



**Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylkomplexe des  
Titans:  
Synthese und Anwendungen**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften angenommene Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von

Kai Schröder

geboren am 23.07.1977 in Bramsche (Hase)

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von *HERRN PROF. DR. RÜDIGER BECKHAUS* im Fachbereich Chemie an der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg in der Zeit von März 2004 bis Oktober 2007 angefertigt.

Erstreferent: *PROF. DR. RÜDIGER BECKHAUS*

Korreferent: *PROF. DR. THOMAS MÜLLER*

Tag der Disputation: 23.11.2007

## *Danksagungen*

---

Mein besonderer Dank gilt *HERRN PROF. DR. RÜDIGER BECKHAUS* für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

*HERRN PROF. DR. THOMAS MÜLLER* möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Der Firma *DOW Central Germany*, insbesondere *HERRN DR. JÜRGEN SCHELLENBERG* und *FRAU SILKE WICHMANN*, möchte ich für die Durchführung der Polymerisationsexperimente (Styrol) und die gewährte finanzielle Unterstützung danken.

*HERRN DR. WINFRIED KRETSCHMER* von der *Universität Groningen* möchte ich für die Durchführung der Polymerisationsexperimente (Ethylen) und der damit verbundenen Analytik danken.

*HERRN PROF. DR. ARNE LÜTZEN* möchte ich für die umfangreichen speziellen NMR-Untersuchungen und seine vielen hilfreichen Ratschläge während meiner Zeit im Fakultätsrat.

*HERRN WOLFGANG SAAK* und *HERRN DETLEV HAASE* danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

*FRAU MARLIES RUNDSHAGEN* und *HERRN DIETER NEEMEYER* danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, *HERRN FRANCESCO FABRETTI* für die Aufnahme der MS-Spektren.

*FRAU PROF. DR. CLAUDIA WICKLEDER* und ihrem Arbeitskreis an der *Universität Siegen* danke ich für die Messungen der Fluoreszenzspektren.

Allen momentanen und ehemaligen Mitgliedern des AK *BECKHAUS* gebührt größter Dank für die äußerst angenehme und freundschaftliche (Arbeits-)Atmosphäre, ebenso den Mitarbeitern der Arbeitskreise *WICKLEDER*, *MÜLLER* und *LÜTZEN* (jetzt Uni Bonn).

Weiterhin möchte ich dem Dobbenwiesen All-Star Team für den körperlichen und geistigen Ausgleich zur wissenschaftlichen Arbeit danken, und schlussendlich ganz besonders meiner Freundin, meinen Freunden und meiner Familie.

## Abkürzungen und Symbole

CI	Chemische Ionisation
COSY	korrelierte Kernresonanzspektroskopie
d	Dublett (NMR)
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR)
dd	Dublett vom Dublett (NMR)
DIBALH	Diisobutylaluminiumhydrid
DME	Dimetoxyethan
EI	Elektronenstoßionisation
eV	Elektronenvolt
h	Stunde
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl-
IR	Infrarotspektroskopie
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
M	Mol
<i>m/z</i>	Masse / Ladungs-Verhältnis
MAO	Methylalumoxan
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOE	Nuclear-Overhauser-Effect
Ph	Phenyl-
Py	Pyridyl-
s	Singulett (NMR), stark (IR)
t	Triplett (NMR)
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl-
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
Tol	Tolyl-
w	schwach (IR)

## Summary

In search for a sterically demanding and preferably planar ligand system for the syndiospecific polymerization of styrene the benzofused fluorene derivative tetrabenzobenzofluorene (Tbf) was chosen, which exist in two isomers: the kinetic product 8*bH*-tetrabenzobenzofluorene and the thermodynamically stable 17*H*-tetrabenzobenzofluorene. Subsequently, Tbf was deprotonated with *n*-butyllithium leading to the ionic tetrabenzobenzofluorenyllithium complexes [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] and [Tbf][Li(DME)<sub>3</sub>], consisting of well separated ion pairs.

Reacting [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] with an array of chlorotitanium alkoxides [Cl<sub>n</sub>Ti(O*i*Pr)<sub>4-n</sub>] (*n* = 1, 3) and chlorotitanium phenoxides [ $\{\text{ClTi}(\text{OAr})_2(\mu\text{-OAr})(\text{THF})\}_2$ ] (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-*tert*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) afforded the tetrabenzobenzofluorenyltitanium complexes [(η<sup>5</sup>-Tbf)Ti(O*i*Pr)<sub>3</sub>], [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(O*i*Pr)], [(η<sup>5</sup>-Tbf)Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], [(η<sup>5</sup>-Tbf)Ti(O-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] and [(η<sup>5</sup>-Tbf)Ti(O-4-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]. Subsequently, the complexes mentioned above were submitted to syndiospecific styrene polymerization experiments.

Reacting [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] with [TiCl<sub>4</sub>] resulted in the reduction of the titanium center with concurrent formation of a tetrabenzobenzofluorene dimer, which features an extraordinary long C–C-single bond measuring 1.615(2) Å. As a consequence, the [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] was reacted with the more electron rich titanium(III) compound [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] resulting in the formation of [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(THF)], which is a very rare example of a structurally characterized monomeric half-sandwich titanium(III) complex. Oxidative chlorination of [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(THF)] lead to the formation of the titanium(IV) complex [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>3</sub>], which subsequently was reacted with an array of different lithiumphenoxides to give complexes of the general formula [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(OAr)] (Ar = 4-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Additionally, [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(THF)] was reacted with TEMPO, *t*BuOO*t*Bu and tetraphenylcyclopentadienone (TPC), resulting in the formation of the titanium(IV) compounds [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(TEMPO)], [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>O*t*Bu] and [ $\{(\eta^5;\eta^1\text{-C}_5\text{O})\text{TiCl}_2\}_2$ ] of which the latter ones are of special interest. Furthermore, the complexes [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(OAr)] (Ar = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) and [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(TEMPO)] were subjected to ethylene polymerization experiments.

Reductive coordination of 17-Me<sub>2</sub>Tbf to a titanium center has not afforded any clearly identifiable fulvene complexes.

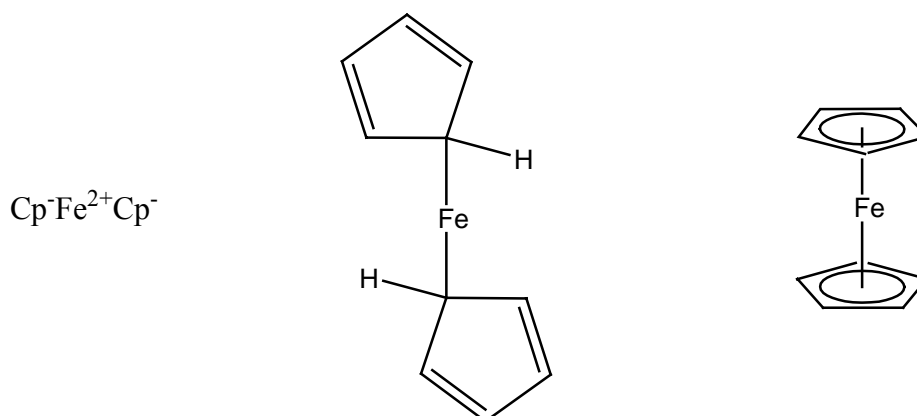
## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2.	Grundlagen.....	6
2.1	Polymere.....	6
2.2	Die syndiotaktische Polymerisation von Styrol .....	9
2.3	Die Polymerisation aliphatischer Olefine .....	16
2.4	Pentafulvenkomplexe des Titans.....	20
2.5	Nomenklatur polycyclischer aromatischer Verbindungen.....	23
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	26
3.1	Tetrabenz[ <i>a,c,g,i</i> ]fluoren.....	26
3.2	Synthese von Tetrabenz[ <i>a,c,g,i</i> ]fluorenyllithium-Salzen.....	31
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von [Tbf][Li(THF) <sub>4</sub> ].....	31
3.2.2	Synthese und Charakterisierung von [Tbf][Li(DME) <sub>3</sub> ] .....	34
3.3	Umsetzungen von [Tbf][Li(THF) <sub>4</sub> ] mit [TiCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub> ] .....	36
3.4	Silyliertes Tetrabenz[ <i>a,c,g,i</i> ]fluoren.....	40
3.4.1	Synthese und Charakterisierung von 17-Me <sub>3</sub> SiTbf.....	40
3.4.2	Fluoreszenzmessungen .....	42
3.4.3	Umsetzung von 17-Me <sub>3</sub> SiTbf mit TiCl <sub>4</sub> .....	45
3.5	Umsetzung von [Tbf][Li(THF) <sub>4</sub> ] mit Chlorotitanalkoxiden .....	45
3.5.1	Synthese und Charakterisierung von [(η <sup>5</sup> -Tbf)Ti(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>3</sub> ] .....	46
3.5.2	Synthese und Charakterisierung von [(η <sup>5</sup> -Tbf)TiCl <sub>2</sub> (O <sup><i>i</i></sup> Pr)] .....	49
3.6	Umsetzung von [Tbf][Li(THF) <sub>4</sub> ] mit Chlorotitantriphenoxiden.....	53
3.6.1	Synthese definierter Chlorotitantriphenoxide .....	54
3.6.2	Synthese von [(η <sup>5</sup> -Tbf)Ti(OAr) <sub>3</sub> ].....	57
3.6.2.1.	Charakterisierung von [(η <sup>5</sup> -Tbf)Ti(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ].....	58
3.6.2.2.	Charakterisierung von [(η <sup>5</sup> -Tbf)Ti(O-4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] .....	59
3.6.2.3.	Charakterisierung von [(η <sup>5</sup> -Tbf)Ti(O-4- <sup><i>t</i></sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].....	61
3.7	Umsetzung von Titanfluoriden.....	63
3.7.1	Umsetzung von TiF <sub>4</sub> mit THF .....	63
3.7.2	Umsetzung von [{TiF <sub>3</sub> (μ-F)(THF)} <sub>4</sub> ] .....	67
3.8	Umsetzung von [Tbf][Li(THF) <sub>4</sub> ] mit [TiCl <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> ] .....	68
3.8.1	Synthese und Charakterisierung von [(η <sup>5</sup> -Tbf)TiCl <sub>2</sub> (THF)] .....	71
3.8.2	Synthese und Charakterisierung von [(η <sup>5</sup> -Tbf)TiCl <sub>3</sub> ] .....	74

3.9	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$ mit Lithiumphenoxiden .....	77
3.9.1	Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-4-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)]$ .....	79
3.9.2	Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ .....	82
3.9.3	Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$ .....	85
3.9.4	Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ .....	86
3.9.5	Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ .....	89
3.10	Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$ .....	92
3.10.1	Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})]$ .....	92
3.10.2	Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O}^t\text{Bu})]$ .....	96
3.10.3	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$ mit Tetraphenylcyclopentadienon .....	99
3.11	Synthese und Umsetzung von 17-Methylen-tetrabenzo[ <i>a,c,g,i</i> ]fluoren.....	105
3.11.1	Synthese und Charakterisierung von 17-Methylen-Tbf.....	106
3.11.2	Umsetzungen von 17-Methylen-Tbf.....	109
3.12	Vergleichende Strukturdiskussion.....	110
3.13	Polymerisationsexperimente .....	113
3.13.1	Experimente zur syndiotaktische Polymerisation von Styrol .....	113
3.13.2	Experimente zur Polymerisation von Ethylen.....	116
4.	Zusammenfassung und Ausblick .....	123
5.	Experimenteller Teil.....	130
5.1	Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	130
5.2	Analytik.....	130
5.3	Präparativer Teil.....	132
5.3.1	Ausgangsverbindungen .....	132
5.3.2	Einzelbeschreibung der Versuche .....	136
6.	Kristallographischer Anhang.....	162
7.	Legende der nummerierten Verbindungen.....	176
8.	Literaturverzeichnis.....	185

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Das prominenteste Beispiel einer organometallischen Verbindung ist das 1951 von *KEALY* und *PAUSON* beim Versuch einer Fulvalensynthese entdeckte Ferrocen.<sup>[1]</sup> Die zunächst postulierten Strukturvorschläge einer kovalenten  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden Cyclopentadienylliganden und dem Eisen, beziehungsweise einer rein anionischen Verbindung konnten nicht im Experiment bestätigt werden. Schon 1952 konnte durch *FISCHER*<sup>[2]</sup>, *WILKINSON*<sup>[3]</sup> und *WOODWARD*<sup>[4]</sup> die Struktur des Moleküls mit Hilfe diverser analytischer Methoden als eine sandwichartige aufgeklärt werden, bei der beide Cyclopentadienylliganden durch stark kovalente  $\eta^5$ -Bindungen an das zentrale Eisenatom koordiniert sind. Durch die Entdeckung dieses vorher unbekanntes Bindungsmodus setzte eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Metallocene ein.



**Abb. 1.1:** Die postulierten Ferrocenstrukturen mit anionischen Aufbau (links) und kovalenten  $\sigma$ -Bindungen (Mitte) gegenüber der realen Struktur mit  $\eta^5$ -koordinierten Cyclopentadienylliganden (rechts).

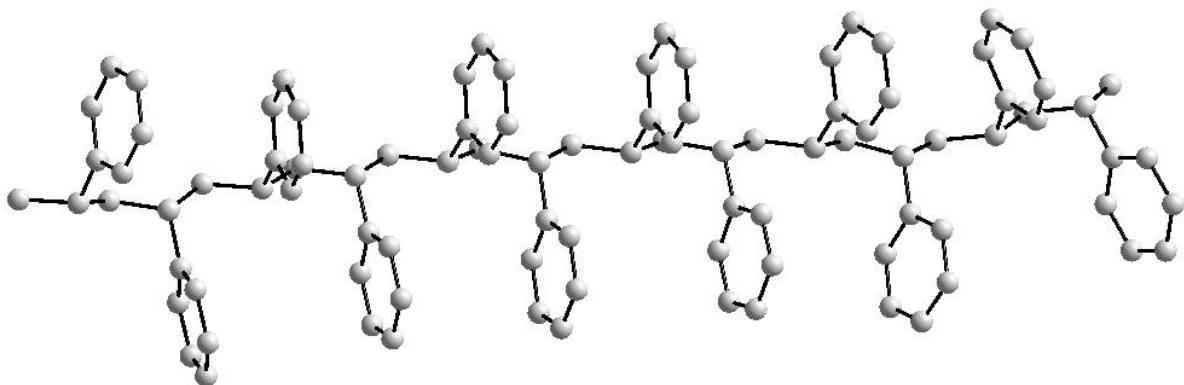
1955 entdeckte *ZIEGLER*, dass Titanverbindungen in Gegenwart von Aluminiumorganylen die Polymerisation von Ethylen bei niedrigen Drücken ermöglichen.<sup>[5]</sup> Obwohl Metallocene bereits Ende der fünfziger Jahre von *BRESLOW* und *NEWBURG* als Modellsysteme für die Katalyse beschrieben wurden,<sup>[6]</sup> finden sie ihre praktische Anwendung erst seit den frühen achtziger Jahren, als *SINN* und *KAMINSKY* entdeckten, dass Spuren von Wasser die Aktivität des Katalysatorsystems Titanocen / Aluminiumorganyl enorm zu steigern vermögen.<sup>[7]</sup> Das von ihnen daraufhin entwickelte Methylalumoxan (MAO), welches durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium synthetisiert wird, hat sich seitdem als effektiver Co-Katalysator für Metallocene bei der Polymerisation von Ethylen bewährt und machte diese



Katalysatorsysteme für potentielle industrielle Anwendungen interessant, da nun für die Ethylenpolymerisation (HDPE: High Density Polyethylene) keine Temperaturen von ca. 200 °C und Drücke von bis zu 2000 bar mehr nötig waren (LDPE: Low Density Polyethylene).

Bereits 1955 fand *Natta*, dass sich mit Hilfe des Katalysatorsystems  $\text{TiCl}_4 / \text{AlEt}_3$  nicht nur Ethylen, sondern auch andere  $\alpha$ -Olefine wie Propylen,  $\alpha$ -Butylen und Styrol polymerisieren lassen, und zwar in isotaktischer Weise, so dass die Reste an den asymmetrischen C-Atomen des entstandenen Polymers eine identische räumliche Ausrichtung aufweisen.<sup>[8]</sup> In den folgenden Jahren wurde ein erheblicher Aufwand in die Erforschung der stereospezifischen Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen investiert, bis schließlich mit der Entwicklung konformationsstabiler *ansa*-Metallocenkatalysatoren durch *BRINTZINGER* Verbindungen an der Hand waren,<sup>[9-11]</sup> die durch Fine Tuning der verwendeten chiralen Liganden verschiedenste Taktizitäten bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen (insbesondere Propylen) produzierten.<sup>[12]</sup>

Im Zuge dieser neuen wissenschaftlichen Entwicklungen gelang es der Firma *Idemitsu Kosan* 1985 erstmals syndiotaktisches Polystyrol (sPS) mit Hilfe titanorganischer Verbindungen zu synthetisieren.<sup>[13,14]</sup> Syndiotaktisches Styrol besitzt im Vergleich zu seinem ataktischen Pendant einen um ca. 50 °C höheren Schmelzpunkt (aPS  $T_M = \text{ca. } 220 \text{ }^\circ\text{C}$ , sPS  $T_M = \text{ca. } 270 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und weist gegenüber amorphem aPS neben seiner hohen Kristallisationsrate einen hohen Modulus und sehr gute chemische Resistenz auf.<sup>[15]</sup> Zusammen mit den für Polystyrol typischen exzellenten Isolatoreigenschaften bietet sich sPS somit als ein für die Technik interessantes Material an.<sup>[16]</sup>



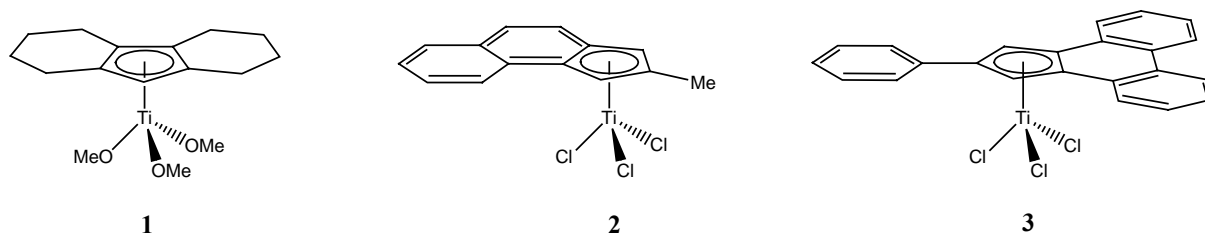
**Abb. 1.2:** Dreidimensionales Modell der Struktur von syndiotaktischem Polystyrol (sPS).

Bei der metallkatalysierten syndiotaktischen Polymerisation von Styrol kommen hauptsächlich Titankomplexe mit MAO als Co-Katalysator zum Einsatz. Während Titan-tetrahalogenide oder -tetraalkoxide ebenfalls syndiotaktische Polymere liefern, sind die mit Titanocenhalbsandwichkomplexen erzielten Aktivitäten um einiges höher. Analoge Zirconocenkomplexe liefern mit Ausnahme von  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{ZrCl}_3]$  ataktisches Polystyrol, die erzielte Aktivität von  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{ZrCl}_3]$  ist im Vergleich zu  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$  jedoch um zwei Größenordnungen geringer.<sup>[17]</sup>

**Tab. 1.1:** Verschiedene mit MAO als Co-Katalysator für die Polymerisation von Styrol verwendete Verbindungen.

Verbindung	Al [mol]	Umsatz [w <sup>0</sup> %]	Taktizität
TiCl <sub>4</sub>	0.04	4.1	syndiotaktisch
TiBr <sub>4</sub>	0.04	2.1	syndiotaktisch
Ti(OMe) <sub>4</sub>	0.04	3.8	syndiotaktisch
Ti(OEt) <sub>4</sub>	0.04	9.5	syndiotaktisch
CpTiCl <sub>3</sub>	0.03	99.2	syndiotaktisch
Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	0.03	1.0	syndiotaktisch
ZrCl <sub>4</sub>	0.04	0.4	ataktisch
CpZrCl <sub>3</sub>	0.04	1.3	syndiotaktisch
Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	0.04	1.3	ataktisch

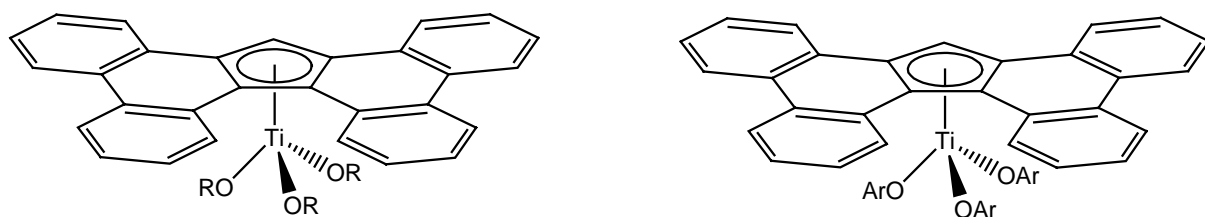
Werden anstelle von  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$  Halbsandwichkomplexe des Titans mit stärker raumfüllenden Liganden wie Pentamethylcyclopentadien, Inden oder Fluoren bzw. deren partiell hydrierten Derivate eingesetzt, so erhöhen sich sowohl der Grad der Taktizität als auch die erzielten Aktivitäten, so dass in den letzten Jahren bei den zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol eingesetzten Präkatalysatoren ein Trend zu sterisch immer anspruchsvolleren Ligandsystemen wie dem von *DOW Central Germany* verwendeten 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrofluoren, dem 2-Methylbenz[e]indenyl oder dem 2-Phenylcyclopenta[l]phenanthren zu verzeichnen ist.



**Abb. 1.3:** Für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol verwendete Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Ligandsystemen: 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrofluorenyltitantrimethoxid (1), 2-Methylbenz[e]indenyltitantrichlorid (2) und 2-Phenylcyclopenta[1]phenanthrenyltitantrichlorid (3).

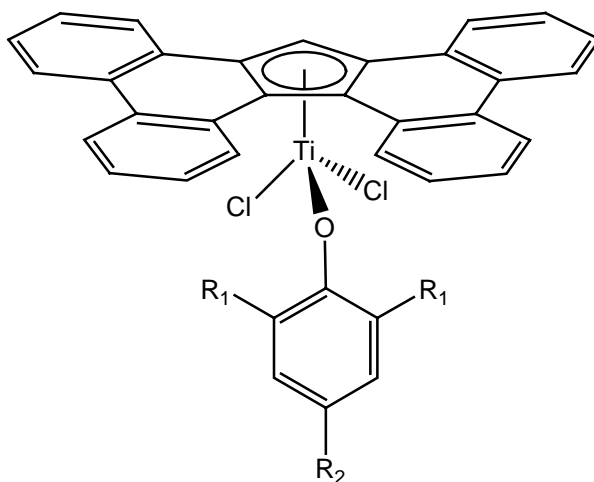
Weiterhin führen nicht nur Modifikationen des  $\pi$ -Ligandensystems zu einer Änderung der bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol erzielten Aktivitäten, sondern auch ein Austausch der Chloro- gegen Fluoro-, Alkoxy- oder Aryloxyliganden.

Basierend auf den obengenannten Entwicklungen war das Ziel im ersten Teil der vorliegenden Arbeit, in Kooperation mit der Firma *DOW Central Germany* Titanocenhalbsandwichkomplexe mit einem sterisch extrem anspruchsvollen und dabei möglichst planaren Ligandensystem zu entwickeln und hinsichtlich ihrer Aktivität bei der syndiotaktischen Polymerisation zu testen. Für dieses Ziel bot sich die Verwendung benzenellierter Fluorenderivate wie beispielsweise Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren als *spectator ligand* an; weiterhin sollten zum Erzielen möglichst hoher Aktivitäten Alkoxy- und Aryloxyliganden als *ancillary ligands* verwendet werden.



**Abb. 1.4:** Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren als möglichst planarer Ligand in Titancomplexen mit Alkoxy- und Aryloxyliganden (R = Alkyl, Ar = Aryl) für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol.

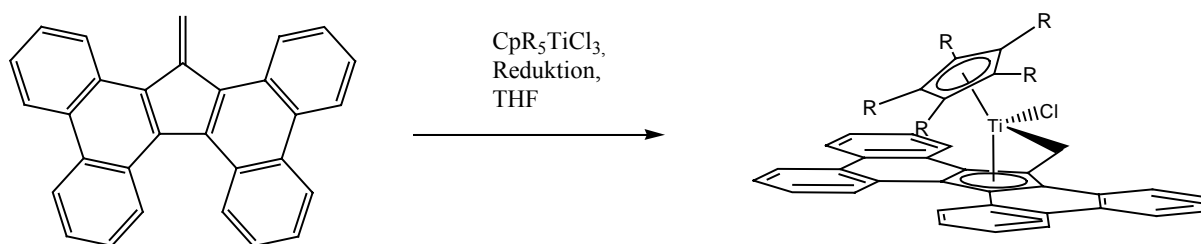
Im zweiten Teil der Arbeit wurde in Kooperation mit dem *Center for Catalytic Olefine Polymerization* an der *Rijksuniversiteit Groningen* eruiert, ob sich das polycyclische Ligandensystem in Titancomplexen in Verbindung mit einem substituierten Aryloxyliganden ebenfalls bei Polymerisation anderer Olefine wie beispielsweise Ethylen bewährt.



**Abb. 1.5:** Titankomplex mit sperrig substituiertem Aryloxyliganden für die Ethylenpolymerisation ( $R_1 = \text{Alkyl, Aryl}$ ;  $R_2 = \text{H, Alkyl}$ ).

Im dritten Teil der Arbeit wurden, angeregt durch dessen leichte Isolierbarkeit, Reaktionen eines Titan(III)komplexes mit dem polycyclischen Ligandensystem mit verschiedenen Substraten wie persistenten Radikalen, Radikalbildnern und Ketonen untersucht.

Aufgrund der reichhaltigen Erfahrung der Arbeitsgruppe *BECKHAUS* mit der Synthese von Fulvenkomplexen des Titans und Zirconiums sollte im vierten Teil der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob sich das bisher verwendete polycyclische Ligandensystem zu einem Fulven derivatisieren und reaktiv an ein Titanfragment koordinieren lässt.



**Abb. 1.6:** Fulvenderivat des Tetrabenzol[*a,c,g,i*]fluorens und dessen reductive Koordination an eine Titanfragment ( $R = \text{H, Methyl}$ ).

Abschließend sollten in der vorliegenden Arbeit die bei den Experimenten zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol und bei der Ethylenpolymerisation gewonnenen Daten diskutiert werden.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Polymere

Polymere (griech.: *poly* = viel, *meros* = Teil) sind durch die Verknüpfung gleicher oder gleichartiger Monomere entstehende kettenförmige oder verzweigte Makromoleküle mit Molekulargewichten von bis zu mehreren Millionen  $\text{g mol}^{-1}$ , wobei zwischen den in der Natur vorkommenden Biopolymeren und synthetischen Polymeren zu unterscheiden ist.

In der Natur nehmen Biopolymere unterschiedlichste essentielle Aufgaben wahr: Sie kodieren Informationen in Form der Nucleinsäuren, dienen als Gerüstbildner (Cellulose, Chitin und Kollagen) und Energiespeicher (Stärke und Glykogen). Proteine bilden in Enzymen hochkomplexe Ligandensysteme um katalytisch aktive Zentren und ermöglichen damit die extrem selektiven Reaktionen in den diversen Stoffwechselzyklen des irdischen Lebens.

Der Mensch nutzt seit Jahrtausenden die ihm verfügbaren Biopolymere als Baumaterialien und Bekleidung, zunächst in ihrer ursprünglichen Form. Später dann wurde mit der Entdeckung chemisch modifizierter Biopolymere, wie beispielsweise Celluloid durch *PARKES* 1856, der Übergang zu den synthetischen Polymeren eingeläutet.

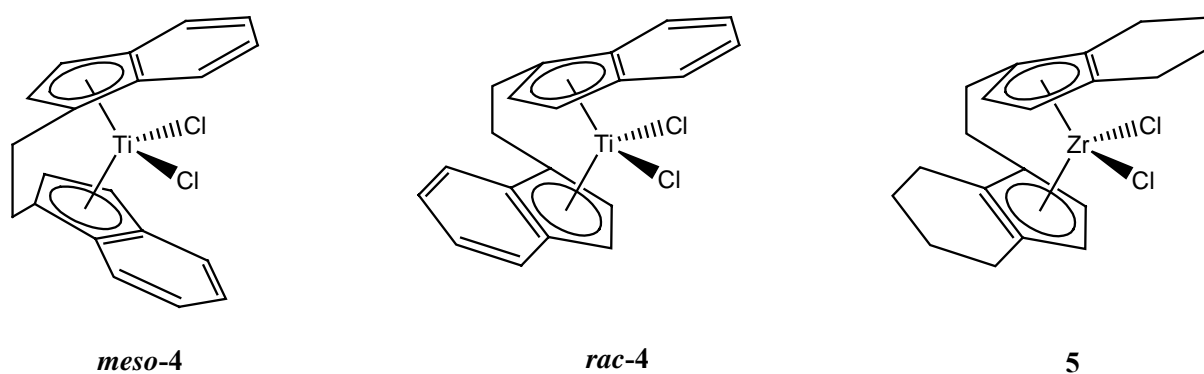
Auf dem Gebiet der synthetischen Polymere wurden schon relativ früh zahlreiche Entdeckungen gemacht: Die radikalische Polymerisation von Styrol geht beispielsweise auf Arbeiten von *SIMON* 1838 zurück und *REGNAULT* entdeckte 1839, dass Vinylchlorid unter Einfluss des Sonnenlichts zu Polyvinylchlorid (PVC) polymerisiert. Später, im Jahr 1870, entdeckten *GORYAINOV* und *BUTLEROV* die Möglichkeit der kationischen Polymerisation von Isobutylene. Bis zur industriellen Anwendung von synthetischen Polymeren sollte es allerdings, wie Tab.2.1 zeigt, noch bis in die 20er und 30er Jahre des 20. Jahrhunderts dauern.<sup>[18]</sup>

**Tab. 2.1:** Entdeckungsjahr ausgewählter synthetischer Polymere und Beginn ihrer industrieller Produktion.

Polymer	Idealisierte Strukturformel	Jahr der Entdeckung	Produktion seit
Polystyrol	$-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n-$	1838	1931
Polyvinylchlorid	$-\text{[CH}_2\text{-CHPh]}_n-$	1839	1931
Poly(ethylenoxid)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n-$	1859	1931
Poly(methylmethacrylat)	$-\text{[CH}_2\text{-CMe(COOMe)}]_n-$	1880	1932

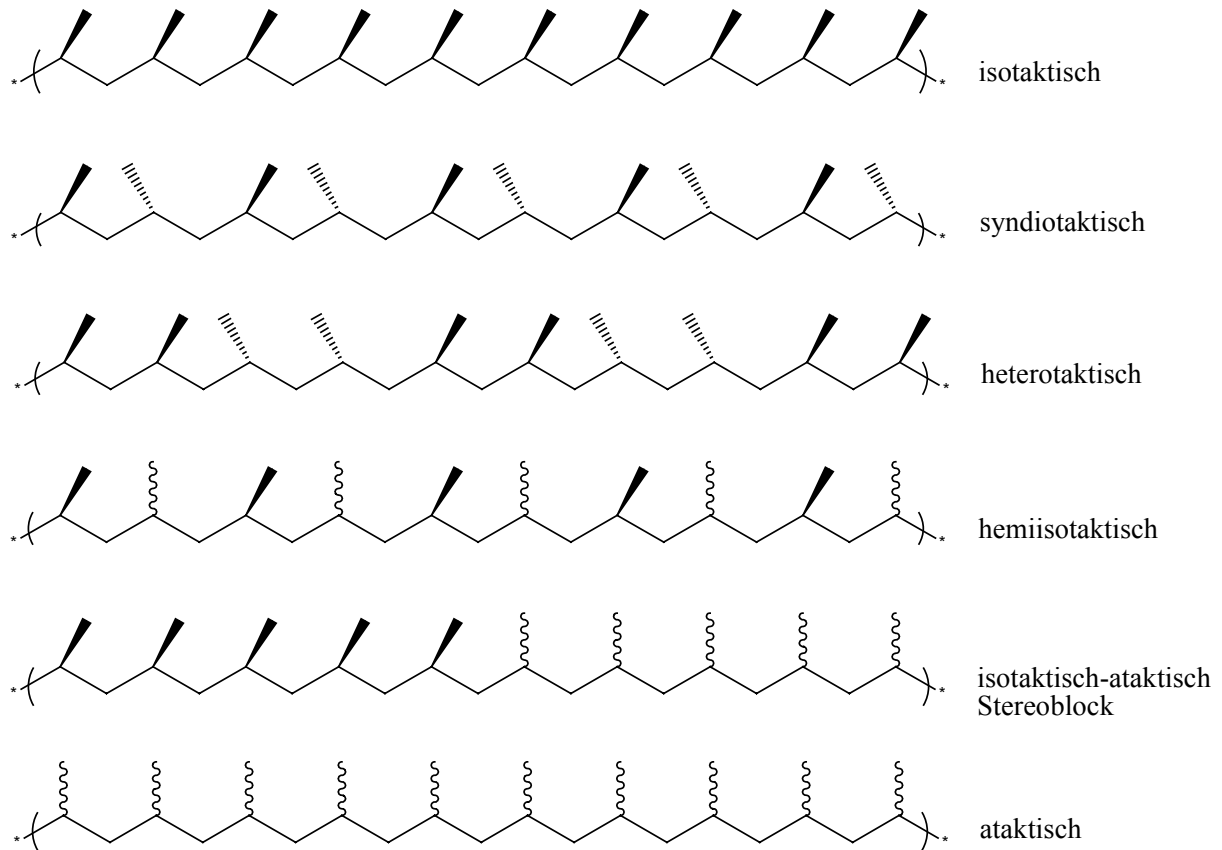
Wurden synthetische Polymere zunächst nur durch Polykondensation, ionische oder radikalische Polymerisation synthetisiert, so ergab sich im Jahr 1954 mit der Entdeckung der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation von Ethylen durch *ZIEGLER* eine weitere Möglichkeit einfache Monomere unter quasi ambienten Bedingungen zu Polymeren zu verarbeiten.<sup>[19]</sup> *NATTA* konnte noch im gleichen Jahr durch die Verwendung des Katalysatorsystems  $\text{TiCl}_4 / \text{AlR}_3$  bei der Polymerisation von Propylen ein Gemisch aus ataktischem und isotaktischem Polymer erhalten, womit der Grundstein für die nun folgende Entwicklung von Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation verschiedenster Olefine gelegt war.<sup>[20]</sup>

Aufbauend auf dem von *BRINTZINGER* Anfang der 80er Jahre entwickelten Konzept von Komplexen mit ethylenverbrückten Liganden konnten nun verschiedene Arbeitsgruppen bei der Polymerisation von Propylen mit Hilfe chiraler *ansa*-Metallocene gezielt die Taktizität des synthetisierten Polymers steuern. Nach ersten Versuchen von *EWEN*<sup>[21]</sup> im Jahre 1984 mit einem Gemisch aus der *rac*- und *meso*-Form des Komplexes  $[\text{Et}(\eta^5\text{-Ind})_2\text{TiCl}_2]$  (**4**) konnten *KAMINSKY* und *BRINTZINGER* durch die Verwendung des chiralen Katalysators  $[\text{rac}-(\eta^5, \eta^5\text{-EBTHI})\text{ZrCl}_2]$  (**5**) (EBTHI = Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)) mit MAO als Co-Katalysator hoch isotaktisches Polypropylen herstellen.<sup>[22]</sup>



**Abb. 2.1:** *meso*-4 und *rac*-4 von *EWEN* und **5** von *KAMINSKY* und *BRINTZINGER*.

Mit Hilfe der in den letzten 15 Jahren entwickelten Metallocen- und Nichtmetallocenkatalysatoren lassen sich heutzutage die Eigenschaften der produzierten Polymere sehr genau maßschneidern, wobei nicht nur die unterschiedlichen Taktizitäten (ataktisch, isotaktisch, syndiotaktisch etc.) und Taktizitätsgrade von Bedeutung sind.<sup>[23,24]</sup>



**Abb. 2.2:** Mit Metallkatalysatoren mögliche Polymertaktizitäten.

Ebenso sind das erzielte Molekulargewicht des Polymers sowie der Polydispersitätskoeffizient  $M_w / M_n$  wichtige Parameter.<sup>[25]</sup> Darüber hinaus sind durch die metallkatalysierte Polymerisation neben Homopolymeren wie PE oder PP ebenfalls Copolymere aus zwei verschiedenen  $\alpha$ -Olefinen wie Ethylen / Styrol, Ethylen / *n*-Hexen oder Ethylen / Norbornen technisch zugänglich.<sup>[26-29]</sup> Weiterhin besteht die Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften von Polymeren mit Hilfe eingebetteter Glas- und Carbonfasern zu verbessern.

So ist es nicht verwunderlich, dass mit fortschreitender Evolution synthetischer Polymere bei gleichzeitig fallenden Preisen der Absatz von Kunststoffen nicht nur auf dem Markt für Consumer-Artikel (Verpackungen etc.), sondern auch im technischen Bereich immer weiter steigt. Immer mehr traditionell aus Metall gefertigte Teile werden zunehmend von Komponenten aus hochfesten Kunststoffen ersetzt. Diese lassen sich nicht nur kostengünstig produzieren, sondern mittels *injection molding* auch leicht verarbeiten. Des Weiteren sind Hochleistungspolymere erheblich leichter und korrosionsbeständiger als Metalle und weisen zusätzlich noch sehr gute Eigenschaften als Isolatoren auf.<sup>[30]</sup>

Ein weiterer Vorteil metallbasierter homogener Polymerisationsverfahren ist deren Flexibilität hinsichtlich der Reaktorauslegung, so dass wenn nötig, verschiedene Kunststoffe nacheinander in der gleichen Produktionsstrasse synthetisiert werden können. Diese Art von *drop in* Technologie erhöht die Attraktivität dieses Verfahrens erheblich.

Als Nachteil der metallkatalysierten Olefinpolymerisation ist der benötigte große Überschuss an MAO und die damit verbundenen Kosten zu betrachten.

## 2.2 Die syndiotaktische Polymerisation von Styrol

Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, wurde Polystyrol erstmals 1839 von *SIMON* synthetisiert, allerdings wurde die industrielle Produktion dieses Kunststoffes erst 1931 in Deutschland von der *IG Farben* und in den USA von *DOW Chemicals* aufgenommen. War dieses noch ein ataktisches amorphes Polymer und somit nicht kristallisationsfähig (was für die Verwendung als Isolier- und Polstermaterial allerdings irrelevant ist), konnte *NATTA* erstmals 1955 ein isotaktisches Polystyrol (iPS) herstellen, welches in seinen Eigenschaften deutlich von denen seines ataktisches Isomer differiert.<sup>[8]</sup> Es besitzt einen mit ca. 240 °C deutlich höheren Schmelzpunkt und ist kristallisationsfähig, findet allerdings in der Technik kaum Verwendung, da die Kristallisationsdauer zu groß ist, als dass man es in Extrudern und in Spritzgussverfahren verarbeiten könnte.

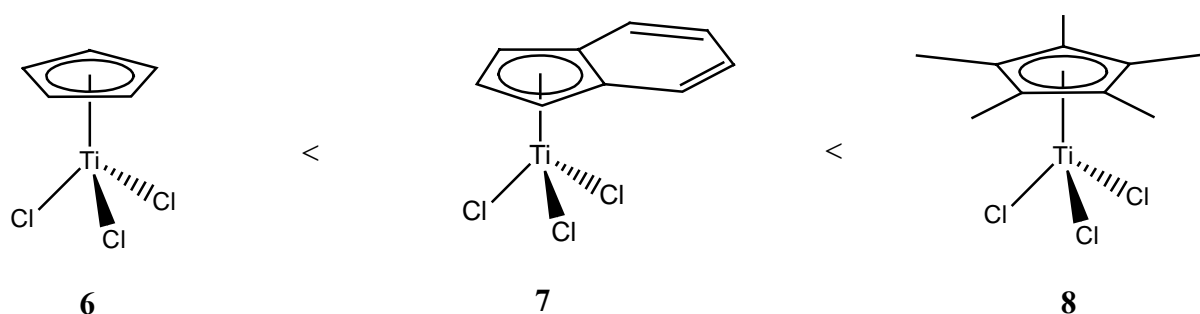
Syndiotaktisches Polystyrol (sPS) hingegen weist mit ca. 270 °C einen noch höheren Schmelzpunkt auf, besitzt allerdings eine erheblich höhere Kristallisationsgeschwindigkeit, wodurch es leicht zu Verarbeiten ist, im Besonderen, wenn durch eine bimodale Verteilung der Molekulargewichte die Viskosität der Polymerschmelze deutlich herabgesetzt wird, was in der Regel durch sogenannte *blends* von Polymeren unterschiedlichen molekularen Gewichts erreicht wird. Darüber hinaus lassen sich die mechanischen Eigenschaften von sPS durch *blending* mit Co-Polymeren aus Styrol und Butadien oder durch den Einsatz von Glasfasern dramatisch verbessern.<sup>[15]</sup>

Obwohl auch diverse Titanalkoxide zur Produktion von sPS verwendet werden können, ist der idealtypische zur syndiotaktischen Polymerisation verwendete Katalysator ein Halbsandwichtitanocen; diese Verbindungsklasse weist nach Aktivierung mit einem geeigneten Co-Katalysator die höchsten Produktivitäten und den höchsten Grad an Syndiotaktizität auf, wobei das Substitutionsmuster des  $\eta^5$ -koordinierten Cyclopentadienylliganden großen Einfluss auf das System ausübt.



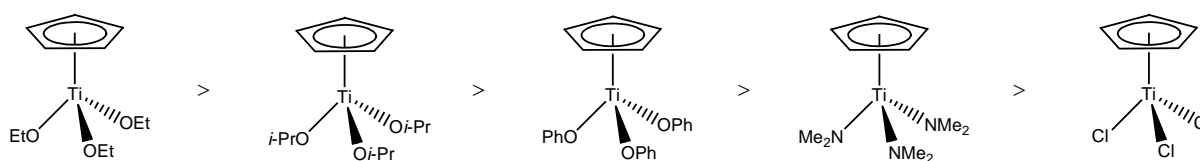
Der Komplex  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$  (**6**) beispielsweise ist deutlich weniger aktiv als das benzanellierte Derivat  $[(\eta^5\text{-Ind})\text{TiCl}_3]$  (**7**) oder das permethylierte Analogon  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_3]$  (**8**), wobei letzteres ein Polymer mit dem höchsten Grad an Syndiotaktizität und dem höchsten Molekulargewicht liefert. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf eine bessere sterische und elektronische Stabilisierung der bei der Polymerisation aktiven Spezies durch raumfüllende Liganden mit elektronenspendenden Eigenschaften.

Dieser Trend gilt auch bei der Verwendung anderer Hilfsliganden als Chlorid, z.B. beim Vergleich der Aktivitäten von Halbsandwichtitanocenkomplexen mit Methoxy- und Isopropoxyliganden.



**Abb. 2.3:** Vergleich der Aktivitäten von **6**, **7** und **8** hinsichtlich der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol.

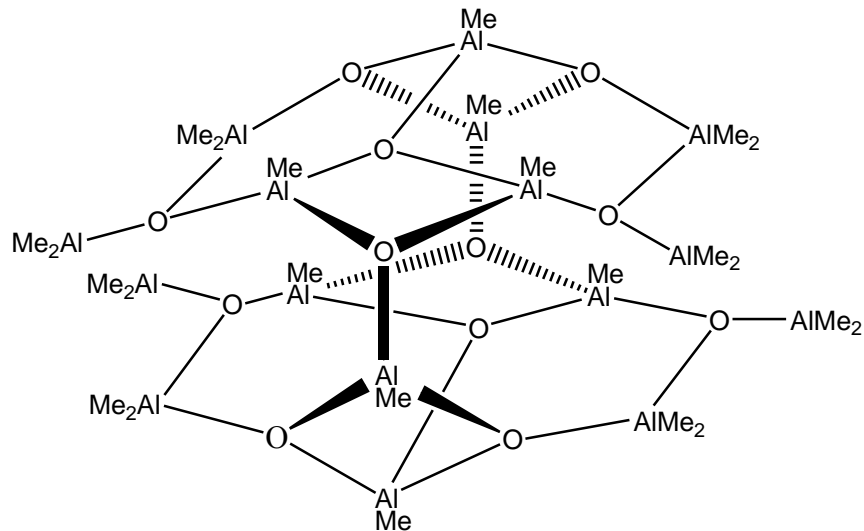
Während der Grad der Taktizität des erhaltenen Polymers hauptsächlich über den Cyclopentadienylliganden gesteuert wird, beeinflussen die eben genannten Hilfsliganden oder *ancillary ligands* die Aktivität des entsprechenden Komplexes bei der Polymerisation. So sind Komplexe mit Fluoro-, Alkoxy-, Aryloxy- und auch Amidoliganden bei gleichem  $\pi$ -Donorliganden deutlich aktiver als ihre Chloroanaloga, da sich diese Liganden besser abstrahieren und gegen Methylgruppen substituieren lassen, wodurch eine prozentual höhere Anzahl aktiver Spezies entstehen kann. Für Komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiX}_3]$  ( $X = \text{OR}, \text{OPh}, \text{NMe}_2, \text{Cl}$ ) kann folgende Reihung der Aktivitäten aufgestellt werden:



**Abb. 2.4:** Vergleich von Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiX}_3]$  mit verschiedenen Hilfsliganden hinsichtlich ihrer Aktivitäten bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol.

Bei der Aktivierung von Titanocenhalbsandwichkomplexen für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol kommt als Co-Katalysator zumeist MAO zur Anwendung.<sup>[7]</sup>

Die genaue Struktur dieses von *SINN* und *KAMINSKY* entwickelten Hydrolysats des Trimethylaluminiums (TMA) ist nicht bekannt, allerdings lässt sich anhand verschiedener DFT-Rechnungen und damit konsistenter NMR-Untersuchungen (<sup>27</sup>Al, <sup>17</sup>O, <sup>13</sup>C und <sup>1</sup>H) eine Käfigstruktur postulieren.<sup>[30-32]</sup>



**Abb. 2.5:** Eine der postulierten Käfigstrukturen für MAO.

Aufgabe des MAO ist es, den Titankomplex zu alkylieren und nach Abstraktion eines Liganden als Gegenion zur katalytisch aktiven kationischen Spezies zu dienen; zusätzlich fungiert MAO als *scavenger* für eventuelle Verunreinigungen. MAO enthält je nach Grad der Hydrolyse einen signifikanten Anteil an freiem TMA, welches stark reduzierend auf den eingesetzten Ti(IV)-Komplex wirkt.

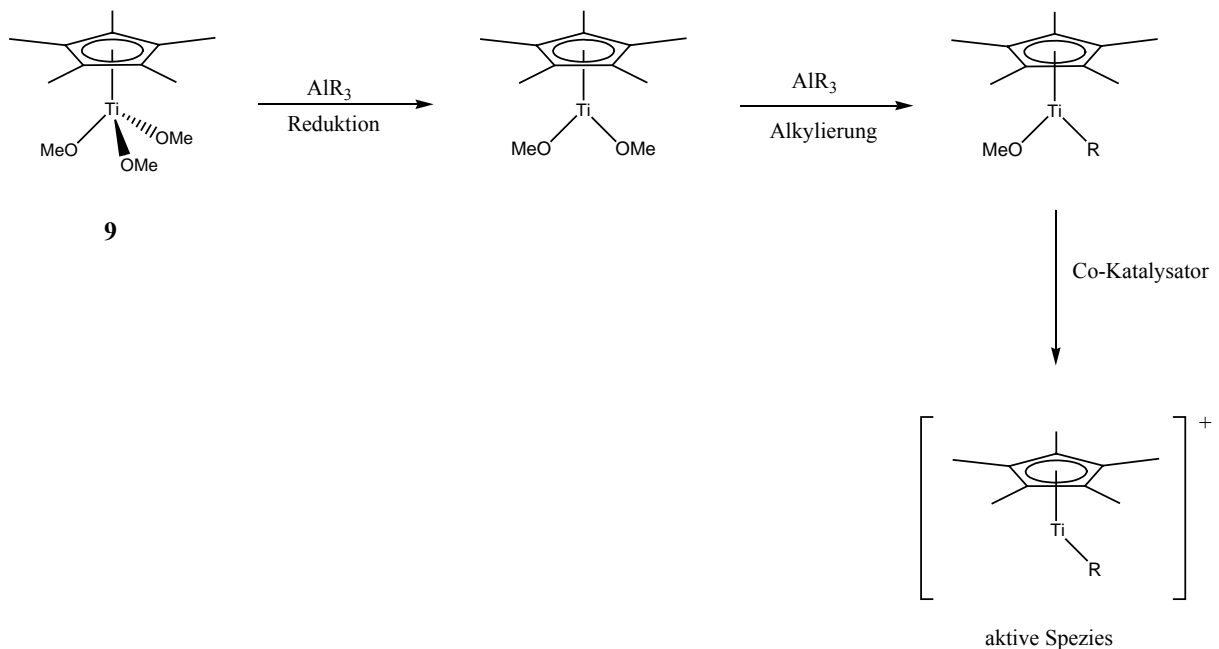
*ZAMBELLI* identifizierte mittels ESR-Messungen das bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol katalytisch aktive Teilchen als Ti(III)-Spezies<sup>[33]</sup> und konnte durch weiterreichende präparative Arbeiten zu diesem Thema diese These unterstützen.<sup>[34]</sup>

Ein zu hoher Anteil an freiem TMA im MAO oder dessen zusätzliche Addition führt allerdings zu geringeren Katalysatoraktivitäten, wobei davon auszugehen ist, dass durch das starke Reduktionsmittel TMA katalytisch inaktive Ti(II)- und Ti(I)-Spezies gebildet werden. Anstelle von TMA wird deshalb häufig das weniger stark reduzierende Agens Triisobutylaluminium (TIBA) verwendet,<sup>[35]</sup> welches entweder dem Katalysatorpremix

hinzugesetzt oder in Form von m-MAO (*modified* MAO, wird durch Austausch von TMA durch TIBA synthetisiert) verwendet wird.

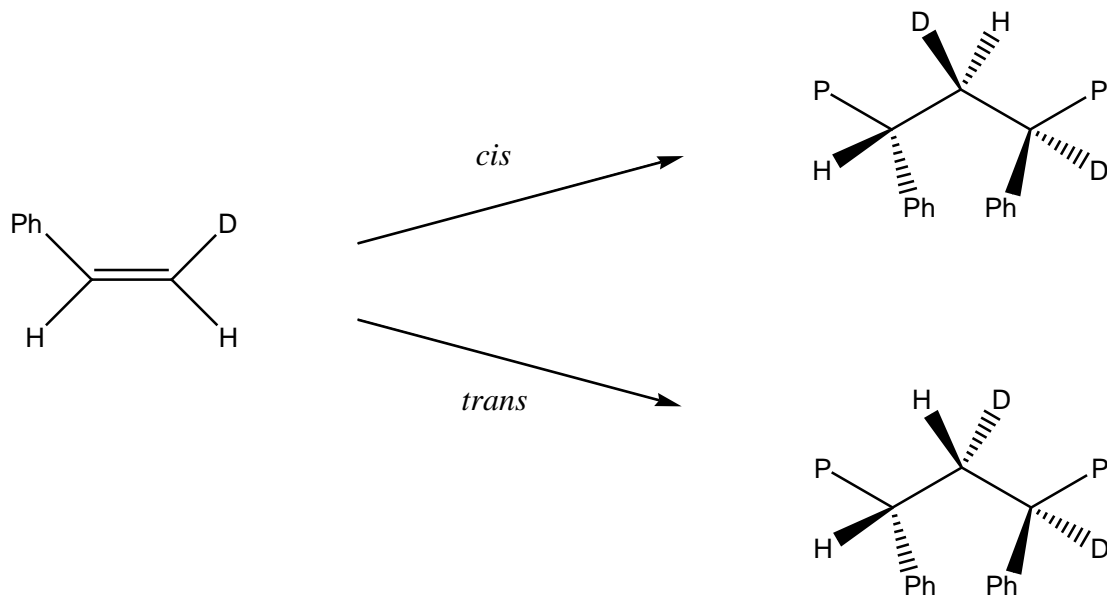
Anstelle von MAO können auch Borverbindungen wie Tris(pentafluor)boran  $B(C_6F_5)_3$  oder *N,N'*-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat  $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$  in Kombination mit Aluminiumtrialkylen verwendet werden.<sup>[36]</sup>

NEWMAN und MALANGA postulierten bei der Aktivierung des Komplexes  $[(\eta^5-Cp^*)Ti(OMe)_3]$  (**9**) folgende Schritte: Zunächst wird **9** mit Hilfe eines Aluminiumalkyls ( $AlR_3$ ) wie z.B. TMA oder TIBA zu einer Ti(III)-Spezies reduziert, welche anschließend alkyliert wird. Nach Abstraktion eines Liganden durch den Co-Katalysator liegt die aktive kationische Spezies vor.<sup>[37]</sup>



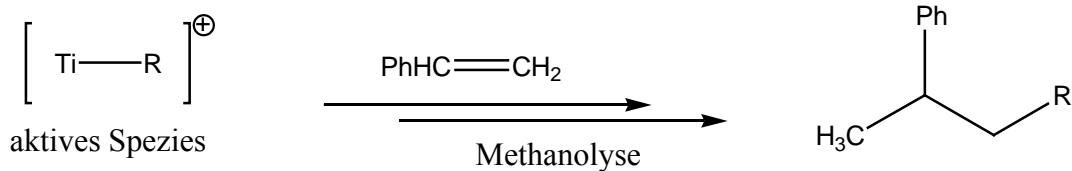
**Abb. 2.6:** Bildung der aktiven Spezies für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol ( $R = \text{Alkyl}$ ).

Im nächsten Schritt koordiniert umgebendes Styrol an die aktive Spezies und insertiert unter *cis*-Öffnung der Doppelbindung in die Ti–R-Bindung. Die *cis*-Addition konnte durch Isotopenexperimente im  $^1H$ -NMR nachgewiesen werden: Die dort auftretende große Kopplungskonstante von  $^3J_{HH} = 9 \text{ Hz}$  wird durch eine *trans*-Stellung der Protonen im Polymer verursacht.<sup>[38]</sup>



**Abb. 2.7:** *Cis*- und *trans*-Öffnung der C=C-Doppelbindung im Styrol.

Beim Quenchen von Polymerisationsexperimenten werden vornehmlich Methylengruppen erhalten, so dass das Kettenwachstum oder die *chain propagation* über 2,1-Insertion des Monomers erfolgen muss.

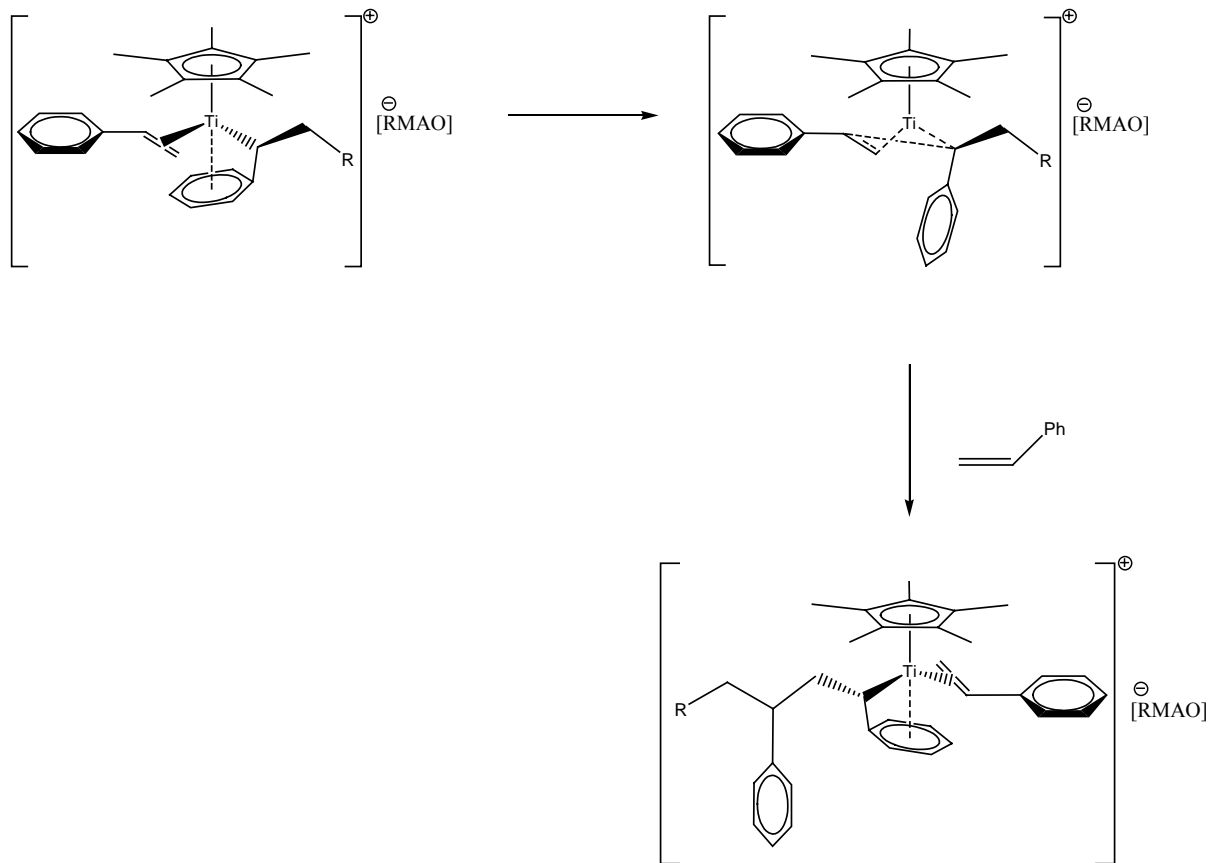


**Abb. 2.8:** Nach Quenchen der Polymerisationsreaktion werden als Produkt der 2,1-Insertion vornehmlich Methylengruppen erhalten.

Andere im <sup>13</sup>C-NMR detektierte Endgruppen sowie gaschromatographisch detektierte Substanzen wie *n*-Propylbenzol lassen auf  $\beta$ -Hydrideleminierung als Kettenabbruchreaktion und Re-Insertion von Mono- und Oligomeren in die Ti–H-Bindung deuten.<sup>[17]</sup>

Die Taktizität des wachsenden Polymers wird über den Mechanismus der *chain-end control* geregelt, bei dem die Stellung des zuletzt in die Polymerkette insertierten Monomers in der Koordinationssphäre der aktiven Spezies die enantioselektive Koordination des nächsten Monomers dirigiert.

Die Struktur der bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol aktiven Spezies wird wie in Abb. 2.8 dargestellt postuliert. Während die wachsende Polymerkette sowohl durch eine  $\sigma$ -Bindung als auch durch eine  $\eta^6$ -Bindung des letzten Phenylrings des Polymers an die kationische Ti(III)-Spezies koordiniert ist, bindet das neue Monomer im  $\eta^2$ -Modus.<sup>[39]</sup>

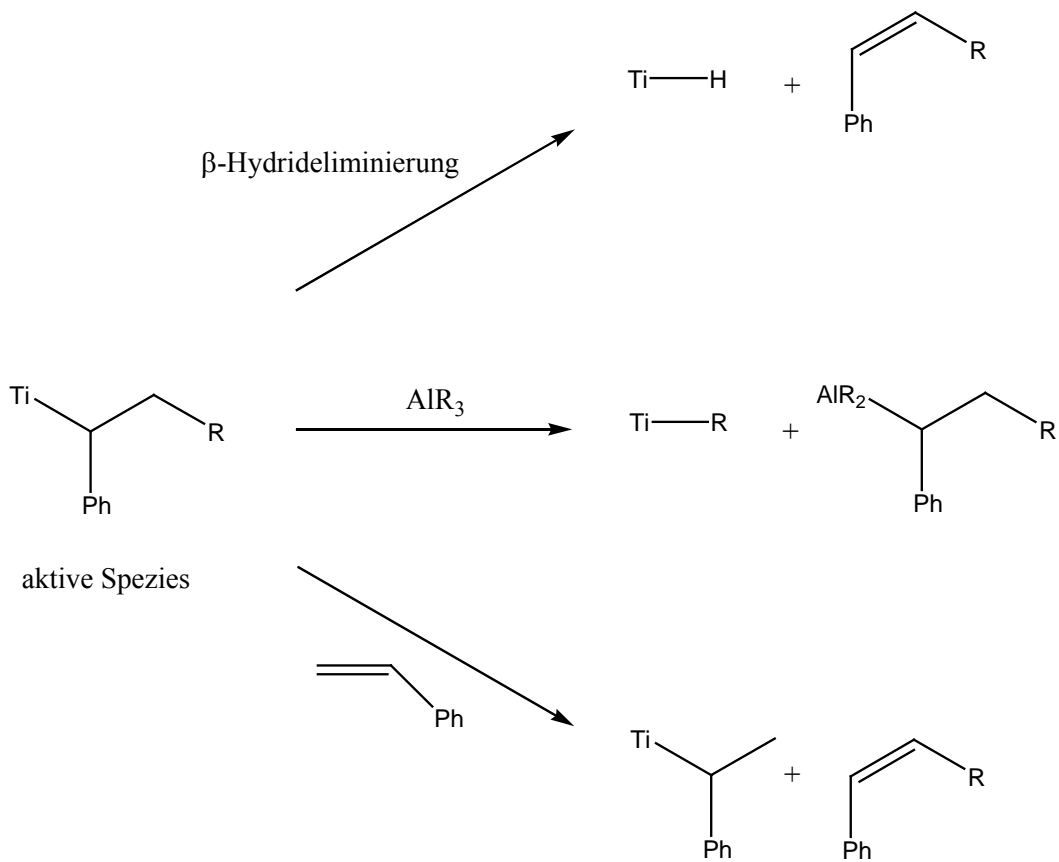


**Abb. 2.9:** Postulierte Strukturen der aktiven Spezies während des Polymerkettenwachstums.

Das  $\beta$ -Kohlenstoffatom der wachsenden Polymerkette zeigt als Konsequenz aus der *cis* verlaufenden *migratory insertion* in Richtung des koordinierten Styrolmoleküls, wobei durch die  $\eta^6$ -Koordination des am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom situierten Phenylrings an das Titanatom eine mögliche Rotation des Polymers um die Ti-C-Achse verhindert wird. Die dargestellte Ausrichtung des koordinierten Styrolmonomers minimiert die sterischen Wechselwirkungen mit dem Liganden und sorgt so bei der nächsten *migratory insertion* für einen spiegelbildlichen Aufbau der Diaden in der syndiotaktischen Polymerstruktur.<sup>[40]</sup>

Die Insertion eines neuen Monomers konkurriert kinetisch mit der  $\beta$ -Hydrideliminierung, die bei zunehmender Temperatur bevorzugt wird und neben dem *chain transfer* der Polymerkette

auf ein Aluminiumalkyl oder ein Monomer die wichtigste Kettenabbruchreaktion darstellt, wobei die  $\beta$ -Hydrideliminierung deutlich schneller verläuft als der *chain transfer*.<sup>[41]</sup>



**Abb. 2.10:** Die drei wichtigsten Kettenabbruchreaktionen bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol:  $\beta$ -Hydrideliminierung, *chain transfer* auf ein Aluminiumalkyl (TMA, TIBA, MAO etc.) und *chain transfer* mit einem Monomer.

Aus dem oben dargestellten Mechanismus der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol lässt sich folgern, dass für einen möglichst hohen Grad von Syndiotaktizität sterisch anspruchsvolle Liganden des Cyclopentadienyltyps von Vorteil sind, wodurch die Entwicklung der eingesetzten Katalysatoren hin zu Titankomplexen wie 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrofluorenyltitantrimethoxid (1), 2-Methylbenz[e]indenyltitanchlorid (2) oder 2-Phenylcyclopenta[l]phenanthrenyltitantrichlorid (3) mit polycyclischen Cyclopentadienylderivaten als Liganden führte.<sup>[42-44]</sup>

## 2.3 Die Polymerisation aliphatischer Olefine

Der Großteil der industriell hergestellten Polyolefine wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) wird in heterogenen Reaktionen mit Hilfe verschiedener Modifikationen des *Ziegler-Natta*- oder des chrombasierten *Phillips*-Katalysatorsystems produziert.<sup>[45]</sup>

Ein Nachteil dieser Systeme ist die chemisch inhomogene Natur der Metallzentren, so dass bei dieser Art von Katalysatoren in der Regel nur ein Prozent der möglichen Zentren aktiv sind. Zusätzlich führt diese Inhomogenität dazu, dass kein einheitliches Produkt synthetisiert werden kann, weshalb die erhaltenen Polyolefine keine besonders positiven chemischen und physikalischen Eigenschaften, jedoch den Vorteil einer extrem kostengünstigen Produktion aufweisen.<sup>[46]</sup>

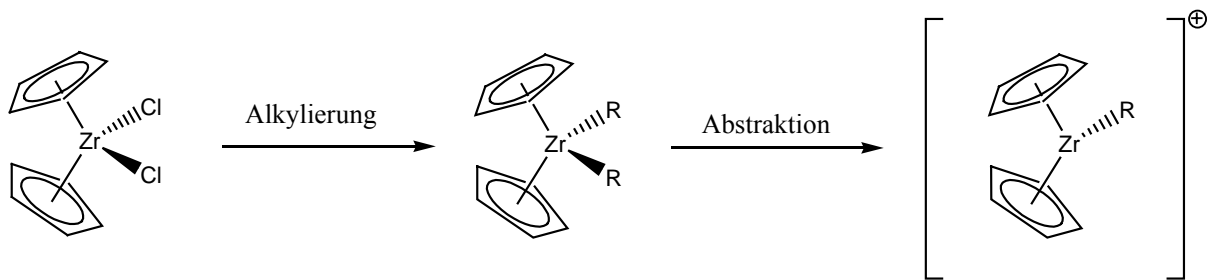
Heterogene Katalysatorsysteme sind nur schwer zu analysieren und zu modifizieren, weshalb im Vergleich zur homogen katalysierten Olefinpolymerisation die ablaufenden Mechanismen weniger gut bekannt sind. Nach *ARLMAN* und *COSSEE* ist bei heterogenen *Ziegler-Natta*-Systemen das oktaedrisch koordinierte Titanatom auf der Oberfläche eines Trägers lediglich dazu befähigt, das ankommende Olefin von nur einer Seite in die wachsende Polymerkette zu insertieren, weshalb nach erfolgter Insertion jedes Mal ein *back skip* des Polymers auf dessen ursprünglichen Platz stattfinden muss.<sup>[47]</sup> Erst in den letzten Jahren war es durch leistungsfähige Oberflächenanalytik möglich, tiefere Einblicke in die heterogen katalysierte Olefinpolymerisation zu gewinnen.<sup>[48,49]</sup>

Im Gegensatz dazu bieten die, bisher allerdings teureren, homogenen Katalysatoren den Vorteil völliger Gleichförmigkeit auf molekularer Ebene, was eine hohe Zahl aktiver Zentren und ein einheitliches Produkt ermöglicht. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers lassen sich über das Fine Tuning des Ligandensystems der verwendeten Komplexe sehr genau einstellen.

Bei der metallkatalysierten stereospezifischen Polymerisation aliphatischer Olefine wie beispielsweise Ethylen, Propylen oder *n*-Hexen werden hauptsächlich Metalle der Gruppe IV verwendet, vereinzelt auch die der Gruppe III.

Die aktivsten Katalysatoren bei der Homopolymerisation bilden dabei die *ansa*-Zircononocenkomplexe, gefolgt von ihren Hafniumanaloga und Titanverbindungen, was in der Unempfindlichkeit von Zr und Hf gegenüber einer Reduktion zu einer  $d^1$ -Spezies begründet liegt. In diesem Punkt unterscheidet sich die homogen katalysierte Polymerisation von aliphatischen  $\alpha$ -Olefinen von der des Styrols: Während bei der letzteren die aktive Spezies ein Ti(III)-Zentrum ist, sind bei ersterer nur  $d^0$ -konfigurierte 14-Elektronenkomplexe

aktiv. Ansonsten verläuft die Aktivierung der Komplexe bei der Polymerisation aliphatischer  $\alpha$ -Olefine insofern identisch, als dass die Verbindung zunächst alkyliert wird. Danach abstrahiert ein Co-Katalysator (MAO oder eine Borverbindung) wieder eine der Alkylgruppen, so dass sich ein kationischer Komplex mit einer freien Koordinationstelle bildet.

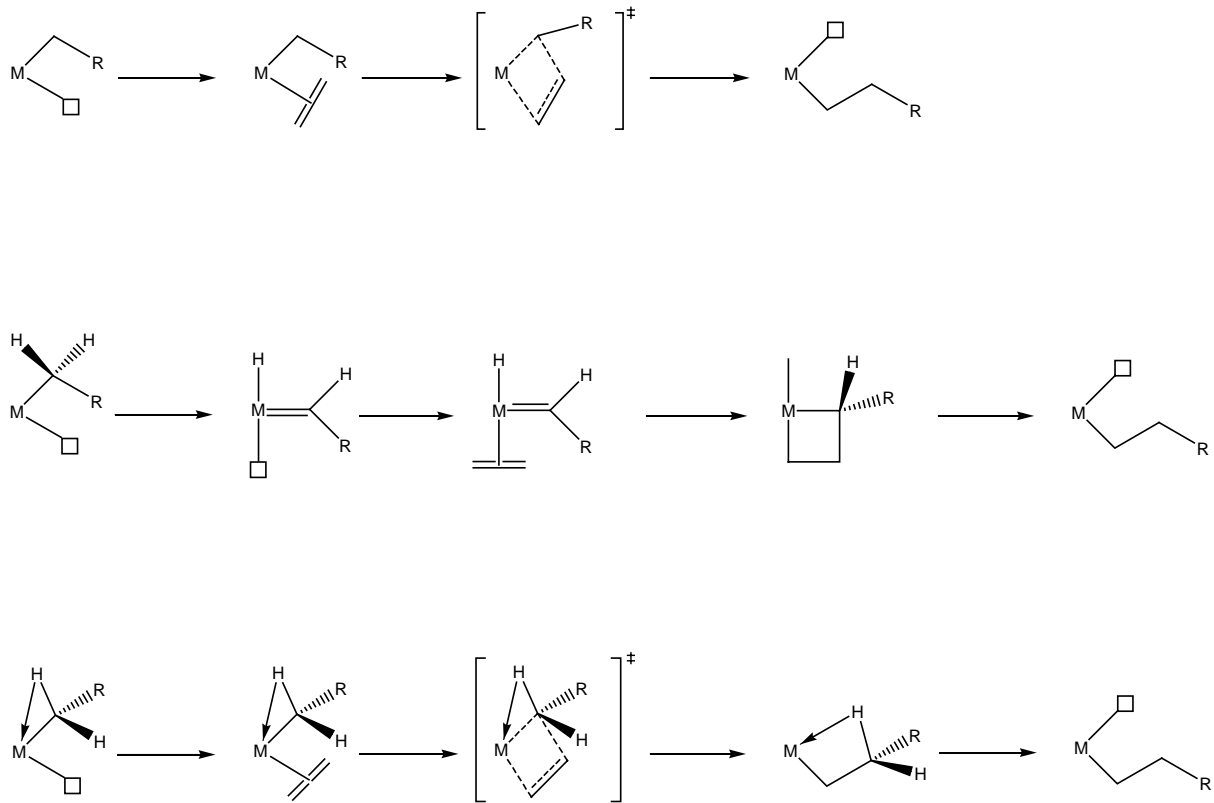


**Abb. 2.11:** Bildung der aktiven Spezies bei der homogenkatalysierten Polymerisation von aliphatischen  $\alpha$ -Olefinen.

Zahlreiche Untersuchungen weisen an dieser Stelle auf ein Kontaktionenpaar zwischen dem kationischen Komplex und einem Anion des Co-Katalysators hin; dieses befindet sich in einem Gleichgewicht mit den separierten Ionen, welches wie zu erwarten die eigentliche aktive Spezies darstellt, da nur so das Monomer an die freie Koordinationsstelle binden kann; die Natur des Kontaktionenpaares hängt dabei stark von dem verwendeten Co-Katalysator ab.<sup>[50]</sup>

Die Insertion des parallel zur Ti-Alkyl-Bindung koordinierten  $\alpha$ -Olefins in die Ti-Alkyl-Bindung erfolgt unter *cis*-Öffnung der Doppelbindung, wobei die wachsende Polymerkette an den Ort der ehemals freien Koordinationsstelle wechselt. Dieser Mechanismus der *migratory insertion* wurde erstmals von *COSSEE* vorgeschlagen und mit der Zeit um  $\alpha$ -agostische Wechselwirkungen der Polymerkette mit dem Metallzentrum ergänzt (*GREEN*, *ROONEY* und *BROOKHART*)<sup>[51]</sup>. Der einen Hydrid-Shift postulierende Green-Rooney-Mechanismus wurde mittlerweile wieder verworfen (siehe Abb. 2.13).<sup>[52]</sup>

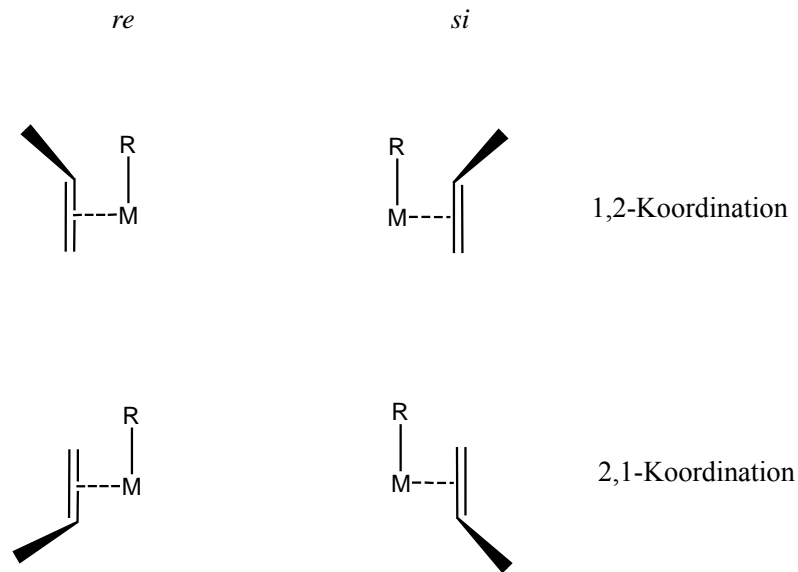




**Abb. 2.12:** Die Mechanismen der Monomerinsertion in die wachsende Polymerkette: Die direkte Insertion nach *COSSEE* (oben), der mittlerweile verworfene Mechanismus nach *GREEN* und *ROONEY* (Mitte) und der moderne,  $\alpha$ -agostische Wechselwirkungen postulierende Mechanismus nach *GREEN*, *ROONEY* und *BROOKHART* (unten).

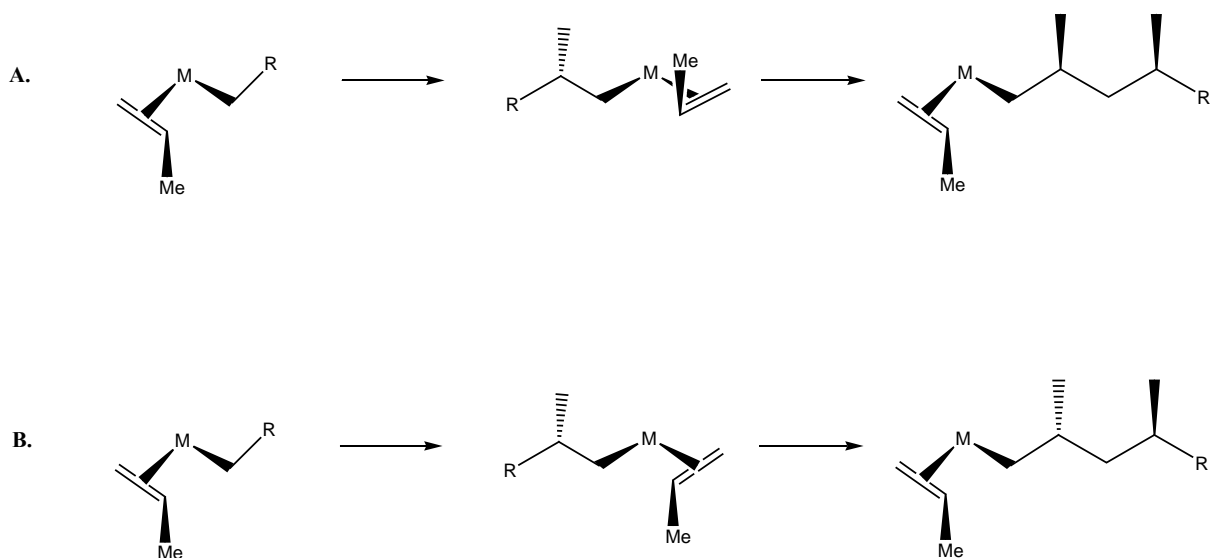
Der Mechanismus der Monomerinsertion in die wachsende Polymerkette gilt hierbei für alle  $\alpha$ -Olefine.

Unterschiede zwischen der Polymerisation von Ethylen und dessen höheren Homologen ergeben sich bei der Koordination an die aktive Spezies, da hier für die prochiralen höheren  $\alpha$ -Olefine wie z.B. Propylen und *n*-Hexen vier Möglichkeiten der räumlichen Ausrichtung des Restes im Raum bestehen, welche sich nachfolgend auch auf die Stellung der Reste in der Polymerkette auswirken: Zum einen besteht die Möglichkeit der *re*- und der *si*-Koordination, des Weiteren kann die Koordination im 1,2- oder 2,1-Modus erfolgen.



**Abb. 2.13:** Koordinationsmöglichkeiten von prochiralen  $\alpha$ -Olefinen.

Bei  $\alpha$ -Olefinen wird in der Regel die 1,2-Insertion des Monomers bevorzugt; mit welcher enantiotopen Fläche (*re* oder *si*) das Monomer an das Metallzentrum koordiniert, hängt von dem durch das Ligandensystem ausgeübten sterischen Zwang ab, wodurch sich mit Hilfe der am Metall koordinierten Liganden die räumliche Ausrichtung der Reste am koordinierten Monomer und damit die Stereoregularität des Polymers steuern lässt (*enantiomorphic site control*).



**Abb. 2.14:** Beeinflussung der Polymertaktizität durch die Wahl der enantiotopen Fläche bei der Koordination an die aktive Spezies (*enantiomorphic site control*): Isotaktische Polymerisation (A) und syndiotaktische Polymerisation (B).

Erzwingt beispielsweise die Ligandensphäre am Zentralatom auf beiden Seiten die Koordination des Monomers mit der immer gleichen enantiotopen Fläche, so ist das Ergebnis ein isotaktisches Polymer. Ist aus sterischen Gründen auf beiden Seiten abwechselnd die Koordination beider enantiotoper Flächen geboten, so ist das Ergebnis ein syndiotaktisches Produkt (Abb. 2.15).<sup>[53]</sup>

Dementsprechend lassen sich die Taktizitäten der Polymere durch die Symmetrie der zur Katalyse verwendeten Komplexe steuern:  $C_2$ -symmetrische Verbindungen produzieren isotaktische,  $C_s$ -symmetrische Komplexe syndiotaktische Polymere. Abb. 2.15 zeigt mit der Verbindung  $[(\eta^5\text{-EBTHI})\text{ZrCl}_2]$  (EBTHI = Ethylenbis(1,2,3,4-tetrahydroindenyl) (**5**) und  $[\text{Me}_2\text{C}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^5\text{-Flu})\text{ZrCl}_2]$  (**10**) jeweils ein typisches Beispiel für die oben genannten Komplexsymmetrien.

