.0708(2)	β = 90
	c = 45.0069(11)	γ = 90
Zellvolumen [Å³]	6965.5(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.576	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.382	
F(000)	3392	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.395 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	162366	
Unabhängige Reflexe	10190	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8160	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9848, 0.8911	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10190 / 0 / 496	
Goodness of fit an F²	1.074	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0894	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0590, wR2 = 0.0958	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.782, -0.657	

Tabelle 6-35: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti27a** (TO277).

Summenformel	$C_{54}H_{58}O_2P_2Ti_2$	
Molmasse	848.84	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.14 x 0.10 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	*Pba*2	
Gitterkonstanten [Å, °]	*a* = 11.1022(13)	*α* = 90
	b = 17.8326(18)	*β* = 90
	c = 11.0565(12)	*γ* = 90
Zellvolumen [Å^3]	2189.0(4)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.288	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.311	
F(000)	900	
Gemessener *θ*-Bereich [°]	1.842 bis 25.02	
Anzahl der gemessenen Reflexe	29728	
Unabhängige Reflexe	3871	
Beobachtete Reflexe [I > 2*σ*(I)]	3282	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9307	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	3871 / 1 / 267	
Goodness of fit an F^2	0.999	
Endgültige *R*-Werte [I > 2*σ*(I)]	*R*1 = 0.0353, *wR*2 = 0.0755	
R-Werte (für alle Daten)	*R*1 = 0.0486, *wR*2 = 0.0812	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.292, -0.282	

Tabelle 6-36: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti27b** (TO281).

Summenformel	$C_{54}H_{38}F_{20}O_2P_2Ti$	
Molmasse	1208.68	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.20 x 0.12	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	*a* = 11.7463(4)	*α* = 86.3616(14)
	b = 14.4950(5)	*β* = 78.1901(14)
	c = 15.7058(5)	*γ* = 68.4095(14)
Zellvolumen [Å^3]	2433.65(14)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.649	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.363	
F(000)	1220	
Gemessener *θ*-Bereich [°]	1.325 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	94042	
Unabhängige Reflexe	19472	
Beobachtete Reflexe [I > 2*σ*(I)]	15422	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9688	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	19472 / 0 / 712	
Goodness of fit an F^2	1.026	
Endgültige *R*-Werte [I > 2*σ*(I)]	*R*1 = 0.0374, *wR*2 = 0.0929	
R-Werte (für alle Daten)	*R*1 = 0.0532, *wR*2 = 0.1019	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.578, -0.425	

Tabelle 6-37: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti27c** (TO287).

Summenformel	$C_{70}H_{52}F_{20}O_2P_2Ti$	
Molmasse	1414.95	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.30 x 0.30 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	*C*2/*c*	
Gitterkonstanten [Å, °]	*a* = 21.3144(19)	*α* = 90
	b = 12.9930(12)	*β* = 98.849(2)
	c = 22.797(2)	*γ* = 90
Zellvolumen [Å³]	6238.1(10)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.507	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.296	
F(000)	2880	
Gemessener *θ*-Bereich [°]	1.808 bis 32.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	121222	
Unabhängige Reflexe	10865	
Beobachtete Reflexe [I > 2*σ*(I)]	8937	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.9189	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10865 / 0 / 432	
Goodness of fit an F²	1.063	
Endgültige *R*-Werte [I > 2*σ*(I)]	*R*1 = 0.0408, *wR*2 = 0.1037	
R-Werte (für alle Daten)	*R*1 = 0.0538, *wR*2 = 0.1127	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.811, -0.534	

Tabelle 6-38: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti29** (TO331).

Summenformel	$C_{82}H_{16}Ag_4F_{66}O_{16}P_6S_2Ti_2$	
Molmasse	3288.17	
Temperatur [K]	105(2)	
Kristallgröße [mm³]	0.16 x 0.12 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	*C*2/*c*	
Gitterkonstanten [Å, °]	*a* = 24.5475(17)	*α* = 90
	b = 22.9209(15)	*β* = 94.1997(16)
	c = 17.5241(11)	*γ* = 90
Zellvolumen [Å³]	9833.5(11)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	2.221	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.267	
F(000)	6336	
Gemessener *θ*-Bereich [°]	1.642 bis 25.02	
Anzahl der gemessenen Reflexe	88492	
Unabhängige Reflexe	8681	
Beobachtete Reflexe [I > 2*σ*(I)]	6460	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	0.9375, 0.8723	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8681 / 162 / 890	
Goodness of fit an F²	1.048	
Endgültige *R*-Werte [I > 2*σ*(I)]	*R*1 = 0.0451, *wR*2 = 0.0987	
R-Werte (für alle Daten)	*R*1 = 0.0716, *wR*2 = 0.1110	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.206, -0.760	

Tabelle 6-39: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti30** (TO331NMR).

Summenformel	$C_{50}H_{38}AgD_6F_{16}O_7PS_2Ti$	
Molmasse	1317.75	
Temperatur [K]	130(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.16 x 0.12 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.2122(8)	α = 90
	b = 17.9875(13)	β = 94.069(2)
	c = 24.7520(16)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	4979.4(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.758	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.783	
F(000)	2640	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.401 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	144608	
Unabhängige Reflexe	14563	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10738	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9673, 0.9039	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	14563 / 0 / 703	
Goodness of fit an F^2	1.031	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0791	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0645, wR2 = 0.0903	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.637, -1.284	

Tabelle 6-40: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti31** (TO284).

Summenformel	$C_{46}H_{15}F_{30}O_3P_3Ti_2$	
Molmasse	1326.39	
Temperatur [K]	150(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.24 x 0.20 x 0.12	
Kristallsystem, Raumgruppe	R-3c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.3381(5)	α = 90
	b = 19.3381(5)	β = 90
	c = 44.2824(15)	γ = 120
Zellvolumen [Å^3]	14341.4(8)	
Z	12	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.843	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.441	
F(000)	7824	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.525 bis 25.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	84960	
Unabhängige Reflexe	2817	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2238	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.7892	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2817 / 75 / 315	
Goodness of fit an F^2	1.068	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0823	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0486, wR2 = 0.0951	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.271, -0.351	

Tabelle 6-41. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti33c** (TO350B).

Summenformel	$C_{42}H_{47}OPSe_2Ti$	
Molmasse	804.58	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.18 x 0.16 x 0.07	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.9218(9)	α = 90
	b = 14.6396(9)	β = 115.2241(12)
	c = 17.4565(10)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	3449.7(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.549	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.439	
F(000)	1648	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.510 bis 34.970	
Anzahl der gemessenen Reflexe	123363	
Unabhängige Reflexe	15144	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	12426	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.8390, 0.6862	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	15144 / 0 / 424	
Goodness of fit an F^2	1.016	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0684	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0730	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.961, -0.918	

Tabelle 6-42: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti34a** (TO340).

Summenformel	$C_{30}H_{36}S_2Ti$	
Molmasse	508.61	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.16 x 0.16 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	$Pna2_1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.4921(4)	α = 90
	b = 10.4688(4)	β = 90
	c = 18.8732(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	2468.19(15)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.369	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.533	
F(000)	1080	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.158 bis 34.97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	77312	
Unabhängige Reflexe	10855	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9886	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9731, 0.9270	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10855 / 1 / 298	
Goodness of fit an F^2	1.015	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0667	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0698	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.499, -0.250	

Tabelle 6-43: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti35b** (TO304).

Summenformel	$C_{30}H_{36}TeTi$	
Molmasse	572.09	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.34 x 0.06 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.5716(18)	α = 90
	b = 7.8988(11)	β = 93.467(3)
	c = 22.239(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	2379.7(6)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.597	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.578	
F(000)	1160	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.713 bis 28.70	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8199	
Unabhängige Reflexe	8199	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6575	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.886321	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8199 / 0 / 290	
Goodness of fit an F^2	1.038	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0659	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0624, wR2 = 0.0720	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.803, -0.792	

Tabelle 6-44: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti36a** (TOGB2).

Summenformel	$C_{45}H_{55}Se_2Ti$	
Molmasse	801.71	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.12 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.3414(12)	α = 103.7311(14)
	b = 14.1248(8)	β = 91.5703(14)
	c = 14.6035(9)	γ = 103.6134(14)
Zellvolumen [Å^3]	3812.5(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.379	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.165	
F(000)	1660	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.408 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	183124	
Unabhängige Reflexe	30439	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	22751	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.8939, 0.6877	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	30439 / 0 / 889	
Goodness of fit an F^2	0.996	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0752	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.0833	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.003, -0.768	

Tabelle 6-45: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti36b** (TOGB3).

Summenformel	$C_{58}H_{62}Se_2Ti$	
Molmasse	964.89	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.34 x 0.30 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.4501(8)	α = 90
	b = 20.3138(11)	β = 90.6591(15)
	c = 16.1639(9)	γ = 90
Zellvolumen [Å^3]	4744.4(5)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.351	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.752	
F(000)	2000	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.409 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	162107	
Unabhängige Reflexe	13892	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10813	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9720, 0.5520	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13892 / 0 / 552	
Goodness of fit an F^2	1.027	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0750	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0500, wR2 = 0.0828	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	1.159, -0.564	

Tabelle 6-46: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti37c** (TO343).

Summenformel	$C_{54}H_{62}SeTi$	
Molmasse	837.89	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.14 x 0.08 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.3725(6)	α = 63.6348(14)
	b = 14.1995(6)	β = 71.5565(15)
	c = 15.3370(8)	γ = 79.8975(16)
Zellvolumen [Å^3]	2103.30(18)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m^{-3}]	1.323	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.106	
F(000)	884	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.539 bis 25.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20925	
Unabhängige Reflexe	20925	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	16101	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000, 0.907808	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	20925 / 0 / 512	
Goodness of fit an F^2	1.006	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1206	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0811, wR2 = 0.1363	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å^{-3}]	0.739, -0.600	

Tabelle 6-47: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti38a** (TO346).