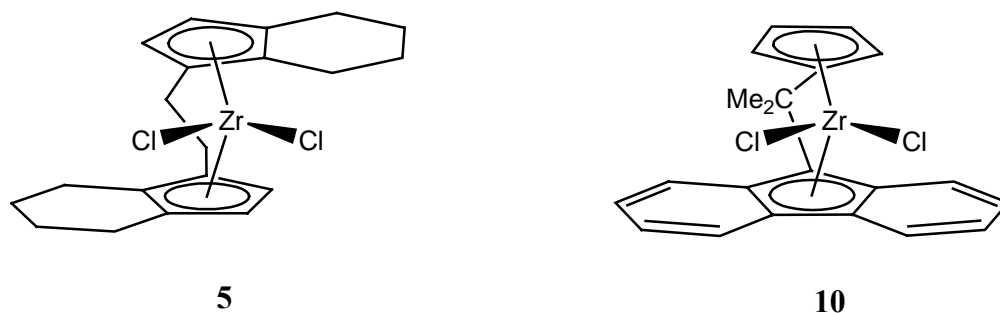


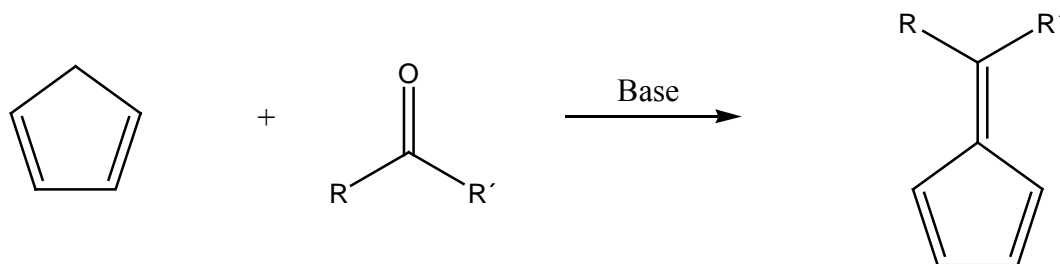
Abb. 2.15: Der  $C_2$ -symmetrische Komplex **5** und die  $C_s$ -symmetrische Verbindung **10**.

## 2.4 Pentafulvenkomplexe des Titans

In der Organometallchemie des Titans finden neben den dominierenden monoanionischen Cyclopentadienylderivaten weitere interessante  $\pi$ -Ligandensysteme wie beispielweise die Fulvene Verwendung, insbesondere in niedervalenten Komplexen.

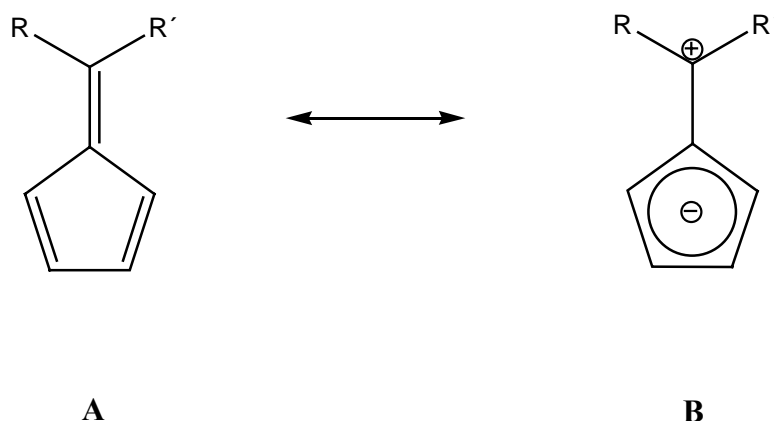
Der Name „Fulven“ ist ein Kompositum aus dem lateinischen Adjektiv „*fulvus*“ (rotgelb) und der Endung „-en“ und erinnert damit an die starke Farbigkeit dieser ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffverbindungen, die als besonderes Merkmal eine ungerade Anzahl Kohlenstoffatome im Ring und eine exocyclische C=C-Doppelbindung aufweisen. Die als Ligand in niedervalenten Titankomplexen verwendeten Pentafulvene leiten sich vom Cyclopentadien ab und werden in der Regel aus diesem und einem Aldehyd oder Keton in

Gegenwart einer starken Base synthetisiert,<sup>[54]</sup> wobei andere Darstellungsweisen ebenfalls möglich sind.



**Abb. 2.16:** Synthese von Pentafulvenen aus Cyclopentadien (R = H, Alkyl, Aryl; R' = Alkyl, Aryl).

Die durchlaufende Konjugation der Doppelbindungen und die resultierenden möglichen Grenzstrukturen prägen die Eigenschaften von Pentafulvenen. Die Daten verschiedener Röntgenstrukturanalysen von Fulvenen beschreiben das Vorliegen der Grenzstruktur A, die am exocyclischen Kohlenstoffatom auftretende Elektrophilie allerdings lässt sich besser durch das Vorliegen der bipolaren Grenzstruktur B erklären (Abb. 2.17).

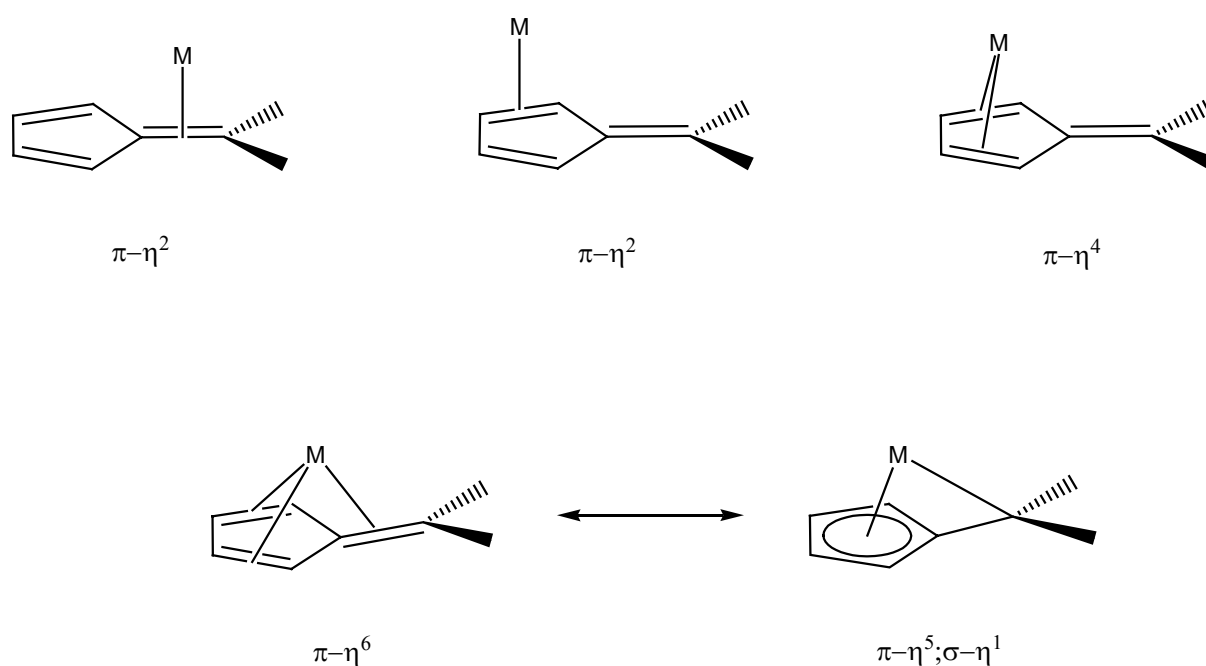


**Abb. 2.17:** Mesomere Grenzstrukturen eines Pentafulvens.

Das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem ermöglicht eine Vielzahl unterschiedlicher Koordinationsmodi bei der Bindung des Pentafulvens an ein Metallfragment, wobei das ausschlaggebende Moment hauptsächlich das Bestreben des Komplexes nach Erreichen der 18-Elektronen-Konfiguration ist.<sup>[55]</sup> So ist beispielsweise die  $\eta^2$ -Koordinations eines Metalls nur von elektronenreichen Metallen bekannt, wie die Bindung an die exocyclische Doppelbindung in dem Komplex  $[(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2]$  sowie an eine Doppelbindung im Ring in der Platinverbindung  $[(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>[56,57]</sup> Ebenfalls bei den späten

Übergangsmetallen, in den Komplexen  $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ,  $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)\text{Ni}(\text{COD})]$  und  $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)\text{CoCp}]$ , findet sich die  $\eta^4$ -Koordination eines Metallfragments.<sup>[57,58]</sup>

Normalerweise aber fungieren Pentafulvene als sechs-Elektronen-Donor, insbesondere als Liganden von frühen Übergangsmetallen wie Titan, wobei hier die Bindungssituation aufgrund von Röntgenstrukturdaten am ehesten mit einer  $\pi\text{-}\eta^5;\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordination beschrieben werden kann, was einem dianionischen Liganden entspräche. Der Habitus der jeweiligen Titanfulvenkomplexe in Bezug auf Färbung und Oxidationsempfindlichkeit jedoch lässt eher einen an ein niedervalentes Titanfragment koordinierten Neutralliganden vermuten.



**Abb. 2.18:** Mögliche Koordinationsmodi von Pentafulvenliganden.

Charakteristisch für Pentafulvenkomplexe des Titans ist der Abknickwinkel der exocyclischen Doppelbindung aus der Ringebene des Fulvenliganden von ca.  $30^\circ$ .

Obwohl die meisten bekannten Fulvenkomplexe des Titans primär über Thermolysereaktionen alkylsubstituierter Cyclopentadienylkomplexe dargestellt wurden,<sup>[60]</sup> sind ebenso alternative Syntheserouten wie beispielsweise Ligandenaustauschreaktionen mit Komplexen wie  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Ti}]$  möglich.<sup>[61]</sup> Eine weitere Möglichkeit stellt die im Arbeitskreis *BECKHAUS* entwickelte reduktive Komplexierung von Pentafulvenen an Titanfragmente dar, bei denen ein Titanatom in Gegenwart des zu koordinierenden Fulvens mit Mg oder Na/Hg reduziert wird. Mit dieser einfachen und sehr effektiven

Synthesemethode sind sowohl Monofulvenkomplexe des Typs  $[(\eta^5;\eta^1-C_5H_4=CR_2)Ti(\eta^5-Cp^*)Cl]$  (**11**) als auch Bisfulvenkomplexe  $[(\eta^5;\eta^1-C_5H_4=CR_2)_2Ti]$  (**12**) (R = Phenyl, Toluyll;  $CR_2$  = Adamantyl), sowie deren jeweilige Benzofulvenderivate zugänglich.<sup>[62,63]</sup>

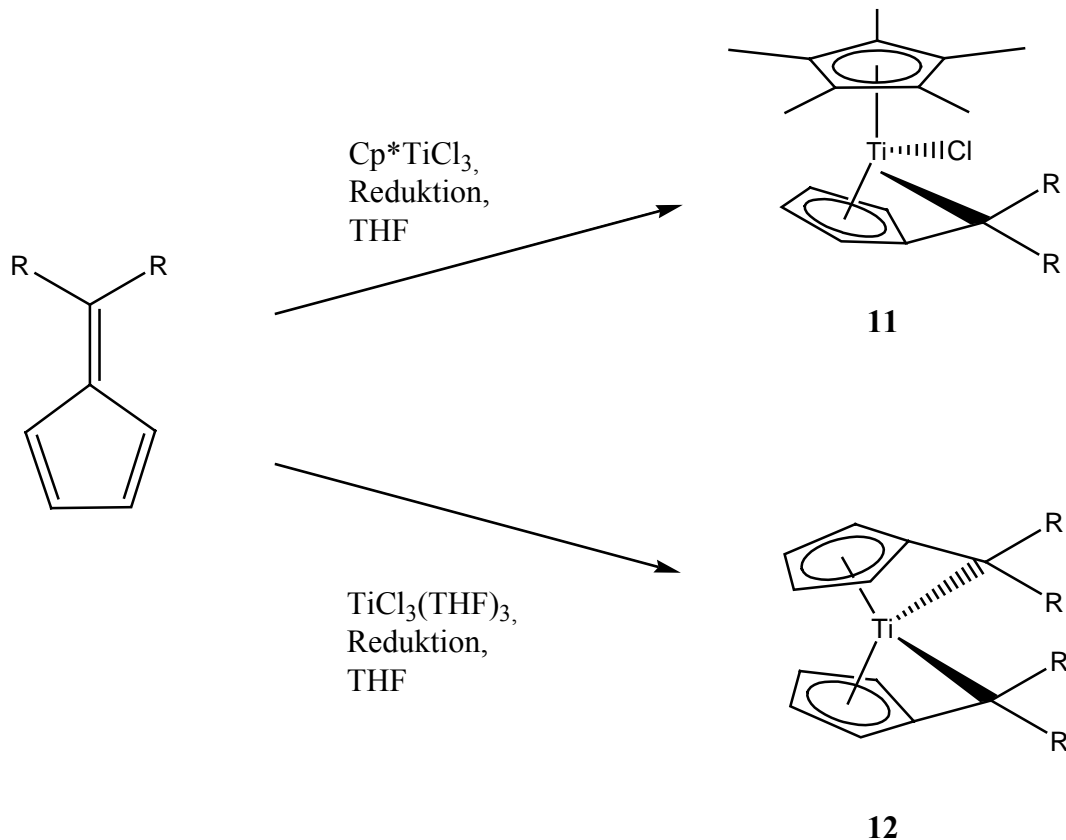
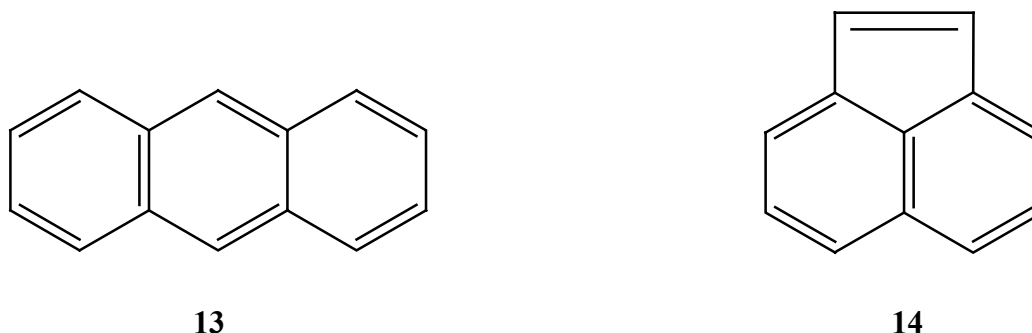


Abb. 2.19: Reduktive Komplexierung von Pentafulvenen nach BECKHAUS.

## 2.5 Nomenklatur polycyclischer aromatischer Verbindungen

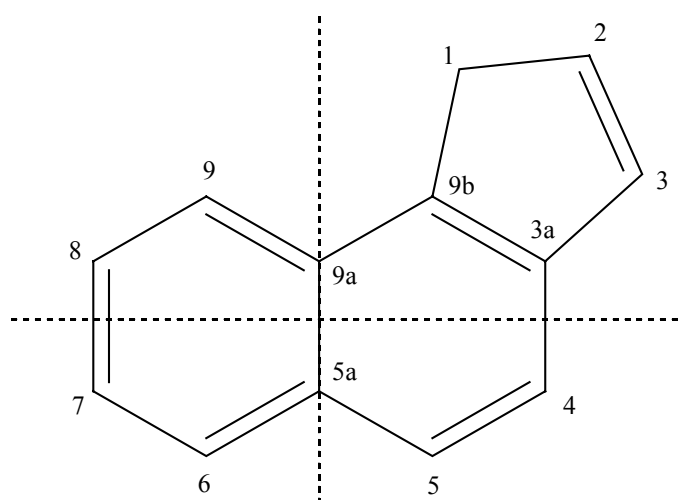
Kondensierte polycyclische Verbindungen bestehen *per definitionem* aus mindestens zwei Ringen mit einer maximalen Anzahl nicht-kumulierter Doppelbindungen, wobei ein solcher Polycyclus entweder *ortho*- oder *ortho-peri*-anelliert sein muss. Ein *ortho*-anellierter Polycyclus besitzt mindestens zwei Ringe, die miteinander an einer Seite durch zwei gemeinsame, unmittelbar benachbarte Atome verbunden sind. Ein *ortho*- und *peri*-anellierter Polycyclus besteht aus mindestens drei Ringen, wobei ein Ring nur zwei gemeinsame Atome mit jedem dem anderen beiden (*ortho*-anellierten) Ringe hat. Als Beispiel für einen

*ortho*-anellierten und einen *ortho-peri*-anellierten Polycyclus sind das Anthracen (**13**) und das Acenaphtylen (**14**) zu nennen.



**Abb. 2.20:** Die *ortho*-anellierte Verbindung Anthracen (**13**) und die *ortho-peri*-anellierte Verbindung Acenaphtylen (**14**).

Für die Nummerierung wird das Gerüst der Verbindung so in einem rechtwinkligen Koordinatensystem positioniert, dass möglichst viele direkt aneinander anellierte (Sechs-)Ringe auf der horizontalen Achse liegen und sich möglichst viele Ringe im oberen rechten Quadranten befinden, wobei die vertikale Achse des Koordinatensystems so anzubringen ist, dass auf ihren beiden Seiten die gleiche Anzahl von Ringen aus der horizontalen Reihe liegen.



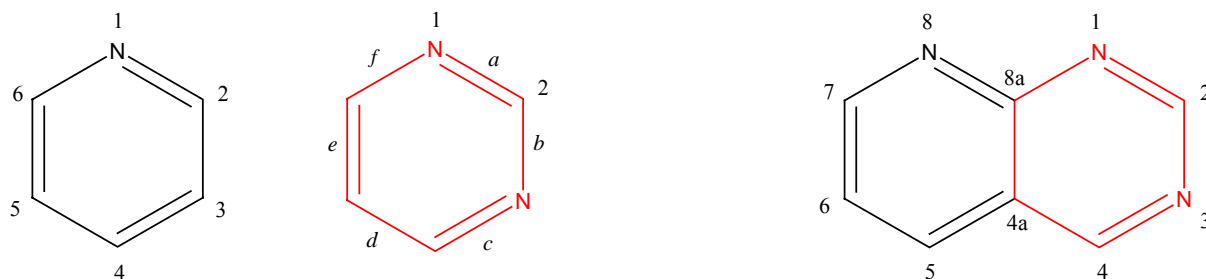
**Abb. 2.21:** Positionierung eines kondensierten Polycyclus im Koordinatensystem zur Nummerierung der peripheren nicht-angularen (1 - 9) und angularen (3a, 5a, 9a, 9b) Atome am Beispiel des 1*H*-Benz[*e*]indens.

Die Nummerierung der peripheren nicht-angularen Kohlenstoff- und Heteroatome erfolgt im Uhrzeigersinn beginnend bei dem Atom, welches sich im obersten und am weitesten rechts liegenden Ring am weitesten links befindet. Den übrigbleibenden angularen C-Atomen wird ein um einen Kleinbuchstaben erweiterter Lokant des unmittelbar vorhergehenden nicht-angularen Atoms zugeordnet (siehe Abb. 2.22).

Viele polycyclische Verbindungen besitzen aus Gründen der einfacheren Handhabung Trivial- oder Halbtrivialnamen; ist dieses nicht der Fall, so setzt sich der Name aus einer nach bestimmten Kriterien gewählten Hauptkomponente und dem/den Namen des/der an die Hauptkomponente anellierten Ringe(s) zusammen, wobei die Angabe der Anellierungsstelle in Form von kursiven Kleinbuchstaben in eckigen Klammern zwischen dem Anellanten und der Hauptkomponente steht. Die Bezeichnung der Seiten einer polycyclischen Verbindung erfolgt ebenfalls im Uhrzeigersinn und beginnt mit der von den Lokanten 1 und 2 gebildeten Seite.

Als die mit einem Trivialnamen bezeichnete Hauptkomponente wird vorrangig identifiziert (a) ein Heteromonocyclus, (b) die Struktur mit den meisten Heteroatomen, (c) die Struktur mit der größten Anzahl von Ringen oder (d) die Struktur mit der linearsten Anordnung der Teil-Ringe.

Der Anellant wird entsprechend seiner Struktur benannt und der Wortstamm mit den Endungen *-o* oder *-a* versehen, die vor nachfolgenden Vokalen allerdings entfallen (Beispiele: Benzimidazol, Cyclopenta[*l*]phenanthren). Bei hetero- oder polycyclischen Anellanten werden die Lokanten der beiden mit der Hauptkomponente gemeinsamen Atome vor die Anellierungsstelle in die eckigen Klammern gesetzt. Als Beispiel hierzu zeigt Abb. 2.23 die Nummerierung des Anellanten und die Bezeichnung der Seiten der Hauptkomponente von der polycyclischen Verbindung Pyrido[2,3-*d*]pyrimidin.<sup>[64]</sup>



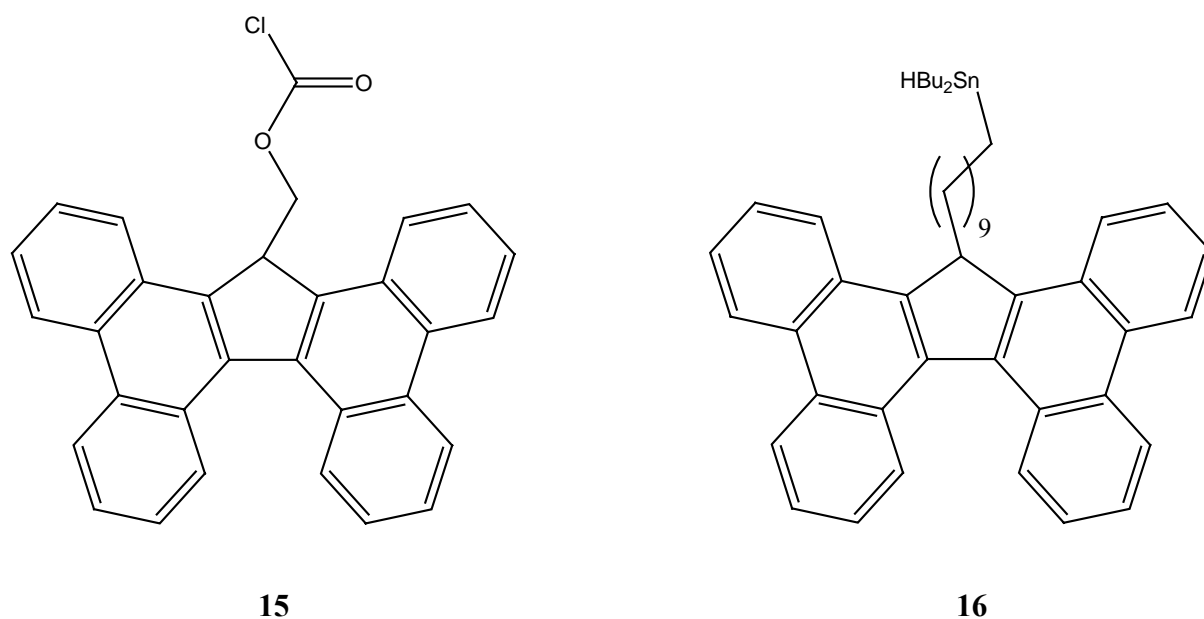
**Abb. 2.22:** Nummerierung des in schwarz gezeichneten Pyrido-Anellanten und die Bezeichnung der Seiten der rot gezeichneten Hauptkomponente Pyrimidin. Links daneben die polycyclische Verbindung Pyrido[2,3-*d*]pyrimidin.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren

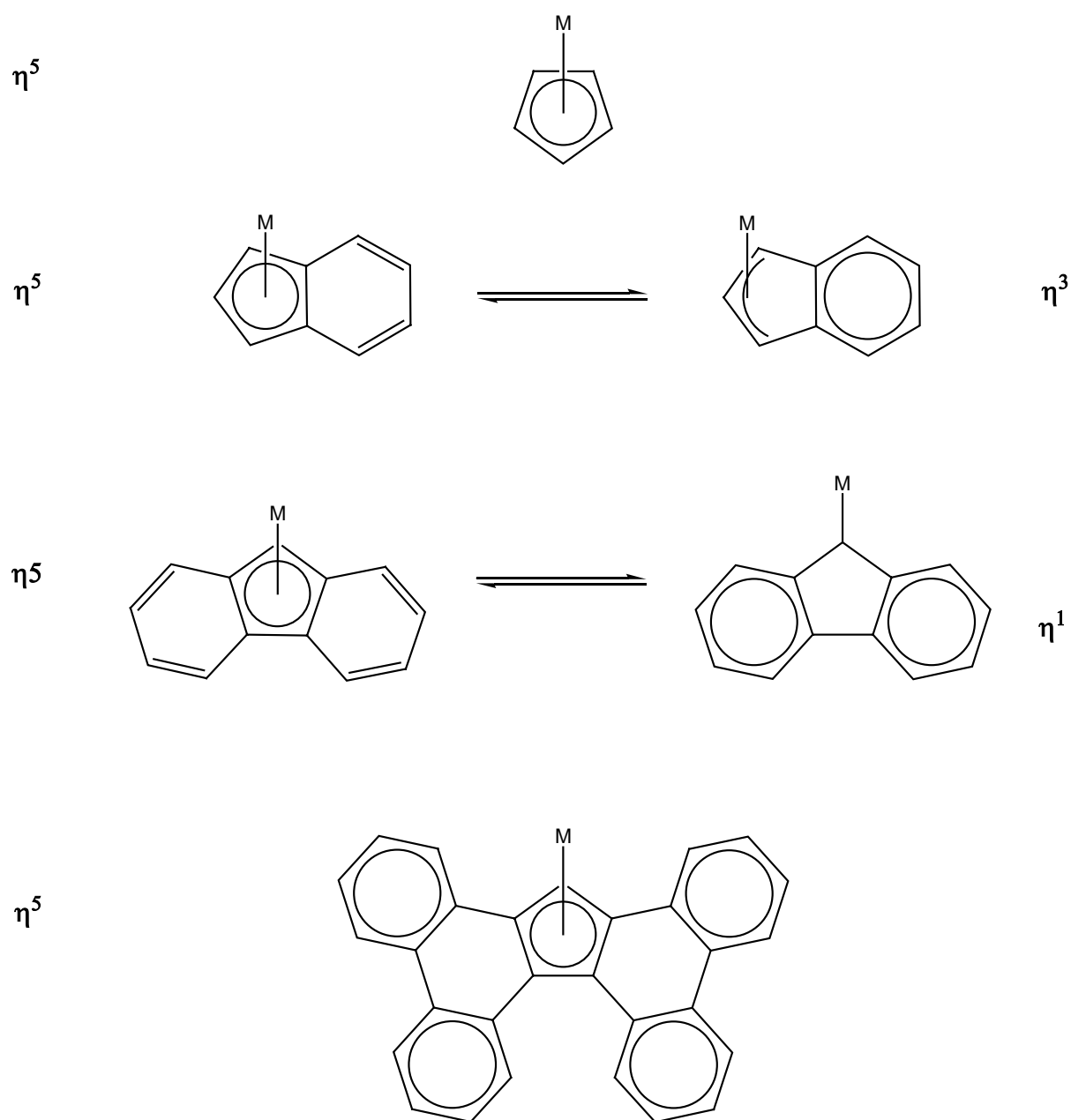
Das Grundgerüst des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens (Tbf) wurde erstmals 1992 von *RAMAGE* synthetisiert und in Peptid- und Oligonucleotidsynthesen als Schutzgruppe mit hoher Affinität zu Aktivkohle verwendet, um die Vorteile von homogener Reaktion und Festphasensynthese verbinden zu können.<sup>[65-68]</sup> Nach 1995 erschienen keine weiteren Arbeiten zu diesem Thema, erst 2004 wurde der Tbf-Rest von *STIEN* und *GASTALDI* versuchsweise für die Synthese leicht mittels Aktivkohle abtrennbarer Zinnhydride verwendet.<sup>[69]</sup> In der Welt der Organometallchemie allerdings fand das Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren keine Beachtung.



**Abb. 3.1:** Die von *RAMAGE* synthetisierte Tbfmoc-Schutzgruppe (**15**) und das Zinnhydrid (**16**) von *STIEN* und *GASTALDI*.

Was die Verwendung von Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren in seiner deprotonierten Form als Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden in der Koordinationschemie so interessant macht, ist dessen großer sterischer Anspruch, der formal durch die Anellierung von vier Benzolringen an ein Fluorengerüst erzeugt wird. Dieses hat im Gegensatz zur Substitution mit Alkyl- und Arylresten einen weitestgehend planaren Aufbau des Moleküls zur Folge. Des Weiteren werden die elektronischen Eigenschaften eines Liganden vom Cyclopentadienyltyp durch die

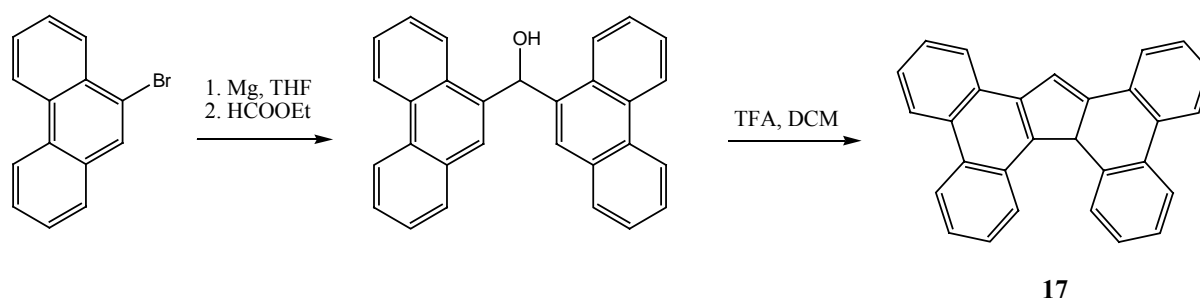
Benzenellierung viel stärker verändert als dieses allgemein durch konventionelle Substitutionen zu erreichen ist. Bei dem formell durch Benzenellierung des Cyclopentadienylanions erzeugten Indenylanion beispielsweise sind bei der Koordination an ein Metallion zwei unterschiedliche Bindungsmodi möglich: Soll der Indenylligand  $\eta^5$ -koordiniert werden, so muss die entstehende Bindung den Verlust der Resonanzenergie im Sechsring überwiegen. Bleibt der anellierte Benzolring bestehen, kann der Ligand nur  $\eta^3$ -koordiniert werden (siehe Abb.3.2).



**Abb. 3.2:** Grenzstrukturen des Cyclopentadienyl-, des Indenyl-, des Fluorenyl- und des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden (von oben nach unten).

Im Fluorenylliganden überwiegt die Resonanzstabilisierung zweier Benzolringe in den meisten Fällen die Energie der  $\eta^5$ -Bindung des Liganden an ein Metallion bei weitem, so dass nur wenige Beispiele für unter ambienten Bedingungen stabile  $\eta^5$ -Fluorenylkomplexe wie der von DECKEN 2002 publizierte Mangankomplex  $[(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3]$  literaturbekannt sind.<sup>[70]</sup> Meistens jedoch koordiniert ein unverbrückter Fluorenylligand  $\eta^1$  an ein Metallzentrum. Dieses Phänomen sollte im Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren jedoch durch die Anellierung weiterer Benzolringe an das Fluorenylgerüst wieder aufgehoben werden können, da sich hier die Aromatizität in den äußeren vier Benzolringen *a*, *c*, *g* und *i* konzentrieren sollte und so bei der  $\eta^5$ -Koordination der deprotonierten Spezies an ein Metallfragment die Resonanzstabilisierung der beiden dem Fünfring benachbarten Sechsringe nicht verletzt werden muss.

Weiterhin ist im Vergleich zu anderen bisher in der Koordinationschemie verwendeten sterisch anspruchsvollen Cp-Derivaten wie dem 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrofluoren<sup>[42]</sup>, dem 2-Methylbenz[*e*]inden<sup>[43]</sup>, dem 2-Phenylcyclopenta[*l*]phenanthren<sup>[44]</sup> und insbesondere dem Corannulen<sup>[71]</sup> vorteilhaft, dass sich das Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren mit geringem synthetischen Aufwand in zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 58 % aus 9-Bromphenanthren darstellen lässt, wofür die ursprüngliche von RAMAGE publizierte Synthese leicht modifiziert wurde.

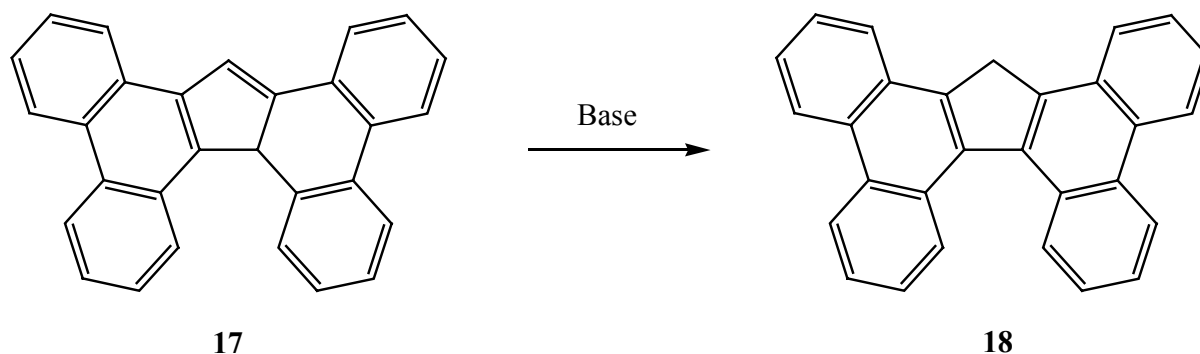


**Abb. 3.3:** Synthese von 8bH-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**17**) aus 9-Bromphenanthren.

9-Bromphenanthren wird in THF mit Mg-Spänen umgesetzt und die entstandene Grignard-Verbindung nach zwei Stunden *in situ* mit Ameisensäureethylester zur Reaktion gebracht. Das nach Quenchen des Reaktionsgemisches mit einmolarer wässriger HCl erhaltene Bis(phenanthren-9-yl)methanol wird in Dichlormethan (DCM) mit Trifluoressigsäure (TFA) versetzt, wobei säurekatalysiert Wasser abgespalten und durch Elektrocyclisierung der Schluss des Fünfrings erreicht wird.

Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren kann in zwei Isomeren auftreten, wobei sich das kinetische Produkt 8bH-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**17**) und das thermodynamisch stabile Produkt

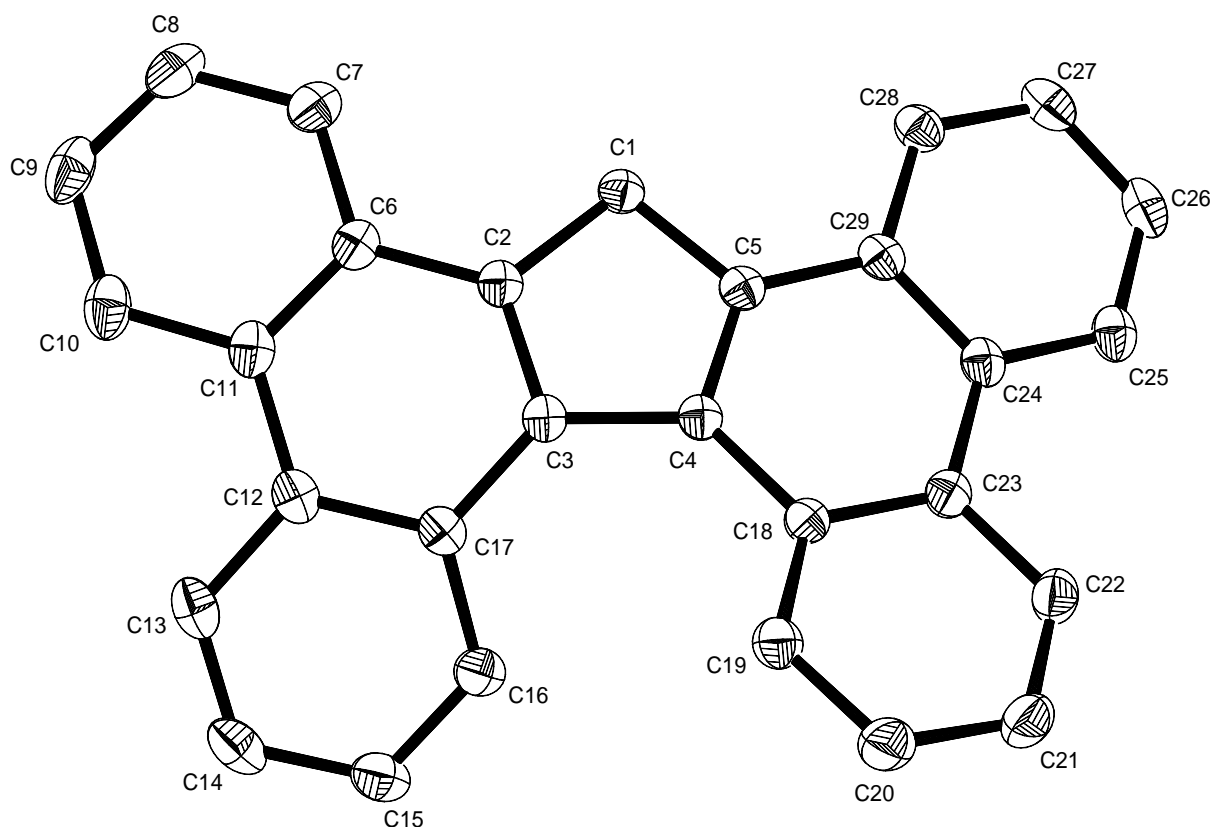
17*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**17**) durch die Position eines  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms unterscheiden. Durch einen baseninduzierten sigmatropen 1,3-Protonenshift kann 8*bH*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren irreversibel in 17*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren umgewandelt werden.<sup>[68]</sup>



**Abb. 3.4:** Isomerisierung von **17** zu **18** durch baseninduzierten sigmatropen 1,3-Protonenshift.

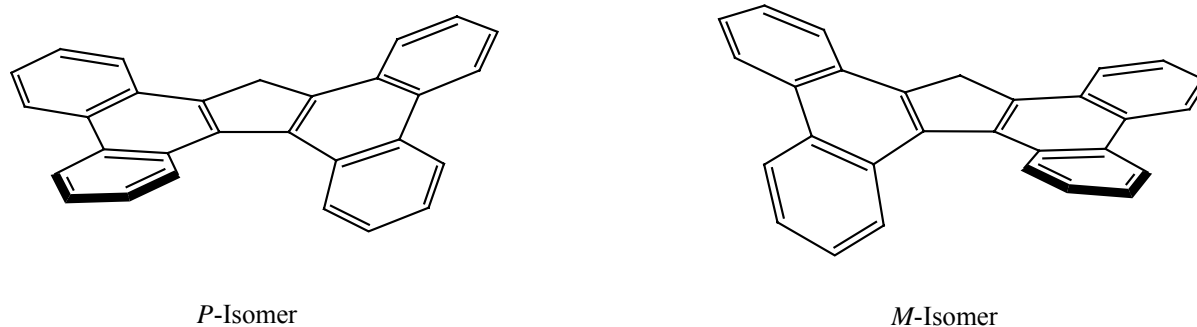
Wird beispielsweise eine Lösung von **17** in Dichlormethan mit Triethylamin versetzt kristallisiert nach einiger Zeit **18** in Form langer farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe *P2/c* mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

Der Vergleich der Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen des Fünfrings in Abb. 3.5 zeigt, dass die beiden Doppelbindungen zwischen den Atomen C(2)–C(3) und C(4)–C(5) lokalisiert sind. Die Bindungen zwischen den Atomen C(2)–C(6), C(11)–C(12), C(3)–C(17), C(4)–C(18), C(23)–C(24) und C(5)–C(29) sind mit einer durchschnittlichen Länge von 1.444 Å als verkürzte  $C_{sp^2}$ – $C_{sp^2}$ -Einfachbindungen zu klassifizieren, was bedeutet, dass die Aromatizität hauptsächlich in den äußeren, an die Seiten *a*, *c*, *g* und *i* anellierten Ringen lokalisiert ist.



**Abb. 3.5:** Molekülstruktur von **18** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(2) 1.5022(16), C(2)–C(3) 1.3718(16), C(3)–C(4) 1.4809(16), C(4)–C(5) 1.3719(15), C(1)–C(5) 1.4971(16), C(2)–C(6) 1.4258(17), C(11)–C(12) 1.4577(17), C(3)–C(17) 1.4476(16), C(4)–C(18) 1.4498(15), C(23)–C(24) 1.4581(17), C(5)–C(29) 1.4254(17), C(17)–C(3)–C(4)–C(18) 22.28(21).

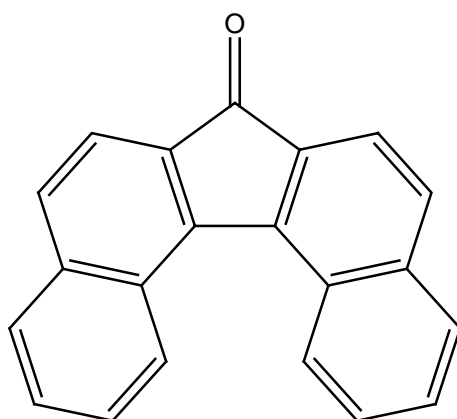
Entgegen vorhergehender Annahmen ist das Molekül nicht planar, sondern weist durch die Abstoßung der H-Atome an den beiden Kohlenstoffatome C(16) und C(19) eine leichte Verdrillung auf, die sich in einem Diederwinkel von 22.28(21)° zwischen den Atomen C(17), C(3), C(4) und C(18) ausdrückt, wodurch das Molekül eine axiale Chiralität erhält.



**Abb. 3.6:** Das rechtsdrehende *P*- und das linksdrehende *M*-Isomer der axial chiralen Verbindung **18**.

Die Verbindung **18** kristallisiert als Racemat, d.h. sowohl das linksdrehende *M*- als auch das rechtsdrehende *P*-Isomer sind in der Elementarzelle enthalten (Abb. 3.6).

*THIEL et al.* fanden in einer Synthesevorstufe für das von ihnen als Ligand verwendete ebenfalls axial chirale Dibenzo[*c,g*]fluoren einen Diederwinkel von 22.7(2) Å, der auf das gleiche Phänomen zurückzuführen ist.<sup>[72]</sup>



**Abb. 3.7:** Synthesevorstufe für das ebenfalls axial chirale Dibenzo[*c,g*]fluoren von *THIEL*.

Durch die Positionierung des  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms in der Spitze des Fünfrings ist das *17H*-Isomer des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens  $C_2$ -symmetrisch, weshalb im Vergleich zum *8bH*-Isomer im NMR-Spektrum nur der halbe Signalsatz zu beobachten ist.

Die zuvor bereits erwähnte Isomerisierung von **17** zu **18** tritt auch bei längerem Refluxieren einer Lösung von **17** in Chloroform auf, weswegen die Umkristallisation aus heißem Chloroform zu einem Isomerengemisch führt.

## 3.2 Synthese von Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyllithium-Salzen

### 3.2.1 Synthese und Charakterisierung von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>]

Beide Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren-Isomere lassen sich in Lösung leicht mit *n*-Butyllithium deprotonieren. Wird eine Suspension von *8bH*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**17**) in THF mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium versetzt, bildet sich innerhalb kurzer Zeit eine orange farbige Lösung, aus der bei  $-80\text{ °C}$  nach wenigen Tagen orange-gelbe Kristalle ausfallen, deren Qualität in der Regel für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend ist.

Wird mit einem Überschuss an *n*-Butyllithium gearbeitet, färbt sich die Lösung dunkelgrün und zeigt eine starke Extinktion, die auf radikanianionische Zustände hindeutet.

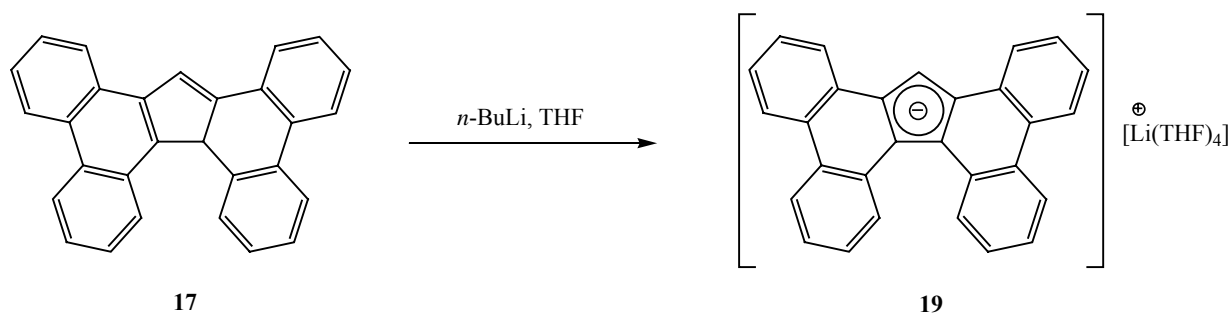


Abb. 3.8: Synthese von 19 aus 17 in THF.

Das in Abb.3.9 gezeigte Lithiumsalz des Tetrabenzofluorens kristallisiert aus THF in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Einheiten pro Elementarzelle, wobei jeweils zwei der Moleküle symmetrie-unabhängig sind.

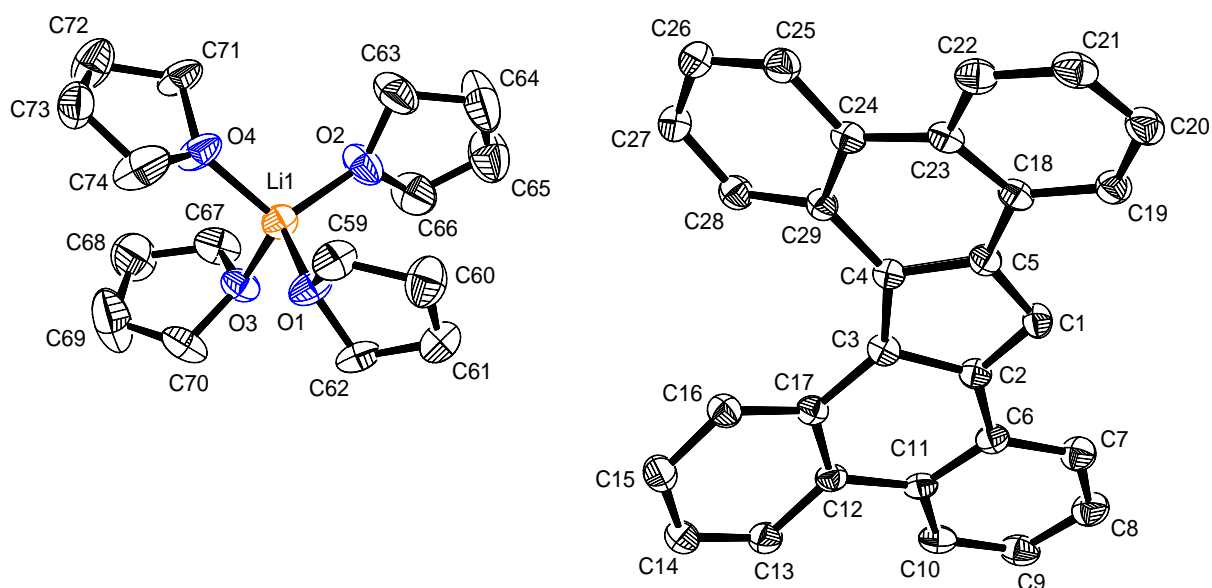


Abb. 3.9: Molekülstruktur von 19 im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(2) 1.404(3), C(1)–C(5) 1.406(3), C(2)–C(3) 1.431(3), C(3)–C(4) 1.431(3), C(4)–C(5) 1.425(3), C(5)–C(18) 1.445(3), C(23)–C(24) 1.460(3), C(4)–C(29) 1.451(3), C(3)–C(17) 1.446(3), C(11)–C(12) 1.469(3), C(2)–C(6) 1.437(3), C(17)–C(3)–C(4)–C(29) 30.44(46).

Die Länge der Bindungen C(1)-C(2) und C(1)-C(5) mit 1.404(3) Å respektive 1.406(3) Å ist im Vergleich zu **18** erheblich verkürzt und zeigt deren Doppelbindungscharakter, so dass nun der Fünfring als aromatisches System anzusehen ist.

Durch die leichte Verkürzung der Bindung C(3)-C(4) steigt der sterische Zwang auf die an den Atomen C(16) und C(28) gebundenen Wasserstoffatome, was in einer stärkeren Torsion des Moleküls resultiert; der die axiale Chiralität des Moleküls verursachende Diederwinkel C(17)-C(3)-C(4)-C(29) beträgt hier 30.44(46)°.

Die Li-O-Abstände in dem tetraedrisch von fehlgeordneten THF-Molekülen koordinierten Lithiumkation liegen zwischen 1.876 Å und 1.930 Å (arithmetisches Mittel: 1.90 Å) und somit in einem für dieses Teilchen zu erwartenden Bereich ([Li(THF)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 1.924-1.954 Å).<sup>[73]</sup>

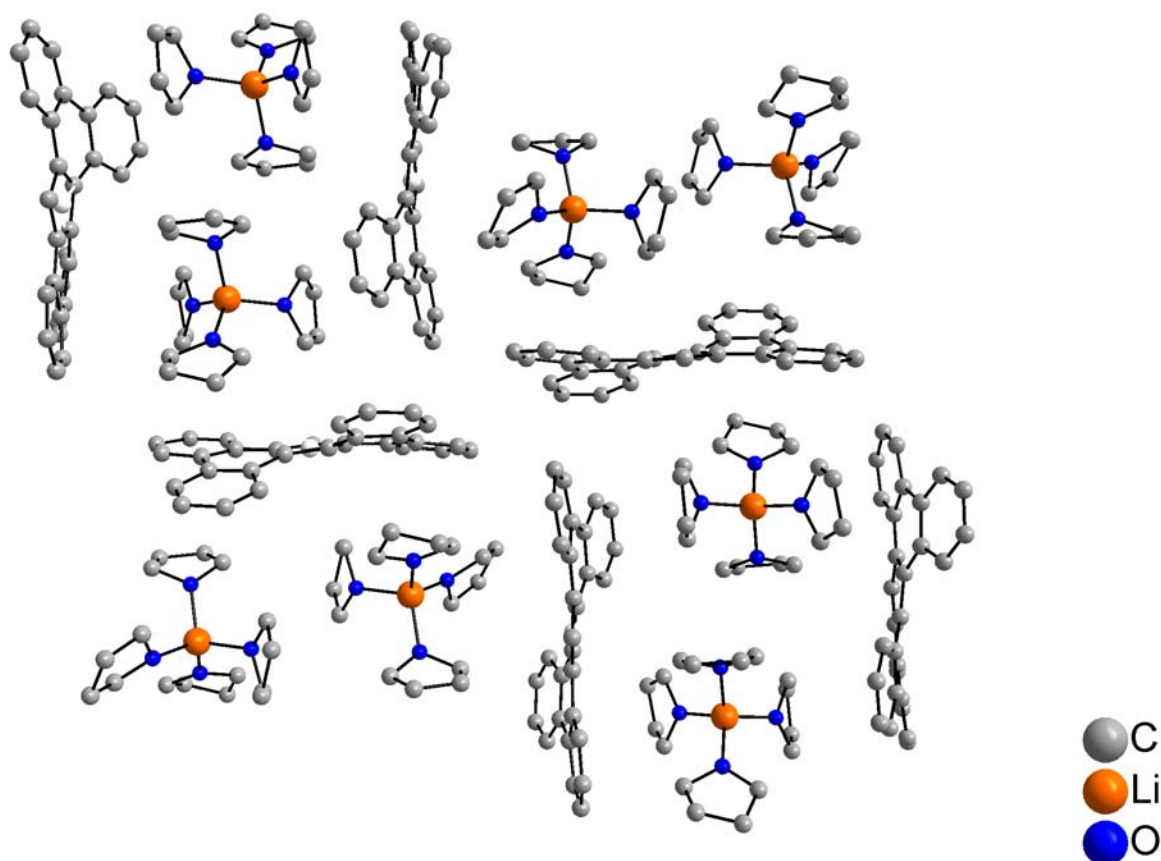


Abb. 3.10: Packungsdiagramm von **19** (keine H-Atome gezeigt).

Abb. 3.10 zeigt die Packung der Moleküle im Kristall, die sich als parallel zueinander angeordnete Zick-Zack-Ketten von Tetrabenzofluorenylanionen beschreiben lässt, in deren Zwischenräumen sich die Lithiumkationen befinden. Auffällig dabei sind die großen Abstände zwischen den Tetrabenzofluorenylanionen und den Lithiumkationen (kürzester Abstand: 5.586 Å), die auf vergleichsweise schwache elektrostatische



Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen schließen lassen. Auch der für diese Art von Verbindung niedrige Schmelzpunkt von 81 °C ist ein weiteres Indiz hierfür.

Der kurze Abstand von 2.618 Å zwischen den Wasserstoffatomen des einen und dem  $\pi$ -Elektronensystem des dazu senkrecht stehenden benachbarten Tbf-Anions ist ein Indiz für *edge to face*-Wechselwirkungen, die als strukturgebendes Motiv für die alternierende Anordnung der Moleküle in den Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylketten angesehen werden können.<sup>[74]</sup>

Die stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung **19** ist sehr gut in THF und gut in aromatischen Lösungsmitteln sowie Cyclohexan löslich, so dass NMR-Spektren in Benzol-*d*<sub>6</sub> aufgenommen werden konnten. Auch in **19** ist in Folge der C<sub>2</sub>-Symmetrie nur der halbe Signalsatz zu beobachten, wobei das Singulett des an der Spitze des Fünfrings positionierten H-17 mit 7.690 ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 300 K) gegenüber dem entsprechenden Singulett-Signal in der analogen Fluorenylverbindung [Flu][Li(THF)<sub>4</sub>] mit 6.00 ppm (Benzol-*d*<sub>6</sub>) stark tieffeldverschoben ist. Die Signale der koordinierten THF-Moleküle bei 2.95 ppm und 1.05 ppm sind gegenüber denen der freien Base hochfeldverschoben (3.76 ppm und 1.85 ppm).<sup>[75]</sup>

### 3.2.2 Synthese und Charakterisierung von [Tbf][Li(DME)<sub>3</sub>]

Getrennte Ionenpaare bei Carbanionen werden in der Regel durch die koordinative Absättigung des Kations mit sterisch anspruchsvollen Kronenethern erreicht,<sup>[76]</sup> die Synthese einer solchen Spezies unter Verwendung „simpler“ koordinierender Solventien wie Diethylenglycoldimethylether (DIGLYME) oder THF dagegen ist selten.<sup>[77]</sup>

Ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse konnte durch die Verwendung des ebenfalls „simplen“ koordinierenden Solvens Dimethoxyethan (DME) synthetisiert werden.

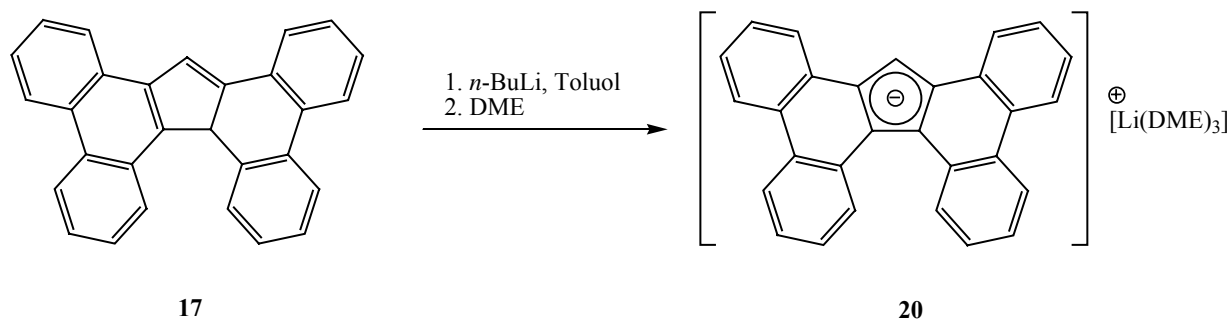
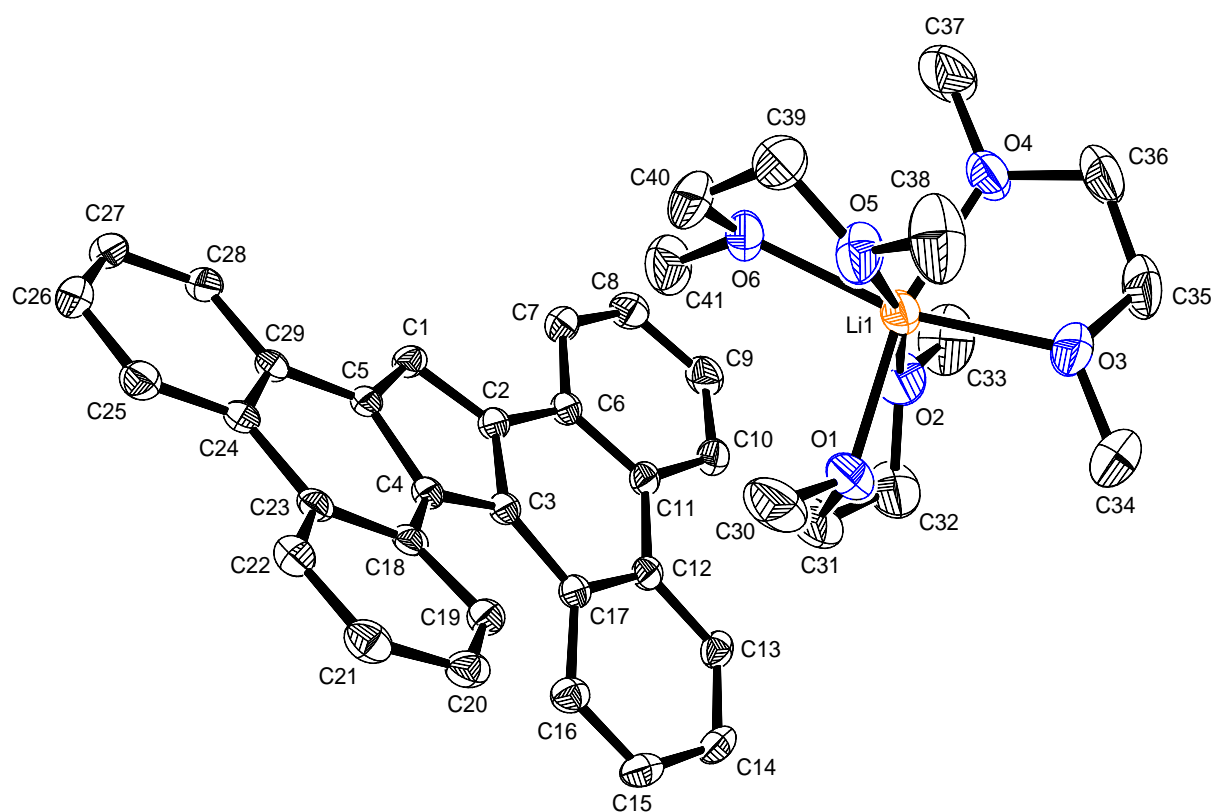


Abb. 3.11: Synthese von **20**.

Da 8*bH*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren **17** in DME nur schlecht löslich ist, wird das Edukt zunächst in Toluol mit *n*-Butyllithium deprotoniert, wobei nur langsam ein voluminöser farbloser Niederschlag aus der gelben Lösung ausfällt. In DME gelöst bildet der isolierte Feststoff eine leuchtend gelbe Lösung, aus der bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb weniger Tage Kristalle ausfallen, die mittels Röntgenstrukturanalyse als  $[\text{Tbf}][\text{Li}(\text{DME})_3]$  (**20**) identifiziert wurden.

Verbindung **20** kristallisiert aus DME in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Einheiten und einem viertel Molekül Lösungsmittel pro Elementarzelle. Wie in Abb. 3.12 gezeigt, liegt auch hier ein separiertes Ionenpaar vor. Die Länge der Bindungen sind mit denen in **19** quasi identisch. Der im Vergleich zu **17** kleinere Diederwinkel C(17)–C(3)–C(4)–C(18) von  $22.17(31)^{\circ}$  bei identischer C(3)–C(4) Bindungslänge ( $1.432(2)\text{ \AA}$ ) resultiert wahrscheinlich aus Packungseffekten im Kristall. Die geringfügig längeren Li–O Abstände im verzerrt oktaedrisch von drei DME-Molekülen koordinierten Lithiumkation bewegen sich mit Werten zwischen  $2.096\text{--}2.190\text{ \AA}$  (arithmetisches Mittel:  $2.13\text{ \AA}$ ) im zu erwartenden Bereich für dieses Teilchen ( $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ :  $2.082\text{--}2.271\text{ \AA}$ ).<sup>[78]</sup>



**Abb. 3.12:** Molekülstruktur von **20** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: C(1)–C(2)  $1.403(2)$ , C(1)–C(5)  $1.397(2)$ , C(2)–C(3)  $1.425(2)$ , C(3)–C(4)  $1.432(2)$ , C(4)–C(5)  $1.437(2)$ , C(17)–C(3)–C(4)–C(18)  $22.17(31)$ .

Die Packung der Moleküle im Kristall in Form von parallel angeordneten Zick-Zack-Ketten der Tetrabenzoz[*a,c,g,i*]fluorenylanionen mit dazwischen liegenden Lithiumkationen entspricht prinzipiell der von Verbindung **19**, lediglich die Abstände und Winkel der einzelnen Ionen voneinander weichen ab.

Die ebenfalls stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung **20** schmilzt bei 98 °C und ist wie **19** gut in aromatischen Lösungsmitteln und Cyclohexan löslich.

Neben den üblichen NMR-spektroskopischen Methoden zur Zuordnung der einzelnen Signale wurden NOESY-Messungen vorgenommen. Mit ihnen sollte untersucht werden, ob Wechselwirkungen zwischen den Protonen der Kationen und denen der Anionen bestehen und somit in Lösung ein Kontaktionenpaar anstelle von separierten Ionen wie im Festkörper vorliegt. Da keine Kopplungen zwischen den erwähnten Protonen durch den Raum gefunden werden konnten ist davon auszugehen, dass die Ionen selbst in einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzol-*d*<sub>6</sub> in Lösung getrennt vorliegen.

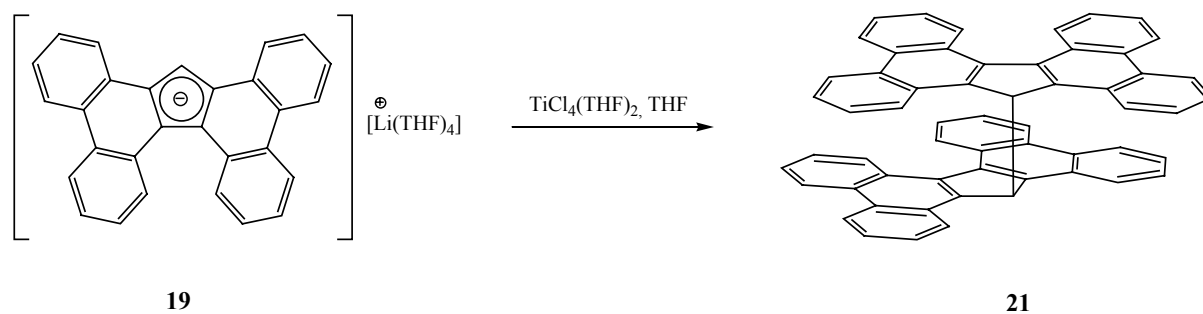
### 3.3 Umsetzungen von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] mit [TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>]

Bei der Umsetzung von **19** mit [TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] in THF bildete sich eine braun-grüne Lösung, aus der nach einiger Zeit ein flockiger gelber Niederschlag ausfällt. Nach Extraktion des schwerlöslichen Niederschlags mit Dichlormethan können beim Einengen der erhaltenen Lösung gelbe Kristalle isoliert werden.

Die Substanz schmilzt bei einer Temperatur von 363 °C und ist in halogenierten Lösungsmitteln schwach löslich, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

Im EI-Massenspektrum zeigte sich ein Molekülpeak von  $m/z = 730.2$ , was der doppelten Masse des Tetrabenzoz[*a,c,g,i*]fluorenylrests entspricht und damit auf ein Dimer des Tetrabenzoz[*a,c,g,i*]fluorens hindeutet. Die Oxidation von Fluorenylanionen zu Radikalen mit nachfolgender Dimerisierung bei gleichzeitiger Reduktion des Metallzentrums ist in der Literatur bekannt.<sup>[79]</sup>

Eindeutig als Bis(17-tetrabenzoz[*a,c,g,i*]fluoren) (**21**) identifiziert werden konnte die Substanz mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.



**Abb. 3.13:** Umsetzung von **19** mit  $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$  in THF zu **21**.

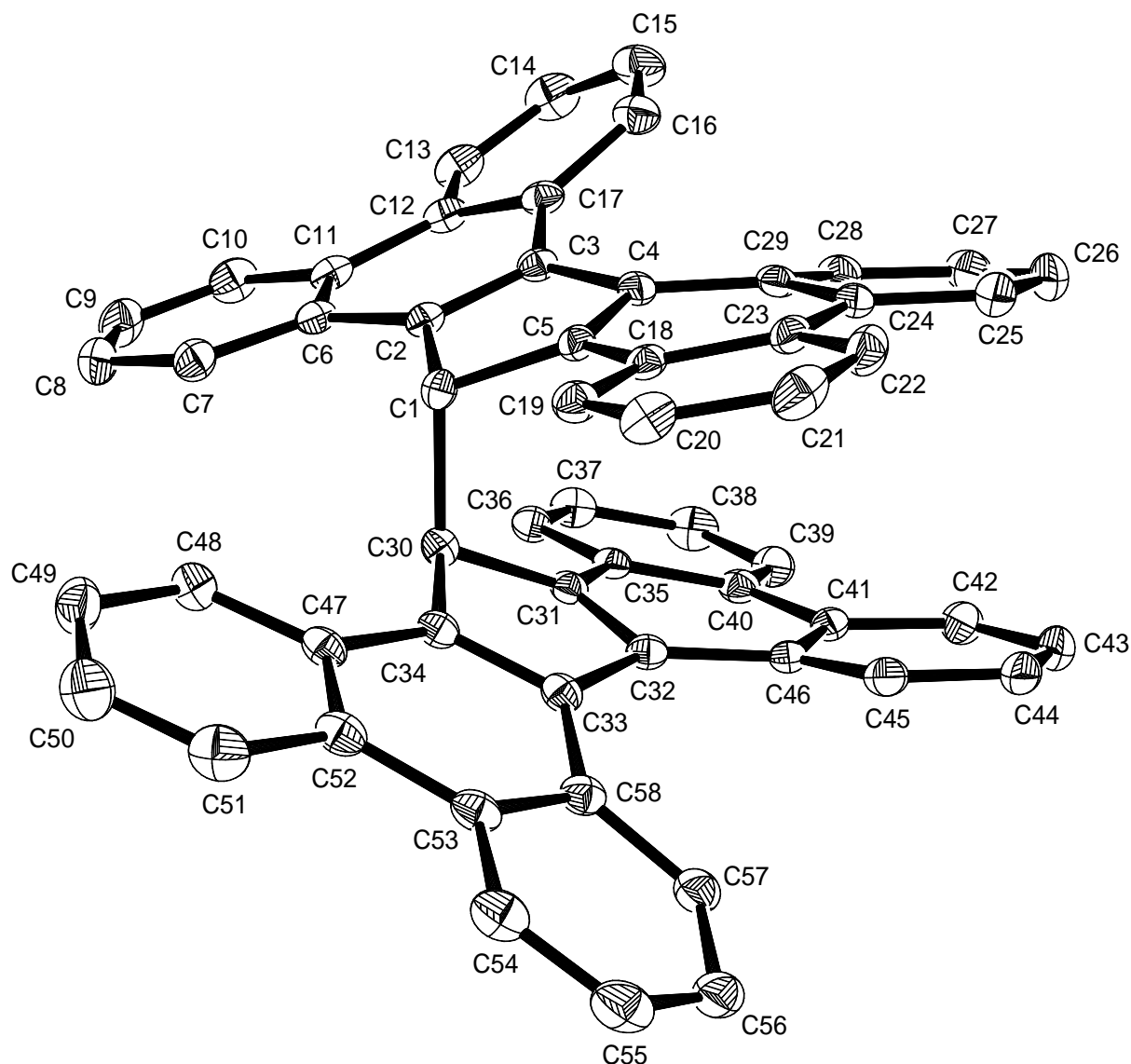
Von Verbindung **21** konnten aus verschiedenen Lösungsmitteln für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form gelber Nadeln erhalten werden. Das Tetrabenzofluorenyldimer kristallisierte aus Chloroform- $d_1$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pcca$  mit vier Molekülen **21** und vier Molekülen Chloroform pro Elementarzelle. Die aus Dichlormethan erhaltenen monoklinen Kristalle der Raumgruppe  $P2_1/n$  enthielten analog dazu ebenfalls vier Moleküle **21** und vier Moleküle Lösungsmittel pro Elementarzelle. Aus Toluol kristallisiert die Verbindung ebenfalls in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle, zusätzlich in der Zelle enthalten sind zwei Moleküle Toluol.

Stellvertretend für die drei genannten Kristallmodifikationen wird die Molekülstruktur von **21** im Folgenden am Beispiel des aus Dichlormethan erhaltenen Kristalls diskutiert.

Abb. 3.14 zeigt die Molekülstruktur von **21** im Kristall, wobei zunächst die gewinkelte Stellung der beiden übereinanderliegenden Tetrabenzofluorenylreste auffällt. Legt man eine Fläche durch die beiden Fünfringe C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) und C(30)–C(31)–C(32)–C(33)–C(34) so stehen diese in einem Winkel von  $38.02^\circ$  zueinander. Weiterhin sind die Tetrabenzofluorenylreste gegeneinander verdreht, was in einem Winkel von  $74.57^\circ$  zwischen den von den Atomen C(30)–C(1)–C(5) und C(34)–C(30)–C(1) aufgespannten Flächen resultiert. Der Abstand zwischen den Centroiden der beiden übereinanderliegenden Sechsringe C(24)–C(25)–C(26)–C(27)–C(28)–C(29) und C(41)–C(42)–C(43)–C(44)–C(45)–C(46) von  $3.769 \text{ \AA}$  spricht für intramolekulare *face to face*  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen.<sup>[74]</sup>

Die Länge der Bindungen C(2)–C(3) mit  $1.366(2) \text{ \AA}$ , C(4)–C(5) mit  $1.370(2) \text{ \AA}$ , C(31)–C(32) mit  $1.373(2) \text{ \AA}$  und C(33)–C(34) mit  $1.369(2) \text{ \AA}$  zeigen deutlich, dass in **21** die Doppelbindungen in den Fünfringen analog zum thermodynamisch stabileren *17H*-Tbf-Isomer situiert sind. Der Betrag der Diederwinkel C(17)–C(3)–C(4)–C(29) und

C(46)–C(32)–C(33)–C(58) in den beiden Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylresten ist mit 19.34(33)° und 24.49(33)° leicht unterschiedlich, was auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein dürfte.



**Abb. 3.14:** Molekülstruktur von **21** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(30) 1.615(2), C(1)–C(2) 1.509(2), C(1)–C(5) 1.512(2), C(2)–C(3) 1.366(2), C(3)–C(4) 1.474(2), C(4)–C(5) 1.370(2), C(30)–C(31) 1.513(2), C(30)–C(34) 1.510(2), C(31)–C(32) 1.373(2), C(32)–C(33) 1.477(2), C(33)–C(34) 1.369(2), C(17)–C(3)–C(4)–C(29) 19.34(33), C(46)–C(32)–C(33)–C(58) 24.49(33).

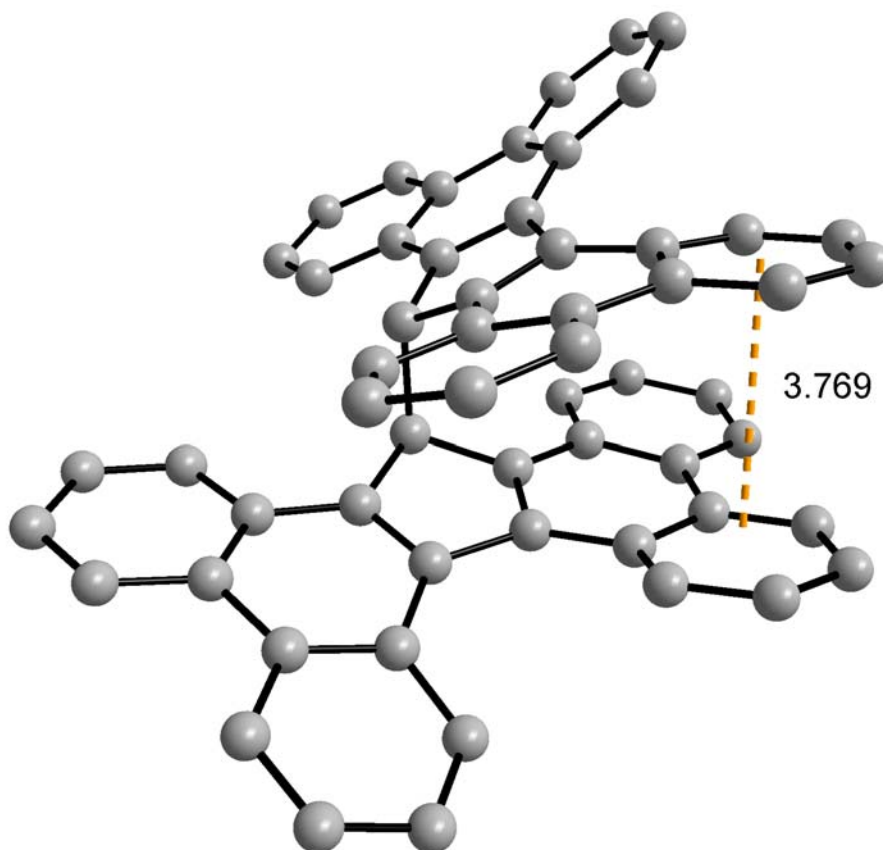


Abb. 3.15: Intramolekulare *face to face*  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in Verbindung **21**.

Die Bindung zwischen den Atomen C(1) und C(30) ist mit  $1.615(2)$  Å von großer Länge, und **21** ist neben einer ähnlichen von *MALABA* und *YOUNGS* 1996 synthetisierten Verbindung (**22**) mit  $1.617(15)$  Å<sup>[80]</sup> und 9,9'-Bis(trimethylsilyl)-9,9'-bifluoren (**23**) (*BULYCHEV*, 1999) mit  $1.620(6)$  Å<sup>[79]</sup> eine der wenigen gesicherten Beispiele für eine so lange C–C-Einfachbindung (siehe Abb. 3.18).<sup>[81]</sup>

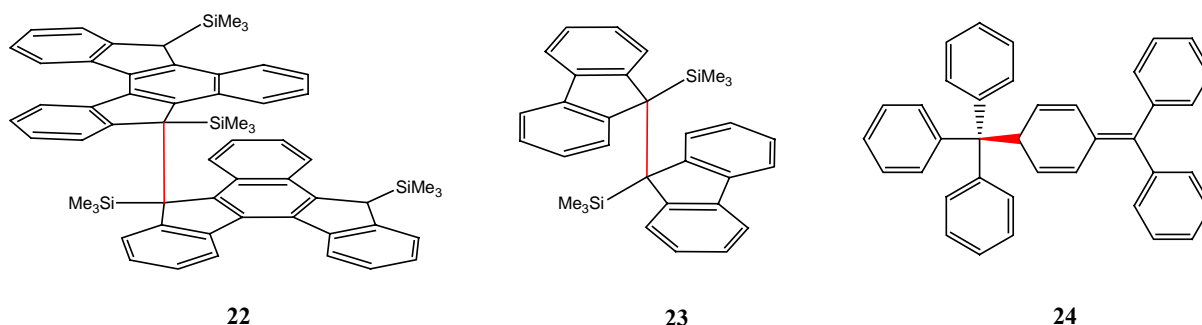


Abb. 3.16: Substanzen mit besonders langer C–C-Einfachbindung (rot gezeichnet): **22** von *MALABA* und *YOUNGS*, **23** von *BULYCHEV* und das Dimer des Triphenylmethylradikals (**24**).

Im Vergleich zu den genannten Substanzen beträgt die Länge der C-C-Bindung im dimerisierten Triphenylmethylradikal (**24**) 1.589 Å, welche eine Bindungsdissoziationsenergie von lediglich 12 kJ/mol aufweist.<sup>[82]</sup> Eine Dissoziation der Verbindung **21** in zwei Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenylradikale beim Erwärmen konnte bis zu einer Temperatur von 120 °C allerdings nicht beobachtet werden.

### 3.4 Silyliertes Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren

Die mittlerweile klassische Syntheseroute für Titanocenhalbsandwichkomplexe wurde erstmals 1988 von *SERRANO* mit der Darstellung von  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiX}_3]$  aus  $\text{Cp}^*\text{SiMe}_3$  und  $\text{TiX}_4$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) in Toluol veröffentlicht (Abb. 3.17).<sup>[83]</sup> Die Verwendung silylierter Cp-Derivate anstelle von Alkalimetallsalzen umgeht die Reduktion der stark Lewis-aciden Titanettrahalogenide durch die Anionen (siehe auch Kapitel 3.3) und ermöglicht in der Regel sehr gute Ausbeuten verschiedener Halbsandwichtitanocenkomplexe wie Indenyltitantrichlorid,<sup>[84]</sup> 4,5,6,7-Tetrahydrofluorenyltitantrichlorid<sup>[85]</sup> oder 2-Methylbenz[*e*]indenyltitantrichlorid.<sup>[43]</sup>

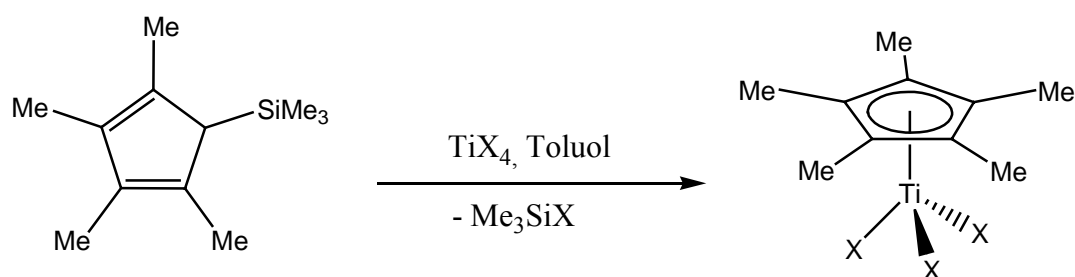


Abb. 3.17: Synthese von  $\text{Cp}^*\text{TiX}_3$  aus  $\text{Cp}^*\text{SiMe}_3$  und  $\text{TiX}_4$  nach *SERRANO*.