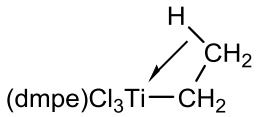
Summenformel	$C_{49}H_{59}ClSeTi$	
Molmasse	810.27	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.22 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.6957(5)	α = 90
	b = 11.7406(3)	β = 90.1312(13)
	c = 17.6298(4)	γ = 90
Zellvolumen [$Å^3$]	4076.69(17)	
Z	4	
Berechnete Dichte [$mg \cdot m^{-3}$]	1.320	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.202	
F(000)	1704	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.019 bis 34.97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	159883	
Unabhängige Reflexe	17898	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	14492	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9204, 0.7687	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	17898 / 180 / 570	
Goodness of fit an F^2	1.041	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0390, $wR2$ = 0.0908	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0547, $wR2$ = 0.0968	
Restelektronendichte (max., min.) [$e \cdot Å^{-3}$]	1.077, -0.694	

Tabelle 6-48: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **Ti38b** (TOGB7).

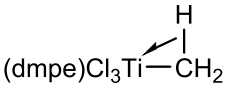
Summenformel	$C_{34}H_{46}ClSeTi$	
Molmasse	617.02	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.16 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.7721(6)	α = 90
	b = 16.8257(8)	β = 113.7480(13)
	c = 15.3554(7)	γ = 90
Zellvolumen [$Å^3$]	3020.5(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [$mg \cdot m^{-3}$]	1.357	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.598	
F(000)	1292	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.761 bis 27.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	72234	
Unabhängige Reflexe	6667	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5428	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9376, 0.7292	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6667 / 0 / 360	
Goodness of fit an F^2	1.031	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	$R1$ = 0.0370, $wR2$ = 0.0878	
R-Werte (für alle Daten)	$R1$ = 0.0513, $wR2$ = 0.0939	
Restelektronendichte (max., min.) [$e \cdot Å^{-3}$]	0.970, -0.600	

7 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

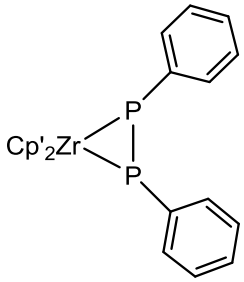
1



2

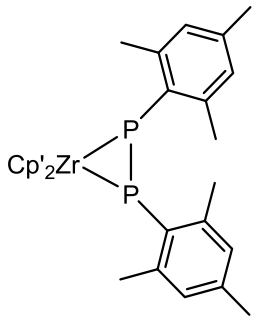


3



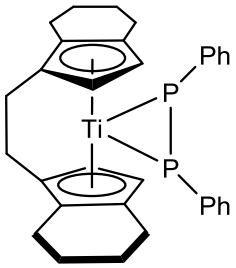
Cp' = $C_5H_3(SiMe_3)_2$

4

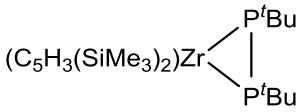


Cp'' = C_5Me_4Et

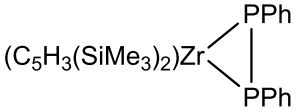
5



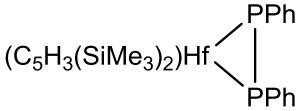
6



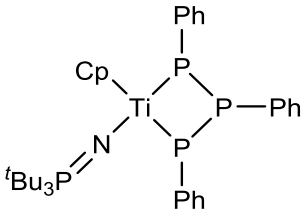
7



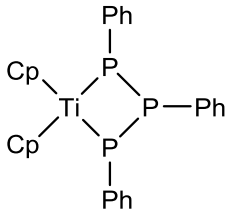
8



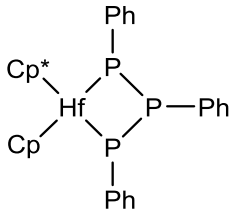
9



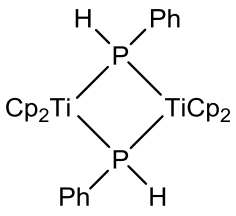
10



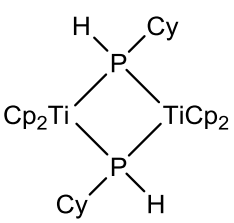
11



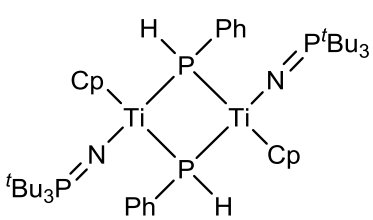
12



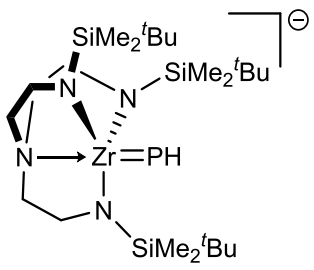
13



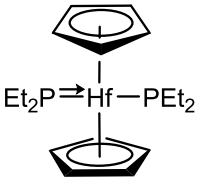
14



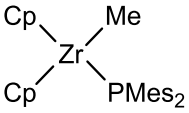
15



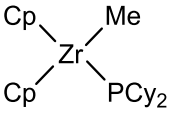
16



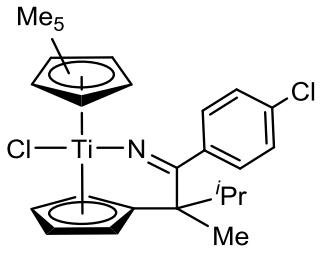
17



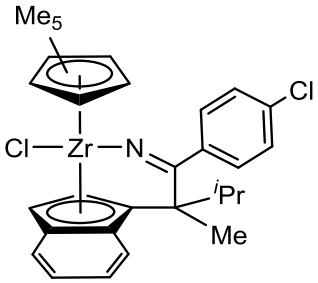
18



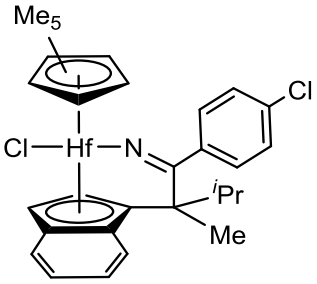
19



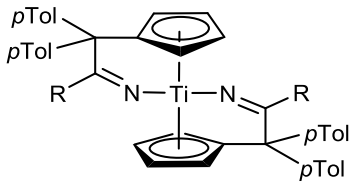
20



21

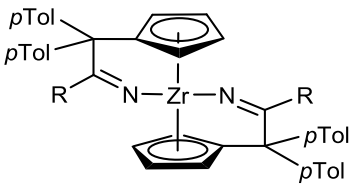


22



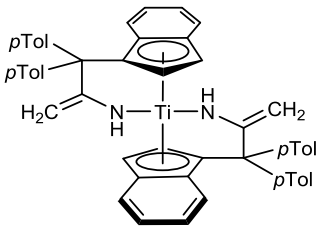
R = *p*-Cl-C_6H_4

23

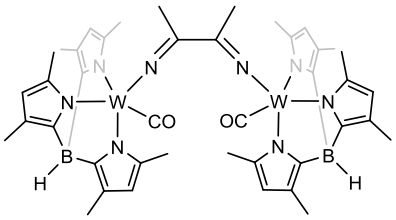


R = *p*-Cl-C_6H_4

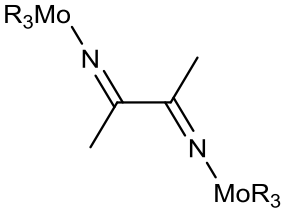
24



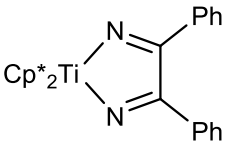
25



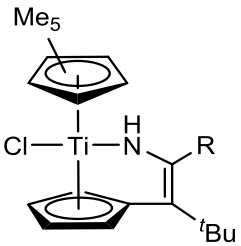
26



27

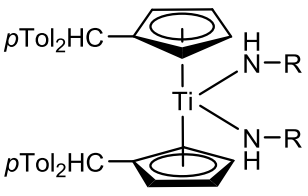


28



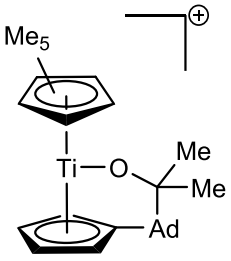
R = *p*-Cl-C_6H_4

29



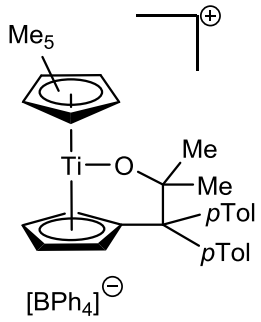
R = *p*-Cl-C_6H_4

30

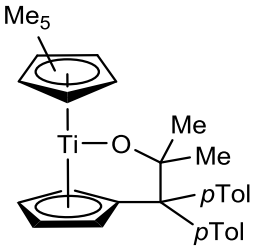


$[BPh_4]^{\ominus}$

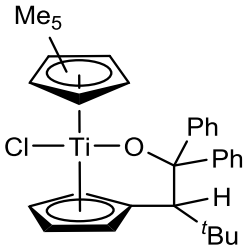
31



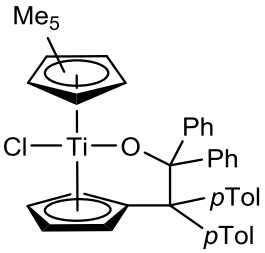
32



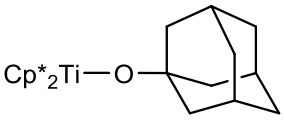
33



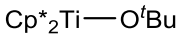
34



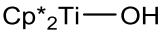
35



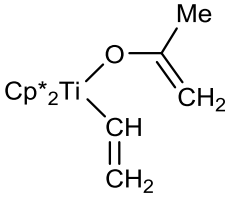
36



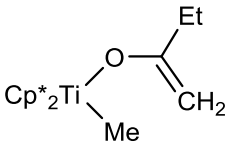
37



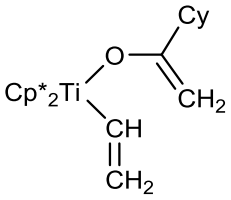
38



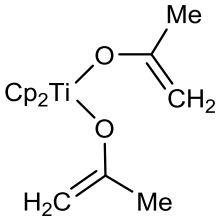
39



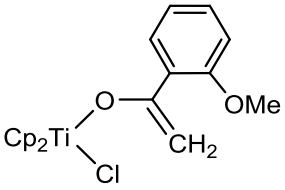
40



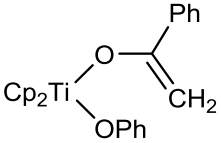
41



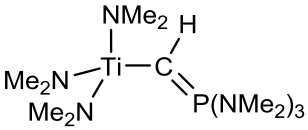
42



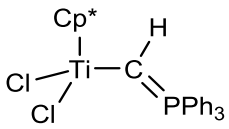
43



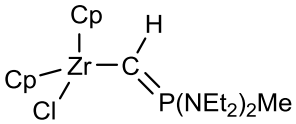
44



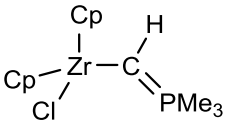
45



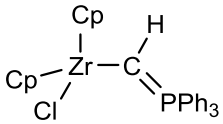
46



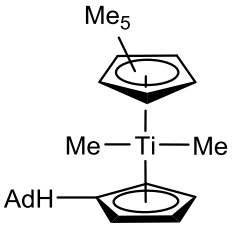
47



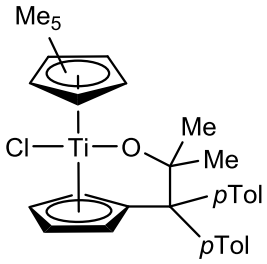
48



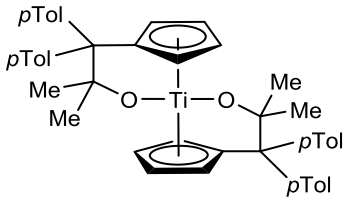
49



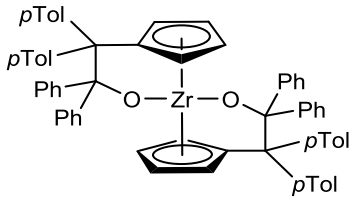
50



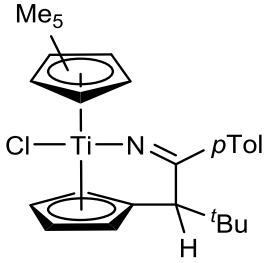
51



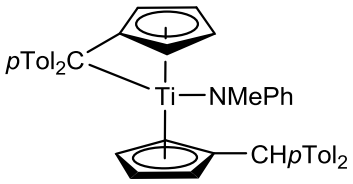
52



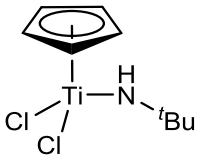
53



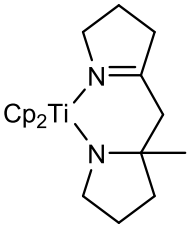
54



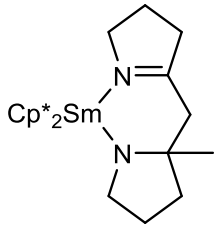
55



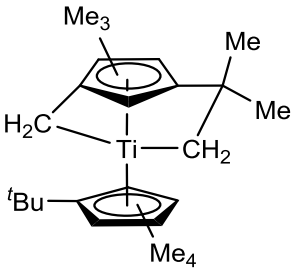
56



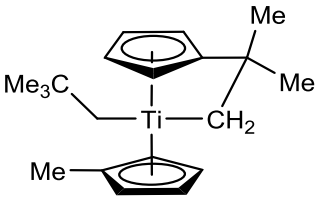
57



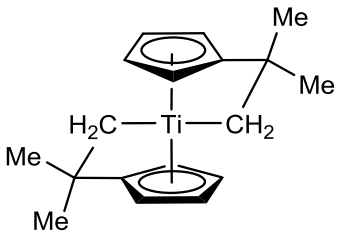
58



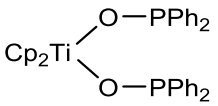
59



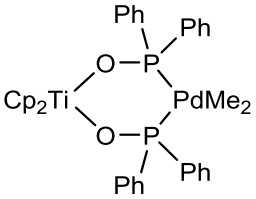
60



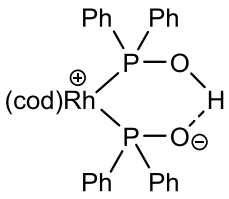
61



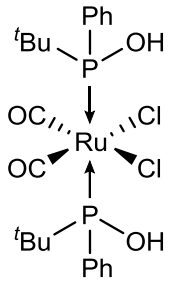
62



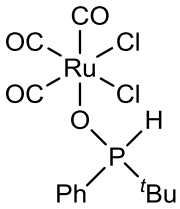
63



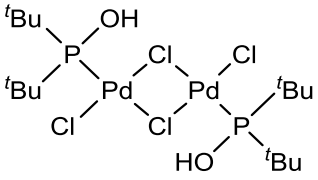
64



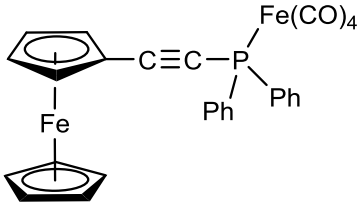
65



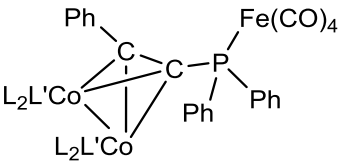
66



67

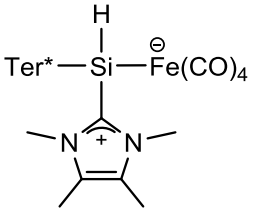


68

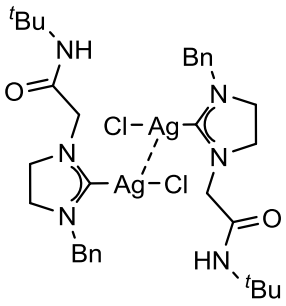


L = CO, L' = $P(OMe)_3$

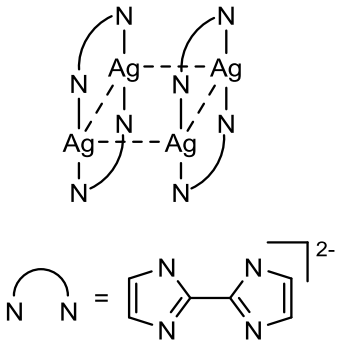
69



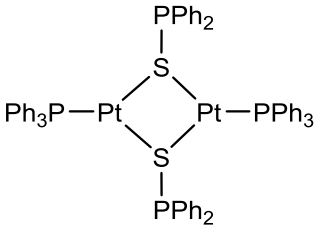
70



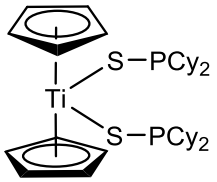
71



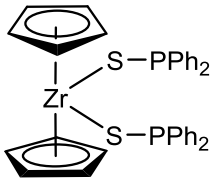
72



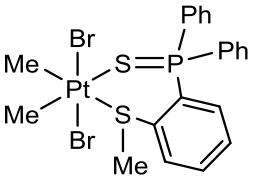
73



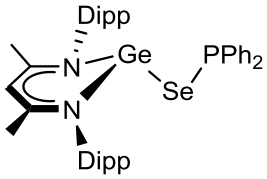
74



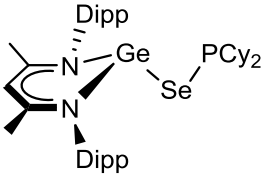
75



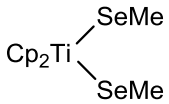
76



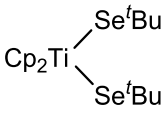
77



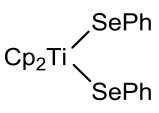
78



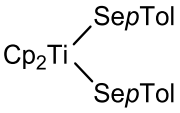
79



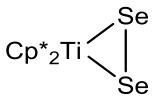
80



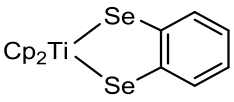
81



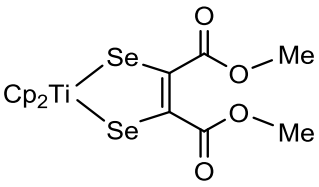
82



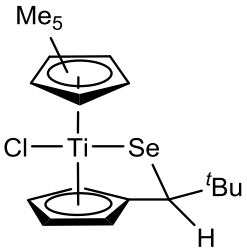
83