#### 3.4.1 Synthese und Charakterisierung von 17-Me<sub>3</sub>SiTbf

Bei der Synthese von 17-Trimethylsilyltetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (**25**) wurde eine Lösung von **19** in Toluol unter ambienten Bedingungen mit einem leichten Überschuss (1.03 Äquivalente) Trimethylsilylchlorid  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  versetzt und 24 Stunden gerührt, wobei sich eine grün-gelbe Suspension bildete. Beim Einengen des Filtrats blieb ein blaßgelbes, hochviskoses Öl zurück, welches beim Stehen langsam kristallisierte.

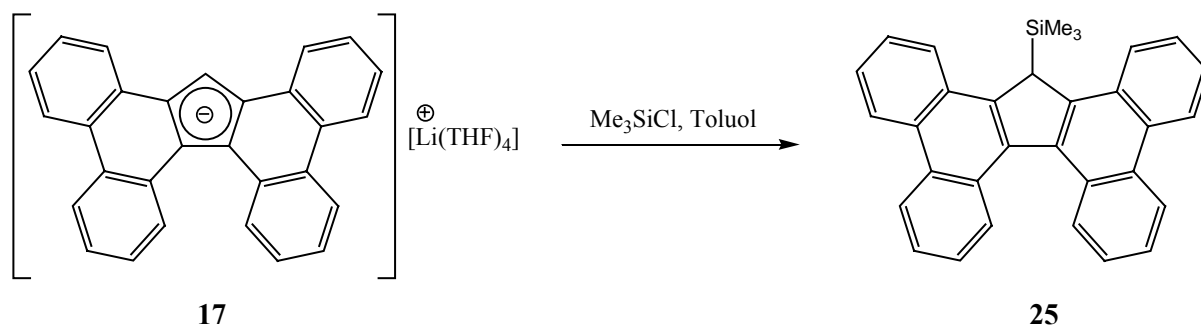
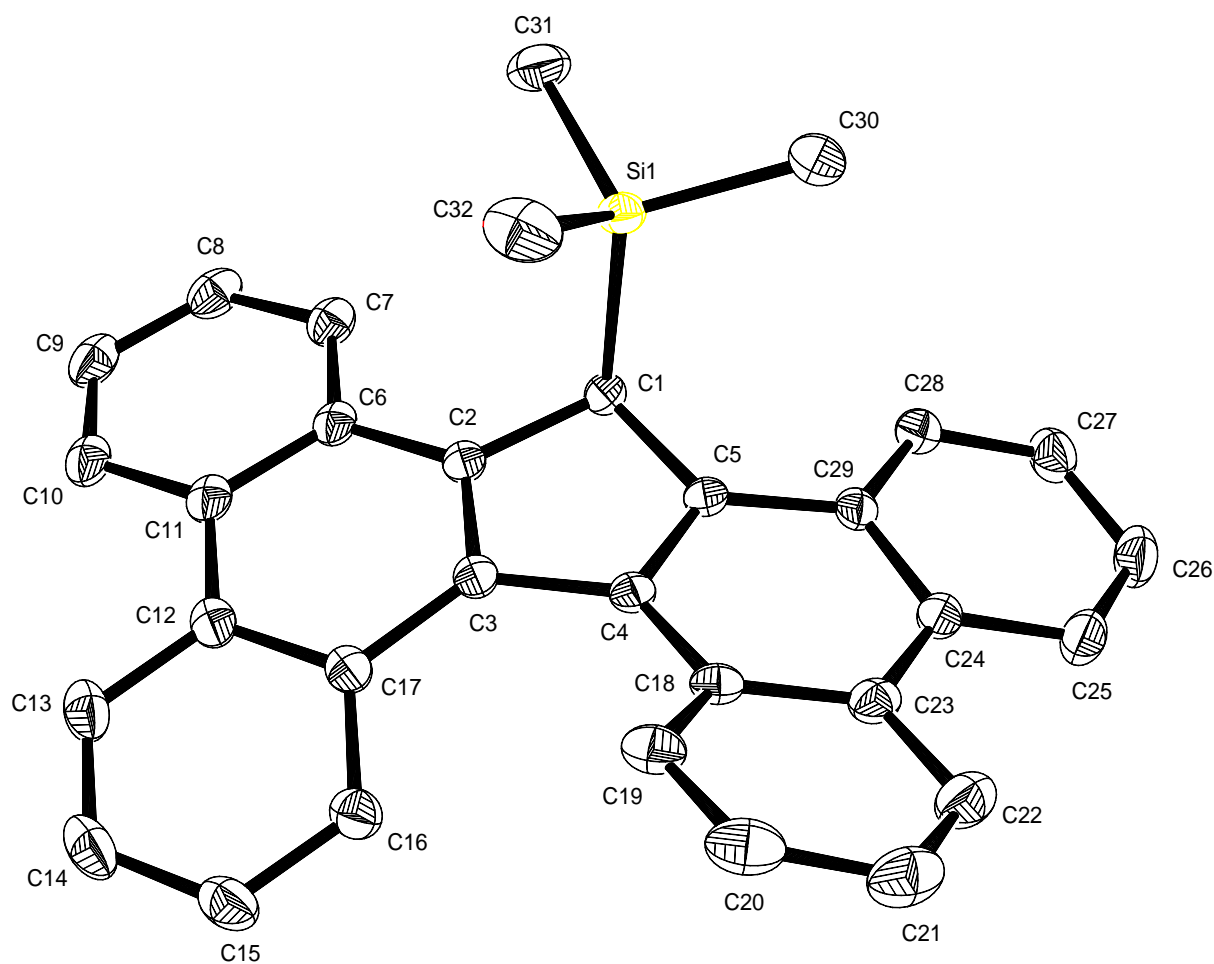


Abb. 3.18: Synthese von 17-Trimethylsilyltetrabenzofluoren (**25**).





Verbindung **25** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Ein Vergleich der C-C-Bindungslängen im Fünfring des Moleküls in Abb. 3.19 zeigt, dass die Anordnung der Doppelbindungen zwischen den Atomen C(2)–C(3) (1.3851(19) Å) und C(4)–C(5) (1.3861(19) Å) mit der thermodynamisch stabilen Konfiguration im 17*H*-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren übereinstimmt. Der Abstand zwischen den Atomen C(1)–Si(1) ist mit 1.9524(15) Å etwas größer als in einem anderen von *KUZ'MINA* 1995 strukturell charakterisierten Trimethylsilyl-substituierten Cp-Derivat (1.89(1) Å).<sup>[86]</sup> Der Diederwinkel C(17)–C(3)–C(4)–C(18) von 18.7(2)° beschreibt den helicalen Twist des axial chiralen Moleküls, wobei auch in diesem Fall beide Isomere in der Elementarzelle gefunden werden.

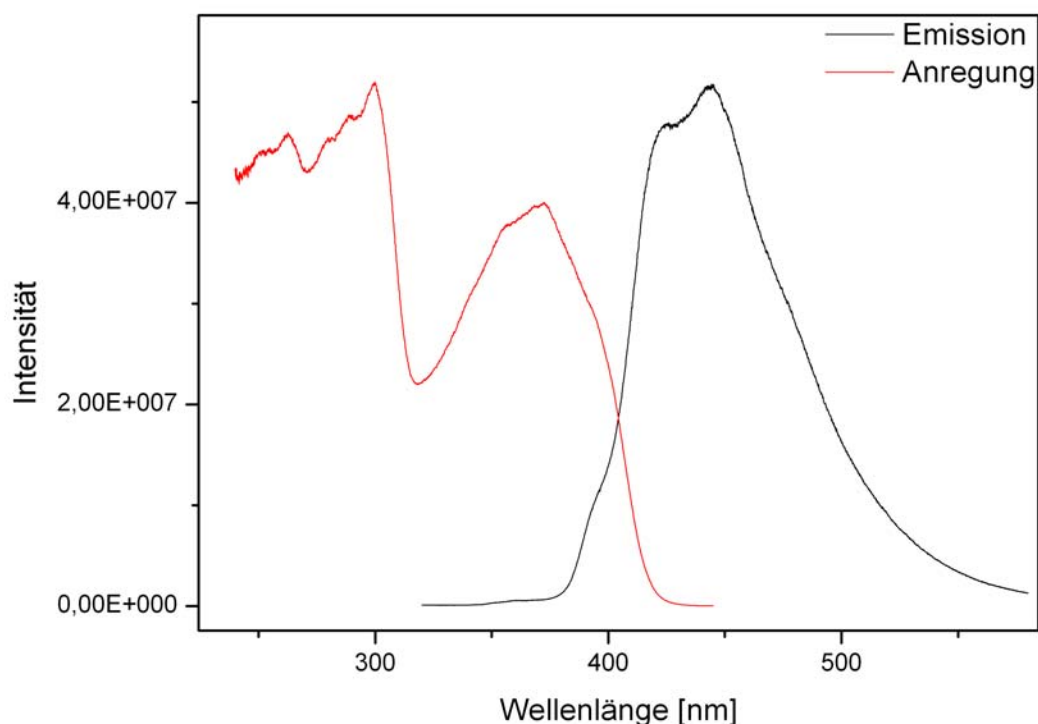
In Lösung zeigen die in Benzol-*d*<sub>6</sub> aufgenommenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren auch hier nur den halben Signalsatz für den Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenylrest, so dass von einer auf der NMR-Zeitskala schnellen Inversion ausgegangen werden kann. DFT-Berechnungen von *THIEL* (B3LYP, 6-311G\*) am vergleichbaren Dibenz[*c,g*]fluorenylanion ergaben eine nur sehr kleine Inversionsbarriere von 18.76 kJ/mol.<sup>[72]</sup>

### 3.4.2 Fluoreszenzmessungen

Da Lösungen von **25** und der beiden Tbf-Isomere bei Tageslicht an der Oberfläche einen blauen Schimmer zeigen und bei Bestrahlung mit einer im Labor üblichen UV-Lampe (Hanau Fluotest, λ = 366 nm) intensiv blau fluoreszieren, wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *CLAUDIA WICKLEDER* an der Universität Siegen Fluoreszenzmessungen an den Substanzen 8*bH*-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (**17**), 17*H*-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (**18**) und 17-Trimethylsilyltetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (**25**) vorgenommen.

Für die Fluoreszenzmessungen wurden von den Verbindungen **17**, **18** und **25** 0.5 mM Lösungen in Dichlormethan angefertigt und auf einem *Fluorospectrometer Fluorolog-3 FL3-22* der Firma *Jobin Yvon* vermessen.

Der erhaltenen Spektren der jeweiligen Substanzen sind in Abb. 3.20 bis Abb. 3.22 dargestellt, wobei die roten Graphen die Intensität des eingestrahlt Lichts und die schwarzen Graphen die Intensität des von der jeweiligen Lösung fluoreszierten Lichts über die Wellenlänge beschreiben. Die in den Fluoreszenzspektren an der y-Achse aufgetragene Intensität beschreibt die Anzahl der auf dem Detektor gemessenen Signale und ist lediglich eine relativer Wert.



**Abb. 3.20:** Fluoreszenzspektrum von **17** in Dichlormethan (0.5 mM).

Wie in Abb. 3.20 zu sehen, zeigt das Fluoreszenzspektrum der Verbindung **18** breite Absorptionsbanden mit Maxima bei etwa 300 und 370 nm. Die Banden des als Fluoreszenz wieder emittierten Lichts sind ebenfalls relativ breit und weisen Maxima bei 425 und 448 nm auf. Hierbei ist auszuschließen, dass dieses Phänomen auf einer partiellen Isomerisierung von **17** zu **18** beruht (siehe Kapitel 3.1), da auch in dessen Fluoreszenzspektrum eine Schulter in der Bande des emittierten Lichts zu beobachten ist und darüber hinaus die Maxima bei 400 und 420 nm liegen. Auch die Verbindung **18** zeigt eine breite Absorptionsbande mit mehreren Maxima im Bereich zwischen 330 und 380 nm.

Im Gegensatz zu den beiden Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenisomeren absorbiert deren Trimethylsilylderivat **25** lediglich in einem eng fokussierten Bereich mit einem Maximum bei 400 nm. Die Bande des emittierten Lichts weist ein Maximum bei 425 nm auf.

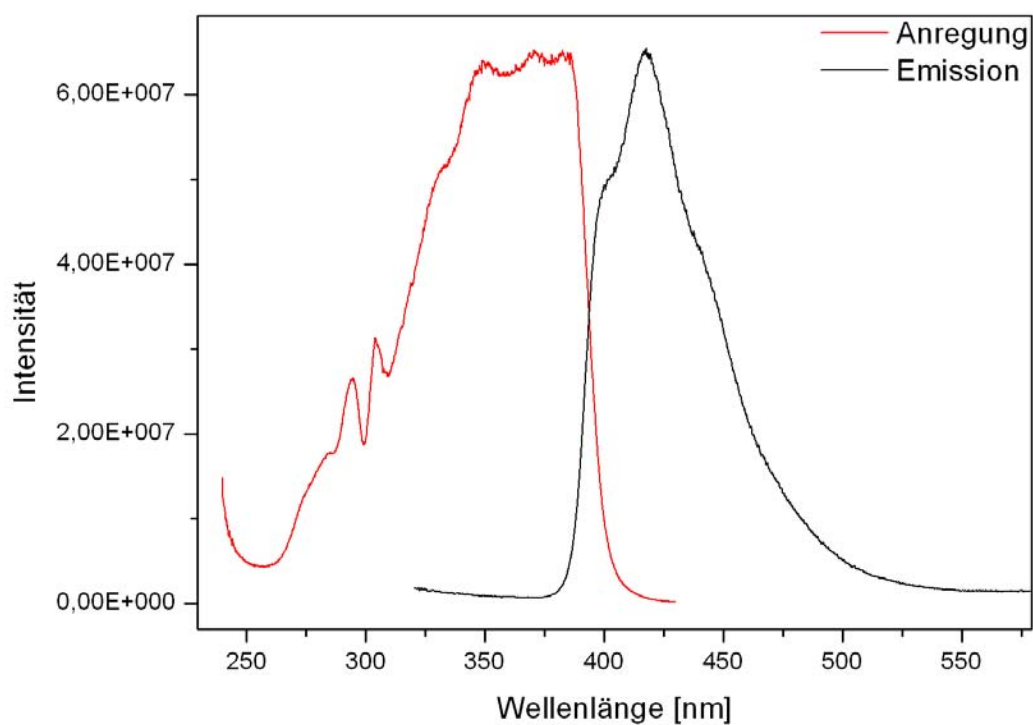


Abb. 3.21: Fluoreszenzspektrum von 17H-Tbf (**18**) in Dichlormethan (0.5 mM).

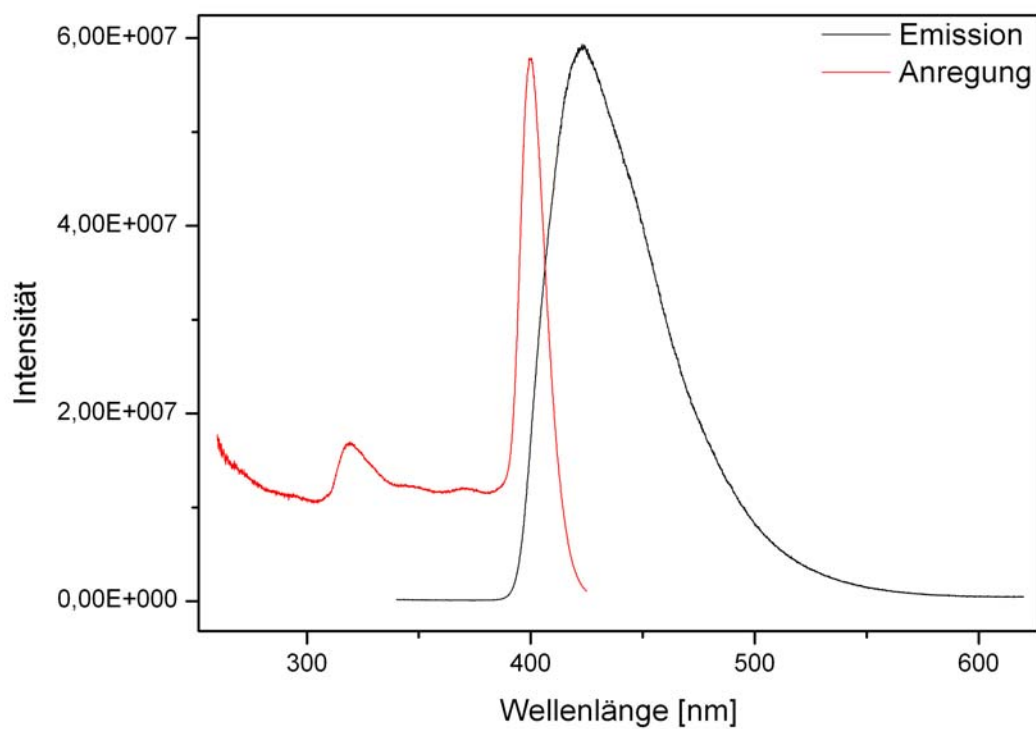


Abb. 3.22: Fluoreszenzspektrum von 17-Me<sub>3</sub>SiTbf (**25**) in Dichlormethan(0.5 mM).

### 3.4.3 Umsetzung von 17-Me<sub>3</sub>SiTbf mit TiCl<sub>4</sub>

Zur Synthese von Terabenz[*a,c,g,i*]fluorenyltitantrichlorid [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>3</sub>] wurde das silylierte Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren-Derivat **25** in verschiedenen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Toluol, Cyclohexan und *n*-Hexan mit TiCl<sub>4</sub> umgesetzt, wobei zumeist braun-grüne oder braun-rote Lösungen entstanden, aus denen graue bis grau-violette, unidentifizierbare Feststoffe ausfielen. Die Bildung der Zielverbindung [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>3</sub>] konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

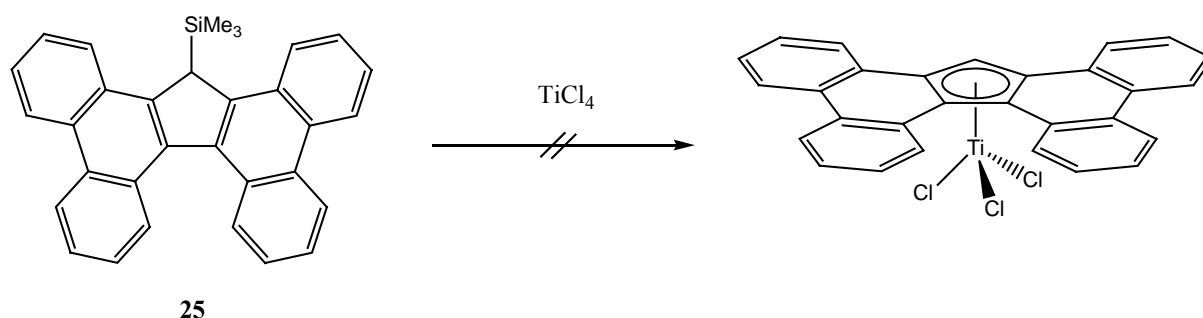
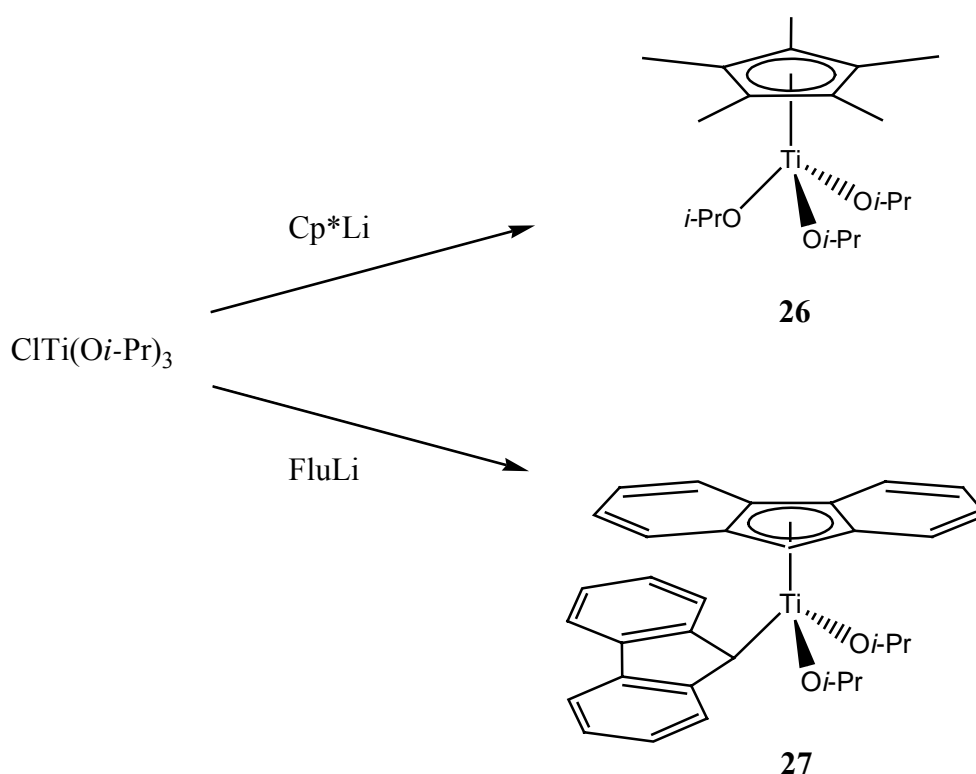


Abb. 3.23: Umsetzung von **25** mit TiCl<sub>4</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln.

### 3.5 Umsetzung von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] mit Chlorotitanalkoxiden

Eine weitere Möglichkeit Redoxreaktionen bei der Synthese von Titanocenhalbsandwichkomplexen zu unterdrücken ist die Erhöhung der Elektronendichte am hochvalenten Metallzentrum. Chlortitanalkoxide zum Beispiel zeigen gegenüber reinen Titanhalogeniden eine vergleichsweise geringe Lewis-acidität,<sup>[87]</sup> so dass sie direkt mit lithiierten Cp-Derivaten umgesetzt werden können. Auf diese Weise synthetisierte RAUSCH 1993 [(η<sup>5</sup>-Cp<sup>\*</sup>)Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub>] (**26**) direkt aus Cp<sup>\*</sup>Li und [ClTi(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub>],<sup>[88]</sup> und PEREZ, IVCHENKO und LYSENKO konnten 2002 den unter ambienten Bedingungen stabilen Fluorenyltitankomplex [(η<sup>5</sup>-Flu)(η<sup>1</sup>-Flu)Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>] (**27**) durch die Umsetzung von FluLi mit [ClTi(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub>] darstellen (Abb. 3.24).<sup>[89]</sup>

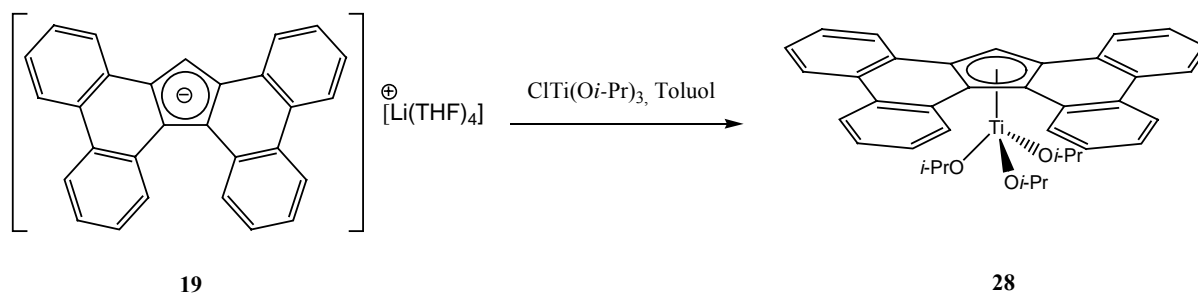


**Abb. 3.24:** Direkte Umsetzungen von  $[\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  mit lithiierten Cp-Derivaten.

Titanocenhalbsandwichkomplexe mit Alkoxiden als Hilfsliganden erreichen höhere Aktivitäten bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol als deren Chloroanaloge,<sup>[90]</sup> weshalb die oben beschriebene einstufige Syntheseroute als vorteilhaft anzusehen ist.

### 3.5.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$

Bei der Synthese von Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitantriiisopropoxid  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  (**28**) wurde das Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyllithium-Salz **19** zusammen mit  $[\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  in Toluol unter ambienten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Einengen des Reaktionsgemisches bis zur Trockene und nachfolgende Extraktion des Rückstands ergaben eine blass gelbe Lösung, aus der bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  Verbindung **28** mit 68 % Ausbeute in Form gelber Kristalle isoliert werden konnte. Die Synthese von **28** erfordert das Arbeiten in nicht-koordinierenden aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol, da koordinierende Solventien wie THF oder Diethylether die Bildung des Tbf-Dimers unterstützen. Dieses Phänomen tritt ebenfalls bei der Synthese von Fluorenyltitankomplexen auf und ist in der Literatur bekannt.<sup>[79]</sup>

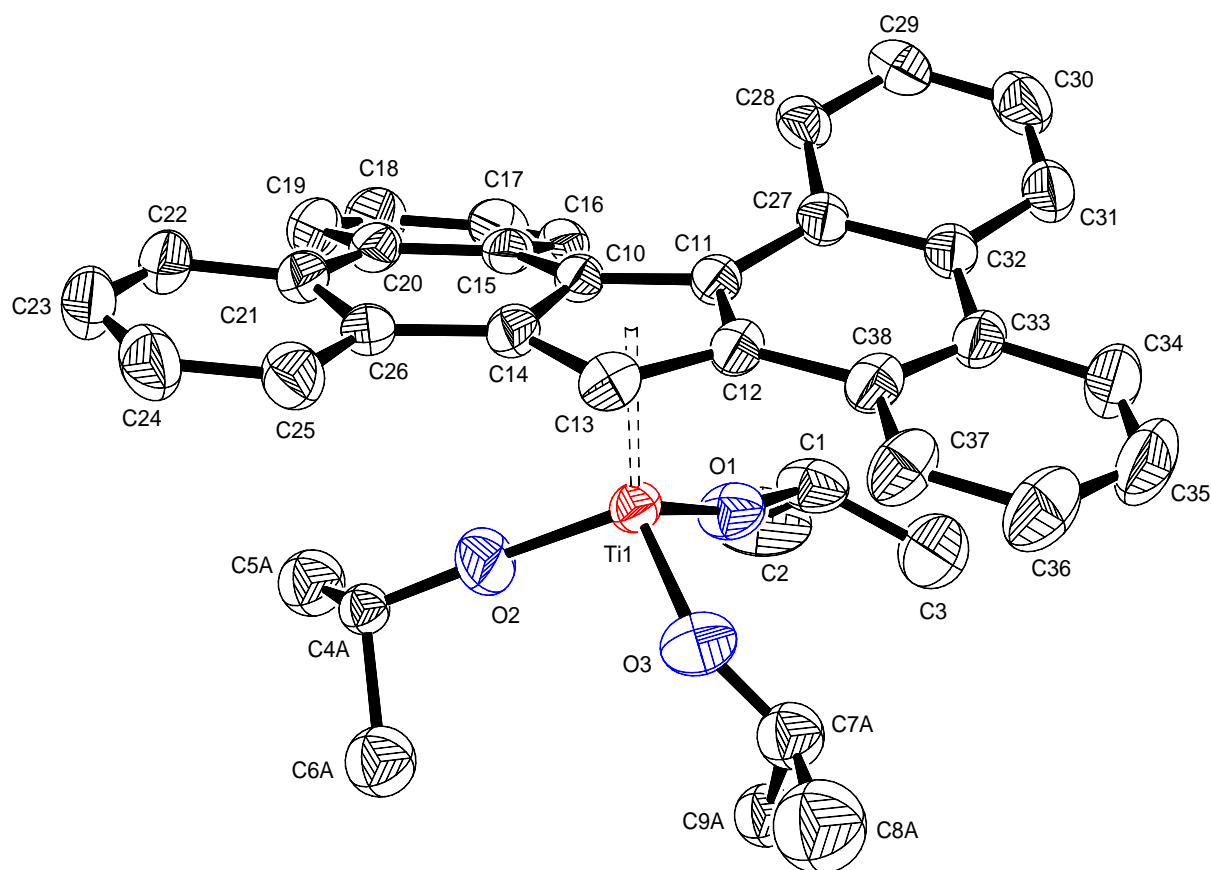


**Abb. 3.25:** Synthese von  $\text{TbfTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (**28**).

Verbindung **28** schmilzt bei 135 °C und ist in aromatischen sowie aliphatischen Lösungsmitteln gut löslich. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Herunterkühlen einer Lösung von **28** in *n*-Hexan auf –60 °C erhalten werden.

Der in Abb. 3.26 gezeigte Komplex **28** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Das Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tbf- und drei Isopropoxyliganden koordiniert.

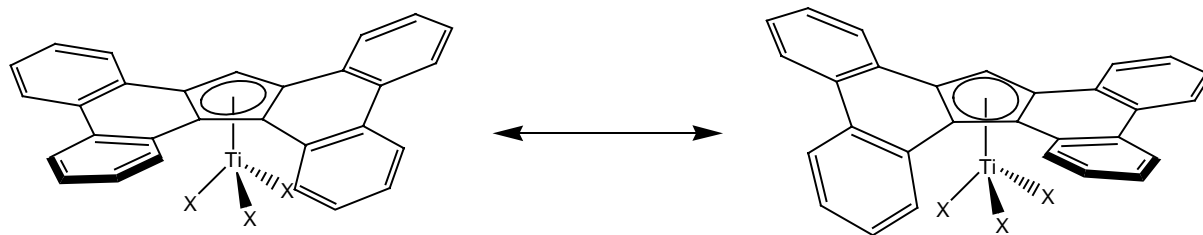
Wie bei der Koordination des axial chiralen Tetrabenzofluorenylanions an ein Metallzentrum zu erwarten ist auch der Komplex  $\text{TbfTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  axial chiral. Der Abstand vom Ti(1) zum Centroiden (Ct) des  $\eta^5$ -koordinierten Fünfringes C(10)–C(11)–C(12)–C(13)–C(14) beträgt 2.120 Å, und ist somit nahezu identisch mit dem Abstand vom Titan zum Centroiden des  $\eta^5$ -koordinierten Fluorenylliganden in der Verbindung  $(\eta^5\text{-Flu})(\eta^1\text{-Flu})\text{Ti}(^i\text{PrO})_2$  (2.122 Å). Im Festkörper weisen zwei der Isopropoxyliganden mit Ti(1)–O(1) 1.775(8) Å und Ti(1)–O(2) 1.768(8) Å kurze Ti–O-Bindungslängen und damit korrespondierend große Ti–O–C-Winkel von Ti(1)–O(1)–C(1) 165.0(5)° und Ti(1)–O(2)–C(4) 169.2(2)° auf, was auf einen großen Anteil an  $\pi$ -Donation von Seiten der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs schließen lässt. Der dritte Isopropoxyligand zeigt einen größeren Abstand Ti(1)–O(3) von 1.823(2) Å und damit korrespondierend einen geringeren Ti(1)–O(3)–C(7)-Winkel von 137.4(5)° auf.



**Abb. 3.26:** Molekülstruktur von **28** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)–Ct(1) 2.120, Ti(1)–O(1) 1.775(8), Ti(1)–O(2) 1.768(8), Ti(1)–O(3) 1.823(2), O(1)–C(1) 1.396(3), O(2)–C(4) 1.394(3), O(3)–C(7) 1.319(9), C(10)–C(11) 1.435(3), C(10)–C(14) 1.417(4), C(11)–C(12) 1.418(4), C(12)–C(13) 1.409(4), Ti(1)–O(1)–C(1) 165.0(5), Ti(1)–O(2)–C(4) 169.2(2), Ti(1)–O(3)–C(7) 137.4(5), C(15)–C(10)–C(11)–C(27) 22.41(45).

Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf Packungseffekte der Moleküle im Kristall und nicht auf unterschiedliche Bindungssituationen zurückzuführen da in Lösung sowohl im  $^1\text{H}$ - wie auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum alle drei Isopropoxygruppen chemisch äquivalent sind.

Wie schon bei Verbindung **25** der Fall, finden sich im Festkörper beide Isomere in der Elementarzelle, die in Lösung aufgenommenen NMR-Spektren hingegen zeigen bei diesem und auch bei allen nachfolgend diskutierten Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitankomplexen nur den halben Signalsatz für den Tbf-Liganden. Der die axiale Chiralität der Verbindung verursachende Torsionswinkel C(15)–C(10)–C(11)–C(27) beträgt 22.41(45)°.



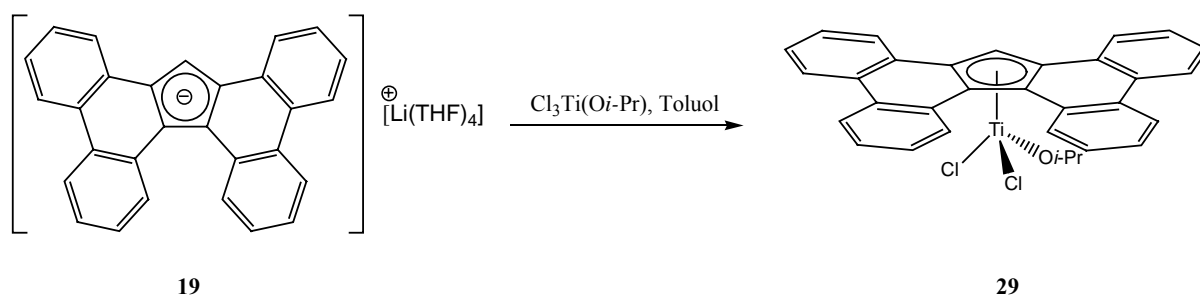
**Abb. 3.27:** Isomerisierung axial chiraler Tetrabenzofluorenyltitankomplexe durch Inversion (X = Ligand).

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung konnten die markanten Peaks keinen definierten Fragmenten zugeordnet werden, lediglich der Peak bei  $m/z = 598.8$  mit einer Intensität von 90 % lässt sich dem Molekülkation der Verbindung zuweisen.

### 3.5.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})]$

Da sich die Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom durch  $\pi$ -Donation der freien Elektronenpaare an den Alkoxyliganden als erfolgreiches Konzept bei der Synthese eines Tetrabenzofluorenyltitanhalbsandwichkomplexes herausgestellt hat, soll nun untersucht werden, wie ausgeprägt die Elektronendichteerhöhung sein muss um Redoxreaktionen zu unterdrücken.

Analog zur Synthese von Komplex **28** sollte nun ausgehend von dem stärker Lewis-aciden  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]$ , das nach einer modifizierten Synthese von *HIGASHIMURA* dargestellt wurde,<sup>[87]</sup> der Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})]$  (**29**) synthetisiert werden.



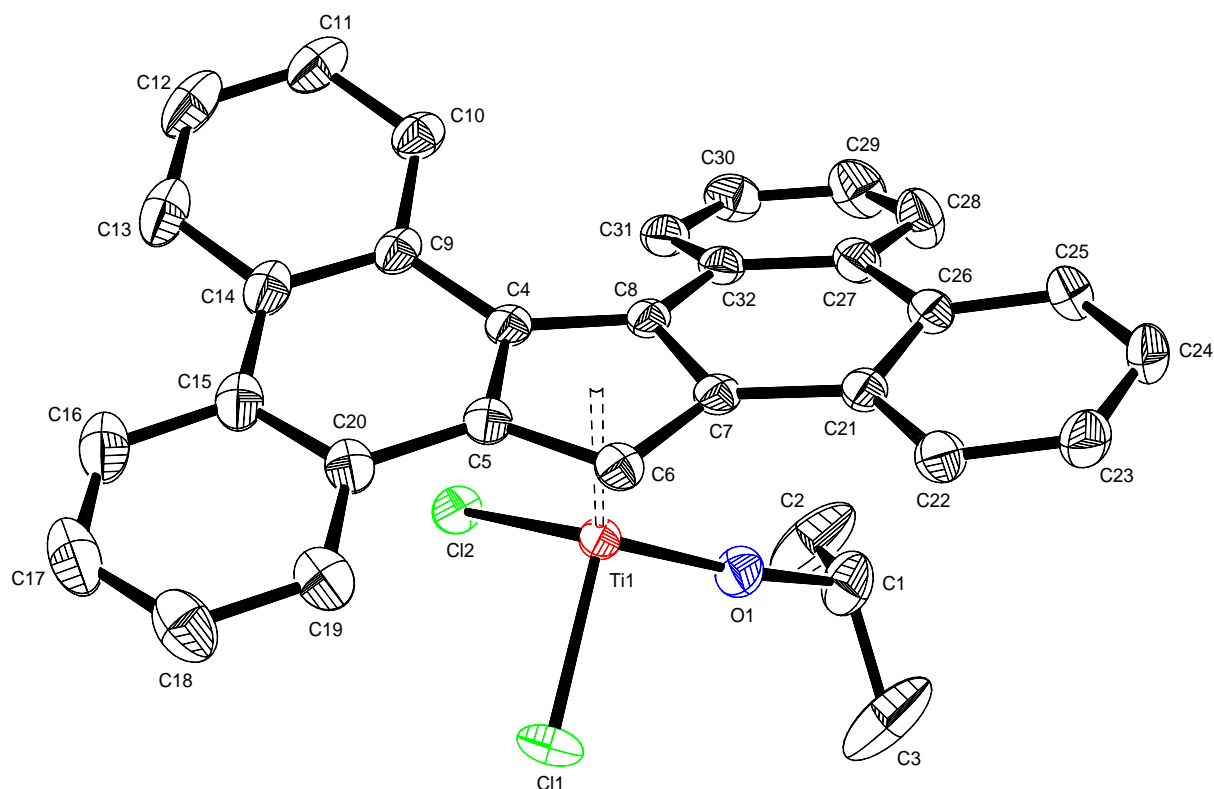
**Abb. 3.28:** Synthese von **29** aus **19** und  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})$ .

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]$  mit **19** in Toluol bildet sich sofort eine rote Suspension. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Dichlormethan konnte durch Überschichten der Lösung mit *n*-Hexan Verbindung **29** mit 23 % Ausbeute in



Form roter Kristalle isoliert werden, die qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Der in Abb. 3.29 gezeigte Komplex **29** kristallisiert aus Dichlormethan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tbf-, zwei Chloro- und einem Isopropoxyliganden koordiniert.



**Abb. 3.29:** Molekülstruktur von **29** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct(1) 2.049, Ti(1)–O(1) 1.733(3), Ti(1)–Cl(1) 2.284(9), Ti(1)–Cl(2) 2.285(7), O(1)–C(1) 1.426(3), C(4)–C(5) 1.417(3), C(4)–C(8) 1.446(3), C(5)–C(6) 1.422(3), C(6)–C(7) 1.416(3), C(7)–C(8) 1.423(3), Ti(1)–O(1)–C(1) 173.25(1), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 103.99(2), C(9)–C(4)–C(8)–C(32) 21.32(40).

Der Abstand vom Titan zum Centroiden des Fünfringes C(4)–C(5)–C(6)–C(7)–C(8) beträgt 2.049 Å und ist damit signifikant kürzer als der in Verbindung **28**, was auf die niedrigere Elektronendichte am Zentralatom zurückzuführen ist. Aus selbiger resultiert auch die kurze Ti(1)–O(1)-Bindung mit 1.733(3) Å und der große Winkel Ti(1)–O(1)–C(1) von 173.25(1)°, welche beide ein Indikator für starke  $\pi\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom mit den leeren d-Orbitalen des Titans sind. Der Abstand Ti–Cl beträgt im arithmetischen Mittel 2.285 Å und liegt wie auch der Winkel Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) mit

103.99(2)° im zu erwartenden Bereich. Der die Torsion des Moleküls beschreibende Diederwinkel C(9)–C(4)–C(8)–C(32) misst 21.32(40)° und gleicht damit dem in Komplex **28**. Verbindung **29** schmilzt bei einer Temperatur von 208 °C und ist löslich in aromatischen und halogenierten Solventien. Im <sup>1</sup>H-NMR (Chloroform-*d*<sub>1</sub>, 500.13 MHz, 300 K) liegt das Signal des Protons H-17 in tiefem Feld bei δ = 8.014 ppm, was korrelierend mit dem kurzen Ti-Ct-Abstand auf eine starke Bindung zwischen Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden und dem zentralen Titanion hindeutet.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) von **29** kann der bei *m/z* = 541.7 mit einer Intensität von 20 % auftretende Peak dem Molekülkation der Verbindung zugeordnet werden, der Basispeak bei *m/z* = 364.9 dem Kation des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden.

Die erfolgreiche Synthese des Komplexes **29** mit 23 % Ausbeute beweist, dass die durch nur einen Isopropoxyliganden verursachte Elektronendichteerhöhung am Titan bereits ausreicht, um Redoxreaktionen bei der direkten Umsetzung von **19** mit hochvalenten Titanspezies zumindest teilweise zu unterdrücken.

Um die Ausbeute des Komplexes [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(O<sup>*i*</sup>Pr)] zu steigern wurde versucht, die Elektronendichte am Titan durch Koordination weiterer Donormoleküle wie THF an das Lewis-acide [Cl<sub>3</sub>Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)] zu erhöhen.<sup>[91]</sup>

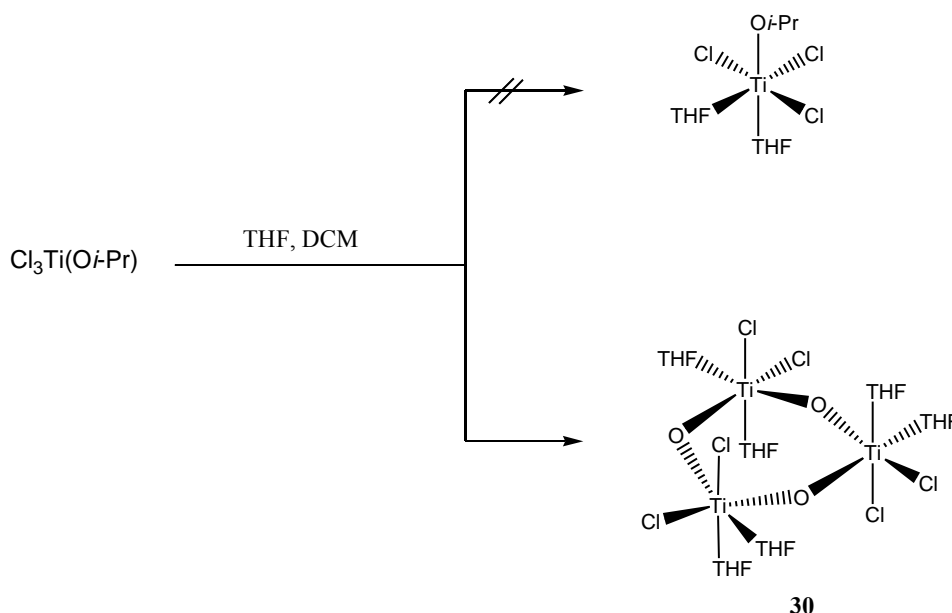
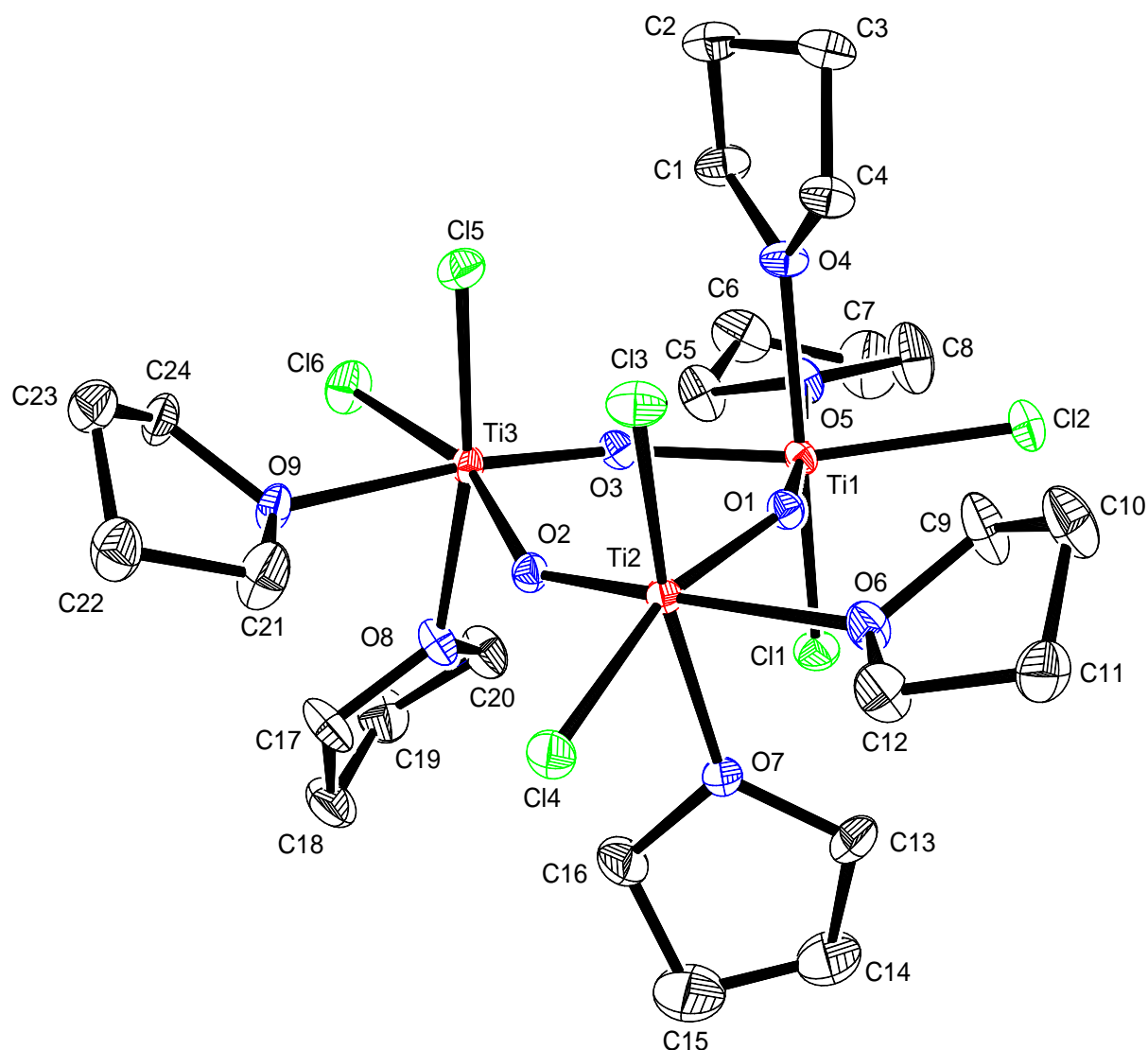


Abb. 3.30: Umsetzung von [Cl<sub>3</sub>Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)] mit THF in Dichlormethan.

Bei der analog zur Synthese von  $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]^{[92]}$  durchgeführten schwach exothermen Umsetzung von  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]$  mit THF in Dichlormethan entstand zunächst eine gelbe Lösung, die sich mit der Zeit über orange nach violett verfärbte. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein viskoses violettes Öl erhalten, aus dem sich langsam farblose Kristalle abschieden. Die Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle zeigte nicht wie erwartet das zweifach mit THF koordinierte  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]^{[91]}$ , sondern die trimere oxoverbrückte Titanspezies  $[\{\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{THF})_2(\mu\text{-O})\}_3]$  (**30**), die in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle kristallisierte.



**Abb. 3.31:** Molekülstruktur von **30** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–O(1) 1.7175(14), Ti(1)–O(3) 1.9519(14), Ti(1)–O(4) 2.0995(14), Ti(1)–O(5) 2.2424(24), Ti(1)–Cl(1) 2.3178(6), Ti(1)–Cl(2) 2.3720(6), Ti(2)–O(1) 1.9604(13), Ti(2)–O(2) 1.7171(14), Ti(2)–O(6) 2.2318(15), Ti(2)–O(7) 2.1154(14), Ti(2)–Cl(3) 2.2869(6), Ti(2)–Cl(4) 2.3674(5), Ti(3)–O(2) 1.9465(14), Ti(3)–O(3) 1.7211(13), Ti(3)–O(8) 2.1497(14), Ti(3)–O(9) 2.2578(13), Ti(3)–Cl(5) 2.2872(6), Ti(3)–Cl(6) 2.3504(7), O(1)–Ti(1)–O(3) 93.78(6), O(2)–Ti(2)–O(1) 91.83(6), O(3)–Ti(3)–O(2) 93.44.

Abb. 3.32 zeigt die Molekülstruktur der trimeren Verbindung **30** im Kristall, bei der jedes der drei Titanzentren verzerrt oktaedrisch von jeweils zwei THF-Molekülen, zwei terminalen Chloro- und zwei verbrückenden Oxoliganden koordiniert ist. Die Titanzentren bilden mit den Oxoliganden einen gewellten Sechsring mit alternierenden Ti–O-Bindungslängen in der Wannenkongformation. Die Länge der Bindungen Ti(1)–O(1), Ti(2)–O(2) und Ti(3)–O(3) misst 1.7175(14) Å, 1.7171(14) Å und 1.7211(13) Å und ist damit signifikant kürzer als die der Bindungen Ti(1)–O(3), Ti(2)–O(1) und Ti(3)–O(2) mit 1.9519(14) Å, 1.9604(13) Å sowie 1.9465(14) Å, was einen deutlichen *trans*-Effekt der Chloroliganden zeigt. Die (μ-O)-Ti-(μ-O)-Winkel betragen O(1)–Ti(1)–O(3) 93.78(6)°, O(2)–Ti(2)–O(1) 91.83(6)° und O(3)–Ti(3)–O(2) 93.44°. Auch bei den Abständen der Chloroliganden zu den Titanzentren gibt es zwei unterschiedliche Gruppen: Die *trans*-ständig zu den μ-Oxobrücken positionierten Chloroliganden Ti(1)–Cl(2); Ti(2)–Cl(4) Å und Ti(3)–Cl(6) sind mit 2.3720(6) Å, 2.3674(5) Å und 2.3504(7) Å signifikant länger als die *trans* zu den THF-Molekülen koordinierten Chloroliganden, deren Bindungen Ti(1)–Cl(1), Ti(2)–Cl(3) und Ti(3)–Cl(5) Längen von 2.3178(6) Å, 2.2869(6) Å und 2.2872(6) Å aufweisen.

Die Verbindung **30** stellt ein Folgeprodukt der literaturbekannten thermischen Zersetzung von [Cl<sub>3</sub>Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)] dar, bei der Isopropylchlorid abgespalten wird.<sup>[93]</sup>

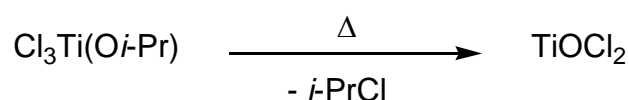


Abb. 3.32: Die literaturbekannte thermische Zersetzung von [Cl<sub>3</sub>Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)].

Abgesehen von der röntgenkristallografischen Charakterisierung wurden keine weiteren analytischen Untersuchungen vorgenommen, da Verbindung **30** nicht als das erwünschte weniger Lewis-acide Basenaddukt von [Cl<sub>3</sub>Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)] für die Synthese von **29** verwendet werden konnte.

### 3.6 Umsetzung von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] mit Chlorotitantriphenoxyden

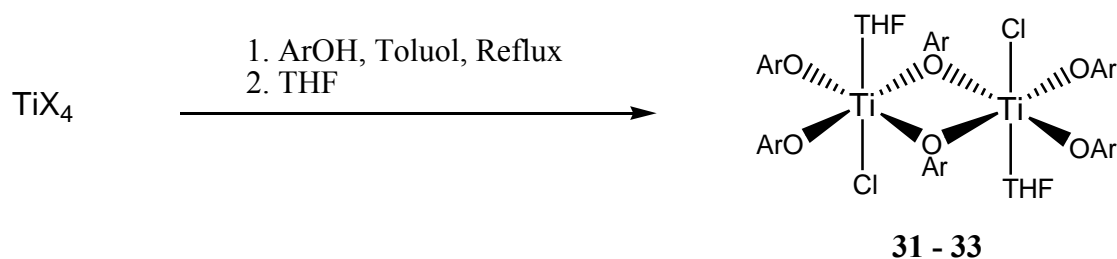
Nach der erfolgreichen Synthese von Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenyltitankomplexen durch Umsetzung von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] mit Chlortitanalkoxyden wurde versucht, das Synthesekonzept auf Chlorotitanphenoxide zu übertragen.

Als problematisch erwies sich das Fehlen von definierten Chlortitantriphenoxykomplexen in der Literatur, die als Edukte für die oben beschriebene Synthese dienen sollten.

Während Dichlorotitandiphenoxykomplexe als wohldefinierte kristalline Feststoffe erhalten werden,<sup>[94-97]</sup> werden Chlorotitantriphenoxykomplexe in der Literatur als viskose Öle beschrieben.<sup>[98]</sup> Im Vergleich zu Chlortitanalkoxiden sind die korrespondierenden -phenoxide durch  $\sigma^n-\pi^*$ -Wechselwirkungen zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und antibindenden Orbitalen des aromatischen Ringsystems Lewis-acider<sup>[99]</sup> und lassen sich deshalb leicht mit Lewis-Basen umsetzen.<sup>[100,101]</sup>

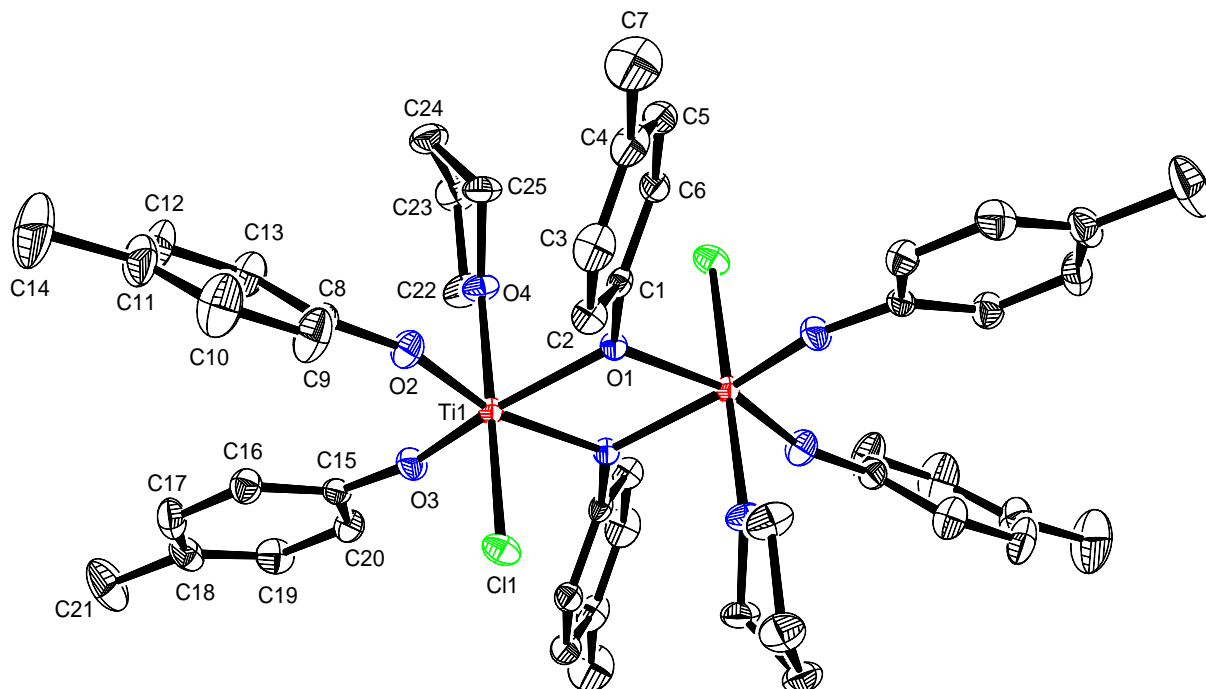
### 3.6.1 Synthese definierter Chlorotitantriphenoxide

Bei der Synthese von Chlorotitantriphenoxiden definierter Zusammensetzung wurden Tetraethoxytitan  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  bzw.  $\text{TiCl}_4$  zusammen mit drei verschiedene Phenolen (Phenol, 4-Methylphenol und 4-*tert*-Butylphenol) in Toluol refluxiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden die zurückbleibenden hochviskosen, tief roten Öle in einer leicht exothermen Reaktion in THF aufgenommen und die Lösungen zur Kristallisation mit *n*-Hexan überschichtet, wobei in allen Fällen Produkte in Form dunkelroter Kristalle der allgemeinen Zusammensetzung  $[\{\text{ClTi}(\text{OAr})_2(\mu\text{-OAr})(\text{THF})\}_2]$  (mit Ar = Phenyl (**31**), 4-Methylphenyl (**32**) und 4-*tert*-Butylphenyl (**33**)) in Ausbeuten von 39 – 83 % erhalten werden konnten. Die isolierten Verbindungen schmelzen bei Temperaturen von 95 °C (**31**), 109 °C (**32**) und 125 °C (**33**) und sind gut löslich in Cyclohexan, aromatischen Solventien und THF.



**Abb. 3.33:** Synthese von Chlortitantriphenoxidkomplexen der allgemeinen Formel  $[\{\text{ClTi}(\text{OAr})_2(\mu\text{-OAr})(\text{THF})\}_2]$  (X = Cl, OEt; Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**31**), 4-Me $\text{C}_6\text{H}_4$  (**32**) und 4-*t*Bu $\text{C}_6\text{H}_4$  (**33**)).

Von der Verbindung  $[\{\text{ClTi}(\text{O}-4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2(\mu\text{-O}-4\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{THF})\}_2]$  (**32**) konnten qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. **32** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.



**Abb. 3.34:** Molekülstruktur von **32** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Cl(1) 2.343(4), Ti(1)–O(1) 2.056(3), Ti(1)–O(2) 1.789(8), Ti(1)–O(3) 1.808(4), Ti(1)–O(4) 2.142(4), O(1)–C(1) 1.383(4), O(2)–C(8) 1.354(3), O(3)–C(15) 1.351(0), Ti(1)–O(1)–C(1) 125.94(8), Ti(1)–O(2)–C(8) 164.01(1), Ti(1)–O(3)–C(15) 164.44(1), Ti(1)–O(1)–Ti(1) 108.23(4).

Abb. 3.34 zeigt die punktsymmetrische Struktur des dimeren Moleküls im Kristall. Die oktaedrisch koordinierten Titanzentren sind über zwei 4-Methylphenoxyliganden verbrückt, die Chloroliganden stehen in *trans*-Position zu den koordinierten THF-Molekülen.

Die Bindungslänge Ti(1)–Cl(1) beträgt jeweils 2.343(4) Å und die Länge der *trans*-ständigen Ti(1)–O(4)-Bindungen zwischen den Titanzentren und den Sauerstoffatomen der koordinierten THF-Moleküle 2.142(4) Å. Der Abstand der Sauerstoffatome in den verbrückenden 4-Methylphenoxyliganden zu den Titanatomen Ti(1)–O(1) misst 2.056(3) Å und ist damit erwartungsgemäß länger als der zu den terminalen Liganden Ti(1)–O(2) und Ti(1)–O(3) mit 1.789(8) Å bzw. 1.808(4) Å.

*NIELSON* veröffentlichte 2006 eine strukturell vergleichbare Verbindung (**34**) mit durch fehlendes THF quadratisch-pyramidal koordinierten Titanzentren und 2,4-Dimethylphenoxyd-

anstelle von 4-Methylphenoxyliganden.<sup>[102]</sup> Tab. 3.1 zeigt einen Vergleich der wichtigsten strukturellen Parameter zwischen den Verbindungen **32** und **34**.

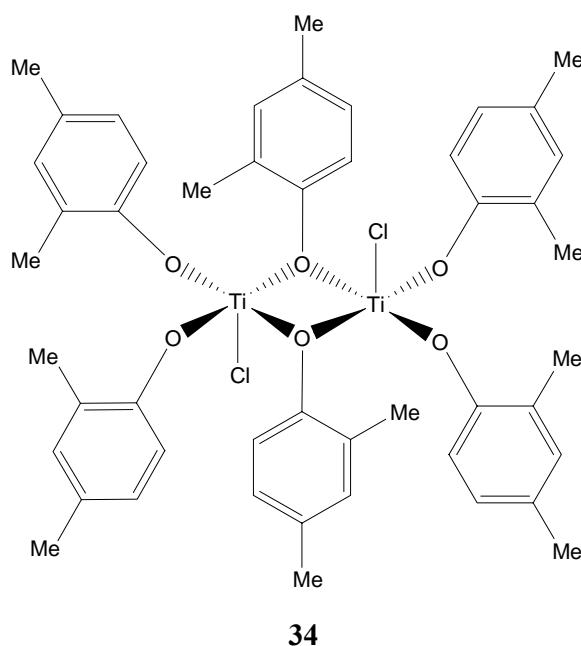


Abb. 3.35: Die von NIELSON publizierte Verbindung **34**.

Tab. 3.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **32** und **34**.

	<b>32</b>	<b>34</b>
Ti(1)–Cl(1)	2.343(4)	2.269(1)
Ti(1)–O(1)	2.056(3)	1.927(1)
Ti(1)–O(2)	1.789(8)	1.757(1)
Ti(1)–O(3)	1.808(4)	1.794(2)
Ti(1)–O(4)	2.142(4)	-
Ti(1)–O(1)–C	125.94(8)	126.1(1)
Ti(1)–O(2)–C	164.01(1)	171.4(1)
Ti(1)–O(3)–C	164.44(1)	138.8(1)
Ti(1)–O(1)–Ti(1)'	108.23(4)	108.24(6)

Beim Vergleich der Ti(1)–Cl(1)-Bindungslängen zeigt sich der elektronische Einfluss des *trans*-ständigen THF-Moleküls, der in einer Aufweitung der Bindung von 2.343(4) Å in **32** auf 2.269(1) Å in **34** resultiert. Ebenso ist die Ti(1)–O(1)-Bindung mit 2.056(3) Å gegenüber

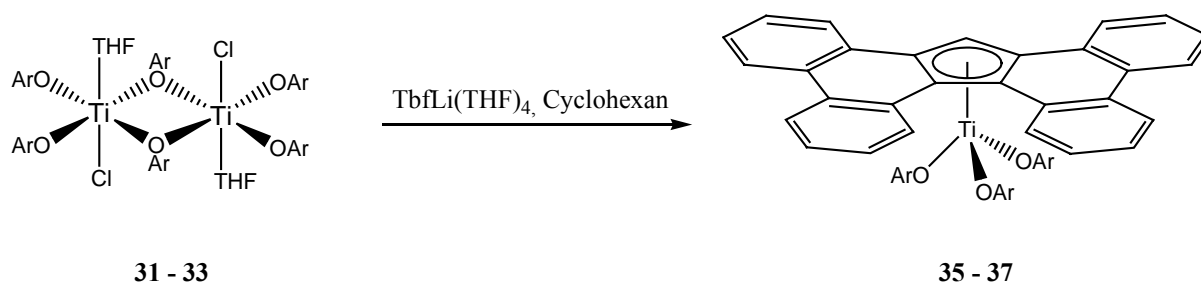
1.927(1) Å signifikant verlängert, im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Längen der Bindungen Ti(1)–O(2) und Ti(1)–O(3) nur wenig.

Beim Vergleich der Bindungswinkel untereinander stellt sich heraus, dass die Bindungssituation zwischen den Titan- und den Sauerstoffatomen der verbrückenden Phenoxyliganden bis auf die oben erwähnte leicht aufgeweitete Ti(1)–O(1)-Bindung gleich sein muss, da die Winkel Ti(1)–O(1)–C und Ti(1)–O(1)–Ti(1)' mit in beiden Molekülen nahezu identisch sind. Der größte Unterschied zwischen den beiden Molekülstrukturen im Kristall offenbart sich in den Bindungswinkel Ti(1)–O(2)–C und Ti(1)–O(3)–C, die sich in Verbindung **32** mit 164.01(1)° und 164.44(1)° nahezu gleichen, in Verbindung **33** aber mit 171.4(1)° sowie 138.8(1)° stark differieren.

Die in Chloroform-*d*<sub>1</sub> aufgenommenen Kernresonanzspektren (<sup>1</sup>H-NMR: 500.13 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: 124.75 MHz; beide 300 K) zeigen für die Verbindungen **31** und **32** verbreiterte Signale im Aromatenbereich, was auf ein dynamisches Verhalten in Lösung hindeutet. Im Gegensatz dazu lassen sich in Verbindung **33** scharfe und genau zuzuordnende Signale beobachten, weshalb hier von einer durch den großen sterischen Anspruch der 4-*tert*-Butylphenoxyliganden eingeschränkten Dynamik auszugehen ist.

### 3.6.2 Synthese von [(η<sup>5</sup>-Tbf)Ti(OAr)<sub>3</sub>]

Bei der Synthese der Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitantriphenoxidkomplexe [(η<sup>5</sup>-Tbf)Ti(OAr)<sub>3</sub>] (Ar = Phenyl (**35**), 4-Methylphenyl (**36**) und 4-*tert*-Butylphenyl (**37**)) wurden die drei verschiedenen Chlortitantriphenoxidkomplexe **31**, **32** und **33** mit [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] (**19**) in Cyclohexan unter ambienten Bedingungen zur Reaktion gebracht.



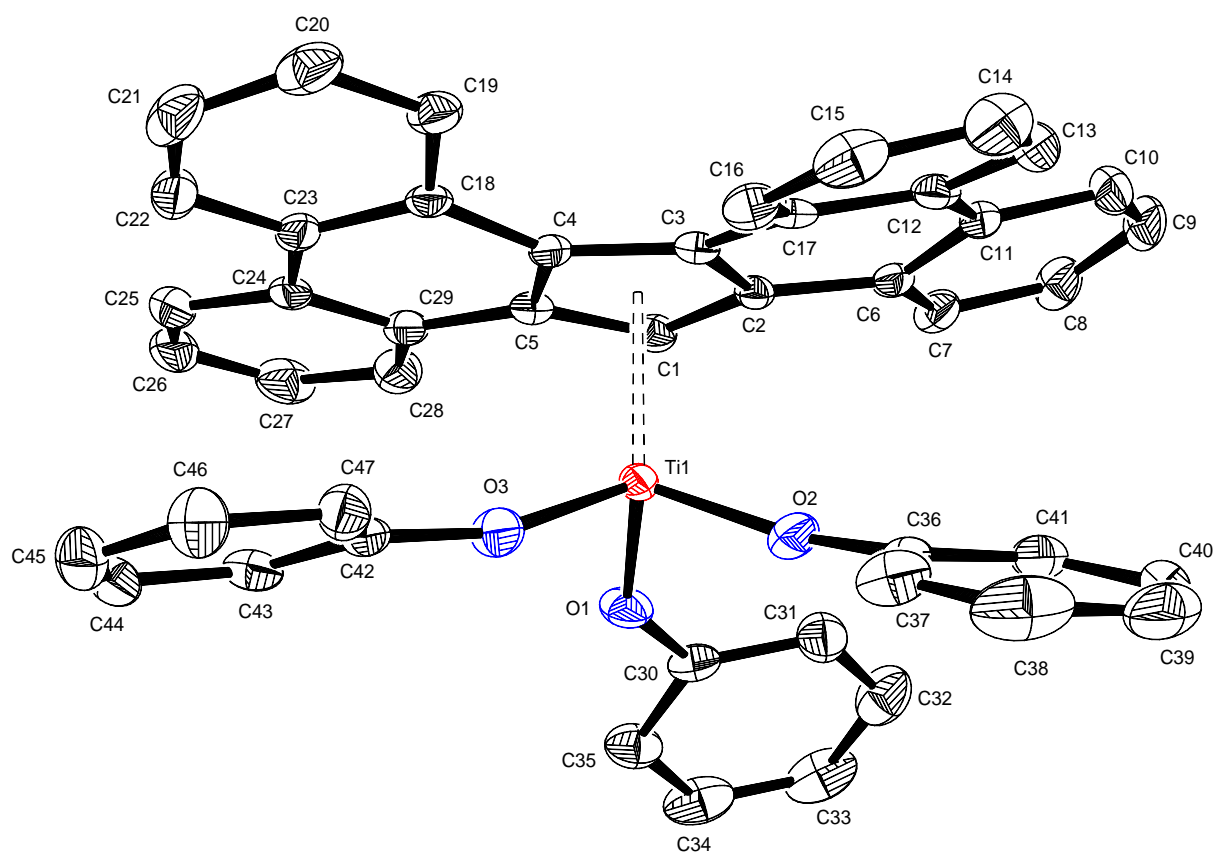
**Abb. 3.36:** Synthese der Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitantriphenoxykomplexe **35**, **36** und **37** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und 4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).



Zur Aufarbeitung der Reaktionslösungen wurden diese filtriert und mit *n*-Hexan überschichtet, worauf die Produkte nach einiger Zeit in Form roter bis orangefarbener Kristalle in Ausbeuten von 35 % (**35**), 29 % (**36**) und 27 % (**37**) isoliert werden konnten.

### 3.6.2.1. Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$

Der Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$  (**35**) schmilzt bei einer Temperatur von 135 °C und ist gut löslich in Cyclohexan und aromatischen sowie halogenierten Solventien. Die beim Überschichten der filtrierten Reaktionslösung gewonnenen Kristalle des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitantriphenoxykomplexes waren qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.



**Abb. 3.37:** Molekülstruktur von **35** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct(1) 2.069, Ti(1)–O(1) 1.851(6), Ti(1)–O(2) 1.799(3), Ti(1)–O(3) 1.806(9), O(1)–C(30) 1.358(8), O(2)–C(36) 1.348(7), O(3)–C(42) 1.356(3), C(1)–C(2) 1.402(3), C(1)–C(5) 1.424(4), C(2)–C(3) 1.438(3), C(3)–C(4) 1.452(4), C(4)–C(5) 1.431(3), Ti(1)–O(1)–C(30) 142.76(1), Ti(1)–O(2)–C(36) 166.11(1), Ti(1)–O(3)–C(42) 161.52(1), C(17)–C(3)–C(4)–C(18) 11.69(51).

Verbindung **35** kristallisiert aus Cyclohexan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Abb. 3.37 zeigt die Molekülstruktur im Kristall, in der das zentrale Titanatom verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tetrabenzofluorenyl- und drei Phenoxyliganden koordiniert ist.

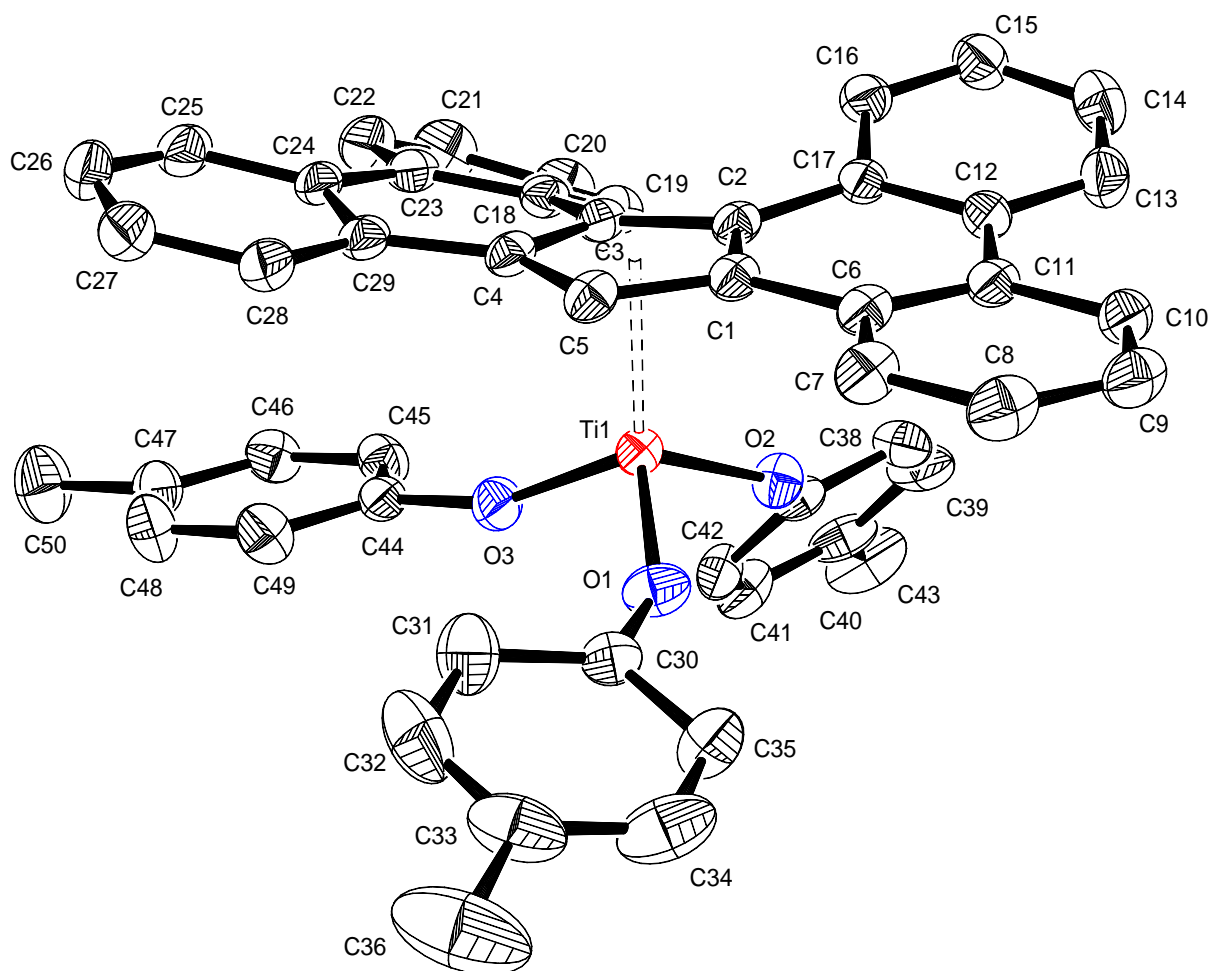
Der Abstand des Titanatoms zum Centroiden (Ct) des Fünfrings C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5) beträgt 2.069 Å. Die Bindungslängen Ti(1)–O(2) und Ti(1)–O(3) sind mit 1.799(3) Å bzw. 1.806(9) Å signifikant kürzer als die der Ti(1)–O(1) mit 1.851(6) Å. Diese Beobachtung korreliert mit den Bindungswinkeln, die für Ti(1)–O(2)–C(36) einen Wert von 166.11(1)° und für Ti(1)–O(3)–C(42) einen Betrag von 161.52(1)° aufweisen. Im Vergleich hierzu ist analog zu dem längeren Ti(1)–O(1)-Abstand der Bindungswinkel Ti(1)–O(1)–C(30) mit 142.76(1)° signifikant kleiner. Diese Unterschiede sind nur im Festkörper festzustellen und könnten auf Packungseffekte zurückzuführen sein, da sich alle Phenoxyliganden im NMR-Spektrum ( $^1\text{H-NMR}$ : 500.13 MHz;  $^{13}\text{C-NMR}$  124.75 MHz, Chloroform- $d_1$ , 300 K) chemisch äquivalent zeigen. In Tendenz ist allerdings zu beobachten, dass die Ti–O-Bindungen im Vergleich zu Verbindung **28** mit durchschnittlich 1.818 Å (arithmetisches Mittel) länger sind, was auf die schon oben beschriebenen  $\sigma^n$ - $\pi^*$ -Wechselwirkungen zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und antibindenden Orbitalen des aromatischen Ringsystems zurückzuführen ist. Die Ti–O–C-Bindungswinkel unterscheiden sich mit durchschnittlich 156.8° allerdings nicht signifikant von denen der Verbindung **27** (arithmetisches Mittel: 157.2°). Der Diederwinkel C(17)–C(3)–C(4)–C(18) von 11.69(51)° beschreibt den Grad der Torsion im Tetrabenzofluorenylliganden des im Festkörper axial chiralen Komplexes.

Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) kann der Peak des Molekülkations bei  $m/z = 692.2$  mit einer Intensität von 10 % beobachtet werden. Neben weiteren unidentifizierbaren Fragmenten des Komplexes finden sich das Tbf-Kation bei  $m/z = 366.1$ , das Phenolatkation bei  $m/z = 94.0$  und das Phenylkation bei  $m/z = 77.0$  mit Intensitäten von jeweils 100, 15 und 30 %.

### 3.6.2.2. Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O-4-MeC}_6\text{H}_4)_3]$

Der Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O-4-MeC}_6\text{H}_4)_3]$  (**36**) schmilzt bei einer Temperatur von 154 °C und zeigt gute Löslichkeit in Solventien wie Cyclohexan sowie aromatischen und halogenierten Lösungsmitteln. Wie schon das am Phenoxyliganden unsubstituierte Analogon **35** konnte auch Verbindung **36** durch Übersichten der filtrierten Reaktionslösung mit *n*-Hexan in Form qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle isoliert werden.

Verbindung **36** kristallisiert aus Cyclohexan in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch von dem  $\eta^5$ -gebundenen Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl- und drei 4-Methylphenoxyliganden koordiniert (siehe Abb. 3.38).



**Abb. 3.38:** Molekülstruktur von **36** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct(1) 2.067, Ti(1)–O(1) 1.829(9), Ti(1)–O(2) 1.844(5), Ti(1)–O(3) 1.800(0), O(1)–C(30) 1.353(2), O(2)–C(37) 1.359(2), O(3)–C(44) 1.361(2), C(1)–C(2) 1.431(2), C(1)–C(5) 1.418(3), C(2)–C(3) 1.437(3), C(3)–C(4) 1.433(3), C(4)–C(5) 1.417(3), Ti(1)–O(1)–C(30) 150.10(1), Ti(1)–O(2)–C(37) 141.72(1), Ti(1)–O(3)–C(44) 160.28(1), C(18)–C(3)–C(19)–C(17) 13.3(4).

Der Abstand zwischen dem Titanzentrum und dem Centroiden des Fünfrings C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) Ti(1)–Ct(1) beträgt 2.067 Å, die Länge der Bindungen Ti(1)–O(1), Ti(1)–O(2) und Ti(1)–O(3) misst 1.829(9) Å und 1.844(5) Å respektive 1.800(0) Å und zeigen damit eine kleinere Varianz als in Verbindung **27**. Im Gegensatz dazu weichen die Bindungswinkel Ti(1)–O(1)–C(30) mit 150.10(1)°, Ti(1)–O(2)–C(37) mit 141.72(1)° und Ti(1)–O(3)–C(44) mit 160.28(1)° stärker voneinander ab, sind aber im arithmetischen Mittel

von 150.7° kleiner als in Verbindung **35**, was auf intensivere  $\sigma^n-\pi^*$ -Wechselwirkungen zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und antibindenden Orbitalen des aromatischen Ringsystems hindeutet. Die unterschiedlichen Ti-O-C-Bindungswinkel sind auch hier wieder wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen, da in den in Chloroform- $d_1$  aufgenommenen NMR-Spektren ( $^1\text{H-NMR}$ : 500.13 MHz;  $^{13}\text{C-NMR}$  124.75 MHz, 300 K) alle drei 4-Methylphenoxyliganden chemisch äquivalent sind. Der Diederwinkel C(18)–C(3)–C(19)–C(17) von 13.36(39)° beschreibt die Torsion des Tbf-Liganden, die dem Komplex **36** im Festkörper eine axiale Chiralität verleiht.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung lassen sich bis auf den bei  $m/z = 366.1$  mit einer Intensität von 10 % gefundenen Peak für das Tbf-Kation keines der weiteren markanten Signale zuordnen.