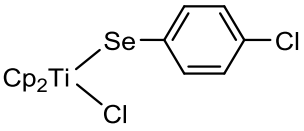
84



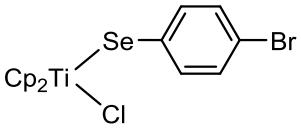
85



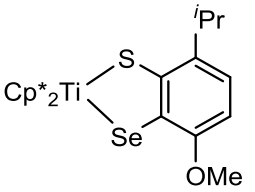
86



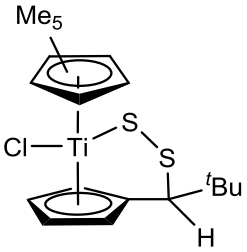
87



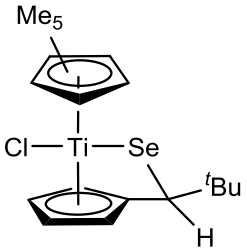
88



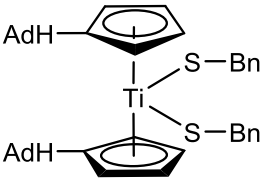
89



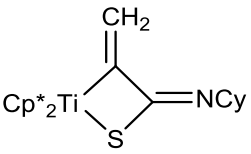
90



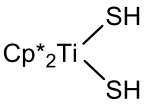
91



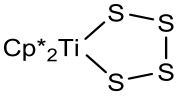
92



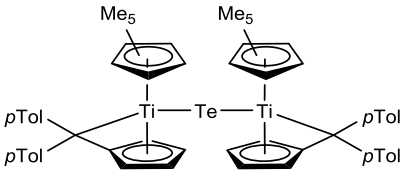
93



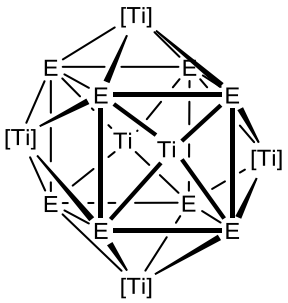
94



95

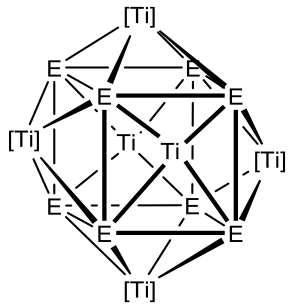


96



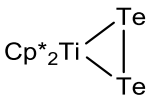
[Ti] = Cp*Ti, E = Se

97

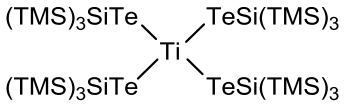


[Ti] = Cp*Ti, E = Te

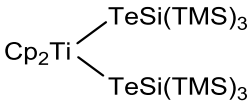
98



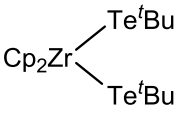
99



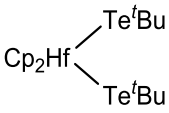
100



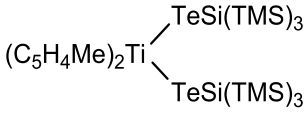
101



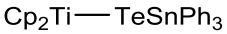
102



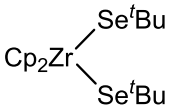
103



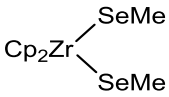
104



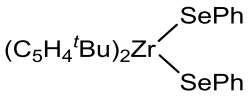
105



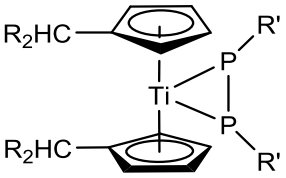
106



107

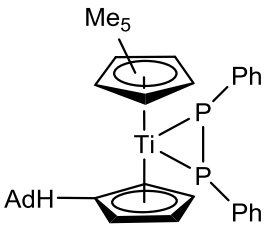


Ti1

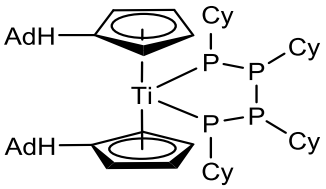


R = *p*Tol; R' = Cy (**Ti1a**), R' = Ph (**Ti1b**);
CHR_2 = AdH; Cy (**Ti1c**), R' = Ph (**Ti1d**)

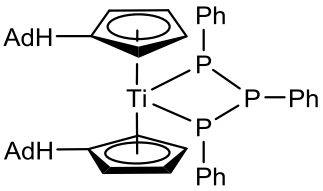
Ti2



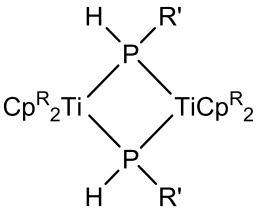
Ti3



Ti4

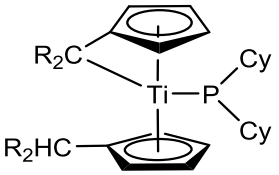


Ti5



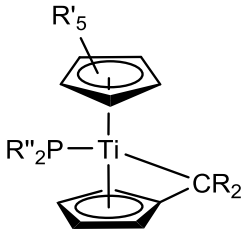
Cp^R = (η^5-C_5H_4)CH(*p*Tol)$_2$,R' = Ph (**Ti5a**);
Cp^R = (η^5-C_5H_4)AdH, R' = Cy (**Ti5b**),
R' = Ph (**Ti5c**)

Ti6



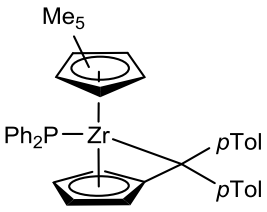
R = *p*Tol (**Ti6a**);
CR_2 = Ad, CHR_2 = Ad (**Ti6b**)

Ti7

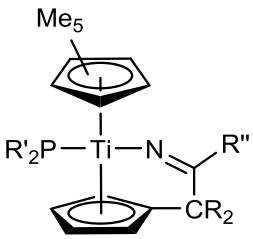


CR_2 = Ad, R' = Me; R'' = Ph (**Ti7a**),
R'' = Cy (**Ti7b**); R = *p*Tol, R' = Me;
R'' = Ph (**Ti7c**), R'' = Cy (**Ti7d**),
R'' = Bn, Ph (**Ti7e**); R' = H, R'' = Ph (**Ti7f**);
R = *p*FPh, R' = Me, R'' = Ph (**Ti7g**)

Zr1

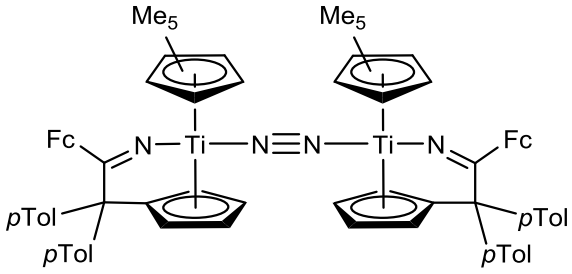


Ti8

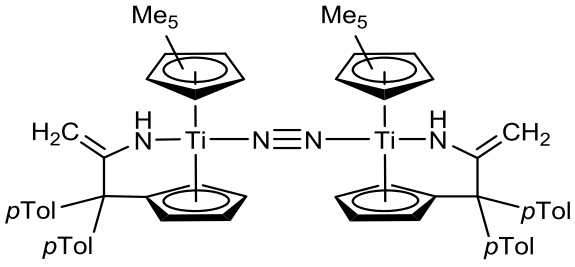


CR_2 = Ad, R' = Ph, R'' = *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti8a**);
R = *p*FPh, R' = Ph, R'' = *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti8b**);
R = pTol, R' = Ph; R'' = *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti8c**), Me (**Ti8d**), 4-Py (**Ti8e**), *p*Tol (**Ti8f**);
R' = Ph, Bn; R'' = Fc (**Ti8g**)

Ti9

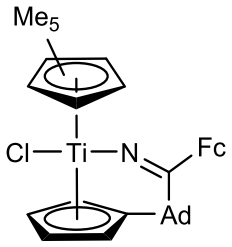


Ti9d

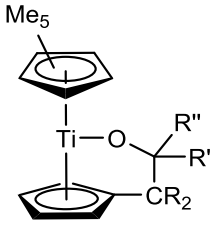


R = Fc (**Ti9a**), *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti9b**), *p*Tol (**Ti9c**)

Ti10

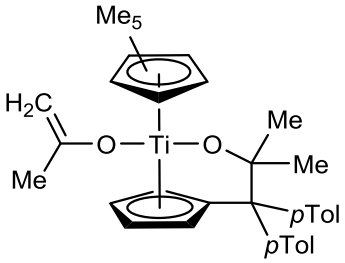


Ti11

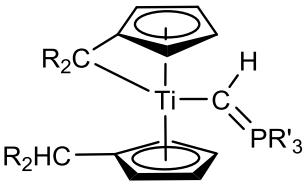


CR_2 = AdH; R',R'' = 4-^{t}BuCy (**Ti11a**),
R' = R'' = Me (**Ti11b**);
R = *p*Tol, R',R'' = 4-^{t}BuCy (**Ti11c**);
R = *p*FPh, R',R'' = 4-^{t}BuCy (**Ti11d**);
R = *p*Tol, R' = H, R'' = Fc (**Ti11e**);

Ti12

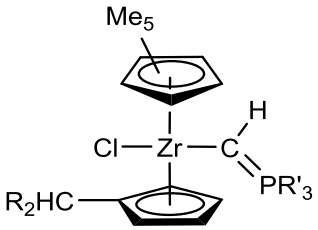


Ti13



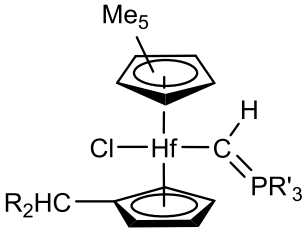
CR_2 = Ad, CHR_2 = AdH; R' = Ph (**Ti13a**), Cy (**Ti13b**),
Anisol (**Ti13c**), *p*Tol (**Ti13d**), NEt_2 (**Ti13e**), Me (**Ti13f**);
R = *p*Tol; R' = Ph (**Ti13g**), Cy (**Ti13h**), Anisol (**Ti13i**),
*p*Tol (**Ti13j**), NEt_2 (**Ti13k**)

Zr2



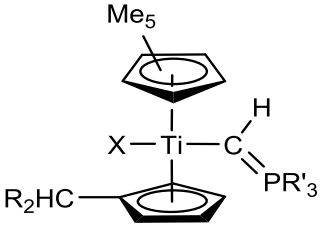
M = Zr, CHR_2 = AdH; R' = Ph (**Zr2a**), Anisol (**Zr2b**);
R = *p*Tol, R' = Ph (**Zr2c**), Cy (**Zr2d**), *p*Tol (**Zr2e**);

Hf1



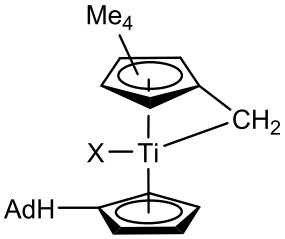
R = *p*Tol, R' = Ph (**Hf1a**), Cy (**Hf1b**)

Ti14



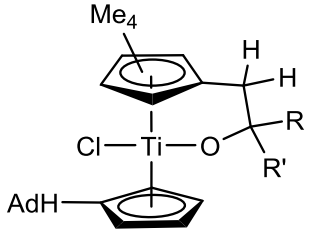
X = Cl; CHR_2 = AdH; R' = Ph (**Ti14a**),
*p*Tol (**Ti14b**); R = *p*Tol, R' = Ph (**Ti14c**);
X = Me; CHR_2 = AdH; R' = Ph (**Ti14d**),
*p*Tol (**Ti14e**)

Ti15



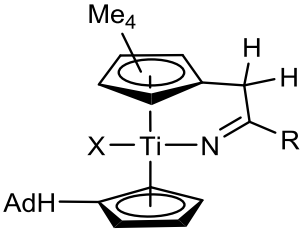
X = Cl (**Ti15a**), Me (**Ti15b**)

Ti16



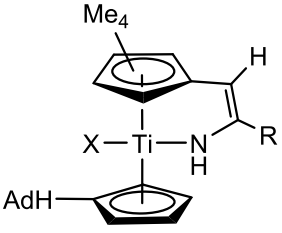
R = R' = Me (**Ti16a**);
R = H, R' = Fc (**Ti16b**)

Ti17



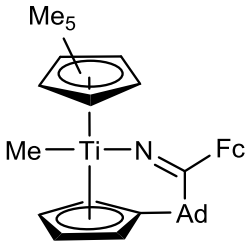
X = Cl, R = CPh_3 (**Ti17a**);
X = Me, *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti17c**)