### 3.6.2.3. Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}-4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)_3]$

Der Tetrabenzofluorenyltitantriphenoxykomplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}-4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)_3]$  (**37**) schmilzt bei einer Temperatur von 173 °C und ist in Cyclohexan und aromatischen sowie in halogenierten Solventien gut löslich.

**Tab. 3.2:** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Chloroform- $d_1$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm] für die Komplexe **35**, **36** und **37**.

	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>
H-1 / H-16	8.14	8.16	8.14
H-2 / H-15	7.60	7.63	7.58
H-3 / H-14	7.53	7.56	7.51
H-4 / H-13	8.38	8.43	8.33
H-5 / H-12	8.41	8.45	8.36
H-6 / H-11	7.48	7.50	7.48
H-7 / H-10	7.56	7.59	7.54
H-8 / H-9	8.81	8.83	8.81
H-17	7.800	7.795	7.793
<i>ortho</i> -H	5.95	5.88	5.89
<i>meta</i> -H	6.85	6.66	6.83
<i>para</i> -Position	6.68 (H)	2.190 (CH <sub>3</sub> )	1.228 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )

**Tab. 3.3:** Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (Chloroform- $d_1$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm] für die Komplexe **35**, **36** und **37**.

	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>
C-1 / C-16	126.0	126.0	125.8
C-2 / C-15	127.5	127.5	127.4
C-3 / C-14	124.3	124.3	124.2
C-4 / C-13	124.7	124.7	124.8
C-5 / C-12	127.2	127.2	127.0
C-6 / C-11	123.6	123.6	123.5
C-7 / C-10	127.3	127.3	127.2
C-8 / C-9	127.2	127.2	127.1
C-17	97.4	97.4	97.2
C-16b / C-17a	127.3	127.3	127.2
C-16a / C-17b	131.2	131.2	131.2
C-4a / C-12b	128.0	128.0	128.6
C-4b / C-12a	127.5	127.5	127.7
C-8a / C-8d	131.5	131.5	131.4
C-8b / C-8c	119.4	119.1	119.1
<i>ipso-C</i>	164.9	164.9	162.8
<i>ortho-C</i>	118.3	117.9	117.6
<i>meta-C</i>	128.5	128.5	125.1
<i>para-C</i>	120.8	120.8	143.2
<i>para</i> -Substituent	-	26.9 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )	34.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ) 31.6 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ )

Bisher konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, die isolierte Substanz ließ sich allerdings mittels NMR-Spektroskopie eindeutig als Verbindung **37** identifizieren. Die Tabellen Tab. 3.2 und Tab. 3.3 zeigen die NMR-Daten der Komplexe **35**, **36** und **37** im Vergleich.

Im Massenspektrum der Substanz lassen sich die Peaks bei  $m/z = 366.1$  (35) und  $m/z = 150.1$  (25) jeweils dem Tbf-Kation bzw. dem 4-*tert*-Butylphenoxid-Kation zuordnen. Ein Molekülpeak wurde nicht gefunden.

### 3.7 Umsetzung von Titanfluoriden

Halbsandwichkomplexe des Titans mit Fluoroliganden haben sich in der Vergangenheit zusammen mit MAO als Co-Katalysator als sehr geeignet für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol gezeigt.<sup>[103,104]</sup> Die erreichten Aktivitäten übertreffen die der analogen Chloridverbindungen im Durchschnitt um den Faktor 40, was auf eine bessere Substituierbarkeit des enorm nucleophilen Fluoroliganden durch eine Methylgruppe durch die Verwendung von Aluminiumalkylen zurückzuführen ist.

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt in der Regel aus den Titanocenhalbsandwichtrichloriden durch Umsetzung mit Arsen trifluorid  $\text{AsF}_3$ ,<sup>[105]</sup>  $\text{SF}_6$ <sup>[106]</sup> oder Trimethylzinnfluorid  $\text{Me}_3\text{SnF}$ <sup>[107]</sup> sowie durch die Umsetzung von Titanocenhalbsandwichtrialkoxiden mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{x OEt}_2$ , wenn nur partielle Fluorierung erreicht werden soll.<sup>[108]</sup>

Eine direkte Synthese von Halbsandwichkomplexen des Typs  $\text{CpTiF}_3$  durch Umsetzung mit  $\text{TiF}_4$ , welche die Verwendung der obengenannten Reagenzien vermeiden würde, wurde bisher nicht veröffentlicht.

Titantetrafluorid ist ein sehr schwer löslicher polymerer Feststoff, der strukturell aus oktaedrisch von Fluor koordinierten Titanatomen besteht, welche über jeweils zwei cis-ständige, äquatoriale Fluoride zu  $[\text{Ti}_3\text{F}_{15}]$ -Ringen verbrückt sind. Diese wiederum sind über die axialen Fluoride zu Säulen verknüpft und bilden eine Kolumnarstruktur hexagonal dichtester Packung.<sup>[109]</sup> Diese Strukturen können allerdings durch die Verwendung koordinierender Donormoleküle wie THF oder 18-Krone[6] aufgebrochen und  $\text{TiF}_4$  so in eine für Reaktionen geeignete lösliche Form gebracht werden.<sup>[110,111]</sup>

#### 3.7.1 Umsetzung von $\text{TiF}_4$ mit THF

Für die Synthese des Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenyltitantrifluorids  $\text{TbfTiF}_3$  direkt aus  $\text{TiF}_4$  sollte dieses zunächst in einen löslichen und weniger Lewis-aciden THF-Komplex überführt werden.

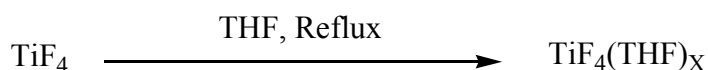
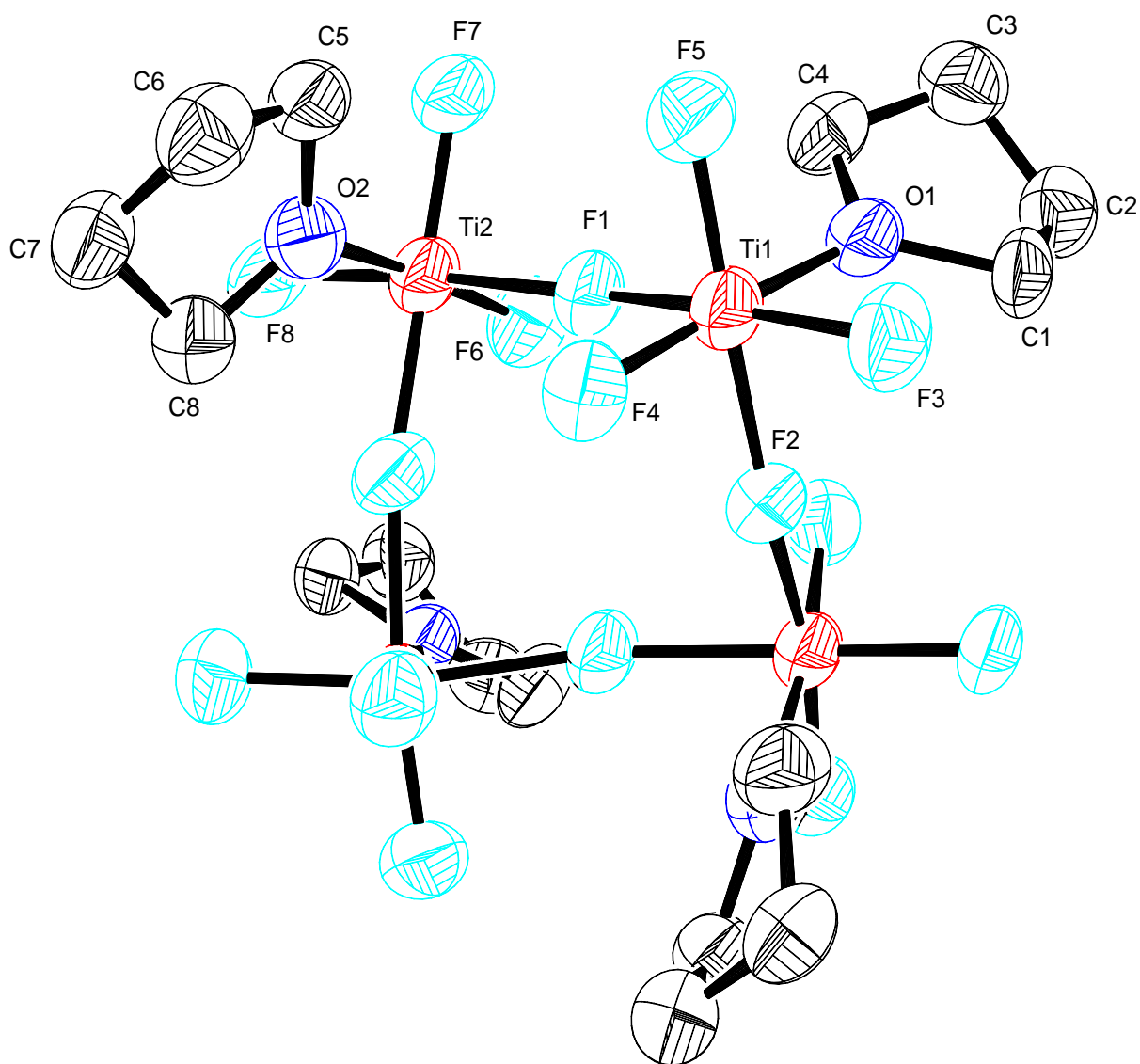


Abb. 3.39: Umsetzung von  $\text{TiF}_4$  mit THF.

Dazu wurde  $\text{TiF}_4$  in THF refluxiert, danach der verbliebene unlösliche Rückstand durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und zur Kristallisation mit *n*-Hexan überschichtet.

Die Röntgenstrukturanalyse der in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle kristallisierenden Verbindung zeigt einen über *cis*-ständige Fluoride verbrückten Vier-Ring aus Titanatomen, die von jeweils fünf Fluoriden und einem THF-Molekül oktaedrisch koordiniert sind.



**Abb. 3.40:** Molekülstruktur von **38** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–O(1) 2.058(7), Ti(1)–F(1) 1.969(5), Ti(1)–F(2) 1.987(5), Ti(1)–F(3) 1.773(6), Ti(1)–F(4) 1.765(6), Ti(1)–F(5) 1.757(5), Ti(2)–F(1) 1.972(5), Ti(2)–O(2) 2.091(8), Ti(2)–F(6)–1.760(6), Ti(2)–F(7) 1.756(6), Ti(2)–F(8) 1.763(5), Ti(1)–F(1)–Ti(2) 165.2(3).

Das Molekül der Formel [ $\text{TiF}_3(\mu\text{-F})(\text{THF})_4$ ] (**38**) ist  $C_2$ -symmetrisch, weshalb nur die Hälfte aller Atome in Abb. 3.40 nummeriert ist.

Die Länge der Bindungen von Ti(1) zu den terminalen Fluoratomen F(3), F(4) und F(5) beträgt 1.773(6) Å, 1.765(6) Å und 1.757(5) Å, wobei interessanterweise das koordinierte THF-Molekül keinen *trans*-Effekt auf die Bindung Ti(1)–F(4) auszuüben scheint, der eine Vergrößerung des Titan-Fluor-Abstands zur Folge hätte. Die Länge der verbrückenden Bindungen Ti(1)–F(1) und Ti(1)–F(2) beträgt 1.969(5) Å bzw. 1.987(5) Å, der Abstand Ti(1)–O(1) 2.058(7) Å. Die Bindungssituation am zweiten Titan ist nahezu identisch; die Länge der Bindungen von Ti(2) zu den terminalen Fluoratomen F(6), F(7) und F(8) liegt mit 1.760(6) Å, 1.756(6) Å und 1.763(5) Å im gleichen Bereich. Auch hier ist wieder kein *trans*-Effekt des THF-Moleküls auf die Ti(2)–F(6)-Bindung zu beobachten. Der Abstand Ti(2) zum verbrückenden F(1) beträgt 1.972(5) Å und zum Sauerstoffatom O(2) 2.091(8) Å. Der Winkel Ti(1)–F(1)–Ti(2) beträgt 165.2(3)°.

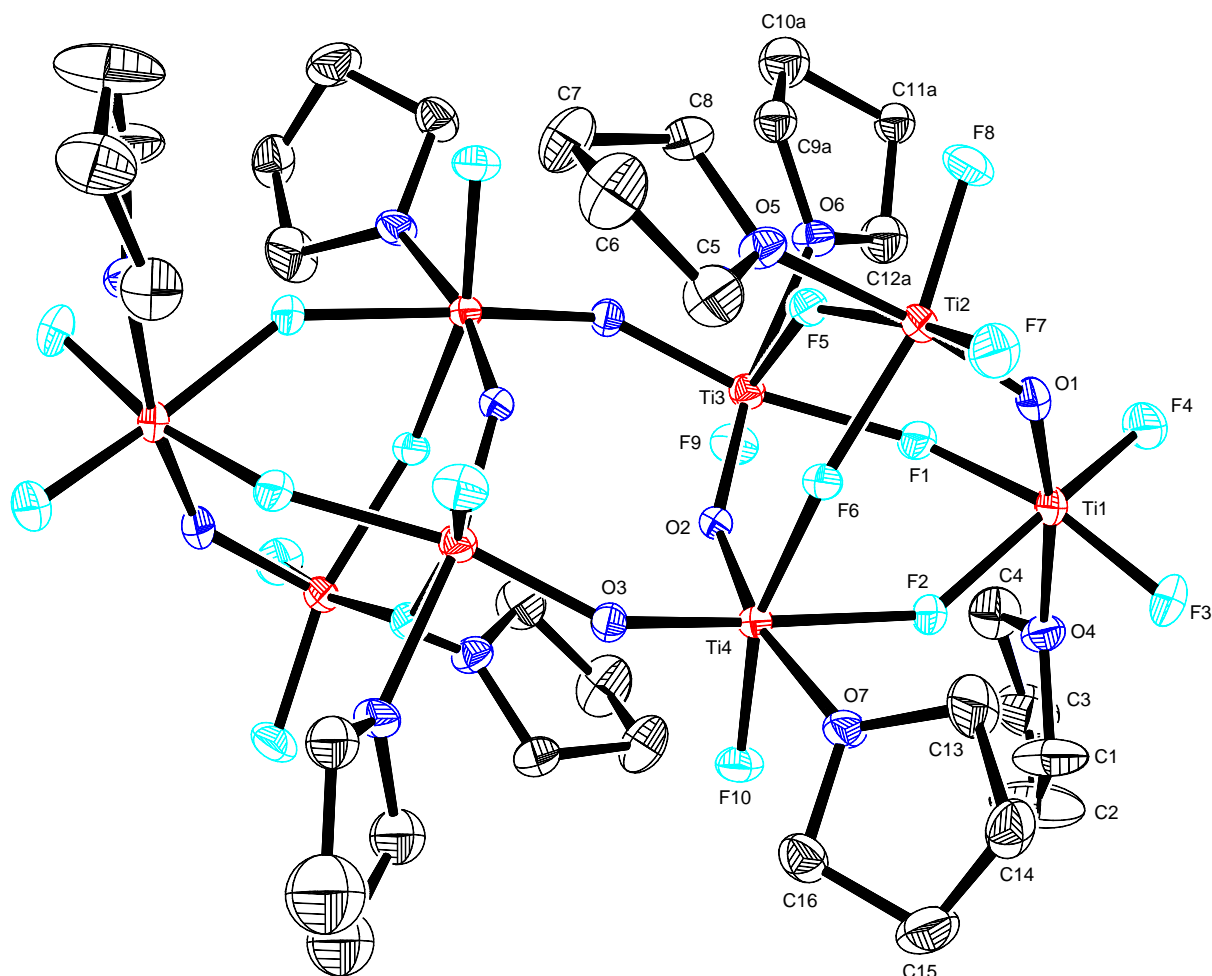
Im Vergleich zu der von MÜLLER 1995 gefundenen Festkörperstruktur von  $\text{TiF}_4$  sind die terminalen Ti–F-Bindungen in **38** signifikant länger (1.757(5) Å - 1.773(6) Å) als jene im  $\text{TiF}_4$  (1.70 Å - 1.73 Å), die Länge der verbrückenden Ti–F-Bindungen liegt im gleichen Bereich.<sup>[109]</sup>

Aufgrund des schlechten R-Wertes der Verbindung von 17.50 % wurde diese versuchsweise aus THF rekristallisiert. Die dabei isolierten Kristalle wiesen die monokline Raumgruppe  $P2_1/n$  auf und beinhalteten zwei Moleküle pro Elementarzelle. Abb. 3.41 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle, die nicht aus **38** bestehen, sondern aus einem höher aggregierten Folgeprodukt (**39**). Das gefundene punktsymmetrische Molekül besteht aus zwei über Sauerstoffatome verbrückten Käfigstrukturen, welche aus jeweils vier oktaedrisch koordinierten Titanatomen bestehen.

Die Titanzentren Ti(1) und Ti(2) sind in den äquatorialen Positionen von jeweils zwei terminalen und zwei verbrückenden Fluoroliganden koordiniert, in den axialen Positionen von einem verbrückenden Oxoliganden und einem THF-Molekül. Von Ti(1) beträgt der Abstand zu den terminalen Fluoroliganden F(3) und F(4) 1.792(2) Å bzw. 1.789(2) Å, der Abstand zu den verbrückenden Fluoroliganden F(1) und F(2) 1.957(2) Å bzw. 1.962(2) Å. Die Länge der Bindung von Titan zum verbrückenden Oxoliganden Ti(1)–O(1) beträgt 1.792(3) Å, der Abstand vom Ti(1) zum im koordinierten THF enthaltenen Sauerstoffatom O(4) beträgt 2.158(3) Å. Der Abstand von Ti(2) zu den jeweiligen terminalen Fluoroliganden F(7) und F(8) beträgt 1.789(2) Å bzw. 1.783(2) Å, die Bindungslängen des Titans zu den verbrückenden Fluoroliganden Ti(2)–F(5) und Ti(2)–F(6) messen 1.978(2) Å sowie



1.982(2) Å. Der verbrückende Oxoligand O(1) ist von Ti(2) 1.807(3) Å entfernt, und die Bindungslänge des Titans Ti(2) zum Sauerstoffatom O(5) des dazu *trans*-ständigen THF-Moleküls misst 2.109(3) Å.



**Abb. 3.41:** Molekülstruktur im Kristall des Folgeproduktes **39** von  $[\{\text{TiF}_3(\mu\text{-F})(\text{THF})\}_4]$  nach Umkristallisieren aus THF. (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–O(1) 1.792(3), Ti(1)–O(4) 2.158(3), Ti(1)–F(1) 1.957(2), Ti(1)–F(2) 1.962(2), Ti(1)–F(3) 1.792(2), Ti(1)–F(4) 1.789(2), Ti(2)–O(1) 1.807(3), Ti(2)–O(5) 2.109(3), Ti(2)–F(5) 1.978(2), Ti(2)–F(6) 1.982(2), Ti(2)–F(7) 1.789(2), Ti(2)–F(8) 1.783(2), Ti(3)–O(2) 1.796(3), Ti(3)–O(3') 1.827(3), Ti(3)–O(6) 2.141(3), Ti(3)–F(1) 2.042(2), Ti(3)–F(5) 2.0144(19), Ti(3)–F(9) 1.797(2), Ti(4)–O(2) 1.809(3), Ti(4)–O(3) 1.798(3), Ti(4)–O(7) 2.131(3), Ti(4)–F(2) 2.045(2), Ti(4)–F(6) 1.996(2), Ti(4)–F(10) 1.802(2), Ti(1)–O(1)–Ti(2) 144.30(14), Ti(3)–O(2)–Ti(4) 146.88(13), Ti(1)–F(1)–Ti(3) 141.85(12), Ti(1)–F(2)–F(4) 143.65(12), Ti(2)–F(5)–Ti(3) 143.96(12), Ti(2)–F(6)–Ti(4) 144.15(11), Ti(3)–O(2)–Ti(4) 146.88(13).

Im Gegensatz zu Ti(1) und Ti(2) sind die Titanzentren Ti(3) und Ti(4) jeweils meridional von zwei verbrückenden und einem terminalen Fluoroliganden sowie zwei verbrückenden Oxoliganden und einem THF-Molekül koordiniert.

Die Bindung des Titans Ti(3) zum terminalen Fluoroliganden F(9) misst 1.797(2) Å, zum verbrückenden F(5) 2.0144(19) Å. Die Abstände der beiden verbrückenden Oxoliganden O(2) und O(3') betragen 1.796(3) Å bzw. 1.827(3) Å, der Abstand des Titanatoms Ti(3) zum Sauerstoffatom O(6) im koordinierten THF-Molekül misst 2.141(3) Å. Die Bindungslänge zwischen dem Titanatom Ti(4) und dem terminalen Fluoroliganden F(10) beträgt 1.802(2) Å, die Länge der Bindung Ti(4)–F(6) dagegen 1.996(2) Å. Die Abstände der beiden verbrückenden Oxoliganden O(2) und O(3) zum Titanatom Ti(4) betragen 1.809(3) Å sowie 1.798(3) Å. Die Entfernung des Sauerstoffatoms O(7) im koordinierten THF-Molekül zu Ti(4) misst 2.131(3) Å.

Über die Entstehung der Verbindung **39** kann nur spekuliert werden; sehr wahrscheinlich ist ein Austausch von Fluoratomen mit den Sauerstoffatomen der Glaswand. Eine weitere analytische Charakterisierung der Substanz führte zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

### 3.7.2 Umsetzung von $\{TiF_3(\mu-F)(THF)\}_4$

Für die direkte Synthese von  $[(\eta^5-Tbf)TiF_3]$  aus **38** wurde die Umsetzung mit dem silylierten Tetrabenzofluoren-Derivat **25** gewählt, da sowohl die hohe Bindungsenthalpie der Si-F-Bindung von 595 kJ/mol und der niedrige Siedepunkt des als Nebenprodukt entstehenden  $Me_3SiF$  von 16 °C als auch die gute Löslichkeit der beiden Edukte günstige Voraussetzungen versprachen.<sup>[112]</sup>

Die Reaktion (Abb. 3.42) wurde in verschiedenen Lösungsmitteln unter Reflux durchgeführt, wobei allerdings nur blass gelbe, bisher unidentifizierte Feststoffe isoliert werden konnten.

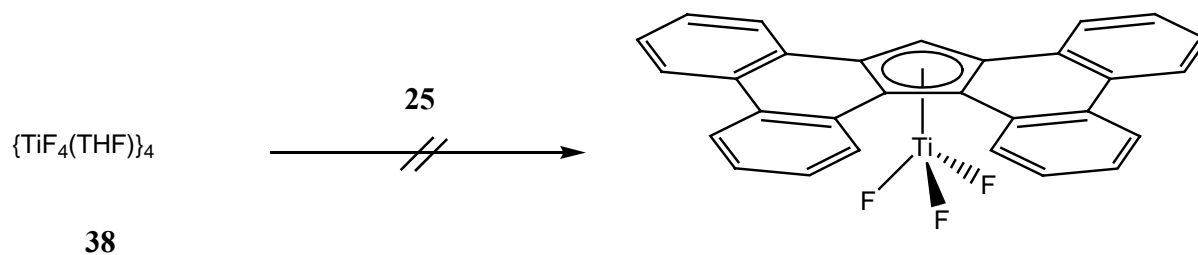
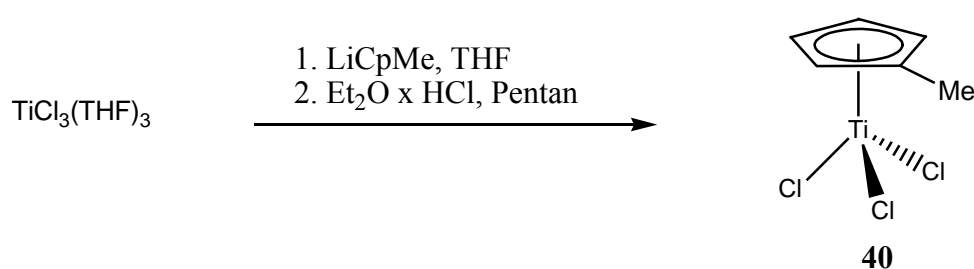


Abb. 3.42: Versuchte Umsetzung von **38** mit **25**.

### 3.8 Umsetzung von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] mit [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>]

Eine weitere Syntheseroute für Titanocenhalbsandwich-Komplexe neben der Verwendung silylierter Cp-Derivate wurde 1981 von *TEUBEN* veröffentlicht (Abb. 3.43).<sup>[113]</sup> Zur Vermeidung von Redoxreaktionen zwischen Metallatom und Cp-Anion wird das elektronenreiche Titan(III)chlorid [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] mit lithiierten Cp-Derivaten umgesetzt und der intermediäre Ti(III)-Komplexe anschließend mit etherischer HCl oxidativ chloriert. Bei protolyseempfindlichen Ligandsystemen lassen sich alternativ zu HCl als oxochlorierende Agentien auch PCl<sub>3</sub>,<sup>[114]</sup> PbCl<sub>2</sub><sup>[115]</sup> oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. CCl<sub>4</sub> verwenden.<sup>[116]</sup>

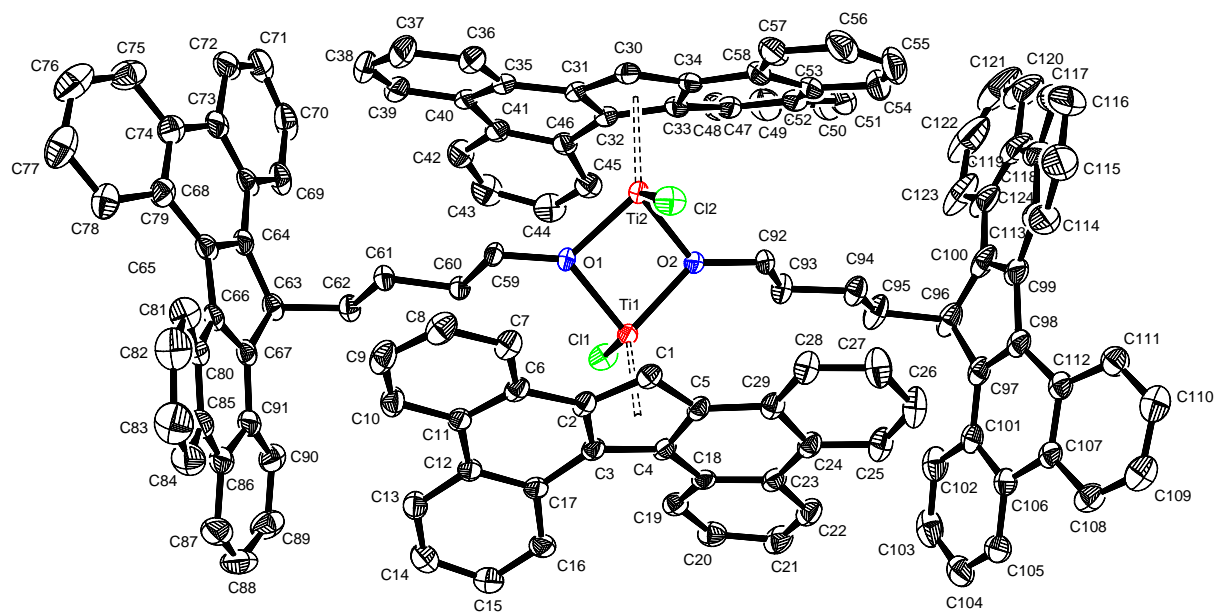


**Abb. 3.43:** Synthese von  $[(\eta^5\text{-CpMe})\text{TiCl}_3]$  (**40**) durch Oxochlorierung mit etherischer HCl nach *TEUBEN*.

Nachdem ausgehend von elektronenreichen Titan(IV)alkoxiden und -phenoxiden erfolgreich Tetrabenzobenzofluorenyltitanhalbsandwichkomplexe synthetisiert werden konnten (siehe Kapitel 3.5 und 3.6) wurde versucht,  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$  durch Umsetzung von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] (**19**) mit [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] darzustellen.

Hierzu wurde [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] mit **19** in THF zur Reaktion gebracht und *in situ* mit PbCl<sub>2</sub> versetzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Beim Stehen der Lösung fielen neben einem amorphen grauen Feststoff dunkelgrüne Kristalle aus, die qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

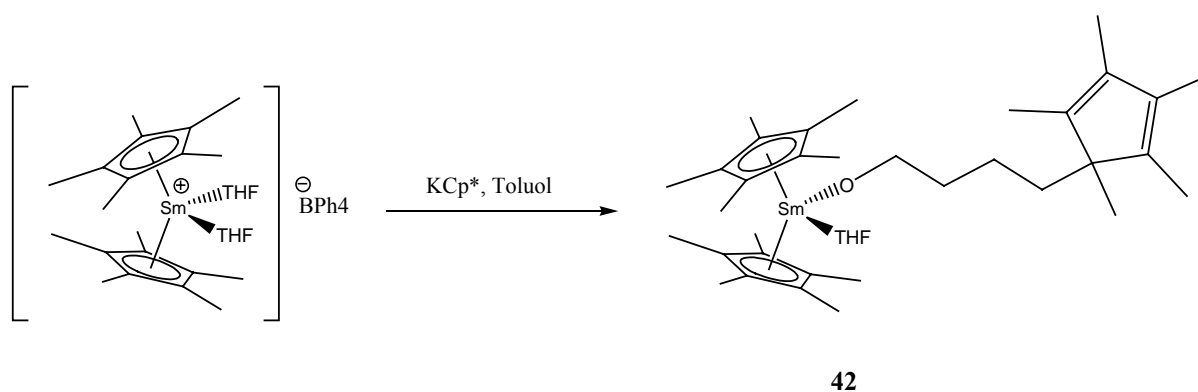
Die isolierte Verbindung  $[\{(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}(\mu\text{-OC}_4\text{H}_8\text{Tbf})\}_2]$  (**41**) kristallisiert aus Toluol in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Abb. 3.44 zeigt die Molekülstruktur des chiralen binuklearen Komplexes im Kristall, bei der die Titanzentren der Oxidationsstufe III verzerrt tetraedrisch von jeweils einem  $\eta^5$ -gebundenem Tbf-, einem Chloro- und zwei verbrückenden 4-(Tetrabenzobenzofluoren-17-yl)butoxy-liganden koordiniert sind.



**Abb. 3.44:** Molekülstruktur von **41** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct(1) 2.0788(5), Ti(1)–Cl(1) 2.2837(9), Ti(1)–O(1) 1.9869(18), Ti(1)–O(2) 1.980(2), Ti(2)–Ct(2) 2.0184(5), Ti(2)–Cl(2) 2.2995(9), Ti(2)–O(1) 1.9772(19), Ti(2)–O(2) 1.9762(19), Ti(1)–O(1)–Ti(2) 95.37(8), Ti(1)–O(2)–Ti(2) 95.63(9), C(17)–C(3)–C(4)–C(18) 19.47(41), C(46)–C(32)–C(33)–C(47) 16.20(58), C(79)–C(65)–C(66)–C(80) 22.82(57), C(112)–C(96)–C(99)–C(113) 24.37(61).

Der Abstand der Titanatome Ti(1) und Ti(2) zu den Centroiden Ct(1) und Ct(2) der Fünfringe C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) bzw. C(30)–C(31)–C(32)–C(33)–C(34) beträgt Ti(1)–Ct(1) 2.0788(5) Å und Ti(2)–Ct(2) 2.0184(5) Å. Die Länge der Ti(1)–Cl(1)-Bindung misst 2.2837(9) Å, die der Ti(2)–Cl(2)-Bindung 2.2995(9) Å. Die Bindungslängen Ti(1)–O(1) und Ti(1)–O(2) weisen mit 1.9869(18) Å bzw. 1.980(2) Å identische Werte mit denen der Bindungen Ti(2)–O(1) und Ti(2)–O(2) mit 1.9772(19) Å bzw. 1.9762(19) Å auf. Der von den Titan- und Sauerstoffatomen gebildete Vierring ist nicht planar, sondern weist eine leichte „Butterfly“-Konfiguration auf; die Winkel Ti(1)–O(1)–Ti(2) und Ti(1)–O(2)–Ti(2) betragen 95.37(8)° bzw. 95.63(9)°. Die Diederwinkel C(17)–C(3)–C(4)–C(18) von 19.47(41)° und C(46)–C(32)–C(33)–C(47) von 16.20(58)° beschreiben die Torsion innerhalb der  $\eta^5$ -koordinierten Tbf-Liganden. Die als Endgruppen an den  $\mu$ -Butoxyliganden positionierten Tbf-Moleküle weisen bezüglich der Lage ihrer Doppelbindungen innerhalb des Fünfrings die gleiche Konfiguration wie das thermodynamisch stabile 17*H*-Tbf-Isomer auf, ihre Torsionswinkel C(79)–C(65)–C(66)–C(80) und C(112)–C(96)–C(99)–C(113) sind mit 22.82(57)° und 24.37(61)° erwartungsgemäß etwas größer. Die verbrückende Koordination durch einen terminal Tbf-substituierten *n*-Butoxyliganden kann nur auf der Ringöffnung eines

THF-Moleküls in der Koordinationssphäre des Titans basieren. In der Literatur sind einige Beispiele von Ringöffnungsreaktionen in der Koordinationssphäre von Metallen beschrieben, beispielsweise von *EVANS* 1990,<sup>[117]</sup> *JORDAN* 1992<sup>[118]</sup> oder *ROSENTHAL* 2007,<sup>[119]</sup> wobei der von *EVANS* synthetisierte Samarocenkomplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{Cp}^*)(\text{THF})]$  (**42**) erstaunliche Ähnlichkeiten zu der vorliegenden Verbindung **41** aufweist, da hier die Ringöffnung am THF-Molekül ebenfalls zu einem Cp-substituierten *n*-Butoxyliganden führt. In dem von *EVANS* postulierten Mechanismus reagiert das sterisch anspruchsvolle  $\text{Cp}^*$ -Anion nicht mit dem abgeschirmten  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{THF})_2]^+$ , sondern als Nucleophil mit der  $\alpha$ -Position des von dem Lewis-aciden Samariumkomplex aktivierten THF-Moleküls, was zu der beobachteten Ringöffnung und Bildung des terminal substituierten Butoxidliganden führt. Das Kaliumkation fällt mit dem Tetraphenylboratanion als  $\text{K}[\text{BPh}_4]$  aus.



**Abb. 3.45:** Synthese der Verbindung  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{Cp}^*)(\text{THF})$  von *EVANS*.

Ein analoger Mechanismus ist ebenfalls bei der Synthese der Verbindung **41** denkbar: Bei der Umsetzung von  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  mit **19** bildet sich zunächst ein von einem THF-Molekül koordinierter Tetrabenzobenzofluorenyltitan(III)-Komplex (siehe nachfolgendes Kapitel 3.8.1), an den ein zweites Tbf-Anion angreift. Durch den großen sterischen Anspruch beider Reaktionspartner kommt es nicht zur Koordination eines zweiten Tbf-Liganden am Titan, sondern zu einem nucleophilen Angriff auf die  $\alpha$ -Position des vom Titan aktivierten THF-Moleküls. Unter Ringöffnung kommt es zur Bildung eines terminal substituierten *n*-Butoxidliganden, das Lithiumkation abstrahiert einen Chloroliganden und fällt als  $\text{LiCl}$  aus der Reaktionslösung aus. Nachfolgend kommt es zur Dimerisierung zweier Komplexe zu Verbindung **41** (siehe Abb. 3.46).

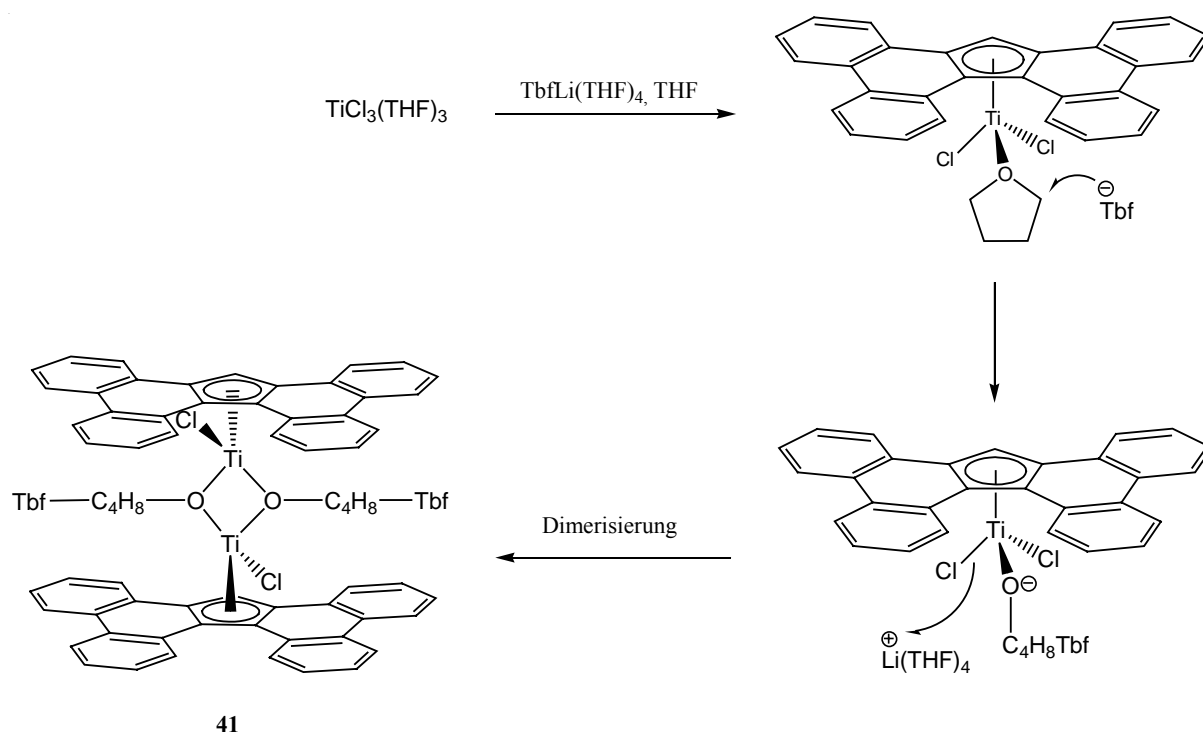


Abb. 3.46: Postulierter Mechanismus zur Bildung der Verbindung **41**.

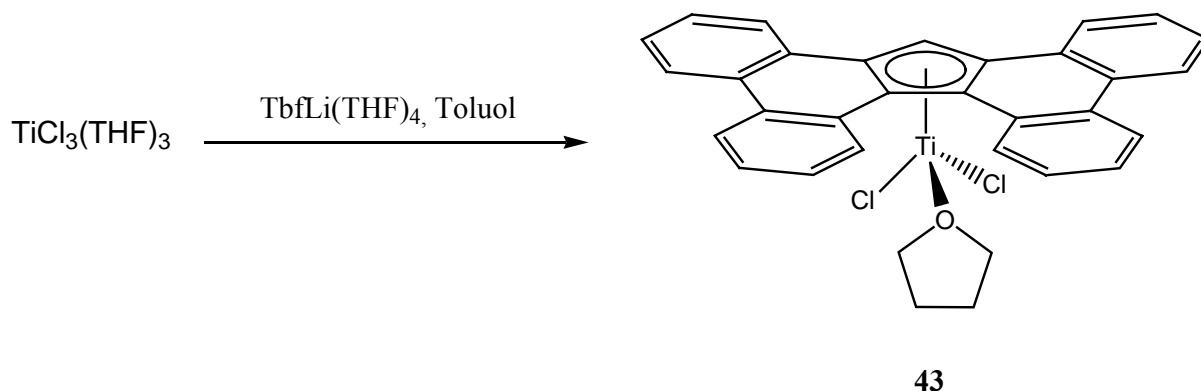
Es konnten weder weitergehende analytische Untersuchungen von **41** angestellt noch den postulierten Bildungsmechanismus unterstützende Daten erbracht werden, da sich die Verbindung bisher nicht reproduzieren ließ.

### 3.8.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$

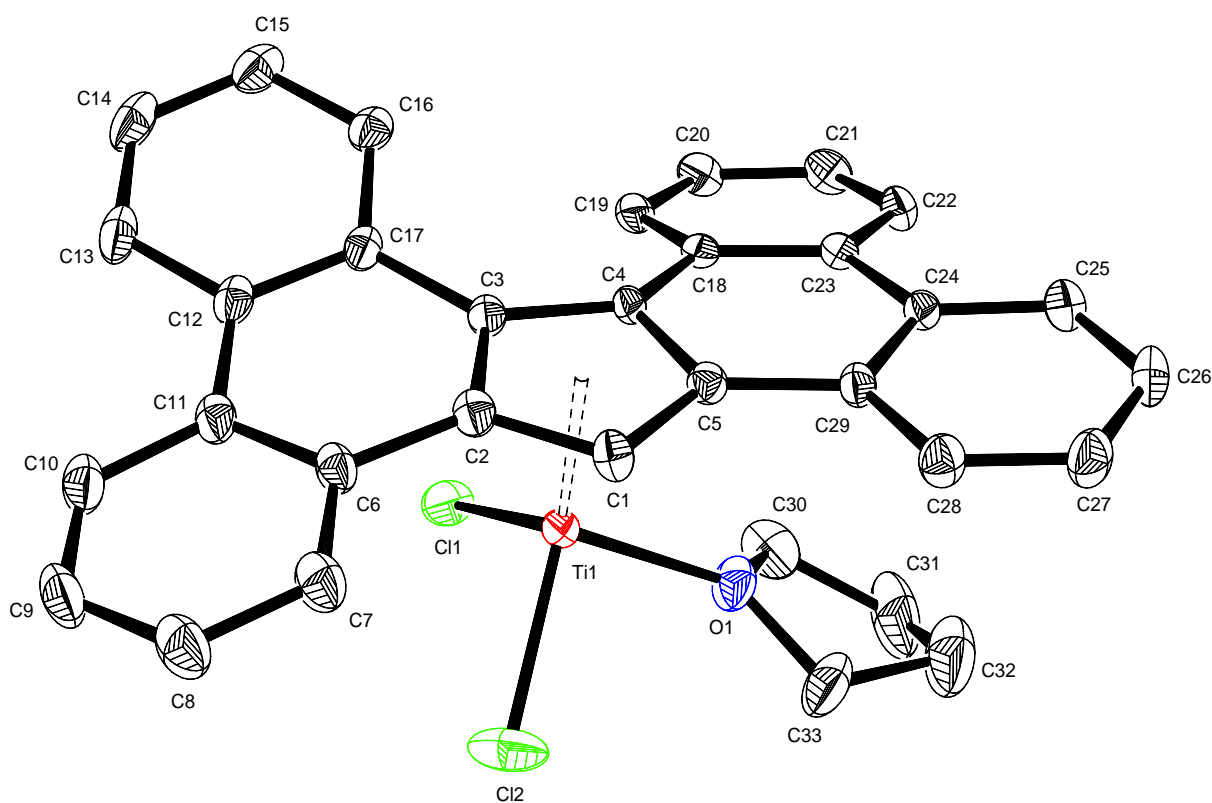
Da die oben beschriebene Syntheseroute der Oxidation mit  $\text{PbCl}_2$  *in situ* nicht zu dem gewünschten Ergebnis führte, wurde zunächst versucht, einen definierten Tetrabenzoc[*a,c,g,i*]fluorenyltitan(III)-Komplex darzustellen. Dafür wurde **19** mit  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  in Toluol unter ambienten Bedingungen zur Reaktion gebracht, worauf sich eine grüne Suspension bildete. Die synthetisierte Substanz ist schwer löslich in aliphatischen und aromatischen Solventien und ließ sich deshalb nicht von dem als Nebenprodukt gebildeten  $\text{LiCl}$  abtrennen, weshalb im Folgenden eine Synthese konzipiert wurde, bei der das Produkt in reiner Form direkt aus der Reaktionslösung auskristallisiert und das  $\text{LiCl}$  durch Waschen abgetrennt werden kann.

Hierzu wurden Lösungen von  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  und **19** in Toluol miteinander vereinigt und nach einer Minute Rühren stehen gelassen. Über Nacht fielen dunkelgrüne Kristalle der

Verbindung  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**43**) aus, die qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die isolierte Ausbeute der Verbindung beträgt 64 %.



**Abb. 3.47:** Synthese von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**43**).

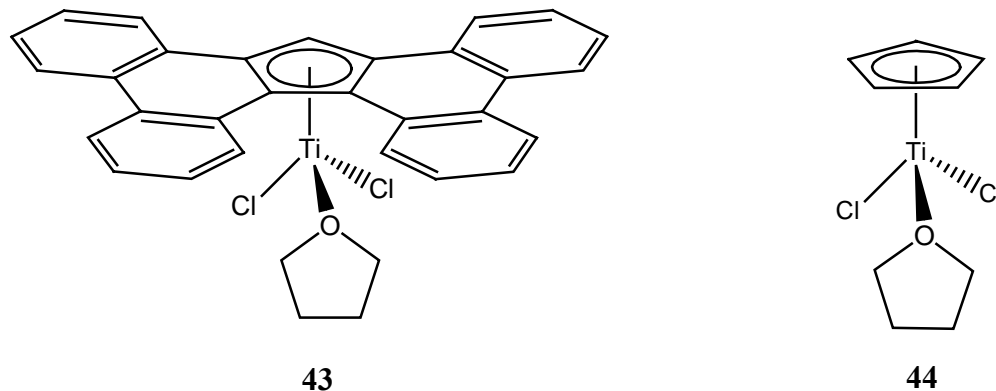


**Abb. 3.48:** Molekülstruktur von **43** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct 2.034, Ti(1)–Cl(1) 2.3006(5), Ti(1)–Cl(2) 2.3115(5), Ti(1)–O(1) 2.0536(12), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 103.19(3), Cl(1)–Ti(1)–O(1) 96.81(4), Cl(2)–Ti(1)–O(1) 92.99(4), C(17)–C(3)–C(4)–C(19) 18.49(29).

Abb. 3.48 zeigt die Molekülstruktur des Titan(III)-Komplexes **43** im Kristall. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Das Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tbf-, zwei Chloroliganden und einem THF-Molekül koordiniert und ein extrem seltenes Beispiel eines isolierten monomeren Titan(III)-Halbsandwichkomplex.

Der Abstand des Titanatoms Ti(1) zum Centroiden (Ct) des Fünfringes C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5) beträgt 2.034 Å, die Länge der Bindungen Ti(1)-Cl(1) 2.3006(5) Å und Ti(1)-Cl(2) 2.3115(5) Å. Der Abstand vom Titan- zum Sauerstoffatom des koordinierten THF-Moleküls Ti(1)-O(1) misst 2.0536(12) Å. In der verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre des Titans beträgt der Winkel zwischen den beiden Chloroliganden Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)  $103.19(3)^\circ$ , die Winkel zwischen dem Sauerstoff und den beiden Chloratomen Cl(1)-Ti(1)-O(1)  $96.81(4)^\circ$  und Cl(2)-Ti(1)-O(1)  $92.99(4)^\circ$ . Der die axiale Chiralität der Verbindung **43** im Festkörper verursachende Torsionswinkel C(17)-C(3)-C(4)-C(19) des Tbf-Liganden beträgt  $18.49(29)^\circ$ .

Bisher ist mit  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**44**) lediglich eine weitere röntgenstrukturell charakterisierte Verbindung diesen Typs bekannt.<sup>[120]</sup>



**Abb. 3.49:** Die einzigen bisher strukturell charakterisierten monomeren Titan(III)-Halbsandwichkomplexe  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  **43** und  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**44**).

Im direkten Vergleich dieser charakteristischer Strukturdaten mit denen der Verbindung  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**44**) in Tab. 3.4 zeigt sich, dass der Ti-Ct-Abstand im Cyclopentadienyltitan(III)-Komplex kürzer ist, die durchschnittliche Länge der Ti-Cl-Bindungen mit 2.324 Å (**44**: 2.306 Å) und die der Ti-O-Bindung mit 2.065(4) Å jedoch länger sind. Die leichte Verkürzung der Ti-Cl- und Ti-O-Bindungen in Verbindung **43** lässt sich auf einen Ausgleich von Elektronendichte am Zentralatom zurückführen, so dass davon



auszugehen ist, dass der Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenyl- nicht so viel Elektronendichte am Titan liefert wie der Cyclopentadienylligand.

**Tab. 3.4:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] zwischen **43** und **44**.

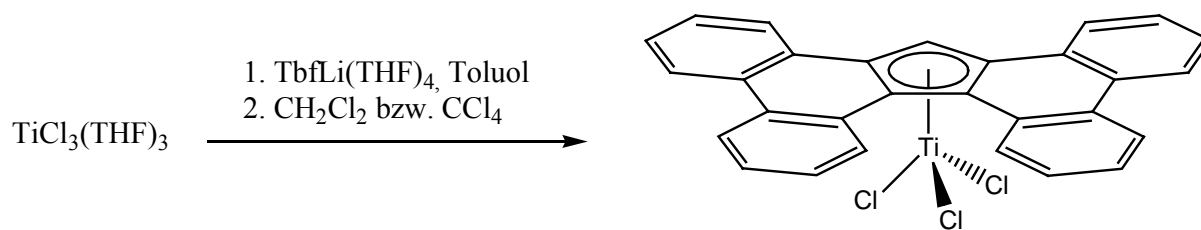
	<b>43</b>	<b>44</b>
Ti(1)–Ct	2.034	2.014
Ti(1)–Cl(1)	2.3006(5)	2.310(2)
Ti(1)–Cl(2)	2.3115(5)	2.339(3)
Ti(1)–O(1)	2.0536(12)	2.065(4)
Cl(1)–Ti(1)–Cl(2)	103.19(3)	105.6(1)
Cl(1)–Ti(1)–O(1)	96.81(4)	93.7(1)
Cl(2)–Ti(1)–O(1)	92.99 (4)	94.4(1)

Verbindung **43** zersetzt sich bei einer Temperatur von 120 °C und ist extrem empfindlich gegenüber Oxidation und Hydrolyse, so dass bereits Spuren von Luft oder Feuchtigkeit die Suspensionen von **43** rot-violett färben. Im Massenspektrum (CI, *iso*-Butan) kann der mit einer Intensität von 5 % beobachtete Peak bei  $m/z = 556.6$  dem Molekülion, der Peak bei  $m/z = 366.8$  (100) dem Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenylion zugeordnet werden.

### 3.8.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$

Bei der Synthese des Tetraenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitantrichlorids  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$  (**45**) wurde die Titan(III)-Spezies **43** wegen ihrer hohen Empfindlichkeit *in situ* oxidativ chloriert. Durch die Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen als oxidierendes Agens und Lösungsmittel gleichzeitig konnten Synthese und Aufarbeitung von **45** sehr einfach gestaltet werden.

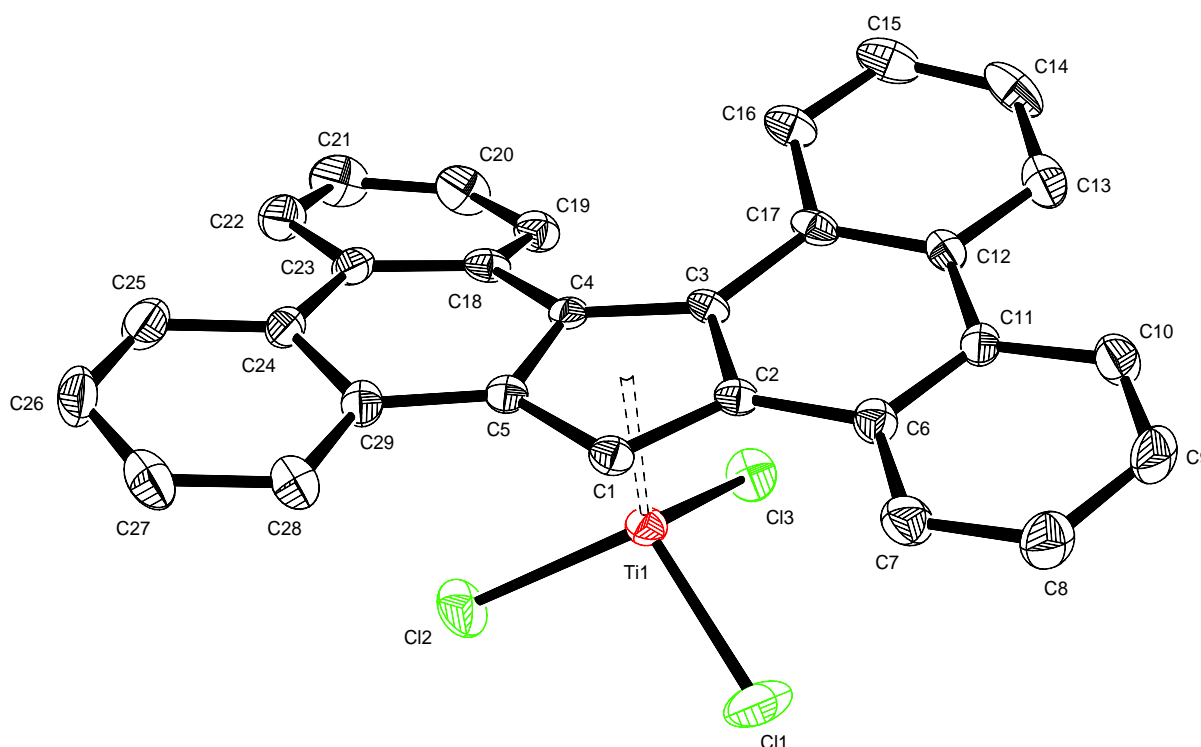
Hierzu wurde zunächst **43** wie oben beschrieben synthetisiert und die erhaltene Suspension über eine Extraktionsfritte filtriert. Das Gemisch aus **43** und LiCl wurde nachfolgend mit Dichlormethan kontinuierlich extrahiert und dabei der Titan(III)-Komplex zu **45** oxichloriert. Nach beendeter Extraktion konnte das Produkt als dunkelvioletter, mikrokristalliner Feststoff mit 66 % Ausbeute isolierte werden.



**Abb. 3.50:** Synthese von  $\text{TbfTiCl}_3$  (**45**) durch oxidative Chlorierung *in situ*.

NMR-Spektren wie auch die nachfolgende Einkristallröntgenstrukturuntersuchung zeigen den stöchiometrischen Einbau von Dichlormethan in den Kristall des Produktes, so dass dieses durch Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  ersetzt wurde, um nachfolgende Umsetzung von **45** mittels Salzmetathesereaktionen nicht zu beeinträchtigen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Chloroform- $d_1$ , 124.75 MHz, 300 K) des so gewonnenen amorphen Produktes ist kein Signal bei 97.0 ppm für das Kohlenstoffatom im  $\text{CCl}_4$  zu beobachten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Überschichten einer Lösung von **45** in Dichlormethan mit *n*-Hexan erhalten werden.



**Abb. 3.51:** Molekülstruktur von **45** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Ti}(1)\text{--Ct}$  2.036,  $\text{Ti}(1)\text{--Cl}(1)$  2.2303(11),  $\text{Ti}(1)\text{--Cl}(2)$  2.2173(11),  $\text{Ti}(1)\text{--Cl}(3)$  2.2512(11),  $\text{Cl}(1)\text{--Ti}(1)\text{--Cl}(2)$  103.07(4),  $\text{Cl}(2)\text{--Ti}(1)\text{--Cl}(3)$  106.57(4),  $\text{Cl}(1)\text{--Ti}(1)\text{--Cl}(3)$  102.15(5),  $\text{C}(18)\text{--C}(4)\text{--C}(3)\text{--C}(17)$  15.71(63).

Die Verbindung kristallisiert in Form dunkelvioletter Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen **45** und zwei Molekülen Dichlormethan pro Elementarzelle.

Abb. 3.51 zeigt die Molekülstruktur des axial-chiralen Komplexes im Kristall, in der das Zentralatom verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tbf- und drei Chloroliganden koordiniert ist.

Der Abstand des Titanatoms Ti(1) zum Centroiden (Ct) des Fünfrings C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5) beträgt 2.036 Å und ist damit im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem in der Titan(III)-Verbindung **43** identisch. Die Länge der Ti-Cl-Bindungen beträgt Ti(1)-Cl(1) 2.2303(11) Å, Ti(1)-Cl(2) 2.2173(11) Å und Ti(1)-Cl(3) 2.2512(11) Å, die Winkel zwischen den einzelnen Chloroliganden messen Cl(1)-Ti(1)-Cl(2) 103.07(4)°, Cl(2)-Ti(1)-Cl(3) 106.57(4)° und Cl(1)-Ti(1)-Cl(3) 102.15(5)°. Der Torsionswinkel C(18)-C(4)-C(3)-C(17) des Tbf-Liganden beträgt 15.71(63)°.

Tab. 3.5 zeigt die oben genannten charakteristischen Strukturdaten von **45** im Vergleich mit denen der verwandten Titanhalbsandwichkomplexe  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$  (**6**)<sup>[121]</sup> und  $[(\eta^5\text{-Ind})\text{TiCl}_3]$  (**7**).<sup>[122]</sup>

**Tab. 3.5:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] zwischen den Substanzen **45**,  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$  (**6**) und  $[(\eta^5\text{-Ind})\text{TiCl}_3]$  (**7**).

	<b>45</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Ti(1)-Ct	2.036	2.01	2.032
Ti(1)-Cl(1)	2.2303(11)	2.201(5)	2.2248(8)
Ti(1)-Cl(2)	2.2173(11)	2.248(5)	2.2319(8)
Ti(1)-Cl(3)	2.2512(11)	2.221(2)	2.2355(8)
Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	103.07(4)	102.2(2)	102.44(3)
Cl(2)-Ti(1)-Cl(3)	106.57(4)	104.1(2)	104.09(3)
Cl(1)-Ti(1)-Cl(3)	102.15(5)	102.3(3)	103.32(3)

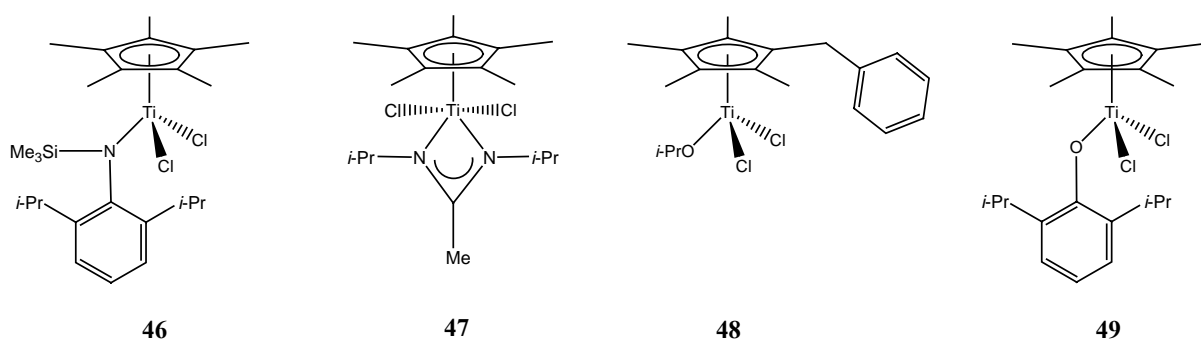
Beim Vergleich der ausgewählten Bindungslängen und -winkel lässt sich eine große Übereinstimmung der Strukturdaten zwischen den Komplexen **45** und **7** beobachten: Der Ti-Ct-Abstand ist mit 2.0357 Å und 2.032 Å bei beiden Substanzen fast identisch, ebenso der durchschnittliche Wert der Ti-Cl-Bindungslängen mit 2.2329 Å beim Tetrabenzofluorenyl- und 2.2307 Å beim Indenylkomplex. Dem gegenüber misst der Ti-Ct-Abstand in **6** 2.01 Å und die durchschnittliche Ti-Cl-Bindungslänge beträgt 2.223 Å. Das arithmetische Mittel der Cl-Ti-Cl-Winkel unterscheidet sich in allen drei Komplexen nur

sehr wenig ( $102.86^\circ$  (**6**),  $103.28^\circ$  (**7**),  $103.93^\circ$  (**45**)), es ist jedoch eine Tendenz zu größeren Winkeln mit zunehmendem sterischen Anspruch des  $\eta^5$ -koordinierten Liganden zu erkennen. Im EI-Massenspektrum (70 eV) lassen sich der mit einer Intensität von 10 % auftretende Peak bei  $m/z = 520.0$  dem Molekülion, der bei  $m/z = 365.1$  zu beobachtende Basispeak dem Tbf-Anion zuordnen.

Verbindung **45** schmilzt bei einer Temperatur von  $279^\circ\text{C}$  und löst sich mäßig gut in halogenierten Lösungsmitteln, kaum dagegen in aromatischen Solventien. Die Löslichkeit in Chloroform- $d_1$  reichte für die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500.13 MHz, 300 K) aus, die Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren hingegen konnten aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht ausgewertet werden.

### 3.9 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$ mit Lithiumphenoxiden

Im Multigrammaßstab synthetisierbare Titanocenhalbsanwickkomplexe bieten sich als Edukt für weitere Umsetzungen an, bei denen Chloroliganden beispielsweise gegen Aminato- (**46**),<sup>[123]</sup> Amidinato- (**47**),<sup>[124]</sup> Alkoxy- (**48**)<sup>[125]</sup> oder Phenoxyliganden (**49**) substituiert werden. Die Eigenschaften der entstehenden Komplexe lassen sich über die elektronischen und sterischen Eigenschaften der eingeführten Liganden sehr fein abstimmen.



**Abb. 3.52:** Mit Aminato- (**46**), Amidinato- (**47**), Alkoxy- (**48**) und Phenoxyliganden (**49**) substituierte Titanocenhalbsandwichkomplexe.

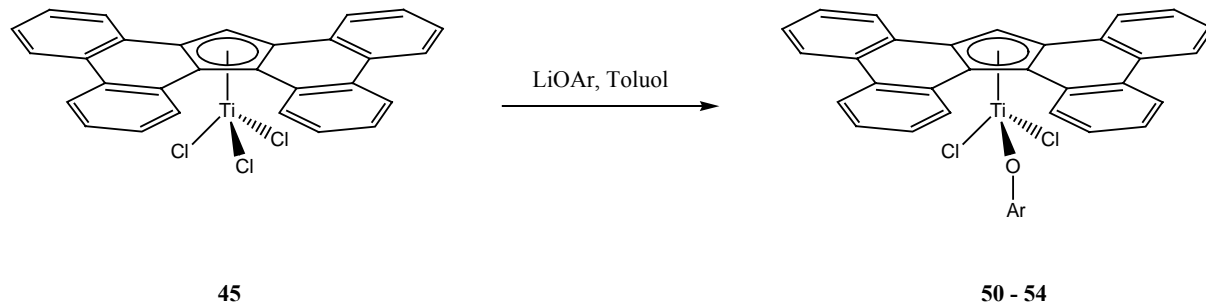
Halbsandwichtitanocenkomplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  mit Phenoxyliganden sind insbesondere durch die Arbeiten von *NOMURA* bekannt geworden. Sie sind als Katalysatorvorstufen sehr flexibel sowohl für die Homopolymerisation von Ethen<sup>[126]</sup> und 1-Hexen<sup>[127]</sup> als auch für die Copolymerisation von Ethen mit Styrol<sup>[128]</sup>, 1-Hexen<sup>[129]</sup> und

Norbornen<sup>[130]</sup> einsetzbar. Darüber hinaus wurden sie von *BUCHWALD* als Katalysatorvorstufe in Cyclisierungsreaktionen verwendet.<sup>[131]</sup>

In der Literatur wird die Substitution eines Chloro- gegen einen Phenoxyliganden in der Regel

1. durch die stöchiometrische Umsetzung des Titanocenhalbsandwichkomplexes mit Lithiumphenoxiden in THF bzw. Et<sub>2</sub>O oder
2. durch direkte Reaktion der entsprechenden Phenole in Gegenwart einer Base (zumeist Et<sub>3</sub>N) als HCl-Absorbens in Toluol erreicht.

Die letztgenannte Syntheseroute führte bei der Darstellung von Verbindungen des Typs  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  nicht zum Erfolg, da auch in Gegenwart eines Überschusses an Et<sub>3</sub>N  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$  (**45**) protolysierte. Die zunächst in THF durchgeführte Umsetzung von **45** mit Lithiumphenoxiden resultierte in der Reduktion des Titankomplexes, nachdem jedoch beide Edukte in Toluol zur Reaktion gebracht wurden, konnten die gewünschten Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitanmonophenoxykomplexe  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  (mit Ar = 4-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**50**), 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**51**), 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**52**), 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**53**), 2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**54**)) erhalten werden.



**Abb. 3.53:** Synthese von Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  (Ar = 4-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**50**), 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**51**), 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**52**), 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**53**), 2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**54**)).

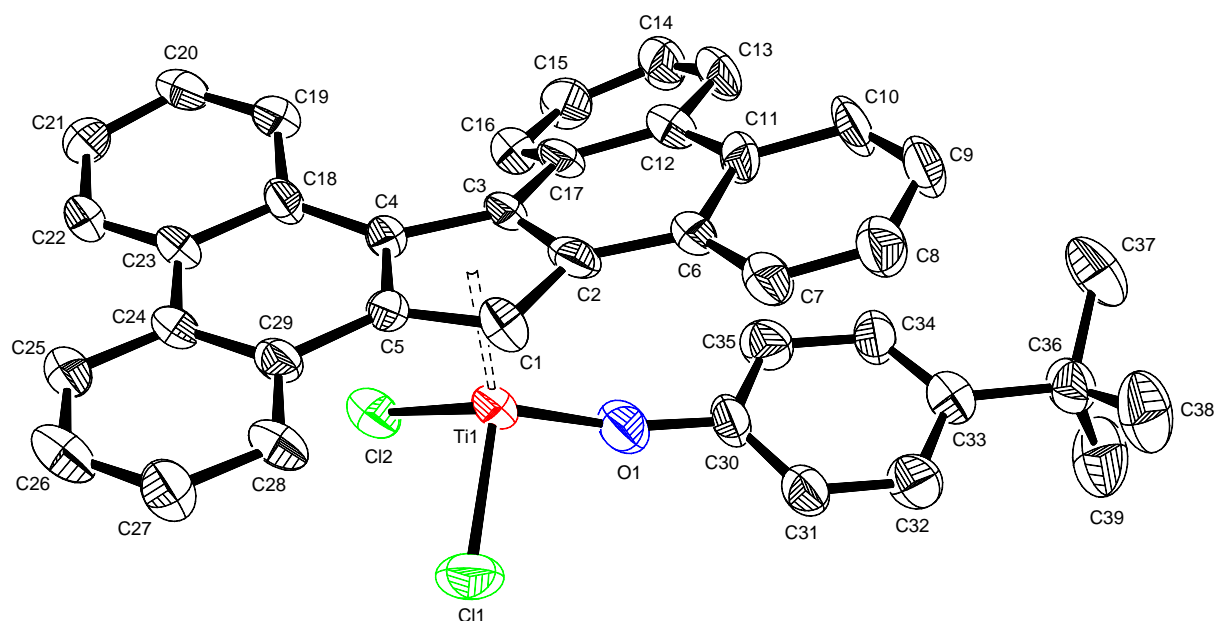
Bei der Synthese der Verbindungen **50**, **51**, **52** und **53** wird zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische das Toluol abdestilliert, der erhaltene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Die erhaltenen tiefroten Filtrate werden zur Kristallisation des jeweiligen Produktes mit *n*-Hexan überschichtet. Im Gegensatz zu den ebengenannten Substanzen ist die Löslichkeit der Verbindung **54** in Toluol dagegen so hoch dass das Reaktionsgemisch direkt filtriert werden kann. Auch hier wird die Kristallisation des Produktes durch Überschichten des Filtrats mit *n*-Hexan induziert.

Bei der folgenden Charakterisierung der einzelnen Komplexe werden diese mit den strukturellen Daten ihrer Cp- bzw. Cp\* -Analoge (sofern literaturbekannt) verglichen um bei der späteren Diskussion der Polymerisationsexperimente eventuelle Korrelationen zwischen den Polymerisationseigenschaften und der Struktur der Komplexe herstellen zu können.

### 3.9.1 Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O}-4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)]$

$[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O}-4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)]$  (**50**) kann in Form tief roter Kristalle in 23 % Ausbeute erhalten werden. Die Substanz schmilzt ohne Zersetzung bei einer Temperatur von 261 °C und ist gut löslich in halogenierten, wenig löslich in aromatischen und unlöslich in aliphatischen Solventien.

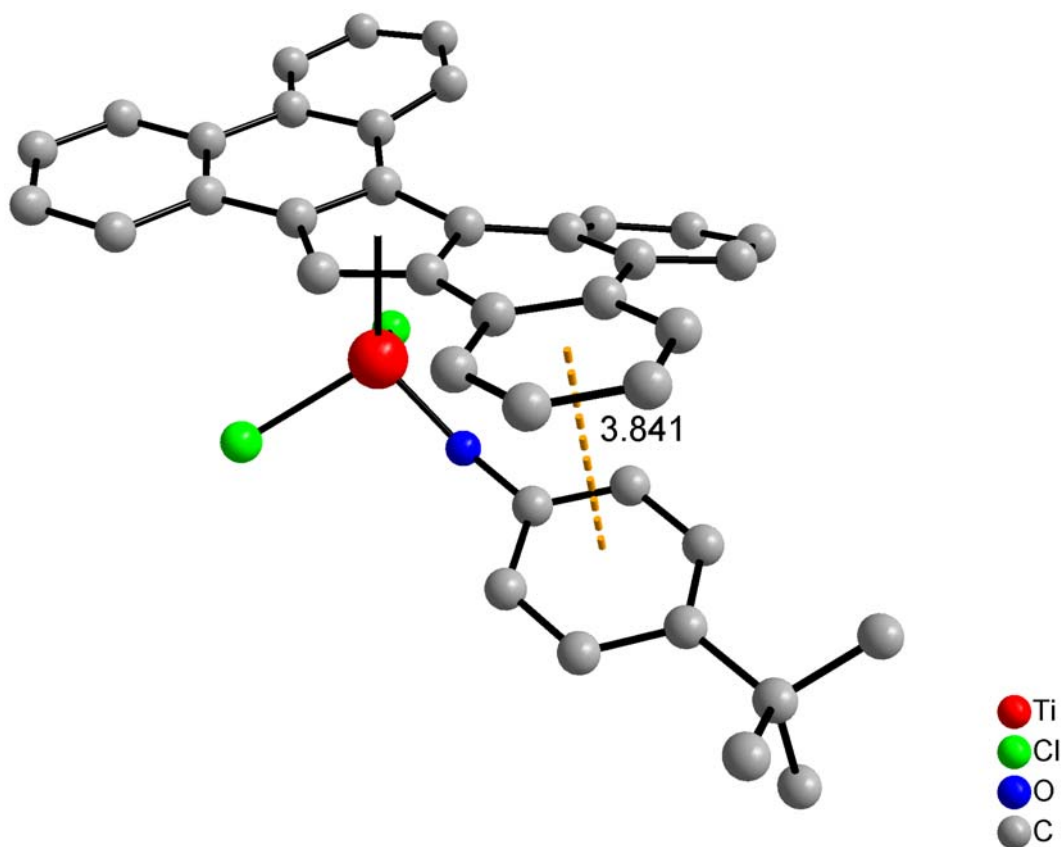
Die aus Dichlormethan durch Überschichten mit *n*-Hexan gewonnenen Kristalle der triklinen Raumgruppe *P*-1 enthalten zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle. Abb. 3.54 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **50**, in der das Titanion in verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tbf-, zwei Chloro- und einem 4-*tert*-Butylphenoxyliganden koordiniert ist.



**Abb. 3.54:** Molekülstruktur von **50** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct 2.067, Ti(1)–Cl(1) 2.274(3), Ti(1)–Cl(2) 2.257(3), Ti(1)–O(1) 1.782(6), Ti(1)–O(1)–C(30) 161.1(5), O(1)–Ti(1)–Cl(1) 101.6(2), O(1)–Ti(1)–Cl(2) 105.1(2), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 102.95(10), C(18)–C(4)–C(3)–C(17) 13.72(1594).

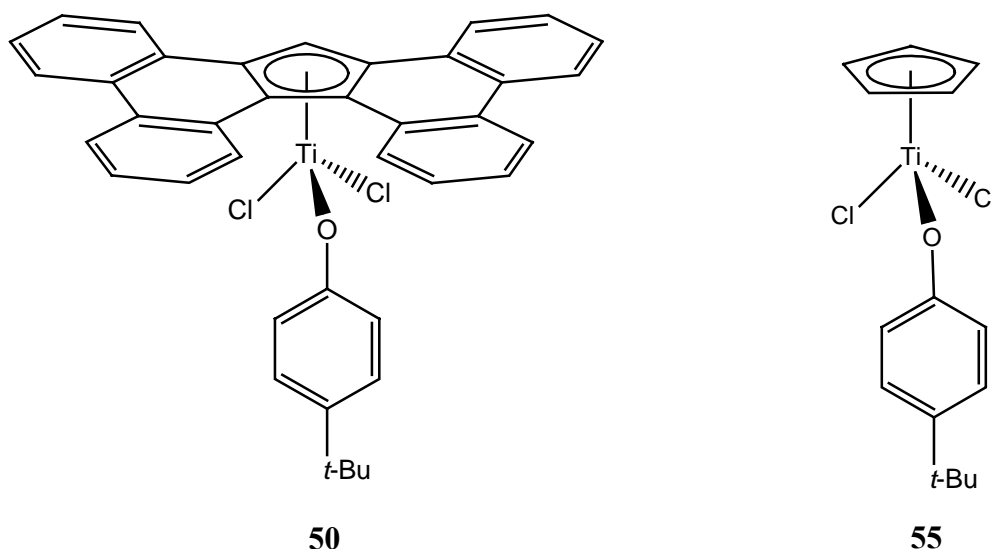
Der Abstand vom Titanion Ti(1) zum Centroiden (Ct) des Fünfringes C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) beträgt 2.067 Å, die Länge der Bindungen Ti(1)–Cl(1) und

Ti(1)-Cl(2) misst 2.274(3) Å bzw. 2.257(3) Å. Die kurze Ti(1)-O(1)-Bindung von 1.782(6) Å und der stumpfe Ti(1)-O(1)-C(30)-Winkel von 161.1(5)° sind ein Indikator für starke  $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom mit den leeren  $d$ -Orbitalen des Titans. Die leicht verzerrte tetraedrische Koordination des Zentralatoms wird durch die Winkel O(1)-Ti(1)-Cl(1) von 101.6(2)°, O(1)-Ti(1)-Cl(2) von 105.1(2)° und Cl(1)-Ti(1)-Cl(2) von 102.95(10)° beschrieben. Der die axiale Chiralität des Moleküls in der festen Phase verursachende Torsionswinkel C(18)-C(4)-C(3)-C(17) im Tbf-Liganden beträgt 13.72(16)°. Der Abstand der jeweiligen Centroiden der beiden Sechsringe C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11) und C(30)-C(31)-C(32)-C(33)-C(34)-C(35) beträgt 3.841 Å und deutet damit auf *face to face*  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen der beiden Ringe hin.<sup>[74]</sup>



**Abb. 3.55:** Intramolekulare *face to face*  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in Verbindung **50** (keine H-Atome gezeigt).

2006 veröffentliche NIELSON den Cyclopentadienyltitankomplex  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{O}-4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)]$  (**55**),<sup>[132]</sup> womit ein direkten Vergleich zwischen den charakteristischen Bindungslängen und -winkeln von den Verbindungen **50** und **55** möglich wird (Tab. 3.6).



**Abb. 3.56:** Die beiden analogen 4-*tert*-Butylphenoxykomplexe **50** und **55**.

**Tab. 3.6:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] zwischen den Verbindungen **50** und **55**.

	<b>50</b>	<b>55</b>
Ti(1)–Cl	2.067	-
Ti(1)–Cl(1)	2.274(3)	2.2542(9)
Ti(1)–Cl(2)	2.257(3)	2.2594(8)
Ti(1)–O(1)	1.782(6)	1.7718(18)
Ti(1)–O(1)–C	161.1(5)	153.77(16)
Cl(1)–Ti(1)–O(1)	101.6(2)	103.84(7)
Cl(2)–Ti(1)–O(1)	105.1(2)	104.39(7)
Cl(1)–Ti(1)–Cl(2)	102.95(10)	102.89(4)

Die Ti–Cl-Bindungen im Tetrabenzofluorenylkomplex sind im arithmetischen Mittel leicht verkürzt (2.257 Å in **55** gegenüber 2.266 Å in **50**). Der Ti(1)–O(1)-Abstand im Tetrabenzofluorenylkomplex ist mit 1.782(6) Å kaum länger als in **55** (1.7718(18) Å), der Winkel Ti(1)–O(1)–C weist jedoch aufgrund sterischer Wechselwirkungen des 4-*tert*-Butylphenoxy- mit dem Tetrabenzofluorenylliganden mit 161.1(5)° einen deutlich größeren Wert auf (**55**: 153.77(16)°).

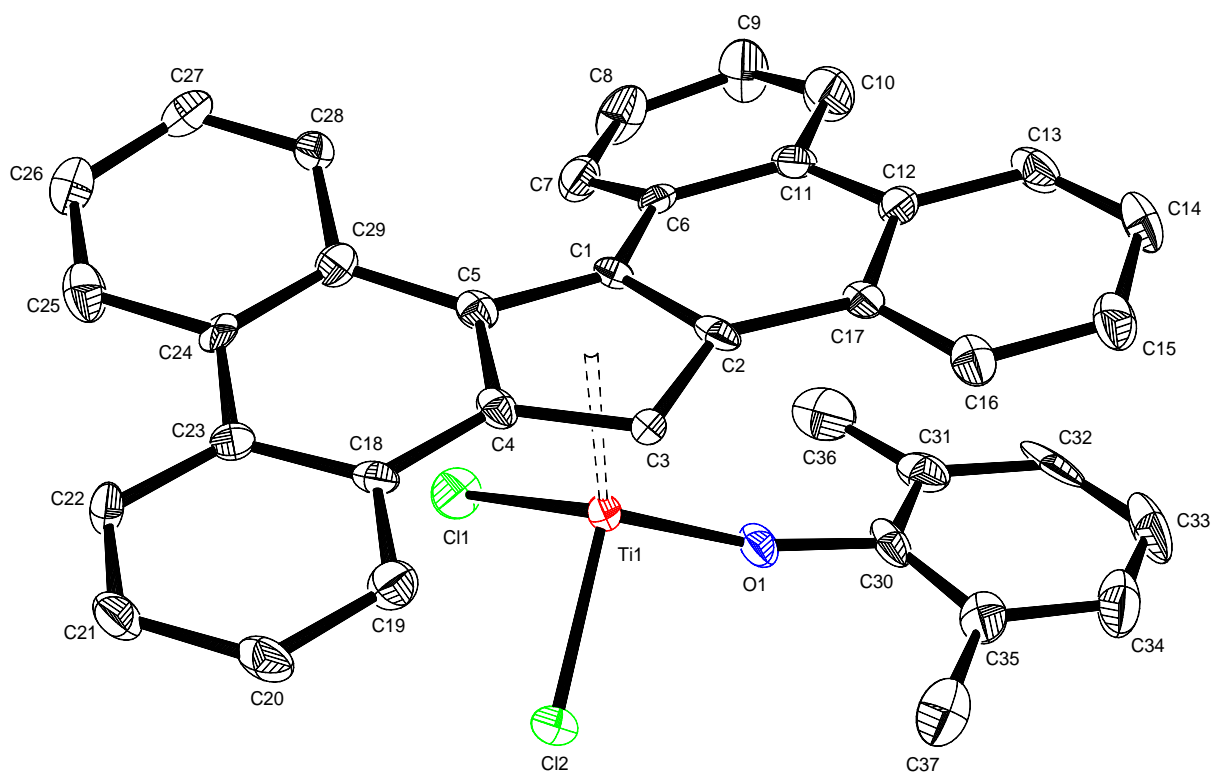
Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung **50** konnten der mit einer Intensität von 70 % beobachtete Peak bei  $m/z = 661.9$  dem Molekülkation und der Basispeak mit  $m/z = 366.0$  dem Tetrabenzofluorenylkation zugeordnet werden.