Ti17

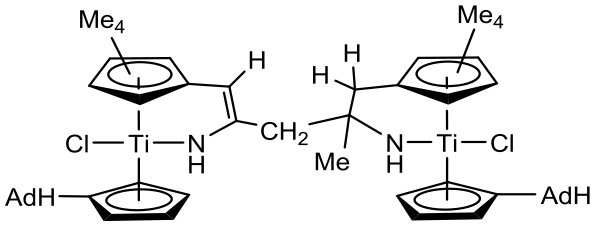


X = Cl, R = CPh_3 (**Ti17b**); Fc (**Ti17d**),
p-Cl-C_6H_4 (**Ti17e**);
X = Me, R = *p*-Cl-C_6H_4 (**Ti17f**)

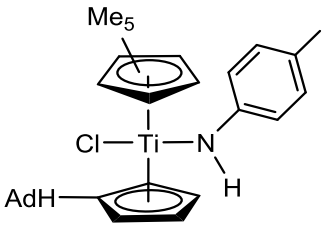
Ti18



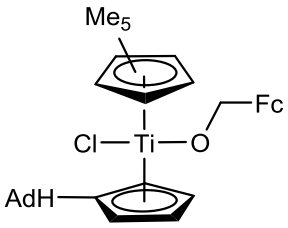
Ti19



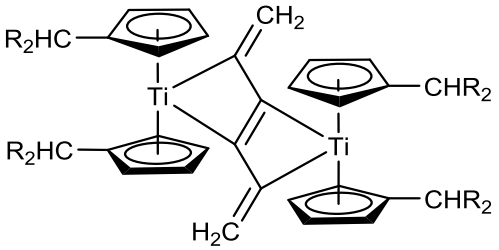
Ti20



Ti21

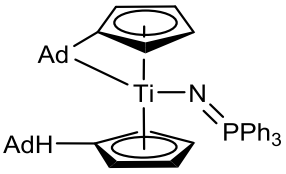


Ti22

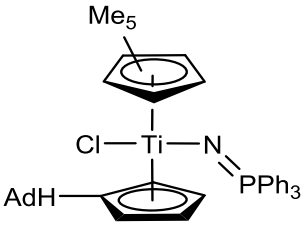


CHR_2 = AdH (**Ti22a**); R = *p*Tol (**Ti22b**)

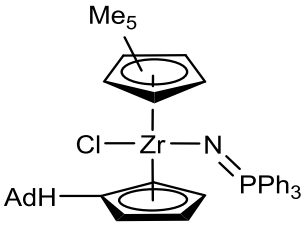
Ti23



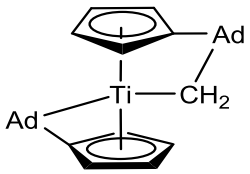
Ti24



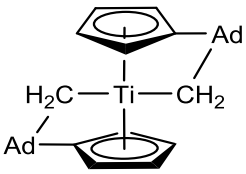
Zr3



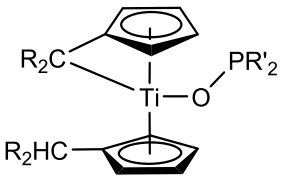
Ti25a



Ti25b

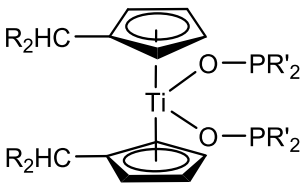


Ti26



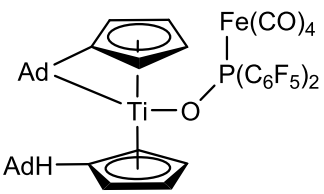
CR_2 = Ad, CHR_2 = AdH,
R' = Ph (**Ti26a**), C_6F_5 (**Ti26b**),
Cy (**Ti26c**);
R = *p*Tol, R' = C_6F_5 (**Ti26d**)

Ti27

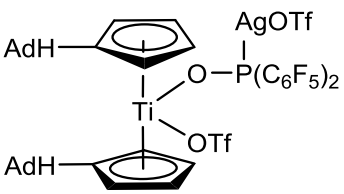


CHR_2 = AdH, R' = Ph (**Ti27a**),
C_6F_5 (**Ti27b**);
R = *p*Tol, R' = C_6F_5 (**Ti27c**)

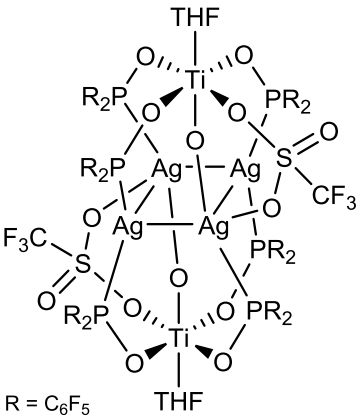
Ti28



Ti29

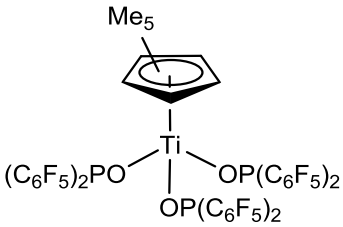


Ti30

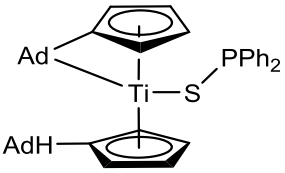


R = C_6F_5

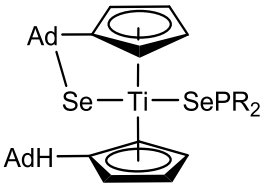
Ti31



Ti32

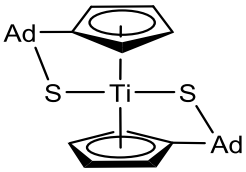


Ti33

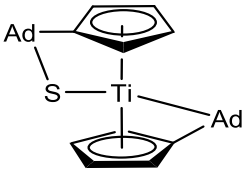


R = Ph (**Ti33a**), Cy (**Ti33b**)

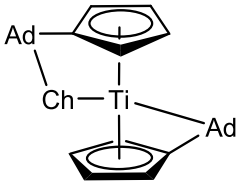
Ti34a



Ti34b

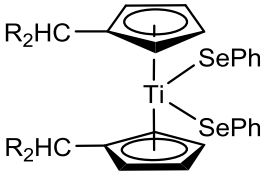


Ti35



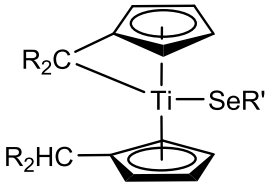
Ch = Se (**Ti35a**),Te (**Ti35b**)

Ti36



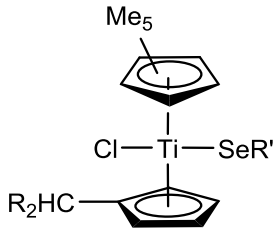
CHR_2 = AdH (**Ti36a**);
R = *p*Tol (**Ti36b**)

Ti37



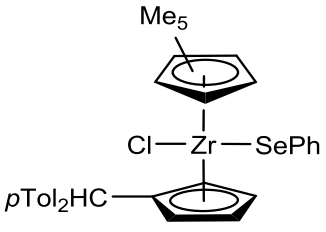
CR_2 = Ad, CHR_2 = AdH,
R' = Ph (**Ti37a**), Ter (**Ti37c**);
R = *p*Tol, R' = Ph (**Ti37b)**

Ti38



CHR_2 = AdH, R' = Ter (**Ti38a**), Ph (**Ti38b**);
R = *p*Tol, R' = Ter (**Ti38c**); Ph (**Ti38d**)

Zr4



8 Literatur

[1] R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391-393.
[2] A. S. Goldman, K. I. Goldberg, *Activation and Functionalization of C—H Bonds* **2004**, *885*, 1-43.
[3] O. Baudoin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4902-4911.
[4] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932.
[5] J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9092-9142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960-9009.
[6] D. Y. K. Chen, S. W. Youn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9452-9474.
[7] N. Ohyabu, T. Nishikawa, M. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8798-8805.
[8] A. Hinman, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11510-11511.
[9] V. N. Cavaliere, D. J. Mindiola, *Chemical Science* **2012**, *3*, 3356-3365.
[10] C. A. Haynes, R. Gonzalez, *Nat. Chem. Biol.* **2014**, *10*, 331.
[11] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947-3980.
[12] F. P. Guengerich, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 10019-10022.
[13] O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2154-2156.
[14] O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 758-765.
[15] L. Souillart, N. Cramer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9410-9464.
[16] J. P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651-2710.
[17] Nobel Prizes **2010**: Richard F. Heck / Ei-ichi Negishi / Akira Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 8300-8300.
[18] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
[19] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 1629-1634.
[20] A. R. Bulls, W. P. Schaefer, M. Serfas, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1987**, *6*, 1219-1226.
[21] J. Pinkas, I. Císařová, R. Gyepes, M. Horáček, J. Kubišta, J. Čejka, S. Gómez-Ruiz, E. Hey-Hawkins, K. Mach, *Organometallics* **2008**, *27*, 5532-5547.
[22] Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132-5143.
[23] J. Halpern, *Advances in Catalysis* **1957**, *9*, 302-311;
[24] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679-680.
[25] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544-1545.
[26] J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843-855.
[27] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711-1732.
[28] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932.
[29] M. Berry, K. Elmitt, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1950-1958.
[30] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
[31] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352-354.
[32] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Frohlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074.
[33] D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229.
[34] S. R. Flynn, D. F. Wass, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 2574-2581.
[35] J. Wu, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7628-7630.
[36] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816-1842.
[37] M. Brookhart, D. M. Lincoln, A. F. Volpe Jr, G. F. Schmidt, *Organometallics* **1989**, *8*, 1212-1218.
[38] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.
[39] R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1289-1291.
[40] L. Jia, J. Zhao, E. Ding, W. W. Brennessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2608-2615.

[41] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083-4091.
[42] W. D. Jones, *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis* **1999**, *3*, 9-46;
[43] M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471-2526.
[44] S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9953-9954.
[45] S. D. Pike, F. M. Chadwick, N. H. Rees, M. P. Scott, A. S. Weller, T. Krämer, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 820-833.
[46] H. M. Yau, A. I. McKay, H. Hesse, R. Xu, M. He, C. E. Holt, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 281-288.
[47] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451-452.
[48] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120-128.
[49] G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37-68.
[50] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203-219.
[51] C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 425-437.
[52] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51-56.
[53] R. A. Periana, G. Bhalla, W. J. Tenn, K. J. H. Young, X. Y. Liu, O. Mironov, C. J. Jones, V. R. Ziatdinov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *220*, 7-25.
[54] B. B. Wayland, S. Ba, A. E. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5305-5311.
[55] A. E. Sherry, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1259-1261.
[56] R. Beckhaus, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, *46*, 611-623.
[57] N. A. Petasis, M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis* **1998**, 361-380;
[58] R. Beckhaus, C. Santamaría, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 81-97.
[59] P. T. Wolczanski, *Organometallics* **2018**, *37*, 505-516.
[60] N. A. Petasis, D. K. Fu, *Organometallics* **1993**, *12*, 3776-3780.
[61] B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566-1577.
[62] Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. L. Spek, *Organometallics* **1990**, *9*, 572-577.
[63] S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534-540.
[64] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12492-12496; *Angew. Chem*. **2013**, *125*, 12722-12726.
[65] W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161-162.
[66] I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6525-6529.
[67] P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4892-4894.
[68] J. Dörfler, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1806-1809.
[69] S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4486-4494.
[70] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995-1997.
[71] J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. De Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7758-7759.
[72] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037-2049.
[73] G. Tairova, O. Krasochka, V. Ponomaryov, E. Kvashina, Y. Shvetsov, E. Lisetsky, D. Kiryukhin, L. Atovmyan, Y. Borod'ko, *Transition Metal Chemistry* **1982**, *7*, 189 - 190.
[74] F. Benfield, M. Green, J. Ogden, D. Young, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 866 - 867.
[75] G. Bockstiegel, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2003**.
[76] M. Diekmann, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2006**.
[77] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Luetzen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2006**, *25*, 339-348.
[78] T. Janssen, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2010**.

[79] T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organometallics* **2010**, *29*, 1806-1817.
[80] H. Ebert, *Dissertation,* Universität Oldenburg **2014**.
[81] J. Eisch, X. Shi, F. Owuor, *Organometallics* **1998**, *17*, 5219 - 5221.
[82] M. Fischer, *Masterarbeit*, Universität Oldenburg **2015**.
[83] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Organometallics* **2006**, *25*, 339-348.
[84] M. Fischer, T. Oswald, H. Ebert, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Organometallics* **2018**, *37*, 415-421.
[85] J. Stroot, A. Lützen, M. Friedemann, W. Saak, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 797-802.
[86] A. Scherer, S. Fürmeier, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, A. Meetsma, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2009**, *28*, 6969-6974.
[87] R. Koch, E. Bölter, J. Stroot, R. Beckhaus, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4539-4544.
[88] M. Manßen, *Bachelorarbeit*, Universität Oldenburg **2012**.
[89] T. Oswald, *Bachelorarbeit*, Universität Oldenburg **2012**.
[90] H. Ebert, V. Timmermann, T. Oswald, W. Saak, M. Schmidtmann, M. Friedemann, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2014**, *33*, 1440-1452.
[91] M. Manßen, N. Lauterbach, J. Dörfler, M. Schmidtmann, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4383-4387; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4458-4462.
[92] M. Manßen, N. Lauterbach, T. Wornescheck, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Organometallics* **2017**, *36*, 867-876.
[93] M. Manßen, C. Adler, R. Beckhaus, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4405-4407.
[94] M. Fischer, *laufende Dissertation*, Universität Oldenburg **2018**.
[95] T. Oswald, *Masterarbeit*, Universität Oldenburg **2014**.
[96] C. Adler, M. Diekmann, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 732-735.
[97] J. Stroot, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 755-761.
[98] J. Stroot, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1729-1737.
[99] K. Fitschen, *Bachelorarbeit*, Universität Oldenburg **2016**.
[100] A. Scherer, K. Kollak, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1003-1010.
[101] L. Würth, *Forschungsbericht*, Universität Oldenburg **2017**.
[102] T. Oswald, T. Beermann, W. Saak, R. Beckhaus, *ncrs* **2016**, *232*, 143-145.
[103] T. Oswald, M. Diekmann, A. Frey, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2017**, *73*, 691-693.
[104] A. Oslage, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2010**.
[105] M. Manßen, I. Töben, C. Kahrs, J.-H. Bölte, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Organometallics* **2017**, *36*, 2973-2981.
[106] P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 281-288.
[107] B. Deppisch, H. Schafer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 748-752.
[108] L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammler, B. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 175-183.
[109] J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 932-933.
[110] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
[111] B. L. Benac, R. A. Jones, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1774-1777.
[112] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 203-207.
[113] S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307-5313.

[114] D. G. Dick, D. W. Stephan, *Organometallics* **1991**, *10*, 2811-2816.
[115] D. G. Dick, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1146-1152.
[116] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
[117] A. Dubourg, J.-P. Declercq, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, M. Lazraq, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 2004-2006.
[118] A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 1-63.
[119] E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J.-C. Daran, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2608-2611.
[120] T. Oswald, T. Gelert, C. Lasar, M. Schmidtmann, T. Klüner, R. Beckhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12297-12301; *Angew. Chem*. **2017**, *129*, 12456-12469.
[121] A. Cano, T. Cuenca, M. Galakhov, G. M. Rodriguez, P. Royo, C. J. Cardin, M. A. Convery, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 17-25.
[122] J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696-8707.
[123] E. J. Miller, S. J. Landon, T. B. Brill, *Organometallics* **1985**, *4*, 533-538.
[124] P. G. Gassman, W. H. Campbell, D. W. Macomber, *Organometallics* **1984**, *3*, 385-387.
[125] K. Issleib, F. R. Krech, E. Lapp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1977**, *7*, 253-268.
[126] H. Köpf, R. Voigtländer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2731-2743.
[127] M. Schaffrath, A. Villinger, D. Michalik, U. Rosenthal, A. Schulz, *Organometallics* **2008**, *27*, 1393-1398.
[128] R. Waterman, T. D. Tilley, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1320-1325.
[129] S. R. Wade, M. G. H. Wallbridge, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2555-2559.
[130] J. Ho, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4595-4597.
[131] R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H.-G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12988-12989.
[132] R. Payne, J. Hachgenei, G. Fritz, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*,
[133] R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly, G. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1645.
[134] B. Deppisch, H. Schäfer, D. Binder, W. Leske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 53-66.
[135] A. J. Carty, F. Hartstock, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1349-1354.
[136] R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, *2*, 470-472.
[137] U. Florke, H.-J. Haupt, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 533-535.
[138] L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606-626.
[139] L. Dahlenburg, N. Höck, H. Berke, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2083-2093.
[140] A. H. Cowley, D. M. Giolando, C. M. Nunn, M. Pakulski, D. Westmoreland, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2127-2134.
[141] R. T. Baker, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, I. D. Williams, *Organometallics* **1993**, *12*, 830-841.
[142] E. J. Derrah, D. A. Pantazis, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics* **2007**, *26*, 1473-1482.
[143] A. T. Normand, C. G. Daniliuc, B. Wibbeling, G. Kehr, P. Le Gendre, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10796-10808.
[144] R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* **1983**, *2*, 1049-1051.
[145] H. Stafford, T. M. Rookes, E. P. Wildman, G. Balazs, A. J. Wooles, M. Scheer, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7669-7673.
[146] A. K. King, A. Buchard, M. F. Mahon, R. L. Webster, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15960-15963.
[147] O. T. Beachley, D. J. MacRae, A. Y. Kovalevsky, *Organometallics* **2003**, *22*, 1690-1695.

[148] A. Di Giuseppe, R. De Luca, R. Castarlenas, J. J. Perez-Torrente, M. Crucianelli, L. A. Oro, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5554-5557.
[149] K. Altenburger, F. Reiß, K. Schubert, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1709-1715.
[150] L. M. Harris, E. C. Tam, S. J. Cummins, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3087-3094.
[151] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643.
[152] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581.
[153] T. Ziegler, V. Tschinke, *Bonding Energetics in Organometallic Compounds* **1990**, *428*, 279-292;
[154] N. Cénac, A. Chrostowska, J.-M. Sotiropoulos, B. Donnadieu, A. Igau, G. Pfister-Guillouzo, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1997**, *16*, 4551-4556.
[155] T. Oswald, A. Frey, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *ncrs* **2016**, *231*, 1095-1097.
[156] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogel, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 95-105.
[157] J. R. Rogers, T. P. S. Wagner, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3104-3110.
[158] M. Fischer, R. Schaper, M. Jaugstetter, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Organometallics* **2018**, *37*, 1192-1205.
[159] T. Oswald, N. Lauterbach, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2018**, *74*, 442-451.
[160] M. Rahmouni, Y. Yat Cheng Yeung Lam Ko, R. Carrié, F. Tonnard, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12625-12632.
[161] M. Manssen, C. Kahrs, I. Toben, J. H. Bolte, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15827-15833.
[162] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.
[163] N. Lauterbach, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2014**.
[164] M. Haehnel, M. Ruhmann, O. Theilmann, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15979-15991.
[165] L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11396-11400.
[166] C. Airoldi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2010-2015.
[167] R. Beckhaus, M. Wagner, R. Wang, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1998**, *624*, 277-280.
[168] J. March, *Advanced Organic Chemistry*. In 6, John Wiley & Sons, New York, **2007**, S. 1-2357.
[169] L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5523-5526; *Angew. Chem*. **2015**, *127*, 5614-5617.
[170] C. G. Young, C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6412-6414.
[171] F. A. Cotton, W. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5094-5095.
[172] Y.-C. Tsai, F. H. Stephens, K. Meyer, A. Mendiratta, M. D. Gheorghiu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, *22*, 2902-2913.
[173] A. Scherer, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2005**.
[174] J. Heinrichs, *Dissertation*, RWTH Aachen **1999**.
[175] J. Stroot, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2001**.
[176] C. Adler, A. Bekurdts, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1289-1302.
[177] D. M. Giolando, K. Kirschbaum, L. J. Graves, U. Bolle, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3887-3890.
[178] J. Lee, Y. Do, Y. Kim, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3593-3598.
[179] R. Gyepes, V. Varga, M. Horáček, J. Kubišta, J. Pinkas, K. Mach, *Organometallics* **2010**, *29*, 3780-3789.
[180] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 155-161.