### 3.9.2 Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$

Der Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**51**) kann in Form roter Kristalle in 21 % Ausbeute isoliert werden. Die Substanz schmilzt bei einer Temperatur von 257 °C und ist gut löslich in halogenierten, wenig löslich in aromatischen und unlöslich in aliphatischen Solventien.

Die aus Dichlormethan durch Überschichten mit *n*-Hexan erhaltenen Kristalle waren qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. **51** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

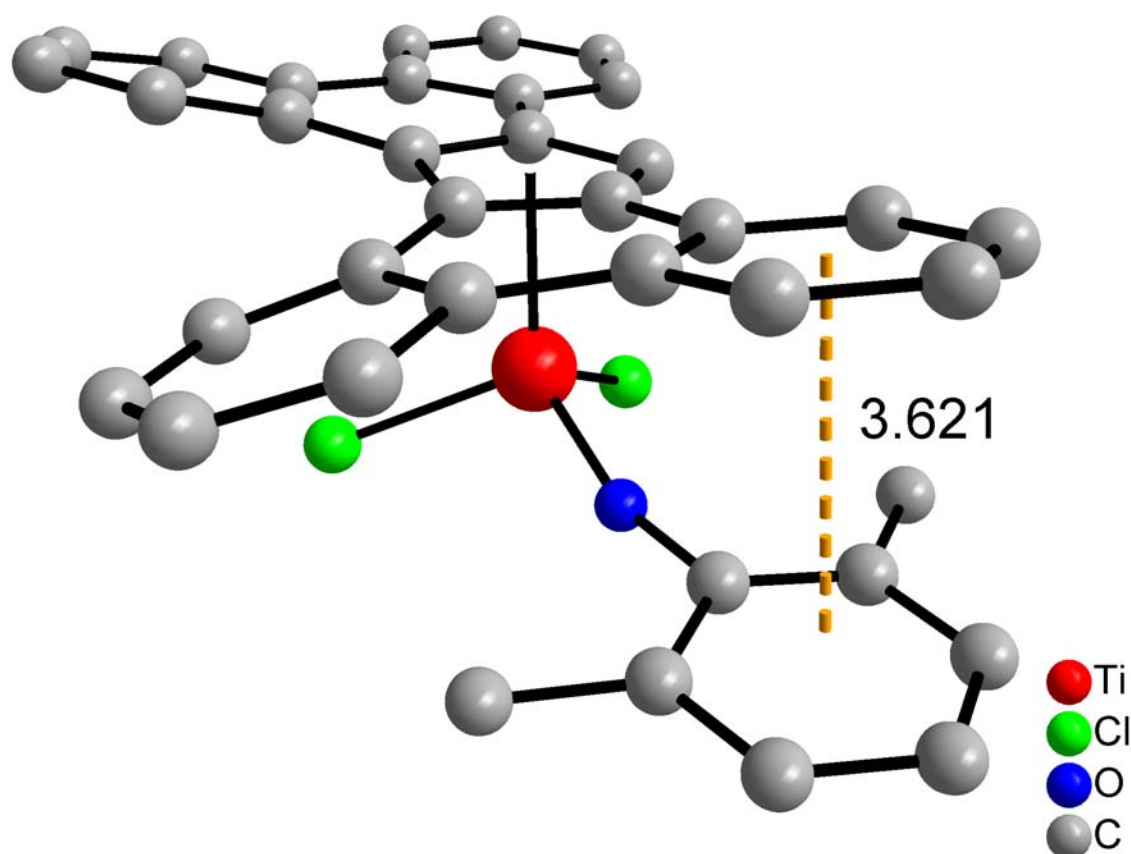


**Abb. 3.57:** Molekülstruktur von **51** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct 2.070, Ti(1)–Cl(1) 2.2766(16), Ti(1)–Cl(2) 2.2637(17), Ti(1)–O(1) 1.779(3), Ti(1)–O(1)–C(30) 159.63(33), Cl(1)–Ti(1)–O(1) 105.97(12), Cl(2)–Ti(1)–O(2) 100.72(12), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 102.32(7), C(29)–C(5)–C(1)–C(6) 12.83(95).

In der in Abb. 3.57 gezeigten Molekülstruktur von **51** im Kristall ist das zentrale Titanion verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tetrabenzos[*a,c,g,i*]fluorenyl-, zwei Chloro- und einem 2,6-Dimethylphenoxyliganden koordiniert.

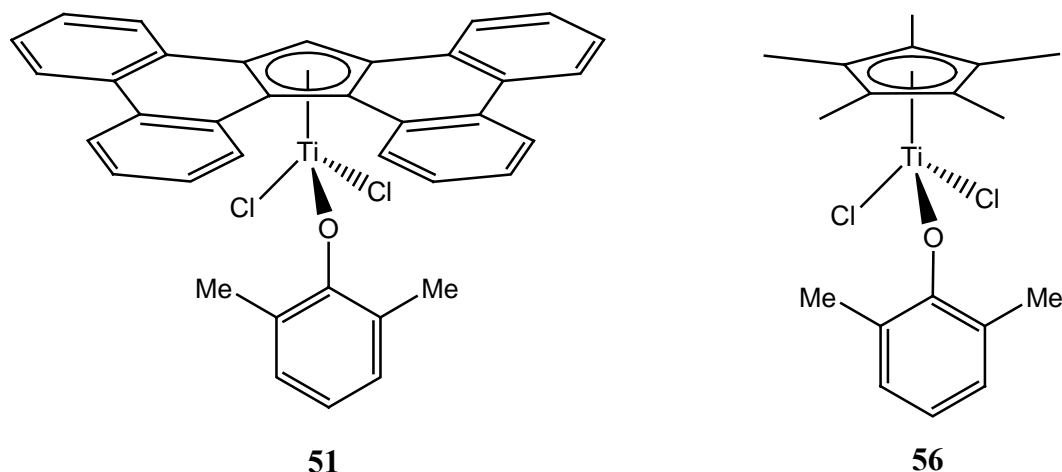
Der Abstand des zentralen Titanions zum Centroiden (Ct) des Fünfringes C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) beträgt 2.070 Å, der Abstand zu den beiden Chloroliganden Ti(1)–Cl(1) und Ti(1)–Cl(2) misst 2.2766(16) Å bzw. 2.2637(17) Å. Wie schon im Komplex

**50** deuten die Länge die Bindung Ti(1)–O(1) mit 1.779(3) Å und der Winkel Ti(1)–O(1)–C(30) von 159.63(33)° auf starke  $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und leeren  $d$ -Orbitalen des Titanatoms hin. Die verzerrt tetraedrische Koordination des Zentralatoms wird durch die Winkel Cl(1)–Ti(1)–O(1) mit 105.97(12)°, Cl(2)–Ti(1)–O(2) mit 100.72(12)° und Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) mit 102.32(7)° beschrieben. Der Torsionswinkel C(29)–C(5)–C(1)–C(6) im Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden des im Festkörper axial-chiralen Komplexes **51** beträgt 12.83(95)°. Wie schon im zuvor diskutierten Komplex **50** liegt der Abstand der Centroiden der beiden Ringe C(12)–C(13)–C(14)–C(15)–C(16)–C(17) und C(30)–C(31)–C(32)–C(33)–C(34)–C(35) mit 3.621 Å im Bereich der für intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen typischen Werte.



**Abb. 3.58:** Intramolekulare *face to face*  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in **51** (keine H-Atome gezeigt).

Ein direkter Vergleich der charakteristischen Strukturdaten zwischen Verbindung **51** und dem von *SERRANO* 1991 veröffentlichten Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**56**) ist in Tab. 3.7 dargestellt.<sup>[133]</sup>



**Abb. 3.59:** Der 2,6-Dimethylphenoxykomplex **51** und die analoge, von *SERRANO* publizierte Verbindung **56**.

**Tab. 3.7:** Vergleich ausgewählter Bindungslänge [Å] und -winkel [°] der Substanzen **51** und **56**.

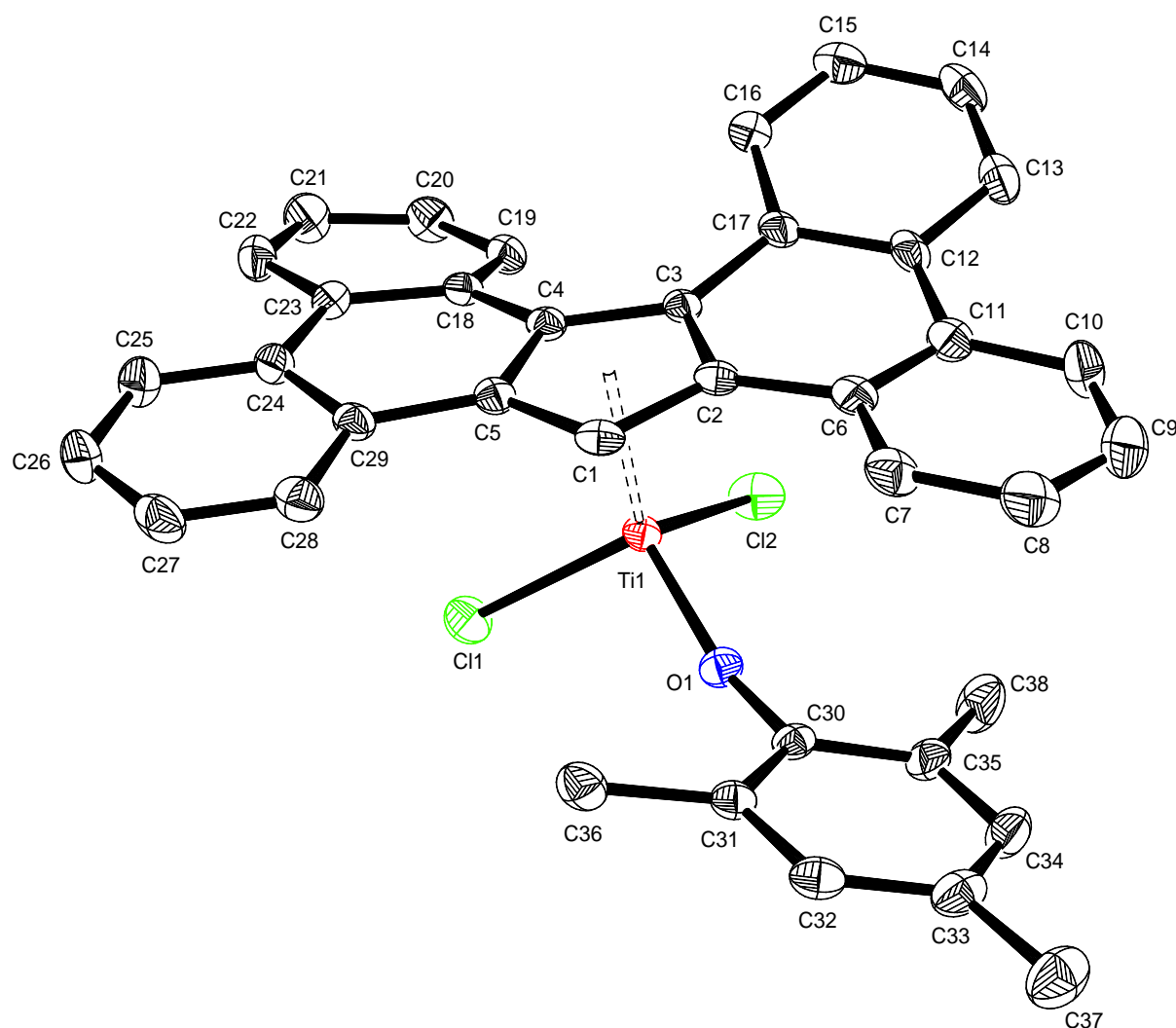
	<b>51</b>	<b>56</b>
Ti(1)–Ct	2.070	2.034
Ti(1)–Cl(1)	2.2766(16),	2.2736(6)
Ti(1)–Cl(2)	2.2637(17)	2.2736(6)
Ti(1)–O(1)	1.779(3)	1.785(2)
Ti(1)–O(1)–C	159.7(3)	162.3(2)
Cl(1)–Ti(1)–O(1)	105.97(12)	101.7(1)
Cl(2)–Ti(1)–O(1)	100.72(12)	101.7(1)
Cl(1)–Ti(1)–Cl(2)	102.32(7)	103.3(2)

Der Ti(1)–Ct-Abstand in Verbindung **51** ist signifikant länger als die 2.034 Å des analogen Cp\*–Komplexes, ansonsten zeigen sich beim Vergleich der charakteristischen Strukturdaten beider Verbindungen starke Übereinstimmungen: So ist beispielsweise die Länge der Ti–Cl-Bindungen im Rahmen der Messgenauigkeit in beiden Verbindungen gleich. Die minimal verkürzte Ti(1)–O(1)-Bindung von 1.779(3) Å in Verbindung **51** korreliert mit einem etwas spitzeren Ti(1)–O(1)–C-Winkel von 159.7(3). Auch sind die Werte für die Winkel Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) und Cl(2)–Ti(1)–O(1) in beiden Verbindungen sehr nahe beieinander, lediglich beim Vergleich des Cl(1)–Ti(1)–O(1)-Winkels sind Unterschiede von 0.042 Å festzustellen.

Im Massespektrum (EI, 70 EV) der Verbindung **51** kann der mit einer Intensität von 15 % beobachtete Peak mit  $m/z = 603.8$  dem Molekülkation zugeordnet werden, der Basispeak mit  $m/z = 364.9$  einem Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylkation.

### 3.9.3 Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$

Die Verbindung  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$  (**52**) kann mit 23 % Ausbeute in Form roter Kristalle isoliert werden. Komplex **52** schmilzt unzersetzt bei einer Temperatur von 251 °C und ist gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, wenig löslich in aromatischen Solventien und unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln.



**Abb. 3.60:** Molekülstruktur von **52** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct 2.059, Ti(1)–Cl(1) 2.2508(6), Ti(1)–Cl(2) 2.2614(7), Ti(1)–O(1) 1.7737(16), Ti(1)–O(1)–C(30) 158.94(13), Cl(1)–Ti(1)–O(1) 102.79(5), Cl(2)–Ti(1)–O(1) 103.36(5), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 103.45(3), C(18)–C(4)–C(3)–C(17) 12.51(41).

Die durch Überschichten einer Lösung von **52** mit *n*-Hexan erhaltenen Kristalle waren qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

Abb. 3.60 zeigt die Molekülstruktur von **52** im Kristall, bei der das Zentralion verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tbf-Liganden, zwei Chloro- und einem 2,4,6-Trimethylphenoxyliganden koordiniert ist.

Der Abstand des zentralen Titanions Ti(1) zum Centroiden (Ct) des Fünfringes C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5) beträgt 2.059 Å, die Länge der Bindungen Ti(1)-Cl(1) und Ti(1)-Cl(2) misst 2.2508(6) Å sowie 2.2614(7) Å. Wie schon in den zuvor diskutierten Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  sind die Bindung Ti(1)-O(1) mit 1.7737(16) Å und der Winkel Ti(1)-O(1)-C(30) mit  $158.94(13)^\circ$  Indikatoren für starke  $\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und den leeren d-Orbitalen am Titanatom. Die Winkel Cl(1)-Ti(1)-O(1), Cl(2)-Ti(1)-O(1) und Cl(1)-Ti(1)-Cl(2) beschreiben mit Werten von  $102.79(5)^\circ$ ,  $103.36(5)^\circ$  und  $103.45(3)^\circ$  die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am Zentralatom. Der für die axiale Chiralität der Verbindung im Festkörper verantwortliche Torsionswinkel C(18)-C(4)-C(3)-C(17) im Tetrabenzofluorenylliganden beträgt  $12.51(41)^\circ$ . Der Abstand der jeweiligen Centroiden der beiden Sechsringe C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11) und C(30)-C(31)-C(32)-C(33)-C(34)-C(35) ist mit 4.0906(1) Å zu groß, als dass noch intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Elektronensystemen des Tetrabenzofluorenyl- und des 2,4,6-Trimethylphenoxyliganden angenommen werden können.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung **52** kann das Molekülkation dem mit einer Intensität von 15 % auftretenden Peak bei  $m/z = 617.7$  zugeordnet werden, der Basispeak bei  $m/z = 364.9$  entspricht einem Tetrabenzofluorenylkation.

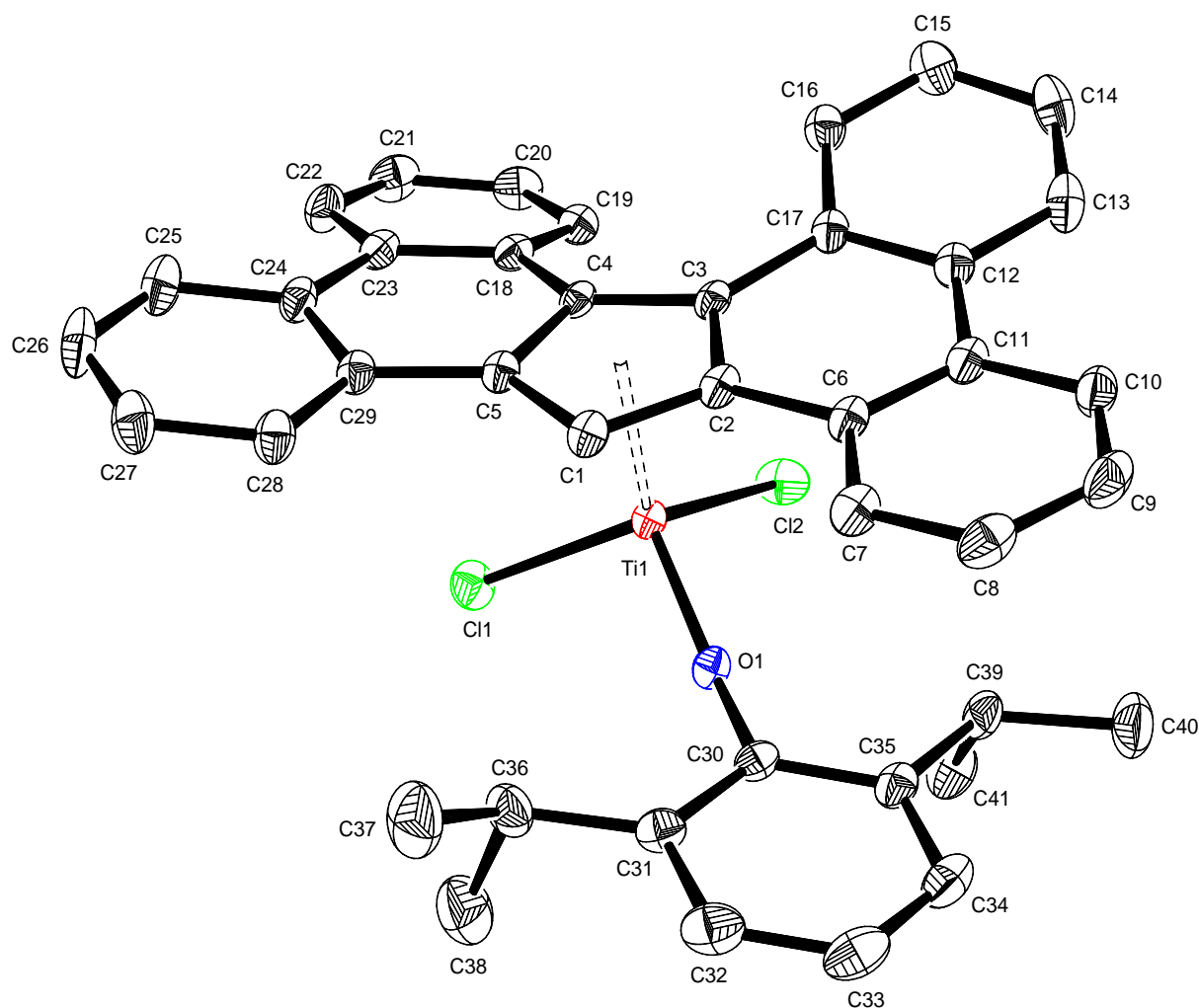
### 3.9.4 Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$

Der Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**53**) kann mit 34 % Ausbeute in kristalliner Form isoliert werden. Die Verbindung ist gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, mäßig löslich in aromatischen Lösungsmitteln und unlöslich in aliphatischen Solventien.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung **53** kann der Basispeak bei  $m/z = 365.0$  dem Tetrabenzofluorenylkation zugeordnet werden, der mit einer Intensität von 10 % auftretende Peak bei  $m/z = 659.9$  kann dem Molekülkation des Komplexes zugewiesen werden.

Die durch Übersichten mit *n*-Hexan aus Dichlormethan erhaltenen Kristalle von **53** waren qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

Die Molekülstruktur des axial-chiralen **53** im Kristall ist in Abb. 3.61 dargestellt und zeigt das zentrale Titanium verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tbf-, zwei Chloro- und einem 2,6-Diisopropylphenoxyliganden koordiniert.



**Abb. 3.61:** Molekülstruktur von **53** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct 2.054, Ti(1)–Cl(1) 2.2467(6), Ti(1)–Cl(2) 2.2545(7), Ti(1)–O(1) 1.7751(14), Ti(1)–O(1)–C(30) 159.17(13), Cl(1)–Ti(1)–O(1) 102.28(5), Cl(2)–Ti(1)–O(1) 102.57(5), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 104.45(2), C(18)–C(4)–C(3)–C(17) 14.97(41).

Der Abstand des Titanatoms Ti(1) zum Centroiden (Ct) des Fünfringes C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) beträgt 2.054 Å, die Länge der Bindungen Ti(1)–Cl(1) und Ti(1)–Cl(2) misst 2.2467(6) Å sowie 2.2545(7) Å. Die Länge der Bindung Ti(1)–O(1) mit 1.7751(14) Å und der Winkel Ti(1)–O(1)–C(30) mit 159.17(13)° indizieren starke

$\pi\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und den leeren d-Orbitalen des Titanatoms. Der die axiale Chiralität des Moleküls im Festkörper verursachende Torsionswinkel C(18)–C(4)–C(3)–C(17) im Tetrabenzofluorenylliganden beträgt  $14.97(41)^\circ$ . Wie schon in der zuvor diskutierten Verbindung **52** finden sich in der Festkörperstruktur keine Hinweise für  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Elektronensystemen des Tetrabenzofluorenyl- und des 2,6-Diisopropylphenoxyliganden.

Tab. 3.8 zeigt einen Vergleich der charakteristischen Strukturdaten zwischen der Verbindung **53** und den von NOMURA 1998 veröffentlichten Cp- und Cp\*-Analoga  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**57**)<sup>[134]</sup> und  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**58**)<sup>[126]</sup>

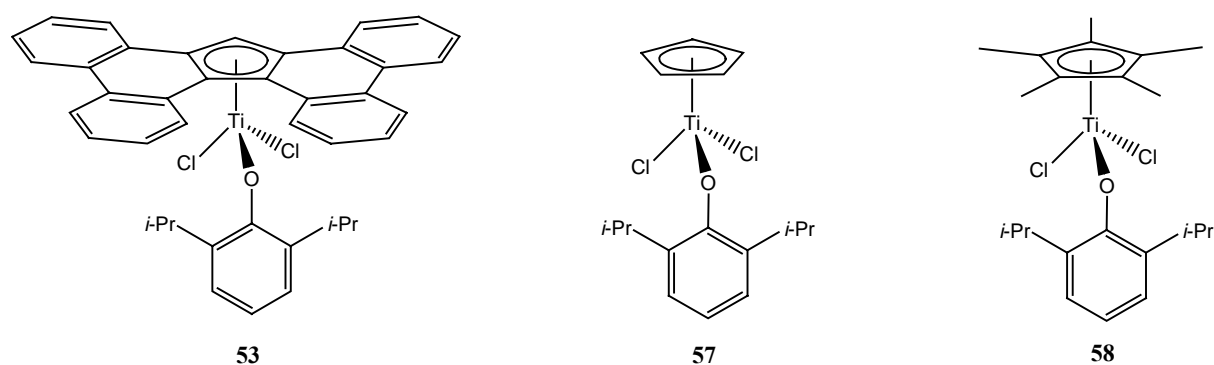


Abb. 3.62: Der 2,6-Diisopropylphenoxykomplex **53** und dessen von NOMURA publizierte Analoga **57** und **58**.

Tab. 3.8: Vergleich ausgewählter Bindungslänge [Å] und –winkel [°] der Substanzen **53**, **57** und **58**.

	<b>51</b>	<b>57</b>	<b>58</b>
Ti(1)–Ct	2.054	1.99	2.03
Ti(1)–Cl(1)	2.2467(6)	2.262(1)	2.305(2)
Ti(1)–Cl(2)	2.2545(7)	2.262(1)	2.305(2)
Ti(1)–O(1)	1.7751(14)	1.760(4)	1.772(3)
Ti(1)–O(1)–C	159.17(13)	163.0(4)	173.0(3)
Cl(1)–Ti(1)–O(1)	102.28(5)	102.53(9)	99.1(2)
Cl(2)–Ti(1)–O(1)	102.57(5)	102.53(9)	104.1(2)
Cl(1)–Ti(1)–Cl(2)	104.45(2)	104.23(7)	103.45(5)

Der Ti(1)–Ct-Abstand in Verbindung **53** weist von allen drei Analoga mit 2.0544 den größten Wert auf, wobei im Cyclopentadienylkomplex der Abstand Ti(1)–Ct erwartungsgemäß mit

1.99 Å am kürzesten ist. In Verbindung **58** finden sich die im arithmetischen Mittel längsten Ti–Cl-Bindungen mit 2.305 Å, während sie in **53** mit durchschnittlich 2.2506 Å minimal kürzer sind als in Verbindung **57** mit 2.262 Å. Während größere Unterschiede im Winkel Ti(1)–O(1)–C auftreten sind die Ti(1)–O(1)-Bindungen in allen drei Komplexen gleich lang; ebenso ist der Winkel der Chloroliganden zueinander Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) identisch.

### 3.9.5 Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$

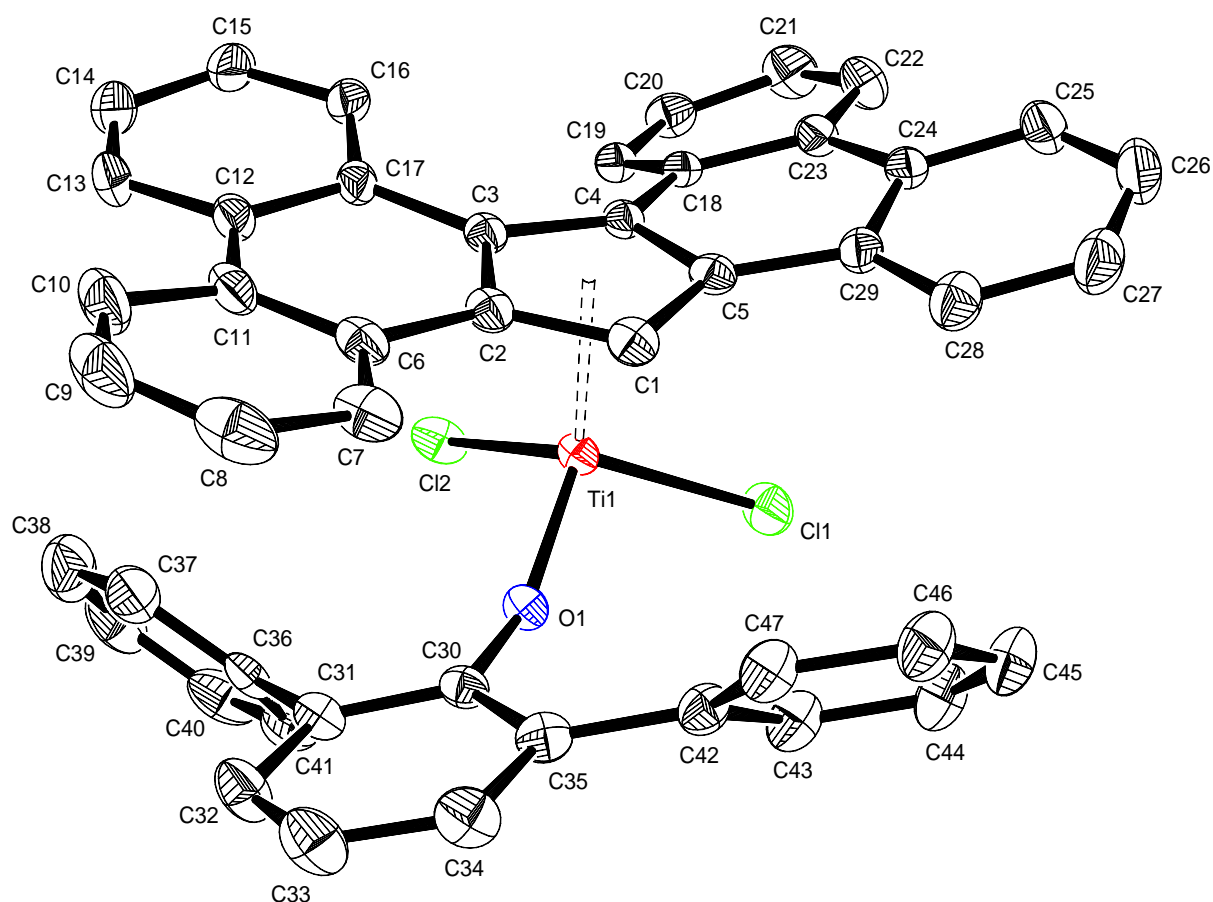
Wie schon oben erwähnt zeigt der durch die Umsetzung von **45** mit 2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OLi in Toluol synthetisierte Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**54**) eine so gute Löslichkeit in aromatischen Solventien, dass das Reaktionsgemisch direkt filtriert werden kann. Durch Überschichten des erhaltenen Filtrats mit *n*-Hexan kann **54** in kristalliner Form in 33 % Ausbeute isoliert werden. Die erhaltene Substanz schmilzt unzersetzt bei einer Temperatur von 252 °C und ist wie die übrigen Komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  in aliphatischen Solventien unlöslich.

Die bei der Kristallisation aus Toluol erhaltenen roten Prismen von **54** waren qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Verbindung kristallisiert aus Toluol in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei unabhängigen Molekülen **54** und einem halben Molekül Toluol pro Elementarzelle. Abb. 3.63 zeigt die Struktur des axial chiralen Moleküls von **54** im Kristall.

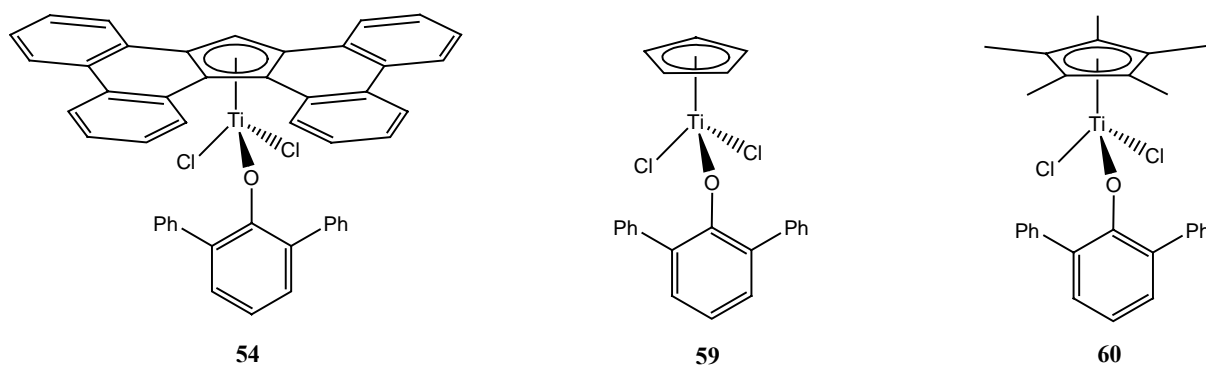
Das zentrale Titanion ist verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl-, zwei Chloro- und einem 2,6-Diphenylphenoxyliganden koordiniert.

Der Abstand vom Centroiden (Ct) des Fünfringes C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) zum Titanatom Ti(1) beträgt 2.055 Å, die Länge der Bindungen Ti(1)–Cl(1) und Ti(1)–Cl(2) misst 2.2509(6) Å beziehungsweise 2.2570(7) Å. Die Länge der Bindung Ti(1)–O(1) mit 1.7913(15) Å und der Winkel Ti(1)–O(1)–C(30) von 154.61(12)° deuten auf starke  $\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und den leeren d-Orbitalen des Titanatoms. Die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am Titanatom wird durch die Winkel Cl(1)–Ti(1)–O(1), Cl(2)–Ti(1)–O(1) und Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) mit jeweils 103.98(5)°, 102.78(5)° sowie 104.08(3)° beschrieben. Durch den Torsionswinkel C(18)–C(4)–C(3)–C(17) des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden von 10.51(39)° ist die Verbindung **54** im Festkörper axial chiral.





**Abb. 3.63:** Molekülstruktur von **54** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct 2.055, Ti(1)–Cl(1) 2.2509(6), Ti(1)–Cl(2) 2.2570(7), Ti(1)–O(1) 1.7913(15), Ti(1)–O(1)–C(30) 154.61(12), Cl(1)–Ti(1)–O(1) 103.98(5), Cl(2)–Ti(1)–O(1) 102.78(5), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 104.08(3), C(18)–C(4)–C(3)–C(17) 10.51(39).



**Abb. 3.64:** Der 2,6-Diphenylphenoxykomplex **54** und dessen von *BUCHWALD* publizierte Analoga **59** und **60**.

Tab. 3.9 zeigt einen direkten Vergleich zwischen den charakteristischen Strukturdaten zwischen dem Komplex **54** und den von *BUCHWALD* 2002 veröffentlichten Cp- bzw.

Cp\*-Analoge  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**59**) und  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**60**).<sup>[131]</sup>

**Tab. 3.9:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **54**, **59** und **60**.

	<b>54</b>	<b>59</b>	<b>60</b>
Ti(1)–Ct	2.055	2.012	2.031
Ti(1)–Cl(1)	2.2509(6)	2.2522(10)	2.2693(13)
Ti(1)–Cl(2)	2.2570(7)	2.2542(11)	2.2865(14)
Ti(1)–O(1)	1.7913(15)	1.7900(18)	1.811(3)
Ti(1)–O(1)–C	154.61(12)	151.17(7)	160.6(3)
Cl(1)–Ti(1)–O(1)	103.98(5)	-	-
Cl(2)–Ti(1)–O(1)	102.78(5)	-	-
Cl(1)–Ti(1)–Cl(2)	104.08(3)	101.23(5)	98.70(5)

Beim Vergleichen ausgewählter Strukturdaten fällt auf, dass die aufgeführten Bindungslängen der Komplexe **54** und **59** mit Ausnahme des in **54** mit 2.0554 Å deutlich längeren Ti(1)–Ct-Abstandes identisch sind. Komplex **60** unterscheidet sich nicht nur durch einen Ti(1)–Ct-Abstand von 2.0310 Å, sondern weist auch im arithmetischen Mittel etwas längere Ti(1)–Cl-Bindungen (2.278 Å) sowie eine längere Ti(1)–O(1)-Bindung (1.811 Å) auf. Der Winkel Ti(1)–O(1)–C ist bei der Verbindung **60** mit 160.6(3) ° am größten, gefolgt von Verbindung **54** mit 154.61(12) ° und **59** mit 151.17(7)°.

Im <sup>1</sup>H-NMR (Chloroform-*d*<sub>1</sub>, 500.13 MHz, 300 K) der Verbindung **54** zeigt sich der erwartete halbe Signalsatz für den Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenylliganden, in dem mehrere zu höheren Feld verschobene Protonensignale zu beobachten sind. Das Signal des H-17-Atoms liegt bei δ = 6.450 ppm und somit ca. 1.5 ppm höher als erwartet. Die Signale der jeweils chemisch äquivalenten Wasserstoffatome H-1, H-16 und H-2, H-15 liegen zusammen mit den Phenylprotonen in einem Multiplett von δ = 7.29 – 7.20 ppm und zeigen nicht wie erwartet ein Dublett bei etwa δ = 7.8 ppm für H-1, H-16 und ein Dublett vom Dublett bei ungefähr δ = 7.5 ppm für H-2, H-15 (siehe Tab. 3.10). Diese Hochfeldverschiebung kann nur aus der Lage der genannten H-Atome im Anisotropiekegel der Phenylringe resultieren, so dass davon auszugehen ist, dass die in Abb. 3.63 gezeigte Molekülstruktur im Kristall ebenfalls in Lösung konformationsstabil ist.

**Tab. 3.10:** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Chloroform- $d_1$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm] der Komplexe **50**, **51**, **52**, **53** und **54**. Die mit (\*) gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>	<b>53</b>	<b>54</b>
H-1 / H-16	*	8.10	8.09	7.97	7.29 – 7.20
H-2 / H-15	*	7.52	7.51	7.48	7.29 – 7.20
H-3 / H-14	*	7.66	7.67 – 7.63	7.67 – 7.63	7.61
H-4 / H-13	*	8.52	8.52	8.55	8.45
H-5 / H-12	*	8.58	8.58	8.60	8.47
H-6 / H-11	*	7.66	7.67 – 7.63	7.67 – 7.63	7.60
H-7 / H-10	*	7.71	7.71	7.72	7.51
H-8 / H-9	8.85	9.04	9.03	9.06	8.98
H-17	8.118	7.856	7.814	7.690	6.510

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung **54** lassen sich zwei der beobachteten Peaks zuordnen: Der mit einer Intensität von 15 % auftretende Peak mit  $m/z = 729.8$  kann dem Molekülkation des Komplexes zugeordnet werden, der Basispeak bei  $m/z = 364.9$  entspricht einem Tetrabenzoz[*a,c,g,i*]fluorenylkation.

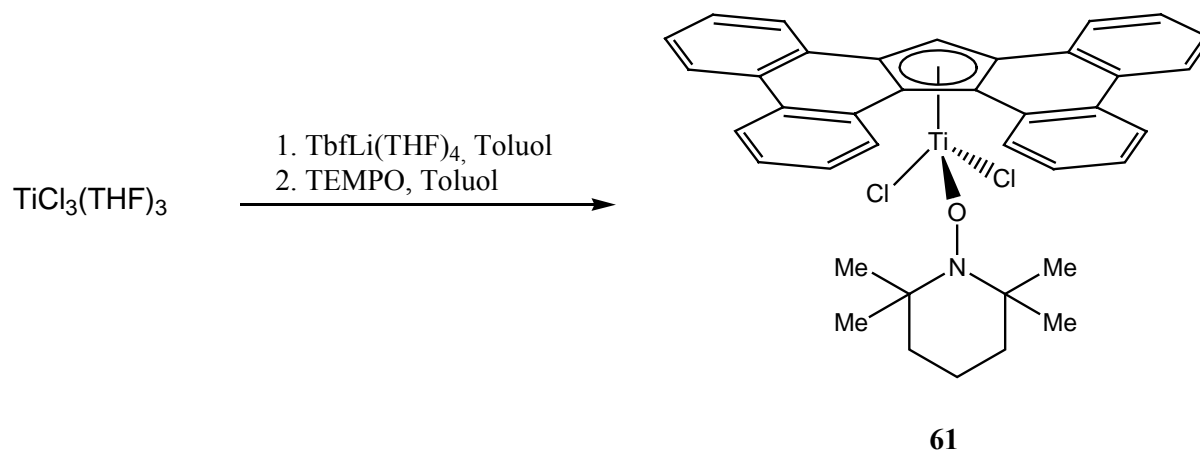
### 3.10 Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$

Titan(III)komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiL}]$  und  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiL}_2(\text{THF})]$  (L = Halogen, Alkyl) sind mit als hochreaktive  $d^1$ -Spezies bekannt, die mit ihrem singulären ungepaarten Elektron beispielsweise als metallzentrierte Radikale und Ein-Elektronen-Reduktionsmittel fungieren können. Im Folgenden sollen die Umsetzungen verschiedener Edukte mit dem Titan(III)komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  beschrieben werden.

#### 3.10.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})]$

Die in Kapitel 3.9 beschriebene Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$  (**45**) mit Lithiumphenoxiden führte zu insgesamt relativ geringen Ausbeuten von bis zu 34 %, weswegen nach einem Weg gesucht wurde, ähnliche Systeme mit höheren Ausbeuten darzustellen. 2004 beschrieb *WAYMOUTH* den oxidativ an einen Titanocenhalbsandwichkomplex addierten 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyliganden als sterisch und elektronisch den 2,6-Diisopropylphenoxy- und 2,6-Diphenylphenoxyliganden sehr ähnlich,<sup>[135]</sup> und die direkte

Reaktion des Titan(III)-Komplexes  $[(\eta^5\text{-TbfTiCl}_2(\text{THF}))]$  (**43**) mit dem persistenten Radikal 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin-*N*-oxid (TEMPO) versprach hohe Ausbeuten.



**Abb. 3.65:** Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  mit 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin-*N*-oxid (TEMPO).

Im Unterschied zu den von *WAYMOUTH* durchgeführten Umsetzung von CpTi(III)-Komplexen mit TEMPO wird die Titan(III)-Spezies nicht durch Reduktion von **45** mit Mn oder  $\text{Li}_3\text{N}$  generiert, sondern der Komplex **43** durch die in Kapitel 3.8.1 beschriebene Umsetzung von **19** mit  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  in Toluol synthetisiert und *in situ* mit TEMPO umgesetzt.

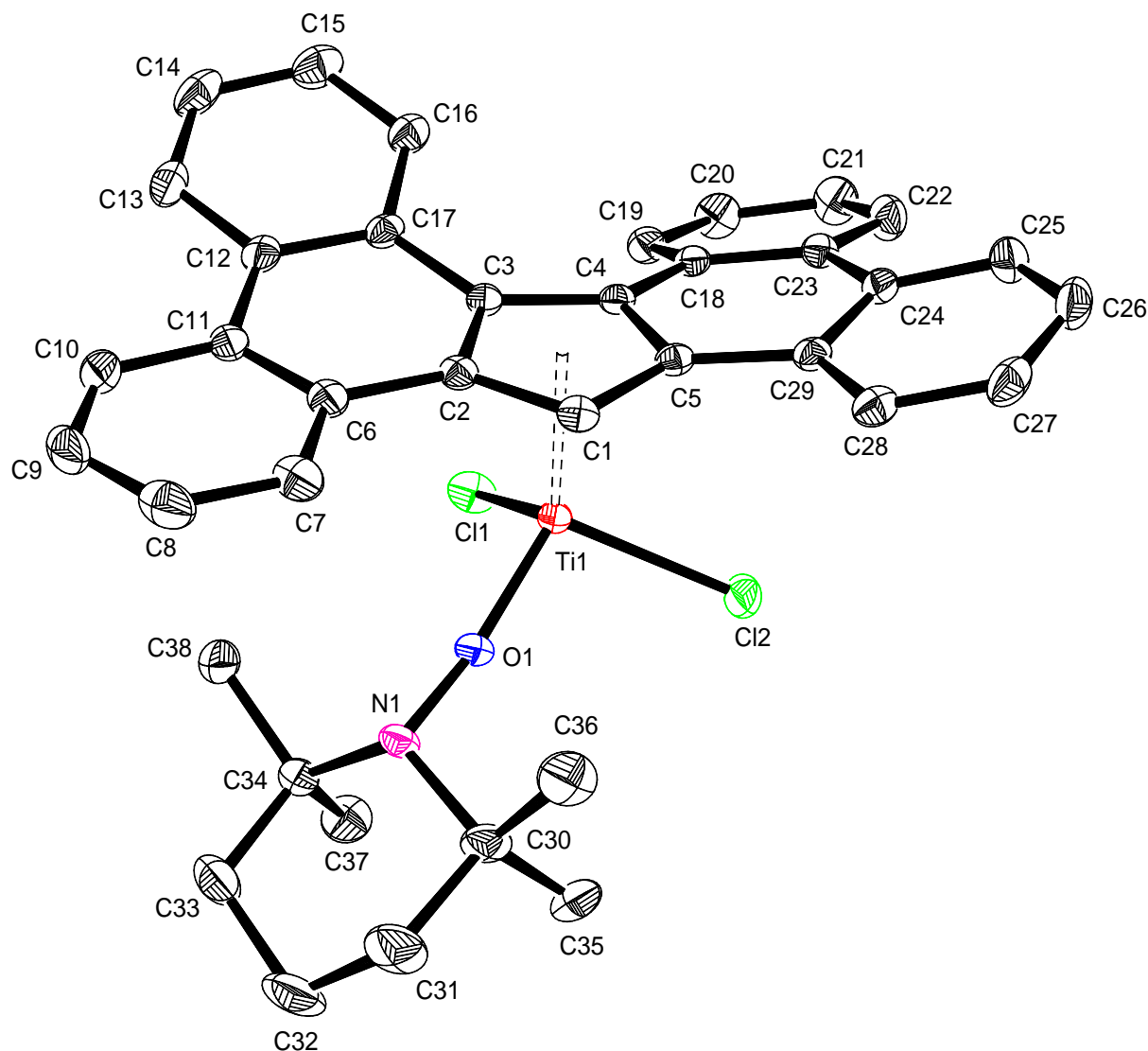
Durch Abkühlen der Mutterlauge auf 0 °C kann der Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})]$  (**61**) in Form roter Kristalle in 51 % Ausbeute isoliert werden. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei einer Temperatur von 264 °C und ist in halogenierten sowie aromatischen Solventien gut löslich, unlöslich dagegen in aliphatischen Lösungsmitteln.

Die erhaltenen Kristalle von **61** waren qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Verbindung kristallisiert aus Toluol in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen **61** und einem halben Molekül Toluol pro Elementarzelle.

Abb. 3.66 zeigt die Molekülstruktur von **61** im Kristall, bei der das zentrale Titanion verzerrt tetraedrisch von einem  $\eta^5$ -gebundenen Tbf-, zwei Chloro- und einem 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyliganden koordiniert wird.

Der Centroid (Ct) des Fünfringes C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) ist vom Titanatom Ti(1) 2.088 Å entfernt, die Länge der Bindungen Ti(1)–Cl(1) und Ti(2)–Cl(2) beträgt 2.2940(5) Å sowie 2.2789(6) Å. Sowohl die Länge der Bindung Ti(1)–O(1) von 1.7549(14) Å als auch der Winkel Ti(1)–O(1)–N(1) von 167.04(12)° lassen auf starke  $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und den leeren d-Orbitalen des Titanatoms schließen und zeigen zusammen mit der langen O(1)–N(1)-Bindung von

1.404(2) Å und der pyramidalen Geometrie am Stickstoffatom (O(1)–N(1)–C(30) 108.07(15)°, O(1)–N(1)–C(34) 108.20(14)°), dass das TEMPO vollständig zu einem anionischen Liganden reduziert wird.



**Abb. 3.66:** Molekülstruktur von **61** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct 2.088, Ti(1)–Cl(1) 2.2940(5), Ti(1)–Cl(2) 2.2789(6), Ti(1)–O(1) 1.7549(14), O(1)–N(1) 1.404(2), Ti(1)–O(1)–N(1) 167.04(12), O(1)–N(1)–C(30) 108.07(15), O(1)–N(1)–C(34) 108.20(14), Cl(1)–Ti(1)–O(1) 101.13(4), Cl(2)–Ti(1)–O(1) 101.49(5), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 104.63(3), C(18)–C(4)–C(3)–C(17) 21.04(41).

Die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am Titanzentrum wird durch die Winkel Cl(1)–Ti(1)–O(1), Cl(2)–Ti(1)–O(1) und Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) mit 101.13(4)°, 101.49(5)° und 104.63(3)° beschrieben. Der die axiale Chiralität der Verbindung im Festkörper

verursachende Torsionswinkel C(18)-C(4)-C(3)-C(17) im  
Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden beträgt 21.04(41)°.

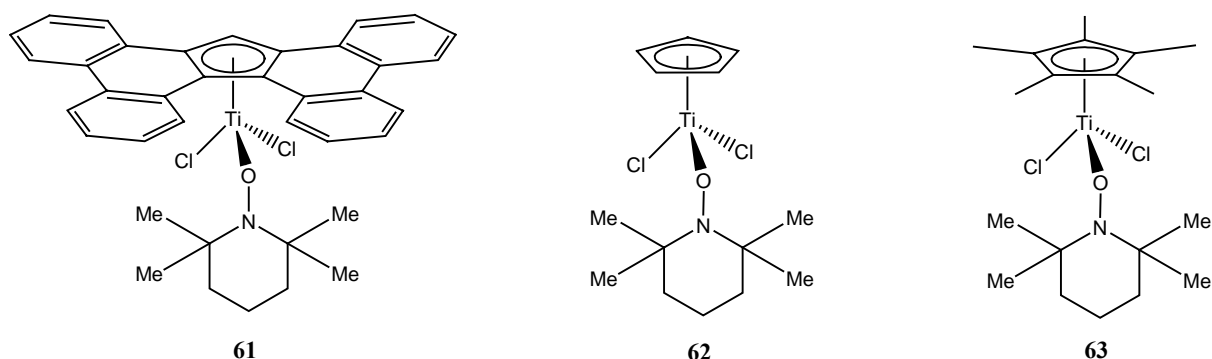


Abb. 3.67: Der TEMPO-Komplex **61** und die von *WAYMOUTH* publizierten Analoga **62** und **63**.

Tab. 3.11 zeigt einen direkten Vergleich der charakteristischen Strukturdaten der Verbindung **61** und den von *WAYMOUTH* 2002 und 2004 veröffentlichten Cp- und Cp\*-Komplexen  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})]$  (**62**)<sup>[136]</sup> und  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})]$  (**63**)<sup>[135]</sup>

Tab. 3.11: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **61**, **62** und **63**.

	<b>61</b>	<b>62</b>	<b>63</b>
Ti(1)–Ct	2.088	2.014	2.045
Ti(1)–Cl(1)	2.2940(5)	2.280(2)	2.2980(5)
Ti(1)–Cl(2)	2.2789(6)	2.280(2)	2.2980(5)
Ti(1)–O(1)	1.7549(14)	1.753(3)	1.7596(18)
Ti(1)–O(1)–N(1)	167.04(12)	155.7(3)	165.29(16)
Cl(1)–Ti(1)–O(1)	101.13(4)	102.6(1)	101.09(4)
Cl(2)–Ti(1)–O(1)	101.49(5)	102.6(1)	101.09(4)
Cl(1)–Ti(1)–Cl(2)	104.63(3)	104.1(1)	103.83(3)

Die für die Tabelle ausgewählten charakteristischen Bindungslängen und -winkel in den drei Komplexen sind bis auf die jeweiligen Ti(1)–Ct-Abstände und den Winkel Ti(1)–O(1)–N(1) nahezu identisch.

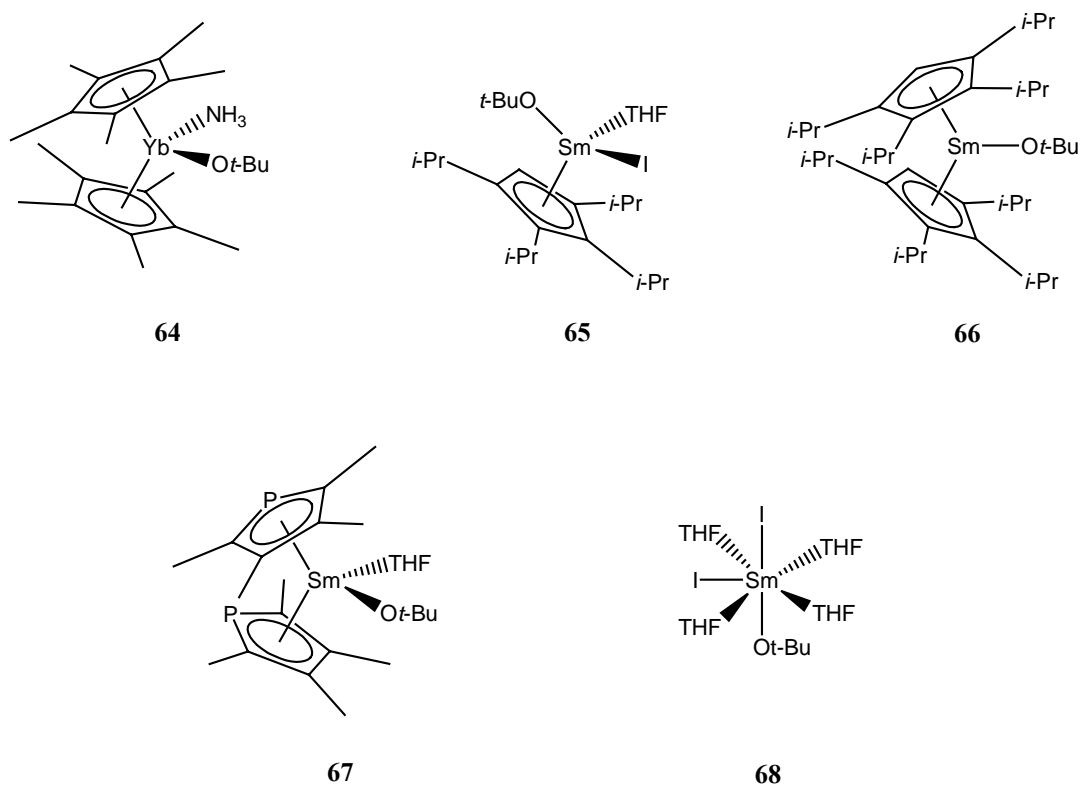
Ein weiterer Beweis, dass das TEMPO unter Oxidation der Ti(III)-Spezies zu einem anionischen Liganden reduziert wurde, ist die der Diamagnetismus des Komplexes. Verbindung **61** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR (Chloroform-*d*<sub>1</sub>, 500.13 MHz, 300 K) den für den Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden typischen halben Signalsatz. Die vier Methylgruppen

des 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyliganden ergeben ein Singulett bei  $\delta = 0.872$  ppm, und interessanterweise fallen die Signale der übrigen aliphatischen Ringprotonen zu einem Singulett bei  $\delta = 1.285$  ppm zusammen, während *WAYMOUTH* bei den analogen Verbindungen **62** und **63** wie erwartet getrennte Signale in Form von Multipletts beobachten konnte.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung **61** kann lediglich der Basispeak ( $m/z = 364.9$ , entspricht einem Tetrabenzobenzofluorenylkation) zugeordnet werden.

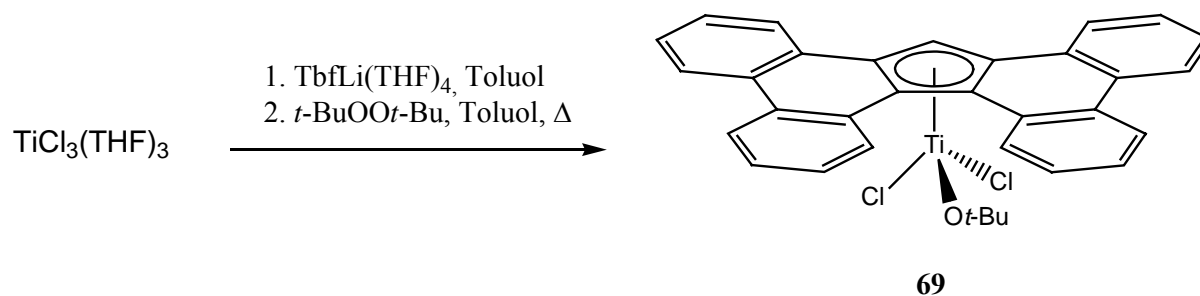
### 3.10.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O}^t\text{Bu})]$

Nach der erfolgreichen Synthese des Komplexes **61** wurde die Möglichkeit untersucht, den Titan(III)-Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**43**) nicht nur mit persistenten Radikalen, sondern auch mit Radikalbildnern wie Peroxiden umzusetzen. Literaturbekannt ist die oxidative Addition eines *tert*-Butoxyliganden durch Umsetzung mit Di-*tert*-butylperoxid ( $t\text{BuOO}^t\text{Bu}$ ) bisher lediglich von Lanthanoidkomplexen wie der 1988 von *ANDERSEN* veröffentlichten Ytterbiumverbindung  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Yb}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{NH}_3)]$  (**64**)<sup>[137]</sup> sowie den von *BARBIER-BAUDRY* 2001 publizierten Samarium-Komplexen<sup>[138]</sup>  $[(\eta^5\text{-Cp}^i\text{Pr}_4)\text{SmI}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{THF})]$  (**65**),  $[(\eta^5\text{-Cp}^i\text{Pr}_4)_2\text{Sm}(\text{O}^t\text{Bu})]$  (**66**),  $[(\eta^5\text{-Tmp})_2\text{Sm}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{THF})]$  (**67**) und  $[\text{SmI}_2(\text{O}^t\text{Bu})(\text{THF})_4]$  (**68**).



**Abb. 3.68:** Lanthanoidkomplexe von *ANDERSEN* (**64**) und *BARBIER-BAUDRY* (**65**, **66**, **67** und **68**) mit durch  $t\text{BuOO}^t\text{Bu}$  eingeführtem *tert*-Butoxyliganden.

Für die Umsetzung von  $t\text{BuOO}t\text{Bu}$  mit dem Titan(III)-Komplex **43** wurde dieser aus **19** und  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  *in situ* generiert. Da bei Zugabe einer Lösung von  $t\text{BuOO}t\text{Bu}$  in Toluol unter ambienten Bedingungen keine Reaktion beobachtet werden konnten, wurde kurz bis zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen des Reaktionsgemisches das Lösungsmittel abdestilliert; der Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert und das erhaltene tief rote Filtrat mit *n*-Hexan überschichtet.



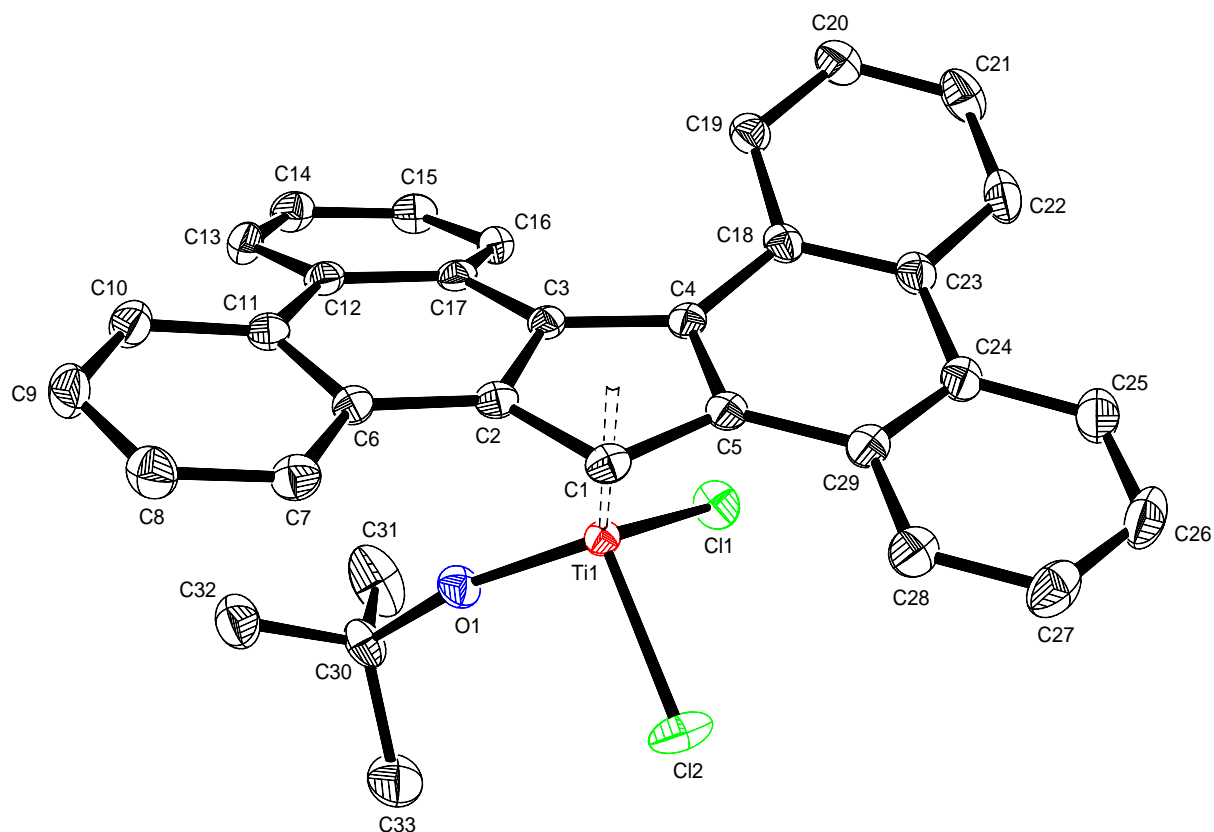
**Abb. 3.69:** Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**43**) mit Di-*tert*-butylperoxid *in situ*.

Der auf diese Weise in kristalliner Form mit einer Ausbeute von 10 % isolierte Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O}t\text{Bu})]$  (**69**) schmilzt bei einer Temperatur von 254 °C und ist gut löslich in halogenierten Solventien, schwach löslich dagegen in aromatischen und unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln.

Durch Überschichten mit *n*-Hexan konnten von **69** aus Dichlormethan qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

Abb. 3.70 zeigt die Molekülstruktur von **69** im Kristall, bei der das Zentralion verzerrt tetraedrisch von dem  $\eta^5$ -koordinierten Tbf-, zwei Chlor- und einem *tert*-Butoxyliganden koordiniert ist. Verbindung **69** ist das erste literaturbekannte Beispiel eines Titanocenhalbsandwichkomplexes, in dem ein *tert*-Butoxyligand durch  $t\text{BuOO}t\text{Bu}$  eingeführt wurde.





**Abb. 3.70:** Molekülstruktur von **69** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct 2.068, Ti(1)–Cl(1) 2.2808(5), Ti(1)–Cl(2) 2.2817(5), Ti(1)–O(1) 1.7414(11), Ti(1)–O(1)–C(30) 165.38(12), Cl(1)–Ti(1)–O(1) 103.22(4), Cl(2)–Ti(1)–O(1) 100.25(4), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 103.44(2), C(18)–C(4)–C(3)–C(17) 19.49(30).

Der Abstand des Titanatoms Ti(1) zum Centroiden (Ct) des Fünfringes C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) beträgt 2.068 Å, die Länge der Bindungen Ti(1)–Cl(1) und Ti(1)–Cl(2) misst 2.2808(5) Å sowie 2.2817(5) Å. Die Bindung Ti(1)–O(1) ist mit 1.7414(11) Å geringfügig länger als die in dem analogen Isopropoxykomplex **29**, was auf die durch den sterischen Zwang des *tert*-Butylrestes geringeren  $\pi\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren am Sauerstoff und den d-Orbitalen des Titanatoms zurückzuführen ist. Konsistent damit ist der kleinere Winkel Ti(1)–O(1)–C(30) von 165.38(12)° im vorliegenden Komplex **69**. Die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am Zentralatom wird durch die Winkel Cl(1)–Ti(1)–O(1), Cl(2)–Ti(1)–O(1) und Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) mit jeweils 103.22(4)°, 100.25(4)° und 103.44(2)° beschrieben. Der für die axiale Chiralität des Komplexes im Festkörper verantwortliche Torsionswinkel C(18)–C(4)–C(3)–C(17) im Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylliganden beträgt 19.49(30)°.

Im Massenspektrum der Verbindung **69** kann der bei  $m/z = 556.1$  mit einer Intensität von 5 % beobachtete Peak dem Molekülkation des Komplexes zugeordnet werden, der Basispeak bei  $m/z = 365.1$  einem Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylkation.

Aufgrund der nur geringen isolierten Ausbeute von 10 % wurde Verbindung **69** auf einer weiteren Syntheseroute dargestellt: Der Komplex  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$  (**45**) wurde in Toluol mit Kalium-*tert*-butylat ( $\text{KO}^t\text{Bu}$ ) zur Reaktion gebracht.

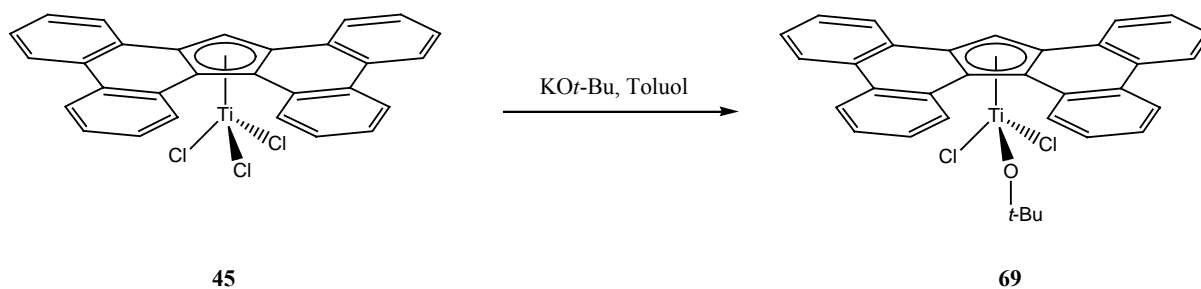


Abb. 3.71: Alternative Synthese von **69** aus **45** und  $\text{KO}^t\text{Bu}$ .

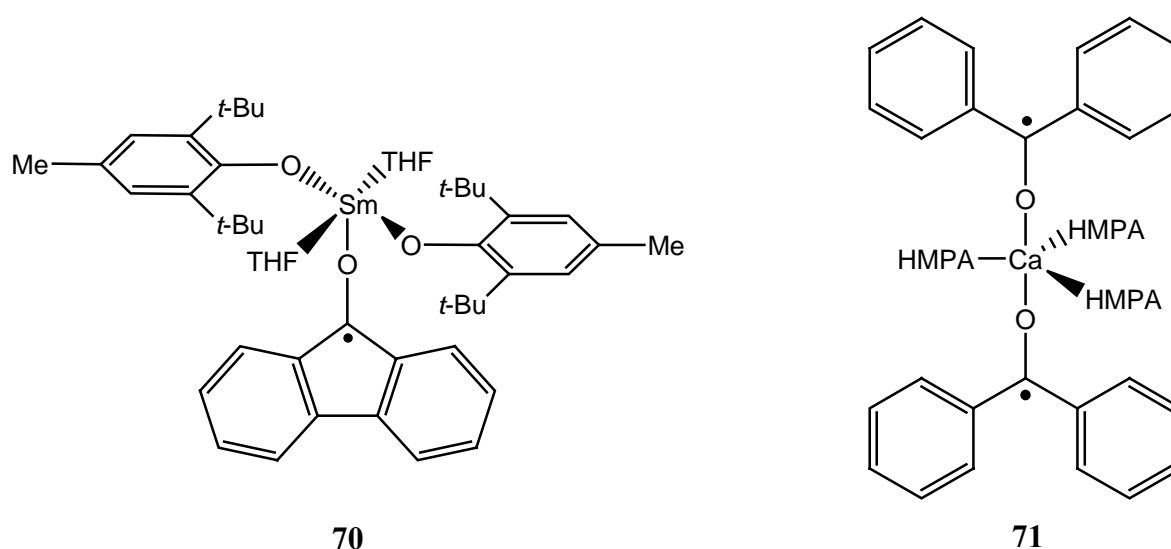
Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und das erhaltene tief rote Filtrat mit *n*-Hexan überschichtet. Die so mit einer Ausbeute von 27 % isolierte kristalline Verbindung ist gemäß der in Chloroform- $d_1$  aufgenommenen NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ : 500.13 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 124.75 MHz, beide 300 K) identisch mit **69**.

Die bei der Umsetzung des Titan(III)-Komplexes **43** mit  $^t\text{BuOO}^t\text{Bu}$  geringere isolierte Ausbeute von 10 % ist auf die Zersetzung der Titan(III)-Spezies beim Erhitzen der Suspension in Toluol auf Siedetemperatur zurückzuführen (Siedepunkt von Toluol unter Standardbedingungen: 111 °C).

### 3.10.3 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$ mit Tetraphenylcyclopentadienon

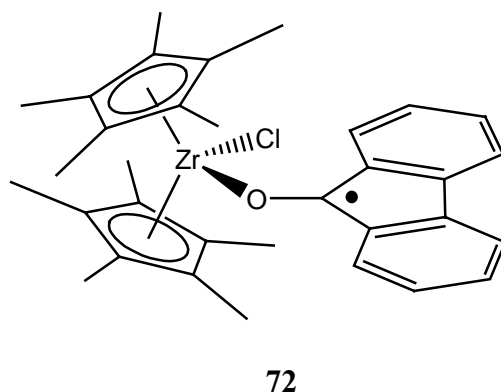
Ketyle, die durch Ein-Elektronen-Reduktion von Ketonen entstehenden Radikalanionen, gehören mit zu den wichtigsten Intermediaten in der Organischen Chemie. Sie sind treten beispielsweise in Reduktionsreaktionen, der Pinacolkupplung, der *McMurray*-Reaktion, in Cyclisierungsreaktionen sowie *Grignard*-Reaktionen auf. Ketyle wurden vor mehr als 100 Jahren erstmals durch Umsetzung von Ketonen mit Alkalimetallen generiert,<sup>[139,140]</sup> später wurden als reduzierende Agentien auch niedervalente Titan-<sup>[141,142]</sup> und Lanthanoidverbindungen<sup>[143]</sup> verwendet. Bis 1995 *HOU* und *WAKATSUKI* den Samarium(fluorenonketyl)komplex  $[\text{Sm}(\text{O}-2,6\text{-}^t\text{Bu}-4\text{-MeC}_6\text{H}_2)_2(\text{THF})_2(\text{Fluorenonketyl})]$  (**70**)

publizierten,<sup>[144]</sup> konnten Ketylen aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur mittels spektroskopischer Methoden *in situ* analysiert werden. Kurze Zeit später veröffentlichten *HOU* und *WAKATSUKI* die Synthese und strukturelle Charakterisierung des Calcium(benzophenonketyl)komplexes<sup>[145]</sup>  $[\text{Ca}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{HMPA})_3(\text{Benzophenonketyl})_2]$  (HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid) (**71**) und weiterer Lanthanoidkomplexe mit Fluorenonketyligen.<sup>[146]</sup> Die ersten strukturell charakterisierten Alkalimetallketylkomplexe wurden 2000 publiziert.<sup>[147]</sup>



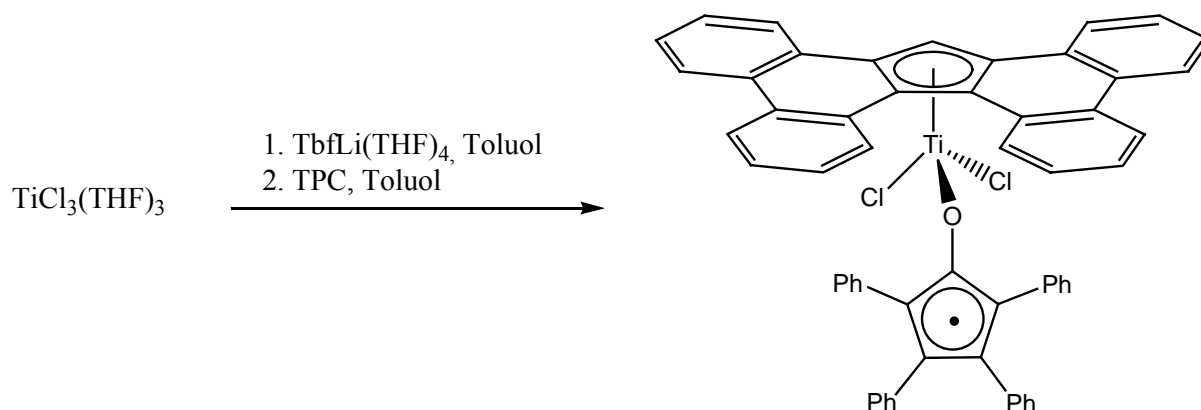
**Abb. 3.72:** Der erste Samarium(fluorenonketyl)komplex (**70**) und Calcium(benzophenonketyl)komplex (**71**) von *HOU* und *WAKATSUKI*.

Ketylkomplexe von Metallen der vierten Nebengruppe sind kaum erforscht; erste Arbeiten über die Umsetzung von Titan(III)-Komplexen des Typs  $\text{Cp}_2\text{TiL}$  ( $\text{L} = \text{Alkyl}, \text{Halogen}$ ) mit Ketonen wurden 1981 von *TEUBEN*<sup>[148]</sup> und 1985 von *VLCEK*<sup>[149]</sup> veröffentlicht, berichten aber von einer Pinacolkupplung der Ketylen in der Koordinationssphäre des Metalls. *WOLCZANSKI* konnte 1991 erstmals einen Titanketylkomplex durch ESR-Messungen identifizieren, der aus der Umsetzung des sterisch abgeschirmten Titan(III)-Komplexes  $[\text{Ti}(\text{OSi}^t\text{Bu}_3)_3]$  mit Ketonen generiert wurde.<sup>[150]</sup> Den ersten strukturell charakterisierten Metallkomplex der vierten Nebengruppe  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{ZrCl}(\text{Fluorenonketyl})]$  (**72**) konnten wiederum *HOU* und *WAKATSUKI* durch die Reaktion von Decamethylzirconocen mit Natriumfluorenonketyl synthetisieren.<sup>[151]</sup>



**Abb. 3.73:** Erster Ketylkomplex eines Metalls der vierten Nebengruppe (72) von *HOU* und *WAKATSUKI*.

Als Voraussetzung für einen stabilen und damit isolierbaren Ketylkomplex gelten ein sterisch abgeschirmter, elektronreicher Metallkomplex und ein Keton, dessen Substituenten das entstehende Radikal zu stabilisieren in der Lage sind.



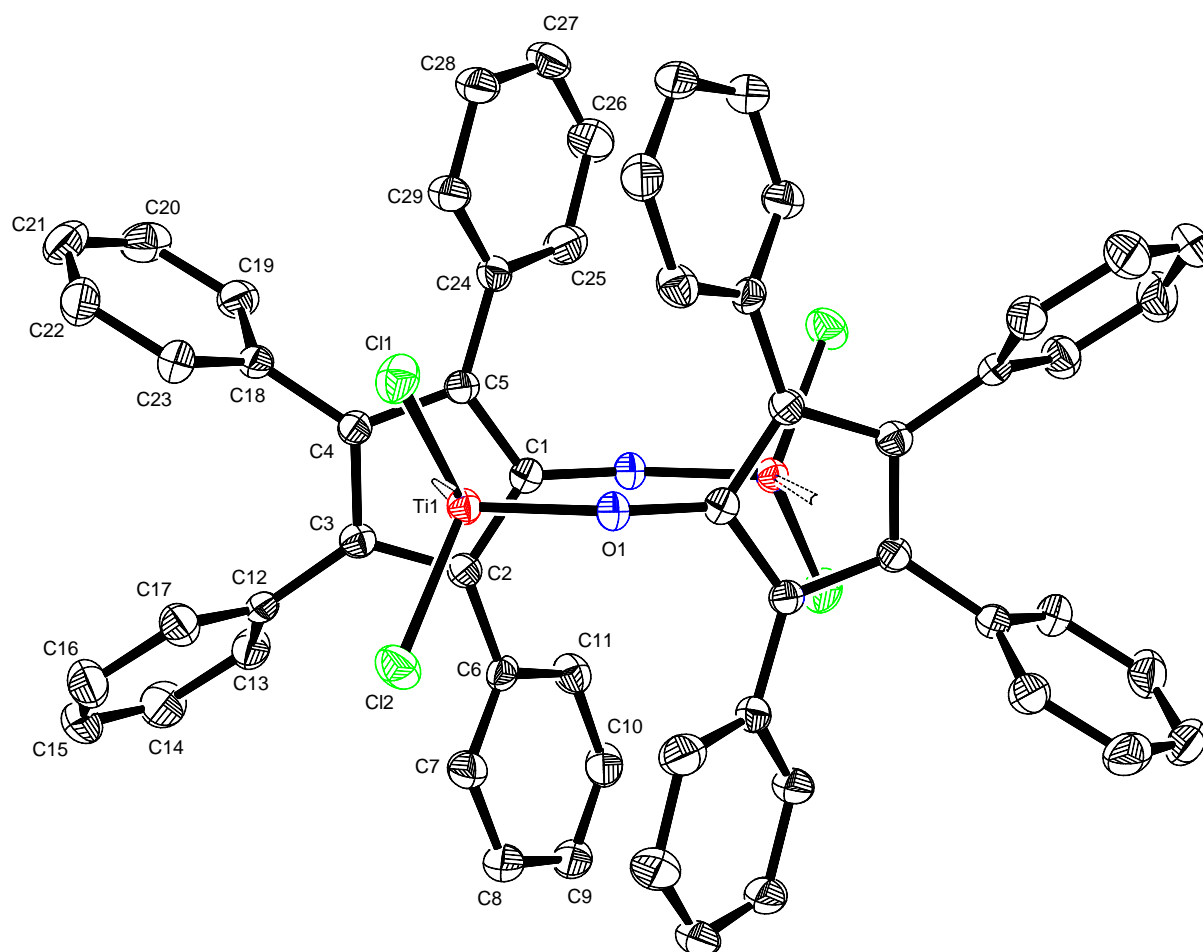
**Abb. 3.74:** Umsetzung von **43** mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPC) *in situ*.

Deswegen wurde versucht, den Titan(ketyl)komplex durch Umsetzung des *in situ* aus **19** und  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  in Toluol generierten Titan(III)komplexes  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**43**) mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon, TPC) zu synthetisieren.

Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde filtriert und die tief rote Lösung zunächst stehen gelassen, wobei nach einigen Tagen tief rote, metallisch glänzende Kristalle isoliert werden konnten, die qualitativ für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall in Abb. 3.75 zeigt anstelle des intendierten Titanketylkomplex den punktsymmetrischen dimeren Komplex  $[\{\text{Ph}_4(\eta^5, \eta^1\text{-C}_5\text{O})\text{TiCl}_2\}_2]$  (**73**), in dem die Titanzentren verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Chloroliganden und einem sowohl  $\eta^5$ - wie auch  $\sigma$ -gebundenen Tetraphenylcyclopentadienyloxylianden

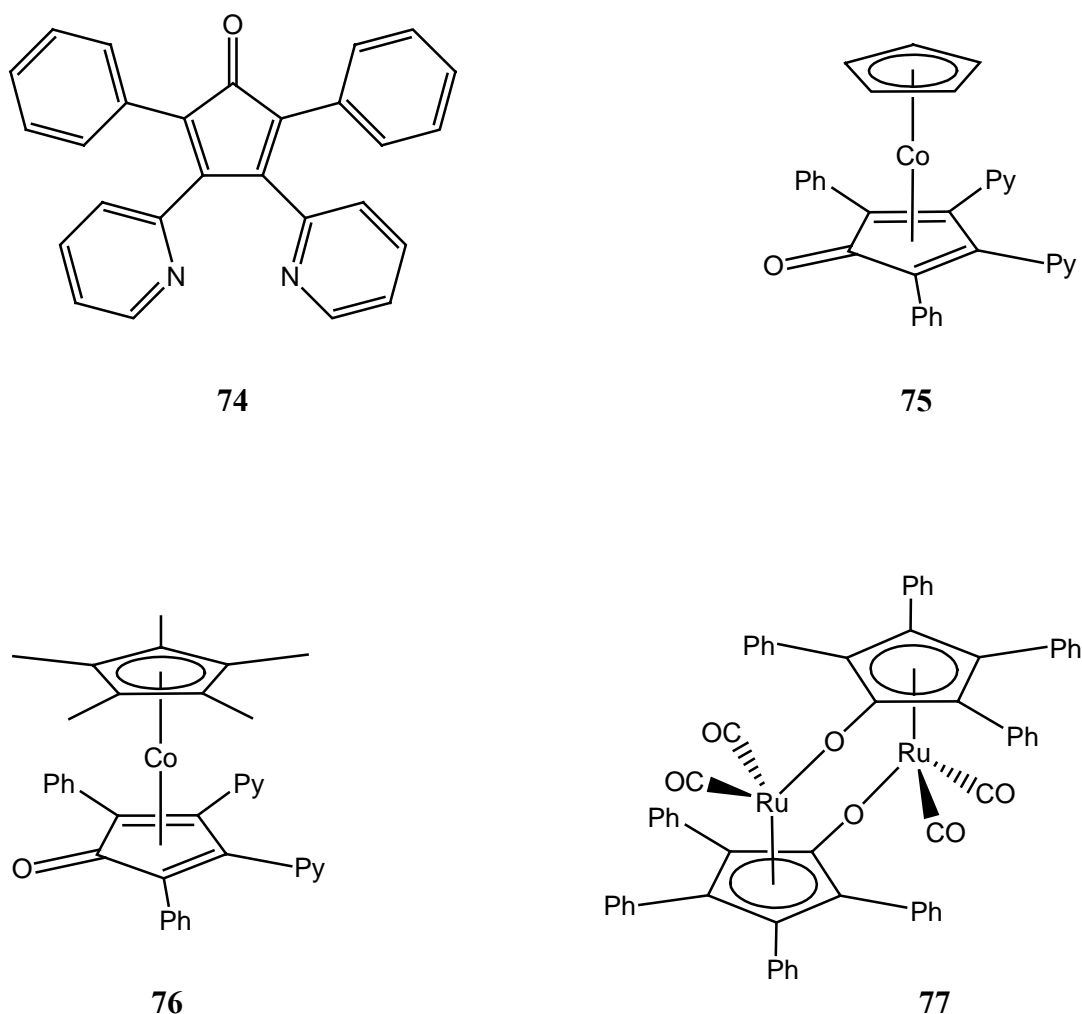
koordiniert sind. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit jeweils einem Molekül **73** und einem Molekül Toluol pro Elementarzelle.



**Abb. 3.75:** Molekülstruktur von **73** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–Ct(1) 2.058, Ti(1)–O(1) 1.8241(19), Ti(1)–Cl(1) 2.2545(10), Ti(1)–Cl(2) 2.2502(8), O(1)–C(1)′ 1.347(3), Ti(1)–O(1)–C(1)′ 158.31(8), Cl(1)–Ti(1)–O(1) 103.60(7), Cl(2)–Ti(1)–O(1) 103.86(7), Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) 99.89(3).

Aufgrund des punktsymmetrischen Aufbaus der Verbindung werden im Folgenden nur die Bindungen und Winkel an einem Titanzentrum diskutiert.

Der Abstand des Titanatoms Ti(1) zum Centroiden (Ct) des Fünfringes C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) beträgt 2.058 Å, die Länge der beiden Bindungen Ti(1)–Cl(1) und Ti(1)–Cl(2) misst 2.2545(10) Å sowie 2.2502(8) Å. Die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie an den Titanatomen wird durch die Winkel Cl(1)–Ti(1)–O(1), Cl(2)–Ti(1)–O(1) und Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) mit 103.60(7)°, 103.86(7)° und 99.89(3)° beschrieben. Die verbrückenden Ti(1)–O(1)-Bindung ist mit 1.8241(19) Å im Vergleich zu den bisher diskutierten Tetrabenzol[*a,c,g,i*]fluorenyltitanalkoxid- und phenoxidkomplexen relativ lang.



**Abb. 3.76:** Freies 2,5-Diphenyl-3,5-bis(pyridyl)cyclopentandienon (**74**) und dessen Cobaltkomplexe  $[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Py}_2(\eta^4\text{-C}_5\text{O})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp})]$  (**75**) und  $[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Py}_2(\eta^4\text{-C}_5\text{O})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp}^*)]$  (**76**) von *SIEMELING* sowie der dimere Rutheniumkomplex  $[\{2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Tol}_2(\eta^5;\eta^1\text{-C}_5\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2]$  (**77**) (Py = Pyridyl, Tol = Toly) von *CASEY*.

Die Länge der Bindung O(1)–C(1)' von 1.347(3) Å deutet auf die Reduktion der Carbonylfunktion hin, da die entsprechende C=O-Doppelbindung im mit dem TPC vergleichbaren 2,5-Diphenyl-3,4-bis(pyridyl)cyclopentadienon (**74**) und dessen Cyclopentadienylcobaltkomplexen  $[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Py}_2(\eta^4\text{-C}_5\text{O})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp})]$  (**75**) und  $[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Py}_2(\eta^4\text{-C}_5\text{O})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp}^*)]$  (**76**) mit 1.209(3) Å bzw 1.247(2) Å und 1.246(6) Å deutlich kürzer sind.<sup>[152]</sup> In dem von *CASEY* 2001 publizierten strukturell vergleichbaren dimeren Rutheniumcarbonylkomplex  $[\{2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Tol}_2(\eta^5;\eta^1\text{-C}_5\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2]$  (**77**) (Tol = Toly) ist die analoge C(1)–O(1)-Bindung mit 1.277(7) Å erheblich kürzer.<sup>[153]</sup>

Der durch die Röntgenstrukturanalyse identifizierte homonukleare Verbindung **73** muss durch die Dimerisierung einer intermediären Organometallverbindung entstanden sein, die dem

eigentlichen Zielkomplex der Synthese  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{Tetracyclonketyl})]$  (**78**) entspricht (Abb. 3.77). In der Literatur gibt es bisher kein Beispiel dafür, dass ein Cyclopentadienylradikal einen  $\eta^5$ -gebundenen anionischen Liganden des Cyclopentadienyl-Typs verdrängt. Über den Mechanismus kann bisher nur spekuliert werden, die Triebkraft der Reaktion sollte im Entropiegewinn begründet sein.

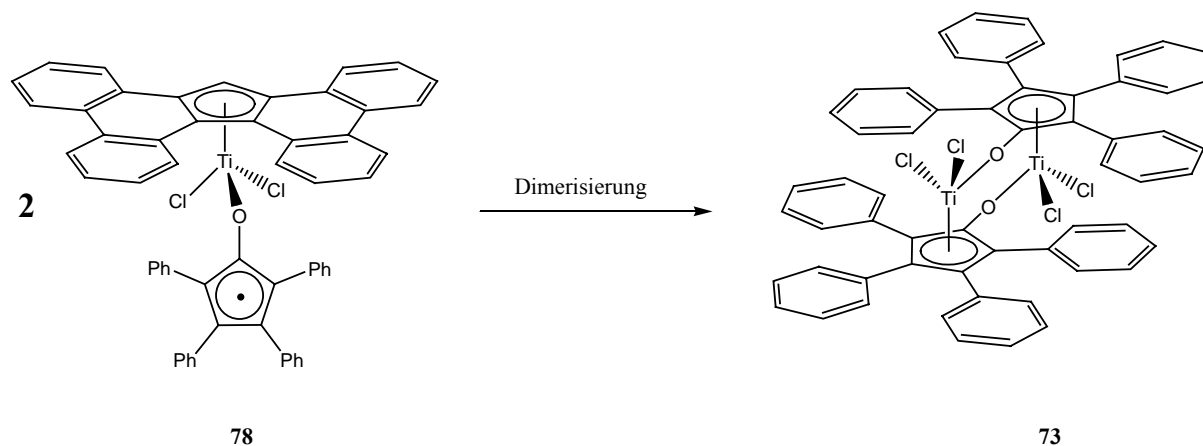


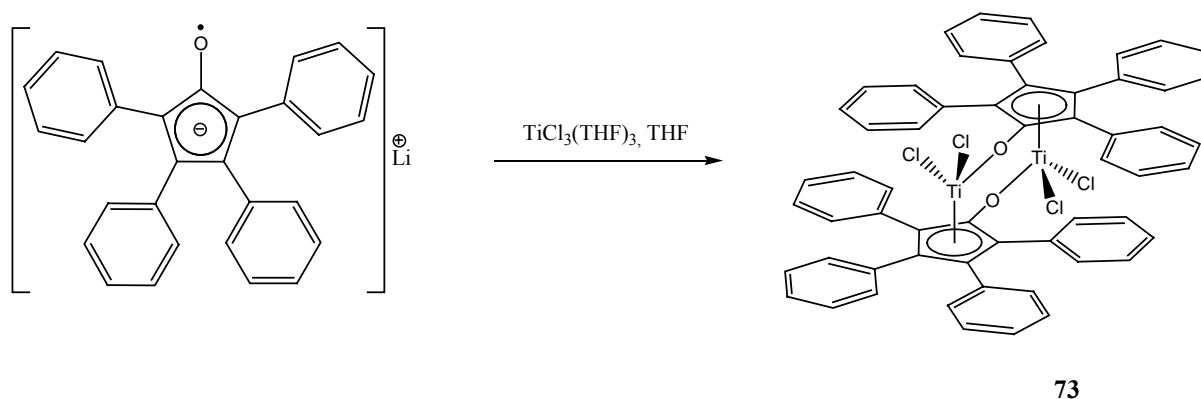
Abb. 3.77: Dimerisierung des intermediär gebildeten Komplexes **78** zu **73**.

Auch wenn die bei der Umsetzung von **43** mit TPC isolierte Verbindung nicht als der erhoffte Titanketylkomplex identifiziert werden konnte, ist **73** dennoch ein hoch interessanter binuklearer Komplex, der in der homogenen Katalyse von einigem Interesse sein könnte.

Konventionelle mononukleare *single site*-Katalysatoren produzieren in der Regel Polymere mit einem sehr kleinen Polydispersitätskoeffizienten  $M_w / M_n$ , die sich wegen ihrer hohen Viskosität industriell schlecht z.B. in Extrudern verarbeiten lassen. Seit einigen Jahren wird in der Forschung dieser Problematik unter anderem mit binuklearen Katalysatoren zu begegnen versucht, welche Polymere mit einem größeren Polydispersitätskoeffizienten  $M_w / M_n$  liefern und damit leichter zu verarbeiten sind.

Die Verbindung **73** stellt als formal binuklearer Tetraphenylcyclopentadienyltitanmonophenoxykomplex die Kombination aus den von *NOMURA* (siehe Kapitel 3.9) bekannten Katalysatoren mit dem binuklearen Konzept dar, weswegen versucht wurde, **73** auf direktem Weg durch eine Salzmetathesereaktion des radikal-anionischen Lithiumtetraphenylcyclopentadienonketyls mit dem  $d^1$ -Komplex  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  zu synthetisieren. Hierzu wurde durch Umsetzung von TPC mit Lithiummetall in THF eine 0.5 mM Stammlösung Lithiumtetraphenylcyclopentadienonketyl dargestellt, welche unter ambienten Bedingungen mit  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  in THF umgesetzt wurde.

Bei der Reaktion der tief rot-violetten Lösung des Tetraphenylcyclopentadienonketyls mit der blass blau-grauen Lösung des Titan(III)komplexes  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  in THF färbt sich das Reaktionsgemisch kornblumenblau und weist eine extreme Extinktion auf. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt jedoch ein roter Feststoff zurück, der auch in halogenierten Solventien nur schlecht löslich ist und deswegen auch kaum von entstehenden Nebenprodukten zu trennen ist.



**Abb. 3.78:** Alternative Synthese von **73** aus Tetraphenylcyclopentadienonketyllithium und  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$ .

Die oben erwähnte Verfärbung von tief blau nach rot tritt auch beim Erwärmen der Lösung bis zum Siedpunkt oder beim Stehen für mehrere Wochen unter ambienten Bedingungen auf, weswegen versucht wurde, Kristalle von **73** direkt aus der Reaktionslösung durch stehen lassen bei Raumtemperatur sowie bei 60 °C im Trockenschrank zu erzeugen. Bisher konnten auf diese Weise keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle isoliert werden, auch mit Hilfe von NMR und Massenspektrometrie konnte das gewünschte Produkt bisher nicht eindeutig identifiziert werden.

### 3.11 Synthese und Umsetzung von 17-Methylen-tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren

Pentafulvene sind in der Organometallchemie als interessante Liganden bekannt, deren Koordinationsmodus abhängig vom Zentralatom und dem Substitutionsmuster am Fulven selbst von  $\eta^2$  bis  $\eta^6$  variieren kann.<sup>[55]</sup> Waren Fulvenekomplexe von Übergangsmetallen früher hauptsächlich über Thermolyse methylsubstituierter Cyclopentadienkomplexe zugänglich,<sup>[155]</sup> wurde von der Arbeitsgruppe *BECKHAUS* ein präparativ einfaches Verfahren entwickelt, bei dem ein Cyclopentadienyltitankomplex in Gegenwart eines entsprechenden Fulvens reduziert wird.<sup>[62,156,157]</sup> Analog dazu lassen sich Bis(fulven)titankomplexe durch

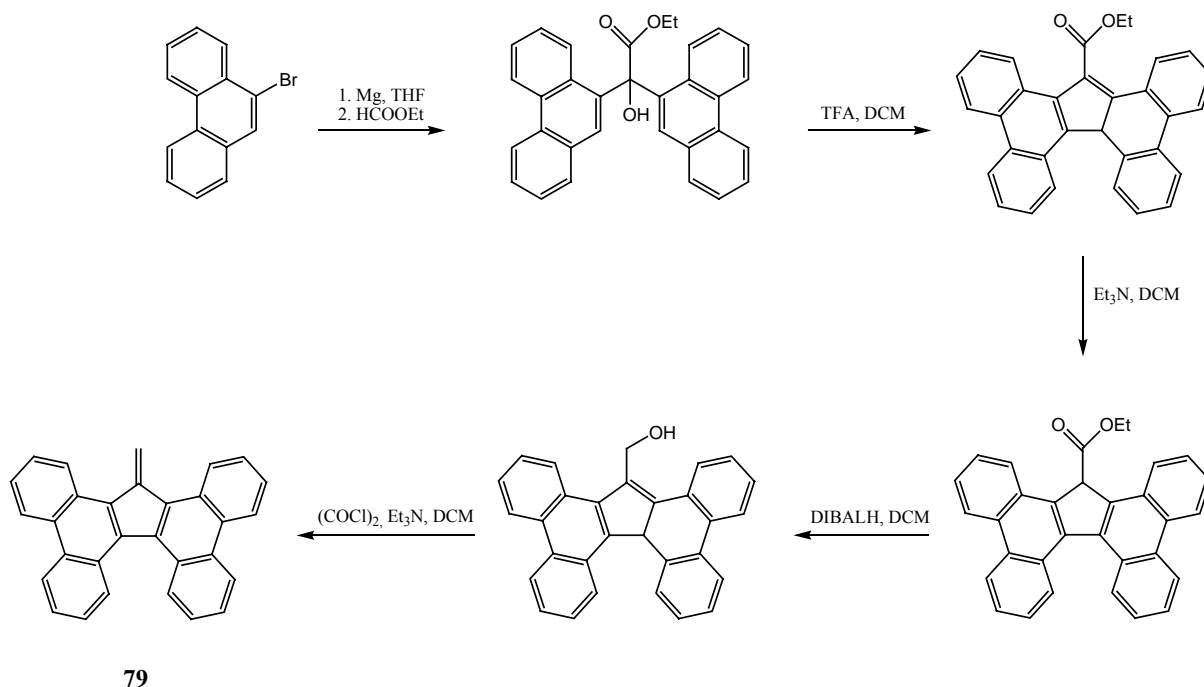


Umsetzung von  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})]_3$  mit zwei Äquivalenten Fulven und eines Reaktionsmittels (Na/Hg, Mg) synthetisieren (Siehe Kapitel 2.4).<sup>[63]</sup>

Im folgenden wird die Synthese des Fulvens 17-Methyltetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren und dessen Umsetzungen mit Titankomplexen in Gegenwart verschiedener Reduktionsmittel beschrieben.

### 3.11.1 Synthese und Charakterisierung von 17-Methylen-Tbf

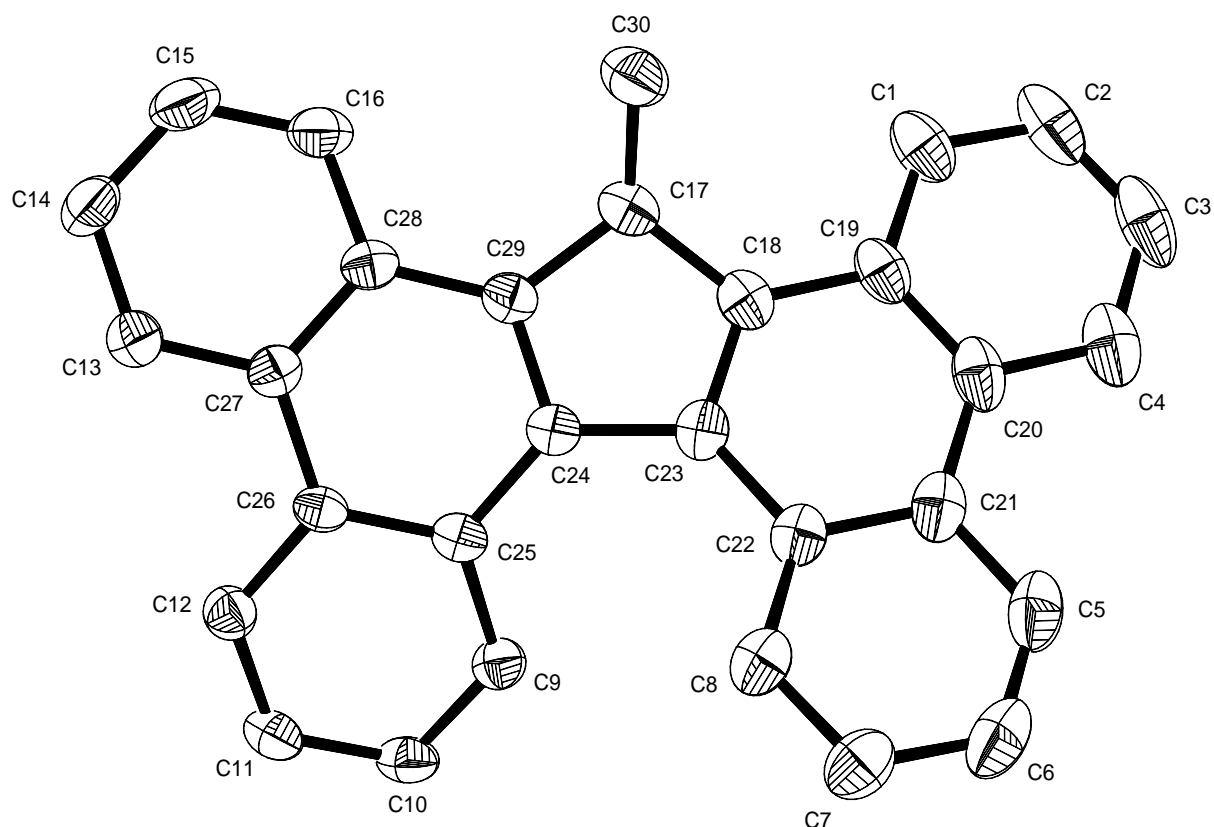
RAMAGE publizierte 1995 die Darstellung von 17-Methyltetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**79**), welches in der beschriebenen fünfstufigen Synthese allerdings in einer nur geringen Gesamtausbeute von 6.5 % erhalten wird.<sup>[68]</sup>



**Abb. 3.79:** Modifizierte Synthese von 17-Methyltetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**79**) ausgehend von 9-Bromphenanthren.

Aus 9-Bromphenanthren wird zunächst Ethylbis(phenanthren-9-yl)glykolat dargestellt, aus welchem mittels Trifluoressigsäure (TFA) Wasser abgespalten und durch nachfolgender Elektrocyclisierung das 17-(Ethoxycarbonyl)-8b*H*-tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren erhalten wird. Das nach einem baseninduzierten 1,3-Protonenshift isolierte 17-(Ethoxycarbonyl)tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren wird mit Triisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) zu 17-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylmethanol reduziert, welches nachfolgend zu **79** umgesetzt wird.

Durch die Verwendung von Oxalylchlorid statt Phosgen und die Reinigung des Rohproduktes durch Kristallisation anstelle von Säulenchromatographie in der letzten Synthesestufe kann die Gesamtausbeute auf 27 % gesteigert werden. Die Verbindung **79** wird aus Dichlormethan in Form dunkelroter Kristalle erhalten und löst sich in halogenierten und aromatischen Solventien deutlich besser als das analoge **18**. Die Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln dagegen ist ebenfalls nur gering.

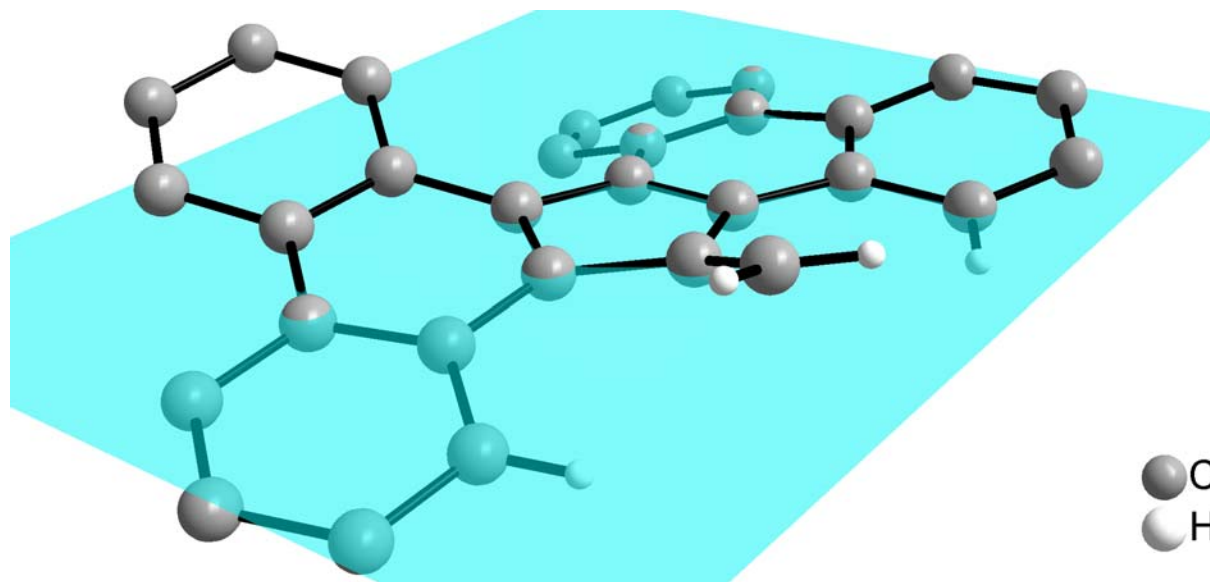


**Abb. 3.80:** Molekülstruktur von **79** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(17)–C(30) 1.349(2), C(17)–C(18) 1.484(3), C(17)–C(29) 1.487(3), C(18)–C(23) 1.386(2), C(23)–C(24) 1.487(2), C(24)–C(29) 1.389(2), C(18)–C(19) 1.434(3), C(20)–C(21) 1.463(3), C(22)–C(23) 1.448(2), C(24)–C(25) 1.449(2), C(26)–C(27) 1.461(2), C(28)–C(29) 1.434(3), C(22)–C(23)–C(24)–C(25) 21.58 (31).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Eindampfen einer Lösung von **79** in Diethylether erhalten werden.

Der Vergleich der Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen des Fünfrings in Abb. 3.80 zeigt, dass die beiden Doppelbindungen zwischen den Atomen C(18)–C(23) (1.386(2) Å) und C(24)–C(29) (1.389(2) Å) lokalisiert sind, die Länge der Bindungen C(17)–C(18) und C(17)–C(29) mit 1.484(3) Å sowie 1.487(3) weist auf klassische C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp2</sub>-Einfachbindungen hin.<sup>[158]</sup> Die exocyclische Doppelbindung C(17)–C(30)

(1.349(2) Å) liegt nicht in einer Ebene mit dem Fünfring, sondern steht durch die sterische Abstoßung zwischen den Methylen- und Ringprotonen mit einem Winkel von 19.47° aus dieser heraus.



**Abb. 3.81:** Die exocyclische Doppelbindung in Verbindung **79** steht aufgrund sterischer Wechselwirkungen mit den Ringprotonen in einem Winkel von 19.47° aus der durch den Fünfring gelegten Ebene heraus (keine H-Atome gezeigt).

Aus der Länge der Bindungen C(18)–C(19), C(20)–C(21), C(22)–C(23), C(24)–C(25), C(26)–C(27) und C(28)–C(29) mit einem durchschnittlichen Wert von 1.448 Å, der dem einer verkürzten  $C_{sp^2}$ – $C_{sp^2}$ -Einfachbindungen entspricht, lässt sich schließen, dass sich die Aromatizität im Molekül hauptsächlich in den äußeren, an die Seiten *a*, *c*, *g* und *i* anellierten Sechsringen konzentriert. Die aus der sterischen Abstoßung der Ringprotonen resultierende Torsion des Moleküls kann anhand des Diederwinkels C(22)–C(23)–C(24)–C(25) von 21.58(31)° abgelesen werden.

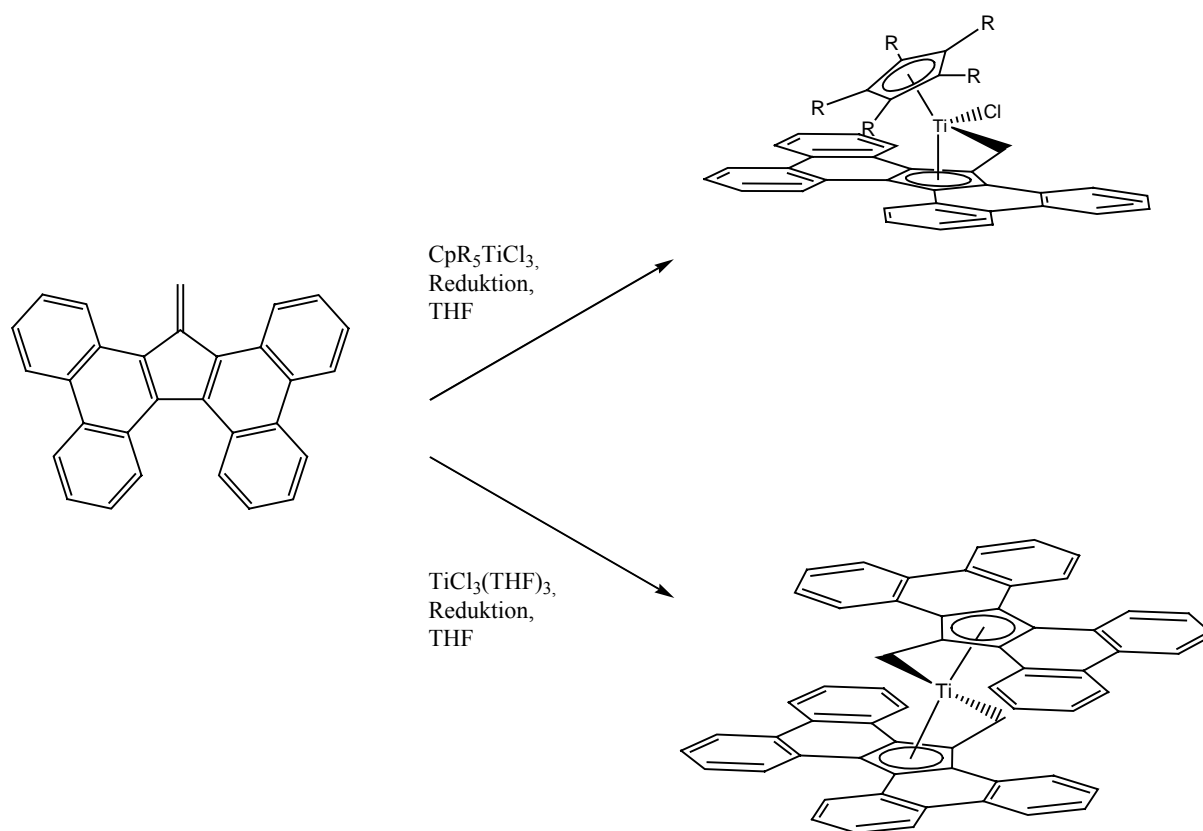
In den  $^1\text{H-NMR}$ - (Chloroform- $d_1$ , 500.13 MHz, 300 K) und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Chloroform- $d_1$ , 124.75 MHz, 300 K) wird wie auch schon bei Verbindung **18** nur der halbe Signalsatz beobachtet.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) kann der Basispeak bei  $m/z = 378.2$  dem Molekülkation zugeordnet werden. Der mit einer Intensität von 15 % auftretende Peak bei  $m/z = 366.2$  entspricht dem Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenylfragment, welches durch Abspaltung von  $\text{CH}_2$  entsteht.

### 3.11.2 Umsetzungen von 17-Methylen-Tbf

Die Verbindung **79** wurde mit  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$  (**6**),  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_3]$  (**8**) und  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  in Gegenwart verschiedener Reduktionsmittel in THF umgesetzt.

Im Falle der Umsetzung von **79** mit **6** unter Verwendung von 20 % Na/Hg konnte wie bei der extrem langsam verlaufenden Reduktion mit Mg-Spänen nach *Grignard* ein Farbwechsel des Reaktionsgemisches von anfangs rot nach tief grün-blau beobachtet werde. Jegliche Versuche, ein einheitliches Reaktionsprodukt zu isolieren und zu identifizieren, blieb bislang jedoch erfolglos.



**Abb. 3.82:** Intendierte Umsetzungen von 17-Methyltetraabeno[*a,c,g,i*]fluoren (**79**) (R = H, CH<sub>3</sub>).

Bei der Umsetzung von **8** mit **79** konnte unter Verwendung von Mg keine Reaktion beobachtet werden. Lediglich mit 20 % Na/Hg verfärbte sich das Reaktionsgemisch von anfänglich rot nach tief blau, wobei das Reaktionsgemisch eine für Fulvenkomplexe des Titans typische extreme Extinktion aufweist. Auch in diesem Fall konnte durch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kein einheitliches und identifizierbares Produkt erhalten werden.

Bei der Verwendung von Lithiumnitrid Li<sub>3</sub>N als Reduktionsmittel findet die Reaktion von **79** mit **6** und **8** innerhalb weniger Stunden statt.<sup>[159]</sup> Dazu werden die Edukte als Feststoffe unter

exakter Einhaltung der Stöchiometrie gemischt und mit THF versetzt, wobei sich eine rote Suspension bildet, die sich unter leichter Gasentwicklung langsam über braun nach blau bzw. grün färbt. Die nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Toluol erhaltenen blau-grünen Lösungen weisen eine für Fulventitankomplexe charakteristische extreme Extinktion auf. Die nach dem Abdestillieren des Toluols angefertigten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Benzol- $d_6$ , 300.13 MHz, 300 K) der Rohprodukte zeigen ein verändertes Signalmuster für das 17-Methylen-tetrabenzo[ $a,c,g,i$ ]fluoren, so dass hier von einer Reaktion mit den eingesetzten Titanocenhalbsandwichkomplexen auszugehen ist. Eine genaue Identifikation der erhaltenen Spezies war bisher weder durch spektroskopische noch massenspektrometrische Verfahren möglich, da es bis dato nicht gelungen ist, die Produkte sauber zu isolieren. Ebenso konnten bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gezüchtet werden.

Bei der versuchten Synthese des Bis(fulven)komplexes  $[(\eta^6\text{-CH}_2\text{Tbf})_2\text{Ti}]$  durch Umsetzung von **79** mit  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  in THF zeigt sich Mg als geeignetes Reduktionsmittel. Ein Reaktionsgemisch aus den genannten Edukten färbt sich innerhalb weniger Stunden von anfänglich rot nach braun, wobei ein flockiger schwerlöslicher Niederschlag ausfällt, der nach Abdestillieren des Lösungsmittels sich nicht von dem als Nebenprodukt entstandenen  $\text{MgCl}_2$  abtrennen lässt.

### 3.12 Vergleichende Strukturdiskussion

Alle vorangestellt synthetisierten Tetrabenzo[ $a,c,g,i$ ]fluorenyltitankomplexe weisen eine tetraedrische Koordinationsgeometrie auf, bei der der Tbf-Ligand  $\eta^5$ -gebunden ist. Die strukturellen Unterschiede zwischen den jeweiligen TbfTi-Komplexen und ihren Cp- und  $\text{Cp}^*$ -Analoge wurden bereits in den vorhergehenden Kapiteln 3.8 bis 3.10 diskutiert, wobei sich herausstellte, dass der Abstand vom Titanatom zu den jeweiligen Centroiden der  $\pi$ -Liganden im Falle der Tetrabenz[ $a,c,g,i$ ]fluorenyltitankomplexe signifikant größer als bei den Cp- und  $\text{Cp}^*$ -Derivaten ist. Große Ähnlichkeiten dagegen können zwischen den Strukturdaten der Komplexe  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$  (**45**) und  $[(\eta^5\text{-Ind})\text{TiCl}_3]$  (**7**) festgestellt werden. Beim Vergleich der mit zunehmend sperrigen Phenoxyliganden monosubstituierten Tbf-Komplexe mit ihren analogen Cp- bzw.  $\text{Cp}^*$ -Komplexen in Kapitel 3.9 lassen sich anhand der Länge der Ti-O-Bindung und dem Winkel Ti-O-C keine Regelmässigkeiten erkennen, die Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften des Tetrabenzo[ $a,c,g,i$ ]fluorenylliganden

zuließen. Sterische Wechselwirkungen zwischen den Phenoxy- und den  $\pi$ -Liganden scheinen bezüglich der beiden oben genannten Parameter eine mindestens ebenso große Rolle zu spielen.

Im folgenden werden einige charakteristische Strukturparameter der Tetrabenzobenzofluorenyltitankomplexe untereinander verglichen, wobei im Besonderen diskutiert werden soll, wie sich die unterschiedlichen Abstände des Titanatoms zum Centroiden (Ct) des Liganden auf dessen Torsionswinkel und auf die  $\pi$ -Acidität des Zentralatoms auswirken.

Tab. 3.12 zeigt ausgewählte Strukturdaten der trisubstituierten Tetrabenzobenzofluorenyltitankomplexe  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  (**28**),  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$  (**35**),  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O-4-MeC}_6\text{H}_4)_3]$  (**36**) und  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$  (**45**).

**Tab. 3.12:** Vergleich charakteristischer Strukturdaten zwischen den trisubstituierten Tetrabenzobenzofluorenyltitankomplexen. Die angegebenen Werte für die Länge der Ti–O-Bindung und den Winkel Ti–O–C sind Mittelwerte.

Verbindung	Torsion Tbf [°]	Ti–Ct [Å]	Ti–O [Å]	Ti–O–C [°]
<b>28</b>	22.41(45)	2.120	1.789	157.22
<b>35</b>	11.69(51)	2.069	1.819	156.80
<b>36</b>	13.36(39)	2.067	1.824	150.70
<b>45</b>	15.71(63)	2.036	-	-

Verbindung **28** weist im Vergleich zu den anderen drei Komplexen einen deutlich größeren Ti–Ct-Abstand und den größte Torsion des Tbf-Liganden auf. Dieses scheint elektronisch durch die starke  $\pi$ -Donorwirkung der drei Isopropoxygruppen bedingt zu sein, die wegen der kurzen Ti–O-Bindungen von durchschnittlich 1.789 Å und den damit korrespondierenden stumpfen Ti–O–C-Winkeln von im Durchschnitt 157.22° anzunehmen sind. Die Strukturdaten der beiden Triphenoxykomplexe **35** und **36** unterscheiden sich nicht wesentlich, lediglich ein spitzerer Ti–O–C-Winkel von 150.70° ist bei Verbindung **36** zu beobachten. Grundsätzlich ist ein Unterschied zwischen den Triphenoxykomplexen **35** und **36** und der Verbindung **28** zu beobachten, der auf die, die  $\pi$ -Donorwirkung der Liganden abschwächenden,  $\sigma^n\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoffatom und dem aromatischen Ring zurückzuführen ist: Die Ti–O-Bindungen beider Verbindungen sind leicht verlängert, und die daraus resultierenden geringeren Elektronendichten an den Zentralatomen wird durch kürzere

Ti-Ct-Bindungen ausgeglichen. Das Tetrabenzobenzofluorenyltitantrichlorid (**45**) weist wegen schlechterer  $\pi$ -Donorwirkung der Chloroliganden den kürzesten Ti-Ct-Abstand auf.

Tab. 3.13 bieten einen Überblick über ausgewählte Strukturdaten der monosubstituierten Tetrabenzobenzofluorenyltitankomplexe  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{OR})]$  (mit  $\text{R} = \textit{i}\text{Pr}$  (**29**),  $\textit{t}\text{Bu}$  (**69**)),  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  (mit  $\text{Ar} = 4\text{-}\textit{t}\text{BuC}_6\text{H}_4$  (**50**),  $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**51**),  $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$  (**52**),  $2,6\text{-}\textit{i}\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**53**),  $2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**54**)) und  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})]$  (**61**).

**Tab. 3.13:** Vergleich charakteristischer Strukturdaten zwischen den monosubstituierten Tetrabenzobenzofluorenylkomplexen. Für Komplex **61** (\*) ist abweichend die Ti–O–N-Bindung aufgeführt.

Verbindung	Torsion Tbf [°]	Ti–Ct [Å]	Ti–O [Å]	Ti–O–C [°]
<b>29</b>	21.32(40)	2.049	1.733(3)	173.25(1)
<b>69</b>	19.49(30)	2.068	1.741(1)	165.38(12)
<b>50</b>	13.72(16)	2.067	1.782(6)	161.10(52)
<b>51</b>	12.83(45)	2.070	1.779(3)	159.63(33)
<b>52</b>	12.51(41)	2.059	1.774(2)	158.45(3)
<b>53</b>	14.97(41)	2.054	1.775(1)	159.17(13)
<b>54</b>	10.51(39)	2.055	1.791(2)	154.61(12)
<b>61</b>	21.04(41)	2.088	1.755(1)	167.04(12)*

Auch hier ist der unterschiedliche elektronische Einfluss der Oxoliganden klar erkennbar: Während durch die starke  $p\pi\text{-}d\pi$ -Wechselwirkung zwischen Titanatom und den Alkoxyliganden die Länge der Bindung Ti–O in den Komplexen **29** und **69** 1.733(3) Å bzw. 1.741(1) Å beträgt, so wird durch die  $\sigma^n\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronen des Sauerstoff und den antibindenden Orbitalen des aromatischen Ringsystems der Ti–O-Abstand in den Phenoxy-substituierten Tbf-Komplexen **50** – **54** aufgeweitet. Die Länge der Ti–O-Bindung im TEMPO-Komplex **61** liegt mit 1.755(1) Å zwischen den Werten der Alkoxy- und Phenoxy-substituierten Verbindungen.

Bei den Ti–O–C-Winkeln spielen neben den elektronischen auch die sterische Faktoren eine deutliche Rolle. Hier weisen die Alkoxykomplexe die stumpfsten Ti–O–C-Winkel auf, wobei eine deutlichere Differenz zwischen dem Isopropoxyliganden in **29** (173.25(1)°) und dem sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butoxyliganden in Verbindung **69** (165.38(12)°) zu beobachten ist. Die Werte für die Ti–O–C-Winkel in den Phenoxykomplexen **50** – **53** bewegen sich in einem engen Bereich zwischen 161.10(52)° (**50**) und 158.45(3)° (**52**), erst im

erheblich sperriger substituierten 2,6-Diphenylphenoxykomplex **54** zeigt sich unerwartet ein etwas spitzerer Winkel von  $154.61(12)^\circ$ . Trotz des in sterischen Anspruchs des TEMPO-Liganden, der in etwa dem des 2,6-Diisopropylphenoxyliganden entspricht, weist der analoge Ti-O-N-Winkel in Verbindung einen Winkel von  $167.04(12)^\circ$  auf, was auf die deutlich stärkere  $\pi$ -Donorwirkung des Liganden zurückzuführen ist.

Ein Zusammenhang zwischen der Stärke der  $\pi$ -Donorwirkung der Liganden und dem Abstand zwischen Titan und dem Centroiden (Ct) des Tetrabenzobenzofluorenylliganden lässt sich nicht feststellen: Der Isopropoxykomplex **29** weist hier trotz leicht höherer Elektronendichte am Zentralatom den kleinsten Wert von  $2.049 \text{ \AA}$  auf, während der ebenfalls mit einem guten Donorliganden ausgestattete TEMPO-Komplex **61** den höchsten Wert von  $2.088 \text{ \AA}$  zeigt. Allerdings fällt, wie schon bei der Diskussion der trisubstituierten Tetrabenzobenzofluorenyltitankomplexe, auf, dass gute  $\pi$ -Donoreigenschaften der Liganden mit einem großen Torsionswinkel des koordinierten Tbf-Liganden korrelieren.

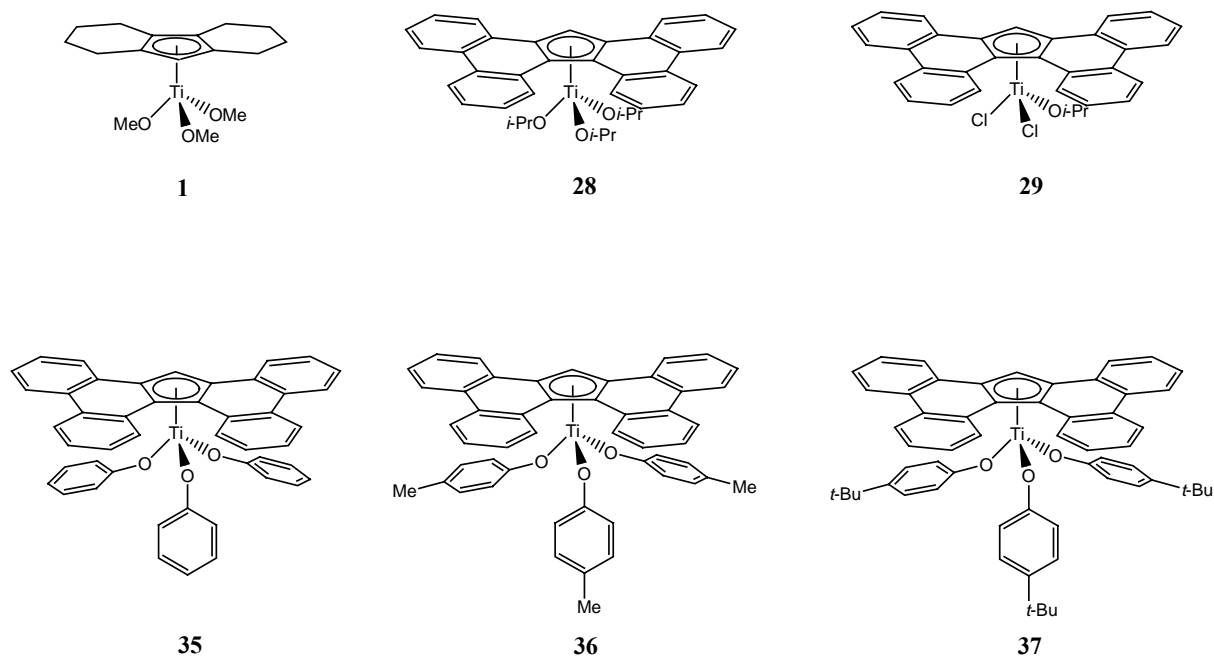
### 3.13 Polymerisationsexperimente

#### 3.13.1 Experimente zur syndiotaktische Polymerisation von Styrol

Halbsandwichkomplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-Cp}')\text{Ti}(\text{L})_3]$  (L = Cl, F, OR, OAr) haben sich mit MAO als Co-Katalysator in der syndiotaktische Polymerisation von Styrol bewährt.<sup>[160]</sup> Die Intention der vorliegenden Dissertation bestand in ihrem ersten Teil primär in der Entwicklung neuer und hochaktiver Titanocenhalbsandwichkomplexe in Kooperation mit der Firma *Dow Central Germany*, welche sich eine potentielle Alternative zu dem von ihr in der industriellen Produktion von sPS verwendeten **1** versprach.<sup>[42]</sup>

Da Titanocenhalbsandwichkomplexe mit Alkoxy- und Aryloxyliganden hohe Aktivitäten in der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol versprechen,<sup>[90]</sup> wurden die Tetrabenzobenzofluorenyltitankomplexe **28**, **29**, **35**, **36** und **37** in den Laboratorien von *DOW Central Germany* in Schkopau, Sachsen-Anhalt von *SILKE WICHMANN* auf ihre Eigenschaften hinsichtlich der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol untersucht.





**Abb. 3.83:** Der von *DOW Central Germany* industriell verwendete Komplex **1** und die auf ihre Aktivität hinsichtlich der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol getesteten Komplexe **28**, **29**, **35**, **36** und **37**.

Für die Polymerisationsexperimente im *batch*-Verfahren wurden Glasampullen in einer Glovebox mit 10 mL gereinigtem Styrol befüllt und mit einem Septum verschlossen. Die Ampullen wurden in einem Wasserbad auf die Reaktionstemperatur von 30 °C erwärmt und für 10 min equilibriert. Die Polymerisationsreaktion wurde bei einem molaren Verhältnis Styrol / MAO / TIBA / Katalysator von 700000 / 110 / 25 / 1 durch Zugabe von 41.6 µL eines Katalysatorpremixes mittels einer Mikroliterspritze initiiert und nach der entsprechenden Reaktionszeit von 60 bzw. 120 min durch Zugabe von Methanol gequencht. Das erhaltene Polymer wurde isoliert und im Vakuum für 30 min bei zunächst 150 °C, anschließend für 30 min bei 250 °C getrocknet. Die Schmelzpunkte der isolierten Polymere wurden *via* Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt.

Für die Herstellung des Katalysatorpremixes wurden in einer Glovebox nacheinander eine 1.41 M Lösung von Methylalumoxan (MAO) in Toluol, eine 1 M Lösung Triisobutylaluminium (TIBA) in Toluol und der zu untersuchende Tetrabenzofluorenyltitankomplex in einem molaren Verhältnis von 110 / 25 / 1 zusammengegeben und das Gemisch mit Toluol auf 5 mL aufgefüllt.

Das für die Polymerisation verwendete Styrol wurde mit Stickstoff gesättigt, durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geleitet und mittels auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgertem Palladium hydrogeniert, um Verunreinigungen durch Phenylacetylen zu beseitigen.

Tab. 3.14 fasst die bei den Experimenten zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol gewonnenen Ergebnisse zusammen. Alle fünf eingesetzten Tetrabenzoz[*a,c,g,i*]fluorenyltitan-komplexe liefern nach der Aktivierung mit MAO Polymere mit hohen Schmelzpunkten zwischen 265.4 und 268.0 °C, was auf ein hohes Maß an Syndiotaktizität von nahezu 100 % hindeutet. Im Vergleich dazu liefert der Komplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_3]$  in Verbindung mit dem Co-Katalysator MAO ein Polymer mit einem Schmelzpunkt von 259 °C und einer mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR bestimmten Syndiotaktizität von 89 % rrrr-Hexaden.<sup>[161]</sup> Der von *DOW* industriell eingesetzte Komplex **1** produziert ebenfalls ein Polymer mit einem Schmelzpunkt von 268 °C.<sup>[42]</sup>

Wie erwartet, zeigt die Verbindung **29** als einzige Katalysatorvorstufe mit Chloroliganden die geringste Aktivität.<sup>[162]</sup> Beim Vergleich der erzielten Aktivitäten bei einer Reaktionszeit von 120 min liegt der Triisopropoxykomplex **28** mit  $6070 \text{ kg(sPS)mol(Ti)}^{-1}\text{mol(Styrol)}^{-1}\text{h}^{-1}$  an der Spitze und das erhaltene Polymer weist mit 268.0 °C den höchsten Schmelzpunkt auf. Der weniger aktive Triphenoxykomplex **35** produziert bei gleicher Reaktionszeit  $4720 \text{ kg(sPS)mol(Ti)}^{-1}\text{mol(Styrol)}^{-1}\text{h}^{-1}$  und die beiden in *para*-Position substituierten Triaryloxykomplexe **36** und **37** unterscheiden sich bei einer Reaktionszeit von 120 min hinsichtlich ihrer Aktivität nicht.

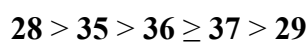
**Tab. 3.14:** Ergebnis der Experimente zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol. Die Aktivitäten der jeweiligen Komplexe nach Aktivierung mit MAO sind in  $[\text{kg(sPS)mol(Ti)}^{-1}\text{mol(Styrol)}^{-1}\text{h}^{-1}]$  angegeben.

Verbindung	Reaktionszeit [min]	Aktivität	Mp. Polymer [°C]
<b>29</b>	120	1420	267.2
<b>28</b>	120	6070	268.0
<b>35</b>	60	6720	266.2
<b>35</b>	120	4720	265.4
<b>36</b>	60	3740	266.4
<b>36</b>	120	2000	266.2
<b>37</b>	60	3400	266.0
<b>37</b>	120	2000	267.0

Da über die Zeit die Aktivität von Polymerisationskatalysatoren nicht linear abnimmt, steigt bei einer kürzeren Reaktionszeit von 60 min, wie in Tab. 3.14 ersichtlich, nominell die Aktivität.<sup>[163]</sup> Die drei bei einer kürzeren Versuchslaufzeit getesteten Komplexe **34**, **35** und **36** weisen nun erheblich gesteigerte Aktivitäten von 6720, 3740 sowie  $3400 \text{ kg(sPS)mol(Ti)}^{-1}\text{mol(Styrol)}^{-1}\text{h}^{-1}$  auf. Die Schmelzpunkte der so synthetisierten

Polymere bewegen sich zwischen 266.0 und 266.4 °C und unterschieden sich somit kaum von den vorherigen.

Legt man eine Reaktionszeit von 120 min zu Grunde, lässt sich bezüglich ihrer Aktivitäten bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol folgende Reihung der Komplexe vornehmen:<sup>1</sup>



Die graduell abnehmenden Aktivitäten der aufgeführten Verbindungen spiegeln den bereits in Kapitel 2.2 beschriebenen Einfluß der Hilfsliganden wieder. Der Isopropoxyligand lässt sich durch den Co-Katalysator MAO bei der Aktivierung des Komplexes besser abstrahieren als die zunehmend die Ti–O-Bindung sterisch abschirmenden Phenoxyliganden. Chloroliganden lassen sich am schlechtesten mit MAO abstrahieren, so dass Verbindung **29** anteilig die geringste Anzahl aktivierter Komplexe im Experiment vorweisen kann.

Mit der Reaktionstemperatur als Parameter wurde nicht experimentiert, da der Komplex **28** in den Versuchen bei Temperaturen von über 30 °C deutliche Zersetzungserscheinungen zeigte. Da die Aktivität des Katalysators stark von der Temperatur abhängig ist<sup>[88]</sup> und in der Praxis in der Regel bei Temperaturen von 50 – 70 °C polymerisiert wird, finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele zum direkten Vergleich.

### 3.13.2 Experimente zur Polymerisation von Ethylen

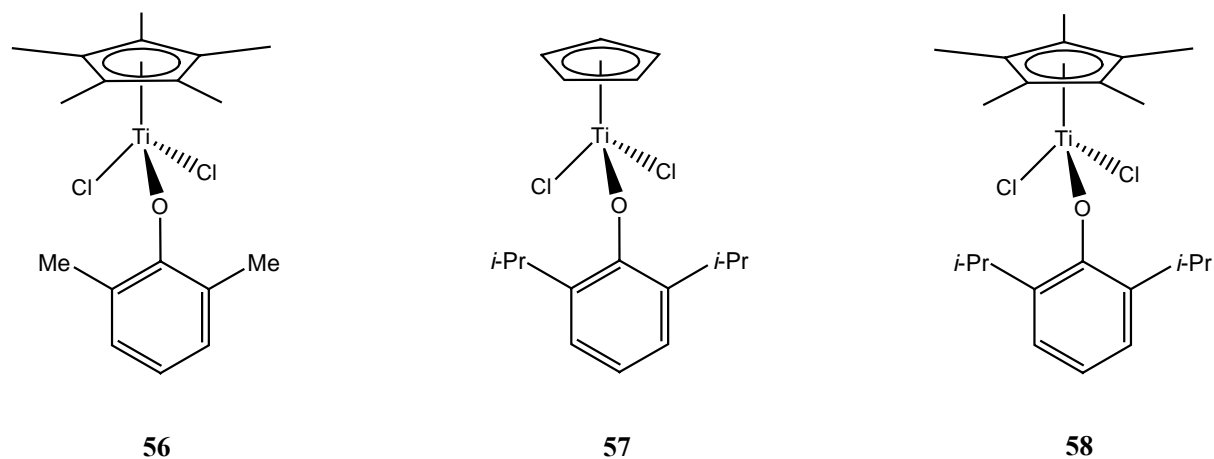
Die von *NOMURA* publizierten Titankomplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**57**) und  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (R = Me (**56**), <sup>i</sup>Pr (**58**)) haben sich nach Aktivierung mit MAO unter anderem als potente Katalysatoren für die Homopolymerisation von Ethylen erwiesen.<sup>[136]</sup> Wichtig für die Aktivität dieser Komplexe sind Substituenten in den *ortho*-Positionen des Aryloxyliganden, um das Sauerstoffatom sterisch vor dem elektrophilen Angriff des MAOs abzuschirmen.

Weiterhin wird bei der Aktivierung dieses Typs von Katalysatorvorstufe ein modifiziertes Methylalumoxan, sogenanntes *dried* MAO (d-MAO) verwendet. Dieses wird im Vorfeld aus kommerziell erhältlichem MAO hergestellt, welches noch große Mengen freies Trimethylaluminium enthält, das durch seine geringe Größe und hohe Oxophilie ebenfalls

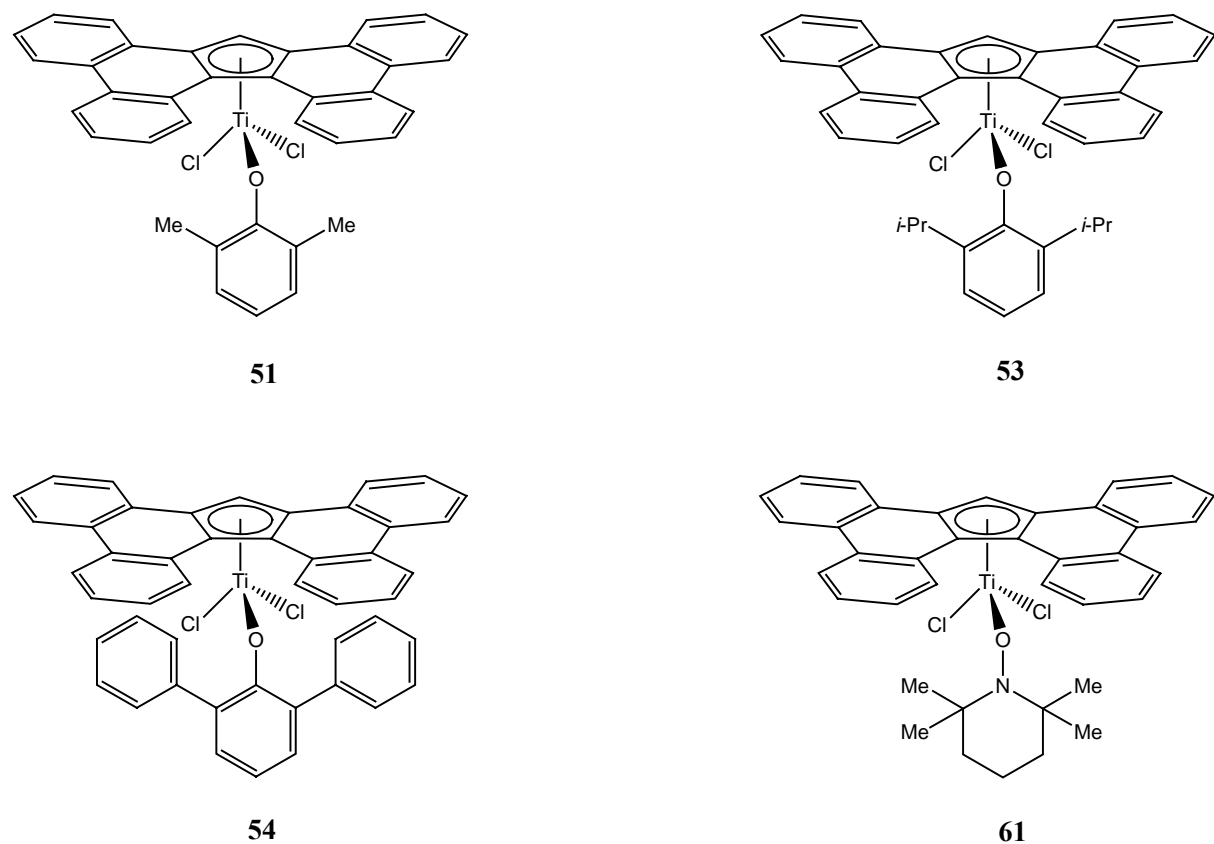
---

<sup>1</sup> Die Einordnung von **36** vor **37** mit einem „größer gleich“-Zeichen basiert auf der nominell höheren Aktivität des Komplexes **36** bei einer kürzeren Polymerisationszeit von 60 min.

eine Gefahr für die Metall-Ligand-Bindung darstellt.<sup>[16,164]</sup> Weiterhin wird durch die Verwendung von d-MAO die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs durch *chain transfer* auf freies Trimethylaluminium vermindert.



**Abb. 3.84:** Die von *NOMURA* nach Aktivierung mit d-MAO zur Homopolymerisation von Ethylen verwendeten Monophenoxykomplexe **56**, **57** und **58**.



**Abb. 3.85:** Die auf ihre Aktivität hinsichtlich der Homopolymerisation von Ethylen getesteten Komplexe **51**, **53**, **54** und **61**.

Die Tetrabenzobenzofluorenyltitankomplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{L})]$  ( $\text{L} = \text{OAr}$ , TEMPO) **51**, **53**, **54** und **61** wurden von DR. WINFRIED P. KRETSCHMER an der Universität Groningen in den Niederlanden auf ihre Eigenschaften hinsichtlich der Polymerisation von Ethylen untersucht.

Die Polymerisationsreaktionen wurden in einem 1L Edelstahl Autoklaven (Medimex) im *semi batch*-Verfahren durchgeführt (Ethylen wurde kontinuierlich zugeführt um den Druck konstant zu halten). Der Temperatur und Druck kontrollierte Reaktor ist mit separaten Injektionssystemen für Toluol, Katalysator- sowie Co-Katalysatorlösungen ausgestattet und besitzt einen Probenauslass zur kontinuierlichen Überwachung der Reaktion. Die Katalysatorlösung wurde mehrfach bei einem Ethylen-Druck von 5 bar mittels eines pneumatisch betriebenen Injektionssystems zu dem Reaktionsgemisch aus mit Ethylen gesättigtem Toluol und Co-Katalysator gegeben. Während des Polymerisationsexperimentes wurden kontinuierlich Druck, Ethylen-Flow, innere und äußere Reaktortemperatur sowie die Rührergeschwindigkeit aufgezeichnet. Die generelle Versuchsführung bei den Experimenten zur Polymerisation von Ethylen war wie folgt:

Für ein typisches Polymerisationsexperiment im *semi batch*-Verfahren wurde der Autoklave vor Gebrauch evakuiert und für eine Stunde bei 125 °C ausgeheizt. Nach Abkühlen auf die gewünschte Reaktionstemperatur wurde die Rührgeschwindigkeit auf 600 Umdrehungen pro Minute eingestellt und der Reaktor mit 230 mL Toluol sowie d-MAO (0.058 g, Ti/Al = 1:500) beschickt. Nachdem der Ethylen-Druck 5 bar erreicht hatte wurde dem Reaktor fünf Minuten zum Equilibrieren gegeben. Zum Starten der Reaktion wurden danach 1 mL einer 0.002 M Maßlösung des entsprechenden Titankomplexes in Toluol zusammen mit 29 mL Toluol injiziert. Während des Experimentes wurde der Innendruck innerhalb einer Grenze von  $\pm 0.2$  bar durch kontinuierliche Zufuhr von Ethylen konstant gehalten. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wurde der Reaktor entlüftet und das verbliebene (MAO) wurde durch Zugabe von 20 mL Ethanol protolysiert.

Das erhaltene Polymer wurde isoliert, für 30 min in acifiziertem Ethanol gerührt und danach auf einer Glasfritte mit Ethanol und Aceton gewaschen. Danach wurde zunächst an der Luft, dann im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Das Molekulargewicht der erhaltenen Polymere wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) auf einem *Polymer Laboratories Ltd.* (PL-GPC210) Chromatographen bei 150 °C analysiert, wobei 1,2,4-Trichlorbenzol als mobile Phase benutzt wurde. Die Proben wurden durch Auflösen des Polymers in der mobilen Phase (0.1 % Gewicht/Volumen) unter Erwärmen in einem externen Ofen hergestellt und ohne

vorherige Filtration verwendet. Als Referenz wurden Polyethylen ( $M_w = 50000$  g/mol) und Polystyrol ( $M_w = 100000 - 500000$  g/mol) gewählt. Alle Werte sind Durchschnittswerte wenigstens zweier unabhängiger Untersuchungen.

Das für die Polymerisationsversuche verwendete Toluol (Aldrich, anhydrous, 99.8 %) wurde zur weiteren Reinigung durch Kolonnen aus  $Al_2O_3$  (Fluka), BASF R3-11 geträgertem Kupfer und Molsieb (Aldrich, 4 Å) geführt. Das zu polymerisierende Ethylen (AGA polymer grade) wurde durch Kolonnen mit BASF R3-11 geträgertem Kupfer und Molsieb (Aldrich, 4 Å) gereinigt. Das als Co-Katalysator verwendete d-MAO wurde durch Trocknen von Polymethylalumoxan (PMAO, 4.9 w-% in Toluol, Akzo Nobel) im Vakuum hergestellt.

Eine Übersicht der Ergebnisse der Experimente zur Polymerisation von Ethylen ist in Tab. 3.15 dargestellt. Mit Ausnahme von **61** liefern alle eingesetzten Komplexe nach Aktivierung mit d-MAO einen großen Polydispersitätskoeffizienten  $M_w / M_n$  mit Werten im Bereich von 8.4 bis hin zu 37.3, was ein Indiz für unterschiedliche bei der Polymerisation aktive Spezies ist. Über die Beschaffenheit dieser unterschiedliche Spezies kann an dieser Stelle allerdings nur spekuliert werden; möglich wären durch Ligandenaustauschreaktionen gebildete Komplexe wie zum Beispiel  $[(\eta^5\text{-Tbf})_2\text{TiR}]^+$ ,  $[\text{Ti}(\text{OAr})_2\text{R}]^+$ ,  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiClR}]^+$ ,  $[\text{TiCl}(\text{OAr})\text{R}]^+$  und  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{OAr})\text{R}]^+$  ( $R = \text{Alkyl}$ ,  $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ). Bisher wurden Verbindungen wie **45** und  $[\text{TiCl}_2(\text{OAr})_2]$ , von denen man Rückschlüsse auf die aktive Spezies ziehen könnte, noch nicht unter identischen Bedingungen getestet.

**Tab. 3.15:** Ergebnisse der Experimente zur Polymerisation von Ethylen. Die Aktivitäten der jeweiligen Komplexe nach Aktivierung mit dem entsprechenden Co-Katalysator sind in  $[\text{kg}(\text{PE})\text{mol}(\text{Ti})^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}]$  angegeben.

Verbindung	Co-Katalysator	Temperatur [°C]	PE [g]	Aktivität	$M_w$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	$M_w / M_n$
<b>51</b>	d-MAO	50	0.8	320	478400	37.3
<b>51</b>	d-MAO	80	0.6	240	431200	19.5
<b>53</b>	d-MAO	30	0.5	200	491600	21.2
<b>53</b>	d-MAO	50	0.8	320	467000	10.0
<b>53</b>	d-MAO	80	0.7	280	122800	13.3
<b>53</b>	MAO	80	0.3	120	59700	16.0
<b>54</b>	d-MAO	50	2.5	1000	619600	11.1

<b>54</b>	d-MAO	80	1.6	640	484400	8.4
<b>61</b>	d-MAO	50	1.9	760	590300	2.9
<b>61</b>	d-MAO	80	1.8	720	342100	2.4

Während die meisten bei der homogenen Polymerisation von Ethylen eingesetzten Katalysatoren Produkte mit einem sehr kleinen Polydispersitätskoeffizienten liefern, ist ein großer Quotient  $M_w / M_n$  für die Verarbeitung des Polymers in Extrudern etc. von Vorteil (siehe auch Kapitel 3.10.3). In der Praxis werden, um auch bei homogenen Polymerisationen mit *single site*-Katalysatoren eine breitere Polydispersität zu erreichen, unter anderem zwei Polymerisationsreaktoren mit unterschiedliche Katalysatoren in Reihe geschaltet<sup>[165]</sup> oder Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht zu sogenannten *blends* kombiniert.

Nach Aktivierung mit d-MAO liefern die Verbindungen **51** und **53** in allen Temperaturbereichen Aktivitäten von 200 bis 320  $\text{kg(PE)mol(Ti)}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  und liegen damit deutlich unterhalb der Polymerisationsaktivitäten, die nach entsprechender Aktivierung mit den Verbindungen **54** und **61** möglich sind. Das Molekulargewicht der synthetisierten Ethylenpolymere verändert sich bei steigender Temperatur bei allen eingesetzten Katalysatoren hin zu kleineren Werten, so dass davon auszugehen ist, dass hier Abbruchreaktionen wie  $\beta$ -H-Eliminierung oder *chain transfer* kinetisch merklich gegenüber der Insertionsreaktion des Monomers zunehmen. Wird **53** unter identischen Reaktionsbedingungen (80 °C) mit den unterschiedlichen Co-Katalysatoren d-MAO und MAO aktiviert, zeigt sich beim Vergleich der Aktivitäten und des beim Polymer erreichten Molekulargewichts deutlich der oben beschriebene Effekt des freien  $\text{AlMe}_3$  auf die Stabilität der aktiven Spezies, da hier das Katalysatorsystem gegenüber einer Aktivierung mit d-MAO mehr als die Hälfte seiner Aktivität einbüßt und auch das Molekulargewicht des Polyethylens um ebenfalls mehr als 50 % sinkt.

Das Katalysatorsystem **54** / d-MAO zeigt im Vergleich zu **51** und **53** hinsichtlich der Polymerisation von Ethylen etwa um den Faktor drei höhere Aktivitäten ( $1000 \text{ kg(PE)mol(Ti)}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  bei 50 °C und  $640 \text{ kg(PE)mol(Ti)}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  bei 80 °C) sowie das höchste Molekulargewicht aller produzierten Polymere ( $619600 \text{ g mol}^{-1}$ ). Der Polydispersitätskoeffizient der Polymere liegt hier bei 11.1 und 8.4.

Verbindung **61** produziert nach Aktivierung mit d-MAO als einzige ein Polyethylen mit kleinen Polydispersitätskoeffizienten von 2.9 bzw. 2.4, so dass hier von nur einer bei der Polymerisation aktiven Spezies auszugehen ist. Die erzielten Aktivitäten variieren nicht so stark mit der Temperatur wie bei **54** ( $760 \text{ kg(PE)mol(Ti)}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  bei 50 °C und

720 kg(PE)mol(Ti)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> bei 80 °C), die erzielten Molekulargewichte sind allerdings niedriger.

Der von *NOMURA* postulierte Zusammenhang zwischen den aus dem Ti–O–C-Winkel resultierenden pπ-dπ-Wechselwirkungen des koordinierten Phenoxyliganden mit dem Titanatom und der Aktivität des Komplexes kann hier nicht bestätigt werden.<sup>[127]</sup> Zwar sind die mit den Verbindungen **51** und **53** erzielten Aktivitäten und Molekulargewichte der produzierten Polymere wie auch der Ti–O–C-Winkel (**51** 159.73°, **53** 159.17°) nahezu identisch, allerdings unterscheidet sich der Abstand Ti–Ct, der ebenfalls einen elektronischen Einfluss auf das System haben sollte, in beiden Komplexen signifikant (**51** 2.0701 Å, **53** 2.0544 Å). Im Gegensatz dazu ist der Ti–Ct-Abstand in den Komplexen **53** und **54** mit 2.0544 Å bzw. 2.0554 Å annähernd identisch, und obwohl der Ti–O–C-Winkel in mit 154.61° kleiner ist, weist **54** im Vergleich eine fast dreifach höhere Aktivität bei der Polymerisation von Ethylen auf. Der Komplex **61** besitzt mit 167.04° den stumpfsten Ti–O–C-Winkel, jedoch mit 2.0875 Å auch den längsten Ti–Ct-Abstand und liegt beim Vergleich der Aktivitäten an zweiter Stelle.

Ein direkter Vergleich mit ihren von *NOMURA* publizierten Cp- bzw. Cp\*-Derivaten hinsichtlich der bei der Ethylenpolymerisation erzielten Aktivitäten kann nicht getroffen werden, da sich die Reaktionsbedingungen während der Polymerisation unterscheiden. Die Komplexe **56**, **57** und **58** wurden hinsichtlich ihrer Polymerisationseigenschaften von Ethylen von der Arbeitsgruppe *NOMURA* in einem Autoklaven unter folgenden Bedingungen getestet: 4 bar Ethylen, 60 °C Reaktionstemperatur, 300 mL Toluol, als Co-Katalysator wurde d-MAO in einem molaren Verhältnis Al / Ti von 2000 / 1 benutzt.<sup>[126]</sup> Die resultierenden Ergebnisse sind in Tab. 3.16 dargestellt.

**Tab. 3.16:** Ergebnisse der Polymerisationsexperimente von *NOMURA*. Die Aktivitäten der jeweiligen Komplexe nach Aktivierung mit dem entsprechenden Co-Katalysator sind in [kg(PE)mol(Ti)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup>] angegeben.

Verbindung	Co-Katalysator	Temperatur [°C]	PE [g]	Aktivität	M <sub>w</sub> [gmol <sup>-1</sup> ]	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
<b>57</b>	d-MAO	60	2.2	104	597300	3.3
<b>56</b>	d-MAO	60	4.5	1000	1233000	4.5
<b>58</b>	d-MAO	60	5.2	1240	648600	4.7

Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen ist Verbindung **57** mit 1240 kg(PE)mol(Ti)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> die aktivste, dicht gefolgt von **56** mit



1000 kg(PE)mol(Ti)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup>, wobei das Molekulargewicht des von **56** produzierten Polymers mit 1233000 gmol<sup>-1</sup> annähernd doppelt so hoch ist. Beim Cyclopentadienyltitankomplex **57** macht sich der fehlende Einfluss der Permethylierung negativ bemerkbar, da die Aktivität der Verbindung mit 104 kg(PE)mol(Ti)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup> fast um den Faktor 12 geringer ist. Die Polydispersitätskoeffizienten  $M_w / M_n$  der produzierten Polymere liegt zwischen 3.3 und 4.7. Obwohl, wie schon erwähnt, ein direkter Vergleich der Polymerisationsexperimente nicht zulässig ist, so kann zumindest die Einschätzung getroffen werden, dass die Cp<sup>\*</sup>-Komplexe **58** und **54** mit d-MAO als Co-Katalysator höhere Aktivitäten bei der Homopolymerisation von Ethylen aufweisen als ihre Tbf-Analoga **52** und **51**. Dagegen weisen die Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylkomplexe **54** und **61** sehr ähnliche Eigenschaften hinsichtlich der Homopolymerisation von Ethylen auf wie die Verbindungen **56** und **58**.

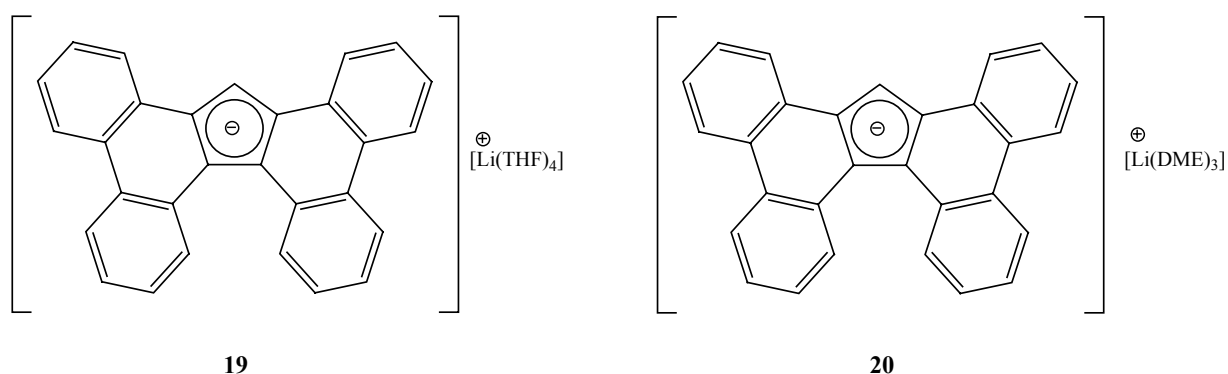
## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war, Titanocenhalbsandwichkomplexe mit einem sterisch möglichst anspruchsvollen und dabei ebenen Ligandensystem zu synthetisieren. Diese Komplexe, mit unterschiedlichen Hilfsliganden substituiert, sollten später von der Firma *DOW Central Germany* auf ihre Fähigkeiten hinsichtlich der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol untersucht werden.

Als Ligandensystem wurde das aus der Schutzgruppenchemie bekannte polycyclische Fluorenderivat Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (Tbf) gewählt, welche sich im Vergleich zu anderen benzanellierten  $\pi$ -Donorliganden bequem in zwei Stufen synthetisieren läßt.

Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren erfüllt als Ligand den geforderten sterisch Anspruch, ist jedoch nicht vollkommen planar. Durch die sterische Abstoßung zwischen den Protonen der an die Seiten *c* und *g* benzanellierten Ringe weist das Molekül einen helikalen Twist auf und ist somit axial chiral. Die einzelnen *P*- und *M*-Isomere sind allerdings nur im Festkörper zu unterscheiden; in Lösung hingegen kommt es, bedingt durch eine geringere energetische Barriere, zur Isomerisierung.

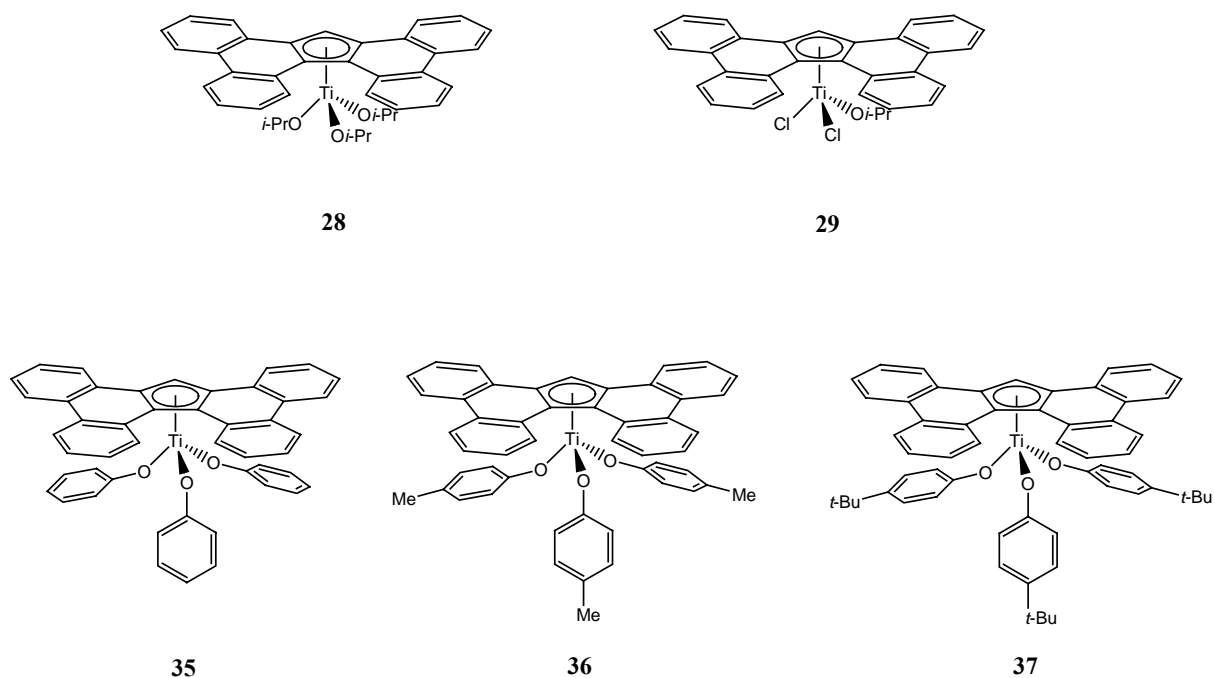
Die durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium gewonnenen Salze des Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorens **19** und **20** sind von sehr guter Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln und weisen nur schwache Wechselwirkungen zwischen den Anionen auf, wodurch sie sich bei niedrigen Temperaturen unzersetzt schmelzen lassen.



**Abb. 4.1:** Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenyllithium-Salze **19** und **20**.

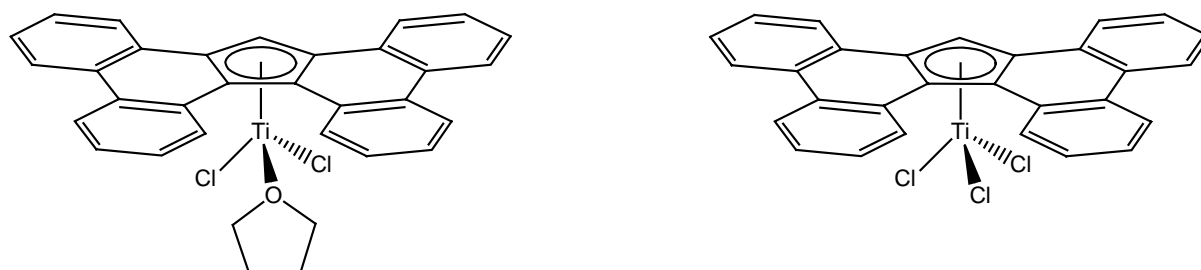
Die für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol intendierten Komplexe **28**, **29**, **35**, **36** und **37** wurden durch Umsetzung des Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenyllithium-Salzes

[Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] (**19**) mit verschiedenen Chlorotitanisopropoxy- und Chlorotitantriphenoxykomplexen synthetisiert und vollständig charakterisiert.



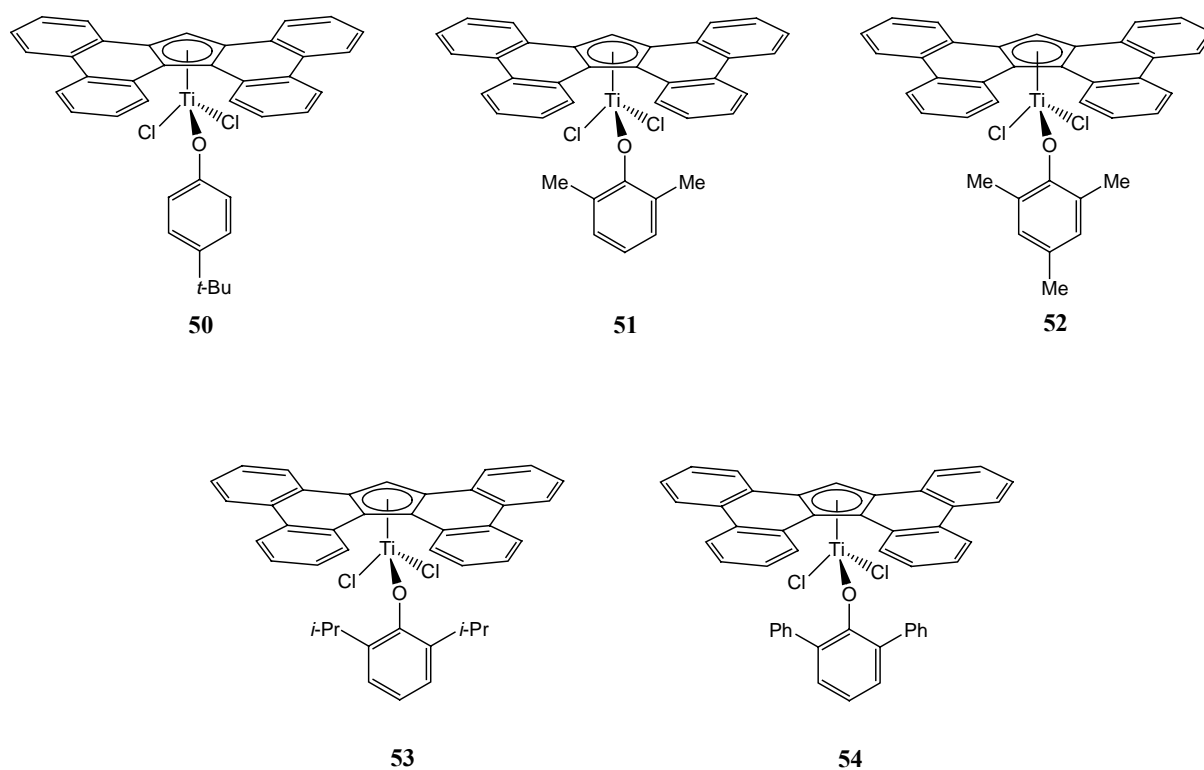
**Abb. 4.2:** Die als Katalysatorvorstufen für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol verwendeten Tetrabenzotriphenylkomplexe **28**, **29**, **35**, **36** und **37**.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte durch Umsetzung von **19** mit [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] der Titan(III)-Komplex [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(THF)] (**43**) synthetisiert werden, der ein extrem seltenes Beispiel für einen isolierbaren monomeren Titan(III)-Komplex darstellt. Durch nachfolgende oxidative Chlorierung der Verbindung mit halogenierten Kohlenwasserstoffen wurde der Titan(IV)-Komplex [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>3</sub>] (**45**) synthetisiert.



**Abb. 4.3:** Der durch Umsetzung von [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] mit **19** synthetisierte Titan(III)-Komplex **43** und der durch nachfolgende oxidative Chlorierung dargestellte Titan(IV)-Komplex **45**.

Ausgehend von Tetrabenzocyclopentadienyltitantrichlorid (**45**) wurden durch Umsetzung mit Lithiumphenoxiden eine Reihe von Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  ( $\text{Ar} = 4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4$  (**50**), 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**51**), 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$  (**52**), 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**53**) und 2,6- $\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**54**)) synthetisiert und analytisch vollständig charakterisiert. Die permethylierten Cyclopentadienyllderivate dieses Komplexotyps erregten durch die Arbeiten von *NOMURA* als flexibel bei der Homo- und Co-Polymerisation von Ethylen, *n*-Hexen, Norbornen und Styrol einsetzbare Katalysatoren einiges Interesse, weswegen eine Auswahl der genannten Komplexe später an der *Rijksuniversiteit Groningen* bezüglich ihrer Polymerisationseigenschaften untersucht wurden.



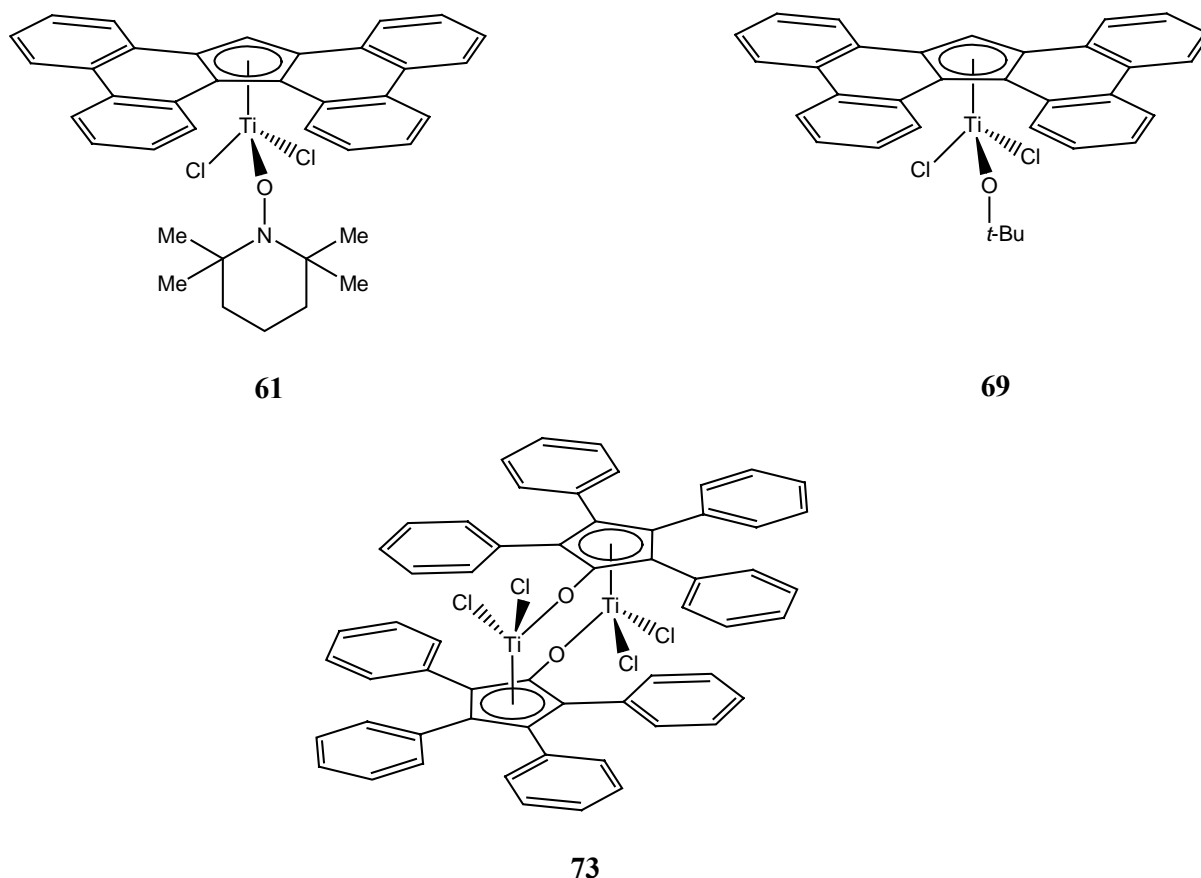
**Abb. 4.4:** Die durch Umsetzung von **45** mit Lithiumphenoxiden synthetisierten Komplexe **50**, **51**, **52**, **53** und **54**.

Im dritten Teil der Arbeit wurden Reaktionen des Titan(III)-Komplexes **43** mit verschiedenen Substraten wie 2,2',6,6'-Tetramethylpiperin-*N*-oxid (TEMPO), Di-*tert*-Butylperoxid ( $^t\text{BuOO}^t\text{Bu}$ ) und Tetraphenylcyclopentadienon (TPC) untersucht, wobei interessante Verbindungen synthetisiert werden konnten.

So wurde bei der Synthese des Komplexes **69** erstmals mit  $^t\text{BuOO}^t\text{Bu}$  ein *tert*-Butoxyligand oxidativ in einen niedervalenten Titankomplex eingeführt. Diese Art von Reaktionen waren

aus der Literatur bisher nur von den von *ANDERSEN* beziehungsweise *BARBIER–BAUDRY* publizierten Ytterbium- und Samariumkomplexen bekannt.

Angeregt durch die leichte Isolierbarkeit des Titan(III)-Komplexes **43** wurde versucht, durch dessen Umsetzung mit TPC einen stabilen Titanketylkomplex zu synthetisieren. Während die zunächst beobachtete Farbvertiefung des Reaktionsgemisches auf die Bildung einer solchen Spezies schließen lässt, konnte in kristalliner Form der dimere Komplex  $[\{\text{Ph}_4(\eta^5;\eta^1\text{-C}_5\text{O})\text{TiCl}_2\}_2]$  (**73**) isoliert werden, bei dem jeweils eine TPC-Einheit sowohl  $\eta^5$ - über den Fünfring als auch  $\sigma$ - über die reduzierte Carbonylfunktion koordiniert. Eine solche Struktur war bis dato nur für den dimeren Rutheniumcarbonylkomplex  $[\{2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Tol}_2(\eta^5;\eta^1\text{-C}_5\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2]$  (**77**) veröffentlicht und für Titankomplexe gänzlich unbekannt. Weiterhin wurde versucht, die Verbindung durch eine alternativen Syntheseroute unter Verwendung von  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  und Tetraphenylcyclopentadienonketylithium zu synthetisieren, wobei allerdings bisher keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden konnten.



**Abb. 4.5:** Die durch die Umsetzung des Titan(III)-Komplexes  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{THF})]$  (**43**) mit verschiedenen Substraten erzielte Titan(IV)-Komplexe **61**, **69** und **73**.

Für die Zukunft wäre es wünschenswert, die Chloroliganden der Verbindung **73** *in situ* auszutauschen, so dass durch ein besser lösliches Derivat eine vollständige Charakterisierung machbar ist. Ebenso wäre eine Untersuchung der Polymerisationseigenschaften dieser homobinuclearen Verbindung von hohem Interesse.

Im vierten Teil der Arbeit wurde der Versuch beschrieben, aufgrund der reichhaltigen Erfahrung der Arbeitsgruppe *BECKHAUS* mit der Organometallchemie von Fulvenen Titankomplexe des 17-Methylentetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (**79**) zu synthetisieren.

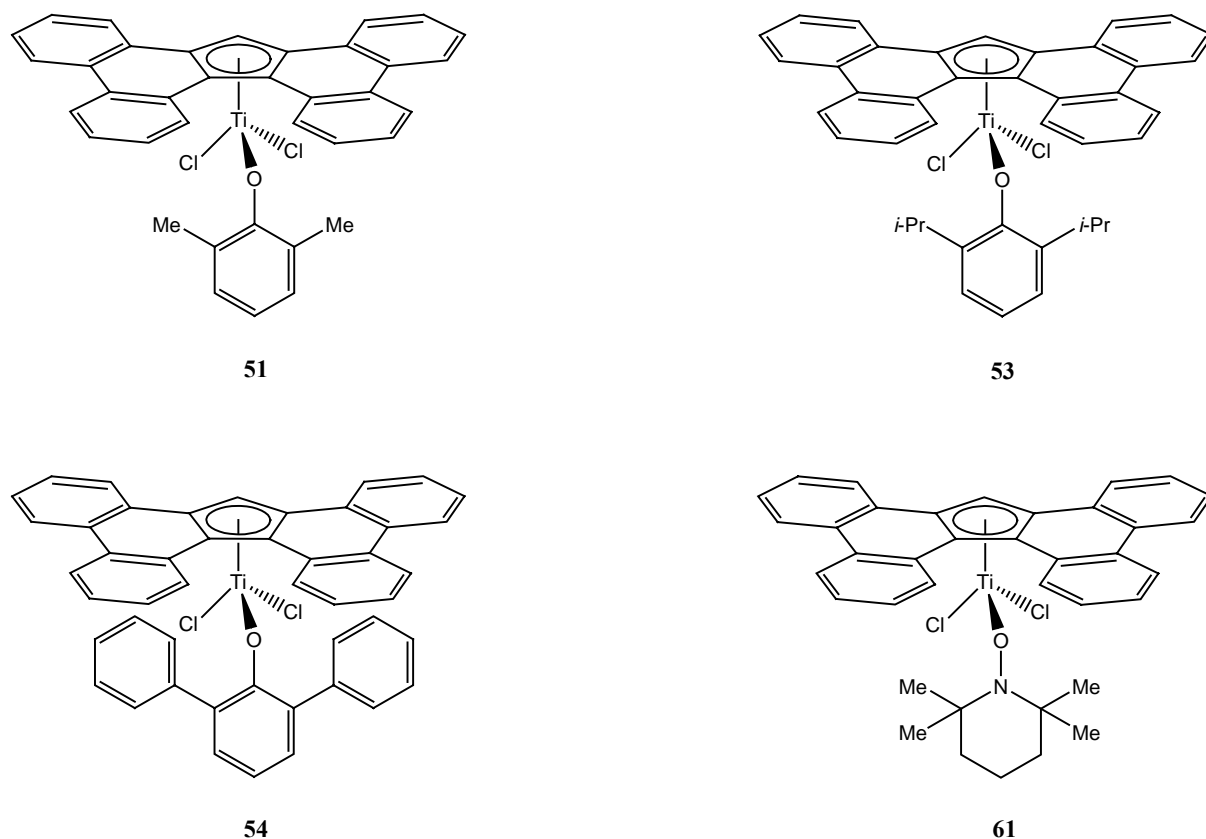
Hierzu wurden  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$  (**6**),  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_3]$  (**8**) und  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  in Gegenwart von **79** mit verschiedenen Reaktionsmitteln umgesetzt, wobei allerdings bisher keine einheitlichen und genau zu identifizierenden Produkte isoliert werden konnten. Insbesondere bei der Umsetzung von  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  und **79** mit Magnesium als Reduktionsmittel erschwerte die Schwerlöslichkeit des Produktes eine weitere Charakterisierung. In zukünftigen Versuchen könnte der vermutlich entstandene Bisfulventitankomplex des 17-Methylentetrabenz[*a,c,g,i*]fluorens beispielsweise mit entsprechend substituierten Carbonylverbindungen *in situ* zur Reaktion gebracht werden, so dass eine erhöhte Löslichkeit hergestellt und somit die analytische Charakterisierung erleichtert wird. Weiterhin wäre zur Synthese des Bis(17-methylentetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren)titankomplexes eine Reaktion von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Ti}]$  und **79** denkbar.

Abschließend behandelte die vorliegende Arbeit die von verschiedenen Kooperationspartnern durchgeführten Polymerisationsexperimente, wobei zunächst die im ersten Teil der Arbeit synthetisierten Komplexe **28**, **29**, **35**, **36** und **37** von *DOW Central Germany* auf ihre Eigenschaften bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol untersucht wurden.

Alle getesteten Verbindungen produzierten wie der von *DOW Central Germany* industriell eingesetzte Komplex **1** Polystyrol mit einem hohen Grad an Syndiotaktizität. Die unterschiedlich Aktivitäten der Katalysatoren wurden mit den Strukturdaten aus Kapitel 3 korreliert und mit den literaturbekannten Daten abgeglichen, wobei sich zeigte, dass die Verbindungen **29** und **26** erwartungsgemäß am produktivsten waren.

Weiterhin wurde eine Auswahl von im zweiten und dritten Teil der Arbeit vorgestellten Verbindungen (**51**, **53**, **54** und **61**) am *Center for Catalytic Olefine Polymerization* an der *Rijksuniversiteit Groningen* bezüglich ihrer Eigenschaften bei der Ethylenpolymerisation untersucht, wobei die Aktivitäten der Komplexe **54** und **61** vergleichbar mit denen der von *NOMURA* etablierten Verbindungen  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**56**) und

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$  (**58**) waren. Die Ergebnisse der Polymerisationsexperimente wurden im Hinblick auf Molekülstrukturen und Literaturdaten diskutiert, wobei die von *NOMURA* aufgestellte These, dass die Aktivität der Monophenoxykomplexe bei der Olefinpolymerisation mit dem Ti–O–C-Winkel korreliert, nicht vollständig bestätigt werden kann.



**Abb. 4.6:** Die auf ihre Eigenschaften hinsichtlich der Polymerisation von Ethylen untersuchten Komplexe **51**, **53**, **54** und **61**.

Weiterhin interessant ist die Frage, inwiefern die Polymerisationseigenschaften insbesondere der Verbindungen **54** und **61** durch Variation des Co-Katalysators (z.B.  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  /  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) anstelle von MAO) noch verbessert werden können und wie sich die genannten Komplexe bei der Homopolymerisation von *n*-Hexen sowie Co-Polymerisation von Ethylen mit *n*-Hexen, Norbornen und Styrol verhalten.

Insgesamt konnte mit der vorliegenden Arbeit das Tetrabenzos[*a,c,g,i*]fluoren als Ligand in der Organometallchemie etabliert werden, wobei der Schwerpunkt auf katalytisch in der Olefinpolymerisation verwendbaren Titankomplexen lag.

Weiterführende Arbeiten in unserem Arbeitskreis von *KATJA DRALLE* auf dem Gebiet der Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenylkomplexe des Mangans und Eisens haben jedoch bereits gezeigt, dass die auch Verwendung von Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren als Ligand in der Chemie später Übergangsmetalle zu interessanten Verbindungen führt.



## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle Umsetzungen und Messungen wurden unter rigorosem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Soweit nicht anders erwähnt wurden alle Synthesen unter Verwendung der üblichen Schlenktechnik mit Stickstoff 5.0 als Schutzgas (200 mbar Überdruck) durchgeführt. Glasgeräte wurden vor dem Gebrauch mehrfach unter Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. Beim Einwiegen und Abfüllen fester Substanzen kam eine Handschuhbox unter Argonatmosphäre zum Einsatz, flüssige Substanzen und Lösungen wurden mittels Einwegspritzen oder Teflonkanülen durch ein Septum transferiert.

Lösungsmittel wurden in Umlauffapparaturen unter Schutzgas destilliert, wobei halogenfreie Lösungsmittel über Natrium bzw. Natrium/Kalium-Legierung und Benzophenon als Indikator, halogenierte Lösungsmittel hingegen über  $\text{CaH}_2$  getrocknet wurden.

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

### 5.2 Analytik

#### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker AVANCE 300 Spektrometer* (Messfrequenzen:  $^1\text{H-NMR}$ : 300.1 MHz,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 75.5 MHz) oder einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* (Messfrequenzen:  $^1\text{H-NMR}$ : 500.1 MHz,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 125.8 MHz) aufgenommen.

Oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in einem abgeschmolzenem NMR-Röhrchen vermessen. Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösungsmittels ( $^1\text{H-NMR}$ ) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen Tetramethylsilan ( $\delta = 0$  ppm) angegeben. Die Zuordnung der einzelnen  $^1\text{H-NMR}$ -Signale erfolgte mittels der  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^1\text{H-H-COSY}$ -Daten, die der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale mittels der  $^{13}\text{C-NMR}$ - und

C,H-COSY-Daten. Die Signale werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett vom Dublett, m = Multiplett.

### Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurde auf einem *Finnigan-MAT 95* aufgenommen, wobei die Elektronenstoß- (EI) oder chemische Ionisation (CI) verwendet wurde. Oxidations- und hydrolyseempfindliche sowie schwerlösliche Substanzen wurden in fester Form aus einer abgeschmolzenen Kapillare zugeführt. Es werden nur besonders charakteristische Signale aufgeführt und deren Masse/Ladungs-Verhältnis als dimensionslose Zahl angegeben.

### Infrarotspetrokopie (IR)

Für IR-Spektren wurden die Proben als KBr-Pressling auf einem *BIO-RAD FTS-7 Spektrometer* bzw. einem *Bruker Vektor-22 Spektrometer* (Wellenzahl: 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ ) vermessen. Die Bandenintensitäten werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = stark, m = mittel, w = schwach.

### Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit einem polyfluorierten Öl auf einem Markröhrchen fixiert und die Messung bei 153(2) K durchgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) als Röntgenquelle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97) und es wurde gegen  $F^2$  verfeinert.<sup>[166]</sup>

Kristalldaten und Angaben zur Messung sowie zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang (Kapitel 6).

### Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalysen wurden von der *Analytische Laboratorien GmbH* in D-51789 Lindlar durchgeführt.

### Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktbestimmungen wurden auf einem Gerät „Mel-Temp“ der Firma *Laboratory Devices*, Cambridge, durchgeführt. Die Schmelzpunkte der jeweiligen Substanzen wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind korrigiert.

## 5.3 Präparativer Teil

### 5.3.1 Ausgangsverbindungen

#### [Cl<sub>3</sub>Ti(<sup>i</sup>PrO)]

Synthese aus [ClTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>] und TiCl<sub>4</sub> in *n*-Hexan.<sup>[87]</sup>

#### [TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>]

Synthese aus TiCl<sub>4</sub> und THF in Dichlormethan.<sup>[92]</sup>

#### [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>]

Synthese aus TiCl<sub>4</sub> und Aluminium in THF.<sup>[167]</sup>

### Lithiumphenoxide

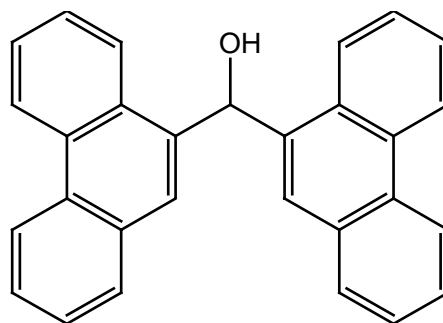
4-*tert*-Butylphenol, 2,6-Dimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2,6-Diisopropylphenol und 2,6-Diphenylphenol werden jeweils in *n*-Hexan gelöst, unter ambienten Bedingungen mit 1.03 Äquivalenten *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.6 M) versetzt und über Nacht gerührt. Die farblosen Niederschläge werden auf einer Fritte gesammelt, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

### 0.05 M Lösung von Lithiumtetraphenylcyclopentadienonketyl in THF

Modifizierte Synthese aus TPC und Li in THF.<sup>[168]</sup> 540 mg (1.40 mmol) TPC und 10 mg (1.44 mmol) metallisches Li wurden eingewogen und mit 28 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum Verschwinden des Lithium gerührt und die Lösung ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

### Modifizierte Synthese von Bis(phenanthren-9-yl)methanol.

Eine Lösung von 50 g (194 mmol) 9-Bromphenanthren in 80 mL THF wird unter starkem Rühren innerhalb von 20 min auf 4.7 g (196 mmol) Magnesiumspäne nach *Grignard* getropft. Das Gemisch wird zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht gerührt. Nachfolgend wird



eine Lösung von 8.0 mL (99 mmol) Ameisensäureethylester in 25 mL THF innerhalb von 20 min zugetropft, worauf sich die Lösung von grün zu braun verfärbt. Nach 2 h Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch in 200 mL wässrige HCl (2 M) gegeben, worauf ein klebriger hellgrauer Niederschlag ausfällt, der über einen Büchnertrichter abfiltriert und zunächst mit 100 mL Wasser, dann mit 200 mL Diethylether gewaschen wird. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 31.6 g (82.2 mmol, 84.6 %)

Schmelzpunkt 235 °C

NMR <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.13 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 8.78 (d, 2 H, H-5, H-5'), 8.70 (d, 2 H, H-4, H-4'), 8.12 (d, 2 H, H-8, H-8'), 7.811 (s, 2 H, H-10, H-10'), 7.74 (d, 2 H, H-1, H-1'), 7.68–7.64 (m, 4 H), 7.54 (m, 4 H), 7.308 (s, 1 H, CHOH), 2,76 (s, 1H, OH).

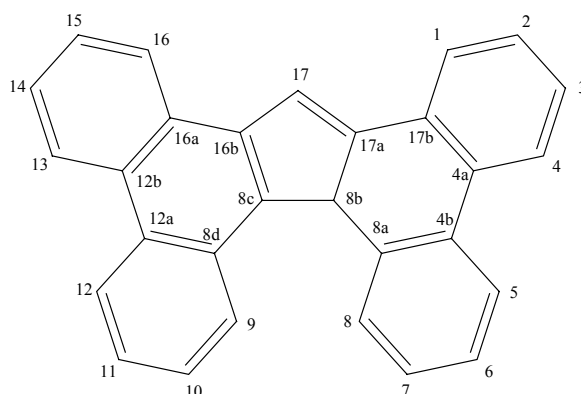
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 124.75 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 136.4 (C-8a, C-8a'), 131.4 (C-10, C-10a'), 131.0 (C-4b, C-4b'), 130.5 (C-4a, C-4a'), 130.1 (C-9, C-9'), 129.1 (C-1, C-1'), 127.0, 126.8 (C-2, C-2', C-7, C-7'), 126.5 (C-3, C-3', C-5, C-5'), 126.2 (C-10, C-10'), 124.4 (C-8, C-8'), 123.3 (C-5, C-5'), 122.5 (C-4, C-4'), 69.9 (CHOH).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3540 (s), 3464 (s), 3072 (s), 1938 (m), 1802 (m), 1604 (s), 1489 (m), 1441 (m), 1401 (m), 1243 (m), 1210 (m), 1066 (s), 1036 (s), 965 (m), 906 (m), 889 (m), 802 (m), 751 (s), 718 (s).

MS (EI, 70 eV) m/z (%) 384.1 (70) [M<sup>+</sup>], 365.1 (10) [M – OH], 205.2 (100), 178.2 (50)

**Modifizierte Synthese von 8b*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (17).**

Zu einer Suspension von 28.9 g (75.14 mmol) Bis(phenanthren-9-yl)methanol in 250 mL Dichlormethan werden innerhalb von 20 min 50 mL Trifluoressigsäure (TFA) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und am Hochvakuum bis zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird in 200 mL Chloroform für 30 min suspendiert, über eine Nutsche abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute 18.7 g (51 mmol, 68 %)

Schmelzpunkt 277 °C

NMR <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.13 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 8.79 (m, 2 H, H-7, H-10), 8.26 (m, 1 H, H-13), 8.09 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, H-9), 7.97 (m, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, H-4), 7.84 (m, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5, H-5), 7.72 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H-10), 7.70 – 7.68 (m, 2 H, H-5, H-12), 7.66–7.63 (m, 2 H, H-6, H-11), 7.47 (m, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, H-28), 7.46 (d, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, H-16), 7.42 (ddd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, H-3), 7.39 (ddd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, H-2), 7.32 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H-26), 7.11 (m, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 5.39 (m, 1 H, H-1).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 124.75 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 148.5 (C-17), 141.4 (C-15), 137.5 (C-2), 135.5 (C-8c), 135.4 (C-16b), 134.2 (C-8b), 133.3 (C-16b), 130.8 (C-9), 130.5 (C-3), 129.5 (C-8), 128.5 (C-4b), 128.3 (C-4a), 127.6 (C-14), 127.3 (C-12b), 127.0 (C-12a, C-16a), 126.7 (C-11, C-12), 126.4 (C-5), 126.3 (C-4), 125.9 (C-8d), 125.2 (C-6), 125.0 (C-17b), 124.7 (C-13), 123.7 (C-8a), 123.6 (C-10), 123.3 (C-7), 121.3 (C-16), 53.2 (C-1).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (m), 933 (m), 1690 (m), 1603 (m), 1497 (s), 1436 (m), 1381

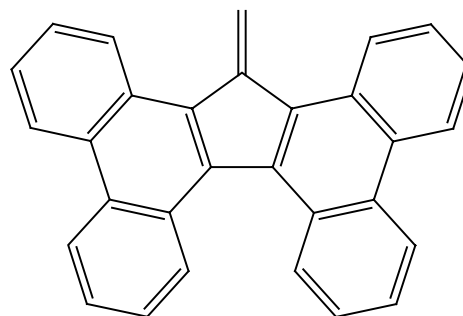
(m), 1324 (m), 1264 (m), 1228 (m), 1160 (w), 1094 (w), 1040 (w), 933 (w), 856 (w), 742 (s), 618 (w), 517 (w), 436 (w).

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 366.0 (100) [ $M^+$ ], 181.9 (30), 175.4 (10)

### Modifizierte Synthese von 17-Methylentetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (79).

Die Vorstufen Ethylbis(phenantren-9-yl)glycolat, 17-(Ethoxycarbonyl)-8bH-tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren, 17-(Ethoxycarbonyl)tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren und 17-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenylmethanol werden nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[68]</sup>

10 g (25.22 mmol) 17-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorenylmethanol werden in 550 mL DCM suspendiert und mit 36 mL (258.29 mmol)  $Et_3N$  versetzt, worauf sich eine orange farbige Lösung bildet. Nach 5 min werden 4.4 mL (52.00 mmol) Oxalylchlorid zugegeben, worauf sich die Reaktionslösung innerhalb kurzer Zeit unter Gasentwicklung tiefrot färbt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und danach mit 240 mL 1 M HCl gequenchet. Die Phasen werden im Scheidetrichter separiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer auf ca. 50 mL eingengt. Die Lösung wird über Nacht bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert und die ausgefallenen dunkelroten Kristalle über eine Nutsche abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute 4.735 g (12.5 mmol, 62 %)

Schmelzpunkt 189 °C

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 8.56 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, H-8, H-9), 8.52 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, H-5, H-12), 8.50 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, H-4, H-13) 8.48 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, H-1, H-16), 7.47 (dt, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, H-2, H-15), 7.41 (ddd, 4 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, H-6, H-7, H-10, H-11), 7.31 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, H-3, H-14), 6.577 (s, 2 H, *exo-CH*<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 147.5, 137.4, 134.0, 132.2, 131.7, 128.7, 128.3$  (C-4, C-12), 127.4 (C-2, C-15), 126.6, 125.8, 125.5 (C-3, C-14), 125.1 (C-1, C-16), 124.2 (C-8, C-9), 124.0 (C-5, C-12), 122.9 (*exo*-C).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3077 (w), 1726 (w), 1607 (m), 1571 (m), 1499 (m), 1445 (w), 1430 (m), 1402 (m), 1261 (w), 1236 (m), 1156 (w), 1098 (w), 1043 (m), 944 (w), 910 (m), 769 (s), 750 (s), 727 (m), 613 (w), 538 (w).

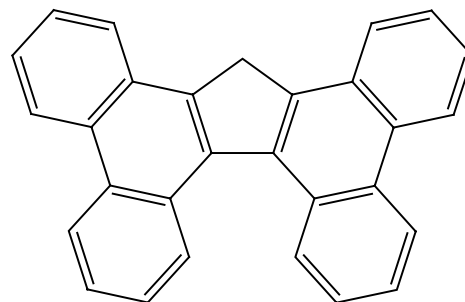
MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 378.2 (100) [ $\text{M}^+$ ], 366.2 (5) [ $\text{M} - \text{CH}_2$ ], 188.1 (15).

C,H-Analyse  $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{OTi}$ . % ber.: C, 73.41; H, 4.33; gef.: C, 73.15; H 4.23.

### 5.3.2 Einzelbeschreibung der Versuche

#### Synthese von 17*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (18).

500 mg (1.36 mmol) 8*bH*-Tbf (17) werden in 60 mL DCM gelöst und mit 1 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  versetzt. Nach kurzer Zeit beginnen farblose Nadeln auszufallen. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird über eine Nutsche abfiltriert und der Niederschlag im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute quantitativ

Schmelzpunkt 281 °C

NMR  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 8.81$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$ ), 8.76 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ), 8.71 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ ), 8.02 (d, , 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ), 7.60 – 7.26 (m, 8 H), 4.630 (s, 2 H, H-17, H-17')

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 140.1, 137.5, 131.3, 130.2, 129.5, 128.3, 127.3, 127.1, 126.1, 125.7, 125.1, 124.3, 123.6, 123.3, 36.7$

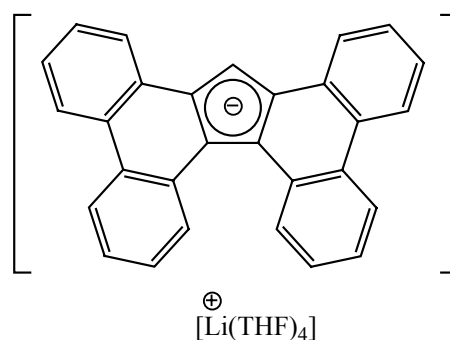
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3077 (w), 1726 (w), 1607 (m), 1571 (w), 1499 (m), 1445 (w), 1430 (m), 1402 (m), 1261 (W), 1236 (m), 1155 (w), 1098 (w), 1044 (w), 943 (w), 910 (m), 769 (s), 750 (s), 727 (m), 538 (w)

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 366.0 (100,  $\text{M}^+$ ), 181.4 (30).

C,H-Analyse  $\text{C}_{29}\text{H}_{18}$ : % ber.: C, 95.05; H, 4.95; gef.: C, 93.40; H, 4.85.

#### Synthese von $[\text{Tbf}][\text{Li}(\text{THF})_4]$ (**19**).

Zu einer Suspension von 2.5 g (6.82 mmol) 8*bH*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**17**) in 50 mL THF werden langsam 4.4 mL (7.04 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.6 M) getropft, wobei sich eine orange Lösung bildet. Kühlen der Reaktionslösung auf  $-80^\circ\text{C}$  ergibt **19** in Form orange-gelber, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle.



Ausbeute 7.928 g (11.04 mmol, 81 %)

Schmelzpunkt  $81^\circ\text{C}$

NMR  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 9.30$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, H-8, H-9), 8.60 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.8$  Hz, H-5, H-12), 8.59 (d, 2 H, H-4, H-13), 8.48 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, H-1, H-16), 7.690 (s, 1 H, H-17), 7.53 (m, 2 H, H-2, H-15), 7.48 (m, 2 H, H-7, H-10), 7.40 (m, 2 H, H-3, H-14), 7.35 (m, 2 H, H-6, H-11), 2.95 (t, 16 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 1.04 (t, 16 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ).

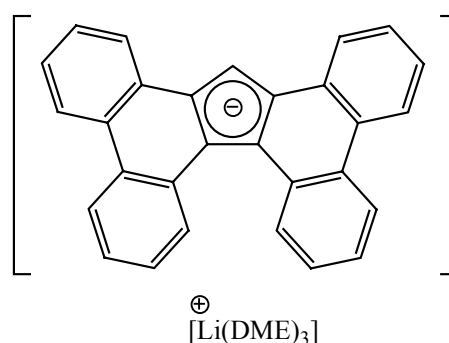


$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 133.0$  (C-8a, C-8d), 131.8 (C-17b, C-16a), 129.3 (C-4a, C-12b), 128.3 (C-4b, C-12a), 126.4 (C-2, C-15), 126.2 (C-7, C-10), 125.4 (C-16b, C-17a), 124.8 (C-8, C-9), 124.2 (C-5, C-12), 123.7 (C-1, C-16), 123.6 (C-4, C-13), 123.4 (C-3, C-14), 122.2 (C-6, C-11), 112.6 (C-8b, C-8c), 87.4 (C-17), 67.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 25.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ).

C,H-Analyse  $\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{LiO}_4$ : % ber.: C, 81.79; H, 7.47; gef.: C, 82.04; H, 7.34.

### Synthese von $[\text{Tbf}][\text{Li}(\text{DME})_3]$ (**20**).

Zu einer Lösung von 1 g (2.73 mmol) 8b*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**17**) in 160 mL Toluol werden langsam 1.9 mL (3.04 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, der altweiße Niederschlag auf einer Fritte gesammelt, zwei mal mit 20 mL Toluol gewaschen und im



Hochvakuum getrocknet. Danach werden 300 mg (0.94 mmol) des erhaltenen Rückstands in 80 mL DME gelöst und bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, wobei **20** in Form feiner Kristalle aus der leuchtend gelbe Lösung ausfallen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Umkristallisieren von **20** aus Toluol erhalten werden.

Ausbeute 315 mg (0.47 mmol, 50 %)

Schmelzpunkt  $98\text{ }^\circ\text{C}$

NMR  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 9.28$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, H-8, H-9), 8.62 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, H-5, H-12), 8.60 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, H-4, H-13), 8.49 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, H-1, H-16), 7.67 (s, 1 H, H-17), 7.55 (m, 2 H, H-2, H-15), 7.48 (m, 2 H, H-7, H-10), 7.41 (m, 2 H, H-4, H-14), 7.36 (m, 2 H, H-6, H-11), 2.72 (s, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ).

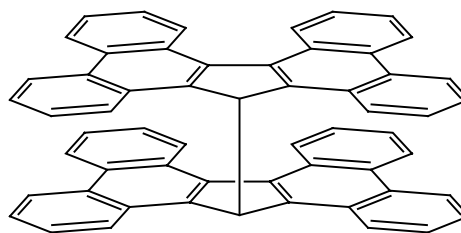
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 137.5$  (C-17), 132.9 (C-8a, C-8d), 131.6 (C-17b, C-16a), 129.3 (C-4a, C-12b), 128.0 (C-4b, C-12b), 126.6

(C-2, C-15), 125.5 (C-16b, C-17a), 125.4 (C-7, C-10), 124.9 (C-8, C-9), 124.3 (C-5, C-12), 123.7 (C-1, C-16), 123.7 (C-4, C-13), 123.6 (C-3, C-14), 122.4 (C-6, C-11), 112.5 (C-8b, C-8c).

C,H-Analyse  $C_{41}H_{47}LiO_3$ . % ber.: C, 76.61; H, 7.37; gef: C, 78.19; H, 6.40.

### Umsetzung von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] mit [TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] (21).

Zu einer Lösung von 455 mg (1.40 mmol) [TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] in 50 mL THF werden 925 mg (1.40 mmol) festes **19** bei -78 °C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung grün färbt und ein gelber Feststoff ausfällt, der auf einer Fritte isoliert und getrocknet wird.



Ausbeute            Quantitativ

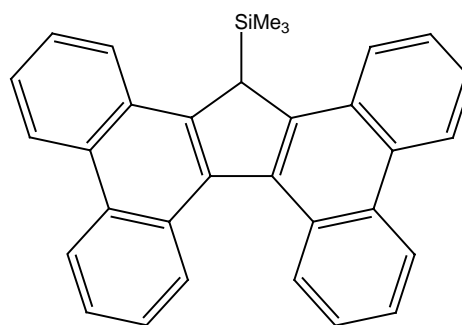
Schmelzpunkt    363 °C (Zersetzung)

IR (KBr)            $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3070 (m), 2920 (w), 2327 (w), 1931 (w), 1701 (w), 1606 (w), 1495 (m), 1423 (m), 1327 (m), 1263 (m), 1232 (m), 1157 (m), 1107 (m), 1040 (m), 935 (w), 857 (w), 727 (s), 617 (w), 521 (w), 433 (w).

MS (EI, 70 eV)   m/z (%): 730.2 (40) [M<sup>+</sup>], 365.2 (100) [M<sup>2+</sup>]

### Synthese von 17-Me<sub>3</sub>SiTbf (25)

Zu einer Lösung 3.61 g (5.46 mmol) **19** in 100 mL Toluol werden 0.72 mL (5.63 mmol) Chlortrimethylsilan Me<sub>3</sub>SiCl zugegeben, worauf sich die Reaktionslösung langsam trübt. Nach 24 h werden die grün-gelbe Suspension über eine P4-Fritte filtriert. Einengen der blass gelben Lösung am Hochvakuum ergibt ein viskoses Öl,



welches beim Stehen lassen langsam kristallisiert.

Ausbeute 1.85 g (4.22 mmol, 75 %)

Schmelzpunkt 168 °C

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 8.79$  (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz), 8.76 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz), 8.16 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz), 7.68 – 7.60 (m, 8 H), 5.300 (s, 1 H, 17-H), 0.300 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 144.1, 134.6, 130.4, 129.8, 128.9, 128.8, 127.0, 126.1, 126.0, 125.8, 125.2, 125.0, 123.6, 123.4, 44.6, 0.6$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

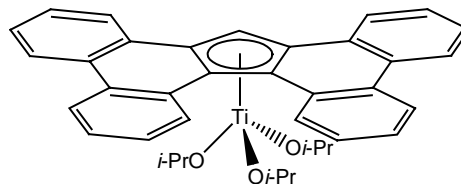
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3066 (w), 2951 (w), 1936 (w), 1603 (w), 1565 (w), 1494 (m), 1423 (m), 1245 (m), 1157 (w), 1091 (w), 1037 (w), 994 (s), 939 (w), 837 (s), 748 (s), 718 (s), 638 (m), 538 (w), 470 (w), 433 (w).

MS (EI, 70 eV) 438.2 (100) [ $\text{M}^+$ ], 364.1 (30) [ $\text{M} - \text{SiMe}_3$ ], 73.0 (70) [ $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ]

C,H-Analyse  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Si}$ : % ber.: C, 87.62; H, 5.97; gef.: C, 87.71; H, 5.94.

### Synthese von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$ (**28**).

660 mg (1.00 mmol) **19** und 260 mg (1.00 mmol)  $[\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  werden als Feststoffe gemischt und mit 60 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und am Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 60 mL



*n*-Hexan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Lagerung der erhaltenen leuchtend gelben Lösung bei  $-80$  °C ergibt **28** in Form gelber Kristalle.

Ausbeute 402 mg (0.68 mmol, 68 %)

Schmelzpunkt 135 °C

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 9.14$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, H-8, H-9), 8.43 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, H-5, H-12), 8.41 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, H-4, H-13), 8.24 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, H-1, H-16), 7.596 (s, 1 H, H-17), 7.47 (m, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, H-2, H-15), 7.43–7.37 (m, 6 H, H-3, H-6, H-7, H-10, H-14, H-11), 3.86 (q, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.58 (d, 18 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 131.2$  (C-17b, C-16a), 130.6 (C-8a, C-12a), 129.5 (C-4a, C-12b), 128.3 (C-4a, C-12a), 127.4 (C-8, C-9), 127.1 (C-2, C-15), 126.7, 126.1, 125.7 (C-3, C-6, C-7, C-10, C-11, C-14), 125.6 (C-16b, C-17a), 124.9 (C-1, C-16), 124.2 (C-5, C-12), 123.6 (C-4, C-13), 116.9 (C-8b, C-8c).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3077 (m), 2966 (s), 2923 (s), 2856 (m), 1604 (m), 1510 (m), 1434 (s), 1373 (m), 1326 (s), 977 (s), 848 (s), 794 (m), 751 (s), 721 (s), 594 (s).

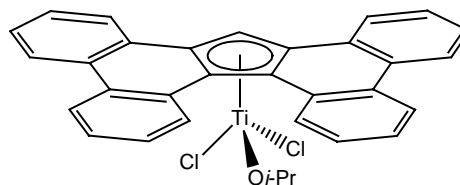
MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 598.8 (90) [ $\text{M} - \text{H}$ ], 531 (20), 472.8 (30), 428.7 (35), 365.8 (95), 268.9 (100), 224.9 (45), 180.9 (30), 138.9 (25).

C,H-Analyse  $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Ti}$ . % ber.: C, 77.28; H, 6.49; gef.: C, 77.30; H, 5.21

### Synthese von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})]$ (**29**).

661 mg (1.00 mmol) **19** und 213 mg (1.00 mmol)  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]$  werden als Feststoffe gemischt und mit 40 mL Toluol versetzt, wobei sich sofort eine rote Suspension bildet. Nach 2 h Reaktionszeit wird über eine P4-Fritte filtriert. Durch

überschichten der roten Lösung mit 40 mL *n*-Hexan kann **29** in Form roter nadelförmiger Kristalle erhalten werden.



Ausbeute (124 mg, 23 %).

Schmelzpunkt 208 °C

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 8.85$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, H-8, H-9), 8.63 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, H-5, H-12), 8.60 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.3$  Hz, H-4, H-13), 8.39 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, H-1, H-16), 8.014 (s, 1 H, H-17), 7.72–7.67 (m, 6 H, H-2, H-3, H-6, H-11, H-14, H-15), 7.60 (m, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, H-7, H-10), 3.42 (q, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.41 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 131.7$  (C-16a, C-17b), 131.2 (C-8a, C-8d), 128.6 (C-4b, C-12a), 127.9 (C-8, C-9), 127.6 (C-4a, C-12b), 127.5 (C-16b, C-17a), 126.3 (C-7, C-10), 125.1 (C-1, C-16), 124.3 (C-5, C-12), 123.6 (C-4, C-13), 122.3 (C-8b, C-8c), 101.3 (C-17), 85.4 ( $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.2 ( $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ).

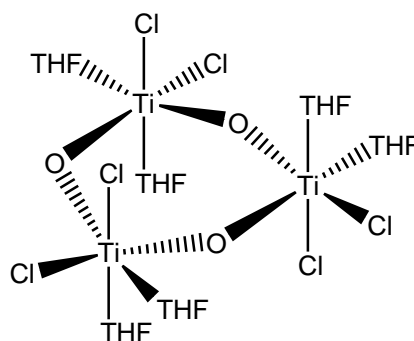
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3076 (w), 2986 (w), 2924 (w), 1507 (w), 1430 (w), 1164 (w), 1107 (s), 1017 (s), 862 (w), 818 (w), 754 (s), 721 (m), 607 (w), 426 (w)

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 541.7 (20) [ $\text{M}^+$ ], 364.9 (100) [ $\text{Tbf}^+$ ]

C,H-Analyse  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{OTi}$ : C, 77.28; H, 6.49; gef.: C, 70.93; H 4.33

### Synthese von $[\{\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{THF})_2(\mu\text{-O})\}_3]$ (30).

Zu einer Suspension von 2.97 g (13.9 mmol)  $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]$  in 150 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur 10 ml (123.2 mmol) Tetrahydrofuran gegeben, worauf sich das Reaktionsgemisch zunächst gelb, dann orange färbte und schließlich violett färbte. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt, wobei ein öliger violetter Rückstand erhalten wurde, der beim Lagern

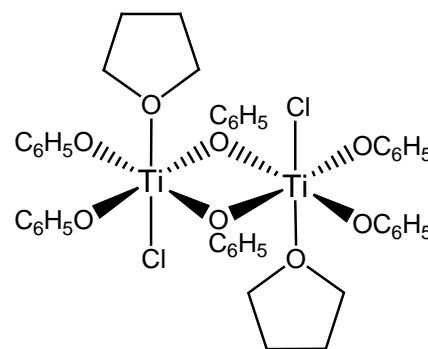


bei Raumtemperatur langsam farblose Kristalle ausschied. Der schwarz-violette Rückstand wurde mit THF heruntergewaschen, die farblosen Kristalle im HV getrocknet und nochmals

aus DCM umkristallisiert, wodurch **30** in Form für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten werden konnte.

**Synthese von  $[\{\text{ClTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{THF})(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)\}_2]$  (**31**).**

Zu 4.56 g (20 mmol) Titantetraethoxid wird eine Lösung von 7.53 g (80 mmol) Phenol in 40 mL Toluol gegeben und erhitzt, wobei das resultierende Ethanol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in 80 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 0.73 mL (6.67 mmol)  $\text{TiCl}_4$  versetzt, wobei sich die rote Farbe der Lösung vertieft.



Nach 2 h wurde die Reaktionslösung bis zur Trockene eingengt und der Rückstand unter schwacher Wärmeentwicklung in 40 mL THF aufgenommen. Überschichten der tief roten Lösung mit 40 mL *n*-Hexan ergibt **31** in Form dunkelroter Kristalle.

Ausbeute 5.295 g (10.5 mmol, 39 %)

Schmelzpunkt 95 °C.

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 7.16$  (t, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, *meta*-H), 6.98–6.93 (m, 9 H, *para*-H, *ortho*-H), 4.14 (t, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.95 (q, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 166.5$ , 166.4, 166.3 (*ipso*-C), 128.9 (*meta*-C), 128.0, 127.8, 127.6, 123.1 (*para*-C), 119.4 (*ortho*-C), 71.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 25.5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ).

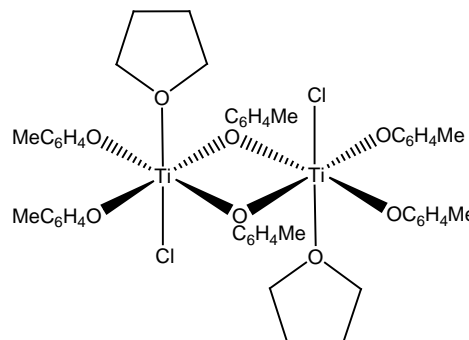
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2970 (m), 1939 (w), 1586 (s), 1477 (s), 1362 (s), 1160 (m), 1068 (s), 1020 (s), 999 (s), 900 (s), 820 (s), 756 (s), 688 (s), 667 (s), 617 (s), 559 (s), 486 (s), 459 (s), 444 (s).

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 419.7 (100), 361.7 (95), 236.8 (55), 268.8 (35), 232.8 (60), 156.8 (15), 93.9 (50), 76.9 (15).

C,H-Analyse  $C_{44}H_{45}Cl_2O_8Ti_2$ . % ber.: C, 60.78; H, 5.33; gef.: C, 60.51; H, 5.46.

**Synthese von  $[ClTi(O-4-MeC_6H_4)_2(THF)(\mu-O-4-MeC_6H_4)_2]$  (**32**).**

Zu einer Lösung von 10.00 g (92.47 mmol) 4-Methylphenol in 50 mL Toluol werden 3.40 mL (30.82 mmol)  $TiCl_4$  gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht unter Reflux erhitzt. Die resultierende tief rote Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand unter schwacher Wärmeentwicklung in 80 mL THF aufgenommen. Überschichten der tief roten Lösung mit 80 mL *n*-Hexan ergibt **32** in Form dunkelroter Kristalle.



Ausbeute 11.56 g (12.13 mmol, 82.7 %)

Schmelzpunkt 109 °C.

NMR  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 6.95 (d, 6 H,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, *meta*-H), 6.84 (m, 6 H, *ortho*-H), 4.12 (t, 4 H,  $^3J_{HH}$  = 6.2 Hz,  $OCH_2CH_2$ ), 2.228 (s, 9 H,  $CH_3$ ), 1.94 (q, 4 H,  $^3J_{HH}$  = 6.2 Hz).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 164.9 (*ipso*-C), 129.2 (*meta*-C), 119.1 (*ortho*-C), 70.9 ( $OCH_2CH_2$ ), 25.5 ( $OCH_2CH_2$ ), 20.8 ( $CH_3$ ).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2915 (m), 1603 (m) 1577 (m), 1498 (s), 1251 (s), 1206 (s), 1165 (m), 1101 (m), 1025 (m), 903 (s), 831 (s), 787 (s), 757 (m), 643 (w), 592 (s), 575 (s), 558 (s), 463 (s), 416 (s).

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 476.0 (25), 403.9 (100), 368.9 (15), 331.8 (30), 296.9 (30), 260.9 (20), 204.9 (10), 107.0 (90), 91.0 (35), 77.0 (25), 65.0 (10), 51.0 (10).

C,H-Analyse  $C_{50}H_{58}Cl_2O_8Ti_2$ . % ber.: C, 62.97; H, 6.13; gef.: C, 62.96; H, 6.40

**Synthese von [CTi(4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>(THF)(μ-O-4-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>] (33).**

Zu einer Lösung von 3.25 g (21.64 mmol) 4-*tert*-Butylphenol in 40 mL Toluol werden 0.80 mL (7.11 mmol) TiCl<sub>4</sub> gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht unter Reflux erhitzt. Die tief rote Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 40 mL THF aufgenommen. Überschichten der Lösung mit 40 mL *n*-Hexan ergibt **33** in Form eines mikrokristallinen roten Feststoffs.

Ausbeute 2.73 g (2.27 mmol, 63.8 %)

Schmelzpunkt 125 °C.

NMR <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.13 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 7.09 (d, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, *meta*-H), 7.00 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, *meta*-H<sub>bridge</sub>), 6.77 (m, 8 H, *ortho*-H), 6.55 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, *ortho*-H<sub>bridge</sub>), 6.48 (d, 2 H, *ortho*-H<sub>bridge</sub>), 4.00 (t, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90 (q, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.243 (s, 36 H, <sup>t</sup>Bu), 1.221 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu<sub>bridge</sub>), 1.209 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu<sub>bridge</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 124.75 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 164.8 (*ipso*-C), 145.9 (*para*-C), 145.8 (*para*-C<sub>bridge</sub>), 125.5 (*meta*-C), 125.4 (*meta*-C<sub>bridge</sub>), 118.8 (*ortho*-C), 118.7 (*ortho*-C<sub>bridge</sub>), 70.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.3 (C(CH<sub>3</sub>)), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)), 25.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3252 (m), 2961 (s), 2900 (m), 2865 (m), 1599 (w), 1503 (s), 1459 (m), 1391 (w), 1362 (m), 1256 (s), 1219 (m), 1175 (m), 1110 (m), 1019 (m), 910 (s), 869 (s), 831 (s), 721 (m), 681 (w), 641 (w), 577 (m), 549 (m), 527 (s), 475 (w), 446 (w)

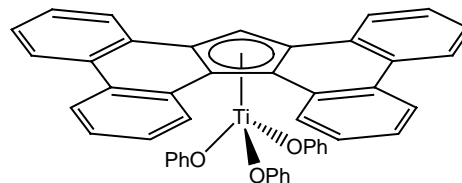
MS (EI, 70 eV) m/z (%): 643.9 (55), 628.9 (55), 529.8 (30), 514.9 (90), 400.8 (15), 341.0 (45), 306.9 (30), 249.9 (15), 232.8 (10), 150.0 (25), 135.0 (100), 107.0 (25), 95.0 (10).

C,H-Analyse C<sub>68</sub>H<sub>94</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ti<sub>2</sub>. % ber.: C, 67.72; H, 7.86; gef.: C, 67.52, H, 7.72.



**Synthese von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$  (**35**).**

330 mg (0.50 mmol) **19** und 220 mg (0.25 mmol) **31** werden als Feststoffe gemischt und in 30 mL Cyclohexan suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und über eine P4-Fritte filtriert. Durch Überschichten der orangen Lösung mit 30 mL *n*-Hexan wird **35** in Form hell roter, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten.



Ausbeute 121 mg (0.18 mmol, 35 %).

Schmelzpunkt 153 °C

**NMR**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 8.81$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-8, H-9), 8.41 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-5, H-12), 8.38 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-4, H-13), 8.14 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, H-1, H-16), 7.80 (s, 1 H, H-17), 7.60 (m, 2 H, H-2, H-15), 7.56 (m, 2 H, H-7, H-10), 7.53 (m, 2 H, H-3, H-14), 7.48 (m, 2 H, H-6, H-11), 6.85 (dd, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, *meta*-H), 6.68 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, *para*-H), 5.95 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, *ortho*-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 164.9$  (*ipso*-C), 131.5 (C-8a, C-8d), 131.2 (C-17b, C-16a), 128.5 (*meta*-C), 128.0 (C-4a, C-12b), 127.5 (C-4b, C-12a), 127.5 (C-2, C-15), 127.3 (C-7, C-10), 127.3 (C-16b, C-17a), 127.2 (C-8, C-9), 127.2 (C-5, C-12), 126.0 (C-1, C-16), 124.7 (C-4, C-13), 124.3 (C-3, C-14), 123.6 (C-6, C-11), 120.8 (*para*-C), 119.4 (C-8b, C-8c), 118.3 (*ortho*-C), 97.4 (C-17).

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3058 (w), 2962 (w), 2921 (w), 2849 (w), 1577 (s), 1477 (s), 1245 (s), 1153 (m), 1098 (m), 1060 (m), 1020 (m), 896 (s), 869 (s), 816 (m), 750 (s), 685 (m), 643 (s).

**MS** (EI, 70 eV)  $m/z$  (%) 692.2 (10) [ $\text{M}^+$ ], 420.1 (65), 366.1 (100) [ $\text{Tbf}^+$ ], 327.1 (45), 233.0 (50), 94.0 (15) [ $\text{PhO}^+$ ], 77.0 (30) [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ], 63.9 (40)

C,H-Analyse C<sub>47</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>Ti: C, 81.50; H, 4.66; O, 6.93; gef.: C, 80.68; H, 5.93.

**Synthese von [(η<sup>5</sup>-Tbf)Ti(O-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (36).**

330 mg (0.50 mmol) **19** und 240 mg (0.25 mmol)

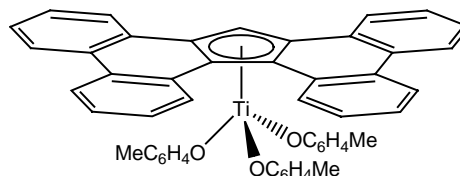
**32** werden als Feststoffe vermischt und in 30 mL

Cyclohexan suspendiert. Das Reaktionsgemisch

wird über Nacht gerührt und über eine P4-Fritte

filtriert. Durch Überschichten der so gewonnenen

orangenen Lösung mit 30 mL *n*-Hexan wird **36** in Form roter, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten.



Ausbeute 105 mg (105 mg, 29 %)

Schmelzpunkt 154 °C

NMR <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.13 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 8.83 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, H-8, H-9), 8.45 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, H-5, H-12), 8.43 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, H-4, H-13), 8.16 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-1, H-16), 7.795 (s, 1 H, H-17), 7.63 (m, 2 H, H-2, H-15), 7.59 (m, 2 H, H-7, H-10), 7.56 (m, 2 H, H-3, H-14), 7.50 (m, 2 H, H-6, H-11), 6.66 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, *meta*-H), 5.88 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, *ortho*-H), 2.19 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.75 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 164.9 (*ipso*-C), 131.5 (C-8a, C-8d), 131.2 (C-17b, C-16a), 128.5 (*meta*-C), 128.0 (C-4a, C-12b), 127.5 (C-4b, C-12a), 127.5 (C-2, C-15), 127.3 (C-7, C-10), 127.3 (C-16b, C-17a), 127.2 (C-8, C-9), 127.2 (C-5, C-12), 126.0 (C-1, C-16), 124.7 (C-4, C-13), 124.3 (C-3, C-14), 123.6 (C-6, C-11), 120.8 (*para*-C), 119.1 (C-8b, C-8c), 117.9 (*ortho*-C), 97.4 (C-17), 26.9 (CH<sub>3</sub>).

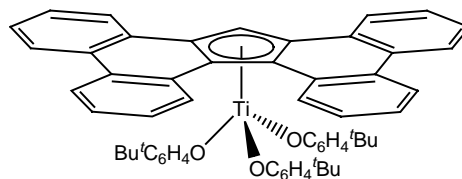
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3019 (w), 2918 (w), 2853 (w), 1603 (w), 1499 (s), 1434 (m), 1275 (s), 1251 (s), 1163 (m), 1099 (m), 928 (w), 880 (s), 819 (m), 781 (m), 755 (m), 723 (m), 642 (w), 582 (m), 510 (m), 418 (w).

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 629.0 (20), 579.0 (20), 479.0 (15), 366.1 (15) [ $\text{Tbf}^+$ ], 276.0 (45), 151.0 (40), 84.1 (100).

C,H-Analyse  $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Ti}$ : C, 81.74; H, 5.21; O, 6.53; gef.: C, 81.42; H, 5.15.

**Synthese von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}-4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)_3]$  (**37**).**

330 mg (0.50 mmol) **19** und 300 mg (0.25 mmol) **33** werden als Feststoffe vermischt und in 30 mL Cyclohexan suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und über eine P4-Fritte



filtriert. Durch Überschichten der so gewonnenen orangen Lösung mit 30 mL *n*-Hexan wird **37** in mikrokristalliner Form erhalten.

Ausbeute 114 mg (0.13 mmol, 27 %)

Schmelzpunkt 173 °C.

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 8.81 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, H-8, H-9), 8.36 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, H-5, H-12), 8.33 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, H-4, H-13), 8.14 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, H-1, H-16), 7.793 (s, 1 H, H-17), 7.58 (m, 2 H, H-2, H-15), 7.54 (m, 2 H, H-7, H-10), 7.51 (m, 2 H, H-3, H-14), 7.48 (m, 2 H, H-6, H-11), 6.83 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, *meta*-H), 5.89 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz, *para*-H), 1.228 (s, 27 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 162.8 (*ipso*-C), 143.2 (*para*-C), 131.4 (C-8a, C-8d), 131.2 (C-17b, C-16a), 128.6 (C-4a, C-12b), 127.7 (C-4b, C-12a), 127.4 (C-2, C-15), 127.3 (C-7, C-10), 127.2 (C-16b, C-17a), 127.1 (C-8, C-9), 127.0 (C-5, C-12), 125.8 (C-1, C-16), 125.1 (*meta*-C), 124.8 (C-4, C-13), 124.2 (C-3, C-14), 123.5 (C-7, C-10), 119.1 (C-8b, C-8c), 117.6 (*ortho*-C), 97.2 (C-17), 34.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3030 (w), 2958 (m), 2902 (m), 2864 (m), 1599 (m), 1502 (s),

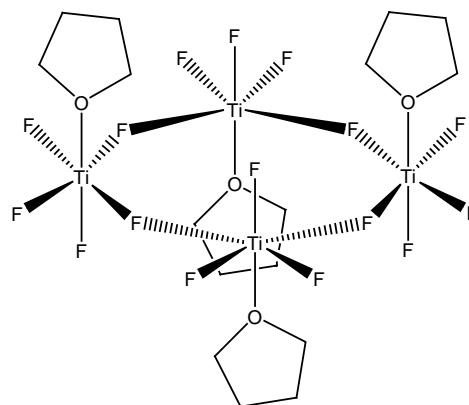
1460 (m), 1438 (m), 1248 (s), 1248 (m), 1174 (s), 1108 (m), 908 (m), 834 (s), 807 (m), 756 (s), 721 (s), 567 (m), 550 (m), 430 (w).

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 679 (10), 617 (10), 366.1 (35) [Tbf<sup>+</sup>], 150.1 (25) [4-'BuC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>], 135.1 (100), 107.1 (20).

C,H-Analyse C<sub>59</sub>H<sub>56</sub>O<sub>3</sub>Ti. % ber.: C, 82.31; H, 6.56; gef.: C, 82.52; H, 6.72.

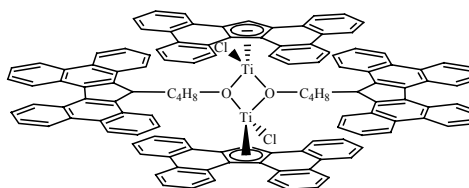
### Umsetzung von TiF<sub>4</sub> mit THF (38).

2.480 g (20.0 mmol) Titan(IV)fluorid wurden in 50 mL THF 24 h unter Reflux erhitzt. Die farblose Suspension wurde über eine P4-Fritte filtriert und die erhaltene Lösung am Hochvakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 50 mL Toluol aufgenommen und durch überschichten mit 40 mL *n*-Hexan konnten farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **37** erhalten werden.



### Umsetzung von [Tbf][Li(THF)<sub>4</sub>] (19) mit [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] in THF *in situ* (41)

Zu einer Suspension von 370 mg (1.00 mmol) 8*bH*-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (**17**) in 30 mL THF wurden bei -78 °C 0.63 mL (1.00 mmol) *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.6 M) gegeben, worauf sich die gelbe Suspension sofort orange färbte. Das

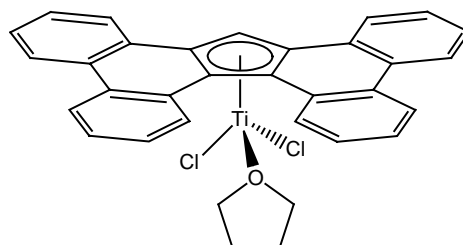


Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT erwärmt und eine weitere Stunde bei 25 °C gerührt. Danach wurden 370 mg (1.00 mmol) festes TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> bei -78 °C zugegeben. Beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf RT färbte sich dieses braun. Nach einstündigem Rühren wurden 210 mg (1.50 mmol) Bleichlorid PbCl<sub>2</sub> zugesetzt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Hochvakuum bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Nach drei

Wochen konnten tief grüne, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **41** erhalten werden.

**Synthese von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti(III)Cl}_2(\text{THF})]$  (**43**).**

Zu einer Lösung von 330 mg (0.50 mmol) **19** in 30 mL Toluol werden 185 mg (0.50 mmol) festes  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  gegeben, wobei sich eine dunkelgrüne Lösung bildet, die nach 1 min Rühren zur Kristallisation stehen gelassen wird.



Über Nacht können dunkelgrüne, extrem luftempfindliche Kristalle von **43** erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute 179 mg (0.32 mmol, 64 %)

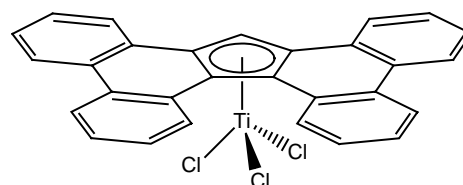
Schmelzpunkt 120 °C (Zersetzung).

MS (CI, *iso*-Butan):  $m/z$  (%) 556.6 (5)  $[\text{MH}^+]$ , 420.8 (15), 366.8 (100)  $[\text{TbfH}^+]$ , 302.8 (15), 264.7 (55), 111.0 (50).

C,H-Analyse  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{OTi}$ . % ber.: C, 71.25; H, 4.53; gef.: C, 71.01; H, 4.46

**Synthese von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_3]$  (**45**).**

3.932 g (5.95 mmol) **19** und 2.205 g (5.95 mmol)  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  werden als Feststoffe gemischt, in 20 mL Toluol suspendiert und über Nacht gerührt. Das grüne Reaktionsgemisch wird über eine Extraktionsfritte filtriert und das erhaltene Filtrat



verworfen. Der Rückstand wird kontinuierlich mit 30 mL Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, und aus der entstehenden eine tief violette Suspension **45** durch Filtration isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **45** in 20 mL Dichlormethan mit 40 mL *n*-Hexan erhalten werden.

Ausbeute 2.046 g (3.94 mmol, 66%)

Schmelzpunkt 279 °C.

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 8.91 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, H-8, H-9), 8.66 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-5, H-12), 8.61 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, H-4, H-13), 8.47 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, H-1, H-16), 8.41 (s, 1 H, H-17), 7.76 (m, 6 H,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, H-2, H-3, H-6, H-11, H-14, H-15), 7.66 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, H-7, H-10)

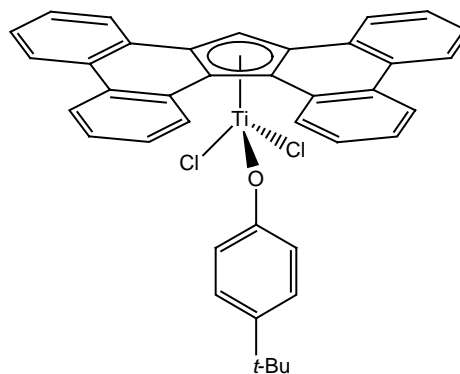
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3106 (m), 2962 (m), 1603 (m) 1508 (m), 1422 (m), 1397 (m), 1261 (m), 1164 (m), 1020 (m), 801 (m), 756 (s), 721 (s), 425 (s).

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%) 520.0 (10) [ $\text{M}^+$ ], 365.1 (100) [ $\text{Tbf}^+$ ], 182.1 (35).

C,H-Analyse  $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{Ti}$ . % ber.: C, 67.03; H, 3.30; gef.: C, 59.38; H, 3.10.

### Synthese von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-4-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)]$ (**50**).

260 mg (0.50 mmol) **45** und 50 mg 4- $^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{OLi}$  werden als Feststoffe gemischt und in 30 mL Toluol suspendiert. Das tief violette Reaktionsgemisch färbt sich über Nacht rot. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Überschichten der resultierenden rote Lösung mit 30 mL *n*-Hexan ergibt **50** in Form dunkelroter, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle.



Ausbeute 73 mg (0.11 mmol, 23 %)

Schmelzpunkt 261 °C

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 8.85 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$ ,

H-8, H-9), 8.44 – 8.41 (m, 4 H)<sup>\*</sup>, 8.37 – 8.35 (m, 2 H)<sup>\*</sup>, 8.118 (s, 1 H, H-17), 8.69 – 7.59 (m, 8 H)<sup>\*</sup>, 6.67 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, *meta*-H), 5.61 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, *ortho*-H), 1.146 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

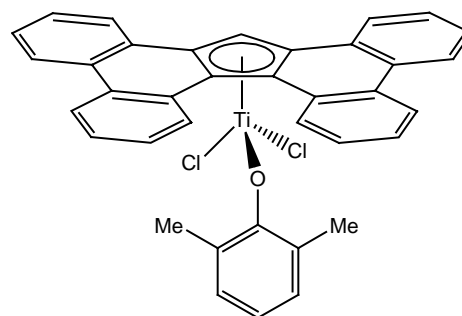
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 124.75 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 162.9 (*ipso*-C), 140.1 (*para*-C), 131.3 (C-8a, C-8d), 130.2 (C-17b, C-16a), 128.7 (C-4a, C-12b), 128.3 (C-4b, C-12a), 128.2 (C-2, C-15), 127.8 (C-7, C-10), 127.3 (C-16b, C-17a), 127.1 (C-8, C-9), 127.0 (C-5, C-12), 125.1 (*meta*-C), 124.3 (C-4, C-13), 123.6 (C-7, C-10), 123.6<sup>\*</sup>, 123.3<sup>\*</sup>, 123.2<sup>\*</sup>, 118.1 (*ortho*-C), 34.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>\*</sup> Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 661.9 (70) [M<sup>+</sup>], 526.8 (70), 487.8 (10), 366.0 (100) [TbF<sup>+</sup>], 294.8 (65), 258.9 (15).

### Synthese von [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(O-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)] (**51**).

260 mg (0.50 mmol) **45** und 65 mg (0.50 mmol) 2,6-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OLi werden als Feststoffe gemischt und in 30 mL Toluol suspendiert. Das tiefviolette Reaktionsgemisch färbt sich über Nacht rot. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert.



Überschichten der resultierenden rote Lösung mit 30 mL *n*-Hexan ergibt **51** in Form dunkelroter, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle.

Ausbeute 63 mg (0.11 mmol, 21 %)

Schmelzpunkt 257 °C.

NMR <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.13 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 9.04 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-8, H-9), 8.58 (d, 2 H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H-5, H-12), 8.52 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, H-4, H-13), 8.10 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, H-1, H-16), 7.856 (s, 1 H, C-17), 7.71 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, H-7, H-10), 7.66 (t, 4 H,

$^3J_{\text{HH}} = 8.00$  Hz, H-3, H-6, H-11, H-14), 7.52 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, H-2, H-15), 6.72 – 6.67 (m, 3 H, phenyl), 1.638 (s, 6 H, 2 x  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 131.4, 129.2, 128.7, 128.6, 128.2, 128.1, 128.0, 127.8, 127.8, 127.3, 126.7, 126.6, 124.5, 124.4, 123.7, 123.7, 122.9, 120.1, 100.1$ .

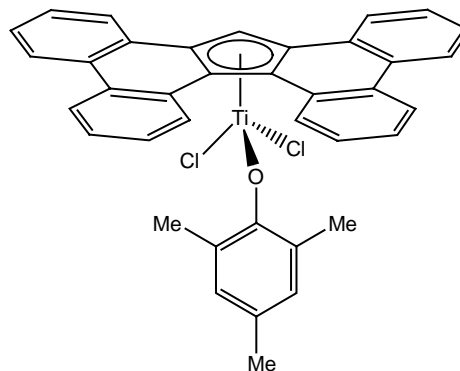
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3045 (w), 2916 (w), 1454 (m), 1437 (m), 1401 (m), 1262 (m), 1200 (s), 1165 (s), 1098 (m), 1084 (m), 909 (s), 801 (m), 753 (s), 721 (s), 425 (m).

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 603.8 (15) [ $\text{M}^+$ ], 364.9 (100) [ $\text{Tbf}^+$ ], 181.9 (15).

C,H-Analyse  $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{OTi}$ . % ber.: C, 73.41; H, 4.33; gef.: C, 73.15; H 4.23.

### Synthese von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$ (**52**).

260 mg (0.50 mmol) **45** und 71 mg (0.50 mmol) 2,4,6-Me $\text{C}_6\text{H}_2\text{OLi}$  werden als Feststoffe gemischt und in 30 mL Toluol suspendiert. Das tiefviolette Reaktionsgemisch färbt sich über Nacht rot. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Überschichten der resultierenden rote Lösung mit 30 mL *n*-Hexan ergibt **52** in Form dunkelroter, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle.



Ausbeute 70 mg (0.11 mmol, 23 %)

Schmelzpunkt 251 °C

NMR  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 9.03$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-8, H-9), 8.58 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-5, H-12), 8.52 (d,



2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, H-4, H-13), 8.09 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-1, H-16), 7.814 (s, 1 H, H-17), 7.71 (dt, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} =$ , H-7, H-10), 7.67 – 7.63 (m, 4 H, H-3, H-6, H-14, H-11), 7.51 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, H-2, H-15), 6.477 (s, 2 H, *meta*-H), 2.913 (s, 3 H, *para*-CH<sub>3</sub>), 1.609 (s, 6 H, *ortho*-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 124.75 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 131.9 (C-17b, C-16a), 131.4 (C-8a, C-8d), 129.5\*, 129.1\*, 128.9\*, 128.7 (C-4b, C-12a), 128.6\*, 128.2\*, 128.1\*, 127.8\*, 127.2 (C-16b, C-16b), 126.5\*, 124.5\*, 124.4\*, 124.0 (C-8b, C-8c), 123.7\*, 99.8 (C-17), 20.8 (*para*-CH<sub>3</sub>), 16.55 (*ortho*-CH<sub>3</sub>).

\* Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3042 (w), 2945 (w), 1603 (w), 1496 (m), 1438 (m), 1399 (m), 1374 (m), 1212 (s), 1153 (s), 957 (m), 886 (s), 859 (m), 809 (m), 754 (s), 720 (s), 433 (m), 408 (m).

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 617.7 (15) [M<sup>+</sup>], 364.9 (100) [Tbf<sup>+</sup>].

C,H-Analyse C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ti. % ber.: C, 73.69; H, 4.56; gef.: C, 73.44; H, 4.57

### Synthese von [(η<sup>5</sup>-Tbf)TiCl<sub>2</sub>(O-2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)] (**53**).

260 mg (0.50 mmol) **45** und 92 mg (0.50 mmol)

2,6-*i*-PrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OLi werden als Feststoffe gemischt

und in 30 mL Toluol suspendiert. Das tief violette

Reaktionsgemisch färbt sich über Nacht rot. Das

Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen,

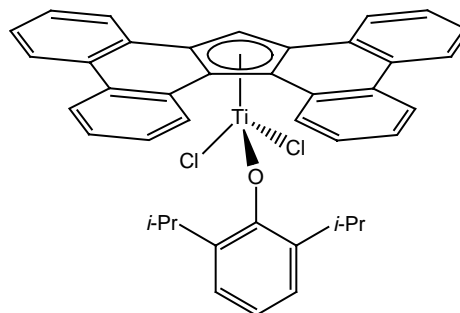
der Rückstand in 30 mL Dichlormethan

aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert.

Durch Überschichten der resultierende rote

Lösung mit 30 mL *n*-Hexan kann **53** in Form dunkelroter, für die Röntgenstrukturanalyse

geeigneter Kristalle erhalten werden.



Ausbeute 110 mg (0.17 mmol, 34 %)

Schmelzpunkt 253 °C

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 9.06 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, H-8, H-9), 8.60 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, H-5, H-12), 8.55 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, H-4, H-13), 7.97 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, H-1, H-16), 7.72 (ddd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, H-7, H-10), 7.690 (s, 1 H, H-17), 7.67 – 7.63 (m, 4 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, H-3, H-6, H-11, H-14), 7.48 (ddd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, H-2, H-15), 6.95 – 6.89 (m, 3 H, phenyl), 2.48 (q, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.94 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 163.4 (*ipso-C*), 139.4 (*para-C*), 131.9 (C-17b, C-16a), 131.4 (C-8a, C-8d), 129.7, 129.2, 128.8 (C-4b, C-8d), 128.7 (C-7, C-10), 128.1 (C-8, C-9), 127.7 (C-2, C-15), 127.3 (C-16b, C-17a), 126.5 (C-6, C-14), 124.4 (C-5, C-12), 124.3 (C-1, C-16), 123.8 (C-8b, C-8c), 123.7 (C-4, C-13), 122.6 (*meta-C*, *para-C*), 99.2 (C-17), 26.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

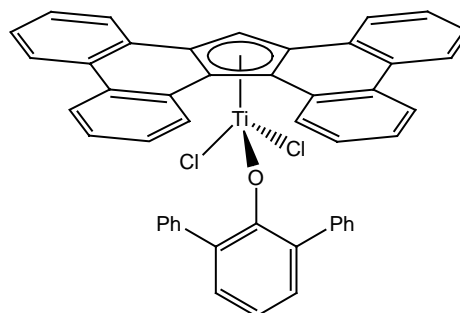
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2959 (m), 2861 (w), 1509 (w), 1456 (w), 1424 (m), 1382 (m), 1361 (m), 1324 (m), 1247 (m), 1193 (s), 1115 (m), 1092 (m), 914 (s), 811 (m), 793 (s), 723 (s).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) 659.9 (10) [ $\text{M}^+$ ], 603.9 (10), 365.0 (100), 182.0 (10).

C,H-Analyse  $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{OTi}$ . % ber.: C, 74.44; H, 5.18; gef.: C, 73.24; H 5.13.

### Synthese von $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{O-2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ (**54**).

260 mg (0.50 mmol) **45** und 252 mg (0.50 mmol) 2,6- $\text{PhC}_6\text{H}_3\text{OLi}$  wurden als Feststoffe gemischt und in 30 mL Toluol suspendiert. Das tief violette Reaktionsgemisch färbt sich über Nacht rot. Es wird über eine P4-Fritte filtriert und durch Überschichten der resultierenden roten Lösung mit



30 mL *n*-Hexan kann **54** in Form roter, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten werden.

Ausbeute 119 mg (0.16 mmol, 33 %)

Schmelzpunkt 252 °C

NMR <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.13 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 8.89 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, H-8, H-9), 8.47 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, H-5, H-12), 8.45 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, H-4, H-13), 7.61 (m, 2 H, H-3, H-14), 7.60 (m, 2 H, H-6, H-11), 7.51 (m, 2 H, H-7, H-10), 7.29 – 7.20 (m, 14 H, H-1, H-2, H-15, H-16, H-35, H-35', H-36, H-36', H-37, H-37', H-38, H-38', H-39, H-39'), 7.18 – 7.12 (m, 3 H, H-32, H-32', H-33), 6.450 (s, 1 H, H-17).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 124.75 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 161.8 (C-30), 137.8 (C-31, C-31'), 134.5 (C-34, C-34'), 131.5 (C-4b, C-12a), 131.2 (C-4a, C-12b), 130.1 (C-32, C-32'), 130.0 (C-16b, C-17a, C-35, C-35', C-39, C-39'), 128.8 (C-3, C-14), 128.6 (C-36, C-36', C-38, C-38'), 128.5 (C-8a, C-8d), 128.4 (C-6, C-11), 128.2 (C-8, C-9), 127.3 (C-37, C-37'), 126.8 (C-2, C-15), 126.7 (C-17b, C-16a), 126.1 (C-7, C-10), 124.5 (C-1, C-16), 124.2 (C-8b, C-8c), 123.9 (C-5, C-12), 123.8 (C-33), 123.3 (C-4, C-13), 99.8 (C-17).

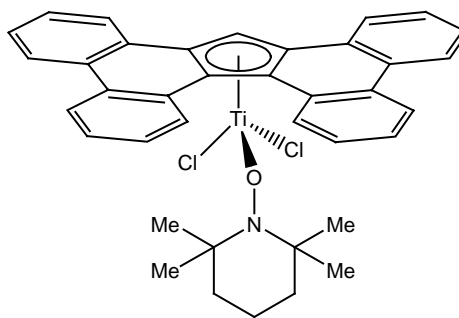
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3023 (m), 1494 (w), 1451 (m), 1439 (m), 1402 (s), 1221 (s), 900 (s), 810 (m), 754 (s), 714 (s), 696 (s).

MS (EI, 70 eV) m/z (%) 729.8 (15) [M<sup>+</sup>], 607.8 (15), 364.9 (100) [Tbf<sup>+</sup>], 182.0.

C,H-Analyse C<sub>47</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>OTi x 0.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. % ber.: C, 77.38; H, 4.14; gef.: 78.05; H 4.48.

**Synthese von  $[(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})]$  (**61**).**

370 mg (1.00 mmol)  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  und 661 mg (1.00 mmol) **19** werden als Feststoffe gemischt und in 20 mL Toluol suspendiert. Nach 2 h wird zu dem nun grünen Reaktionsgemisch eine Lösung von 156 mg (1.00 mmol) TEMPO in 5 mL Toluol gegeben, wobei sich die Farbe sofort nach



rot-violett ändert. Nach 30 min Reaktionszeit wird über eine P4-Fritte filtriert und durch Lagern der erhaltenen tief rote Lösung bei 0 °C kann **61** in Form dunkelroter, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten werden.

Ausbeute 324 mg (0.51 mmol, 51 %)

Schmelzpunkt 264 °C (Zersetzung).

NMR  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 9.04$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8$  Hz, H-8, H-9), 8.61 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-5, H-12), 8.59 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz, H-4, H-13), 8.22 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz, H-1, H-16), 7.69 – 7.63 (m, 6 H, H-2, H-3, H-6, H-11, H-14, H-15), 7.62 (s, 1 H, H-17), 7.62 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, H-7, H-10), 1.285 (s, 6 H), 0.872 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta = 131.7$  (C-17b, C-16a), 131.5 (C-8a, C-8d), 129.0, 128.6 (C-4b, C-12a), 128.2, 128.1, 128.0 (C-8, C-9), 127.6 (C-16b, C-17a), 127.5, 126.2 (C-7, C-10), 125.1 (C-1, C-16), 124.2 (C-5, C-12), 123.7 (C-4, C-13), 123.3 (C-8b, C-8c), 98.0 (C-17), 64.4, 39.7, 26.2 (4  $\text{CH}_3$ ), 16.4 ( $\text{CH}_2$ ).

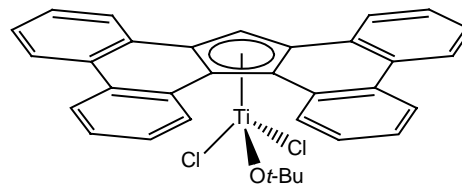
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2964 (w), 2930 (w), 1454 (w), 1434 (w), 1401 (w), 1364 (w), 1260 (m), 1242 (w), 1174 (m), 1091 (m), 1047 (m), 1020 (m), 818 (m), 754 (s), 722 (s), 421 (w).

MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 366.1 (100)  $[\text{Tbf}^+]$ , 182.0 (16), 126.1 (25), 58.1 (20).

C,H-Analyse  $C_{38}H_{35}Cl_2NO Ti \times 0.5 C_7H_8$ . % ber.: C, 72.60; H, 5.73; gef.: C, 72.44; H, 5.56.

**Synthese von  $[(\eta^5\text{-Tbf})TiCl_2(O^tBu)]$  (**69**).**

Methode A. 370 mg (1.00 mmol)  $[TiCl_3(THF)_3]$  und 661 mg (1.00 mmol) **19** werden als Feststoffe gemischt und in 20 mL Toluol suspendiert. Nach 2 h wird zu dem nun grünen Reaktionsgemisch eine Lösung von 0.92 mL (0.50 mmol)  $tBuOO^tBu$  in 5



mL Toluol gegeben und kurz bis zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe von grün nach dunkelrot ändert. Nach Abkühlen auf RT wird bis zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Durch Übersichten der resultierenden Lösung mit 50 mL *n*-Hexan können dunkelrote, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **69** erhalten werden.

Methode B. 520 mg (1.00 mmol) **45** und 112 mg (1.00 mmol)  $KO^tBu$  werden als Feststoffe gemischt, in 50 mL Toluol suspendiert und über Nacht gerührt. Das nun rote Reaktionsgemisch wird am Hochvakuum bis zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in 60 mL Dichlormethan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Durch Übersichten der erhaltenen roten Lösung können dunkelrote Kristalle von **69** erhalten werden.

Ausbeute Methode A: 50 mg (0.1 mmol, 10 %)  
Methode B: 135 mg (0.27 mmol, 27 %)

Schmelzpunkt 254 °C

NMR  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500.13 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 8.89 (d, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz, H-8, H-9), 8.64 (d, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz, H-5, H-12), 8.61 (dd, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, H-4, H-13), 8.43 (dd, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, H-1, H-16), 8.079 (s, 1 H, H-17), 7.72 – 7.67 (m, 6 H, H-2, H-3, H-6, H-11, H-14, H-15), 7.60 (dd, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, H-7, H-10), 1.265 (s, 9 H,  $OC(CH_3)_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 124.75 MHz, 300 K) [ppm]:  $\delta$  = 131.7 (C-17b, C-16a), 131.1 (C-8a, C-8d), 128.8 (C-4b, C-12a), 128.7 \*, 128.1 (C-8, C-9), 128.0 \*,

127.9 (C-4a, C-12b), 127.8 \*, 126.2 (C-7, C-10), 125.2 (C-1, C-16), 124.3 (C-5, C-12), 123.6 (C-4, C-13), 122.6 (C-8b, C-8c), 101.1 (C-17), 31.2 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.3 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

\* Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

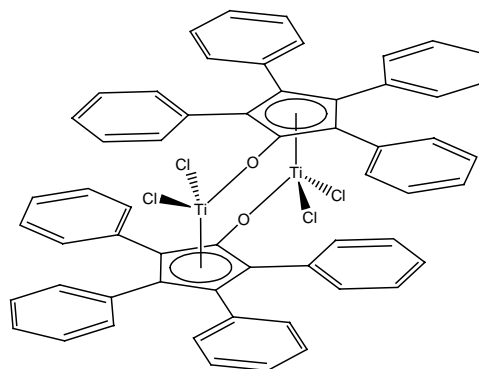
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3077 (w), 2970 (m), 2925 (w), 1507 (w), 1454 (m), 1431 (m), 1363 (m), 1262 (w), 1235 (w), 1159 (s), 1109 (m), 999 (s), 819 (m), 754 (s), 722 (s), 666 (w), 479 (w), 426 (m), 406 (m).

MS (EI, 70 eV) m/z (%) 556.1 (5) [M<sup>+</sup>], 501.0 (20), 365.1 (100), 182.1 (15), 56.0 (45).

C,H-Analyse C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ti. % ber.: C, 71.12; H, 4.70; gef.: C, 70.93; H 4.60

### Umsetzung von **43** mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPC) *in situ* (**73**).

Methode A. 185 mg (0.50 mmol) [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] und 330 mg (0.50 mmol) **19** wurden als Feststoffe eingewogen und in 10 mL Toluol suspendiert. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde eine Lösung von 192 mg (0.50 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in 20 mL Toluol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde das Reaktionsgemisch über eine



P4-Fritte filtriert und stehen gelassen. Nach drei Tagen konnten rote, metallisch glänzende Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

### Umsetzung von [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] mit TPCLi zu **73**.

74 mg (0.20 mmol) [TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] wurden in 21 ml THF gelöst und unter ambienten Bedingungen mit 4 ml (0.20 mmol) einer 0.05 M Lösung von TPCLi in THF versetzt, worauf sich ein tief blaues Reaktionsgemisch bildete, welches bei 60 °C im Trockenschrank stehen gelassen wurde, worauf dunkelrote Kristalle ausfielen.

**Versuchte Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$  mit **79**.**

Methode A. 110 mg (0.50 mmol)  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$ , 12 mg (0.50 mmol) Mg-Späne nach *Grignard* und 189 mg (0.50 mmol) **79** wurden als Feststoffe gemischt und in 30 ml THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bis zum Verschwinden des Magnesiums gerührt und bis zur Trockene eingengt. Der dunkelgrün-blaue Rückstand wurde in 30 mL Toluol aufgenommen und über eine P5-Fritte filtriert. Verschiedene Versuche (Ausfrieren, Überschichten etc.), ein einheitliches und klar zu identifizierendes Produkt zu isolieren waren bisher erfolglos.

Methode B. 110 mg (0.50 mmol)  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$ , 189 mg (0.50 mmol) **79** und 115 mg (1.00 mmol) Na/Hg (20 %) wurden als Feststoffe eingewogen und in 30 mL THF suspendiert. Nach einer Stunde begann sich das zunächst rote Reaktionsgemisch braun zu färben. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde über Nacht gerührt. Das nun dunkelgrün-blaue Reaktionsgemisch wurde durch eine 3 cm dicke Lage auf einer P4-Fritten platzierter Celite und durch eine nachgeschaltete P5-Fritte filtriert. Die erhaltene dunkelgrün-blaue Lösung wurde bis zur Trockene eingengt und aus verschiedenen Lösungsmitteln bisher erfolglos versucht zu rekristallisieren.

Methode C. 110 mg (0.50 mmol)  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_3]$ , 16 mg (0.33 mmol)  $\text{LiN}_3$  und 189 mg (0.50 mmol) **79** wurden als Feststoffe eingewogen und in 30 mL THF suspendiert, worauf sich augenblicklich unter Gasentwicklung eine tief grün-blaue Suspension bildete. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockene eingengt, der verbliebene Rückstand in 30 mL Toluol aufgenommen und über eine P5-Fritte filtriert. Bisher konnte kein einheitliches und klar zu identifizierendes Produkt isoliert werden.

**Versuchte Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{TiCl}_3]$  mit **79**.**

Methode A. 145 mg (0.50 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ , 189 mg (0.50 mmol) **79** und 115 mg (1.00 mmol) Na/Hg (20 %) wurden als Feststoffe eingewogen und in 20 mL THF suspendiert. Auch nach mehreren Tagen rühren zeigte sich keine Reaktion.

Methode B. 145 mg (0.50 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ , 189 mg (0.50 mmol) **79** und 16 mg (0.33 mmol)  $\text{Li}_3\text{N}$  wurden als Feststoffe eingewogen und in 20 mL THF suspendiert. Die zunächst rote Suspension vertiefte langsam die Farbe und wurde schließlich braun. Nach 3 h Reaktionszeit wurde bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen und über eine P5-Fritte filtriert. Bisher konnte kein einheitliches und klar zu identifizierendes Produkt isoliert werden.

**Versuchte Umsetzung von  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  mit 79.**

185 mg (0.50 mmol)  $\text{TiCl}_3$ , 378 mg (1.00 mmol) 77 und 18 mg (0.75 mmol) Mg-Späne nach *Grignard* wurden als Feststoffe eingewogen, mit 15 mL THF versetzt und über Nacht gerührt, wobei sich aus dem anfänglich roten Reaktionsgemisch eine braune Suspension bildete. Nach Einengen bis zur Trockene wurde der extrem schwer lösliche Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen und versuchsweise heiß über eine P4-Fritte filtriert. Bisher konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.



## 6. Kristallographischer Anhang

**Tab. 6.1:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18**.

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>18</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	366.43	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.20 x 0.19 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.4562(14) b = 5.0962(2) c = 19.1459(16)	α = 90 β = 91.022 γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	1800.5(2)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.352	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.077	
F(000)	768	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.38 bis 26.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14846	
Unabhängige Reflexe	3328 [R(int) = 0.0446]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2514	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9924 und 0.9137	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3328 / 0 / 334	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.947	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0794	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0465, wR2 = 0.0836	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.181 und - 0.178	

**Tab. 6.2:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18** aus Toluol.

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>18</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	366.45	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.20 x 0.26 x 0.07	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 24.2196(14) b = 2.93150(10) c = 19.3105(11)	α = 90 β = 108.660(7) γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	1742.08(15)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.393	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.079	
F(000)	764	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.12 bis 25.96	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13357	
Unabhängige Reflexe	3319 [R(int) = 0.0675]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2738	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9945 und 0.9111	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3319 / 0 / 262	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.154	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.1254, wR2 = 0.3322	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.1375, wR2 = 0.3383	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.725 und - 0.714	

**Tab. 6.3:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19**.

Summenformel	$C_{45}H_{49}LiO_4$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	660.809	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.50 x 0.34 x 0.33	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 12.8899(11) b = 17.0343(13) c = 18.0571(13)	$\alpha = 106.810(8)$ $\beta = 96.169(9)$ $\gamma = 105.422(9)$
Z	4	
Zellvolumen	3585.0(5)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.224	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.076	
F(000)	1416	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.25 bis 26.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40561	
Unabhängige Reflexe	13147 [R(int) = 0.0807]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6785	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9754 und 0.9630	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	13147 / 0 / 1037	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.815	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0910	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.1059, wR2 = 0.1054	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.313 und -0.258	

**Tab. 6.4:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **20**.

Summenformel	$C_{41}H_{47}LiO_2 \times 0.25\ C_4H_{10}O_2$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	665.26	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	1.10 x 0.45 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 12.2073(6) b = 13.4821(7) c = 23.8558(15)	$\alpha = 75.144(6)$ $\beta = 76.299(6)$ $\gamma = 82.717(6)$
Z	4	
Zellvolumen	3677.8(3)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.201	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.079	
F(000)	1426	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.10 bis 26.04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	45760	
Unabhängige Reflexe	13458 [R(int) = 0.0572]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	8856	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9882 und 0.9180	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	13458 / 0 / 892	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.876	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0826	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0676, wR2 = 0.0906	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.269 und -0.182	

**Tab. 6.5:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **21** aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>34</sub> x CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	815.78	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.30 x 0.24 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.8807(8)	α = 90
	b = 20.0576(8)	β = 110.980
	c = 14.8992(10)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	3585.0(5)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.299	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.212	
F(000)	1696	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.50 bis 26.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31892	
Unabhängige Reflexe	7507 [R(int) = 0.0807]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4918	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9628 und 0.9390	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	7507 / 0 / 550	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.872	
Entgeltige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0763	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0668, wR2 = 0.0835	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.555 und -0.591	

**Tab. 6.6:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **21** aus CDCl<sub>3</sub>.

Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>34</sub> x CDCl <sub>3</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	850.22	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.65 x 0.05 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 20.6072(7)	α = 90
	b = 12.8031(7)	β = 90
	c = 15.2993(18)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	4036.5(5)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.399	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.271	
F(000)	1760	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.30 bis 26.04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30615	
Unabhängige Reflexe	3765 [R(int) = 2728]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	1481	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9892 und 0.8436	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3765 / 0 / 279	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.131	
Entgeltige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.1275, wR2 = 0.2716	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.2311, wR2 = 0.3015	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.455 und -0.644	

**Tab. 6.7:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **21** aus Toluol.

Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>34</sub> x 0.5 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	776.92	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.35 x 0.19 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.7966(15)	α = 90
	b = 19.9382(11)	β = 110.511(11)
	c = 15.1659(14)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	3907.04	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.321	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.075	
F(000)	1628	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.47 bis 26.13	
Anzahl der gemessenen Reflexe	32329	
Unabhängige Reflexe	7505 [R(int) = 0.2245]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2403	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9963 und 0.9743	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	7505 / 0 / 534	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.682	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0505, wR2 = 0.0764	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.1893, wR2 = 0.1058	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.408 und -0.352	

**Tab. 6.8:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **25**.

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> Si	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	438.62	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.20 x 0.40 x 0.35	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.2523(5)	α = 92.705(5)
	b = 12.4527(5)	β = 104.027(5)
	c = 19.9839(9)	γ = 109.287(5)
Z	4	
Zellvolumen	2313.65(18)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.259	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.120	
F(000)	928	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.15 bis 26.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25026	
Unabhängige Reflexe	8453 [R(int) = 0.0358]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	7189	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9592 und 0.8694	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	8453 / 0 / 595	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.053	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0376, wR2 = 0.1018	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1054	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.316 und -0.338	

**Tab. 6.9:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **28**.

Summenformel	$C_{38}H_{38}O_3Ti$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	590.58	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.45 x 0.43 x 0.42	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 16.4719(8) b = 17.0792(7) c = 22.1152(14)	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$
Z	8	
Zellvolumen	6221.6(6)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.261	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.331	
F(000)	2496	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.47 bis 25.99	
Anzahl der gemessenen Reflexe	49297	
Unabhängige Reflexe	5898 [R(int) = 0.0805]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3801	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.8898 und 0.8727	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5898 / 0 / 370	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.952	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1193	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1306	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.471 und -0.377	

**Tab. 6.10:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **29**.

Summenformel	$C_{32}H_{24}Cl_2OTi$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	534.31	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.40 x 0.31 x 0.28	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 12.9702(6) b = 10.6352(7) c = 18.6582(9)	$\alpha = 90$ $\beta = 93.630(6)$ $\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen	2568.6(2)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.405	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.566	
F(000)	1120	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.21 bis 26.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21824	
Unabhängige Reflexe	4713 [R(int) = 0.0583]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3416	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.8577 und 0.8054	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4713 / 0 / 421	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.922	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0742	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0517, wR2 = 0.0796	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.396 und -0.451	

**Tab. 6.11:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **30**.

Summenformel	$C_{24}H_{48}Cl_6O_9Ti_3$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	837.02	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	1.00 x 0.21 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 9.8478(5) b = 21.2513(9) c = 17.4852(8)	$\alpha = 90$ $\beta = 99.821(5)$ $\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen	3605.7(3)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.542	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	1.137	
F(000)	1728	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.25 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31331	
Unabhängige Reflexe	6656 [R(int) = 0.0408]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	5281	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.8480 und 0.3961	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6656 / 0 / 379	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.920	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0633	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0600	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.810 und -0.466	

**Tab. 6.12:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **32**.

Summenformel	$C_{50}H_{58}Cl_2O_8Ti_2$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	953.66	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.55 x 0.29 x 0.24	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 11.9750 b = 23.7536(7) c = 8.4337(2)	$\alpha = 90$ $\beta = 92.273(3)$ $\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen	2397.07(12)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.321	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.496	
F(000)	1000	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.42 bis 26.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23709	
Unabhängige Reflexe	4497 [R(int) = 0.0387]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3793	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.8902 und 0.7720	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4497 / 0 / 280	
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.039	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0822	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0847	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.274 und -0.278	

**Tab. 6.13:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **35**.

Summenformel	$C_{47}H_{32}O_3Ti$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	692.63	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.28 x 0.21 x 0.09	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 14.2737(9) b = 15.7569(8) c = 15.2020(8)	$\alpha = 90$ $\beta = 99.529(7)$ $\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen	3371.9(3)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.364	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.299	
F(000)	1440	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.14 bis 26.04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	33096	
Unabhängige Reflexe	6618 [R(int) = 0.1291]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3348	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9736 und 0.9210	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6618 / 0 / 412	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.746	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0608	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.1121, wR2 = 0.0732	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.198 und -0.299	

**Tab. 6.14:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **36**.

Summenformel	$C_{50}H_{38}O_3Ti$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	734.70	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.32 x 0.20 x 0.19	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 10.0203(5) b = 13.5219(8) c = 14.6028(8)	$\alpha = 87.455(7)$ $\beta = 75.017(6)$ $\gamma = 77.620(6)$
Z	2	
Zellvolumen	1866.75(18)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.307	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.274	
F(000)	768	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.10 bis 26.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23098	
Unabhängige Reflexe	6847 [R(int) = 0.0598]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	4553	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9498 und 0.9175	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6847 / 0 / 487	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.861	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0758	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0646, wR2 = 0.0823	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.200 und -0.348	

**Tab. 6.15:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **38**.

Summenformel	$C_{16}H_{32}F_{16}O_4Ti_4$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	784.02	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.40 x 0.27 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $I2_1/a$	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 19.995(3) b = 7.807(2) c = 20.304(3)	$\alpha = 90$ $\beta = 112.255(16)$ $\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen	2933.4(10)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.775	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	1.172	
F(000)	1568	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.44 bis 26.39	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13211	
Unabhängige Reflexe	2765 [R(int) = 0.2170]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1035	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.8438 und 0.6513	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	2765 / 0 / 181	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.879	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1750	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.1847, wR2 = 0.2379	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.510 und -0.608	

**Tab. 6.16:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **39**.

Summenformel	$C_{32}H_{64}F_{20}O_6Ti_8$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	1436.03	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.35 x 0.07 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ , °]	a = 11.4617(5) b = 15.2179(10) c = 15.4874(8)	$\alpha = 90$ $\beta = 91.887(5)$ $\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen	2699.9(3)	
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.766	
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	1.242	
F(000)	1448	
Gemessener $\Theta$ -Bereich [°]	2.18 bis 26.04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25381	
Unabhängige Reflexe	5054 [R(int) = 0.1051]	
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2897	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9405 und 0.6703	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5045 / 0 / 330	
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.788	
Entgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0599	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0853, wR2 = 0.0678	
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0.582 und -0.392	



**Tab. 6.17:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **41**.

Summenformel	C <sub>124</sub> H <sub>94</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> x 4.5 (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	2187.22	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.40 x 0.30 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.7385(7)	α = 71.735(5)
	b = 18.5996(9)	β = 87.674(6)
	c = 23.4719(12)	γ = 86.579(6)
Z	2	
Zellvolumen	5683.9(5)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.278	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.246	
F(000)	2294	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.20 bis 26.02	
Anzahl der gemessenen Reflexe	70655	
Unabhängige Reflexe	20798 [R(int) = 0.0749]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	12137	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9663 und 0.9079	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	20798 / 0 / 1325	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.870	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0514, wR2 = 0.1160	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0977, wR2 = 0.1309	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.784 und -0.667	

**Tab. 6.18:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **43**.

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> OTi	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	556.33	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.80 x 0.55 x 0.41	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>C</i> 2/ <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 21.9397(7)	α = 90
	b = 16.9151(6)	β = 93.952(4)
	c = 13.7806(6)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen	5102.0(3)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.449	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.571	
F(000)	2296	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.17 bis 25.98	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30033	
Unabhängige Reflexe	4692 [R(int) = 0.0479]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3769	
Transmission (max.; min.)	0.7995 und 0.6579	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4692 / 0 / 334	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.997	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0742	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0770	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.431 und -0.292	

**Tab. 6.19:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **45**.

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>3</sub> Ti x 0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	562.14	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.70 x 0.10 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.5761(6)	α = 90
	b = 18.6258(10)	β = 110.549(8)
	c = 12.9464(10)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	2388.0(3)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.564	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.825	
F(000)	1140	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.15 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22619	
Unabhängige Reflexe	4284 [R(int) = 0.1049]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2477	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9757 und 0.5960	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4284 / 0 / 310	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.794	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0618	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0908, wR2 = 0.0712	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.488 und -0.454	

**Tab. 6.20:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **50**.

Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> OTi	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	633.43	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.50 x 0.07 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.5863(18)	α = 109.84(2)
	b = 10.7139(14)	β = 97.97(2)
	c = 14.898(3)	γ = 99.321(18)
Z	2	
Zellvolumen	1533.9(5)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.371	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.484	
F(000)	656	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.53 bis 26.35	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16264	
Unabhängige Reflexe	5677 [R(int) = 0.2063]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	1589	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9809 und 0.7937	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5677 / 0 / 388	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.758	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1272	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.2258, wR2 = 0.1752	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.368 und -0.582	

**Tab. 6.21:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **51**.

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> OTi	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	605.38	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.27 x 0.10 x 0.02	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.6198(14)	α = 90
	b = 10.0172(5)	β = 102.673(11)
	c = 19.524(2)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	2789.7(4)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.441	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.529	
F(000)	1248	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.14 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22446	
Unabhängige Reflexe	5147 [R(int) = 0.2116]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2129	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9895 und 0.8703	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5147 / 0 / 370	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.671	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0492, wR2 = 0.0786	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.1432, wR2 = 0.1017	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.328 und -0.363	

**Tab. 6.22:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **52**.

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> OTi	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	619.40	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.30 x 0.22 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.3878(3)	α = 90
	b = 18.6488(9)	β = 96.188(4)
	c = 14.7521(6)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	2841.0(2)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.448	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.521	
F(000)	1280	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.25 bis 25.98	
Anzahl der gemessenen Reflexe	26786	
Unabhängige Reflexe	5235 [R(int) = 0.0792]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3348	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9212 und 0.8593	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5235 / 0 / 382	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.813	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0593	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0661, wR2 = 0.0649	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.249 und -0.315	

**Tab. 6.23:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **53**.

Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> OTi	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	661.48	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.45 x 0.27 x 0.19	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.9695(7)	α = 90
	b = 14.7973(7)	β = 100.068(7)
	c = 17.2211(11)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	3264.1(3)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.350	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.460	
F(000)	1376	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.11 bis 26.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	29371	
Unabhängige Reflexe	6002 [R(int) = 0.0787]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4311	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9177 und 0.9198	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6002 / 0 / 406	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.907	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0793	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0562, wR2 = 0.0853	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.683 und -0.343	

**Tab. 6.24:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **54**.

Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> OTi x 0.5 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	775.58	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.45 x 0.44 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.5715(8)	α = 92.982(10)
	b = 12.8182(10)	β = 95.251(10)
	c = 16.3538(14)	γ = 109.988(10)
Z	2	
Zellvolumen	1870.2(3)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.377	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.412	
F(000)	802	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.02 bis 26.06	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17200	
Unabhängige Reflexe	6865 [R(int) = 0.0362]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5378	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9296 und 0.8364	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6865 / 0 / 476	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.994	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0401, wR2 = 0.1083	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1141	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	1.376 und -0.475	

**Tab. 6.25:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **61**.

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> NOTi x 0.5 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	686.54	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.80 x 0.41 x 0.11	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.2441(5)	α = 62.460(5)
	b = 14.2527(7)	β = 75.719(6)
	c = 14.5183(7)	γ = 70.775(6)
Z	2	
Zellvolumen	1763.42(18)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.293	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.428	
F(000)	718	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.34 bis 26.16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22004	
Unabhängige Reflexe	6508 [R(int) = 0.0384]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	5288	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9545 und 0.7261	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6508 / 0 / 408	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.045	
Entgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0392, wR2 = 0.1075	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1119	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	1.346 und -0.534	

**Tab. 6.26:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **69**.

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> OTi	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	557.34	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.40 x 0.11 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.3823(6)	α = 90
	b = 10.8547(3)	β = 92.797(6)
	c = 18.1479(9)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen	2633.04(19)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.406	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.554	
F(000)	1152	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.19 bis 26.11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	27879	
Unabhängige Reflexe	5010 [R(int) = 0.0462]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3733	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9570 und 0.8089	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5010 / 0 / 337	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.886	
Entgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0589	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0625	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.242 und -0.295	

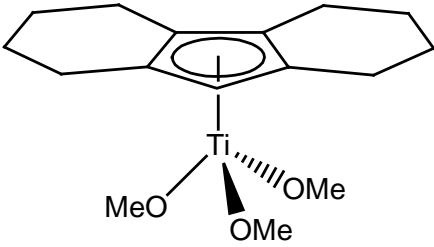
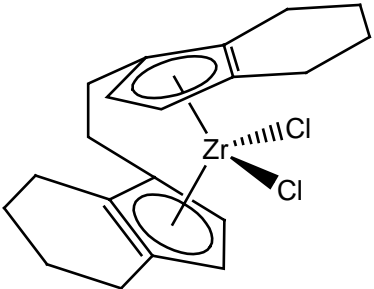
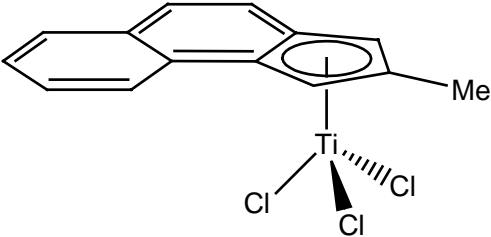
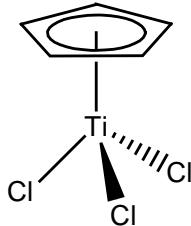
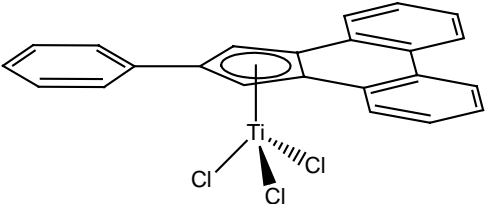
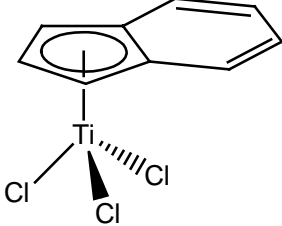
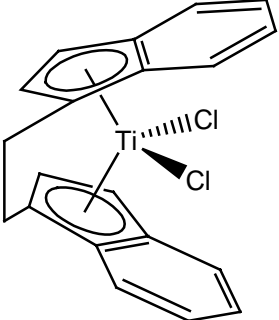
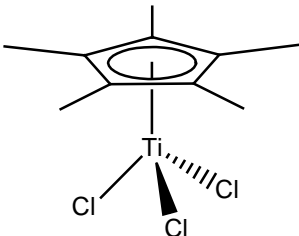
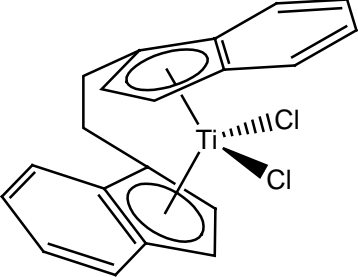
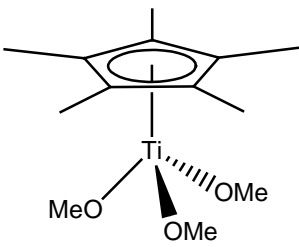
**Tab. 6.27:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **72**.

Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> x C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1098.63	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.40 x 0.30 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.9472(10)	α = 71.459(11)
	b = 11.6697(11)	β = 81.447(11)
	c = 12.0767(12)	γ = 64.799(10)
Z	1	
Zellvolumen	1323.3(2)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.379	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.550	
F(000)	566	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.22 bis 26.20	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16446	
Unabhängige Reflexe	4912 [R(int) = 0.0798]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3092	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9730 und 0.8101	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4912 / 0 / 314	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.843	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0805	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0771, wR2 = 0.0904	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.432 und -0.515	

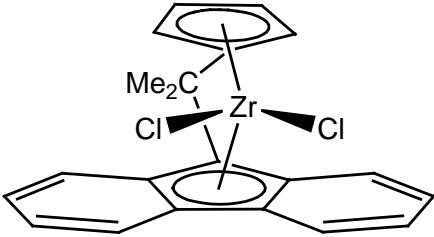
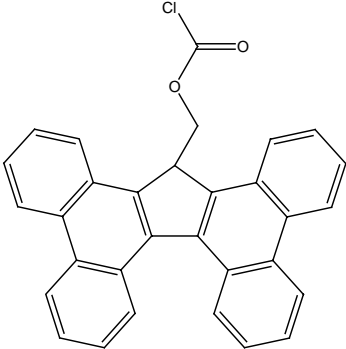
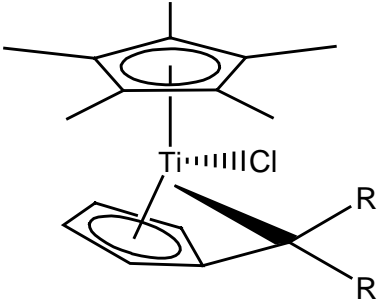
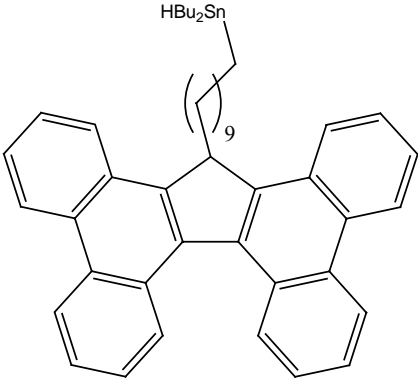
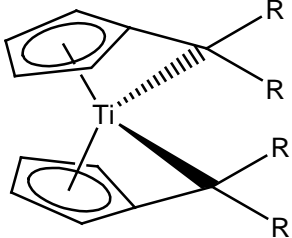
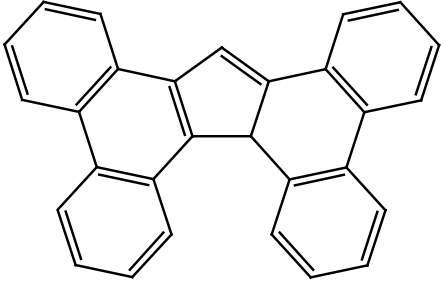
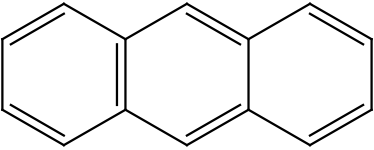
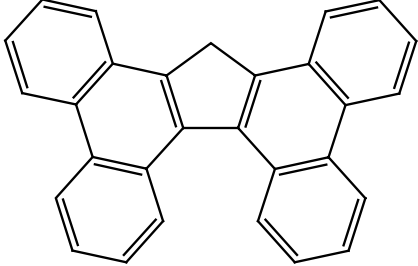
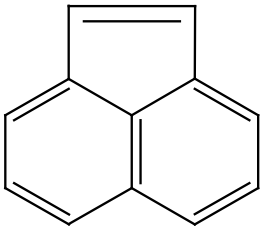
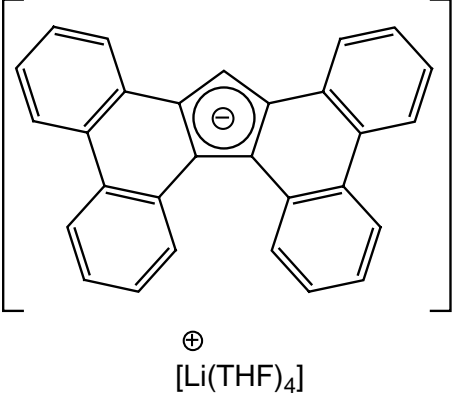
**Tab. 6.28:** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **79**.

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	378.44	
Temperatur [K]	153	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.35 x 0.13 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.6289(14)	α = 90
	b = 20.435(2)	β = 90
	c = 24.435(2)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen	3809.4(9)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.320	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.075	
F(000)	1584	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.60 bis 26.16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30504	
Unabhängige Reflexe	3667 [R(int) = 0.1298]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	1564	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0.9970 und 0.9743	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3667 / 0 / 271	
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.605	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0416	
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.1017, wR2 = 0.0487	
Restelektronendichte (max.; min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.131 und -0.119	

## 7. Legende der nummerierten Verbindungen

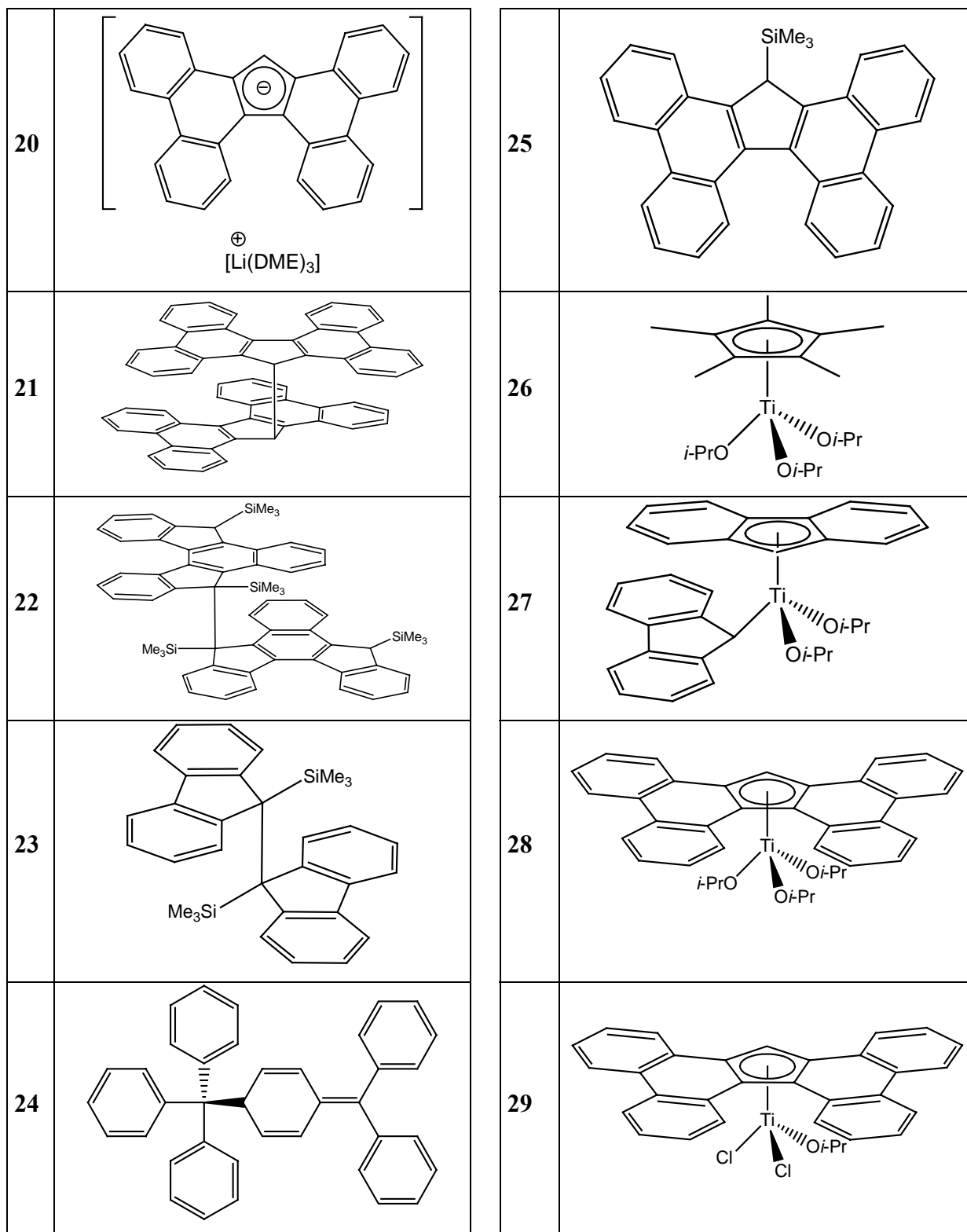
1		5	
2		6	
3		7	
4a		8	
4b		9	

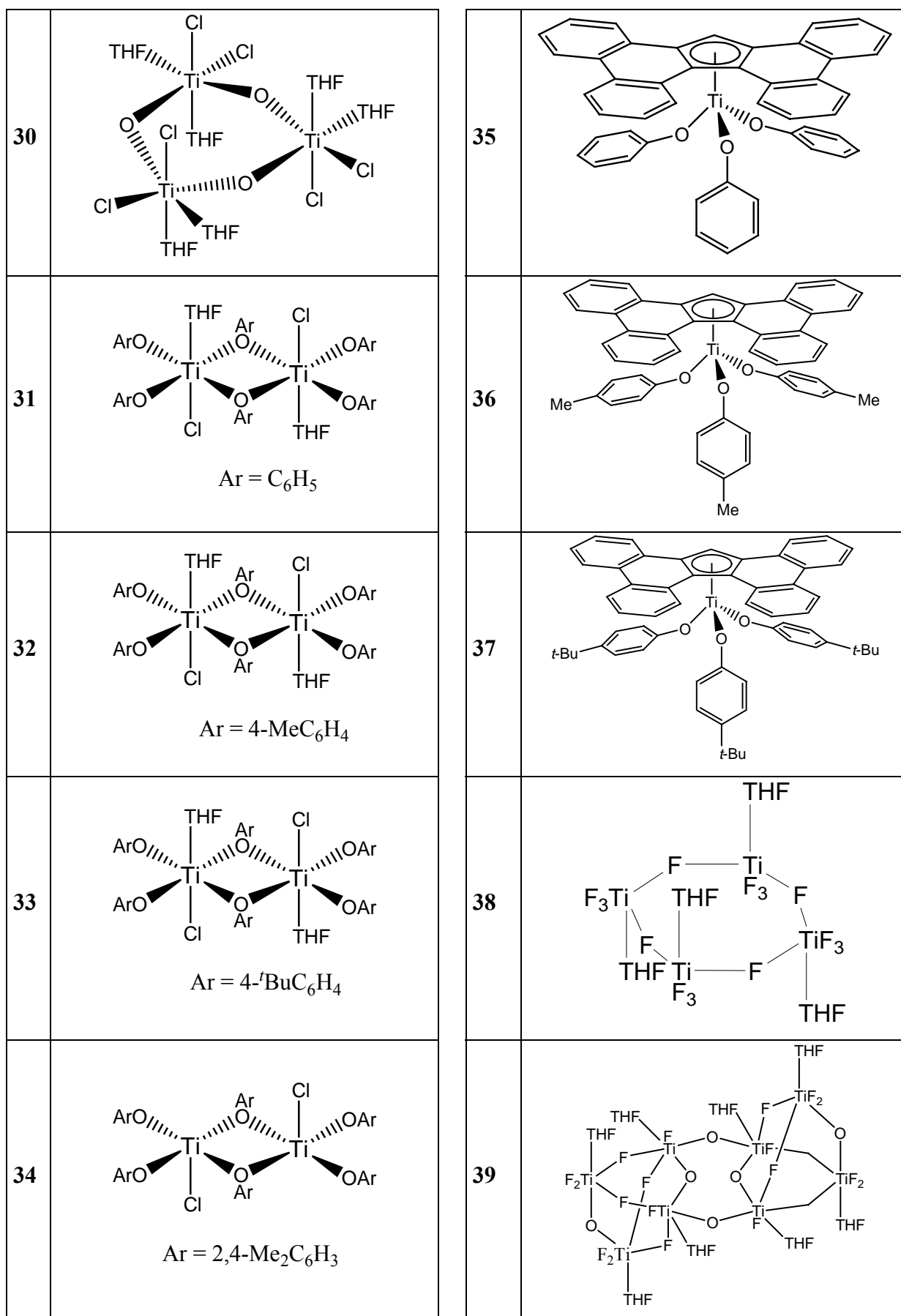
Legende der nummerierten Verbindungen

10		15	
11		16	
12		17	
13		18	
14		19	

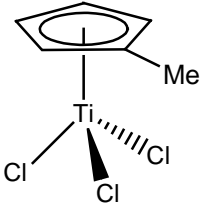
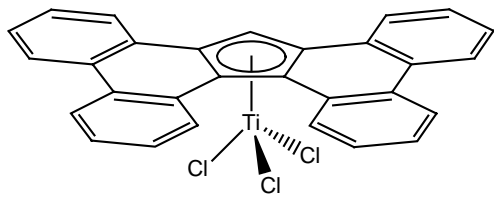
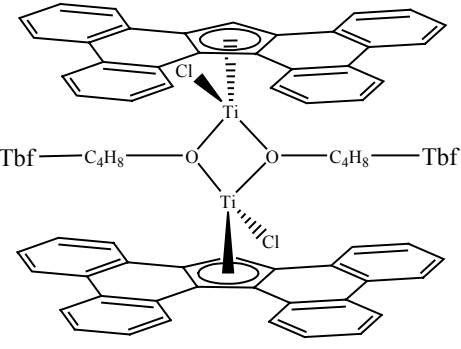
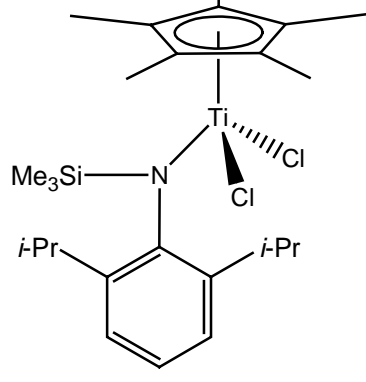
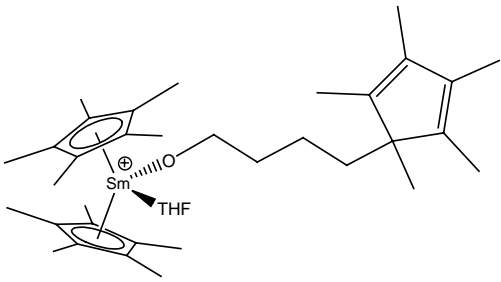
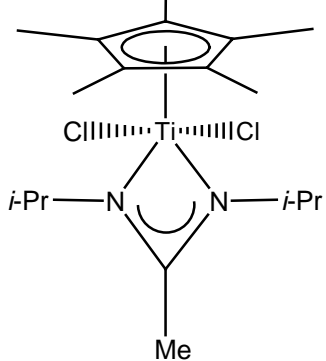
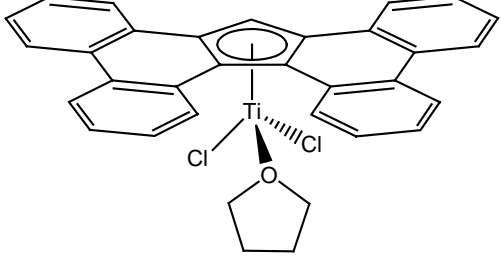
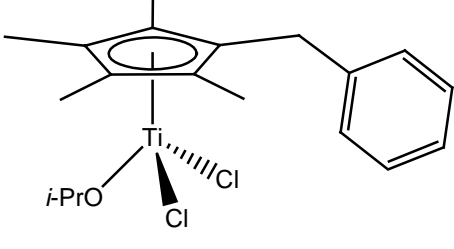
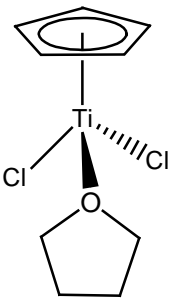
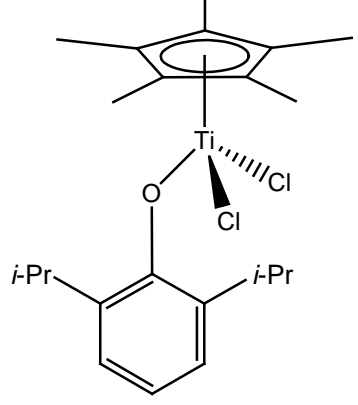


Legende der nummerierten Verbindungen

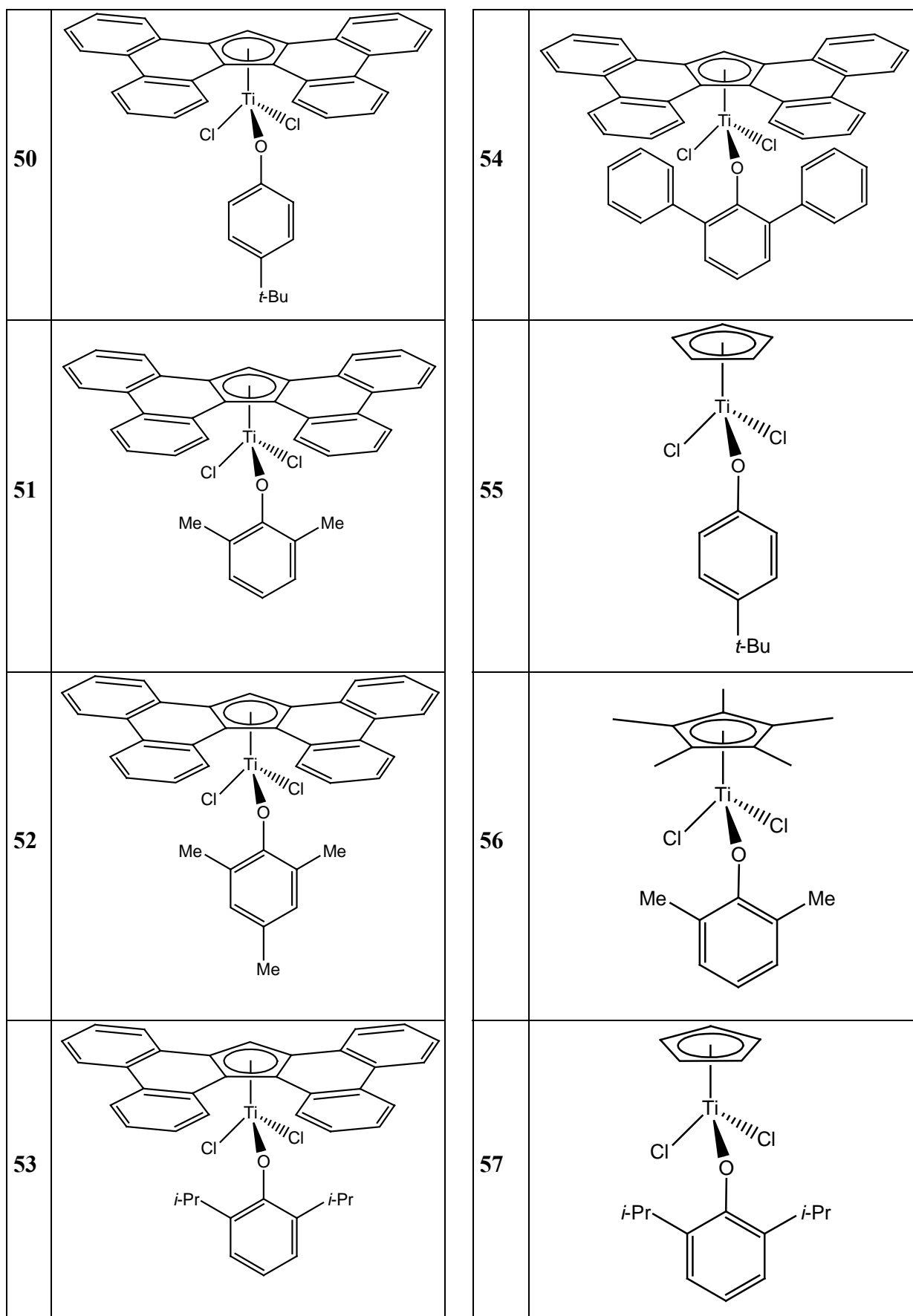




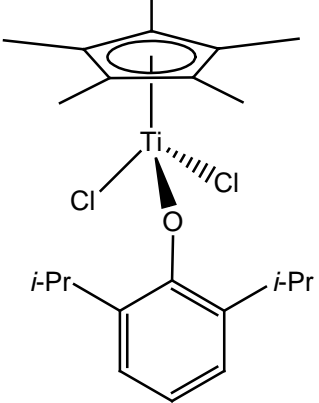
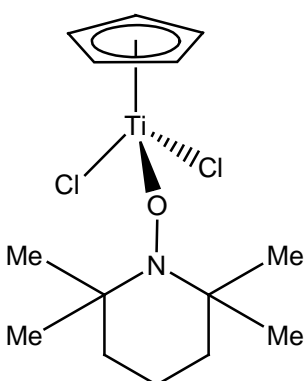
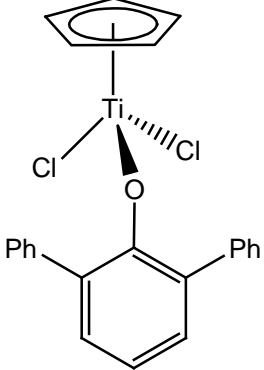
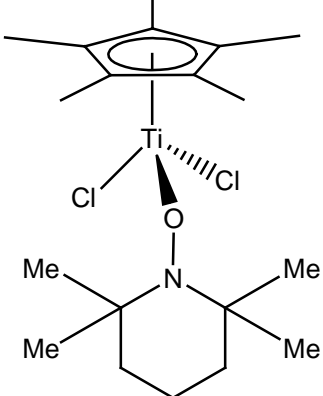
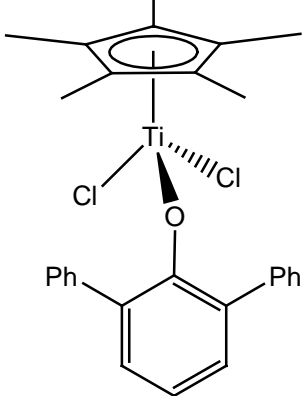
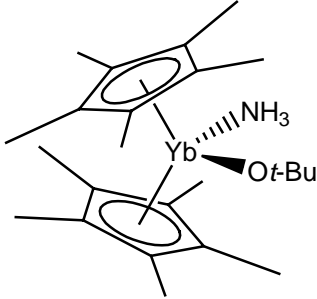
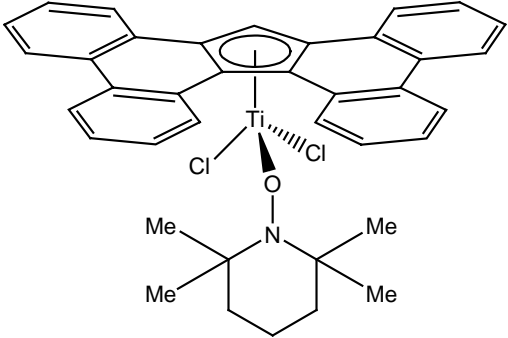
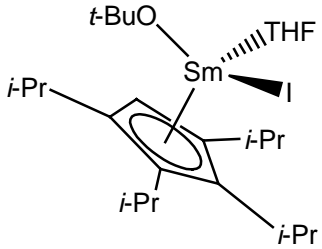
Legende der nummerierten Verbindungen

40		45	
41		46	
42		47	
43		48	
44		49	

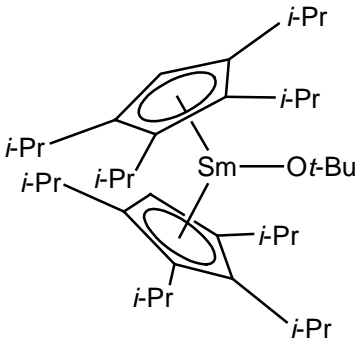
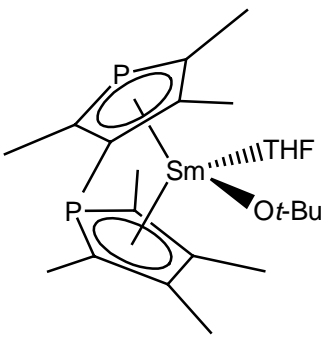
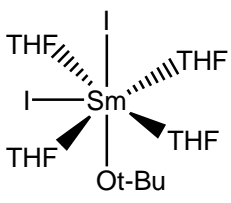
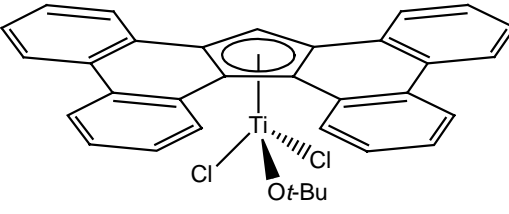
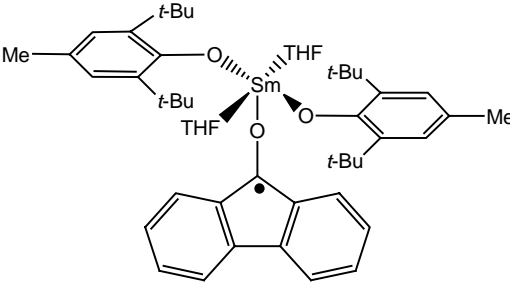
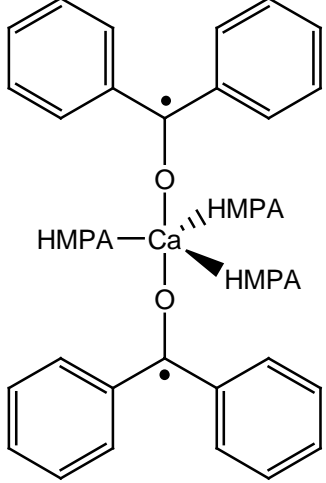
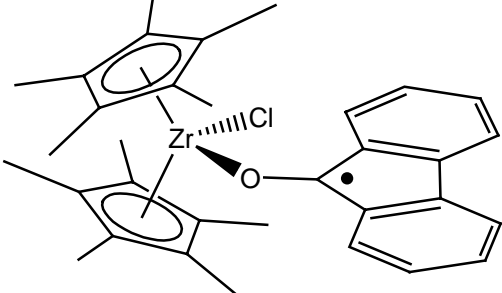
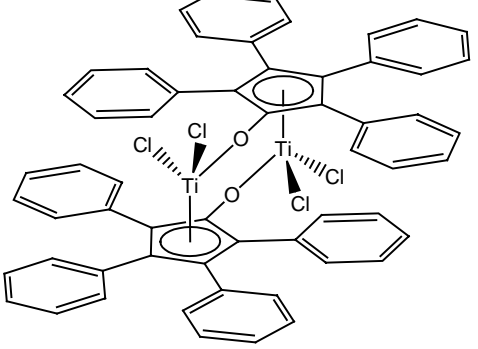
Legende der nummerierten Verbindungen



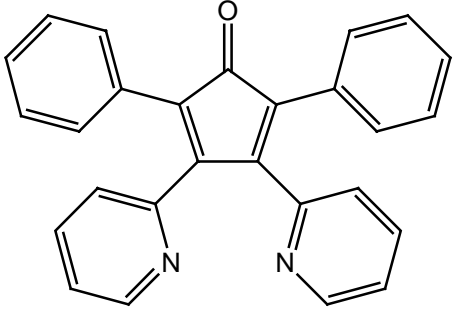
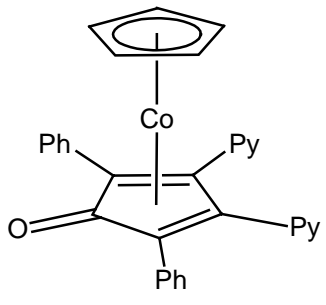
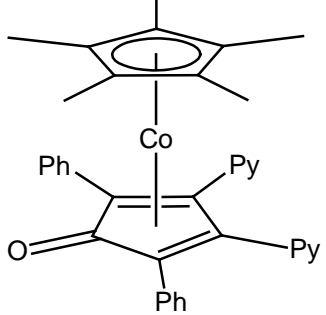
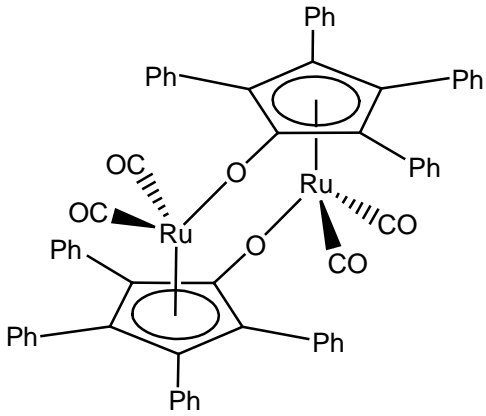
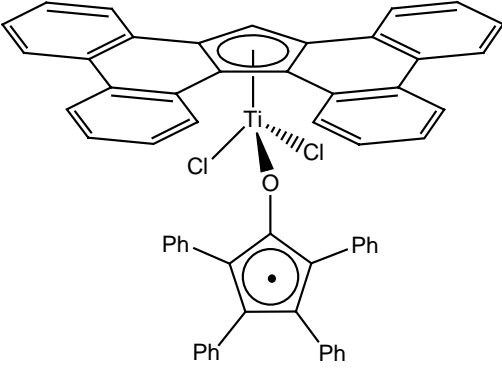
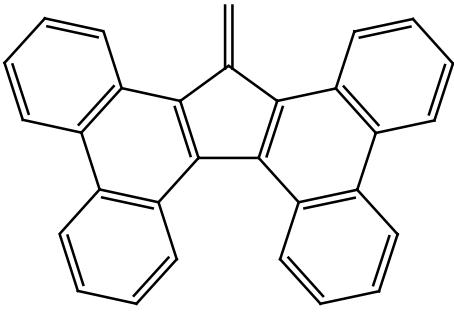
Legende der nummerierten Verbindungen

58		62	
59		63	
60		64	
61		65	

Legende der nummerierten Verbindungen

66	
67	
68	
69	
70	
71	
72	
73	

Legende der nummerierten Verbindungen

74	
75	
76	
77	
78	
79	

## 8. Literaturverzeichnis

- (1) Kealy, T.J.; Pauson, P.L. *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- (2) Fischer, E.O.; Pfab, B. *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377-379.
- (3) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M.C.; Woodward, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- (4) Woodward, R.B.; Rosenblum, M.; Whiting, M.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
- (5) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
- (6) Brelow, D.S.; Newburg, N.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073.
- (7) Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. *Macromol. Chem., Rapid Comm.* **1983**, *4*, 417-421.
- (8) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.
- (9) Schnutenhaus, H.; Brintzinger, H.H. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 837-838.
- (10) Smith, J.A.; von Seyerl, J.; Huttner, G.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *73*, 175-185.
- (11) Wild, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- (12) Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1134-1170.
- (13) Ishihara, N.; Kamiizumi, S.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Eur. Pat. Appl.* 224096, **1986**.
- (14) Ishihara, N. *Eur. Pat. Appl.* 210615, **1986**.
- (15) Malanga, M. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1869-1872.
- (16) Schellenberg, J.; Leder, H.-J. *Adv. Polym. Tech.* **2006**, *25*, 141-151.
- (17) Tomutsu, N.; Ishihara, N.; Newman, T.H.; Malanga, M.T. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1998**, *128*, 167-190.
- (18) Seymour, R.B. *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 327-334.



- (19) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
- (20) Natta, G. *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143-154.
- (21) Ewen, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355-6364.
- (22) Kaminsky, W.; Küper, K.; Brinzinger, H.H.; Wild, F.R.W.P. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508.
- (23) Schweier, G.; Brinzinger, H.H. *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 89-103.
- (24) Coates, G.W. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1223-1254.
- (25) Galli, P.; Vecellio, G. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2004**, *42*, 396-415.
- (26) Zhang, H.; Byun, D.-J.; Nomura, K. *Dalton Trans.* **2007**, *18*, 1802-1806.
- (27) Mahanthappa, M.K.; Cole, A.P.; Waymouth, R.M. *Organometallics* **2004**, *23*, 836-845.
- (28) Yoshida, Y.; Saito, J.; Mitani, M.; Tagaki, Y.; Matsui, S.; Ishii, S.; Nakano, T.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Chem. Comm.* **2002**, 1298-1299.
- (29) Tritto, I.; Boggioni, L.; Ferro, D.R. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 212-241.
- (30) Zakharov, I.I.; Zakharov, V.A.; Potapov, A.G.; Zhidomirov, G.M. *Macromol Theory Simul.* **1999**, *8*, 272-278.
- (31) Zakharov, I.I.; Zakharov, V.A. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 108-116.
- (32) van Rensburg, W.J.; van den Berg, J.-A.; Steynberg, P.J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1000-1013.
- (33) Zambelli, A.; Pellicchina, C.; Oliva, L.; Longo, P.; Grassi, A. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 223-231.
- (34) Grassi, A.; Saccheo, S.; Zambelli, A.; Laschi, F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5588-5591.
- (35) Po, R.; Cardi, N.; Abis, L. *Polymer* **1998**, *39*, 959-964.
- (36) Williams, E.F.; Murray, M.C.; Baird, M.C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 261-268.
- (37) Newman, T.H.; Malanga, M.T. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1997**, *10*, 1921-1927.
- (38) Zambelli, A.; Ammendola, P. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 203-218.

- (39) Mineri, G.; Corradini, P.; Zambelli, A.; Guerra, G.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2459-2468.
- (40) Longo, P.; Proto, A.; Zambelli, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3015-3029.
- (41) Chien, J.C.W.; Salajka, Z. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1253-1263.
- (42) Schellenberg, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2428-2439.
- (43) Xu, G.; Cheng, D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2825-2831.
- (44) Schneider, N.; Prosenc, M.-H.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *291*, 545-546.
- (45) Choi, K.-Y.; Ray, W.H. *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.* **1985**, *C25*, 1-55.
- (46) Böhm, L.L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010-5030.
- (47) Arlman, J.E.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104
- (48) Groppo, E.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Zecchina, A. *Chem Rev.* **2005**, *105*, 115-183.
- (49) Allegra, G. *Makromol. Chem.* **1971**, *145*, 235-246.
- (50) Bochmann, M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3982-3998.
- (51) Brookhart, M.; Green, M.L.H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.
- (52) Ivin, K.J.; Rooney, J.J.; Stewart, C.D.; Green, M.L.H.; Mahtab, R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 604-606.
- (53) Coates, G.W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223-1252.
- (54) Zeller, K.P. *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, **1985**, V/2c, 504-695, Thieme Verlag, Stuttgart.
- (55) Kerber, R.C.; Ehntholt, D.J. *Synthesis* **1970**, *9*, 449-465.
- (56) Werner, H.; Crisp, G.T.; Jolly, P.W.; Kraus, H.-J.; Krüger, C. *Organometallics* **1983**, *2*, 1369-1377.
- (57) Christofides, A.; Howard, J.A.K.; Spencer, J.L.; Stone, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 279-292.
- (58) Edelmann, F.; Lubke, B.; Behrens, U. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1325-1331.
- (59) Wadepohl, H.; Pritzkow, H. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 2061-2063.

- (60) Pattiasina, J.W.; Hissink, C.E.; de Boer, J.L.; Meetsma, A.; Teuben, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7758-7759.
- (61) Bandy, J.A.; Mtetwa, V.S.B.; Prout, K.; Green, J.C.; Davies, C.E.; Green, M.L.H.; Hazel, N.J.; Izquierdo, A.; Martin-Polo, J.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037-2049.
- (62) Stroot, J.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Saak, W.; Beckhaus, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 797-802.
- (63) Diekmann, M.; Bockstiegel, G.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 339-348.
- (64) Bünzli-Trepp, U. *Handbuch für die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie, Metallorganischen Chemie und Koordinationschemie*; Logos Verlag, Berlin, **2001**.
- (65) Ramage, R.; Raphy, G. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 385-388.
- (66) Brown, A. R.; Irving, S. L.; Ramage, R. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7129-7132.
- (67) Ramage, R.; Wahl, F. O. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7133-7136.
- (68) Brown, A. R.; Irving, S. L.; Ramage, R.; Raphy, G. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11815-11830.
- (69) Stien, D.; Gastaldi, S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4464-4470.
- (70) Decken, A.; MacKay, A.J.; Brown, M.J.; Bottomley, F. *Organometallics* **2002**, *21*, 2006-2009.
- (71) Chin, R. M.; Jarosh, M. S.; Russell, J. D.; Lachicotte, R. *J. Organometallics* **2002**, *21*, 2027-2029.
- (72) Pammer, F.; Sun, Y.; May, C.; Wolmershäuser, G.; Kelm, H.; Krüger, H.-J.; Thiel, W.R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1270-1273
- (73) Nikiforov, G. B.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Polyhedron* **2004**, *23*, 561-566.
- (74) Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- (75) Dixon, A.J.; Gwinner, P.A.; Lini, D.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1379-1381.
- (76) Chen, H.; Jutzi, P.; Leffers, W.; Olmstead, M.M.; Power, P.P. *Organometallics* **1991**, *10*, 1282-1286.

- (77) Neander, S.; Körnich, J.; Olbrich, F. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 89-96
- (78) Wang, H.; Chan, H.-S.; Okuda, J.; Xie, Z. *Organometallics* **2005**, *24*, 3118-3124.
- (79) Knjazhanski, S. Y.; Moreno, G.; Cadenas, G.; Belsky, V. K.; Bulychev, B. M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1639-1646.
- (80) Malaba, D.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 2918-2922.
- (81) Kaupp, G.; Boy, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 48-49.
- (82) Allemand, J.; Gerdil, R. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1978**, *34*, 2214-2220.
- (83) Llinas, G. H.; Mena, M.; Palacios, F.; Royo, P.; Serrano, R. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37-40.
- (84) Ready, T.E.; Day, O.R.; Chien, J.C.W.; Rausch, M.D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5822-5823.
- (85) Thomas, E.J.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W. *Organometallics* **2000**, *19*, 5744-5749
- (86) Rufanov, K.A.; Kazennova, N.B.; Churakov, A.V.; Lemenovskii, D.A.; Kuz'mina, L.G. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 173-178.
- (87) Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5671-5675.
- (88) Kucht, A.; Kucht, H.; Barry, S.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1993**, *12*, 3075-3078.
- (89) Knjazhanski, S. Y.; Cadenas, G.; Garcia, M.; Pérez, C. M.; Nifant'ev, I. E.; Kashulin, I. A.; Ivchenko, P. V.; Lyssenko, K. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 3094-3099.
- (90) Schellenberg, J.; Tomotsu, N. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1925-1982.
- (91) Gau, H.-M.; Lee, C.-S.; Lin, C.-C.; Jang, M.-K.; Ho, Y.-C.; Kuo, C.-N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2936-2941.
- (92) Manzer, L.E. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135-141.
- (93) Rasuwajew, G.A.; Bobinowa, L.M.; Etlis, V.S. *Tetrahedron* **1959**, *6*, 154-160.
- (94) Larsen, A.O.; White, P.S.; Gagné, M.R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4824-4828.
- (95) Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 6407-6411.
- (96) Eade, G.F.; Fanwick, P.E.; Rothwell, I.P. *Dalton Trans.* **2003**, 1061-1064.

- (97) Himes, R.A.; Fanwick, P.E.; Rothwell, I.P. *Chem. Comm.* **2003**, 18-19.
- (98) Bradley, D.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*; Academic Press: London, **2001**; pp 1-687.
- (99) Nielson, A. J.; Schwerdtfeger, P.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 529-537.
- (100) Gupta, R.; Singh, A.; Mehrotra, R. C. *Indian J. Chem.* **1990**, 29A, 596-598.
- (101) Malhotra, K. C.; Sharma, N.; Bhatt, S. S.; Chaudhry, S. C. *Polyhedron* **1992**, 11, 2065-2068.
- (102) Nielson, A.J.; Shen, C.; Waters, J.C. *Polyhedron* **2006**, 25, 2039-2054.
- (103) Kaminsky, W.; Lenk, S.; Scholz, V.; Roesky, H.W.; Herzog, A. *Macromolecules* **1997**, 30, 7647-7650.
- (104) Xu, G.; Ruckenstein, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 2481-2488.
- (105) Sotoodeh, M.; Leichtweis, I.; Roesky, H.W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 913-919.
- (106) Basta, R.; Harvey, B.G.; Arif, A.M.; Ernst, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11924-11925.
- (107) Herzog, A.; Liu, F.-Q.; Roesky, H.W.; Demsar, A.; Keller, K.; Noltemeyer, M.; Pauer, F. *Organometallics*, **1994**, 13, 1251-1256.
- (108) Qian, X.; Huang, J.; Qiang, Y. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1503-1510.
- (109) Bialowons, H.; Müller, M.; Müller, B.G. *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, 621, 1227-1231.
- (110) Borden, A.S.; Hammer, R.N. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2004-2009.
- (111) Cameron, T.S.; Decken, A.; Ilyin, E.G.; Nikiforov, G.B.; Passmore, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3865-3872.
- (112) Hsieh, F.-Y. *Fire and Materials* **1997**, 21, 277-282.
- (113) Blenkins, J.; de liefde Meijer, H.J.; Teuben, J.H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 383-393.
- (114) Bradley, S.; Camm, K.D.; Furtado, S.J.; Gott, A.L.; McGowan, P.C.; Podesta, T.J.; Thornton-Patt, M. *Organometallics* **2002**, 21, 3443-3453.
- (115) Luinstra, G.A.; Vogelzang, J.; Teuben, J.H. *Organometallics* **1992**, 11, 2273-2281.

- (116) Strunkina, L.I.; Minacheva, M.Kh.; Lyssenko, K.A.; Burlakov, V.V.; Baumann, W.; Arndt, P.; Strunin, B.N.; Shur, V.B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 557-565
- (117) Evans, W.J.; Ulibarri, T.A.; Chamberlain, L.R.; Ziller, J.W.; Alvarez, D. Jr *Organometallics* **1990**, *9*, 2124-2130.
- (118) Gui, Z.-Y.; Bradley, P.K.; Jordan, R.F. *Organometallics* **1992**, *11*, 2690-2693.
- (119) Beweries, T.; Jäger-Fiedler, U.; Bach, M.A.; Burlakov, V.V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2007**, *26*, 3000-3004.
- (120) Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7295-7301.
- (121) Engelhardt, L.M.; Papasergio, R.I.; Raston, C.L.; White, A.L. *Organometallics* **1984**, *3*, 18-20.
- (122) Ready, Th.E.; Day, R.O.; Chien, J.C.W.; Rausch, M.D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5822-5823.
- (123) Shah, S.A.A.; Dorn, H.; Voigt, A.; Roesky, H.W.; Parisini, E.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 3176.
- (124) Sita, L. R.; Babcock, R. *Organometallics* **1998**, *17*, 5228.
- (125) Zhang, H.; Chen, Q.; Qian, Y.; Huang, J. *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 68-75.
- (126) Nomura, K.; Naga, N.; Miki, M.; Yanagi, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7588-7597.
- (127) Nomura, K.; Tanaka, A.; Tanao, S.; *J. Mol. Cat. A.* **2006**, *254*, 197-205.
- (128) Jamanek, D.; Nicinski, K.; Kazimierczuk, R.; Wozniewski, T.; Wieczorek, Z.; Skupinski, W. *J. Mol. Cat. A.* **2006**, *254*, 192-196.
- (129) Nomura, K.; Nomatsu, T.; Imanishi, Y.; *J. Mol. Cat. A* **2000**, *159*, 127-137.
- (130) Nomura, K.; Wang, W.; Fujiki, M.; Liu, J.; *Chem. Comm.* **2006**, 2659-2661.
- (131) Sturla, S.J.; Buchwald, S.L. *Organometallics* **2002**, *21*, 739-748.
- (132) Nielson, A.J.; Harrison, J.A.; Shen, C.; Waters, J.M. *Polyhedron* **2006**, *25*, 1729-1736.
- (133) Gomez-Sal, P.; Martin, A.; Mena, M.; Royo, P.; Serrano, R. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 77-84.
- (134) Nomura, K.; Naga, N.; Miki, M.; Yanagi, K.; Imai, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 2152-2154.

- (135) Mahantappa, M.K.; Cole, A.P.; Waymouth, R.M. *Organometallics* **2004**, *23*, 836-845.
- (136) Mahanthappa, M.K.; Huang, K.-W.; Cole, A.P.; Waymouth, R.M. *Chem. Comm.* **2002**, 502-503.
- (137) Berg, D.J.; Andersen, R.A.; Zalkin, A. *Organometallics* **1988**, *7*, 1858-1863.
- (138) Barbier-Baudry, D.; Heiner, S.; Kubicki, M.M.; Vigier, E.; Visseaux, M.; Hafid, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 4207-4210.
- (139) Beckmann, E.; Paul, Th. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *266*, 1-28.
- (140) Schlenk, W.; Weickel, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1182-1189.
- (141) Fürstner, A.; Bogdanovic, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442-2469.
- (142) Wirth, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 63-65.
- (143) Skrydstrup, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 345-347.
- (144) Hou, Z.; Miyano, T.; Yamazaka, H.; Wakatsuki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4421-4422.
- (145) Hou, Z.; Jia, X.; Hoshino, M.; Wakatsuki, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1292-1293.
- (146) Hou, Z.; Fujita, A.; Zang, Y.; Myano, T.; Yamasaki, H.; Wakatsuki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 754-766.
- (147) Hou, Z.; Jia, X.; Fujita, A.; Tezuka, H.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *6*, 2994-3005.
- (148) Klei, E.; Telgen, J.H.; Teuben, J.H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 297-307.
- (149) Vlcek, A. Jr., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 43-49.
- (150) Covert, K.J.; Wolczanski, P.T.; Hill, S.A.; Krusic, P.J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 66-78.
- (151) Hou, Z.; Fujita, A.; Koizumi, T.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 1979-1985.
- (152) Siemeling, U.; Scheppelmann, I.; Heinze, J.; Neumann, B.; Stammer, A.; Stammer, H.-G.; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5661-5670.
- (153) Casey, C.P.; Singer, S.W.; Powell, D.R.; Hayashi, R.K.; Kavana, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090-1100.
- (154) McDade, C.; Green, J.C.; Bercaw, J.E. *Organometallics* **1982**, *1*, 1629-1634.

- (155) Luinstra, G.A.; Teuben, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3361-3367.
- (156) Stroot, J.; Beckhaus, R.; Saak, W.; Haase, D.; Lützen A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1729-1737.
- (157) Scherer, A.; Kollak, K.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1003-1010.
- (158) March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4. Auflage; John Wiley & Sons: New York, **1992**; 1-1495.
- (159) Kilner, M.; Parkin, G. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 181-191.
- (160) Kaminsky, W.; Scholz, V.; Werner, R. *Macromol. Symp.* **2000**, *159*, 9-17.
- (161) Schellenberg, J. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 675-680.
- (162) Bekurdt, A. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2002**, 1-160.
- (163) Ma, H.; Zhang, Y.; Chen, B.; Huang, J.; Qian, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1817-1824.
- (164) Nomura, K.; Fujii, K. *Macromolecules* **2003**, *26*, 2633-2641.
- (165) Kumar, A.; Gupta, S.K.; Somu, N. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, *22*, 314-323.
- (166) Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* **1990**, *A 46*, 467-473.
- (167) Wagner, M. *Dissertation, Universität Oldenburg* **1999**, 1-121.
- (168) Hou, Z.; Jia, X.; Fujita, A.; Tezuka, H.; Yamasaki, H.; Wakatsuki, Y. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2994-3005.



## **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.

Kai Schröder

## Veröffentlichungen

### Zeitschriften

„Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyllithium and  $\eta^5$ -Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitanium Complexes“  
Schröder, K.; Haase, D.; Saak, W.; Lützen, A.; Beckhaus, R.; Wichmann, S.; Schellenberg, J.  
*Organometallics* **2006**, 25, 3824-3836.

### Poster

„Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitanium half-sandwich complexes“  
*1<sup>st</sup> European Chemistry Congress*, 27. – 31. August 2006, Budapest.

“Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitanium complexes”  
*JCF Symposium 2006*, 16. – 18. März 2006, Konstanz

“Half-Sandwich-Komplexe des Titans mit Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren als Liganden“  
*8. Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, 29. – 30. September 2005, Warnemünde.

### Vorträge

„Synthese neuartiger Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitankomplexe“  
*5. Ferrocentagung*, 25. – 27. Februar 2007, Kaiserslautern.

„Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitan Halbsandwichkomplexe“  
*9. Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, 05. – 06. Oktober 2006, Warnemünde.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Kai Schröder  
Geburtsdatum / -ort: 23.07.1977 in Bramsche (Hase)  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung**

08 / 85 – 06 / 88                      Grundschule Epe  
08 / 88 – 06 / 90                      Orientierungsstufe Bramsche Gartenstadt  
08 / 90 - 06 / 97                      *Greselius-Gymnasium* Bramsche

### **Zivildienst**

07 / 97 – 08 / 98                      Altenpfleger bei der AWO Bramsche

### **Hochschulausbildung**

10 / 98 – 04 / 2003                      Studium der Chemie an der *Carl von Ossietzky* Universität  
Oldenburg  
09 / 2000                                  Vordiplom  
10 / 2001 – 03 / 2002                      Auslandssemester an der *Rijksuniversiteit* Groningen,  
Niederlande  
05 / 2003 – 10 / 2003                      Diplomarbeit im Fach Chemie (AK Beckhaus)  
Seit 03 / 2004                              Promotion im Fach Chemie (AK Beckhaus)

### **Berufliche Tätigkeiten**

10 / 2003 – 10 / 2004                      Wissenschaftlicher Hilfskraft an der Universität Oldenburg  
Seit 11 / 2004                              Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Oldenburg