[181] A. N. Desnoyer, B. Fartel, K. C. MacLeod, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Organometallics* **2012**, *31*, 7625-7628.
[182] V. Varga, I. Císařová, R. Gyepes, M. Horáček, J. Kubišta, K. Mach, *Organometallics* **2009**, *28*, 1748-1757.
[183] M. Horáček, R. Gyepes, J. Kubišta, K. Mach, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 155-159.
[184] C. Godemann, D. Hollmann, M. Kessler, H. Jiao, A. Spannenberg, A. Brückner, T. Beweries, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16187-16195.
[185] C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Jiao, A. Schulz, A. Bruckner, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3065-3068.
[186] M. Klahn, D. Hollmann, A. Spannenberg, A. Bruckner, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12103-12111.
[187] W. Spaether, K. Klaß, G. Erker, F. Zippel, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1411-1417.
[188] S. H. Bertz, G. Dabbagh, C. P. Gibson, *Organometallics* **1988**, *7*, 563-565.
[189] P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4892-4898.
[190] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4277-4280.
[191] J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1289.
[192] K. I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3207-3211.
[193] E. P. Urriolabeitia, *Transition Metal Complexes of Neutral eta1-Carbon Ligands* **2010**, 15-48;
[194] H. J. R. De Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 641-643.
[195] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000; Angew. Chem. Int Ed. **1983**, *22*, 907-927.
[196] L. Weber, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 539-551; Angew. Chem. Int. Ed. **1983**, *22*, 516-528.
[197] G. Erker, U. Korek, R. Schlund, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 133-147.
[198] F. Pohlki, A. Heutling, I. Bytschkov, T. Hotopp, S. Doye, *Synlett* **2002**, *2002*, 0799-0801.
[199] T. Takeda, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 24-36.
[200] A. Wang, H. Sun, X. Li, *Organometallics* **2009**, *28*, 5285-5288.
[201] H. Schmidbaur, R. Pichl, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 352.
[202] P. Berno, S. Gambarotta, S. Kotila, G. Erker, *Chemical Communications* **1996**, *6*, 779-780.
[203] D. E. Smiles, G. Wu, P. Hrobárik, T. W. Hayton, *Organometallics* **2017**,
[204] J. L. Sonnenberg, M. C. Milletti, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2699-2704.
[205] X. Li, H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 4699-4701.
[206] Z.-L. Xue, T. M. Cook, A. C. Lamb, *J. Organomet. Chem.* **2017**,
[207] K. A. Reynolds, M. G. Finn, *J. Org. Chem* **1997**, *62*, 2574-2593.
[208] H. Ebert, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **2009**.
[209] R. D. Rogers, M. M. Benning, L. K. Kurihara, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 51-60.
[210] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2290-2304.
[211] G. Erker, P. Czisch, C. Krueger, J. M. Wallis, *Organometallics* **1985**, *4*, 2059-2060.
[212] R. Beckhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 686-713; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 694-722.
[213] R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 59-60.

[214] J. Pinkas, I. Cisarova, A. Conde, R. Fandos, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1971-1980.
[215] R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 179-190.
[216] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 1629-1634.
[217] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3361-3367.
[218] U. Rosenthal, P. M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 119-129.
[219] H. van der Heijden, B. Hessen, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 27-36.
[220] A. L. Beauchamp, D. Cozak, A. Mardhy, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *92*, 191-197.
[221] D. Cozak, M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *74*, 53-99.
[222] S. C. Dunn, P. Mountford, D. A. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *0*, 293-304.
[223] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318-1330.
[224] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.
[225] K. Mach, V. Varga, V. Hanuš, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 87-95.
[226] M. Vecera, V. Varga, I. Cisarova, J. Pinkas, P. Kucharczyk, V. Sedlarik, M. Lamac, *Organometallics* **2016**, *35*, 785-798.
[227] J. Pinkas, I. Cisarova, J. Kubista, M. Horacek, M. Lamac, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7101-7110.
[228] W. A. Herrmann, M. Denk, R. W. Albach, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 683-689.
[229] A. D. Schwarz, A. J. Nielson, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, *Chem. Sci.* **2011**, *3*, 819-824.
[230] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
[231] T. Oswald, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *ncrs* **2016**, *231*, 637-639.
[232] F. Loose, M. Schmidtmann, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5242-5249.
[233] C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4503-4518.
[234] M. Matsumoto, M. Harada, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13041-13044.
[235] Y. Obora, T. Ohta, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3745-3755.
[236] F. Loose, M. Schmidtmann, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 5171-5187.
[237] C. Schoo, *Masterarbeit*, Universität Oldenburg **2013**.
[238] N. Suzuki, D. Hashizume, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1307-1326.
[239] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach, *Organometallics* **1999**, *18*, 3572-3578.
[240] S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1136-1143.
[241] N. Suzuki, T. Yoshitani, S. Inoue, D. Hashizume, H. Yoshida, M. Tezuka, K. Ida, S. Nagashima, T. Chihara, O. Kobayashi, S. Nanbu, Y. Masuyama, *Organometallics* **2014**, *33*, 5220-5230.
[242] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456-471.
[243] V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, *23*, 5188 - 5192.
[244] C. Santamaria, R. Beckhaus, D. Haase, R. Koch, W. Saak, I. Strauß, *Organometallics* **2001**, *20*, 1354-1359.
[245] L. Becker, U. Rosenthal, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 137-149.
[246] M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1697-1699; Angew. Chem. Int. Ed. **1991**, *30*, 1670-1672.
[247] U. Rosenthal, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 84-96.

[248] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Goerls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, C4-C8.
[249] D. G. Sekutowski, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1376-1382.
[250] R. Beckhaus, J. Sang, T. Wagner, B. Ganter, *Organometallics* **1996**, *15*, 1176-1187.
[251] R. Beckhaus, J. Sang, U. Englert, U. Böhme, *Organometallics* **1996**, *15*, 4731-4736.
[252] P. Binger, P. Muller, R. Wenz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1070-1071; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, 1037-1038.
[253] J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C1-C2.
[254] R. Beckhaus, S. Flatau, S. I. Troyanov, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 291-299.
[255] R. Beckhaus, M. Wagner, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 253-256.
[256] R. Beckhaus, J. Sang, T. Wagner, U. Böhme, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2249-2255.
[257] R. Beckhaus, J. Oster, J. Sang, I. Strauß, M. Wagner, *Synlett* **1997**, 241-249.
[258] R. Beckhaus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1991-2001.
[259] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19-65.
[260] D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2548-2560.
[261] F. Pohlki, I. Bytschkov, H. Siebeneicher, A. Heutling, Wilfried A. König, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 1967-1972.
[262] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937-1947.
[263] C. Ehm, R. Cipullo, M. Passaro, F. Zaccaria, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7989-7993.
[264] E. Hollink, P. Wei, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1634-1639.
[265] M. Sotoodeh, I. Leichtweis, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 913-919.
[266] M. Gandelman, K. M. Naing, B. Rybtchinski, E. Poverenov, Y. Ben-David, N. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15265-15272.
[267] M. Gandelman, B. Rybtchinski, N. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5372-5373.
[268] A. M. Wagner, M. S. Sanford, *J. Org. Chem* **2014**, *79*, 2263-2267.
[269] J. I. Amor, T. Cuenca, M. Galakhov, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 155-168.
[270] G. Erker, U. Korek, R. Petrenz, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 215-231.
[271] D. M. Roundhill, R. F. Sperline, W. B. Beaulied, *Coord. Chem. Rev.* **1978**, *26*, 263-279.
[272] W. J. Reagan, A. B. Burg, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, *7*, 741-743.
[273] T. Achard, *Int. J. Chem.* **2016**, *70*, 8-19.
[274] M. Dutartre, J. Bayardon, S. Juge, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5771-5794.
[275] G. Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1513-1516.
[276] K. I. Utegenov, V. V. Krivykh, A. M. Mazhuga, O. S. Chudin, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, E. I. Goryunov, N. A. Ustynyuk, *Organometallics* **2016**, *35*, 3903-3913.
[277] D. Martin, D. Moraleda, T. Achard, L. Giordano, G. Buono, *Chemistry* **2011**, *17*, 12729-12740.
[278] B. Hoge, S. Neufeind, S. Hettel, W. Wiebe, C. Thösen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2382-2387.
[279] N. V. Dubrovina, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5883-5886; Angew. Chem. **2004**, *44*, 6007-6010.
[280] A. Christiansen, C. Z. Li, M. Garland, D. Selent, R. Ludwig, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke, A. Borner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 2733-2741.
[281] T. Mizuta, C. Miyaji, T. Katayama, J.-i. Ushio, K. Kubo, K. Miyoshi, *Organometallics* **2009**, *28*, 539-546.

[282] A. Christiansen, D. Selent, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke, A. Börner, *Organometallics* **2010**, *29*, 3139-3145.
[283] L. V. Graux, M. Giorgi, G. Buono, H. Clavier, *Organometallics* **2015**, *34*, 1864-1871.
[284] S. Teo, Z. Weng, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2008**, *27*, 4188-4192.
[285] F. A. Cotton, P. A. Kibala, C. S. Miertschin, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 548-553.
[286] H. Lang, D. S. A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 101-197.
[287] H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* **1996**, *1996*, 1-10.
[288] S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2002**, *21*, 934-945.
[289] T. Heurich, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, Y. NejatyJahromy, O. Schiemann, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2017**,
[290] G. Filipczyk, A. Hildebrandt, T. Rüffer, M. Korb, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *828*, 142-151.
[291] M. J. Mays, K. Sarveswaran, G. A. Solan, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *354*, 21-28.
[292] D. Lutters, C. Severin, M. Schmidtmann, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6061-6067.
[293] M. Kessler, S. Hansen, D. Hollmann, M. Klahn, T. Beweries, A. Spannenberg, A. Brückner, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 627-631.
[294] K. Berhalter, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 53-56.
[295] T. S. A. Hor, S. P. Neo, C. S. Tan, T. C. W. Mak, K. W. P. Leung, R. J. Wang, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4510-4516.
[296] S. P. Neo, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 520-523.
[297] D. M. Ho, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4073-4079.
[298] M. Bardají, O. Crespo, A. Laguna, A. K. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 7-16.
[299] M. Handlovic, D. Miklos, M. Zikmund, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 811-814.
[300] P. Jeske, G. Haselhorst, T. Weyhermueller, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2462-2471.
[301] R. Crescenzi, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1996**, *15*, 5456-5458.
[302] M. R. Smith, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7049-7050.
[303] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2359-2361.
[304] J. R. Hagadorn, J. Arnold, *Organometallics* **1998**, *17*, 1355-1368.
[305] F. Franceschi, E. Gallo, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, A. Sgamellotti, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1466-1476.
[306] D. Gudat, M. Schrott, V. Bajorat, M. Nieger, S. Kotila, R. Fleischer, D. Stalke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 337-345.
[307] S. C. K. Hau, M. C. L. Yeung, V. W. W. Yam, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13732-13739.
[308] T. Morosaki, T. Suzuki, T. Fujii, *Organometallics* **2016**, *35*, 2715-2721.
[309] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746-784; Angew. Chem. **2015**, *127*, 756-797.
[310] Z.-y. Shi, J. Peng, Y.-g. Li, Z.-y. Zhang, X. Yu, K. Alimaje, X. Wang, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 7583-7588.
[311] V. J. Catalano, H. M. Kar, J. Garnas, *Angew. Chem. Int. Ed* **1999**, *38*, 1979-1982; Angew. Chem. **1999**, *111*, 2083-2086.
[312] D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 115-127.
[313] V. Marsala, F. Faraone, P. Piraino, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 301-305.
[314] R. C. Dobbie, P. R. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1124-1128.
[315] A. Zschunke, H. Meyer, I. Heidlas, B. Messbauer, B. Walther, H. D. Schädler, B. Thomas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *504*, 117-127.
[316] L. Gelmini, D. W. Stephan, *Organometallics* **1987**, *6*, 1515-1522.
[317] R. Contreras, M. Valderrama, C. Beroggi, D. Boys, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3127-3132.

[318] D. Semenzin, G. Etemad-Moghadam, D. Albouy, O. Diallo, M. Koenig, *J. Org. Chem* **1997**, *62*, 2414-2422.
[319] C. M. Evans, M. E. Evans, T. D. Krauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10973-10975.
[320] K. Yu, X. Liu, Q. Zeng, M. Yang, J. Ouyang, X. Wang, Y. Tao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11034-11039.
[321] J. A. Smyder, T. D. Krauss, *Materials Today* **2011**, *14*, 382-387.
[322] W. J. Baumgardner, J. J. Choi, Y.-F. Lim, T. Hanrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9519-9521.
[323] M. A. Franzman, C. W. Schlenker, M. E. Thompson, R. L. Brutchey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4060-4061.
[324] D. Vaughn, D. Sun, S. M. Levin, A. J. Biacchi, T. S. Mayer, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3643-3649.
[325] Q. Dai, Y. Wang, X. Li, Y. Zhang, D. J. Pellegrino, M. Zhao, B. Zou, J. Seo, Y. Wang, W. W. Yu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1518-1524.
[326] J. Joo, J. M. Pietryga, J. A. McGuire, S.-H. Jeon, D. J. Williams, H.-L. Wang, V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10620-10628.
[327] E. C. Tam, L. M. Harris, E. S. Borren, J. D. Smith, M. Lein, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10278-10280.
[328] A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, S. D. Reid, M. Webster, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5100-5106.
[329] J. M. Fischer, W. E. Piers, T. Ziegler, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1221-1229.
[330] T. M. Klapötke, *Spectrochim. Acta Part A* **1988**, *44*, 461-462.
[331] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3947-3954.
[332] G. Cholewinski, J. Chojnacki, J. Pikies, J. Rachon, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, o853-854.
[333] M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Main Group Chem.* **1995**, *1*, 145-151.
[334] D. Cauzzi, C. Graiff, M. Lanfranchi, G. Predieri, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *273*, 320-325.
[335] L.-C. Song, C. Han, Q.-M. Hu, Z.-P. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2199-2204.
[336] O. Jeannin, M. Nomura, M. Fourmigué, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4113-4118.
[337] S. P. Wuller, A. L. Seligson, G. P. Mitchell, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4854-4861.
[338] S. Ogawa, S. Yoshimura, N. Nagahora, Y. Kawai, Y. Mikata, R. Sato, *Chem. Commun.* **2002**, 1918-1919.
[339] M. Diekmann, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **2002**.
[340] H. Brunner, J. Wachter, G. Gehart, J.-C. Leblanc, C. Moïse, *Organometallics* **1996**, *15*, 1327-1330.
[341] H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, T. Burgemeister, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 163-166.
[342] R. Beckhaus, K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1989**, *573*, 195-198.
[343] G. Erker, T. Muehlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, G. Tainturier, B. Gautheron, *Organometallics* **1986**, *5*, 1023-1028.
[344] W. A. Howard, T. M. Trnka, M. Waters, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 95-121.
[345] W. A. Howard, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 606-615.
[346] F. Bottomley, D. Drummond, G. O. Egharevba, P. S. White, *Organometallics* **1986**, *5*, 1620-1625.
[347] P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 384-385; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 375-376.
[348] C. P. Gerlach, V. Christou, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2758-2766.
[349] V. Christou, S. P. Wuller, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10545-10552.

[350] J. M. Fischer, W. E. Piers, S. D. P. Batchilder, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 283-284.
[351] S. Husebye, S. Kudis, S. V. Lindeman, P. Strauch, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 1870-1875.
[352] M. de Matheus, L. Torres, J. F. Piniella, J. L. Brianso, C. Miravitlles, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 703-705.
[353] V. P. Ananikov, N. V. Orlov, I. P. Beletskaya, *Organometallics* **2007**, *26*, 740-750.
[354] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079-3160.
[355] G. Tainturier, B. Gautheron, S. Pouly, *New J. Chem.* **1986**, *10*, 625-630.
[356] B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, F. Theobald, H. Vivier, A. Laarif, *Organometallics* **1984**, *3*, 1495-1499.
[357] B. Gautheron, G. Tainturier, P. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C49-C51.
[358] S. Pouly, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C65-C67.
[359] P. Granger, B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, *Organic Magnetic Resonance* **1984**, *22*, 701-704.
[360] M. Fischer, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Organometallics* **2017**, *36*, 4779-4793.
[361] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
[362] G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Germany, **2014**.
[363] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3-8.
[364] M. C. Browning, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. A. J. Pratt, L. E. Sutton, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1962**, 693-703.
[365] J. Albert, J. M. Cadena, S. Delgado, J. Granell, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 235-239.
[366] H. E. Zieger, S. Wo, *J. Org. Chem* **1994**, *59*, 3838-3840.
[367] R. Köster, D. Simić, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *739*, 211-219.
[368] M.-A. Lacour, M. Zablocka, C. Duhayon, J.-P. Majoral, M. Taillefer, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2677-2682.
[369] E. I. Goryunov, I. B. Goryunova, Y. V. Nelyubina, N. G. Frolova, E. D. Savin, T. V. Strelkova, M. P. Pasechnik, V. K. Brel, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 2317-2324.
[370] G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 650-656.
[371] W. L. Davis, R. F. Shago, E. H. G. Langner, J. C. Swarts, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1611-1616.
[372] A. Kivrak, M. Zora, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2346-2349.
[373] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12836-12839.
[374] O. Mallow, M. A. Khanfar, M. Malischewski, P. Finke, M. Hesse, E. Lork, T. Augenstein, F. Breher, J. R. Harmer, N. V. Vasilieva, A. Zibarev, A. S. Bogomyakov, K. Seppelt, J. Beckmann, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 497-504.

Eidesstattliche Erklärung

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

_____

Datum, Unterschrift

Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Publikationen

„Crystal structure of (η^5-pentamethylcyclopentadienyl)titanium(III)dichloride(THF), C14H23Cl2OTi“, T. Oswald, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2016**, *231*, 637-639.

„Crystal structure of an isomeric bis[(η^5:η^1-6,6-di-*p*-tolylpentafulvene)(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)titanium(III)]-μ^2,η^1:η^1-dinitrogen complex, C60H66N2Ti2“, T. Oswald, A. Frey, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2016**, *231*, 1095-1097.

„Formation of Binuclear Zigzag Hexapentaene Titanium Complexes via a Titanacumulene [Ti=C=C=CH_2] Intermediate“, T. Oswald, T. Gelert, C. Lasar, M. Schmidtmann, T. Klüner, R. Beckhaus, *Angew. Chem Int. Ed.* **2017**, *56*, 12297-12301; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 12456-12469.

„Expanding the Scope: Monopentafulvene and -Benzofulvene Complexes of Zirconium and Hafnium“, M. Fischer, T. Oswald, H. Ebert, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Organometallics* **2018**, *37*, 415-421.

„Molecular structures of a series of substituted bis(η^5-cyclopentadienyl)titanium dihalides $Cp^R_2TiX_2$ [X = F, Cl, Br and I; R = $CHPh_2$, CH(*p*-Tol)$_2$ and adamantyl]“, T. Oswald, N. Lauterbach, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Acta Crystallogr. Sect. E.* **2018**, *74*, 442-451.

Vorträge

„C–H Bindungsaktivierung von Phosphoryliden an Bis(η^5:η^1-pentafulven)titankomplexen – Generierung eines zick-zack Hexapentaene $H_2C=C=C=C=C=CH_2$ Komplexes“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Kiel, **2017**.

Poster

„Reaction of Pentafulvene Metal Complexes with Phosphorus Ylides – Ylides as Intramolecular Proton Shuttles”, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Hamburg, **2016**.

„Bindungsaktivierung von sekundären Phosphinoxiden an Bis(η^5:η^1-pentafulven)titankomplexen“, 14. Koordinationschemie-Treffen, Universität Heidelberg, **2018**.

„Bildung ungewöhnlicher Ti-P_x Ringsysteme durch P–H Bindungsaktivierung primärer Phosphane an Bis(pentafulven)titankomplexen“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), TU Braunschweig, **2018**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Tim Oswald
Geburtstag / -ort:	22. August 1989 / Ankum
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Hochschulausbildung

seit 10.2014	Doktorarbeit an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Anleitung: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
10.2012 - 09.2014	Masterstudium Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschluss: Master of Science, Abschlussnote: „sehr gut“
10.2009 - 09.2012	Bachelorstudium Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschluss: Bachelor of Science, Abschlussnote: „gut“

Schulbildung

2002 - 2009	Artland Gymnasium Quakenbrück, Abschluss: Abitur
2000 - 2002	Orientierungsstufe Quakenbrück
1996 - 2000	Grundschule am Langen Esch, Quakenbrück

Praktische Tätigkeiten

seit 10.2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der anorganischen Chemie im Arbeitskreis Beckhaus an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg