



**Bindungsaktivierungsreaktionen an Amiden der Gruppe 4 Metalle –
Untersuchungen zu elektrophilen Trisamidotitankationen**

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

von

Nils Frerichs
geboren am 06.11.1991 in Nordenham

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit vom Juni 2017 bis Mai 2021 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal

Tag der Disputation: 02.07.2021

Danksagung

Ein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die Stellung des interessanten Themas, die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen, die stete Diskussionsbereitschaft und die ansteckende Begeisterung für Forschungsergebnisse jeglicher Art.

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

Ein besonderer Dank gilt auch Dr. Marc Schmidtman für die unzähligen Stunden am Diffraktometer und die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Den Mitarbeitern der zentralen Analytik danke ich für die Durchführung der NMR spektroskopischen Messungen (inklusive aller Sonderwünsche), für die Messung von Elementaranalysen und die Durchführung von massenspektrometrischen Untersuchungen.

Frau Marion Friedemann danke ich für die Bereitstellung wichtiger Ausgangsverbindungen sowie der steten Hilfsbereitschaft in der Lösung von Problemen jeglicher Art.

Allen aktuellen sowie ehemaligen Mitgliedern der AK Beckhaus danke ich für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Zahllose Aktivitäten rund um den Arbeitsalltag, seien es das Fußballturnier, der Spritwoch (insbesondere mit Dr. Tim Oswald) oder die Touren zu den Fischtown Pinguins, haben die Promotionszeit wie im Flug vergehen lassen. Besonders danken möchte ich meiner Büro- und Laborkollegin Iris Töben für die gute und unkomplizierte Zusammenarbeit. Ein großer Dank gebührt zudem Kerstin Fitschen, Simon de Graaff, Lukas Bührmann und Saskia Rathjen für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Auch den anderen Arbeitskreisen der Anorganischen und Organischen Chemie gilt ein großer Dank für den Austausch von Chemikalien, fachliche Diskussionen oder Aktivitäten wie das Doktorandenfrühstück, Feiern und Kohltouren.

Frau Dr. Saskia Rathjen möchte ich für die Durchführung der theoretischen Rechnungen danken.

Ich möchte weiterhin allen Studenten danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dies sind zum einen meine Forschungspraktikanten Tobias Helte, Dennis Geik, Jean-Marico Speldrich, Lukas „OXO“ Bührmann, Ole Ostendorf und Julia Lüttmann und zum anderen meine Bachelorstudenten Carolin Haaker, Lenard Lukas, Zainab Yusufzadeh und Raman Kurt. Danke für die teilweise „schier wilden“ Ergebnisse.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, möchte ich herzlich danken für die Unterstützung jeglicher Art. Ihr habt mein Studium erst ermöglicht. Auch Freunden und Kommilitonen danke ich für die schöne Zeit, die wir abseits des Unilebens verbracht haben.

Abkürzungen und Symbole

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
[Fc]	Ferrocenium
2-Py	2-Pyridinyl
Å	Angström
AdH	2-Adamantyl
Bn	Benzyl
CIP	Contact Ion Pair (Kontaktionenpaar)
CH _{2,Bn}	Methylengruppe eines Benzylsubstituenten
CH _{2,Cy}	Methylengruppe eines Cyclohexyl- oder Cyclohex-1-enylsubstituenten
CH _{Ar}	Methingruppe eines aromatischen Substituenten
CH _{Cp}	Methingruppe eines Cyclopentadienyl-Liganden
CH _{Cy}	Methingruppe eines Cyclohexylsubstituenten
CH _{Py}	Methingruppe eines 2-Pyridinylsubstituenten
Cp	Cyclopentadienyl
C _q	quartäres C-Atom
C _{q,Ar}	quartäres C-Atom eines Aromaten
Ct	Centroid des Cyclopentadienyl-Liganden
Cy	Cyclohexyl
Cy-1-en	Cyclohex-1-enyl
DAP	Diels-Alder-Produkt
dbpe	1,2-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan
DCM	Dichlormethan
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
FIA	Fluorid-Ionen-Affinität
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
<i>i</i>	<i>ipso</i> -Position
Int	Integral (bei der Gaschromatographie)
intStd	interner Standard
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl

ⁱ Pr-en	<i>iso</i> -Propenyl
IR	Infrarot
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption Ionisation
LS	Lewis-Säure
<i>m</i>	<i>meta</i> -Position
<i>m/z</i>	Massen zu Ladungsverhältnis (Massenspektrometrie)
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
MS	Massenspektrometrie
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernspinresonanz
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position
<i>p</i>	<i>para</i> -Position
<i>p</i> -FBN	<i>para</i> -Fluorbenzonnitril
Ph	Phenyl
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl
RT	Raumtemperatur
SSIP	Solvent Separated Ion Pair (Lösungsmittel getrenntes Ionenpaar)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
WCA	weakly coordinating anion (Schwach koordinierendes Anion)
δ	chemische Verschiebung (NMR Spektroskopie)
η	hapto

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Synthese von Organyl-Komplexen auf Basis von Tris(dicyclohexyl)amido-Verbindungen der Gruppe 4 Metalle untersucht. Der Fokus lag auf der Verwendung von ungesättigten Organylen. Es konnten erfolgreich Vinyl-, Allyl- und Phenylacetylid-Liganden eingeführt werden. Die Tris(dicyclohexylamido)vinyl-Komplexe des Titans und Zirconiums reagierten unter C–H-Aktivierungsreaktionen zu Titana- bzw. Zirconapyrrolidinen. Dies konnte anhand von zeitaufgelösten NMR Experimenten verfolgt und nachgewiesen werden. Während die Tris(dicyclohexylamido)allyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle ein flexibles Koordinationsverhalten der Allyl-Liganden zeigten, wiesen die entsprechenden Phenylacetylid-Komplexe eine hohe thermische Stabilität auf.

Des Weiteren wurden die Synthese und das Koordinationsverhalten von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{amiden})$ untersucht. Die vielseitigen Koordinationsformen der eingeführten sekundären Amido-Liganden wurden über Einkristallstrukturanalysen nachgewiesen. Es zeigten sich starke agostische Wechselwirkungen bis hin zur Bildung eines 1-Azaallyl-Komplexes durch eine doppelte C–H-Aktivierungsreaktion. Auch das Koordinationsverhalten aromatisch substituierter Amide wurde charakterisiert. Außerdem wurde das Verhalten ausgewählter $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{amide})$ gegenüber geeigneten Oxidationsmitteln zur Synthese kationischer Titanverbindungen untersucht.

Durch Einführung von 1-Azaallyl- bzw. Dibenzylamido-Liganden wurde das flexible Koordinationsverhalten dieser Liganden beleuchtet. Neben Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der zugehörigen Alkyl-Komplexe, hierzu zählen Methyl-, *n*-Butyl-, Allyl- oder Phenylacetylid-Komplexe, wurde auch die Synthese kationischer Komplexe angestrebt. Diese kationischen Verbindungen zeichneten sich durch ein flexibles Koordinationsverhalten der Liganden aus, welches sowohl über NMR Spektroskopie als auch über Einkristallstrukturanalysen nachgewiesen werden konnte.

Die Lewis-Acidität der generierten kationischen Komplexe wurde über verschiedene NMR basierte Methoden untersucht. Je nach verwendeter Methode waren Unterschiede in der Reihenfolge der Lewis-Aciditäten der untersuchten kationischen Komplexe zu beobachten. Außerdem konnte für die Umsetzung eines kationischen 1-Azaallyl-Komplexes mit *p*-Fluorbenzonnitril die Bildung eines Diiminato-Liganden festgestellt werden. Die katalytische Aktivität der hergestellten kationischen Titankomplexe wurde mit Hilfe einer Diels-Alder-Testreaktion beleuchtet. Hier konnte jedoch nur eine geringe Aktivität festgestellt werden.

Summary

In this work, the synthesis of organyl complexes based on tris(dicyclohexyl)amido compounds of group 4 metals was first investigated. The focus was on the use of unsaturated organyls. Vinyl, allyl and phenylacetylide ligands were successfully introduced. The tris(dicyclohexylamido)vinyl complexes of titanium and zirconium reacted under C–H activation reactions to give titana and zirconapyrrolidines, respectively. This was tracked and demonstrated by time-resolved NMR experiments. While the tris(dicyclohexylamido)allyl complexes of group 4 metals showed flexible coordination behavior of the allyl ligands, the corresponding phenylacetylide complexes exhibited high thermal stability.

Furthermore, the synthesis and coordination behavior of Cp₂Ti(amides) were investigated. The versatile coordination forms of the introduced secondary amido ligands were demonstrated via single crystal structure analyses. Strong agostic interactions were revealed up to the formation of a 1-azaallyl complex by a double C–H activation reaction. The coordination behavior of aromatically substituted amides was also characterized. In addition, the behavior of selected Cp₂Ti(amides) towards suitable oxidants for the synthesis of cationic titanium compounds was investigated.

By introducing 1-azaallyl or dibenzylamido ligands, the flexible coordination behavior of these ligands was elucidated. In addition to studies on the reaction behavior of the corresponding alkyl complexes, these include methyl, *n*-butyl, allyl or phenylacetylide complexes, the synthesis of cationic complexes was also aimed at. These cationic compounds were characterized by a flexible coordination behavior of the ligands, which could be detected by NMR spectroscopy as well as by single crystal structure analyses.

The Lewis acidity of the generated cationic complexes was investigated via different NMR based methods. Depending on the method used, differences in the order of Lewis acidities of the cationic complexes studied were observed. In addition, the formation of a diiminato ligand was observed for the reaction of a cationic 1-azaallyl complex with *p*-fluorbenzotrile. The catalytic activity of the prepared cationic titanium complexes was illuminated using a Diels-Alder test reaction. However, only a low activity was found here.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	C–H-Aktivierungsreaktionen und agostische Wechselwirkungen	4
2.2	Amido-Komplexe der Gruppe 4 Metalle	9
2.3	σ -Organyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle	12
2.4	Die Chemie der Metallaaziridine	15
2.5	Synthese kationischer Komplexe des Titans	21
2.5.1	Abstraktion anionischer Liganden.....	21
2.5.2	Oxidation von Ti(III)-Verbindungen	22
2.6	Stabilisierung kationischer Komplexe	24
2.7	Kationische Komplexe der Gruppe 4 Metalle in der chemischen Bindungsaktivierung	27
2.8	Methoden zur Bestimmung der Acidität von Lewis-Säuren.....	29
3	Ergebnisse und Diskussion	34
3.1	σ -Organylverbindungen von Tris(dicyclohexylamido)-Komplexen der Gruppe 4 Metalle	34
3.1.1	Vinyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle	34
3.1.2	Allyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle	48
3.1.3	Phenylacetylid-Komplexe der Gruppe 4 Metalle	54
3.2	Synthese kationischer Komplexe des Titans	59
3.2.1	Synthese und Oxidation von Cp ₂ Ti-Amiden.....	59
3.2.2	Synthese kationischer Komplexe auf Basis von Titanocendichlorid	76
3.2.3	Synthese kationischer 1-Azaallyl-Komplexe des Titans.....	82
3.2.4	Synthese kationischer Trisamidotitan-Komplexe mit Dibenzylamido- Liganden.....	100
3.2.5	Bestimmung der Lewis-Acidität kationischer Trisamidotitan-Komplexe	114
4	Zusammenfassung	133

5	Experimenteller Teil	140
5.1	Spezielle Arbeitstechniken.....	140
5.2	Lösungsmittel und Reagenzien.....	140
5.3	Verwendete Analysenmethoden und Geräte	140
5.3.1	NMR Spektroskopie	140
5.3.2	IR-Spektroskopie	141
5.3.3	Schmelzpunktbestimmung.....	141
5.3.4	Einkristallröntgenstrukturanalyse	141
5.3.5	Elementaranalyse	141
5.3.6	Massenspektrometrie (MS).....	142
5.3.7	ESR-Spektroskopie	142
5.4	Präparativer Teil	142
5.4.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	142
5.4.2	Darstellung der Zielverbindungen	145
6	Kristallographischer Anhang	222
7	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	241
8	Literatur	246

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bindungsaktivierungsreaktionen sind in nahezu jeder chemischen Reaktion zu finden. Selbst bei einfachen Reaktionen wie der Verbrennung von Methan werden zum Beispiel vier C–H-Einfachbindungen sowie zwei O=O-Doppelbindungen gebrochen und zwei neue C=O-Doppelbindungen und vier neue O–H-Einfachbindungen gebildet. Diese Totaloxidation von Methan ist jedoch im Sinne einer gezielten Bindungsaktivierungsreaktion nicht zielführend. So ist zum Beispiel die Synthese von Methanol durch selektive C–H-Aktivierung an Methan ein wichtiges Ziel, da Methanol einen grundlegenden Rohstoff in der chemischen Industrie darstellt. Außerdem ist der Transport von Methanol deutlich günstiger als der Transport von Methan.¹ Während Methanol im industriellen Maßstab aus Synthesegas hergestellt wird, werden alternative Synthesewege auf Basis von Methan untersucht.² Zusätzlich ist das Verständnis von Bindungsaktivierungsreaktionen auch von akademischen Interesse. Hier werden C–H-Aktivierungsprozesse häufig an Platinmetall-Komplexen beobachtet.³⁻⁵ Durch die begrenzte Verfügbarkeit der Metalle und den daraus resultierenden hohen Kosten bei der Verwendung dieser Verbindungen rücken die besser verfügbaren Übergangsmetalle, wie z.B. Eisen, Cobalt oder Nickel, in den Fokus des Interesses.⁶ Auch Verbindungen der frühen Übergangsmetalle finden eine breite Anwendung in katalytischen Reaktionen. So wird zum Beispiel das Tetraisopropylorthotitanat (**1**) unter anderem in der Sharpless-Epoxidierung unter Verwendung eines chiralen Reagenzes zur Synthese enantiomerenreiner Epoxide aus Alkenen verwendet.⁷ Tetrakis(dimethylamido)titan (**2**) ist ein häufig verwendeter Katalysator in der Hydroaminoalkylierung.⁸ In beiden Fällen handelt es sich um Lewis-Säuren, deren katalytische Aktivität auch auf ihren elektrophilen Eigenschaften beruht (**Abbildung 1**).



Abbildung 1: Tetraisopropylorthotitanat (**1**) und Tetrakis(dimethylamido)titan (**2**) als wichtige Vertreter für katalytisch aktive Gruppe 4 Metall-Komplexe.

Um eine kontrollierte Reaktivität solcher elektrophilen Komplexe zu ermöglichen, stehen eine Vielzahl von Liganden zur Verfügung. Einer der wichtigsten Liganden in

der Organometallchemie ist der Cyclopentadienyl-Ligand. Die auf diesem Liganden basierenden Metallocene, insbesondere der Gruppe 4 Metalle, finden unter anderem Anwendung in der Polymerisation von Olefinen. Durch geschickte Variation der Substituenten am Cp-Liganden lässt sich zudem die Taktizität des entstehenden Polymers beeinflussen.⁹ Eine gute Alternative zu den Cp-Liganden stellen Amido-Liganden dar, die auch im Tetrakis(dimethylamido)titan (**2**) verwendet werden.^{10, 11} Sie zeichnen sich sowohl durch eine zweifache Substituierbarkeit, was eine hohe Flexibilität im Design der Liganden erlaubt, als auch durch die Fähigkeit aus, neben der Metall-Stickstoff Sigmaabindung auch $N(p_\pi)-M(d_\pi)$ -Wechselwirkungen eingehen zu können. Hierbei interagiert das freie Elektronenpaar in einem p-Orbital des Stickstoffatoms mit einem unbesetzten d-Orbital des Metalls, wodurch die Metallatome auch in hohen Oxidationsstufen gut stabilisiert werden.^{12, 13} Kationische Trisamidotitan-Komplexe konnten so zum Beispiel bereits erfolgreich in der Aktivierung von CO_2 eingesetzt werden.¹⁴ Auch C-H-Aktivierungsreaktionen können an Amido-Komplexen des Titans beobachtet werden. Bereits zu Anfang der 1970er Jahre konnten BÜRGER et al. die Abspaltung von Alkanen aus alkylierten Trisamidotitan-Komplexen beobachten. Während das Alkan, welches durch Übertragung eines β -ständigen Protons des Amido-Liganden auf den Alkylrest entstanden ist, über gaschromatische Messungen nachgewiesen werden konnte, war die Charakterisierung der titanhaltigen Spezies zunächst nicht möglich. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass es sich um eine Ti(IV)-Verbindung handeln muss, da eine diamagnetische Spezies vorlag.^{15, 16} Später legten NUGENT et al. mit Hilfe von Deuterierungsexperimenten die Bildung eines Titanaaziridins nahe.¹⁷ Auch ADLER et al. bestätigten dieser Vermutungen bei der Untersuchung von alkylierten Tris(dicyclohexylamido)-Komplexen der Gruppe 4 Metalle. Es wurde auch hier die Bildung eines Titanaaziridins postuliert, welches in der Folge zu einem zweikernigen Titan-Komplex reagiert, in dem die Titanatome über zwei Imido-Einheiten verbrückt sind (**Abbildung 2**).¹⁸

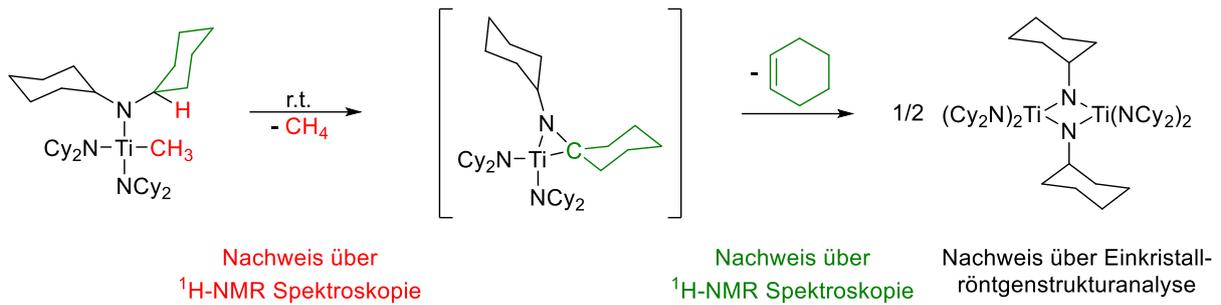


Abbildung 2: C–H-Aktivierungsreaktion in Tris(dicyclohexylamido)methyltitan unter Abspaltung von Methan und Cyclohexen zur Bildung des zweikernigen Titan-Komplexes.

Ein weiterer wichtiger Aspekt in der Chemie von Dicyclohexylamidotitan-Verbindungen ist das Auftreten agostischer Wechselwirkungen. Hierbei handelt es sich um Interaktionen des Metallatoms mit einer C–H-Bindung in β -Position des Liganden. Diese können mit Hilfe von Ti–N–C-Bindungswinkeln in Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert werden, da bei auftretenden agostischen Wechselwirkungen spitzere Winkel beobachtet werden als es im Normalfall erwartet wird.^{18, 19}

Ein Augenmerk dieser Arbeit liegt auf der Synthese von Trisamidoalkyl-Komplexen der Gruppe 4 Metalle, wobei ungesättigte Alkyl-Liganden benutzt werden. Das Reaktionsverhalten dieser ungesättigten Alkyl-Spezies unter Berücksichtigung der Erkenntnisse von BÜRGER et al. sowie ADLER et al. wird untersucht. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Synthese kationischer Amidotitan-Komplexe, wobei hier der Fokus auf strukturelle Eigenschaften gelegt wird. Es wird erforscht, ob die Generierung der kationischen Spezies einen Einfluss auf die Stärke der agostischen Wechselwirkungen hat. Eine Variation der Substituenten der Amido-Liganden und die daraus resultierende Änderung der Eigenschaften der zu synthetisierenden kationischen Komplexe werden untersucht.

2 Grundlagen

2.1 C–H-Aktivierungsreaktionen und agostische Wechselwirkungen

C–H-Bindungen zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus. So beträgt die C–H-Bindungsenergie in Methan $105 \text{ kcal mol}^{-1}$. Durch den geringen Unterschied der Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff (C: 2.55, H: 2.20)²⁰ haben C–H-Bindungen zudem nur einen schwach polaren Charakter. Deshalb stellt die Aktivierung dieser chemisch inerten C–H-Bindungen ein fundamentales Forschungsgebiet der Chemie dar. Eine selektive Funktionalisierung der schwach polaren und starken C–H-Bindungen wird angestrebt.^{1, 3, 21} Während zum Beispiel die in Kapitel 1 beschriebene Umwandlung von Methan in die Plattformchemikalie Methanol von großem industriellen Interesse ist, spielen C–H-Aktivierungsreaktionen auch in der präparativen Chemie eine große Rolle. Zu diesem Zweck kommen häufig katalytisch aktive Übergangsmetall-Verbindungen zum Einsatz. So zeigt der kationische Zirconocenmethyl-Komplex **3a** eine gute katalytische Reaktivität in der Umsetzung von α -Picolin und Propylen zu 2-Isopropyl-6-methylpyridin (**5**) (**Abbildung 3**).²²

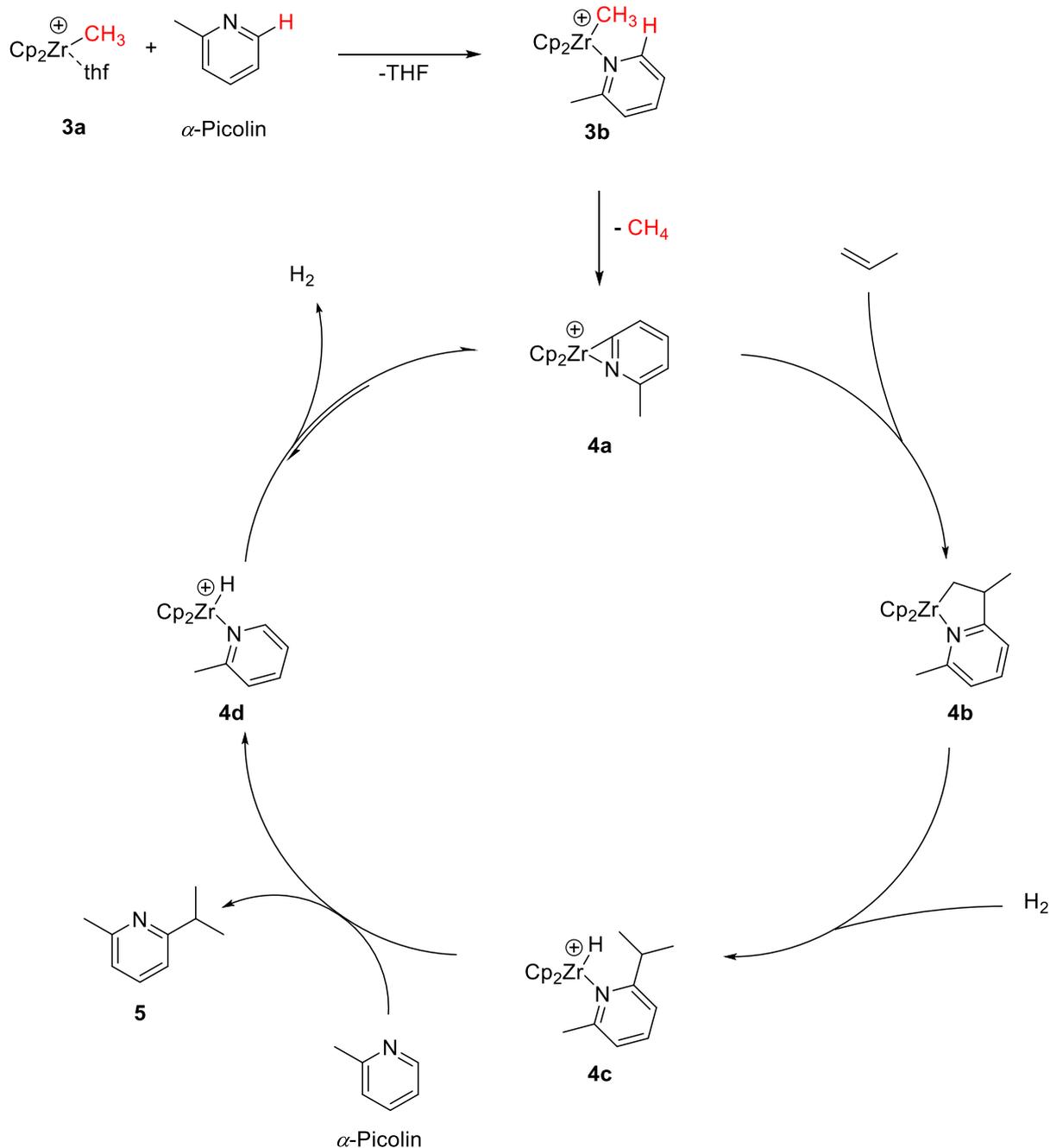


Abbildung 3: Vereinfachter Katalysezyklus nach JORDAN für die Kopplung von α -Picolin und Propylen mit Hilfe eines kationischen Zirconium-Komplexes.

Zunächst koordiniert das α -Picolin durch Ligandenaustausch an das Metallzentrum von **3a** unter Bildung von **3b**. Nach C–H-Aktivierung in *ortho*-Stellung zum Stickstoffatom wird Methan abgespalten. In die neu gebildete Zr–C-Bindung der Verbindung **4a** inseriert im Anschluss das Propylen und der Fünfring **4b** bildet sich. Nach Hydrierung entsteht **4c**, welches unter Ligandenaustausch unter Abspaltung des

Produkts **5** zu **4d** reagiert. Nun wird H_2 abgespalten und die Verbindung **4a** wird zurückgebildet. Nun kann der Katalysezyklus erneut ablaufen.²²

Werden Übergangsmetallethyl-Komplexe nach dem Schema der Verbindung **A** betrachtet (**Abbildung 4**), kann beobachtet werden, dass diese in reversiblen Folgereaktionen unter β -Hydrid-Eliminierung die zugehörigen Alken-Hydrid-Komplexe **C** bilden. Dabei bilden sich in einem Übergangszustand agostische Wechselwirkungen **B** aus.²¹

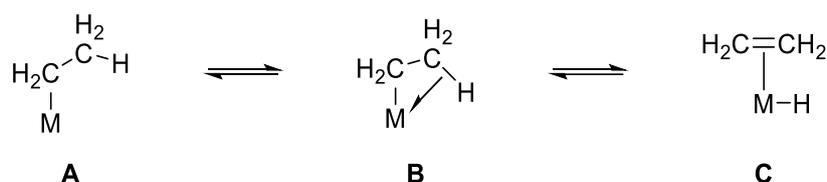


Abbildung 4: β -Hydrid-Eliminierung in Übergangsmetallethyl-Komplexen (**A** \rightarrow **C**) unter Beteiligung agostischer Wechselwirkungen (**B**).

Der Begriff der agostischen Wechselwirkungen wurde im Jahr 1983 durch BROOKHART und GREEN geprägt.²³ Agostische Wechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle im Verständnis von C–H-Aktivierungsreaktionen. Diese Wechselwirkungen beschreiben die häufig intramolekulare Interaktion einer C–H-Bindung mit einem Metallzentrum. Es handelt sich hierbei also um eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung.²⁴ Sie kann also als η^2 -artige Bindung der C–H-Bindung an das Metallzentrum verstanden werden. Daraus ergeben sich zwangsläufig strukturelle Veränderungen im Liganden. Diese Änderungen können anhand von Beugungsexperimenten an Einkristallen nachgewiesen werden. Bei Röntgenbeugungsexperimenten wird der Fokus auf die Verzerrung des Ligandengerüsts gelegt, da sich eine Lokalisierung des Wasserstoffatoms in direkter Nachbarschaft zum Metallzentrum als Herausforderung gestaltet. Insbesondere der $M-C_\alpha-C_\beta$ -Winkel wird hierbei betrachtet.²⁵⁻²⁷ Im Vergleich dazu sind in Neutronenbeugungsexperimenten die Positionen der H-Atome sehr gut messbar, was auch die Bestimmung von $M\cdots H$ -Bindungslängen ermöglicht. Problematisch ist hier aber die benötigte Größe der Einkristalle, die deutlich größer sein müssen als in den entsprechenden Röntgenbeugungsversuchen.²¹ Auf Grund der Bindungsenergien von 5-40 kJ/mol können agostische Wechselwirkungen zu den schwachen Wechselwirkungen gezählt werden.²¹ Wichtig für die Bildung des Alken-Hydrid-Komplexes **C** (**Abbildung 4**) sind besetzte d-Orbitale zur Ausbildung einer Rückbindung zum Liganden. Da es sich bei frühen Übergangsmetall-Komplexen

häufig um d^0 -Systeme handelt, ist die β -H-Eliminierung nicht bevorzugt. Sie wird deshalb hauptsächlich für Alkyl-Komplexe der späten Übergangsmetalle gefunden.^{21, 25, 28-30} Einer der ersten Metall-Komplexe, bei dem eine agostische Wechselwirkung strukturell charakterisiert wurde, ist das $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**6**), bei dem eine *ortho*-C–H-Bindung eines Triphenylphosphin-Liganden mit dem Metallzentrum interagiert (**Abbildung 5**).

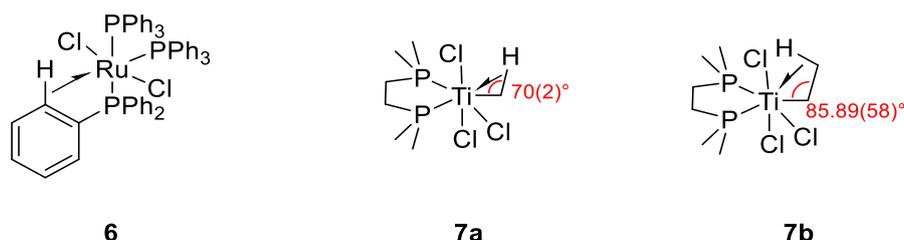


Abbildung 5: Ausgewählte Beispiele für Übergangsmetall-Komplexe mit agostischen Wechselwirkungen.

Die Autoren hielten die beobachteten verringerten Atomabstände allerdings für normale Interaktionen innerhalb eines fünffach koordinierten d^6 -Komplexes. Dies führten sie auf das Konzept der Van-der-Waals-Radien zurück, wobei der Ruthenium-Wasserstoff-Abstand innerhalb der erwarteten Werte liegt.³¹ Schnell folgten weitere Beispiele wie zum Beispiel der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$ ³² oder das *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$,³³ bei denen ebenfalls die Koordination einer *ortho*-C–H-Bindung zum Metallzentrum beobachtet werden konnte. Auch für die frühen Übergangsmetalle konnten entsprechende Wechselwirkungen nachgewiesen werden. 1982 wurden Alkyl-Komplexe des Titans publiziert, bei denen eine starke Koordination einer C–H-Bindung an das Titanzentrum erkennbar ist. Die Verbindungen $\text{Cl}_3\text{TiCH}_3(\text{dmpe})$ ³⁴ (**7a**) und $\text{Cl}_3\text{TiCH}_2\text{CH}_3(\text{dmpe})$ ²⁵ (**7b**) ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) gelten in der heutigen Zeit als Lehrbuchbeispiele für agostische Wechselwirkungen (**Abbildung 5**).^{21, 35}

Ein Nachweis agostischer Wechselwirkungen kann neben Beugungsexperimenten auch über NMR Spektroskopie erfolgen. Die Schwierigkeiten bestehen hierbei darin, dass auf Grund der Schwäche der agostischen Wechselwirkungen gerade bei Methylgruppen eine hohe Fluktuation auf der NMR Zeitskala herrscht. Daher ist häufig eine Messung bei tiefen Temperaturen erforderlich. So zeigt zum Beispiel der Komplex $[\text{EtNi}(\text{dbpe})]^+$ ($\text{dbpe} = \text{}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$) bei Raumtemperatur ein Signal für die β -Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von -1.24 ppm. Durch die Messung bei einer Temperatur von 173 K spaltet sich das Signal in zwei Resonanzen

bei +1.1 ppm und bei -5.8 ppm auf, wobei das Signal im Hochfeld dem agostisch wechselwirkenden Proton zugeordnet werden konnte.³⁶ Durch die M···H–C-Wechselwirkung wird eine Umverteilung von Elektronendichte bewirkt, die einen Einfluss auf die chemische Verschiebung der beteiligten Atomkerne hat. Zusätzlich wird durch die veränderten Bindungsverhältnisse die $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstante der 1H - und ^{13}C -Kerne verkleinert.²¹ An dem aktuellen Beispiel des kationischen Hafnium-Komplexes **8** wird dies verdeutlicht (**Abbildung 6**).³⁷

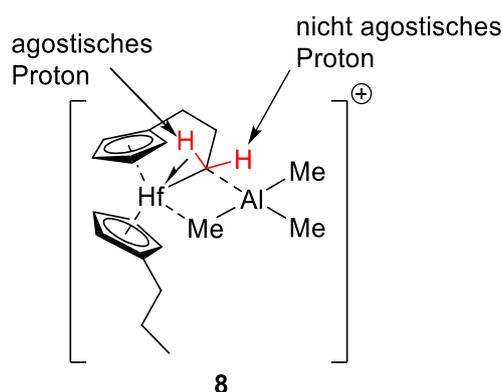


Abbildung 6: Kationischer Hafnium-Komplex mit nachweisbaren agostischen Wechselwirkungen.

Im Falle des kationischen Hafnium-Komplexes **8** sind agostische Wechselwirkungen bereits bei Raumtemperatur nachweisbar. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der markierten Methylengruppe weisen eine Differenz von circa 7 ppm auf. Während das agostisch wechselwirkende Proton eine chemische Verschiebung von -3.25 ppm und die Kopplungskonstante $^1J_{C,H} = 95$ Hz aufweist, liegen die Werte für das nicht wechselwirkende Proton bei $\delta = 3.54$ ppm und $^1J_{C,H} = 111$ Hz.³⁷ Die erwartete Kopplungskonstante für C(sp³)–H Bindungen liegt im Bereich von 120-130 Hz.³⁸

Eine weitere Methode zum Nachweis der beschriebenen Schwächung der C–H-Bindung stellt die Infrarotspektroskopie dar. Banden von C–H-Streckschwingungen im Bereich von 2800 cm⁻¹ bis 2000 cm⁻¹ gelten als Indiz für agostische Wechselwirkungen.^{21, 25, 26, 39}

Neben den gezeigten Alkyl-Komplexen der Übergangsmetalle zeigen auch Amido-Komplexe das Phänomen der agostischen Wechselwirkungen. Sowohl bei den Diisopropylamidotitan- (**9**) und Diisopropylamidozirconium-Komplexen (**10**) als auch beim Dicyclohexylamidotitan-Komplex (**11**) konnten agostische Wechselwirkungen nachgewiesen werden (**Abbildung 7**).^{18, 19, 40}

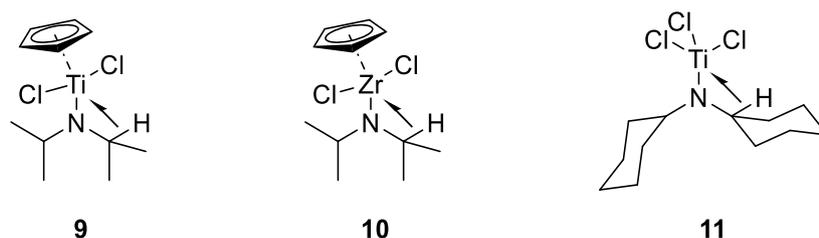


Abbildung 7: Amido-Komplexe der Gruppe 4 Metalle mit nachgewiesenen agostischen Wechselwirkungen.

Analog zu den bereits gezeigten Alkyl-Komplexen der frühen Übergangsmetalle sind auch in den Verbindungen **9** - **11** Deformationen im Ligandengerüst zu finden, die sich auf agostische Wechselwirkungen zurückführen lassen. Der $M-N_{\alpha}-C_{\beta}$ -Winkel weicht deutlich von den erwarteten 120° ab.^{18, 40} Der von PUP1 beschriebene Komplex **9** gilt mit einem Bindungswinkel von $100.4(1)^{\circ}$ in der Literatur zur Zeit als Titanamido-Komplex mit dem kleinsten $M-N_{\alpha}-C_{\beta}$ -Winkel.¹⁹ Ein Unterschied zu den zuvor beschriebenen Alkyl-Komplexen besteht allerdings darin, dass β -H-Eliminierungsprozesse in Amido-Komplexen sehr selten beobachtet werden. So bildete sich zum Beispiel erst bei 110°C der Hydrido-Komplex $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ aus dem Amido-Komplex $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ph}\}]$. Als Koppelprodukt konnte das zugehörige Imin isoliert werden.⁴¹ Während in Übergangsmetallalkyl-Komplexen die $M-C$ -Bindung durch negative Hyperkonjugation delokalisieren kann,^{42, 43} ist dies für Übergangsmetallamido-Komplexe auf Grund des Doppelbindungscharakters der $M-N$ -Bindung nicht möglich. Durch starke $N(p\pi)-M(d\pi)$ -Wechselwirkungen ist die Delokalisierung der Bindungselektronen durch hyperkonjugative Prozesse eingeschränkt.^{19, 44} Zusätzlich fällt auf, dass in Alkyl-Komplexen eine Verkürzung der $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung zu beobachten ist. Die Bindung erhält also olefinischen Charakter.⁴⁵ Im Gegensatz dazu findet in Amido-Komplexen eher eine Aktivierung der $N_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung statt. Die Bindung wird also verlängert.¹⁹ Die Untersuchung agostischer Wechselwirkungen an Übergangsmetallamido-Komplexen stellt also einen interessanten Forschungsaspekt dar, wenngleich eine Vergleichbarkeit mit Übergangsmetallalkyl-Komplexen nicht direkt gegeben ist.

2.2 Amido-Komplexe der Gruppe 4 Metalle

In der Untersuchung von Reaktivitäten der Übergangsmetall-Komplexe steht eine Vielzahl von Liganden zur Auswahl. Neben den weit verbreiteten Cyclopentadienyl-

Liganden als anionische Liganden finden auch neutrale Verbindungen, wie zum Beispiel Phosphine, *N*-heterocyclische Carbene oder das Kohlenstoffmonoxid, eine häufige Anwendung.^{9, 35}

In den 1960er und -70er Jahren kamen die Amide der Gruppe 4 Metalle auf. Beim Vergleich der M–N-Bindungen mit M–C-Bindungen wurde festgestellt, dass die Metall-Stickstoff-Bindung eine deutlich stärkere thermodynamische Stabilität aufweist. Auf Grund der daraus resultierenden höheren Reaktivität wurden Metall-Kohlenstoff-Bindungen deutlich intensiver untersucht und die Metallocene rückten in den Fokus. Mitte der 1980er Jahre wurden Alternativen zu den Cyclopentadienyl-basierten Komplexen gesucht, um die Eigenschaften der gewünschten Katalysatoren noch besser einstellen zu können.¹³ Auf Grund der Fähigkeit, Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen stabilisieren zu können, wurden Amido-Liganden erneut verwendet und untersucht.⁴⁶ Durch ihre doppelte Substituierbarkeit eröffnen sich zusätzlich große Möglichkeiten im Ligandendesign, was wiederum eine sehr gute Einstellung bestimmter Eigenschaften in den Zielverbindungen begünstigt. Ein weiterer Vorteil der Amido-Liganden ist die Fähigkeit, neben einer M–N- σ -Bindung auch eine M–N- π -Bindung auszubilden. Dabei koordiniert das freie Elektronenpaar im p-Orbital des Stickstoffatoms in unbesetzte d-Orbitale des Metallatoms (**Abbildung 8**).⁴⁷

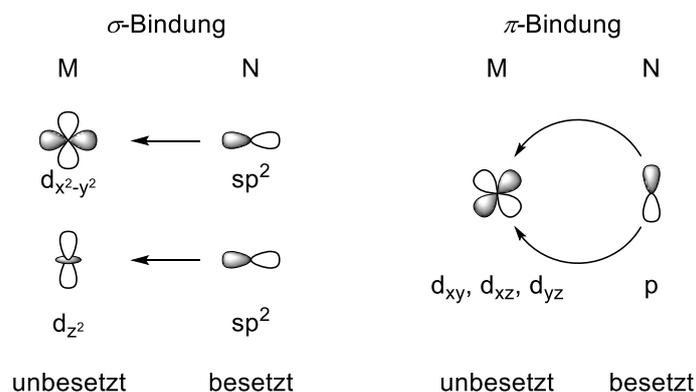


Abbildung 8: Orbitalwechselwirkungen in Übergangsmetallamido-Komplexen.

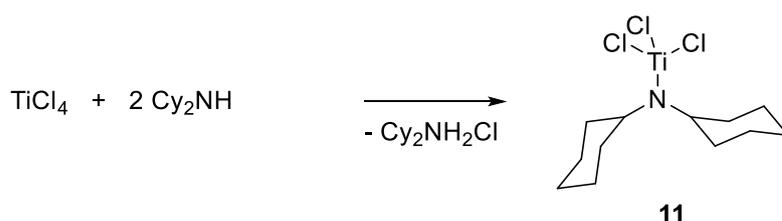
Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen können die gezeigten Orbitalwechselwirkungen belegt werden, da das Stickstoffatom durch den Doppelbindungscharakter der M–N-Bindung eine planare Umgebung besitzt. Dies kann an der Winkelsumme um das Stickstoffatom gezeigt werden, die in diesem Fall 360° beträgt.^{48, 49}

Es besteht ein vielfältiger synthetischer Zugang zur Generierung von Metallamido-Komplexen. BÜRGER stellte 1969 die Synthese von Titanamido-Komplexen auf der Basis von TiCl_4 und Trimethylsilylaminen vor. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie gelang zudem eine mehrfache Substitution am Titanzentrum.⁵⁰ Die direkte Umsetzung von TiCl_4 mit einem sekundären Amin war nur in einem Fall erfolgreich. Bei der Umsetzung von TiCl_4 mit Dicyclohexylamin gelang die Synthese von Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**11**).¹⁸ Auch Salzmetathesereaktionen können erfolgreich eingesetzt werden. So wird das bereits in **Abbildung 1** gezeigte Tetrakis(dimethylamido)titan (**2**) aus Lithiumdimethylamid und TiCl_4 unter Abspaltung von LiCl synthetisiert (**Abbildung 9**).⁵¹

Reaktion mit Silylaminen:



Reaktion mit sekundärem Amin:



Salzmetathesereaktion:

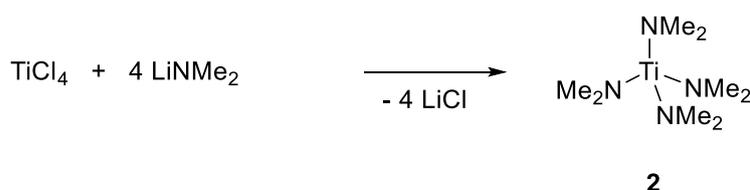


Abbildung 9: Diverse Syntheserouten zur Generierung von Titanamido-Komplexen.

In weiteren Funktionalisierungen kann im Anschluss durch Ligandenaustauschreaktionen mit H-aciden Verbindungen das Tetrakis(dimethylamido)titan derivatisiert werden.^{52, 53}

Amidometall-Halogenid-Komplexe können zudem in Alkylierungsreaktionen, zum Beispiel mit Hilfe von Grignard-Reagenzien oder Lithium-Organen, in die entsprechenden Amidometallalkyl-Komplexe überführt werden. Diese wiederum können diverse Reaktionsmuster zeigen. So können zum Beispiel Reaktionen mit Protonen in β -Position im Liganden, falls diese vorhanden sind, unter Abspaltung der

entsprechenden H-Alkyle stattfinden. Dies konnte bereits von BÜRGER und ADLER beschrieben werden (siehe **Abbildung 10**).^{15, 16, 18} Außerdem können zweifach alkylierte Metall-Komplexe der Gruppe 4 als Katalysatoren in der Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Die Präkatalysatoren müssen zunächst mit Lewis-aciden Co-Katalysatoren wie dem $B(C_6F_5)_3$ oder durch Protonenquellen wie Ammoniumsalzen der Form $[HNR_3][WCA]$ aktiviert werden. Der in **Abbildung 10** gezeigte Zirconium-Komplex eignet sich zum Beispiel zur Polymerisation von 1-Hexen.⁵⁴

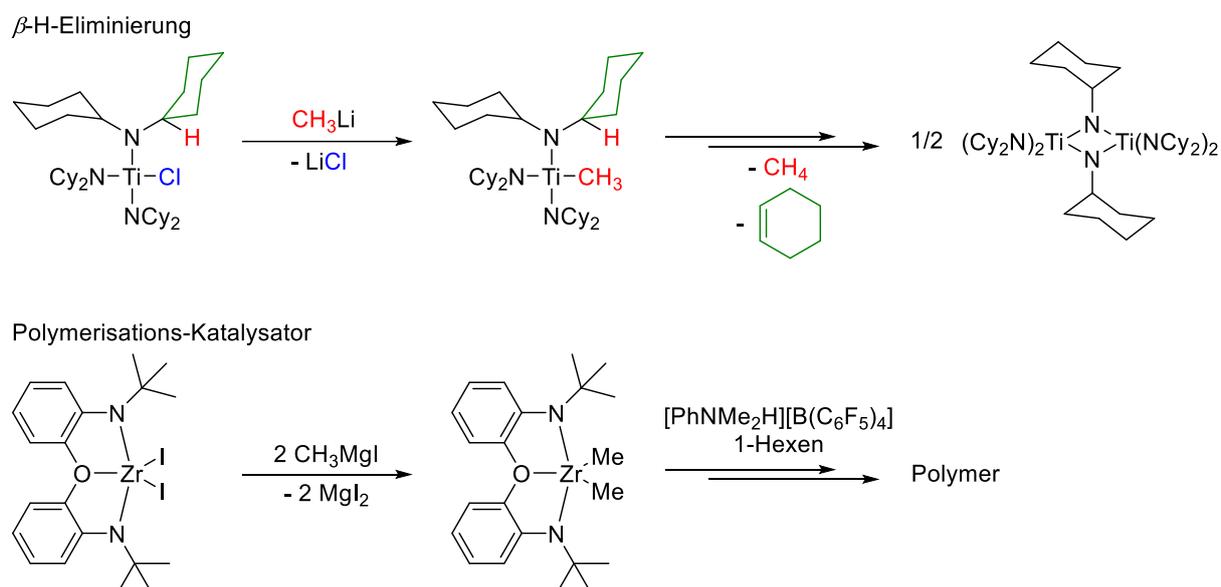


Abbildung 10: Synthese und Folgereaktionen von Amidometallalkyl-Komplexen der Gruppe 4 Metalle.

Diese breiten Anwendungsmöglichkeiten in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen machen Amido-Metall-Komplexe aufgrund der gut einstellbaren elektronischen und sterischen Eigenschaften zu einer viel beachteten Verbindungsklasse.

2.3 σ -Organyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle

Neben der bereits erwähnten Fähigkeit, Olefine zu polymerisieren, sind σ -Organyl-Verbindungen der Gruppe 4 Metalle auch in vielen anderen Bereichen der metallorganischen Chemie vertreten. Durch zweifache Alkylierung von Zirconocendichlorid konnte NEGISHI ein Zirconocyclopropan als Quelle für Zirconocen generieren, welches *in situ* durch eine β -H-Eliminierung entsteht.^{55, 56} Das Negishi-

Reagenz kann im Anschluss zum Beispiel zur Synthese von Heterolen genutzt werden (**Abbildung 11**).^{57, 58}

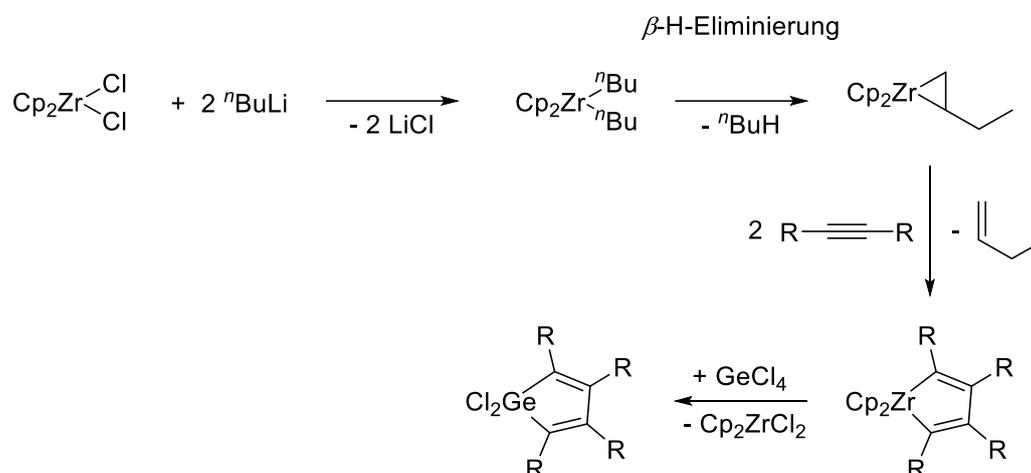
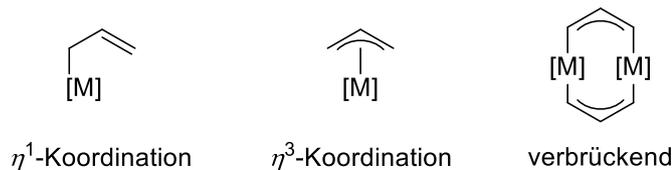


Abbildung 11: Synthese und ausgewähltes Beispiel zur Nutzung des NEGISHI-Reagenzes.

Als weiterer Vertreter der Organyle sind Allyl-Liganden in der Lage, zwei Titanzentren zu verbrücken. Bimetallische Systeme werden untersucht, da vermutet wird, dass sie Reaktionen katalysieren können, die mit monometallischen Verbindungen nicht möglich sind.⁵⁹ Durch die Verbrückung mit Allyl-Liganden werden kurze Metall-Metall-Abstände realisiert.⁶⁰ Neodym-Allyl-Spezies werden außerdem als wichtige Startverbindungen in der selektiven Polymerisation von 1,3-Butadien angesehen.⁶¹⁻⁶³ Allyl-Liganden sind in der Lage, verschiedene Koordinationsmodi aufzuweisen. Neben einer η^3 -Koordinationsmodi konnten auch der η^1 -Modus und die bereits erwähnten verbrückenden Liganden nachgewiesen werden (**Abbildung 12**).^{60, 64}

Koordinationsmodi:



Orbitalbetrachtung von η^3 -Metall-Allyl-Komplexen:

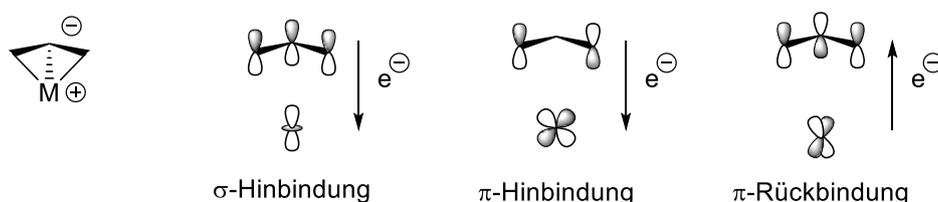


Abbildung 12: Ausgewählte Koordinationsmodi von Allyl-Liganden und Orbitalwechselwirkungen in Metall-Allyl-Komplexen mit η^3 -Koordination.

Die Koordination von Allyl-Liganden findet über die π -Orbitale des Allylsystems statt (**Abbildung 12**). Diese stehen orthogonal zur Ebene der Kohlenstoffatome. Durch diese Koordinationsform befindet sich das Metall über bzw. unter der Allyl-Ebene. Da bei der π -Hinbindung lediglich eine Wechselwirkung mit den äußeren Kohlenstoffatomen des Allyl-Liganden stattfindet, ist der Abstand zwischen dem Metallatom und dem mittleren Kohlenstoffatom des Allyl-Liganden in der Regel länger als der Abstand zwischen dem Metallatom und den äußeren Kohlenstoffatomen.³⁵

Auch Vinyl-Komplexe verschiedener Gruppe 4 Metallocen-Derivate zeigen interessante Eigenschaften. Aus Divinyl-Komplexen des Titans kann ein Titanaallen generiert werden, welches durch H-acide Reagenzien oder Alkene abgefangen werden kann (**Abbildung 13**).⁶⁵⁻⁶⁷ Auch die Bildung von Zirconacyclopent-2-enen aus Divinyl-Verbindungen des Zirconiums ist möglich.⁶⁷

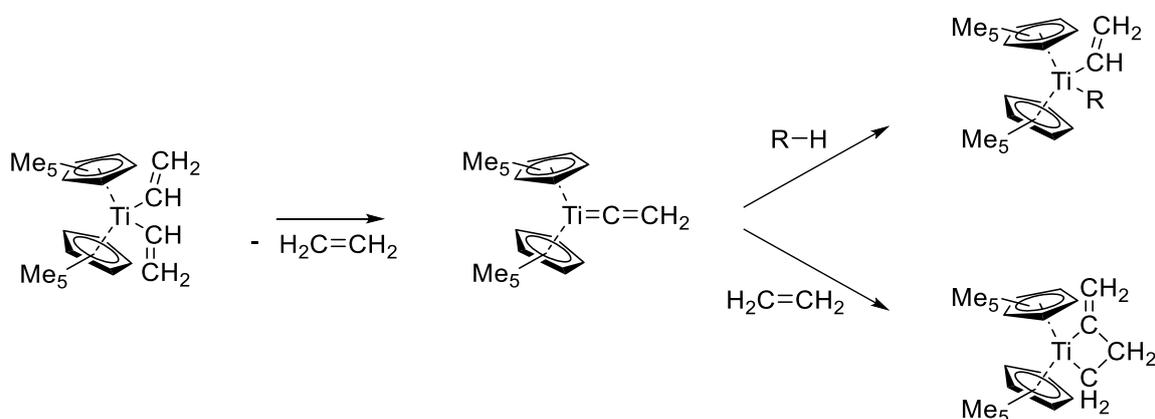


Abbildung 13: Bildung eines Titanaallens aus einem Divinyl-Titan-Komplex.

Neben den genannten Liganden zeigen auch Derivate der Acetylide interessante Reaktionseigenschaften. Metall-Komplexe mit zwei terminal gebundenen Alkin-Liganden können als Pinzetten-Liganden für andere Metalle fungieren. Dadurch ist die Synthese heterobimetallischer Komplexe möglich (**Abbildung 14**).^{68, 69} Durch reduktive Kupplungen können Zirconacyclopentadiene generiert werden.⁷⁰

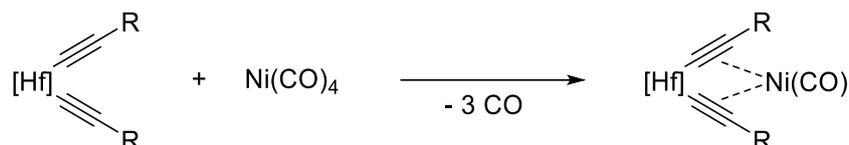
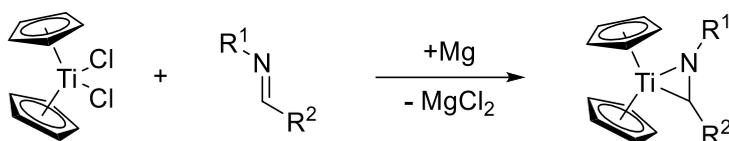


Abbildung 14: Synthese eines heterobimetallischen Komplexes auf Basis eines Bis(acetylid)hafnium-Komplexes.

2.4 Die Chemie der Metallaaziridine

Wie bereits in Kapitel 1 und Kapitel 2.2 beschrieben, wird bei der Thermolyse von Tris(alkylamido)titanalkylen die Bildung eines Titanaaziridins als Zwischenstufe postuliert.^{17, 18} Während die Verbindungen in diesen Fällen noch nicht strukturell charakterisiert werden konnten, sind Titanaaziridine über andere Synthesewege sehr gut zugänglich. Durch Reduktion von Titanocendichlorid mit Magnesium in Gegenwart von Aldiminen lassen sich Titanaaziridine ebenso darstellen wie durch doppelte C–H- und N–H-Aktivierung von sekundären Aminen an Bis(pentafulven)titan-Komplexen (**Abbildung 15**).^{71, 72}

Reduktive Komplexierung:



N–H- und C–H- Aktivierung

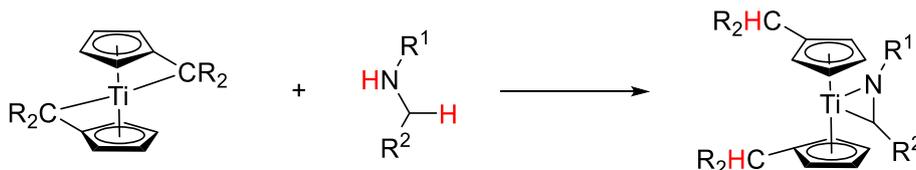


Abbildung 15: Synthese von Titanaaziridinen durch reduktive Komplexierung von Iminen oder durch doppelte C–H- und N–H-Aktivierung von sekundären Aminen.

Titanaaziridine gelten als Schlüsselintermediat in der Hydroaminoalkylierung. Durch C–H-Aktivierung und Abspaltung von Dimethylamin bildet sich das entsprechende Titanaaziridin. In dieses Titanaaziridin können nun Alkene inserieren und es bildet sich das entsprechende Titanapyrrolidin. Durch anschließende N–H- und C–H-Aktivierung an einem neuen Substratmolekül wird das Titanaaziridin zurückerhalten und das Hydroaminoalkylierungsprodukt abgespalten. (**Abbildung 16**).⁸

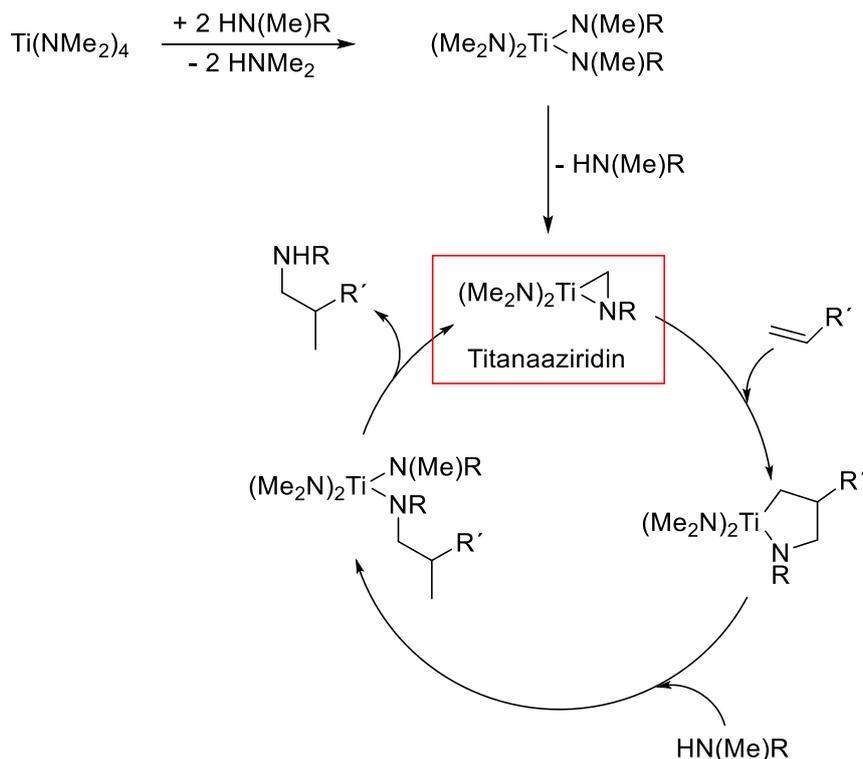


Abbildung 16: Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Hydroaminoalkylierung.

Die Hydroaminoalkylierung ist eine Reaktion, bei der komplexe Amine atomökonomisch aus gut verfügbaren Ausgangssubstanzen synthetisiert werden können. So konnte kürzlich Ethylen erfolgreich in einer Titan-katalysierten Reaktion eingesetzt werden.⁷³ Auch die Umsetzung von Dimethylamin konnte bereits realisiert werden.⁵¹ Neben diesen homogen katalysierten Reaktionen ist auch eine heterogen katalysierte Reaktionsführung möglich.^{74, 75} Wie der Reaktionsmechanismus bereits andeutet, sind Titanaaziridine gut geeignet um sie mit Mehrfachbindungssubstraten umzusetzen (**Abbildung 16**). Durch die starke Polarisierung der Ti–C-Bindung können Insertionsreaktionen unter Ringerweiterung ablaufen.^{71, 72} Werden die Reaktionsprodukte im Anschluss hydrolysiert, können die entsprechenden Amine erhalten werden (**Abbildung 17**).⁷⁶

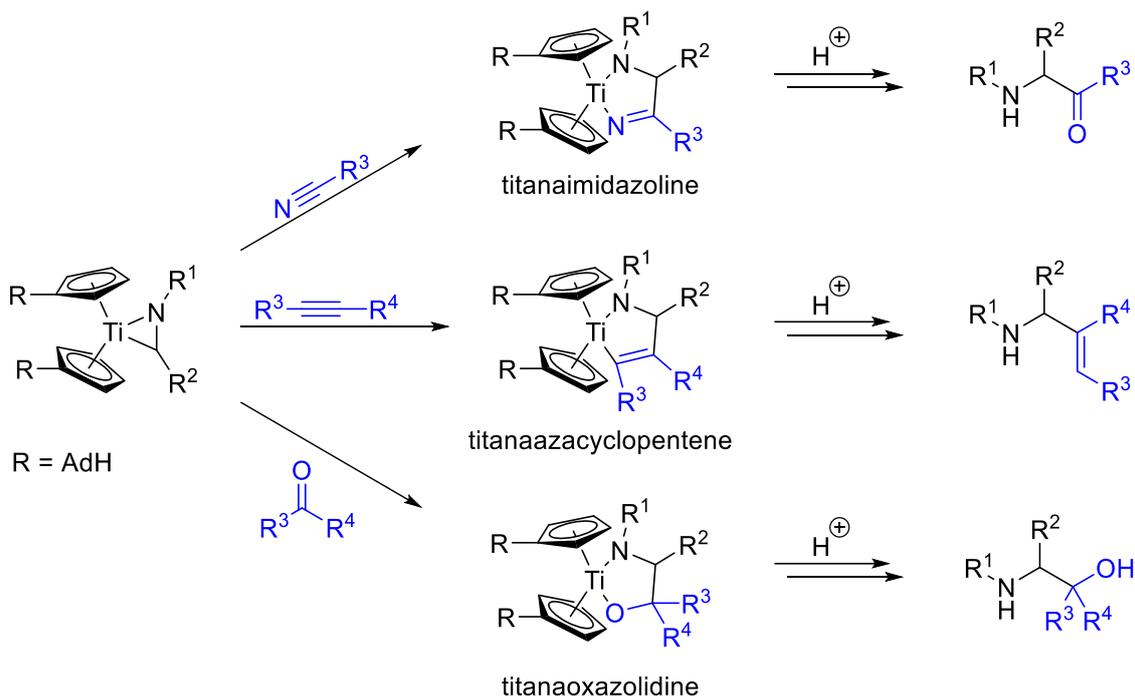


Abbildung 17: Insertion von Mehrfachbindungssubstraten in Titanaaziridine und Generierung der entsprechenden Amine durch Hydrolyse der Fünfringstrukturen.

Bei den gezeigten Titanaaziridinen handelt es sich ausschließlich um Komplexe von Aldiminen. Die Synthese von Titanaaziridinen auf Basis von Ketiminen stellt eine größere Herausforderung dar. Die reduktive Komplexierung aromatisch substituierter Ketimine führte zur Bildung von Azabutadien-Komplexen.^{77, 78} Diese Titanacyclopentene zeichnen sich jedoch dadurch aus, dass sie eine analoge Reaktivität zu den Titanaaziridinen zeigen, die aus Aldiminen generiert wurden. Durch Umsetzung mit Mehrfachbindungssubstraten werden Fünfringstrukturen erhalten (**Abbildung 18**).⁷⁸

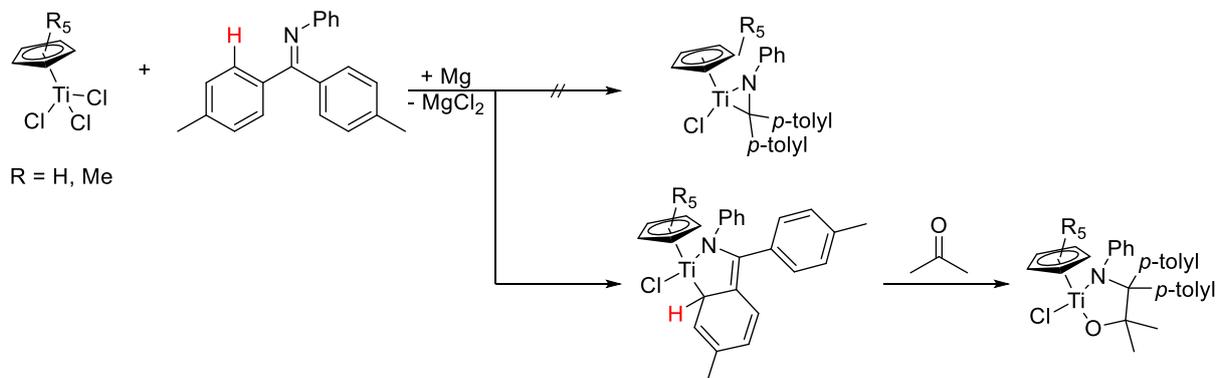


Abbildung 18: Komplexierung aromatischer Ketimine zur Bildung von Azabutadien-Komplexen und deren Reaktivität gegenüber Aceton.

Eine weitere Besonderheit ist die Synthese von Titanaaziridinen, bei denen das C-Atom im Dreiring ein Spiroatom ist. Die direkte Komplexierung von Ketiminen, die auf cyclischen Ketonen beruhen, ist bisher nicht gelungen.⁷⁹ Es ist jedoch gelungen, durch Deprotonierung eines Dicyclohexylamido-Liganden an einem Pentafulventitan-Komplex ein entsprechendes Titanaaziridin zu generieren. Ebenfalls durch Deprotonierung eines Dicyclohexylamido-Liganden konnte ein Tantalaaaziridin generiert werden. Hier findet die Deprotonierung jedoch unter Beteiligung eines zweiten Dicyclohexylamido-Liganden unter Abspaltung von Dicyclohexylamin statt. Ein Niobaaziridin konnte durch Reduktion eines Triflat-Komplexes des Niobs gelingen. Durch eine C–H-Aktivierungsreaktion wird ein Hydrid auf das Niob übertragen und zusätzlich bildet sich das Niobaaziridin. Das Niob wird dadurch wieder von Nb(III) zu Nb(V) oxidiert (**Abbildung 19**).^{18, 80, 81}

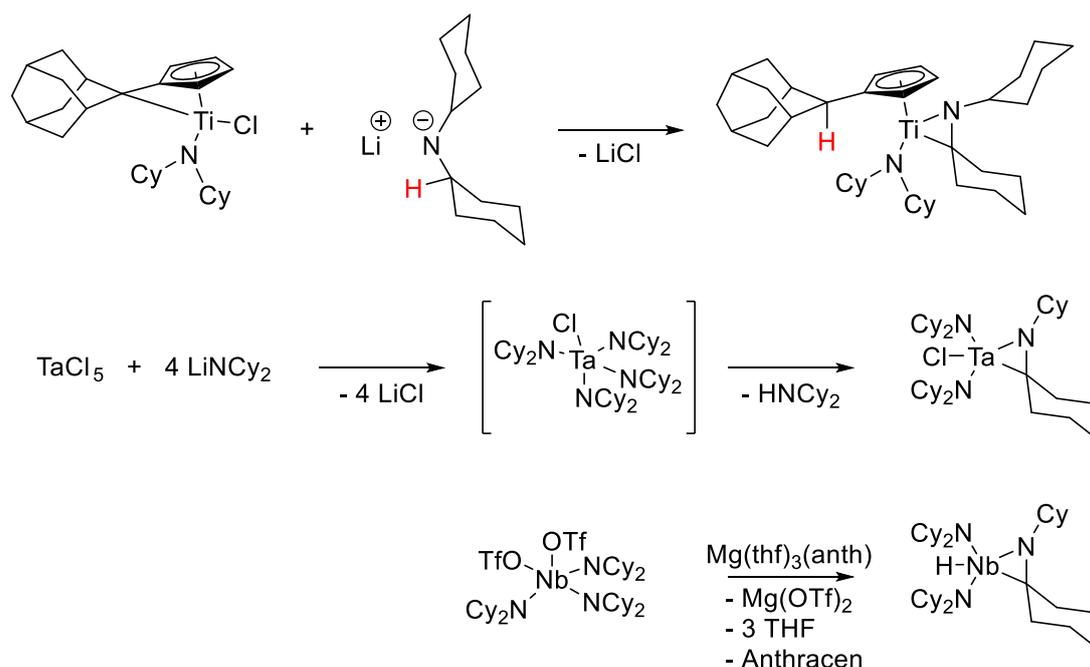


Abbildung 19: Synthesewege zur Generierung von Metallaaziridinen mit spirocyclischem C-Atom.

Ein Vergleich von C–N-Bindungslängen verschiedener Aldimin-Komplexe und der in **Abbildung 19** gezeigten Ketimin-Komplexe wird in **Abbildung 20** aufgezeigt.

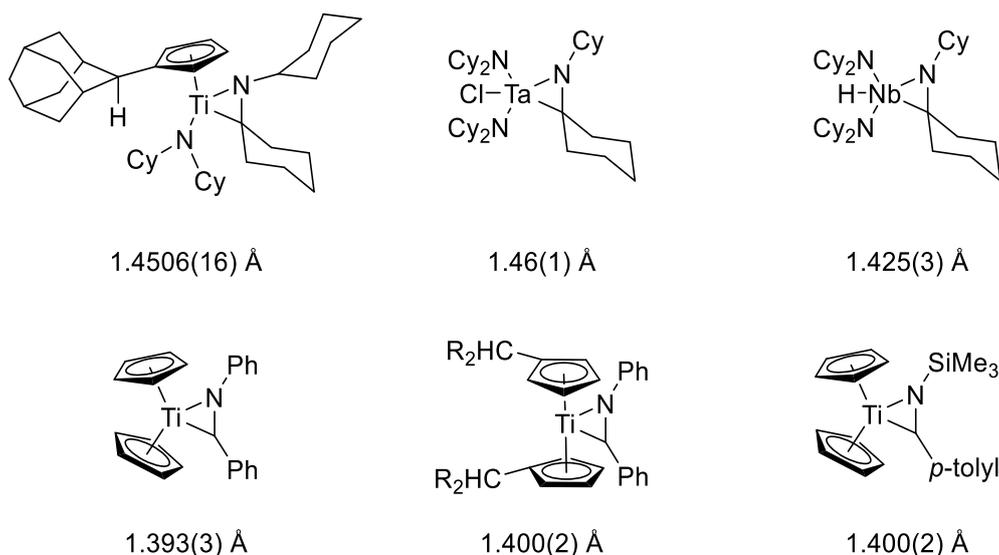


Abbildung 20: Vergleich der C–N-Bindungsängen von Metallaziridinen gebildet aus Ketiminen (obere Reihe) oder Aldiminen (untere Reihe).

Es fällt auf, dass die C–N-Bindungsängen in den Aldimin-Komplexen deutlich kürzer sind als in den gezeigten Ketimin-Komplexen. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse in Metallaziridinen kann das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^{82, 83} herangezogen werden (**Abbildung 21**).

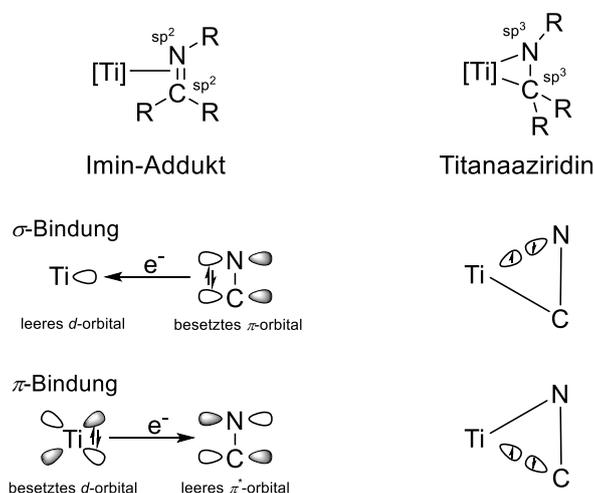


Abbildung 21: Dewar-Chatt-Duncanson-Modell zur Betrachtung der Bindungsverhältnisse in Titanaaziridinen.

Unter Einbezug des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells können die Aldimin-Komplexe des Titans eher als Imin-Addukte gezählt werden, da die kürzere C–N-Bindung auf einen Doppelbindungscharakter hinweist. Bei den Ketimin-Komplexen handelt es sich durch die längere C–N-Bindung eher um ein Metallaziridin. Dieser hohe Grad an Aktivierung der C–N-Bindung kann für die besondere Reaktivität der Ketimin-

Komplexe sprechen. So wurde an Stelle einer Insertion des Ketons in die Ti–C-Bindung des Titanaaziridins eine H-Shift und eine Insertion des Ketons in die Bindung zwischen dem Titanatom und dem exocyclischen Kohlenstoffatoms des Pentafulven-Liganden beobachtet (**Abbildung 22**).⁸⁴

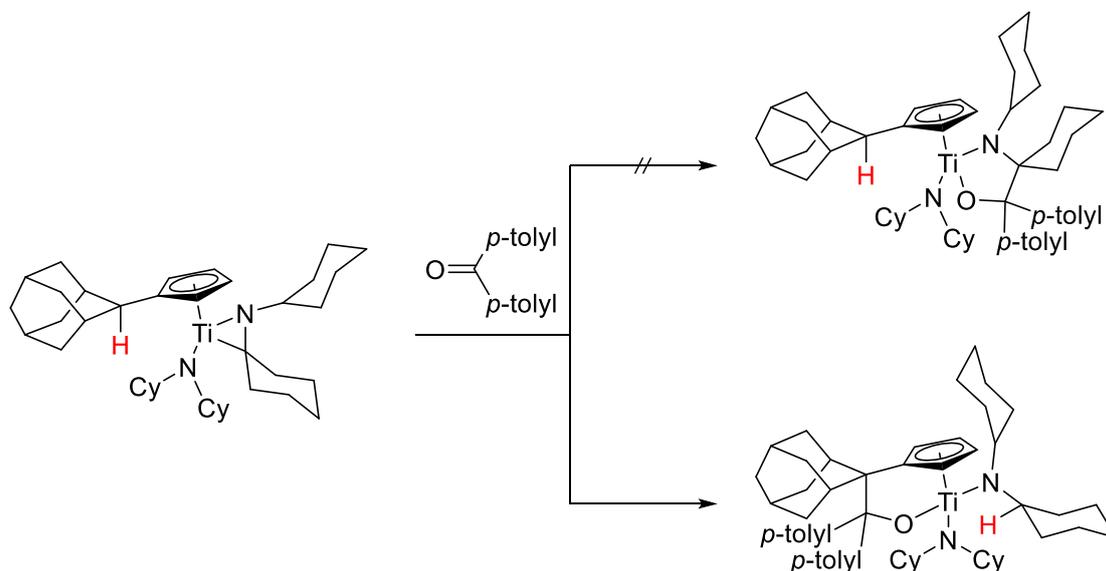


Abbildung 22: Ungewöhnliche Reaktivität eines Titan-Ketimin-Komplexes.

Wie in Kapitel 1 bereits beschrieben wurde, wird außerdem die Bildung eines analogen Titanaaziridins bei der Thermolyse von Tris(dicyclohexylamido)titanalkylen postuliert, welches jedoch in situ unter Abspaltung von Cyclohexen zum entsprechenden Titanimido-Komplex reagiert. Eine ähnliche Reaktion konnte auch CASTRO beobachten, bei dem aus einem Tantal-Ketimin-Komplex ebenfalls ein Alken abgespalten wurde (**Abbildung 23**).⁸⁵

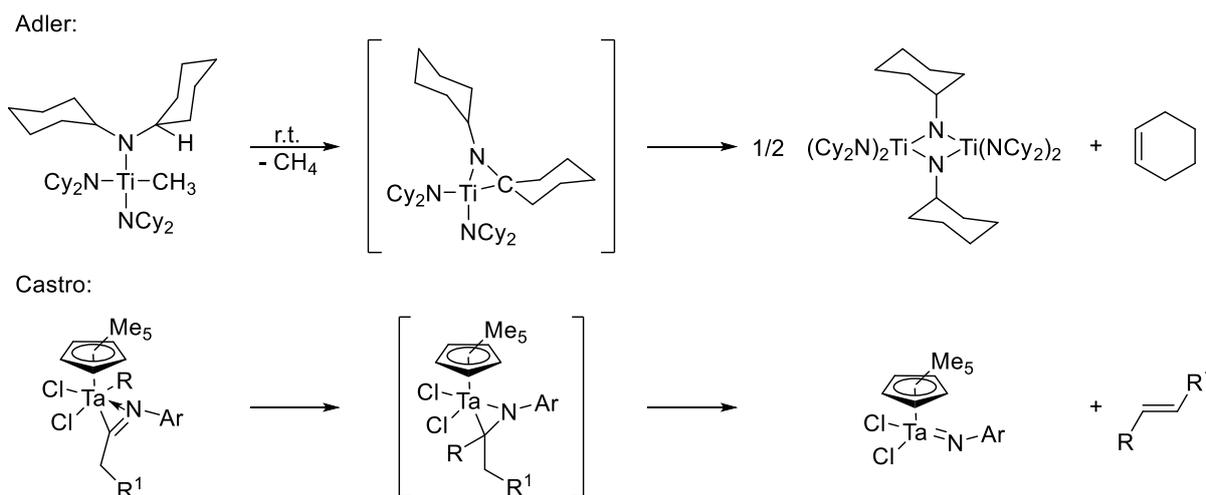


Abbildung 23: Abspaltung von Alkenen nach intermediärer Bildung von Metall-Ketiminen-Komplexen.

2.5 Synthese kationischer Komplexe des Titans

Im Folgenden werden verschiedene Methoden aufgezeigt, die es ermöglichen, kationische Komplexe des Titans zu generieren.

2.5.1 Abstraktion anionischer Liganden

Durch die Abstraktion von Halogeniden können kationische Verbindungen generiert werden. Als Triebkraft kann hier die Bildung sehr stabiler Metallsalze ausgenutzt werden. KROSSING verwendet zum Beispiel Silbersalze um ungewöhnliche und hoch reaktive Kationen wie $[\text{CBr}_3]^+$ oder $[\text{CCl}_3]^+$ ausgehend von CBr_4 oder CCl_4 zu generieren.⁸⁶ Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Verwendung schwach koordinierender Anionen (WCA, weakly coordinating anion). Die Ladung des Anions sollte möglichst gering und symmetrisch über das gesamte Anion verteilt sein. In der äußeren Koordinationssphäre sollten inerte C–H-Gruppen oder Fluoratome zu finden sein, die das Ion gut gegen elektrophile Angriffe schützen.^{87, 88} Häufig verwendete schwach koordinierende Anionen sind das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, das $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ oder das $[\text{BPh}_4]^-$. Durch Verwendung dieser Anionen werden Koordinationsstellen an den generierten kationischen Komplexen durch das Anion nicht besetzt und stehen so für Folgereaktionen zur Verfügung. Dies ist auch ein wichtiger Aspekt in der Polymerisation von Olefinen. Hier wird die freie Koordinationsstelle benötigt, damit das monomere Olefin an den Katalysator koordinieren kann und schließlich die Polymerkette verlängert wird.^{89, 90}

Eine weitere häufig angewendete Methode zur Generierung kationischer Verbindungen ist die Abstraktion von Methylgruppen durch LEWIS-Säuren wie dem $B(C_6F_5)_3$ vom Metallzentrum.⁹¹ Als Anion bildet sich das $[MeB(C_6F_5)_3]^-$, welches im Festkörper sowohl in der Koordinationssphäre des Metalls verbleiben⁹² als auch unabhängig vom Metall vorliegen kann.⁹³⁻⁹⁵ In Lösung lässt sich die Bildung des Borat-Ions gut über NMR Spektroskopie nachweisen. Das Tris(pentafluorophenyl)boran weist im $^{11}B\{^1H\}$ NMR Spektrum eine chemische Verschiebung von 57.0 ppm auf.⁹⁶ Durch Bildung des Borat-Anions findet eine signifikante Hochfeldverschiebung zu circa -15 ppm statt.^{92, 93, 97} Durch Betrachtung der chemischen Verschiebung der Fluoratome in *meta*- und *para*-Position des Anions im ^{19}F NMR Spektrum kann festgestellt werden, ob eine Interaktion des Anions und des Kations in Lösung besteht. Ist die Differenz $\Delta\delta(m,p-F)$ kleiner als 3.5 ppm, findet keine Koordination statt. Liegt die entsprechende Differenz über 4.0 ppm, kann eine Interaktion festgestellt werden.^{98, 99} Eine verlässliche Abstraktion von Methylgruppen gelingt durch den Einsatz von Triphenylmethylmethyl Boraten. Unter Bildung von 1,1,1-Triphenylethan entsteht der gewünschte kationische Übergangsmetall-Komplex (**Abbildung 24**).¹⁰⁰

Salzmetathesereaktion:



Aktivierung von Methylgruppen:



Abstraktion von Methylgruppen:

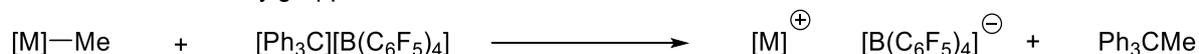


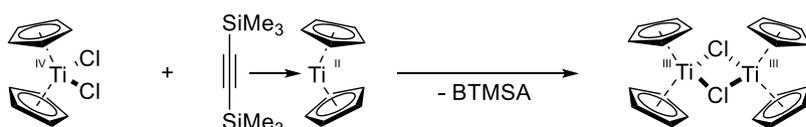
Abbildung 24: Synthesewege zur Generierung kationischer Verbindungen ([WCA] = schwach koordinierendes Anion).

2.5.2 Oxidation von Ti(III)-Verbindungen

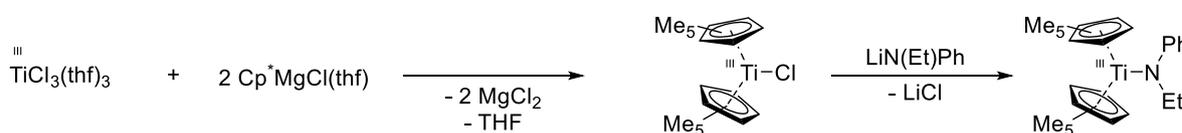
Eine Alternative zur Abstraktion anionischer Liganden stellt die Oxidation von Ti(III)-Verbindungen dar. Titanverbindungen der Oxidationsstufe +III sind einfach zugänglich. Durch Komproportionierung von Titanocendichlorid und dem ROSENTHAL-Reagenz kann unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)acetylen das Titanocendichlorid-Dimer erhalten werden.¹⁰¹ Durch Umsetzung von $TiCl_3(thf)_3$ mit $Cp^*MgCl(thf)$ kann das

entsprechende Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid erhalten werden.¹⁰² Durch Substitution des Chlorids durch ein sekundäres Amid in einer Salzmetathesereaktion können aus diesen Ausgangsverbindungen im Anschluss die Ti(III)-Amido-Komplexe generiert werden.¹⁰³ Auch durch Reduktion von Tris(amido)titanchloriden gelingt die Synthese von Ti(III)-Verbindungen (**Abbildung 25**).¹⁰⁴

Komproportionierung:



Salzmetathesereaktion:



Reduktion:

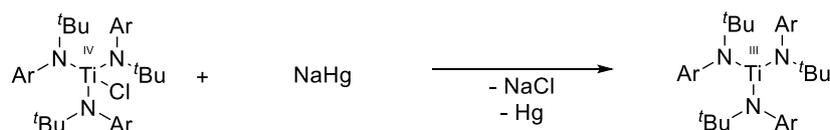


Abbildung 25: Synthesewege zur Generierung von Titan(III)-Komplexen.

Als Oxidationsmittel stehen eine Vielzahl von Verbindungen zur Verfügung. Das Tritylborat $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde erfolgreich in der Einelektronen-Oxidation von Wolfram-Komplexen¹⁰⁵ oder Zirkonium- und Hafnium-Komplexen eingesetzt.¹⁰⁶ Eine weitere Möglichkeit ist die Nutzung von Ferrocenium-Salzen. Auch hier wird eine Einelektronen-Oxidation durchgeführt. Als Koppelprodukt entsteht Ferrocen, welches durch Sublimation leicht vom Produkt getrennt werden kann (**Abbildung 26**).⁴⁹

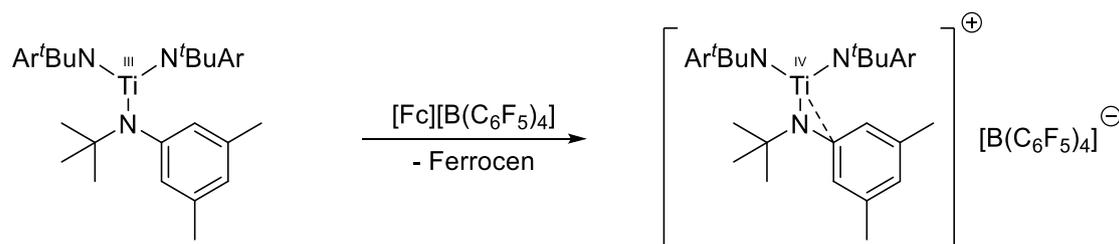


Abbildung 26: Oxidation einer Ti(III)-Verbindung mit Hilfe von Ferrocenium-Salzen.

Durch die Verwendung aromatischer Substituenten kann der kationische Titan-Komplex, der durch die Oxidation mit dem Ferrocenium-Salz synthetisiert wurde, zusätzlich durch Wechselwirkungen mit den *ipso*-Kohlenstoffatome stabilisiert werden (**Abbildung 26**).¹⁴

2.6 Stabilisierung kationischer Komplexe

Da es sich bei kationischen Übergangsmetall-Komplexen häufig um hoch elektrophile Verbindungen handelt, ist es wichtig, diese mit geeigneten Liganden zu stabilisieren. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Liganden, die ungesättigte Kohlenwasserstoffsubstituenten tragen. Durch Koordination der *ipso*-Kohlenstoffatome gelingt eine Stabilisierung der Kationen, wie es auch schon in **Abbildung 26** durch die Koordination der Aromaten an das Titanzentrum gezeigt ist. Dem gezeigten aromatischen Amid sehr ähnlich sind die 1-Heteroallyle. Diese Verbindungen sind wichtige Edukte in der Synthese von heterocyclischen Komponenten,¹⁰⁷ können aber auch als Liganden in der Übergangsmetallchemie eingesetzt werden. Beispiele sind die 1-Oxaallyle, die auch als Enolate verstanden werden können,¹⁰⁸ 1-Phosphaallyle^{109, 110} oder auch 1-Azaallyle.^{111, 112} Der Fokus soll im Folgenden auf den 1-Azaallyl-Liganden liegen. Für einkernige Metall-Komplexe mit 1-Azaallyl-Liganden kann zwischen drei Koordinationsformen unterschieden werden. Der Koordinationsmodus **D** kann als η^1 -Enamido-Form verstanden werden. **E** beschreibt einen η^3 -Alkylimino-Modus und **F** beschreibt eine η^3 -Azaallyl-Koordination (**Abbildung 27**).¹¹³ Da 1-Azaallyl-Liganden isolobal zu den in Kapitel 2.3 beschriebenen Allyl-Liganden sind, gilt auch hier die in **Abbildung 12** gezeigte Orbitalbetrachtung. Auch in 1-Azaallyl-Metall-Komplexen liegt das Metall über bzw. unter der Ebene, die durch die zwei Kohlenstoffatome und das Stickstoffatom aufgespannt wird.

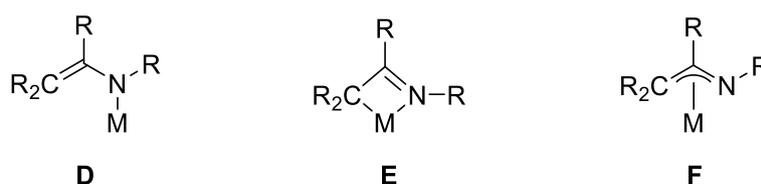


Abbildung 27: Koordinationsmodi von 1-Azaallyl-Liganden.

Durch die Fähigkeit der 1-Azaallyl-Liganden, den Koordinationsmodus zu wechseln, können kationische Komplexe gut stabilisiert werden. Wenn es nötig ist, können aber auch Koordinationsstellen für Reaktionen des Metallzentrums mit anderen Substraten freigegeben werden. 1-Azaallyl-Liganden sind synthetisch leicht zugänglich. So können sie durch Insertion von Lithium-Organen in α -H freie Nitrile generiert werden.^{111, 114} Außerdem ist es möglich, Imine durch *n*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid zu deprotonieren (**Abbildung 28**).^{115, 116}



Abbildung 28: Synthese von Lithium 1-Azaallyl-Verbindungen durch Deprotonierung von Iminen.

Die so erhaltenen Lithium-1-Azaallyl-Reagenzien können nun mit Übergangsmetallchloriden umgesetzt werden.

Eine weitere Ligandenklasse, bei der Heteroatome verwendet werden, stellen die hemilabilen Liganden dar. Hierbei handelt es sich um häufig mehrzählige Liganden, bei denen mindestens ein Donoratom dativ gebunden ist. Sie können das Metallatom sowohl durch die Koordination des Donoratoms stabilisieren als auch bei Bedarf die Koordinationsstelle freigeben, um die Koordination eines Substrates zu ermöglichen. Durch geschicktes Design der Liganden kann zudem ein Verhalten analog zu frustrierten LEWIS-Paaren erhalten werden.^{95, 117} Die Gruppe um WASS stellte einen kationischen Zirconocen-Komplex vor, der durch ein Phenolat stabilisiert wurde, das in der *ortho*-Position zusätzlich zur Alkoholatgruppe durch eine Phosphineinheit substituiert war.¹¹⁸ ERKER und LE GENDRE et al. zeigten die Synthese kationischer Titan-Komplexe, die auf phosphinsubstituierten Cp-Liganden basierten.¹¹⁹ Auch BECKHAUS et al. konnten eine breite Auswahl kationischer Titanverbindungen durch Insertion von Mehrfachbindungssubstraten in Monopentafulventitan-Komplexe und weniger weiterer Syntheseschritte erhalten (**Abbildung 29**).^{95, 120, 121}

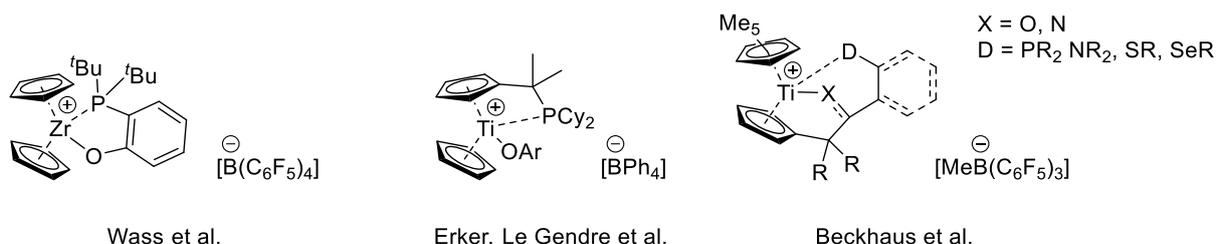


Abbildung 29: Kationische Komplexe der Gruppe 4 Metalle mit hemilabilen Liganden.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung kationischer Verbindungen ist die Interaktion des Kations mit dem Anion, wie es zum Beispiel beim $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ der Fall ist. Diese Verbindungen werden auch als Kontaktionenpaare (engl. Contact Ion Pair, CIP) bezeichnet.^{122, 123} Durch die Verwendung eines koordinierenden Lösungsmittels kann eine Trennung dieses CIP's erfolgen. So besetzt zum Beispiel THF die Koordinationsstelle des Anions und es entsteht die Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}(\text{thf})][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Diese Verbindungsklasse wird auch als Lösungsmittel-getrennte Ionenpaare (engl. Solvent-Separated Ion Pair,SSIP) bezeichnet.^{122, 124} Häufig zeigen kationische Verbindungen, die durch Donormoleküle stabilisiert werden, eine geringe Reaktivität. Durch die Verwendung aromatischer Lösungsmittel kann dieses Problem umgangen werden, da diese leichter die Koordinationsstelle am Metall wieder freigeben.¹²⁴ KROSSING et al. ist es gelungen, ein Nb(I)-Kation durch die Koordination zweier Aromaten zu stabilisieren.¹²⁵ In **Abbildung 30** sind Beispiele für Komplexe mit η^6 -koordinierten Aromaten gezeigt.¹²⁵⁻¹²⁷

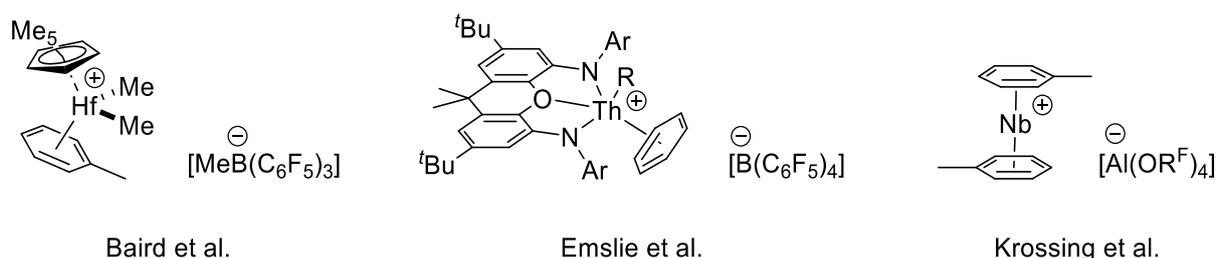


Abbildung 30: Kationische Hafnium-, Thorium- und Niob-Komplexe, die durch eine η^6 -Koordination eines Aromaten stabilisiert werden.

Neben der intermolekularen Stabilisierung durch aromatische Lösungsmittel sind auch verschiedene kationische Komplexe beschrieben, die durch eine intramolekulare Koordination aromatischer Liganden stabilisiert werden. So haben CUMMINS et al. einen aromatisch substituierten Amido-Liganden etabliert, der neben dem Stickstoffatom zusätzlich durch das *ipso*-Kohlenstoffatom des aromatischen Systems

koordiniert (**Abbildung 26**).^{14, 49, 128} Auch Benzyl-Liganden sind in der Lage, mit dem aromatischen System zu koordinieren. Während MARKS et al. eine η^2 -Koordination (**Abbildung 31 links**)¹²⁹ des Benzyl-Substituenten beschreiben, zeigen PELLECCIA et al. eine η^6 -Koordination (**Abbildung 31 mittig**) des Aromaten, wobei unter Einbezug der CH₂-Gruppe sogar von einer η^7 -Koordination des Benzyl-Liganden gesprochen werden kann.¹³⁰ MASHIMA et al. stellten für das Hafnium als schwereres Homologe der Gruppe 4 einen dikationischen bimetallichen Komplex vor, in dem die kationischen Hafniumatome durch Benzyl-Liganden stabilisiert sind, die in einer η^6 -Koordination gebunden sind (**Abbildung 31 rechts**).¹³¹

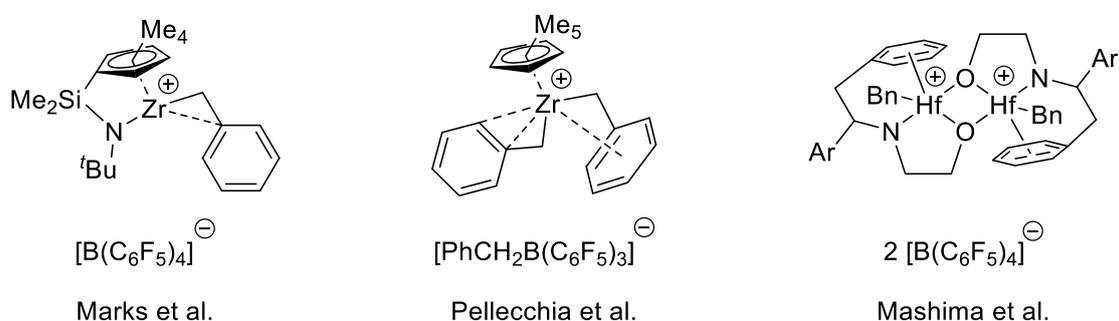
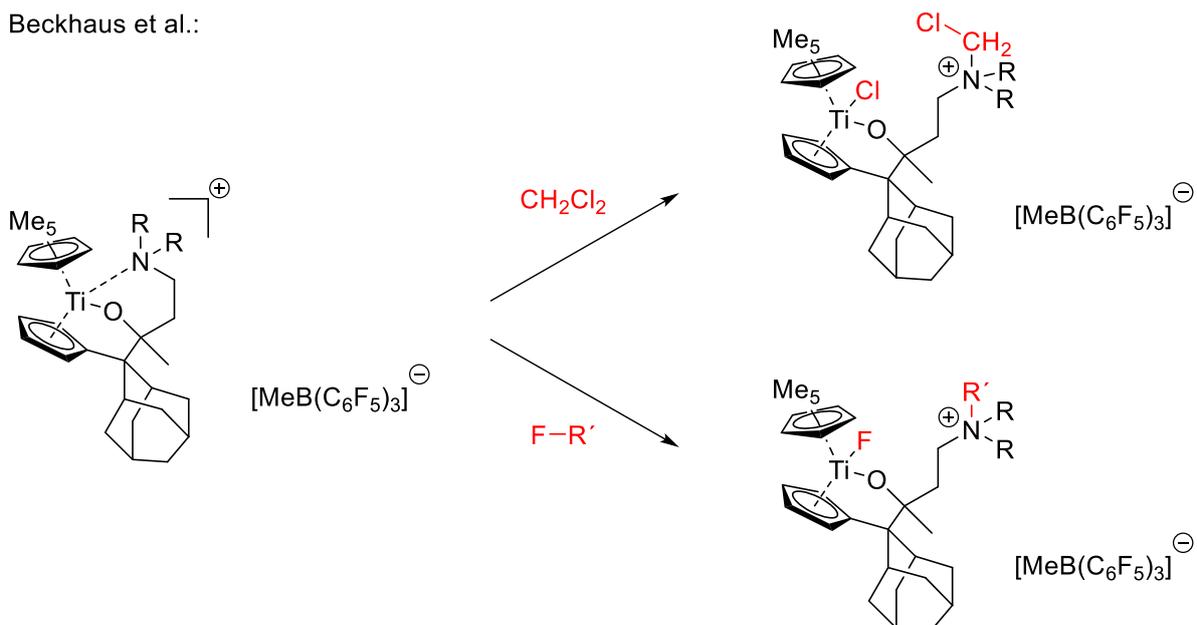


Abbildung 31: Stabilisierung kationischer Zirconium- und Hafnium-Spezies durch intramolekulare Koordination von Benzyl-Liganden.

2.7 Kationische Komplexe der Gruppe 4 Metalle in der chemischen Bindungsaktivierung

Durch ihren elektrophilen Charakter eignen sich kationische Komplexe der Gruppe 4 Metalle gut zur Aktivierung kleiner Moleküle. Durch Verwendung von hemilabilen Liganden in kationischen Titan-Komplexen konnten BECKHAUS et al. Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aktivieren.⁹⁵ Die Gruppe um WASS konnte mit einem kationischen Zirconium-Komplex zudem kleine Moleküle wie H₂, CO₂ oder Ethylen aktivieren (**Abbildung 32**).^{118, 132}

Beckhaus et al.:



Wass et al.:

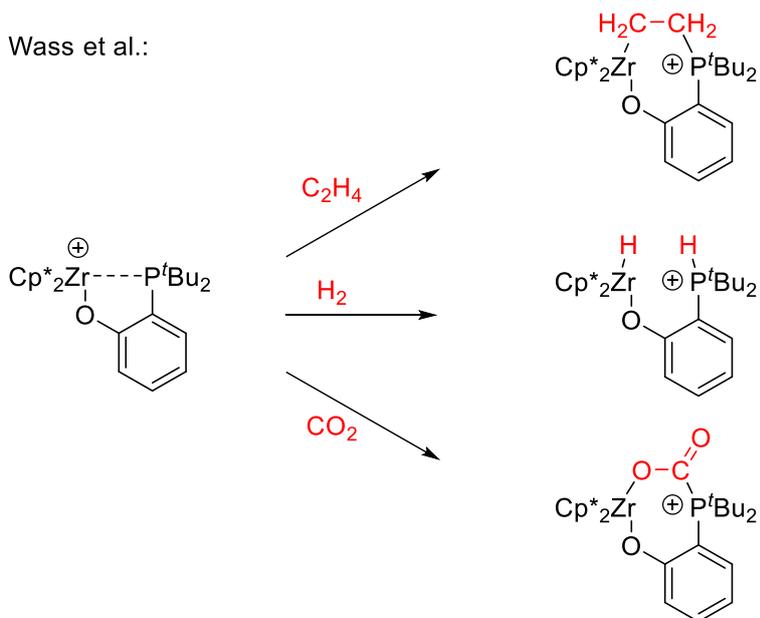


Abbildung 32: Aktivierung von halogenierten Kohlenwasserstoffen und ausgewählter kleiner Moleküle an kationischen Komplexen der Gruppe 4 Metalle.

Die Gruppe um DOYE stellte zudem kürzlich die Nutzung kationischer Titanspezies in der Hydroaminoalkylierung von tertiären Aminen vor. Die katalytisch aktive Spezies wird hierbei durch die Umsetzung von Tetrabenzyltitan mit dem Tritylborat $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ erhalten (**Abbildung 33**).¹³³

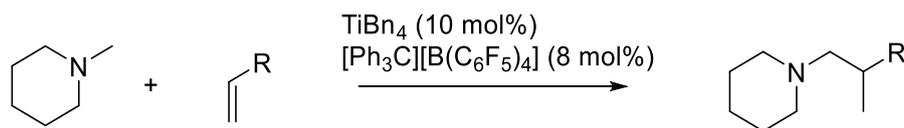


Abbildung 33: Hydroaminoalkylierung tertiärer Amine mit Hilfe einer kationischen Titanspezies.

Vielleicht eines der wichtigsten Einsatzgebiete für kationische Komplexe der Gruppe 4 Metalle ist die Polymerisation von Olefinen. Hier überwiegen katalytische Systeme, die auf Metallocenen basieren. Sie werden häufig mit Hilfe von Methylalumoxan aktiviert.^{9, 35} Durch Verwendung von chelatisierenden, sterisch anspruchsvollen Amido-Liganden (**Abbildung 34**) kann die lebende Polymerisation realisiert werden. Die Amido-Liganden verhindern β -H-Eliminierungsprozesse, wodurch Kettenabbruchsreaktionen unterbunden werden. Dadurch ist es möglich, Polymere mit einstellbaren Kettenlängen und Monomerabfolgen herzustellen. Dies wiederum hat großen Einfluss auf die Eigenschaften des synthetisierten Polymers.^{11, 54}

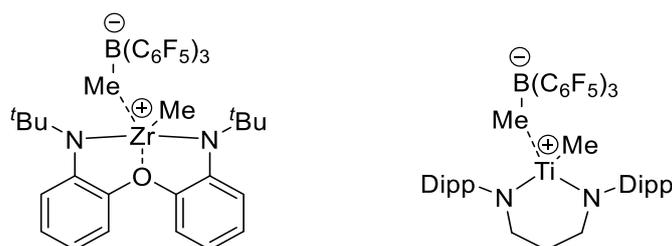


Abbildung 34: Kationische Amido-Komplexe des Zirconiums und Titans für den Einsatz in der lebenden Olefinpolymerisation.

2.8 Methoden zur Bestimmung der Acidität von Lewis-Säuren

Lewis-Säuren sind Verbindungen, die Elektronenpaare akzeptieren können. Sie besitzen also einen elektrophilen Charakter. Neben den in Kapitel 2.7 beschriebenen Reaktionen zur Aktivierung kleiner Moleküle durch kationische Komplexe der Gruppe 4 Metalle werden Lewis-Säuren häufig auch in der Katalyse diverser chemischer Reaktionen verwendet.¹³⁴ So kann zum Beispiel $B(C_6F_5)_3$ in Kombination mit Hydrosilanen zur Defunktionalisierung organischer Verbindungen benutzt werden.¹³⁵ Als weiteres Beispiel kann die Katalyse von Diels-Alder Reaktionen durch verschiedene Lewis-Säuren herangezogen werden.^{136, 137} Um eine möglichst gute Auswahl der Lewis-Säuren für eine gewünschte Reaktion zu treffen, ist die Kenntnis der Stärke ihrer Acidität von entscheidender Bedeutung.¹³⁸ Eine Methode zur Bestimmung von Lewis-Aciditäten ist die Gutmann-Beckett Methode. Zunächst

bestimmten GUTMANN et al. im Jahr 1975 mit Hilfe von Triethylphosphinoxid die elektrophilen Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel. In diesem Zusammenhang wurde die Änderung der chemischen Verschiebung des ^{31}P -Kerns von OPEt_3 im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum in den zu untersuchenden Lösungsmitteln bestimmt.¹³⁹ Im Jahr 1996 wurde diese Methode durch BECKETT et al. auf borhaltige Lewis-Säuren ausgeweitet. Die Interaktion des Sauerstoffatoms im Triethylphosphinoxid mit der Lewis-Säure resultiert in einer Entschirmung des ^{31}P -Kerns und führt zu einer Tieffeldverschiebung im ^{31}P NMR Spektrum. Aus der chemischen Verschiebung des ^{31}P -Kerns kann die dimensionslose Akzeptor-Nummer berechnet werden. Als Bezugsgrößen wurden die Akzeptor-Nummern von *n*-Hexan ($\text{AN} = 0$, $\delta(^{31}\text{P}) = 41.0$ ppm) und SbCl_5 ($\text{AN} = 100$, $\delta(^{31}\text{P}) = 86.1$ ppm) festgelegt. Die Akzeptor-Nummer lässt sich nach der folgenden Formel berechnen:¹⁴⁰

$$\text{AN} = (\delta_{\text{Probe}} - 41.0) \times \{100 / (86.1 - 41.0)\}$$

Aus dieser Formel ergeben sich für einige häufig benutzte Lewis-Säuren die in **Tabelle 1** gezeigten Akzeptor-Nummern.

Tabelle 1: Chemische Verschiebung des ^{31}P -Kerns und berechnete Akzeptor-Nummern (AN) in Lewis-Säure- OPEt_3 -Addukten.

Lewis-Säure	$\delta(^{31}\text{P})$	AN
TiCl_4 ¹⁴¹	72.7 ppm	70.3
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ¹⁴²	77.2 ppm	80.3
AlCl_3 ¹⁴¹	80.3 ppm	87.1
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ¹⁴⁰	80.9 ppm	88.5
SbCl_5 ¹³⁹	86.1 ppm	100.0
BCl_3 ¹⁴⁰	88.7 ppm	105.7
BBr_3 ¹⁴⁰	90.3 ppm	109.3
BI_3 ¹⁴⁰	92.9 ppm	114.9

Bei der Untersuchung der Lewis-Acidität von donorstabilisierten Silylkationen mit Hilfe der Gutmann-Beckett Methode wurde festgestellt, dass das Triarylsilylium-Ion **12**¹⁴³ und das donorstabilisierte Silyl-Kation **13**¹⁴⁴ (**Abbildung 35**) eine ähnliche Acidität aufweisen ($\Delta\delta^{31}\text{P}(\mathbf{12}\text{OPEt}_3) = 39.2$ ppm, $\Delta\delta^{31}\text{P}(\mathbf{13}\text{OPEt}_3) = 40.2$ ppm), obwohl sie

sehr unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften zeigen ($\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{12}) = 216.2 \text{ ppm}$, $\delta^{29}\text{Si}(\mathbf{13}) = 64.0 \text{ ppm}$).¹⁴⁵

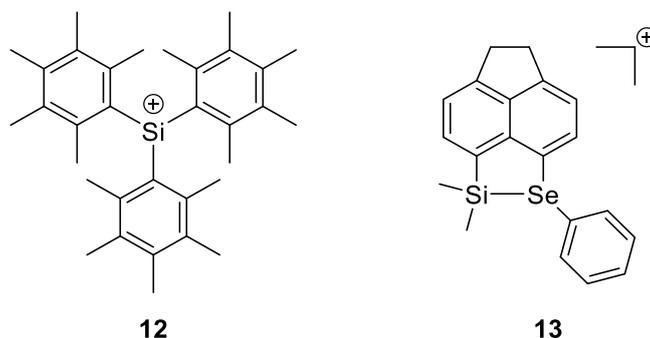


Abbildung 35: Triarylsilylium-Ion **12** und donorstabilisiertes Silyl-Kation **13**.

Aus diesem Grund haben MÜLLER et al. im Jahr 2019 eine NMR basierte Methode vorgestellt, bei der die schwache Lewis-Base *p*-Fluorbenzonitril als Sonde verwendet wird. Als Messgröße werden bei dieser Methode die chemische Verschiebung des ^{19}F -Kerns sowie die $^1J_{\text{C,F}}$ -Kopplungskonstante bestimmt. Die Wechselwirkung der Lewis-Säure mit dem *p*-Fluorbenzonitril bewirkt eine Entschirmung des ^{19}F -Kerns. Je stärker die Lewis-Säure ist, desto mehr gewinnt die Chinoidstruktur **H** im Vergleich zum Nitriliumion **G** an Bedeutung und desto größer ist die Tieffeldverschiebung im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum und die $^1J_{\text{C,F}}$ -Kopplungskonstante, da die C–F-Bindung einen erhöhten Doppelbindungscharakter aufweist (**Abbildung 36**).

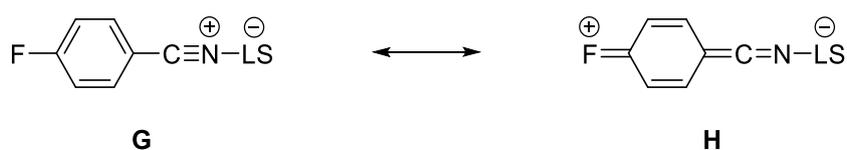


Abbildung 36: Einfluss einer Lewis-Säure (LS) auf *p*-Fluorbenzonitril.

Eine Übersicht untersuchter Lewis-Säuren ist in **Tabelle 2** dargestellt.

Tabelle 2: ^{19}F chemische Verschiebungen und $^1J_{\text{C,F}}$ -Kopplungskonstanten ausgewählter *p*-Fluorbenzonnitril-Lewis-Säure-Addukte.¹⁴⁵

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F})$	$^1J_{\text{C,F}}$
<i>p</i> -Fluorbenzonnitril	-103.4 ppm	255.7 Hz
Triarylsilylium-Ion 12	-87.3 ppm	270.0 Hz
Donorstabilisiertes Kation 13	-98.5 ppm	260.2 Hz
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-92.5 ppm	268.0 Hz

Wie an den Werten für das Triarylsilylium-Ion **12** und das donorstabilisierte Silyl-Kation **13** zu erkennen ist, weisen sie deutliche Unterschiede in der Lewis-Acidität auf. Durch die schwächere Wechselwirkung des *p*-Fluorbenzonnitrils mit der donorstabilisierten Verbindung **13** wird der Einfluss der Donorfunktion nicht unterdrückt und es kann im Gegensatz zur Gutmann-Beckett Methode die wahre Lewis-Acidität der Verbindung bestimmt werden.¹⁴⁵

Neben den vorgestellten NMR basierten Methoden zur Bestimmung der Acidität von Lewis-Säuren besteht auch die Möglichkeit, über quantenchemische Methoden die relative Fluorid-Ionen-Affinität (FIA) zu berechnen. Auf Grund der starken Basizität und der geringen Größe ist das Fluorid-Ion für diese Methode sehr gut geeignet, da sterische Effekte vernachlässigt werden können und das Fluorid-Ion mit nahezu jeder Lewis-Säure reagiert. Da Fluorid-Ionen in der Gasphase schwer zu berechnen sind, wird eine Modellverbindung als Referenz verwendet, deren FIA experimentell bestimmt wurde. Es wird also die isodesmische Reaktion der Lewis-Säure mit einer Fluorid-Ionen-Quelle in der Gasphase betrachtet.¹⁴⁶ Die Fluorid-Ionen-Affinität berechnet sich hierbei aus der Reaktionsenthalpie (**Abbildung 37**). Obwohl diese Enthalpien häufig negative Werte aufweisen, werden Fluorid-Ionen-Affinitäten per Konvention mit positivem Vorzeichen versehen.¹³⁸



$$-\Delta\text{H} = \text{FIA}$$

FIA = Fluorid-Ionen-Affinität

LA = Lewis-Säure

R = z.B. Me_3Si , COF_2

Abbildung 37: Schematische Darstellung der Reaktionsgleichung zur Berechnung der Fluorid-Ionen-Affinität in der Gasphase.

Die Lewis-Supersäure SbF_5 weist zum Beispiel eine Fluorid-Ionen-Affinität von 501 kJ/mol auf.¹⁴⁷ In einem ähnlichen Bereich liegen auch die starke Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit einer FIA von 452 kJ/mol¹⁴⁸ oder das BCl_3 mit einer FIA von 401 kJ/mol.¹⁴⁹

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 σ -Organylverbindungen von Tris(dicyclohexylamido)-Komplexen der Gruppe 4 Metalle

Nachdem in vorangegangenen Arbeiten die Reaktivität von Methyl- und *n*-Butyl-Verbindungen untersucht wurde und die intermediäre Bildung eines Titanaaziridins postuliert wurde,^{18, 150} wird in diesem Kapitel der Fokus auf Organylen liegen, die eine Doppel- oder Dreifachbindung enthalten. Es wird untersucht, ob, analog zur Abspaltung von Methan oder *n*-Butan in den Arbeiten von ADLER,^{18, 150} ebenfalls eine Abspaltung einer Organyl-H-Spezies beobachtet werden kann und ob diese Mehrfachbindungssubstrate mit der intermediär gebildeten Metallaziridin-Spezies reagieren. Neben Titan-Komplexen werden auch Zirkonium- und Hafniumverbindungen untersucht (siehe **Abbildung 38**).

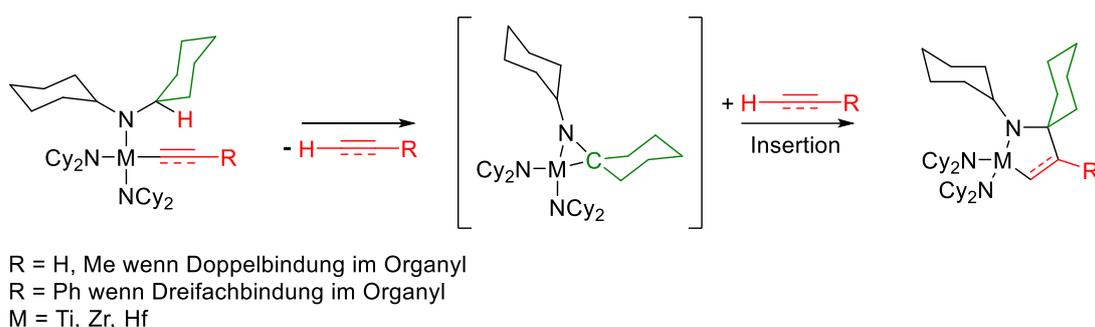


Abbildung 38: Geplante Synthesen von σ -Organylverbindungen der Gruppe 4 Metalle und mögliche Folgereaktionen.

3.1.1 Vinyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle

Zunächst wurden die benötigten Tris(dicyclohexylamido)metallchloride der Gruppe 4 Metalle nach bekannten Synthesevorschriften synthetisiert (**Abbildung 39**).^{18, 92, 150}

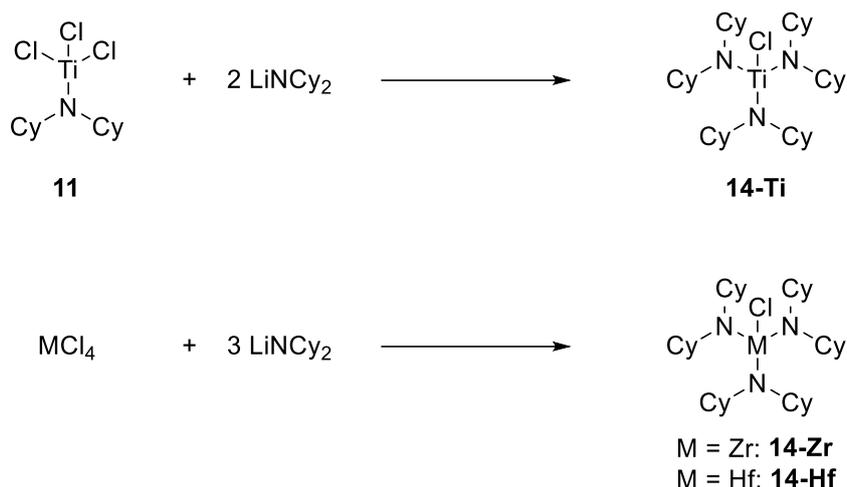


Abbildung 39: Synthese der Ausgangsverbindungen **14-M** (M = Ti, Zr, Hf).

Im Anschluss erfolgte die Umsetzung der Verbindungen **14-M** mit Vinylmagnesiumbromid (**Abbildung 40**).

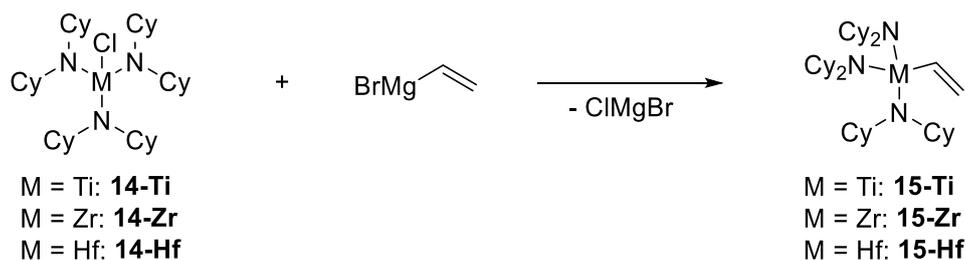


Abbildung 40: Synthese der Tris(dicyclohexylamido)metallvinyl-Komplexe **15-M** (M = Ti, Zr, Hf).

Die Synthese der Titanvinyl-Komplexe **15-M** erfolgte in THF bei Raumtemperatur. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu *n*-Hexan und Filtration über Celite wurden die Lösungen bei -30 °C gelagert. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die erhaltenen Feststoffe wurden im Vakuum getrocknet. Die Produkte wurden als gelbe (**15-Ti**) bzw. farblose (**15-Zr**, **15-Hf**) Feststoffe erhalten. Eine Übersicht der erhaltenen ¹H NMR Spektren ist in **Abbildung 41** dargestellt.

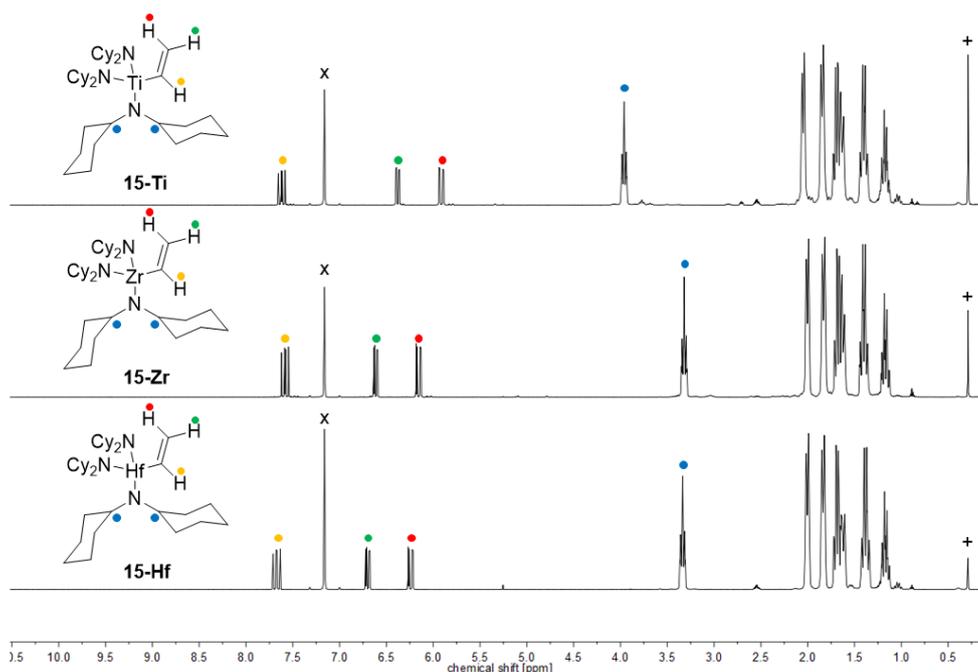


Abbildung 41: ^1H NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 305 K) der Verbindungen **15-Ti** (oben), **15-Zr** (mittig) und **15-Hf** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Anhand der aufgenommen ein- und zweidimensionalen NMR Spektren war eine vollständige Charakterisierung der Verbindungen **15-M** möglich. Die wichtigsten Signale sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Tabelle 3: Ausgewählte ^1H NMR chemische Verschiebungen der Verbindungen **15-M** (500 MHz, C_6D_6 , 305 K, ppm).

	15-Ti	15-Zr	15-Hf
CH_{cy}	4.00-3.92	3.35-3.28	3.37-3.30
$\text{CH}=\text{CH}_{\text{c}}\text{CH}_{\text{t}}$	7.62 dd $^3J_{\text{t}} = 20.3$ Hz $^3J_{\text{c}} = 15.3$ Hz	7.58 dd $^3J_{\text{t}} = 21.3$ Hz $^3J_{\text{c}} = 16.7$ Hz	7.67 dd $^3J_{\text{t}} = 21.5$ Hz $^3J_{\text{c}} = 17.0$ Hz
$\text{CH}=\text{CH}_{\text{c}}\text{CH}_{\text{t}}$	6.38 dd $^3J_{\text{c}} = 15.3$ Hz $^2J = 4.1$ Hz	6.61 dd $^3J_{\text{c}} = 16.7$ Hz $^2J = 4.8$ Hz	6.70 dd $^3J_{\text{c}} = 17.0$ Hz $^2J = 5.0$ Hz
$\text{CH}=\text{CH}_{\text{c}}\text{CH}_{\text{t}}$	5.91 dd $^3J_{\text{t}} = 20.3$ Hz $^2J = 4.1$ Hz	6.15 dd $^3J_{\text{t}} = 21.3$ Hz $^2J = 4.8$ Hz	6.24 dd $^3J_{\text{t}} = 21.5$ Hz $^2J = 5.0$ Hz

Die Vinyl-Liganden in den Komplexen **15-M** zeigen das typische Aufspaltungsmuster eines ABX-Systems. Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten zeigen eine gute Übereinstimmung mit entsprechenden Werten in der Literatur für Titan-,^{151, 152} Zirconium-¹⁵³ und Hafniumvinyl-Komplexe.⁶⁷

Neben der Charakterisierung durch NMR spektroskopische Messungen ist es zusätzlich gelungen, für die Verbindungen **15-M** Einkristalle zu züchten, die für Einkristallröntgenstrukturanalysen geeignet waren. Die jeweiligen Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten. Die Molekülstrukturen sind in **Abbildung 42**, **Abbildung 43** und **Abbildung 44** gezeigt.

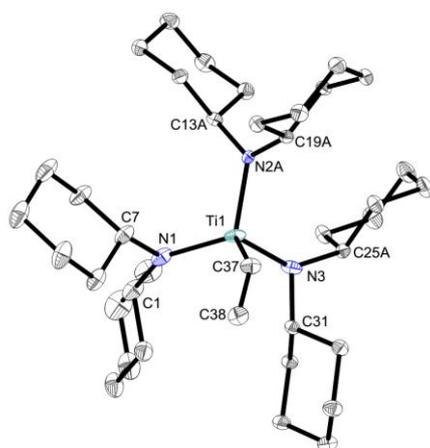


Abbildung 42: Molekülstruktur von **15-Ti** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9114(10), Ti1–N2A 1.946(6), Ti1–N3 1.9050(10), Ti1–C37 2.1494(11), C37–C38 1.3310(16), N1–Ti1–N2A 115.01(9), N1–Ti1–N3 114.45(4), N2A–Ti1–N3 106.44(15), N1–Ti1–C37 107.55(4), N2A–Ti1–C37 108.14(16), N3–Ti1–C37 104.63(4), Ti1–C37–C38 125.85(8).

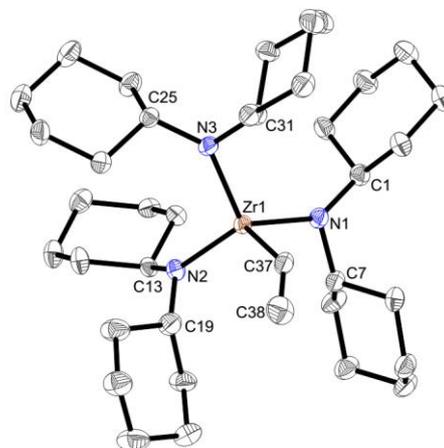


Abbildung 43: Molekülstruktur von **15-Zr** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1–N1 2.052(3), Zr1–N2 2.067(3), Zr1–N3 2.049(3), Zr1–C37 2.330(3), C37–C38 1.274(6), N1–Zr1–N2 111.15(11), N1–Zr1–N3 115.97(11), N2–Zr1–N3 108.84(11), N1–Zr1–C37 99.53(11), N2–Zr1–C37 120.29(11), N3–Zr1–C37 100.91(11), Zr1–C37–C38 138.2(3).

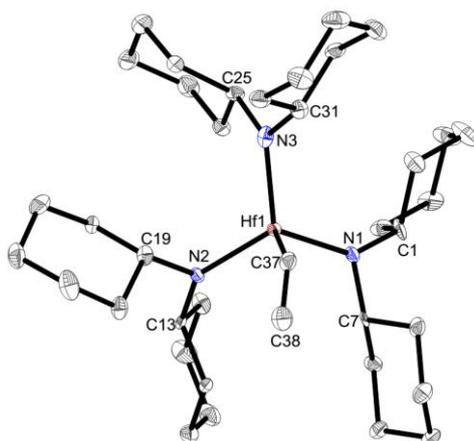


Abbildung 44: Molekülstruktur von **15-Hf** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf1–N1 2.038(5), Hf1–N2 2.045(6), Hf1–N3 2.023(7), Hf1–C37 2.248(8), C37–C38 1.326(11), N1–Hf1–N2 112.7(2), N1–Hf1–N3 110.5(3), N2–Hf1–N3 114.3(2), N1–Hf1–C37 105.5(3), N2–Hf1–C37 104.4(3), N3–Hf1–C37 108.7(3), Hf1–C37–C38 126.9(6).

Die Verbindungen **15-M** kristallisieren jeweils in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In **Tabelle 4** sind wichtige Bindungslängen und -winkel zusammengefasst, auf die sich in der nachfolgenden Diskussion bezogen wird.

Tabelle 4: Zusammenfassung wichtiger Bindungslängen und -winkel in den Verbindungen **15-M**.

	15-Ti	15-Zr	15-Hf
M–N1	1.9114(10) Å	2.054(3) Å	2.038(5) Å
M–N2	1.946(6) Å	2.067(3) Å	2.045(6) Å
M–N3	1.9050(10) Å	2.049(3) Å	2.023(7) Å
M–C37	2.1494(11) Å	2.330(3) Å	2.248(8) Å
C37–C38	1.3310(16) Å	1.274(6) Å	1.326(11) Å
Winkelsumme um N1	359.9°	359.9°	359.7°
Winkelsumme um N2	358.9°	357.7°	359.9°
Winkelsumme um N3	358.97°	359.4°	359.9°
Winkel um M1	Von 104.63(4)° bis 115.01(9)°	Von 99.53(11)° bis 115.97(11)°	Von 104.4(3)° bis 114.3(2)°
M1–C37–C38	125.85(8)°	138.2(3)°	126.9(6)°

Die Metallzentren in den Verbindungen **15-M** weisen eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf, was an den Winkeln um M1 99.53(11)° bis 115.97(11)° zu erkennen ist. Die Bindungswinkel weichen teilweise deutlich vom Tetraederwinkel (109.5°) ab.

Die Winkelsummen um die Stickstoffatome von nahezu 360° weisen auf eine trigonal planare Koordinationssphäre der Stickstoffatome hin.

Die Ti1–N-Bindungslängen in **15-Ti** liegen im Bereich von verkürzten Ti–N-Einfachbindungen,¹⁵⁴ was auf attraktive $Ti(d\pi)$ – $N(p\pi)$ -Wechselwirkungen zurückzuführen ist.^{155, 156} Gegenüber dem Edukt $(Cy_2N)_3TiCl$ (**14-Ti**) sind die Ti–N-Bindungslängen leicht aufgeweitet, was auf ein schwächer elektrophiles Metallzentrum in **15-Ti** hindeutet.¹⁸ Sie weisen jedoch eine vergleichbare Größenordnung auf, wie sie auch in den Trisamidotitanalkyl-Komplexen $(Cy_2N)_3TiMe$ ¹⁸ und $(Cy_2N)_3Ti^iBu$ ¹⁵⁰ gefunden werden. Die Ti1–C37-Bindungslänge (2.1494(11) Å) liegt im Bereich einer Ti–C-Einfachbindung und stimmt gut mit literaturbekannten Ti–C-Bindungslängen in σ -Alkyltitan-Komplexen überein.^{18, 150, 152} Die C37–C38-Bindungslänge von 1.3310(16) Å entspricht einer typischen C–C-Doppelbindung und somit den Erwartungen für Titanvinyl-Komplexe. In diesem Zusammenhang kann auch der Ti1–C37–C38-Bindungswinkel von $125.85(8)^\circ$ als passend betrachtet werden.^{65, 152}

Auch in Verbindung **15-Zr** deuten die verkürzten Zr–N-Einfachbindungen auf $Zr(d\pi)$ – $N(p\pi)$ -Wechselwirkungen hin. Die Zr1–C37-Bindung weist eine Länge von 2.330(3) Å auf und liegt damit im Bereich einer langen Zr–C-Einfachbindung.¹⁵⁴ Verglichen mit literaturbekannten σ -Alkyl-Komplexen des Zirconiums $(Cy_2N)_3ZrMe$ (2.286(3) Å), $(Cy_2N)_3Zr^iBu$ (2.2938(10) Å) und $((Me_3Si)_2N)_3ZrMe$ (2.262(11) Å) ist eine Verlängerung zu beobachten.^{150, 157} Die C37–C38-Bindung entspricht mit 1.274(6) Å einer kurzen C–C-Doppelbindung¹⁵⁴ und ist deutlich kürzer als in Verbindung **15-Ti** und **15-Hf**. Auch der Bindungswinkel Zr1–C37–C38 weicht mit $138.2(3)^\circ$ deutlich von den entsprechenden Winkeln in **15-Ti** und **15-Hf** ab. Ähnliche Werte können jedoch auch in literaturbekannten Vinyl-Komplexen des Zirconiums beobachtet werden, sodass hier von einem normalen Koordinationsverhalten des Vinyl-Liganden ausgegangen werden kann.¹⁵⁸

15-Hf ist isostrukturell zu Verbindung **15-Ti**. Die Hf–N-Bindungslängen entsprechen verkürzten Einfachbindungen. Die Hf1–C37-Bindung (2.248(8) Å) ist eine Einfachbindung,^{154, 159} wie sie auch in literaturbekannten Verbindungen gefunden wird ($(Cy_2N)_3HfMe$ 2.248(8) Å; $(Cy_2N)_3Hf^iBu$ 2.2653(11) Å).^{92, 160} Der Vinyl-Ligand weist eine C37–C38-Bindungslänge von 1.326(11) Å und einen Hf1–C37–C38-Bindungswinkel von $126.9(6)^\circ$ auf. Dies liegt im Einklang mit der Verbindung $(^iBu_2C_5H_3)_2Hf(CH=CH_2)_2$, in der die Vinyl-Liganden Bindungslängen von 2.272(3) Å

sowie 2.220(12) Å und Hf–C–C-Bindungswinkel von 129.7(3)° sowie 127.9(10)° zeigen.¹⁶¹

Während der NMR spektroskopischen Untersuchungen der Verbindung **15-Ti** kann nach kurzer Zeit eine Veränderung des Signalmusters beobachtet werden. Dies kann anhand von ¹H NMR Spektren verfolgt werden. Sowohl die Intensität der Signale, die den Protonen der Vinylgruppe zugeordnet werden, als auch die Stärke des Signals, das den CH-Gruppen der Cyclohexyl-Substituenten zugeordnet wird, nimmt ab. Eine ähnliche Reaktion konnte bereits bei ADLER beobachtet werden. Dort findet in der Verbindung (Cy₂N)₃TiMe eine C–H-Aktivierungsreaktion unter der Abspaltung von Methan statt.¹⁸ Analog dazu müsste also bei der Verbindung **15-Ti** die Bildung von Ethylen im ¹H NMR Spektrum nachweisbar sein. Das Ethylen kann jedoch lediglich in Spuren bei einer chemischen Verschiebung von 5.25 ppm¹⁶² nachgewiesen werden. Hauptsächlich kann ein neuer Satz an Signalen beobachtet werden (**Abbildung 45**). Dies deutet auf eine Folgereaktion unter Beteiligung des Ethylens hin.

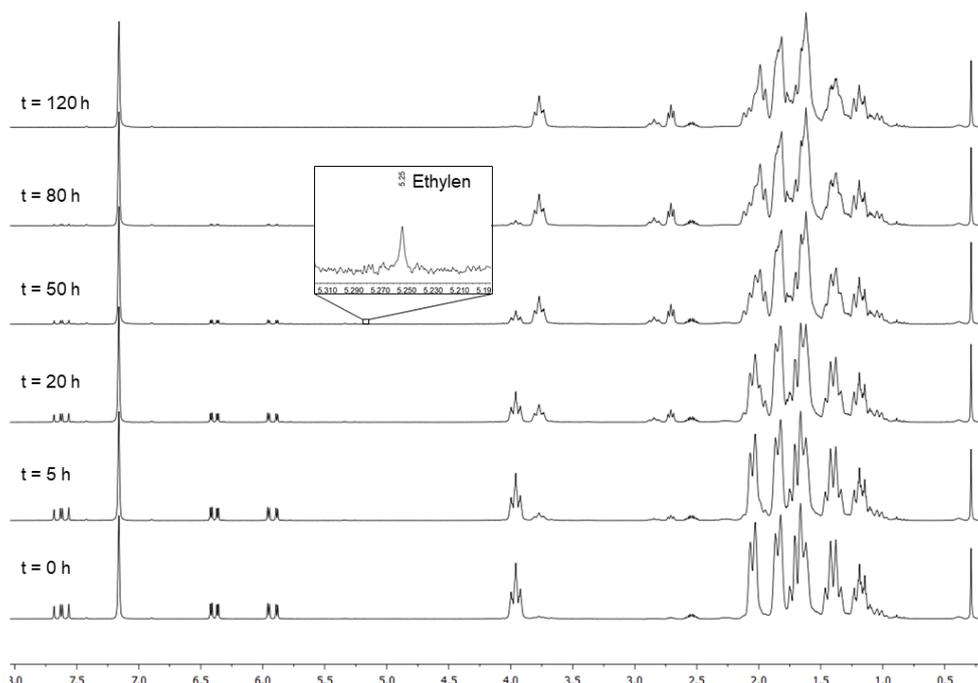


Abbildung 45: Zeitaufgelöste ¹H NMR Spektren der Verbindung **15-Ti** (300 MHz, C₆D₆, 298 K).

Nach einer Reaktionszeit von 120 Stunden bei Raumtemperatur kann keine weitere Veränderung im ¹H NMR Spektrum festgestellt werden. Die Signale bei 3.77 ppm und bei 2.85 ppm können mit Hilfe des DEPT 135 NMR Spektrums CH-Gruppen zugeordnet werden. Zusätzlich kann das Signal eines quartären C-Atoms im ¹³C{¹H}

NMR Spektrum detektiert werden. Das abgespaltene Ethylen insertiert in das intermediär gebildete Titanaaziridin unter Bildung eines Titanapyrrolidins (**Abbildung 46**). Dies erklärt auch die niedrige Konzentration an Ethylen in den gemessenen ^1H NMR Spektren.

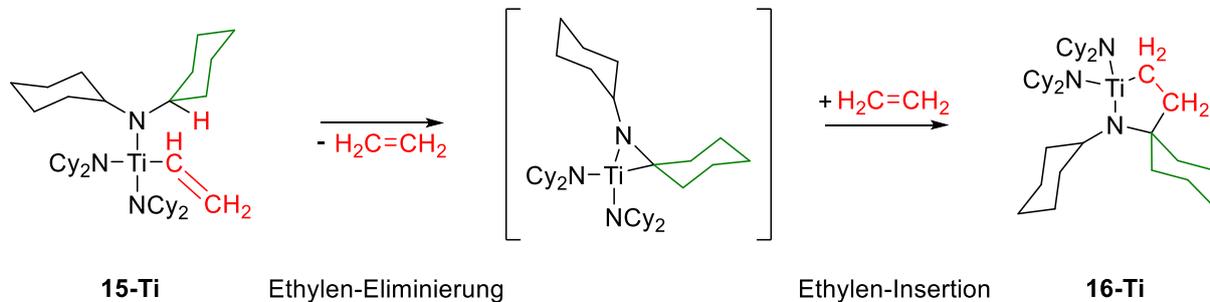


Abbildung 46: Folgereaktion der Verbindung **15-Ti** unter Bildung eines Titanapyrrolidins **16-Ti**.

In der folgenden **Abbildung 47** ist das ^1H NMR Spektrum des Titanapyrrolidins **16-Ti** dargestellt.

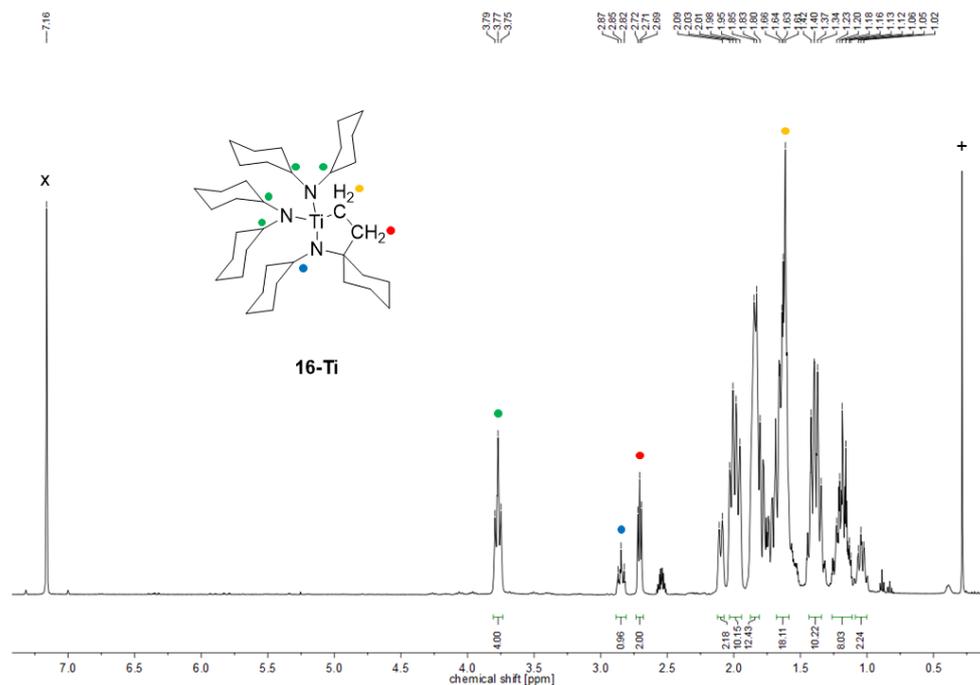


Abbildung 47: ^1H NMR Spektrum des Titanapyrrolidins **16-Ti** (500 MHz, C_6D_6 , 305 K) (+ = Schliffwert).

Ein Strukturbeweis konnte mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgen. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **16-Ti** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur von **16-Ti** ist in **Abbildung 48** gezeigt.

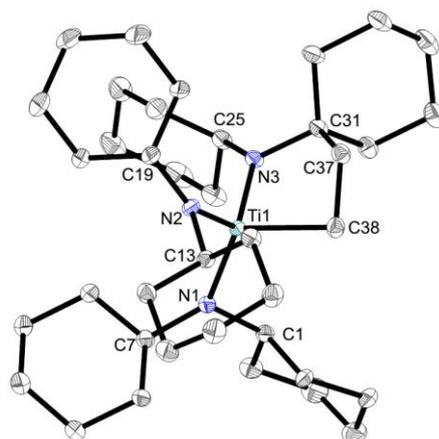


Abbildung 48: Molekülstruktur von **16-Ti** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9273(8), Ti1–N2 1.9145(8), Ti1–N3 1.9231(8), Ti1–C38 2.1016(10), C37–C38 1.5416(15), C31–C37 1.5486(14), C31–N3 1.4979(12), N1–Ti1–N2 114.06(4), N1–Ti1–N3 112.88(4), N2–Ti1–N3 116.63(4), N1–Ti1–C38 116.20(4), N2–Ti1–C38 105.54(4), N3–Ti1–C38 88.96(4), Ti1–N3–C31 111.47(6), N3–C31–C37 106.39(8), C31–C37–C38 112.69(8), Ti1–C38–C37 93.45(6).

Anhand der gezeigten Molekülstruktur wird die Bildung des Fünfrings bestätigt. Das Titanapyrrolidin **16-Ti** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, was an Bindungswinkeln um Ti1 im Bereich von $88.96(4)^\circ$ bis $116.63(4)^\circ$ deutlich wird. Die Winkelsummen um die Stickstoffatome N1, N2 und N3 betragen 359.91° , 359.80° beziehungsweise 358.99° . Dies deutet auf eine trigonal planare Umgebung hin. Die Ti–N-Bindungslängen (Ti1–N1 1.9273(8) Å, Ti1–N2 1.9145(8) Å, Ti1–N3 1.9231(8) Å) liegen im Bereich einer verkürzten Ti–N-Einfachbindung.¹⁵⁴ Die große Ähnlichkeit der Ti–N-Bindungslängen in **16-Ti** verglichen mit dem Vinyl-Komplex **15-Ti** deutet darauf hin, dass in beiden Verbindungen eine ähnliche Elektronendichte am Titanatom herrscht. Auch die Ti1–C38-Bindungslänge von 2.1016(10) Å liegt in einer vergleichbaren Größenordnung wie im Vinyl-Komplex **15-Ti**. Während jedoch in **15-Ti** die C37–C38-Bindung mit einer Länge von 1.3310(16) Å einer C–C-Doppelbindung entspricht, liegt in Titanapyrrolidin **16-Ti** die C37–C38-Bindungslänge mit 1.5416(15) Å nun im Bereich einer C–C-Einfachbindung.¹⁵⁴ Auch die neu geknüpfte C31–C37-Bindung liegt mit einer Länge von 1.5486(14) Å im Bereich einer Einfachbindung. Diese Beobachtungen stimmen gut mit einem literaturbekannten Titanapyrrolidin überein.⁷³ Während jedoch für die literaturbekannte Verbindung eine Halbsesselkonformation vorliegt, kann für Verbindung **16-Ti** eine Briefumschlagkonformation beobachtet werden. Dies kann mit dem Vorliegen des *spiro*-Kohlenstoffatoms zusammenhängen. Vermutlich wird das

Titanapyrrolidin durch die Ringspannung in die Briefumschlagkonformation gezwungen.

Um die Bildung des postulierten Titanaaziridins bei der Thermolyse von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ zu überprüfen, wurde dieses Thermolyse-Experiment wiederholt. Es wurde jedoch unter einer Ethylenatmosphäre durchgeführt, sodass das Ethylen in das gebildete Titanaaziridin insertieren kann (**Abbildung 49**).

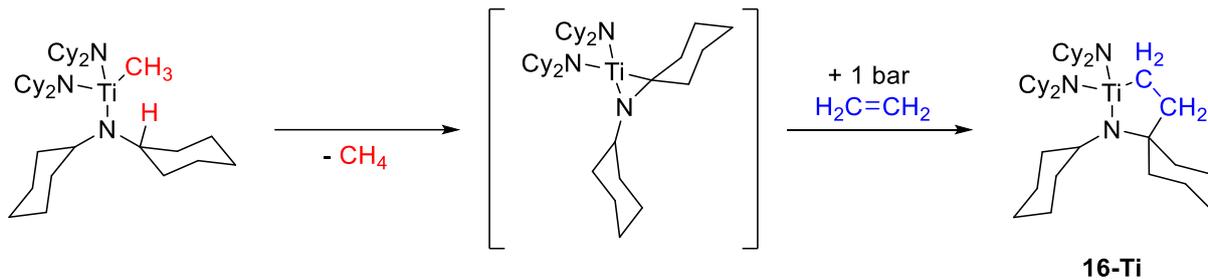


Abbildung 49: Thermolyse von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ unter Ethylenatmosphäre zur Bildung des Titanapyrrolidins **16-Ti**.

Ein Vergleich der ^1H NMR Spektren der Verbindung **16-Ti** und des Reaktionsprodukts der Thermolyse von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ unter einer Ethylenatmosphäre zeigt keine Unterschiede im Signalmuster (**Abbildung 50**). Die signifikanten Signale im Bereich von 3.85 ppm bis 2.65 ppm weisen identische chemische Verschiebungen und Integralverhältnisse auf.

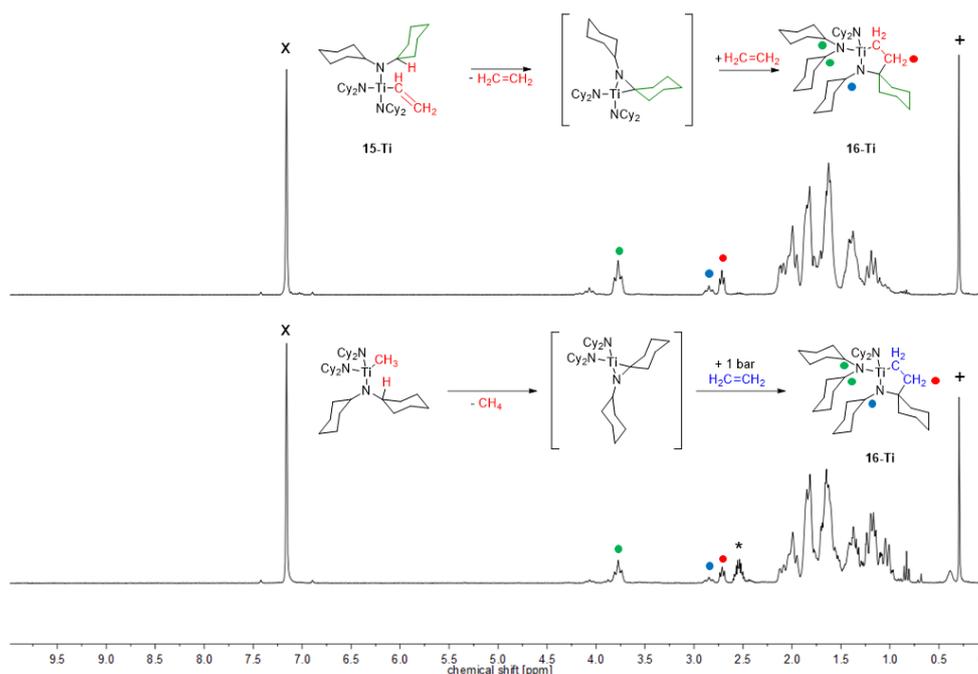


Abbildung 50: Vergleich der ¹H NMR Spektren (300 MHz, 294 K, C₆D₆) der intramolekularen Bildung des Titanapyrrolidins **16-Ti** aus Verbindung **15-Ti** (oben) und der Bildung des Titanapyrrolidins **16-Ti** durch Insertion von Ethylen in das Produkt aus der Thermolyse von (Cy₂N)₃TiMe (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett, * = freies Dicyclohexylamin).

Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei der Thermolyse von (Cy₂N)₃TiMe ein intermediäres Titanaaziridin gebildet wird. Durch die Reaktionsführung unter einer Ethylenatmosphäre kann dieses Titanaaziridin durch Insertion des Ethylens und Bildung des Titanapyrrolidins **16-Ti** abgefangen werden. Durch diese Reaktion konnte zudem die zunächst postulierte Bildung des Titanaaziridins bestätigt werden.

Während im Fall des Titanvinyl-Komplexes **15-Ti** schon bei Raumtemperatur die Bildung des Titanapyrrolidins **16-Ti** zu beobachten ist, kann dieses Phänomen für die Komplexe **15-Zr** und **15-Hf** bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Die ¹H NMR Spektren des Zirconiumvinyl-Komplexes **15-Zr** zeigen jedoch bereits nach einer Stunde einige Veränderungen, wenn die Lösung zwischen den Messungen der ¹H NMR Spektren auf 100 °C in Toluol-*d*₈ erwärmt wird. Nach sechs Stunden Reaktionszeit bei 100 °C konnte keine weitere Veränderung festgestellt werden (**Abbildung 51**).

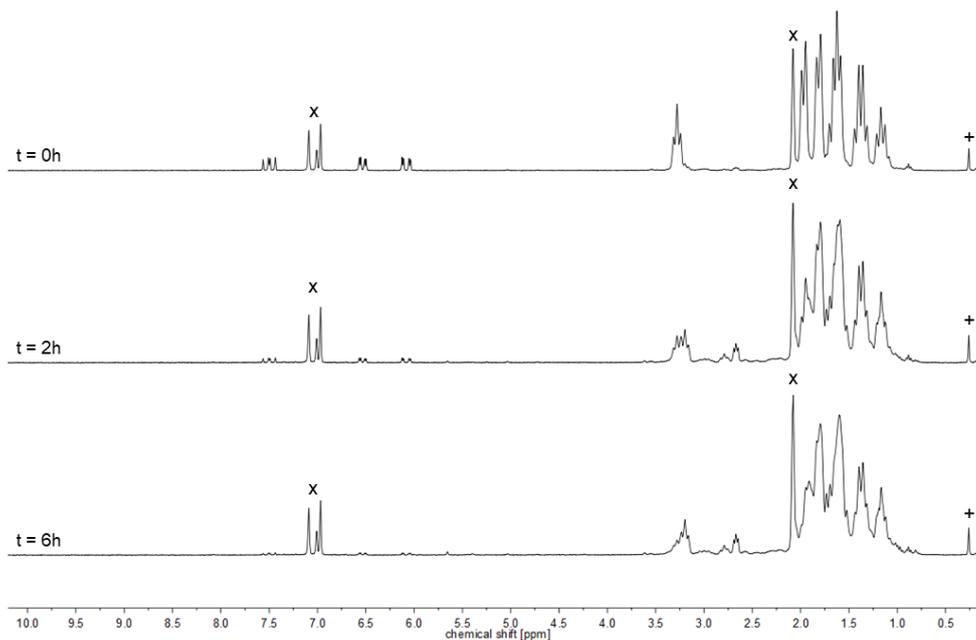


Abbildung 51: Zeitaufgelöste ^1H NMR Spektren (300 MHz, C_7D_8 , 298 K) der Verbindung **15-Zr** (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett) zur Bildung des Zirconapyrrolidins **16-Zr**.

In **Abbildung 52** ist das ^1H NMR Spektrum des erhaltenen Reaktionsproduktes nochmal vergrößert dargestellt.

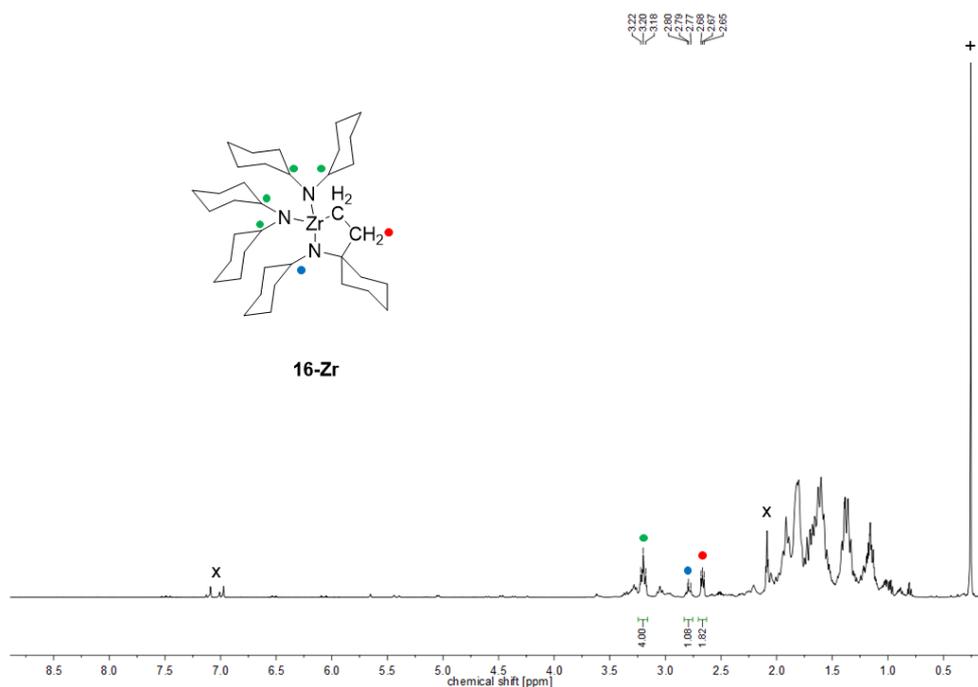


Abbildung 52: ^1H NMR Spektrum des Zirconapyrrolidins **16-Zr** (500 MHz, C_7D_8 , 305 K) (+ = Schliff fett).

Die Multipletts bei chemischen Verschiebungen von circa 3.20 ppm, 2.79 ppm und 2.67 ppm stimmen gut mit dem entsprechenden Aufspaltungsmuster überein, wie es für die Resonanzen im ^1H NMR Spektrum des Titanapyrrolidins **16-Ti** beobachtet wird. Dies legt eine analoge Bildung eines Zirconapyrrolidins nahe und bedeutet zudem, dass bei der Thermolyse von Tris(dicyclohexylamido)zirconiumalkyl-Komplexen analog zum Titan ein Zirconaaziridin gebildet wird, welches bis jetzt nicht beobachtet werden konnte (**Abbildung 53**).

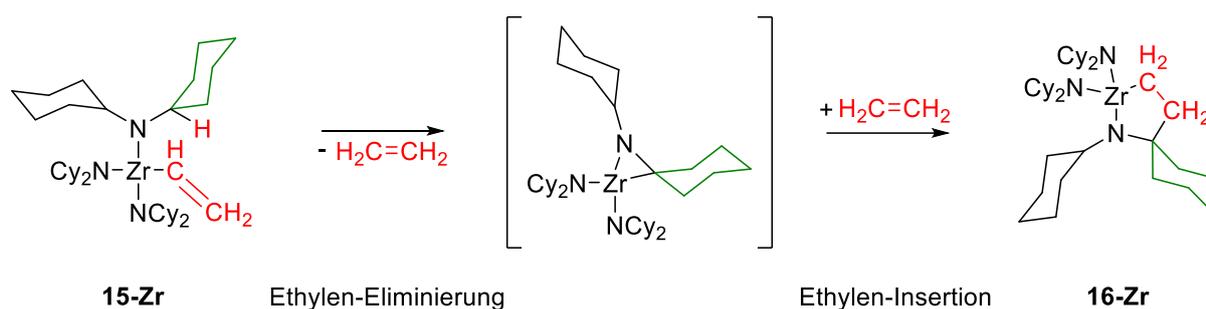


Abbildung 53: Folgereaktion der Verbindung **15-Zr** unter Bildung eines Zirconapyrrolidins **16-Zr**.

Die Molekülstruktur des Zirconapyrrolidins **16-Zr**, welche mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten wurde, bestätigt diese Vermutung (**Abbildung 54**). Geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan erhalten.

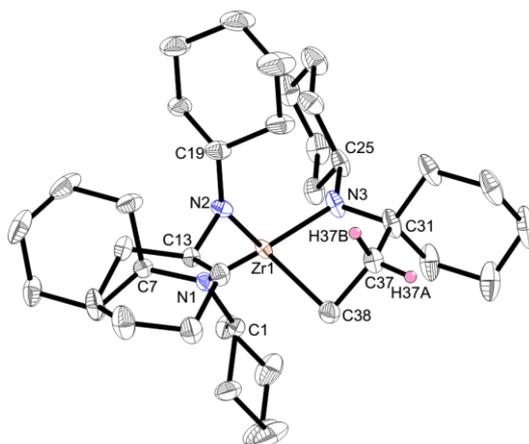
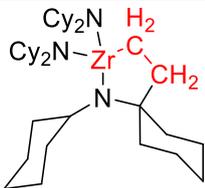
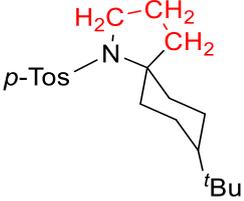
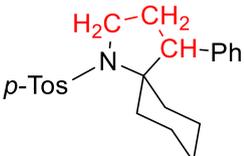


Abbildung 54: Molekülstruktur von **16-Zr** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome (außer H37A und H37B) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1–N1 2.0624(14), Zr1–N2 2.0475(14), Zr1–N3 2.0518(15), Zr1–C38 2.219(2), C37–C38 1.548(3), C31–C37 1.571(3), C31–N3 1.495(2), N1–Zr1–N2 113.08(6), N1–Zr1–N3 114.03(6), N2–Zr1–N3 115.62(6), N1–Zr1–C38 117.63(7), N2–Zr1–C38 106.47(7), N3–Zr1–C38 87.54(7), Zr1–N3–C31 109.62(11), N3–C31–C37 107.41(8), C31–C37–C38 115.15(16), Zr1–C38–C37 90.313(13).

16-Zr kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungswinkel um Zr1 im Bereich von $87.54(7)^\circ$ bis $117.63(7)^\circ$ weisen auf eine stark verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre des Zirconiumatoms hin. Die Stickstoffatome sind trigonal planar koordiniert (Winkelsummen: N1 359.96° , N2 359.74° , N3 359.67°) und die Zr–N-Bindungslängen (Zr1–N1 $2.0624(14)$ Å, Zr1–N2 $2.0475(14)$ Å, Zr1–N3 $2.0518(15)$ Å) liegen im Bereich kurzer Zr–N-Einfachbindungen und sind ein Hinweis auf Zr($d\pi$)–N($p\pi$)-Wechselwirkungen.¹⁵⁴ Im Vergleich zum Zirconiumvinyl-Komplex **15-Zr** kann keine signifikante Veränderung der Zr–N-Bindungslängen festgestellt werden, was auf eine ähnliche Elektrophilie der Zirconiumatome in **15-Zr** und **16-Zr** hindeutet. Die C37–C38-Bindung mit einer Länge von $1.548(3)$ Å und die neu geknüpfte C31–C37-Bindung ($1.571(3)$ Å) liegen im Bereich von C–C-Einfachbindungen.¹⁵⁴ Auffällig ist der kleine Zr1–C38–C37-Bindungswinkel von $90.313(13)^\circ$. Da vergleichbare Zirconapyrrolidine in der Literatur nicht beschrieben werden, wird der genannte Bindungswinkel in **Tabelle 5** mit anderen Pyrrolidinderivaten verglichen, die analog zu Verbindung **16-Zr** ein *spiro*-C-Atom aufweisen.

Tabelle 5: Vergleich des Zr1–C38–C37-Bindungswinkels in **16-Zr** mit ausgewählten Literaturbeispielen.

	X–C–C-Bindungswinkel (X = CR ₂ , [Zr])
 <p>16-Zr</p>	$90.313(13)^\circ$
	$102.44(17)^\circ$ ¹⁶³
	$106.6(2)^\circ$ ¹⁶⁴

Dieser sehr kleine Bindungswinkel kann eventuell durch Wechselwirkungen des Zirconiumatoms mit der C37–H37B-Bindung erklärt werden. Es ist eine klare Orientierung von H37B in Richtung von Zr1 in der Molekülstruktur zu erkennen

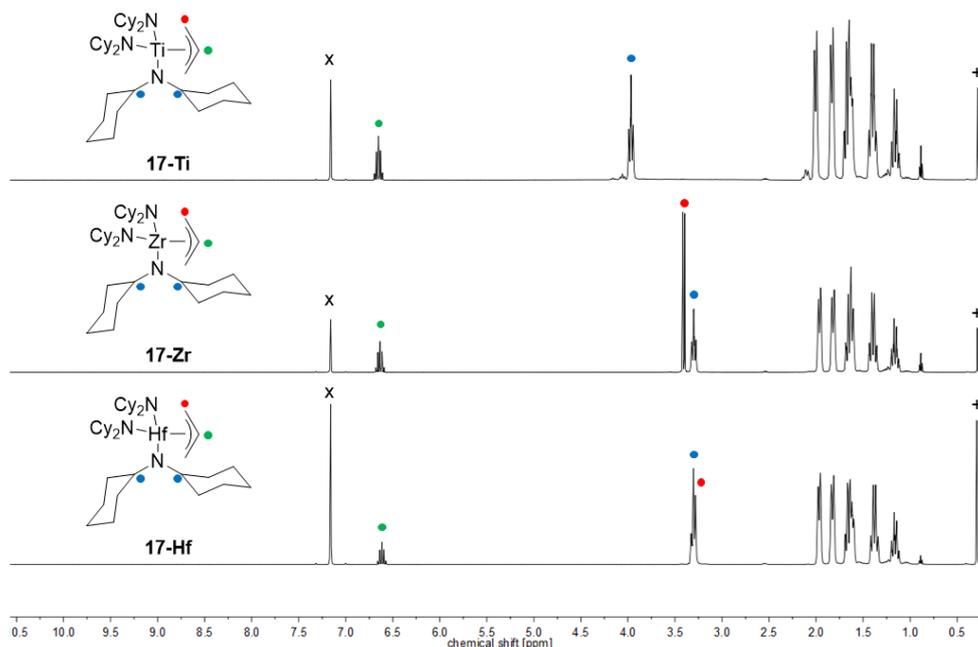


Abbildung 56: ¹H NMR Spektren (500 MHz, C₆D₆, 305 K) der Verbindungen **17-Ti** (oben), **17-Zr** (mittig) und **17-Hf** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Die gezeigten ¹H NMR Spektren der Verbindungen **17-M** weisen jeweils ein Quintett mit einer chemischen Verschiebung von 6.65 ppm (**17-Ti**), 6.64 ppm (**17-Zr**) bzw. 6.62 ppm (**17-Hf**) auf. Die Signale können den Methinprotonen der Allyl-Liganden zugeordnet werden und deuten auf eine η^3 -Koordination des Liganden hin.^{59, 165} In den ¹H NMR Spektren der Verbindungen **17-Zr** und **17-Hf** sind zudem die zugehörigen Dubletts der Methylenheiten der Allyl-Liganden bei chemischen Verschiebungen von 3.41 ppm (**17-Zr**) bzw. 3.28 ppm (**17-Hf**) zu erkennen, wobei letzteres mit dem Signal der CH_{Cy}-Protonen überlagert. Auffällig ist, dass im ¹H NMR Spektrum der Verbindung **17-Ti** kein entsprechendes Dublett zu erkennen ist. Zusätzlich kann im ¹H,¹H-COSY NMR Spektrum kein Cross-Peak für die Kopplung der CH_{Allyl}-Protonen zu anderen Protonen detektiert werden. Es wird ein dynamisches Verhalten angenommen, das schneller als die NMR Zeitskala ist und somit die Signale der Methylenprotonen des Allyl-Liganden nicht detektiert werden (**Abbildung 57**).

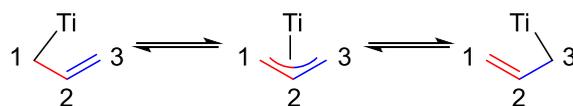


Abbildung 57: Vermutetes dynamisches Verhalten im Titanallyl-Komplex **17-Ti**.

Aus diesem Grund wurden NMR Spektren bei niedrigeren Temperaturen gemessen. Bei einer Temperatur von 243 K ist das typische Aufspaltungsmuster für ein ABMX₂-System des Allyl-Liganden zu erkennen (**Abbildung 58**). Dies deutet darauf hin, dass der Koordinationsmodus des Allyl-Liganden von einer η^3 -Koordination bei Raumtemperatur zu einer σ^1 -Koordination bei 243 K gewechselt hat und kein dynamisches Verhalten mehr beobachtet wird.

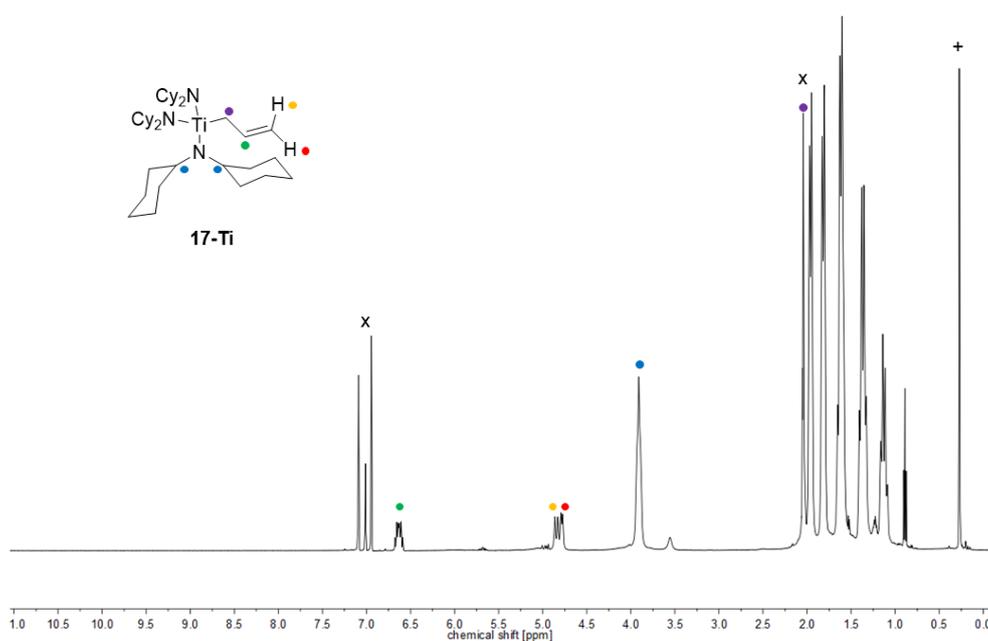


Abbildung 58: ¹H NMR Spektrum (500 MHz, C₇D₈, 243 K) der Verbindung **17-Ti** bei 243 K (x = Lösungsmittel, + = Schliffett).

Bei einer chemischen Verschiebung von 6.68 ppm kann das Signal des Methinprotons detektiert werden. Zusätzlich sind bei chemischen Verschiebungen von 4.89 ppm und 4.83 ppm Signale der Protonen der endständigen CH₂-Gruppe des Allyl-Liganden zu erkennen. Die Signale der verbleibenden Methylengruppe überlagern mit dem Signal des Lösungsmittels bei 2.10-2.07 ppm. Dies konnte durch ein ¹H,¹H-COSY NMR Spektrum nachgewiesen werden.

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **17-M** konnten zusätzlich durch die Durchführung von Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Geeignete Einkristalle konnten jeweils aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in den **Abbildung 59**, **Abbildung 60** und **Abbildung 61** gezeigt.

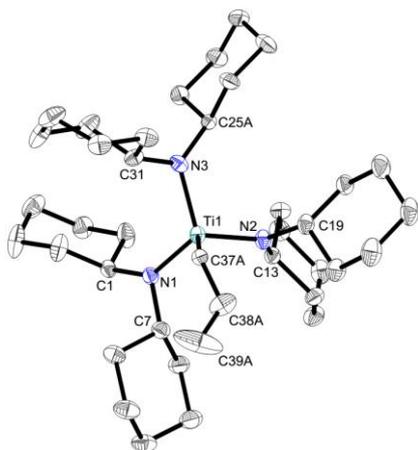


Abbildung 59: Molekülstruktur von **17-Ti** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9041(9), Ti1–N2 1.9084(9), Ti1–N3 1.9122(10), Ti1–C37A 2.192(5), C37A–C38A 1.474(7), C38A–C39A 1.292(9), N1–Ti1–N2 105.83(4), N1–Ti1–N3 114.28(4), N2–Ti1–N3 107.97(4), N1–Ti1–C37A 112.6(2), N2–Ti1–C37A 114.18(17), N3–Ti1–C37A 102.15(15), Ti1–C37A–C38A 126.5(3), C37A–C38A–C39A 126.6(7).

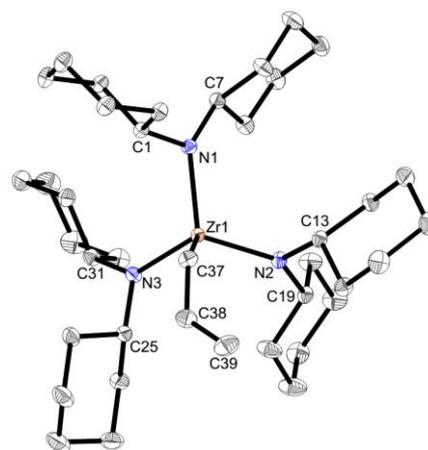


Abbildung 60: Molekülstruktur von **17-Zr** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1–N1 2.0661(8), Zr1–N2 2.0534(7), Zr1–N3 2.0592(8), Zr1–C37 2.3348(9), C37–C38 1.4768(14), C38–C39 1.3375(15), N1–Zr1–N2 110.86(3), N1–Zr1–N3 110.64(3), N2–Zr1–N3 111.84(3), N1–Zr1–C37 105.65(3), N2–Zr1–C37 107.95(3), N3–Zr1–C37 109.67(3), Zr1–C37–C38 124.37(7), C37–C38–C39 127.69(10).

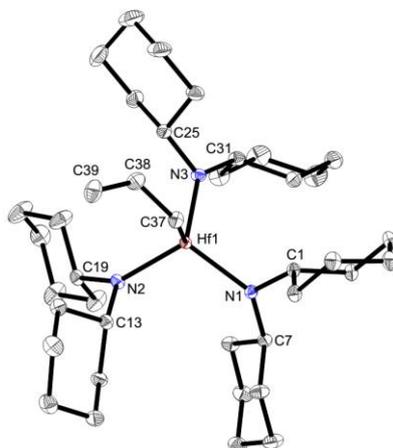


Abbildung 61: Molekülstruktur von **17-Hf** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf1–N1 2.0489(9), Hf1–N2 2.0390(9), Hf1–N3 2.0449(9), Hf1–C37 2.3016(11), C37–C38 1.4801(16), C38–C39 1.3334(18), N1–Hf1–N2 111.21(4), N1–Hf1–N3 110.84(4), N2–Hf1–N3 112.23(4), N1–Hf1–C37 105.37(4), N2–Hf1–C37 107.65(4), N3–Hf1–C37 109.25(4), Hf1–C37–C38 124.49(8), C37–C38–C39 127.66(12).

Die Verbindungen **17-M** kristallisieren jeweils in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Komplexe **17-Zr** und **17-Hf** sind isostrukturell. In der Molekülstruktur von **17-Ti** ist der Allyl-Ligand über drei Positionen fehlgeordnet. Zusätzlich sind circa 10% des Edukts **14-Ti** in der Struktur vorhanden. Während die bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR Spektren auf eine η^3 -Koordination des Allyl-Liganden hindeuten, liegt im Festkörper eine σ^1 -Koordination vor. Diese Beobachtung kann

zusätzlich durch die aufgenommenen IR-Spektren der Verbindungen **17-M** unterstützt werden. In den aufgenommenen IR-Spektren kann eine Resonanz bei 1601 cm^{-1} (**17-Ti**, **17-Zr**) bzw. 1605 cm^{-1} (**17-Hf**) gefunden werden. Diese Banden werden durch C=C-Streckschwingungen in Allyl-Liganden mit σ^1 -Koordination beobachtet. In Komplexen mit Allyl-Liganden mit η^3 -Koordination können diese Banden nicht detektiert werden.¹⁶⁶ Die folgende **Tabelle 6** fasst einige wichtige Bindungslängen und -winkel zusammen.

Tabelle 6: Zusammenfassung wichtiger Bindungslängen und -winkel in den Verbindungen **17-M**.

	17-Ti	17-Zr	17-Hf
M–N1	1.9041(9) Å	2.0661(8) Å	2.0489(9) Å
M–N2	1.9084(9) Å	2.0534(7) Å	2.0390(9) Å
M–N3	1.9122(10) Å	2.0592(8) Å	2.0449(9) Å
M–C37	2.192(5) Å	2.3348(9) Å	2.3016(11) Å
C37–C38	1.474(7) Å	1.4768(14) Å	1.4801(16) Å
C38–C39	1.292(9) Å	1.3375(15) Å	1.3334(18) Å
Winkelsumme um N1	359.97°	359.97°	359.96°
Winkelsumme um N2	360°	359.79°	359.81°
Winkelsumme um N3	359.7°	359.59°	359.58°
Winkel um M1	Von 102.15(15)° bis 114.28(4)°	Von 105.65(3)° bis 111.84(3)°	Von 105.37(4)° bis 112.23(4)°
M1–C37–C38	126.5(3)°	138.2(3)°	124.49(8)°
C37–C38–C39	126.6(7)°	127.69(10)°	127.66(12)°

Die Winkel um M1 weisen auf eine verzerrt tetraedrische Umgebung des Metallatoms in den Komplexen **17-M** hin. Die Stickstoffatome sind trigonal planar umgeben, was an den Winkelsummen von nahezu 360° deutlich wird. Dies wird zusätzlich durch die kurzen M–N-Bindungslängen unterstützt, die im Bereich verkürzter M–N-Einfachbindungen liegen und somit auf M(d_π)–N(p_π)-Wechselwirkungen hindeuten.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ Die M–C37-Bindungslängen sind vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in anderen Gruppe 4 Metall σ -Alkyl-Komplexen^{18, 92, 150, 160} und liegen im Bereich von M–C-Einfachbindungen.^{154, 167} Während die C37–C38-Bindungslängen im Bereich typischer C–C-Einfachbindungen liegen, haben die C38–C39-Bindungen einen Doppelbindungscharakter. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten σ^1 -Allyl-Komplexen.^{59, 60, 165, 168} Eine Koordination der

Doppelbindung des Allyl-Liganden kann in den Molekülstrukturen der Verbindungen **17-M** nicht festgestellt werden, was durch die M–C37–C38- und C37–C38–C39-Bindungswinkel verdeutlicht wird, die alle bis auf eine Ausnahme im Bereich von circa 120° liegen. Bei einer Koordination der Doppelbindung wird ein deutlich kleinerer Bindungswinkel erwartet.⁶⁰

In Analogie zu den Verbindungen **15-M** wurden die Komplexe **17-M** auf ihr C–H-Aktivierungsverhalten untersucht. Beim Erhitzen der Verbindung **17-Ti** auf 60 °C im NMR Maßstab konnten Veränderungen in den aufgenommenen ¹H NMR Spektren festgestellt werden (**Abbildung 62**).

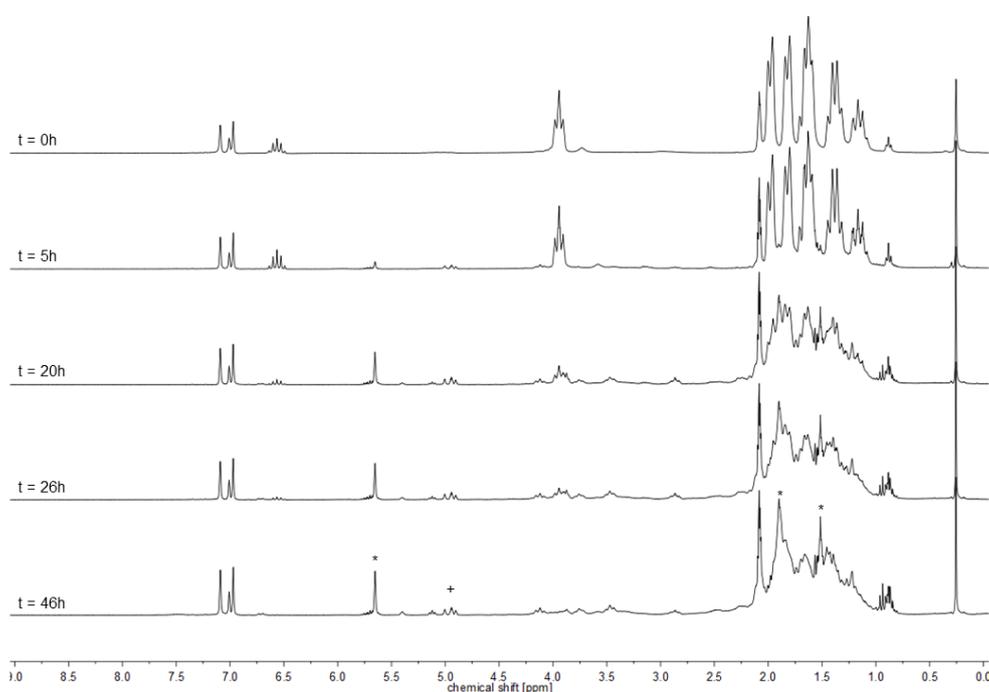


Abbildung 62: Zeitaufgelöste ¹H NMR Spektren der Verbindung **17-Ti** (300 MHz, C₇D₈, 298 K). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Zwischen den Messungen wurde die Probe auf 60 °C erhitzt (* = Cyclohexen, + = Propylen).

Im Gegensatz zur Bildung des Titanapyrrolidins **16-Ti** als Folgeprodukt des Trisamidotitanvinyl-Komplexes **15-Ti** kann beim Erhitzen der Verbindung **17-Ti** keine analoge Reaktivität festgestellt werden. Stattdessen kann bereits nach fünf Stunden die Bildung von Propylen und Cyclohexen in den ¹H NMR Spektren beobachtet werden. Dies deutet auf einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie bei der Thermolyse von (Cy₂N)₃TiMe hin. Zusätzlich wurden aus der Probenlösung Einkristalle erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte die Bildung des zweikernigen

verbrückenden Titanimido-Komplexes, den auch ADLER beobachten konnte (**Abbildung 63**).¹⁸

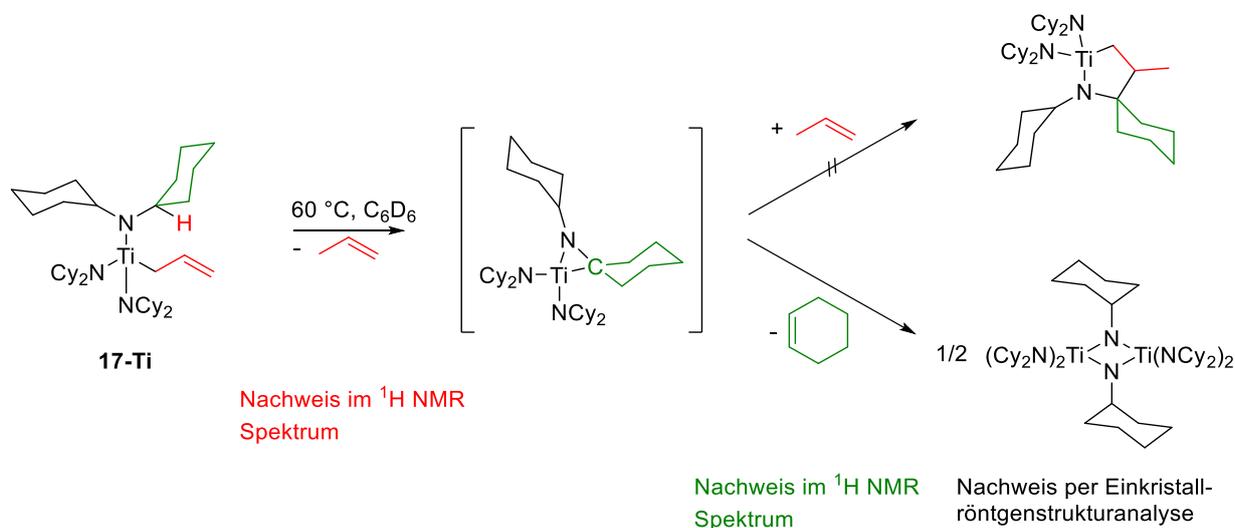


Abbildung 63: C–H-Aktivierungsreaktion in Tris(dicyclohexylamido)allyltitan (**17-Ti**) unter Abspaltung von Propylen und Cyclohexen zur Bildung eines zweikernigen Titanimido-Komplexes.

Auch die Verbindung **17-Zr** zeigt ein ähnliches Reaktionsverhalten. Durch die höhere Stabilität von 4d- und 5d-Übergangsmetallalkyl-Verbindungen im Vergleich zu den 3d-Übergangsmetallanaloga^{169, 170} werden allerdings Reaktionsbedingungen von 100 °C in deuteriertem Toluol benötigt, um eine Folgereaktion zu beobachten. Auch im Falle des Allyl-Komplexes **17-Zr** kann die Abspaltung von Propylen und Cyclohexen in den aufgenommenen ¹H NMR Spektren nachgewiesen werden. Das Reaktionsprodukt kann nicht identifiziert werden.

Die Verbindung **17-Hf** erweist sich als thermisch sehr stabil, sodass bei 100 °C in deuteriertem Toluol selbst nach 18 Stunden keine Folgereaktion festgestellt werden kann.

3.1.3 Phenylacetylid-Komplexe der Gruppe 4 Metalle

Da die Vinyl- und Allyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle ein unterschiedliches Reaktionsmuster aufweisen, wird nun das Reaktionsverhalten von Phenylacetylid-Komplexen der Gruppe 4 Metalle untersucht. Durch Reaktion von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{MCl}$ (**14-M**) mit Lithium Phenylacetylid, welches nach einer literaturbekannten Synthese hergestellt wurde,¹⁷¹ können die Verbindungen **18-M** erhalten werden (**Abbildung 64**).

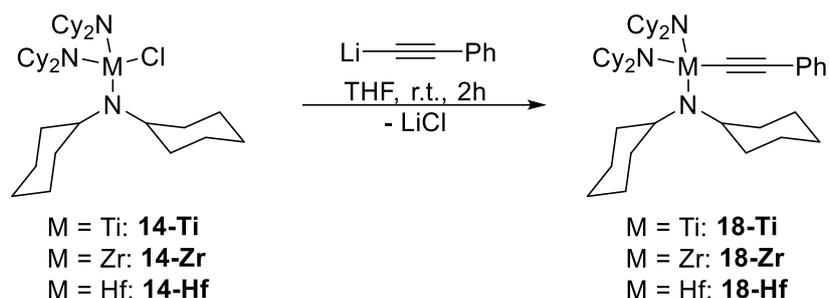


Abbildung 64: Synthese der Tris(dicyclohexylamido)metallphenylacetylid-Komplexe **18-M** (M = Ti, Zr, Hf).

Die Synthese der Verbindungen **18-M** erfolgte für zwei Stunden in THF bei Raumtemperatur. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu *n*-Hexan erfolgte eine Filtration über Celite. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt. Nach Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die Produkte als gelbe (**18-Ti**) bzw. farblose Feststoffe (**18-Zr**, **18-Hf**) erhalten. Die ^1H NMR Spektren der Verbindungen **18-M** sind in folgender **Abbildung 65** dargestellt.

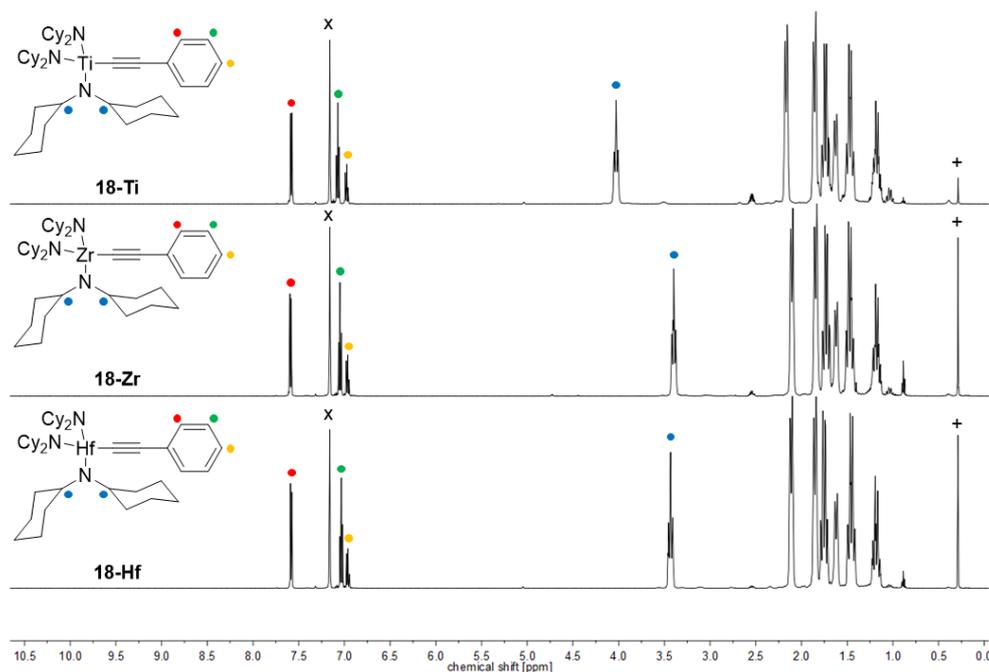


Abbildung 65: ^1H NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 305 K) der Verbindungen **18-Ti** (oben), **18-Zr** (mittig) und **18-Hf** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Neben den typischen Signalen für die Protonen der Cyclohexylsubstituenten im Hochfeld sind auch die Signale für die Protonen der aromatischen Substituenten im Tieffeld im Bereich von circa 6.8 ppm bis circa 7.7 ppm gut zu erkennen. Zusätzlich können mit Hilfe des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektroms und des DEPT135 NMR Spektroms die

Signale der quartären Kohlenstoffatome des Phenylacetylid-Liganden eindeutig zugeordnet werden. Die gemessenen chemischen Verschiebungen stimmen gut mit literaturbekannten Verbindungen überein.^{172, 173}

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **18-M** konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C gewonnen werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **18-M** sind in den **Abbildung 66**, **Abbildung 67** und **Abbildung 68** gezeigt.

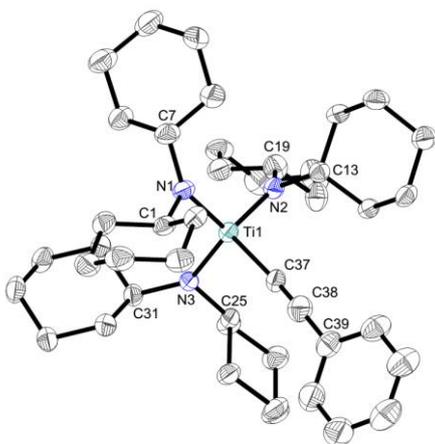


Abbildung 66: Molekülstruktur von **18-Ti** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.910(4), Ti1–N2 1.913(4), Ti1–N3 1.913(4), Ti1–C37 2.149(5), C37–C38 1.203(8), C38–C39 1.443(8), N1–Ti1–N2 110.96(17), N1–Ti1–N3 112.78(17), N2–Ti1–N3 111.37(17), N1–Ti1–C37 106.02(18), N2–Ti1–C37 110.16(17), N3–Ti1–C37 105.23(18), Ti1–C37–C38 176.6(4), C37–C38–C39 177.9(6).

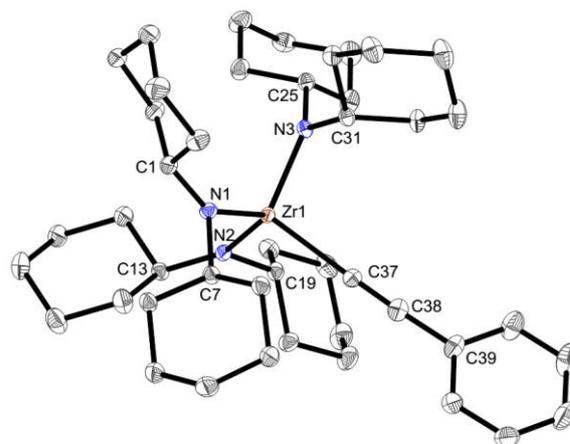


Abbildung 67: Molekülstruktur von **18-Zr** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1–N1 2.048(2), Zr1–N2 2.0414(19), Zr1–N3 2.043(2), Zr1–C37 2.290(2), C37–C38 1.197(4), C38–C39 1.444(4), N1–Zr1–N2 111.17(8), N1–Zr1–N3 110.84(8), N2–Zr1–N3 112.17(7), N1–Zr1–C37 110.07(8), N2–Zr1–C37 106.09(8), N3–Zr1–C37 105.25(8), Zr1–C37–C38 176.9(2), C37–C38–C39 178.2(3).

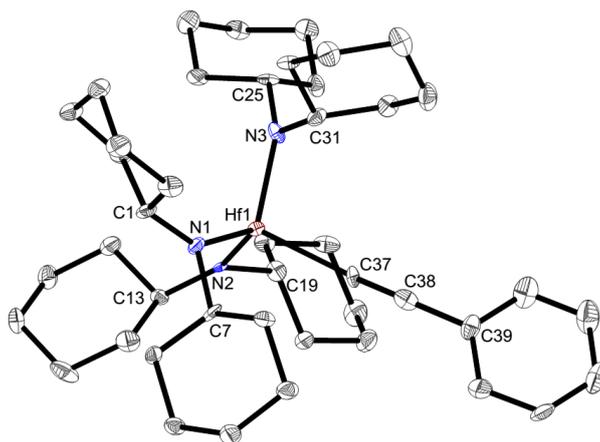


Abbildung 68: Molekülstruktur von **18-Hf** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hf1–N1 2.016(7), Hf1–N2 2.017(6), Hf1–N3 2.031(7), Hf1–C37 2.249(9), C37–C38 1.187(12), C38–C39 1.447(12), N1–Hf1–N2 111.4(3), N1–Hf1–N3 111.4(3), N2–Hf1–N3 112.5(3), N1–Hf1–C37 110.3(3), N2–Hf1–C37 105.8(3), N3–Hf1–C37 105.1(3), Hf1–C37–C38 176.5(8), C37–C38–C39 179.5(10).

Die Verbindungen **18-M** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ und sind isostrukturell. In **Tabelle 7** werden wichtige Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenfassung wichtiger Bindungslängen und -winkel in den Verbindungen **18-M**.

	18-Ti	18-Zr	18-Hf
M–N1	1.910(4) Å	2.048(2) Å	2.016(7) Å
M–N2	1.913(4) Å	2.0414(19) Å	2.017(6) Å
M–N3	1.913(4) Å	2.043(2) Å	2.031(7) Å
M–C37	2.149(5) Å	2.290(2) Å	2.249(9) Å
C37–C38	1.203(8) Å	1.197(4) Å	1.187(12) Å
C38–C39	1.443(8) Å	1.444(4) Å	1.447(12) Å
Winkelsumme um N1	359.6°	359.99°	360°
Winkelsumme um N2	360°	359.65°	359.6°
Winkelsumme um N3	359.7°	359.75°	359.7°
Winkel um M1	Von 105.23(18)° bis 112.78(17)°	Von 105.25(8)° bis 112.17(7)°	Von 105.1(3)° bis 112.5(3)°
M1–C37–C38	176.6(4)°	176.9(2)°	176.5(8)°
C37–C38–C39	177.9(6)°	178.2(3)°	179.5(10)°

Während die Stickstoffatome trigonal planar umgeben sind (Winkelsummen nahezu 360°), weisen die Metallatome in **18-M** eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre

auf. Die M–N-Bindungslängen liegen im Bereich verkürzter M–N-Einfachbindungen¹⁵⁴ und sind in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei den bereits diskutierten Gruppe 4 Metallvinyl- und Metallallyl-Komplexen sowie literaturbekannten σ -Alkyl-Komplexen der Gruppe 4 Metalle. Auch die M1–C37-Bindungslängen bestätigen diesen Trend.^{18, 92, 150, 160} Die C37–C38-Bindungslängen liegen im Bereich einer typischen C–C-Dreifachbindung, was durch die nahezu lineare Anordnung des M1–C37–C38–C39-Fragments unterstrichen wird.⁶⁸⁻⁷⁰

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität der Phenylacetylid-Komplexe **18-M** wurden sie in Lösung im NMR Maßstab erhitzt. Da sich bei den Verbindungen **15-M** und **17-M** die Titanverbindungen als reaktivste Spezies gezeigt haben, werden exemplarisch für die Verbindungen **18-M** die ¹H NMR Spektren der Verbindung **18-Ti** gezeigt (**Abbildung 69**).

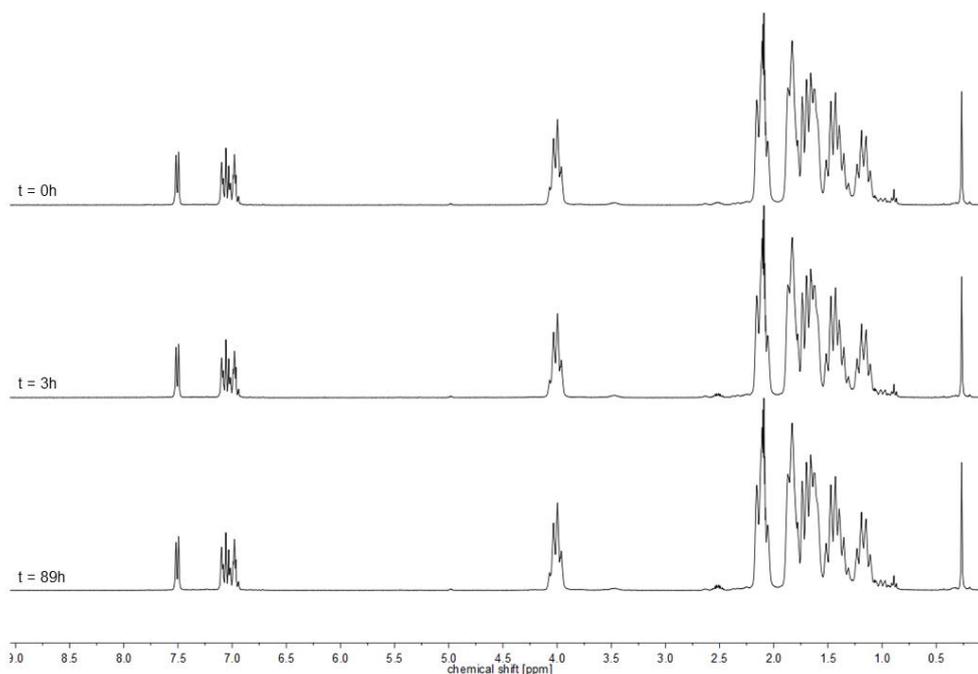


Abbildung 69: Zeitaufgelöste ¹H NMR Spektren der Verbindung **18-Ti** (300 MHz, C₇D₈, 298 K). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Zwischen den Messungen wurde die Probe auf 100 °C erhitzt.

Die Probe wurde in deuteriertem Toluol auf 100 °C erhitzt. Da auch nach 89 Stunden keine Veränderung in den aufgenommenen ¹H NMR Spektren beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindungen **18-M** thermisch äußerst stabil sind. Auch in den ¹H NMR Spektren der Komplexe **18-Zr** und **18-Hf** kann keine Veränderung beobachtet werden.

3.2 Synthese kationischer Komplexe des Titans

3.2.1 Synthese und Oxidation von Cp₂Ti-Amiden

Zunächst wird die Synthese und Oxidation von Ti(III)-Verbindungen betrachtet. Als Grundlage wird das Titanocenchlorid-Dimer verwendet. Durch Salzmetathesereaktionen können die entsprechenden Cp₂Ti-Amide **19** erhalten werden (**Abbildung 70**).

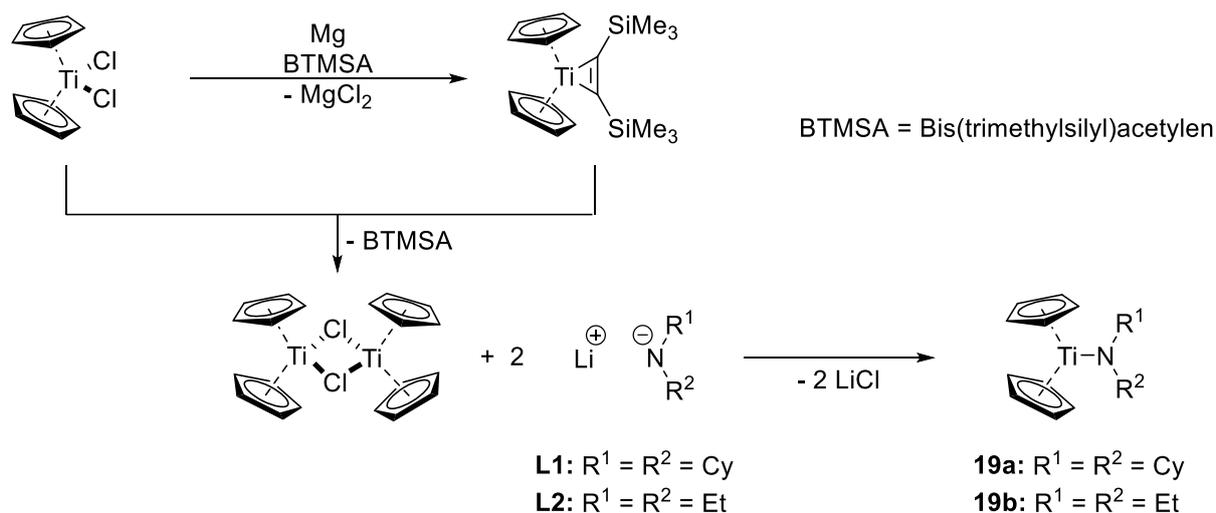


Abbildung 70: Syntheseroute zur Generierung von Cp₂Ti-Amiden.

Zunächst wurden die aliphatisch substituierten Lithium-Amide **L1** und **L2** in der Synthese eingesetzt. Die Umsetzung erfolgte für 16 Stunden in *n*-Hexan bei Raumtemperatur. Nach Filtration über Celite wurden die erhaltenen Lösungen bei -30 °C gelagert. Die Produkte **19a** und **19b** wurden als braune kristalline Feststoffe erhalten. Geeignete Einkristalle konnten mit Hilfe von Einkristallröntgenstrukturanalysen untersucht werden. Die Molekülstrukturen der Verbindung **19a** und **19b** sind in **Abbildung 71** und **Abbildung 72** dargestellt.

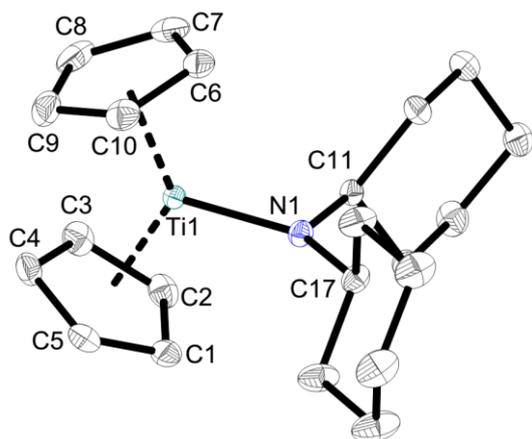


Abbildung 71: Molekülstruktur von **19a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9438(6), Ti1–Ct1 2.1088, Ti1–Ct2 2.0978, N1–C11 1.4519(10), N1–C17 1.4556(10), Ct1–Ti1–Ct2 130.23, Ti1–N1–C11 97.29(4), Ti1–N1–C17 144.79(5), C11–N1–C17 117.86(6) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

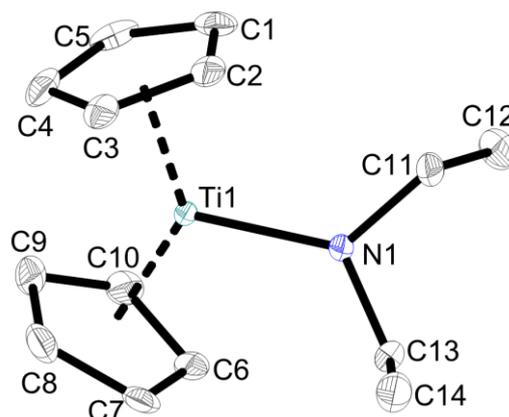


Abbildung 72: Molekülstruktur von **19b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9912(19), Ti1–Ct1 2.0686, Ti1–Ct2 2.0647, N1–C11 1.479(3), N1–C13 1.478(3), Ct1–Ti1–Ct2 133.30, Ti1–N1–C11 126.65(15), Ti1–N1–C13 126.77(15), C11–N1–C13 106.56(18) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

Die Verbindung **19a** und **19b** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ bzw. $P2_1/n$. Wichtige strukturelle Parameter sind in **Tabelle 8** zusammengefasst.

Tabelle 8: Wichtige Strukturparameter der Verbindungen **19a** und **19b**.

	19a	19b
Ti1–N1	1.9438(6) Å	1.9912(19) Å
Ti1–N1–C11	97.29(4)°	126.65(15)°
Ti1–N1–C13		126.77(15)°
Ti1–N1–C17	144.79(5)°	
Winkelsumme um Ti1	359.21°	359.97°
Winkelsumme um N1	359.94°	359.98°

Anhand der Winkelsummen von circa 360° um die Metallzentren und die Stickstoffatome ist zu erkennen, dass die jeweiligen Atome trigonal planar umgeben sind. Die Ti1–N1-Bindungslängen in **19a** (1.9438(6) Å) und **19b** (1.9912(19) Å) sind kürzer als Ti–N-Einfachbindungen.¹⁵⁴ Gegenüber anderen Dicyclohexylamidotitan-Komplexen, für deren Ti–N-Bindungslängen Werte im Bereich von 1.813(2) Å bis 1.9124(12) Å gefunden werden konnten,^{18, 174} und Diethylamdiotitan-Komplexen mit Werten im Bereich von 1.851(2) Å bis 1.895(2) Å¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ weisen die Verbindungen **19a** und **19b** jedoch relativ lange Ti–N-Bindungen auf. Dies deutet auf eine schlechte

Wechselwirkung des p-Orbitals der Stickstoffatome mit den d-Orbitalen der Titanatome hin. Ähnliche Beobachtungen beschrieben bereits FELDMAN et al. bei der Untersuchung von Cp*₂Ti-Amiden. Die Akzeptor Orbitale des Titans liegen orthogonal zur Ct1–Ti–Ct2-Ebene (Ct = Centroid der Cp-Ringe). Für eine Überlappung des p-Orbitals des Stickstoffatoms im Amido-Liganden mit den Akzeptor Orbitalen des Metalls müssen also die Ct1–Ti–Ct2-Ebene und die C–N–C-Ebene des Liganden möglichst parallel verlaufen. Liegen diese Ebenen orthogonal zueinander, findet eine abstoßende Interaktion zwischen dem p-Orbital des Stickstoffatoms und den Bindungsorbitalen der Ti–Cp-Bindung statt.^{155, 178} Im Falle von Verbindung **19a** liegt ein Winkel von 86.59° zwischen der Ct1–Ti–Ct2-Ebene und der C11–N1–C17-Ebene vor. Verbindung **19b** weist einen Winkel von 27.23° zwischen der Ct1–Ti–Ct2-Ebene und der C11–N1–C13-Ebene auf. Dadurch sind attraktive Ti(d_π)–N(p_π)-Wechselwirkungen erschwert, was eine Erklärung für die vergleichsweise langen Ti–N-Bindungslängen in **19a** und **19b** ist. Weiterhin weist Verbindung **19a** einen sehr kleinen Ti1–N1–C11-Winkel von 97.29(4)° auf. Dies ist ein Hinweis auf eine starke agostische Wechselwirkung. Der kleinste in der Literatur beschriebene Ti–N–C-Winkel liegt bei 100.4(1)°.¹⁹ Da es sich bei **19a** jedoch um eine paramagnetische Verbindung handelt, kann dies nicht anhand von NMR Spektren untermauert werden. In Verbindung **19b** liegt der kleinste Ti–N–C-Winkel bei 126.65(25)°. In diesem Fall sind also keine Hinweise auf agostische Wechselwirkungen zu beobachten.

Bei der Verwendung von Lithium *N*-isopropylcyclohexylamid (**L3**) wird nicht die Bildung des gewünschten Produktes beobachtet. Stattdessen wird der Erhalt eines 1-Azaallyl-Komplexes beobachtet (**Abbildung 73**).

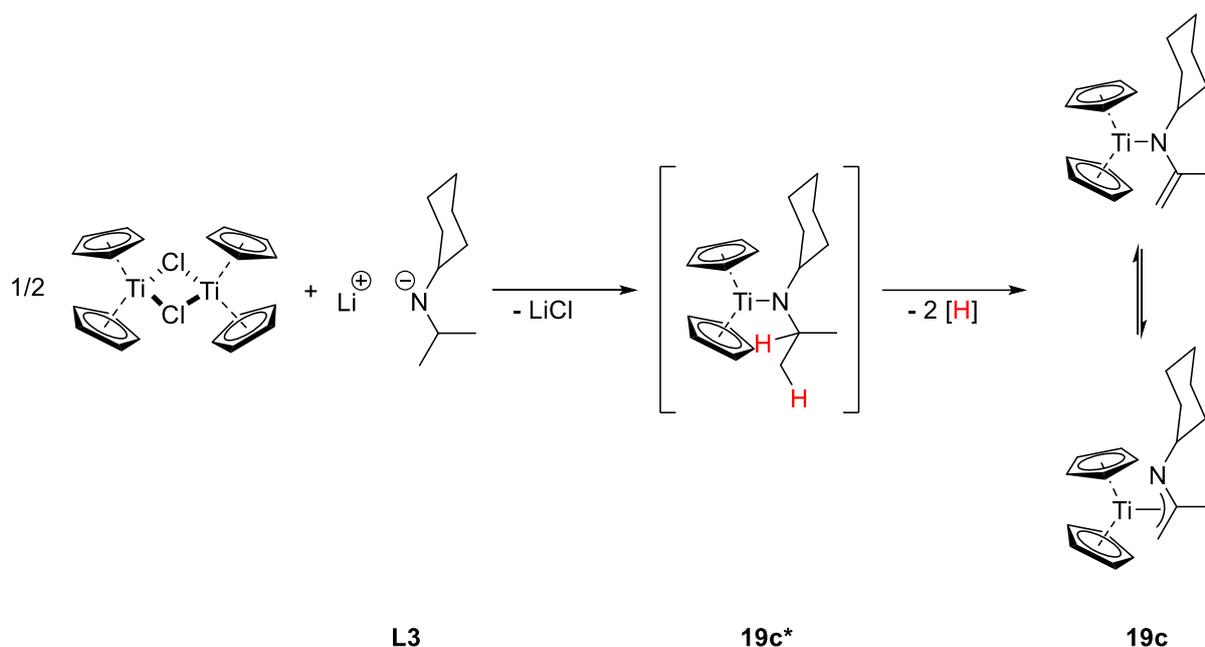


Abbildung 73: Reaktion von Titanocenchlorid mit Lithium *N*-isopropylcyclohexylamid unter Bildung des 1-Azaallyl-Titan-Komplexes **19c**.

Durch Aktivierung eines β -H- und eines γ -H-Atoms im Isopropylsubstituenten des Amido-Liganden in Komplex **19c*** ist der 1-Azaallyl-Titan-Komplex **19c** entstanden. Um auszuschließen, dass die Dehydrierung des Liganden bereits bei der Synthese des Lithiumamids stattgefunden hat, wurden ^1H NMR Spektren des Lithium *N*-isopropylcyclohexylamids aufgenommen. Hier konnte jedoch das erwartete Aufspaltungsmuster für den Isopropylrest in Form eines Septetts und eines Dubletts beobachtet werden. Die C–H-Aktivierungsreaktionen müssen also nach der Umsetzung des Lithiumsalzes mit dem Titanocenchlorid-Dimer stattgefunden haben. Der strukturelle Beweis der Verbindung **19c** gelang über Einkristallröntgenstrukturanalyse. Einkristalle der Verbindung **19c** konnten reproduzierbar aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung **19c** ist in **Abbildung 74** gezeigt.

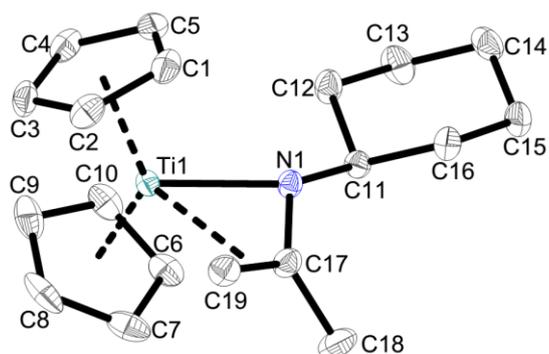


Abbildung 74: Molekülstruktur von **19c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.1410(13), Ti1–C19 2.3459(18), Ti1–Ct1 2.0918, Ti1–Ct2 2.089, N1–C11 1.4662(19), N1–C17 1.334(2), C17–C19 1.408(2), Ct1–Ti1–Ct2 131.71, Ti1–N1–C17 87.57(10), Ti1–N1–C11 135.79(10), N1–C17–C19 115.27(15) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

Die Verbindung **19c** kristallisiert in Form grüner Plättchen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Zum strukturellen Vergleich wurde selektiv ein zweiter Azaallyl-Titan-Komplex synthetisiert (**Abbildung 75**).

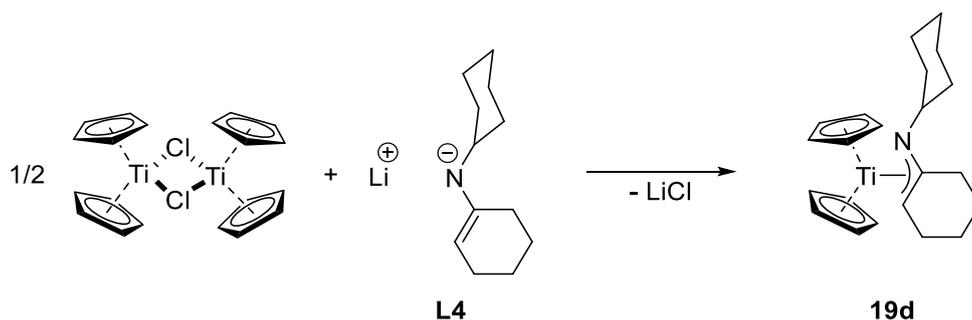


Abbildung 75: Selektive Synthese des 1-Azaallyl-Titan-Komplexes **19d**.

Die Synthese wurde in *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Filtration über Celite und anschließender Lagerung bei -30 °C wurde Verbindung **19d** als roter bis violetter kristalliner Feststoff erhalten. Die Messung geeigneter Einkristalle in der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte die erwartete Molekülstruktur (**Abbildung 76**).

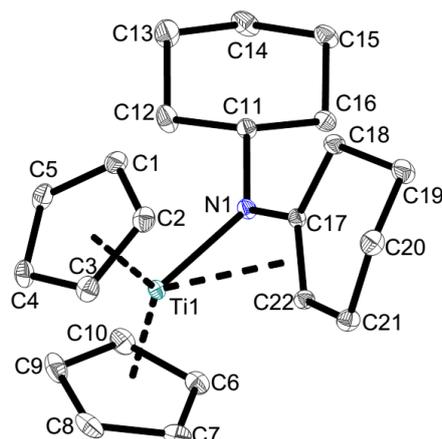


Abbildung 76: Molekülstruktur von **19d** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0959(4), Ti1–C22 2.4575(5), Ti1–Ct1 2.0854, Ti1–Ct2 2.1029, N1–C11 1.4625(6), N1–C17 1.3547(6), C17–C22 1.3969(6), Ct1–Ti1–Ct2 130.96, Ti1–N1–C17 90.47(3), Ti1–N1–C11 136.79(3), N1–C17–C22 116.12(4) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

Verbindung **19d** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In **Tabelle 9** werden wichtige Strukturparameter der Verbindungen **19c** und **19d** gegenübergestellt.

Tabelle 9: Vergleich wichtiger Strukturparameter der Verbindungen **19c** und **19d**.

	19c	19d
Ti1–N1	2.1410(13) Å	2.0959(4) Å
Ti1–C19	2.3459(18) Å	
Ti1–C22		2.4575(5) Å
N1–C17	1.334(2) Å	1.3547(6) Å
C17–C19	1.408(2) Å	
C17–C22		1.3969(6) Å
Ti1–N1–C17	87.57(10)°	90.47(3)°
N1–C17–C19	115.27(15)°	
N1–C17–C22		116.12(4)°
Winkelsumme um Ti1	354.047°	354.132°
Winkelsumme um N1	344.262°	346.436°

Die Veränderungen der Winkelsummen um Ti1 in **19c** und **19d** gegenüber den 360° in Verbindung **19a** und **19b** weisen darauf hin, dass durch die Koordination der Doppelbindung im 1-Azaallyl-Liganden eine Verzerrung der trigonal planaren Umgebung des Titans stattfindet. Auch die Stickstoffatome N1 sind nicht mehr trigonal

planar umgeben. Durch die η^3 -Koordination der 1-Azaallyl-Liganden sind zudem die Ti1–N1-Bindungslängen in **19c** und **19d** gegenüber den Verbindungen **19a** (1.9438(6) Å) und **19b** (1.9912(19) Å) verlängert. Die Bindungslängen der N–C-Bindungen und der C–C-Bindungen der koordinierenden Azaallyl-Einheit in **19c** und **19d** liegen jeweils im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.¹⁵⁴ Dies spricht für eine η^3 -Koordination des 1-Azaallyl-Liganden, wie sie auch bereits im 1-Azaallyl-Lithium-Salz **L4** gefunden werden konnte.¹¹⁵ Ein weiterer Faktor zur Beurteilung der Koordinationsform des 1-Azaallyl-Liganden ist der Winkel zwischen der Ebene, die durch das Metallatom, das Stickstoffatom und das terminale Kohlenstoffatom des Azaallyl-Systems definiert wird, und der Ebene, die durch die drei Atome des Azaallyl-Liganden aufgespannt wird. In Verbindung **19c** beträgt der Winkel zwischen der Ti1–N1–C19-Ebene und der N1–C17–C19-Ebene 47.514°. Die Verbindung **19d** weist einen Winkel von 47.197° zwischen der Ti1–N1–C22-Ebene und der N1–C17–C22-Ebene auf. Diese Werte stimmen sehr gut mit Werten in der Literatur für η^3 -koordinierende 1-Azaallyl-Liganden überein.^{112, 179} Es kann also davon ausgegangen werden, dass in Verbindung **19c** durch Dehydrierung des Isopropylsubstituenten ein 1-Azaallyl-Ligand entstanden ist, da sich Verbindung **19c** und **19d**, bei der selektiv ein 1-Azaallyl-Ligand eingeführt wurde, strukturell sehr ähnlich sind.

Auf Grund der vorgefundenen doppelten C–H-Aktivierung bei der Synthese der Verbindung **19c**, wurden weitere Lithium-Amide eingesetzt, die einen Isopropylrest tragen, um zu untersuchen, ob auch dort eine doppelte C–H-Aktivierung stattfindet (**Abbildung 77**).

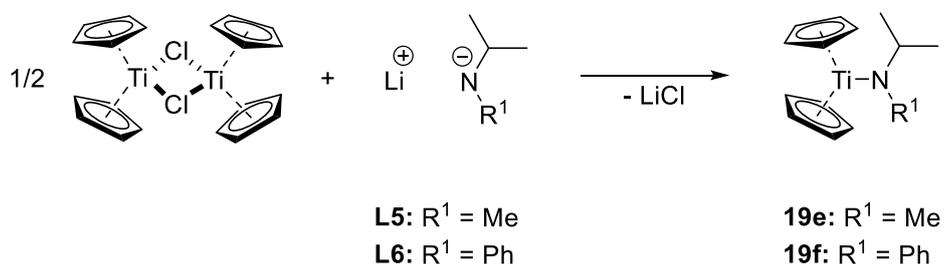


Abbildung 77: Synthese der Verbindungen **19e,f** auf Basis isopropylsubstituierter Lithium-Amide.

Die Synthese der Verbindungen **19e,f** erfolgte in *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Filtration über Celite wurden die Lösungen bei -30 °C gelagert und als gelb-grüne (**19e**) oder rote (**19f**) kristalline Feststoffe erhalten. Geeignete

Einkristalle der Verbindungen **19e,f** konnten in der Einkristallröntgenstrukturanalyse gemessen werden und ergaben die folgenden Molekülstrukturen (**Abbildung 78** und **Abbildung 79**).

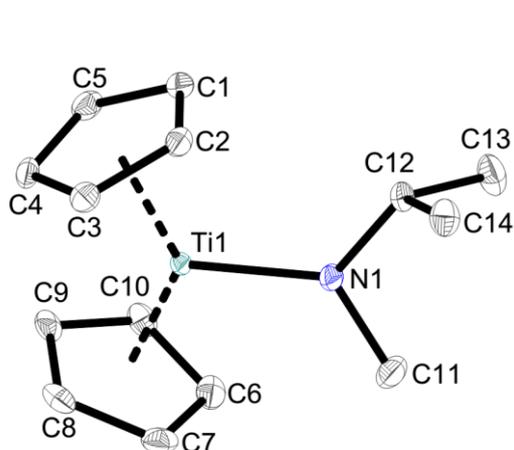


Abbildung 78: Molekülstruktur von **19e** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0037(18), Ti1–Ct1 2.0653, Ti1–Ct2 2.0750, N1–C11 1.472(3), N1–C12 1.483(3), Ct1–Ti1–Ct2 132.31, Ti1–N1–C11 124.43(15), Ti1–N1–C12 127.56(14), C11–N1–C12 107.98(17) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

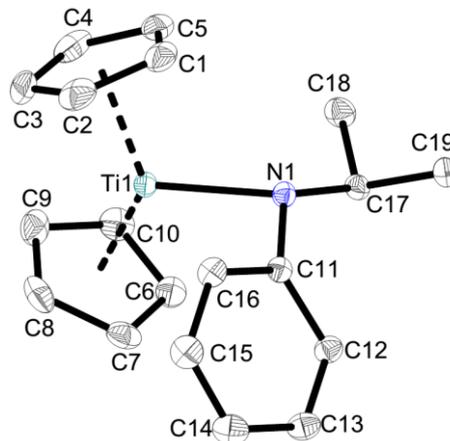


Abbildung 79: Molekülstruktur von **19f** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.1045(7), Ti1–C16 2.5641(9), Ti1–Ct1 2.0862, Ti1–Ct2 2.0718, N1–C11 1.3627(3), N1–C17 1.4607(11), C11–C16 1.4245(12), Ct1–Ti1–Ct2 132.45, Ti1–N1–C11 93.61(5), Ti1–N1–C17 132.87(5), C11–N1–C17 117.41(7), N1–C11–C16 116.36(7).

Anhand der gezeigten Molekülstrukturen wird ersichtlich, dass im Gegensatz zu Verbindung **19c** keine Aktivierung von C–H-Bindungen in den Ti(III)-Amiden **19e** und **19f** stattgefunden hat. In der folgenden **Tabelle 10** werden die Ti–N-Bindungslängen sowie die kleinsten Ti–N–C-Bindungswinkel und die Winkelsummen um Ti1 und N1 miteinander verglichen.

Tabelle 10: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **19e,f**.

	19e	19f
Ti1–N1	2.0037(18) Å	2.1045(7) Å
Kleinster Ti–N–C	124.43(15)°	93.31(15)°
Winkelsumme um Ti1	359.999°	355.514°
Winkelsumme um N1	359.97°	343.89°

Die Verbindung **19e** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. **19f** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In **19e** sind sowohl die Titanatome als auch die

Stickstoffatome trigonal planar koordiniert, was an der Winkelsumme von 360° zu erkennen ist. Außerdem liegt die Ti–N-Bindungslänge in einem ähnlichen Bereich, der auch bei den Komplexen **19a** und **19b** gefunden werden konnte. Auch hier kann die lange Ti–N-Bindung mit schlechten Überlappungen der Akzeptor-Orbitale des Titans und des p-Orbitals des Stickstoffatoms begründet werden. In **19e** beträgt der Winkel zwischen der Ct1–Ti1–Ct2-Ebene und der C11–N1–C12-Ebene 20.39° . Der große Ti–N–C-Bindungswinkel von $124.43(15)^\circ$ deutet darauf hin, dass keine agostischen Wechselwirkungen des Liganden mit dem Titanatom stattfinden. Im Gegensatz dazu weist Verbindung **19f** mit $93.31(15)^\circ$ einen kleinen Ti–N–C-Bindungswinkel auf. Dieser Winkel ist aber nicht auf agostische Wechselwirkungen zurückzuführen. Durch Koordination des Phenylrings des Amido-Liganden bildet sich ein 1-Azaallyl-System aus, wie es schon in den Komplexen **19c** und **19d** gefunden wurde. Auch die Winkelsummen um Ti1 und N1 von 355.514° und 343.89° liegen in ähnlichen Bereichen. Außerdem deuten die Ti1–N1-Bindungslänge von $2.1045(7) \text{ \AA}$ und die Ti1–C16-Bindungslänge von $2.5641(9) \text{ \AA}$ auf eine Koordination als 1-Azaallyl-Ligand hin. Zusätzlich kann ein Winkel von 45.250° zwischen der Ti1–N1–C16-Ebene und der N1–C11–C16-Ebene gefunden werden. Auch hier liegt eine gute Übereinstimmung zu den Komplexen **19c** und **19d** vor.

In Analogie zur Verbindung **19f** wurden weitere Lithium Amide eingesetzt, die einen aromatischen Substituenten tragen.

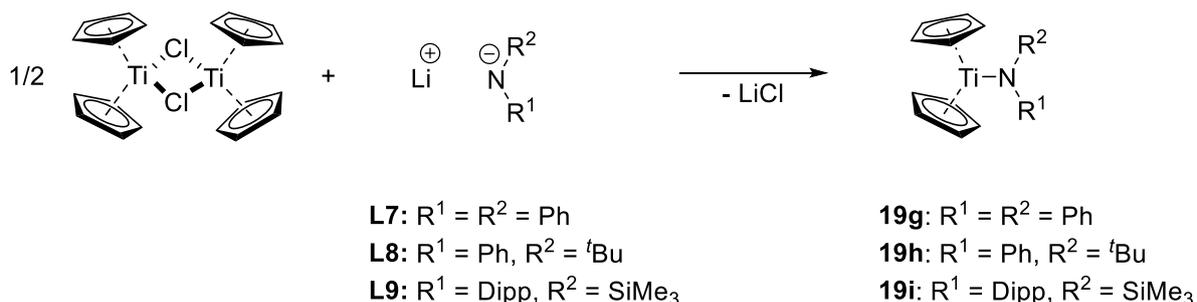


Abbildung 80: Synthese der Verbindungen **19g-i** (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die Synthese erfolgte in *n*-Hexan bei Raumtemperatur für 16 Stunden. Nach Filtration über Celite und Lagerung bei -30°C wurden die Produkte als rote (**19g**, **19h**) bzw. gelbe (**19i**) kristalline Feststoffe erhalten. Geeignete Einkristalle konnten in Einkristallröntgenstrukturanalysen gemessen werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **19g-i** sind in **Abbildung 81**, **Abbildung 82** und **Abbildung 83** gezeigt.

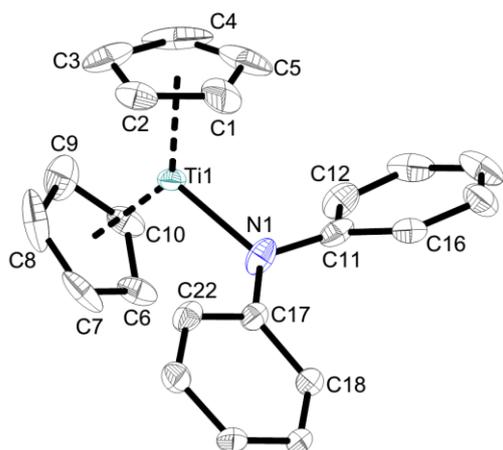


Abbildung 81: Molekülstruktur von **19g** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.054(5), Ti1–Ct1 2.044, Ti1–Ct2 2.049, N1–C11 1.387(8), N1–C17 1.389(8), Ct1–Ti1–Ct2 136.6, Ti1–N1–C11 110.2(4), Ti1–N1–C17 127.8(4), C11–N1–C17 121.1(6) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

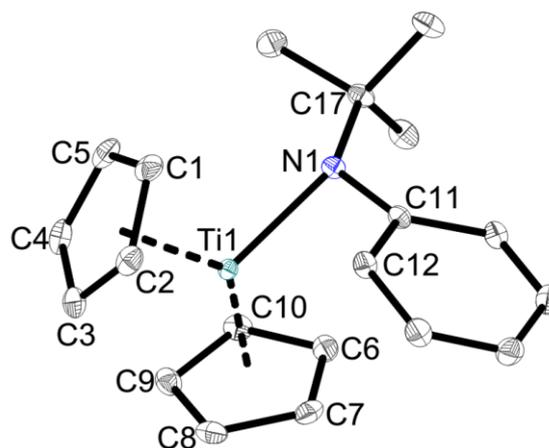


Abbildung 82: Molekülstruktur von **19h** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.1081(10), Ti1–C12 2.5910(13) Ti1–Ct1 2.0957, Ti1–Ct2 2.0761, N1–C11 1.3704(16), N1–C17 1.4794(16), Ct1–Ti1–Ct2 130.01, Ti1–N1–C11 95.13(7), Ti1–N1–C17 136.07(8), C11–N1–C17 121.60(10) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

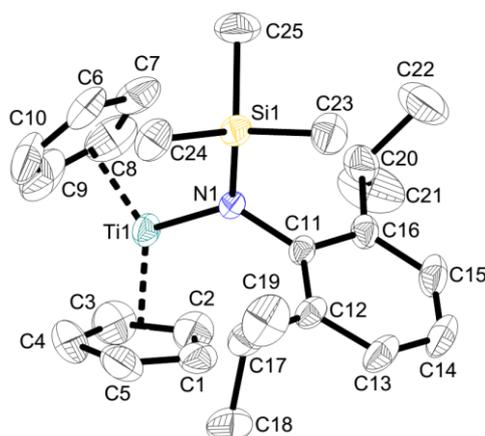


Abbildung 83: Molekülstruktur von **19i** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0571(9), Ti1–Ct1 2.0771, Ti1–Ct2 2.0764, N1–C11 1.4411(12), N1–Si1 1.7629(9), Ct1–Ti1–Ct2 128.77, Ti1–N1–C11 120.14(6), Ti1–N1–Si1 129.50(4), C11–N1–Si1 110.34(6) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

Verbindung **19g** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Verbindungen **19h** und **19i** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen Cc (**19h**) und $P2_1/c$ (**19i**). In der folgenden **Tabelle 11** werden einige Strukturparameter der Verbindungen **19g-i** gegenübergestellt.

Tabelle 11: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **19g-i**.

	19g	19h	19i
Ti1–N1	2.054(5) Å	2.1081(10) Å	2.0571(9) Å
Kleinsten Ti–N–C	110.2(4)°	95.13(7)°	120.14(6)°
Winkelsumme um Ti1	358.8°	357.01°	359.94°
Winkelsumme um N1	359.1°	352.80°	359.98°

Verbindung **19g** weist nur eine schwache Koordination eines Phenylrings an das Titanatom auf. Die Ti1–N1-Bindungslänge von 2.054(5) Å und die Winkelsummen um Ti1 (358.8°) und N1 (359.1°) unterscheiden sich deutlich von den entsprechenden Werten, die in den 1-Azaallyl-Komplexen **19c**, **19d** und **19f** gefunden werden konnten, und sind Hinweise auf eine trigonal planare Umgebung des Titan- und des Stickstoffatoms. Auch der Winkel zwischen der Ti1–N1–C12-Ebene und der N1–C11–C12-Ebene ist mit 34.4° deutlich kleiner als die entsprechenden Winkel in den 1-Azaallyl-Komplexen. Zusätzlich ist die Bindungslänge Ti1–C12 mit 3.003 Å um circa 0.7 Å länger als in Verbindung **19c**. Dies spricht zusätzlich gegen eine starke Koordination des Phenylrings an das Titanatom. Im Gegensatz dazu können in Verbindung **19h** Anzeichen für eine Koordination als 1-Azaallyl-Ligand gefunden werden. Die Ti1–N1-Bindungslänge mit 2.1081(10) Å und die Ti1–C12-Bindungslänge mit 2.5910(13) Å liegen in ähnlichen Bereichen wie in den Verbindungen **19c**, **19d** und **19f**. Außerdem weichen die Winkelsummen um Ti1 (357.01°) und N1 (352.80°) von den 360° für trigonal planare Atome ab. Auch der Winkel zwischen der Ti1–N1–C12-Ebene und der N1–C11–C12-Ebene mit 44.31° konnte in den anderen 1-Azaallyl-Komplexen in einem ähnlichen Bereich gefunden werden. In Verbindung **19i** verhindern die sperrigen Isopropylgruppen in *ortho*-Position des Aromaten die Koordination des aromatischen Systems an das Titanatom. Es kann also keine azaallylische Koordinationsform ausgebildet werden. Dementsprechend ist die Ti1–N1-Bindung (2.0571(9) Å) kürzer als in den diskutierten 1-Azaallyl-Komplexen. Zudem sind sowohl das Titanatom und das Stickstoffatom mit einer Winkelsumme von 359.94° bzw. 359.98° nahezu perfekt trigonal planar umgeben. In Analogie zu den Verbindungen **19a** und **19b** kann hier davon ausgegangen werden, dass Ti(d π)–N(p π)-Wechselwirkungen erschwert werden, da die Ct1–Ti1–Ct2-Ebene und die Si1–N1–C11-Ebene einen Winkel von 27.64° zueinander aufweisen und somit eine gute

Überlappung der Akzeptor Orbitale des Titans und des p-Orbitals des Stickstoffs nicht gewährleistet ist. Dies ist eine Erklärung für die relativ lange Ti–N-Bindung.

Nun wurden ausgewählte Beispiele der Cp₂Ti(III)-Amide **19a-i** mit Hilfe von Ferrocenium- und Trityl-Salzen zu kationischen Ti(IV)-Verbindungen oxidiert (**Abbildung 84**).

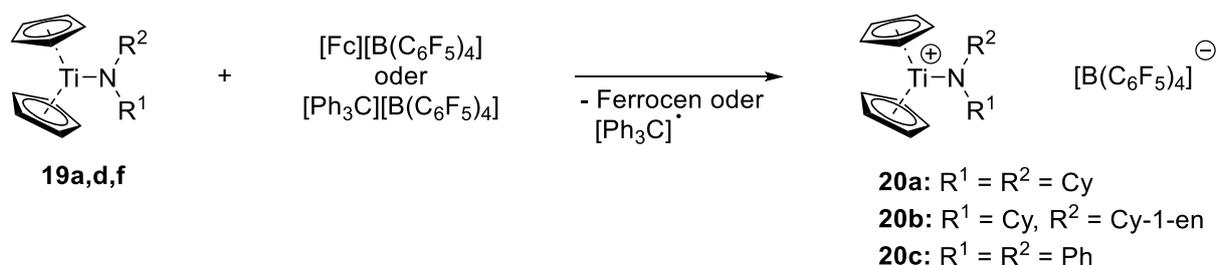


Abbildung 84: Syntheseweg zur Generierung der kationischen Cp₂Ti-Amido-Komplexe **20a-c** ([Fc] = Ferrocenium).

Durch den Einsatz von Ferrocenium- und Trityl-Boraten wurden zunächst das Dicyclohexylamido-Derivat **19a**, der 1-Azaallyl-Komplex **19d** sowie die Verbindung **19f**, die ein Diphenylamid beinhaltet, oxidiert. Bei der Oxidation der Verbindungen **19a** und **19f** wurden komplexe Produktgemische erhalten. Im Fall des 1-Azaallyl-Komplexes **19d** konnte die Oxidationsreaktion hingegen erfolgreich durchgeführt werden. Bei Betrachtung des ¹H NMR Spektrums der Verbindung **20b** fällt auf, dass im Tieffeld zwei verschiedene Singulets für die Protonen der zwei Cyclopentadienylsubstituenten detektiert werden. Die chemische Inäquivalenz resultiert wahrscheinlich aus einer η³-Koordination des 1-Azaallyl-Liganden. Schon im Edukt **19d** konnte diese Koordinationsform beobachtet werden. Hier ist die N–C–C-Ebene des 1-Azaallyl-Motivs in Richtung eines Cp-Liganden gekippt. Dieser Effekt wird auch für Verbindung **20b** vermutet, was wiederum die chemische Inäquivalenz der Cyclopentadienyl-Protonen erklären würde. Des Weiteren sind im ¹H NMR Spektrum der Verbindung **20b** die erwarteten Signale für das CH-Proton des Cyclohexylsubstituenten bei einer chemischen Verschiebung von 3.64 ppm sowie für das Proton der CH-Gruppe der 1-Azaallyl-Einheit bei einer chemischen Verschiebung von 4.43 ppm zu erkennen (**Abbildung 85**).

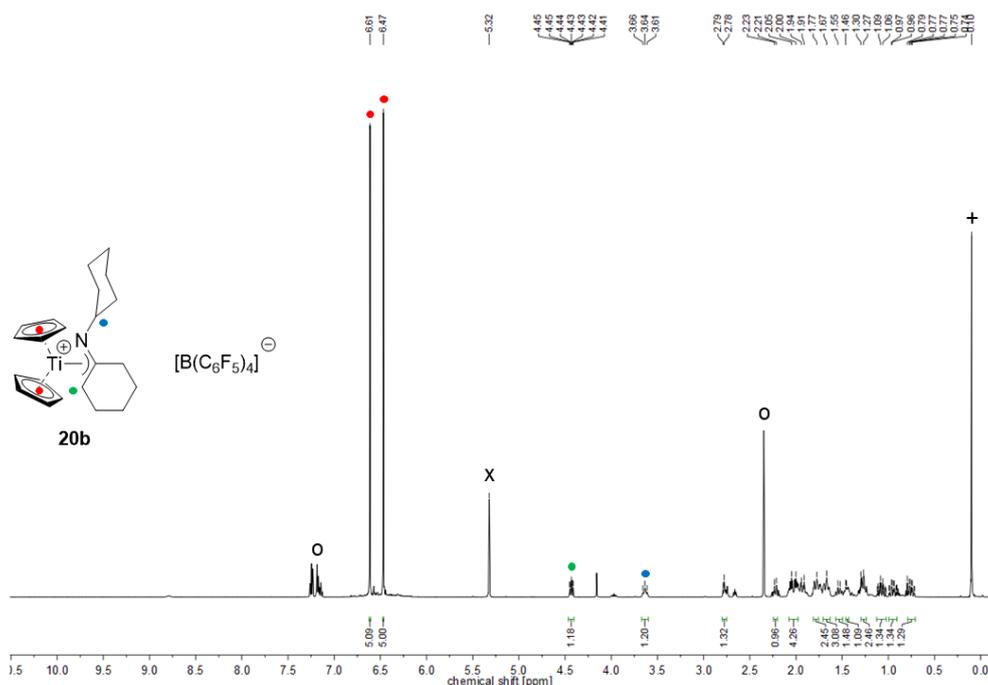


Abbildung 85: ^1H NMR Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 305 K) der Verbindung **20b** nach Oxidation der Verbindung **19d** durch das Ferrocenium Borat (x = Lösungsmittel, o = Toluol, + = Schliffett).

Da die erhofften kationischen Komplexe aus der Oxidation von **19a** und **19f** vermutlich nicht ausreichend durch das Ligandensystem stabilisiert werden, wurden im nächsten Schritt Lithium-Amide mit mindestens einer weiteren Donorfunktion in der Synthese von Verbindung **19j** und **19k** eingesetzt (**Abbildung 86**). Dadurch wird eine bessere Stabilisierung der kationischen Komplexe erwartet.

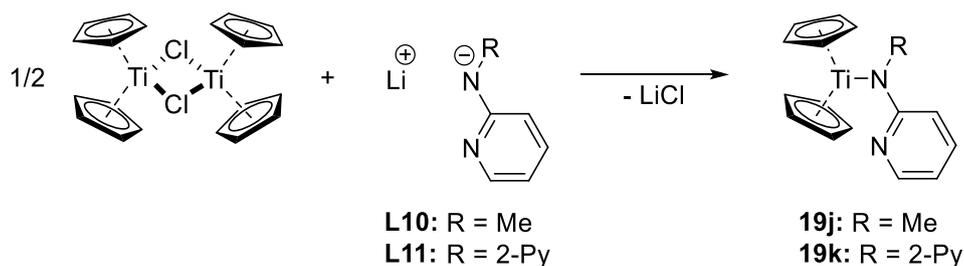


Abbildung 86: Synthese der donorstabilisierten Komplexe **19j** und **19k**.

Die Synthese der Verbindungen **19j** und **19k** erfolgte für 16 Stunden bei Raumtemperatur in *n*-Hexan. Nach Filtration über Celite und Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Produkt **19j** in Form grüner kristalliner Nadeln erhalten. Die Messung geeigneter Einkristalle ergab die in **Abbildung 87** gezeigte Molekülstruktur. Verbindung **19k** wurde als grüner amorpher Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle

konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Molekülstruktur von **19k** wird in **Abbildung 88** dargestellt.

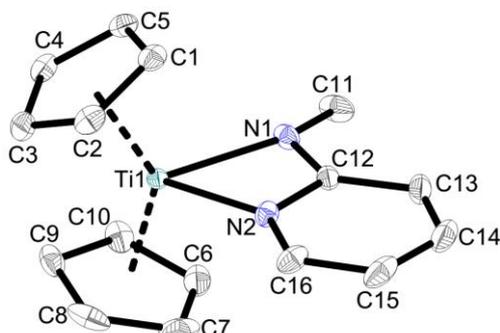


Abbildung 87: Molekülstruktur von **19j** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.1286(7), Ti1–N2 2.1809(6) Ti1–Ct1 2.0711, Ti1–Ct2 2.0623, N1–C12 1.3325(11), C12–N2 1.3686(10), Ct1–Ti1–Ct2 135.75, Ti1–N1–C12 95.89(5), Ti1–N2–C12 92.49(5), N1–C12–N2 109.61(6) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

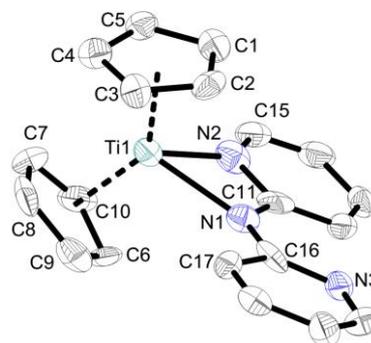


Abbildung 88: Molekülstruktur von **19k** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.178(11), Ti1–N2 2.188(12), Ti1–Ct1 2.057, Ti1–Ct2 2.061, N1–C11 1.359(16), C11–N2 1.351(16), Ct1–Ti1–Ct2 135.85, Ti1–N1–C11 95.3(8), Ti1–N2–C11 95.1(8), N1–C11–N2 108.9(12) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

Verbindung **19j** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ti1–N1-Bindung (2.1286(7) Å) und die Ti1–N2-Bindung (2.1809(6) Å) weisen nahezu identische Werte auf. Andere Titanverbindungen mit Methyl(pyridin-2-yl)amido-Liganden wiesen einen größeren Unterschied der zwei Ti–N-Bindungslängen auf. Die Verbindungen $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{NMePy})_2$ und $\text{ClTi}(\text{NMePy})_3$ zeigten eine Differenz von mindestens 0.2 Å zwischen der kovalenten und der dativen Ti–N-Bindung.^{84, 180} Die große Ähnlichkeit der Ti–N-Bindungslängen in **19j** deutet auf die Bildung eines 1,3-Diazaallyl-Komplexes hin. Auch LAPPERT konnte in Lithium-1,3-diazaallyl-Verbindungen eine starke Ähnlichkeit der zwei Li–N-Bindungslängen feststellen.¹¹¹ Bei Betrachtung des Winkels zwischen der Ti1–N1–N2-Ebene und der N1–C12–N2-Ebene fällt auf, dass dieser mit 6.83° deutlich kleiner ist als die Winkel in den entsprechenden 1-Azaallyl-Komplexen **19c,d,f,h**, die in der Größenordnung von 45° liegen. LAPPERT konnte jedoch mit 4.45° einen ähnlichen Winkel für den Lithium-1,3-Diazaallyl-Komplex finden.¹¹¹ Die Stickstoffatome in **19j** weisen Winkelsummen von 355.87° (N1) und 359.47° (N2) auf. N1 ist also verzerrt trigonal planar umgeben. N2 kann als trigonal planar angesehen werden. Dies kann allerdings damit zusammenhängen, dass N2 in einem aromatischen Ring gebunden ist und N1 unter anderem durch eine recht flexible Methylgruppe substituiert ist. Durch die Koordination

von N1 und N2 an Ti1 kann die Umgebung des Titanatoms als verzerrt tetraedrisch angesehen werden.

Die Verbindung **19k** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel in **19k** ist auf Grund einer schlechten Datenqualität der Messung nicht möglich. Anhand der Molekülstruktur lässt sich jedoch sagen, dass das gewünschte Produkt erhalten werden konnte. Zudem ist erkennbar, dass analog zu Verbindung **19j** ein 2-Pyridyl-Ligand dativ an das Titanatom bindet. Der zweite 2-Pyridyl-Ligand in **19k** zeigt keine Interaktion mit dem Metallzentrum (**Abbildung 88**).

Analog zu den Verbindungen **19a,d,f** wurde die Oxidation der Verbindungen **19j** und **19k** mit Hilfe von Ferrocenium- und Trityl-Salzen durchgeführt (**Abbildung 89**).

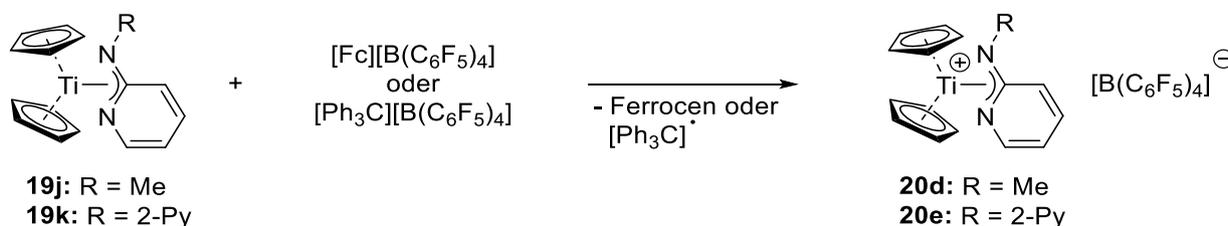


Abbildung 89: Oxidation von Verbindung **19j** und **19k** mit Hilfe von Ferrocenium- ([Fc]) oder Trityl-Boraten.

Die Umsetzung von Verbindung **19j** mit dem Ferrocenium-Borat erfolgte in Toluol für 16 Stunden bei Raumtemperatur. Schon nach kurzer Zeit war die Bildung einer öligen Phase zu beobachten. Nach Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als roter Feststoff erhalten.

Die Oxidation von **19j** mit Hilfe des Trityl-Borats erfolgte für 16 Stunden in Toluol bei Raumtemperatur. Es konnte die Bildung einer zweiten öligen Phase beobachtet werden. Nach Dekantieren der organischen Phase wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet und als roter Feststoff erhalten. In **Abbildung 90** sind die ^1H NMR Spektren der Oxidationsprodukte gezeigt.

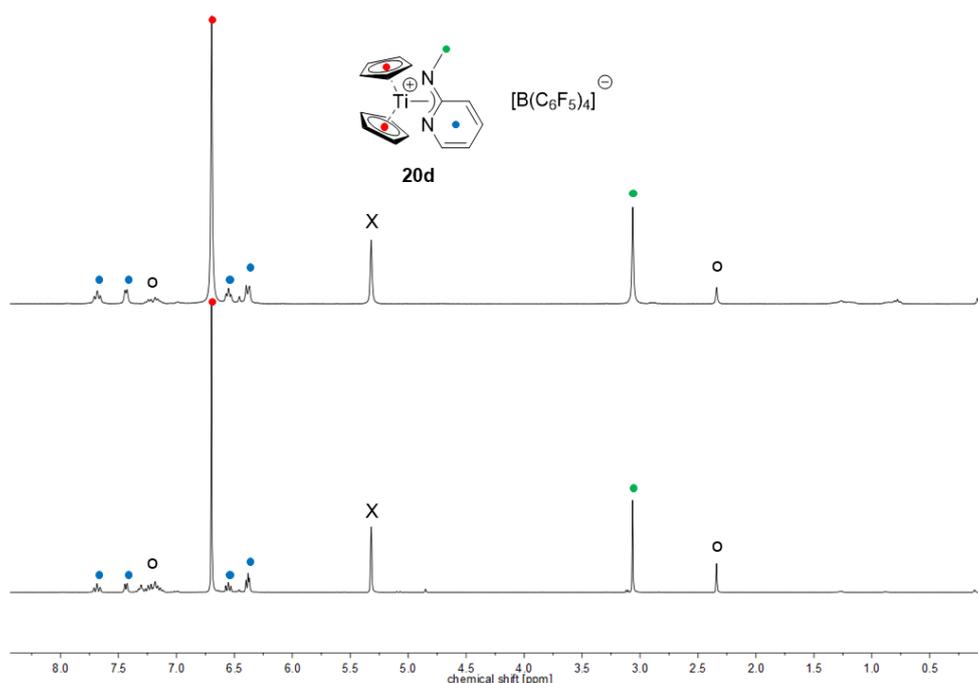


Abbildung 90: ^1H NMR Spektren (300 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K) der Verbindung **20d** nach Oxidation der Verbindung **19j** durch Ferrocenium Borat (oben) und Trityl Borat (unten) (x = Lösungsmittel, o = Toluol).

Beide NMR Spektren zeigen einen ähnlichen Satz an Signalen. So kann bei einer chemischen Verschiebung von 3.06 ppm ein Signal der Methylgruppenprotonen des Amido-Liganden detektiert werden. Bei 6.83 ppm ist ein Singulett für die Protonen des Titanocenfragments zu erkennen. Auch die Signale der Protonen des Pyridylsubstituenten können im Tieffeld beobachtet werden.

Die Verbindung **19k** wurde nur mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oxidiert. Die Reaktion wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es war die Bildung einer zweiten öligen Phase zu beobachten. Nach Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde die Verbindung **20e** als roter Feststoff erhalten. In **Abbildung 91** ist das ^1H NMR Spektrum des Reaktionsproduktes gezeigt.

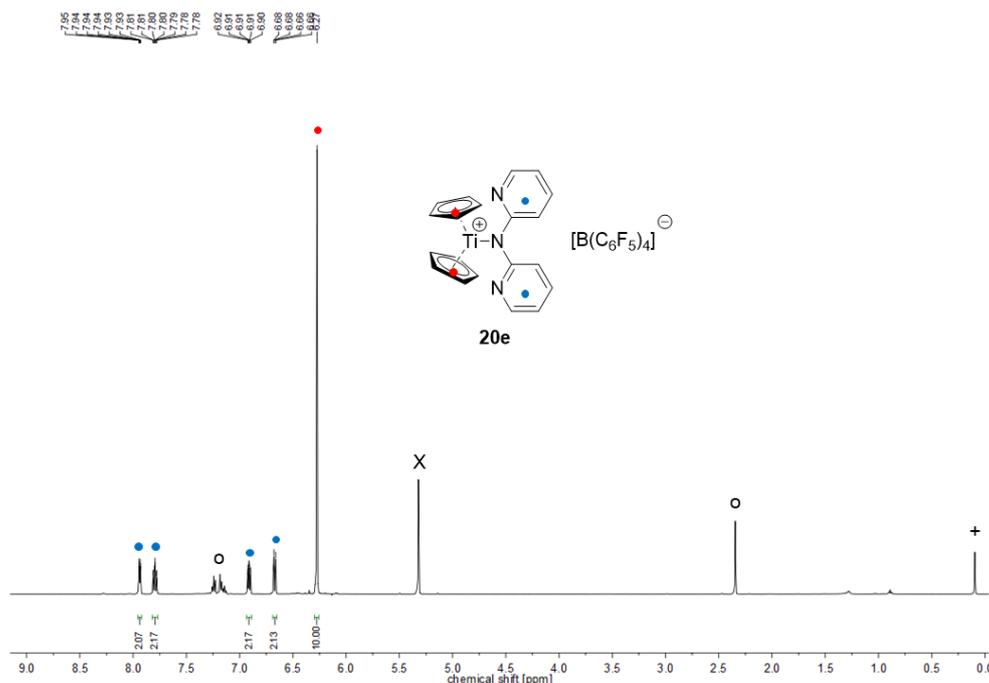


Abbildung 91: ^1H NMR Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 301 K) der Verbindung **20e** nach Oxidation der Verbindung **19k** durch Trityl Borat (x = Lösungsmittel, o = Toluol, + = Schliff fett).

Anhand des gezeigten ^1H NMR Spektrums sowie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR und zweidimensionaler NMR Spektren kann die Bildung der Verbindung **20e** belegt werden. Im Tieffeld sind die Signale der Protonen der Pyridylgruppe zu erkennen. Außerdem ist bei einer chemischen Verschiebung von 6.27 ppm das Signal der Protonen, die an die Cp-Liganden gebunden sind, erkennbar. Auffällig ist, dass nur ein Signalsatz für die Protonen der Pyridylsubstituenten detektiert wurde, was auf eine chemische Äquivalenz der zwei Pyridylringe hindeutet. Dies steht im Kontrast zur Molekülstruktur der Verbindung **19k**, bei der ein Pyridylsubstituent an das Titanatom koordiniert und eine Pyridylgruppe keine Interaktion mit dem Metallatom eingeht. Die Messung temperaturabhängiger ^1H NMR Spektren zeigte bei einer Temperatur von 183 K keine Veränderung der Signale. Dies deutet darauf hin, dass in der Verbindung **20e** beide Pyridylreste des Amido-Liganden an das kationische Titanatom gebunden sind und keine Austauschprozesse stattfinden. Im Gegensatz dazu haben FANDOS et al. dynamische Austauschprozesse in einer ähnlichen Titanverbindung beschrieben. Der Komplex $\text{Cp}^*\text{TiMe}_2(\text{dpa})$ ($\text{dpa} = \text{Di}(2\text{-pyridyl})\text{amin}$) wies ebenfalls einen Signalsatz für chemisch äquivalente Pyridylringe bei Raumtemperatur auf. Durch Variation der Temperatur bei der Messung der ^1H NMR Spektren konnte eine Koaleszenztemperatur von 207 K und ein ΔG^\ddagger von $10.0(1) \text{ kcal mol}^{-1}$ gefunden werden. Unterhalb der Temperatur von 207 K konnten somit zwei Signalsätze für

chemisch inäquivalente Pyridylsubstituenten gefunden werden.¹⁸¹ Es handelt sich hierbei also tatsächlich um einen dynamischen Austauschprozess der Pyridylreste. Zusammenfassend kann also davon ausgegangen werden, dass die Oxidation der Cp₂Ti-Amide **19** generell möglich ist, wenn die daraus generierten kationischen Komplexe **20** ausreichend stabilisiert werden, was anhand der Beispiele **20b**, **20d** und **20e** gezeigt werden konnte.

3.2.2 Synthese kationischer Komplexe auf Basis von Titanocendichlorid

Durch Umsetzung von Titanocendichlorid mit Lithium-Amiden und anschließender Methylierung dieser Komplexe wird die Grundlage zur Synthese kationischer Verbindungen geschaffen. Zunächst wurde Titanocendichlorid mit Lithium-Amiden umgesetzt (**Abbildung 92**).

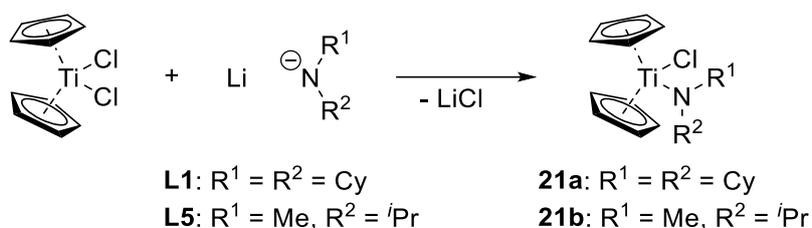


Abbildung 92: Geplanter Syntheseweg zur Generierung von Cp₂Ti(Cl)-Amiden **21a,b**.

Die Umsetzung von Titanocendichlorid mit den jeweiligen Lithium-Amiden **L1** und **L5** erfolgte in *n*-Hexan bei Raumtemperatur für 16 Stunden. Die Lösung färbte sich dabei von rot nach grün. Anschließend wurde heiß filtriert und die Lösung eingeeengt. Nach Lagerung bei -30 °C wurden die Produkt **21a** und **21b** als grüne Feststoffe erhalten. ¹H NMR Spektren der Verbindungen **21a** und **21b** sind in **Abbildung 93** gezeigt.

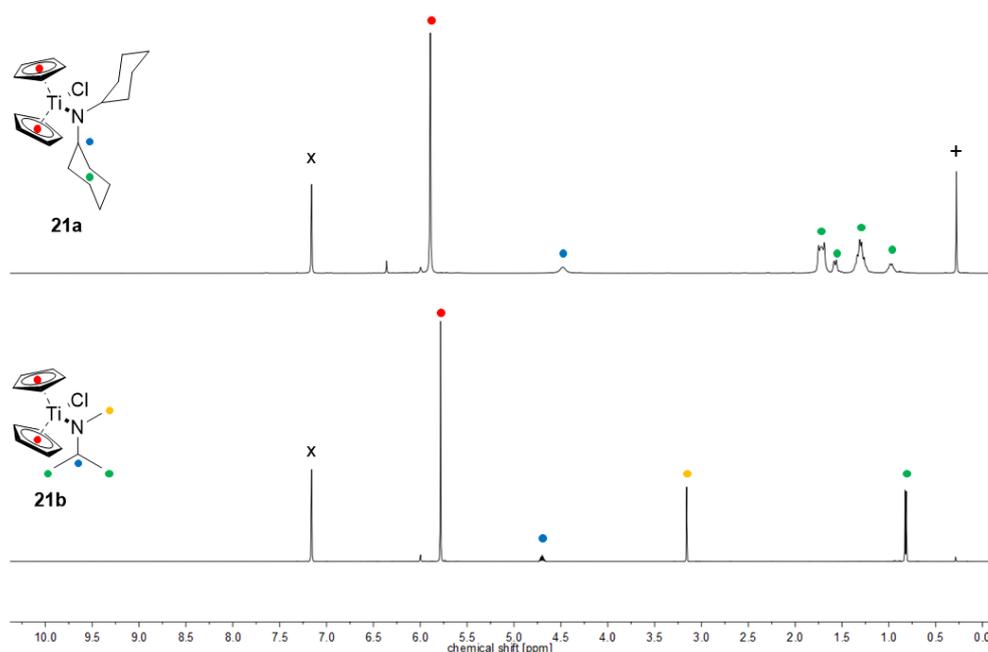


Abbildung 93: ¹H NMR Spektren (500 MHz, C₆D₆, 300 K), der Verbindungen **21a** (oben) und **21b** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Die Verbindungen **21a** und **21b** konnten mit Hilfe der gezeigten ¹H NMR Spektren und zusätzlichen ¹³C- und zweidimensionalen NMR Spektren charakterisiert werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.5 ppm ist das Signal der Methinprotonen der Cyclohexylsubstituenten in **21a** zu erkennen. Weiter im Tieffeld ist zudem ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 5.89 ppm sichtbar, welches den Cyclopentadienyl-Protonen zugeordnet werden kann. Auch für **21b** können im Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von 5.78 ppm die Resonanzen der Cyclopentadienyl-Protonen detektiert werden. Im Hochfeld ist das typische Aufspaltungsmuster für den Isopropylrest mit einem Septett bei einer chemischen Verschiebung von 4.70 ppm und einem Dublett bei 0.82 ppm zu erkennen.

Die Struktur der Verbindung **21a** konnte zusätzlich über eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C gewonnen. Die Molekülstruktur von **21a** ist in **Abbildung 94** zu sehen.

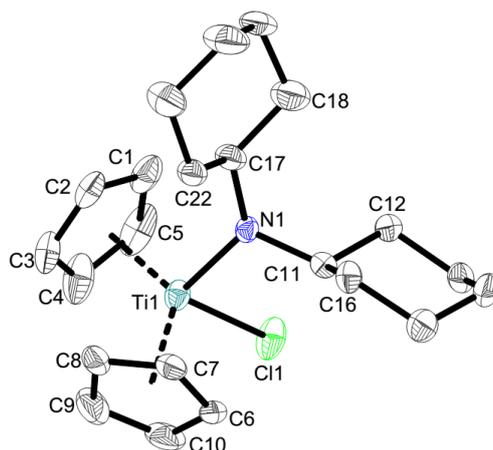


Abbildung 94: Molekülstruktur von **21a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.979(3), Ti1–Ct1 2.099, Ti1–Ct2 2.136, Ti1–Cl1 2.4284(12), N1–C11 1.489(5), N1–C17 1.497(5), Ct1–Ti1–Ct2 125.7, Ti1–N1–C11 113.2(2), Ti1–N1–C17 130.1(2), Cl1–Ti1–N1 97.67(9) (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C6–C10).

Komplex **21a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel um Ti1 sind im Bereich von $97.67(9)^\circ$ bis 125.7° zu finden und weichen somit teilweise stark vom Tetraederwinkel von 109.5° ab. Mit einer Winkelsumme von 359.2° kann das Stickstoffatom als trigonal planar angesehen werden. Die Ti1–N1-Bindungslänge ($1.979(3) \text{ \AA}$) weist einen Doppelbindungscharakter auf, der durch attraktive $Ti(d\pi)$ – $N(p\pi)$ -Wechselwirkungen zu erklären ist.^{18, 155} Gegenüber der Verbindung Cl_3TiNCy_2 , die eine Ti–N-Bindungslänge von $1.813(2) \text{ \AA}$ aufweist, ist die Ti–N-Bindung in **21a** verlängert.¹⁸ Dies kann auf sterische Effekte zurückzuführen sein oder darauf hindeuten, dass das Titanatom in **21a** durch die Koordination der Cyclopentadienyl-Liganden schwächer elektrophil ist als das Titanatom in Cl_3TiNCy_2 . Dies deutet auch die Ti1–Cl1-Bindungslänge ($2.4284(12) \text{ \AA}$) an, die deutlich länger ist als in Cl_3TiNCy_2 , wo die Ti–Cl-Bindungslängen durchschnittlich einen Wert von 2.2155 \AA betragen.¹⁸ Der kleinste Ti–N–C-Winkel in **21a** beträgt $113.2(2)^\circ$. Es kann also davon ausgegangen werden, dass keine agostischen Wechselwirkungen, im Gegensatz zu anderen bekannten Dicyclohexylamido-Komplexen und zur Verbindung **19a**,^{18, 84} in **21a** auftreten.

Der nächste Schritt zur Generierung der kationischen Titan-Komplexe ist die Methylierung der Verbindungen **21a** und **21b** (**Abbildung 95**).

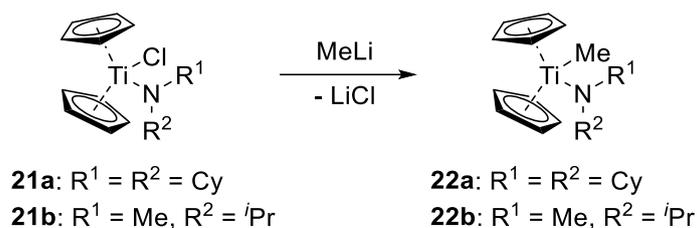


Abbildung 95: Geplante Methylierung der Verbindungen **21a,b** zur Synthese von **22a,b**.

Die Methylierung erfolgte in THF für zwei Stunden bei 0 °C. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu *n*-Hexan wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel eingeeengt. Nach Lagerung bei -30 °C wurden hellgrüne Feststoffe erhalten. In **Abbildung 96** sind die ^1H NMR Spektren der Produkte aus den Methylierungsreaktionen gezeigt.

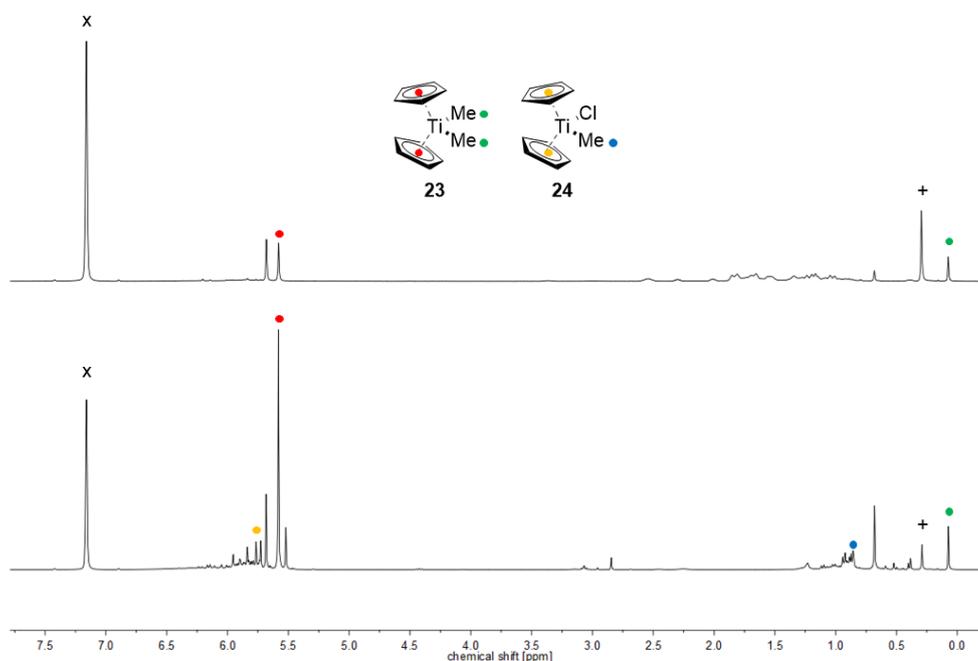


Abbildung 96: ^1H NMR Spektren (300 MHz, C_6D_6 , 295 K) der Reaktionsprodukte nach der Methylierung von **21a** (oben) und **21b** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff Fett).

Anhand der ^1H NMR Spektren konnte festgestellt, dass sich zu einem großen Anteil Dimethyltitanocen gebildet hat. Dies wird an den Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0.07 ppm und 5.58 ppm erkenntlich.¹⁸² Ähnliche Reaktivitäten konnte auch FISCHER bei der Reaktion von Titan-Alkoholaten mit Methyllithium feststellen.⁹⁴ Zusätzlich zur Bildung von Dimethyltitanocen konnte nach der Reaktion von **21b** mit Methyllithium noch die Bildung von Methyltitanocenchlorid im ^1H NMR Spektrum nachgewiesen werden. Die entsprechenden Signale sind bei chemischen

Verschiebungen von 0.85 ppm und 5.76 ppm zu beobachten.¹⁸³ Auf Grund der Abspaltung der Amido-Liganden ist eine weitere Umsetzung zu den geplanten kationischen Komplexen auf diesem Syntheseweg so nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche Route zur Generierung der Methyltitanocenamido-Komplexe angestrebt. An Stelle des Titanocendichlorids wurde Titanocendifluorid als Ausgangsverbindung verwendet. Dieses wurde durch Umsetzung von Titanocendichlorid mit Natriumfluorid nach einer literaturbekannten Synthese hergestellt (**Abbildung 97**).¹⁸⁴

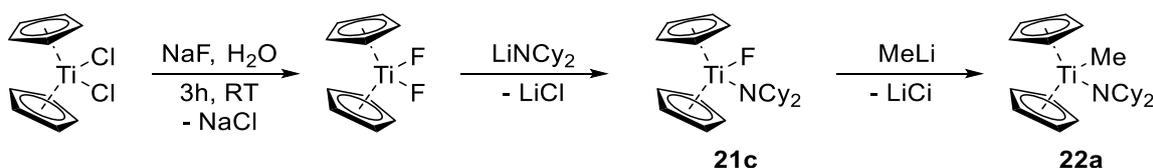


Abbildung 97: Alternativer Syntheseweg zur Generierung der Methyltitanocenamido-Komplexe.

Da in *n*-Hexan keine Reaktion festgestellt werden konnte, erfolgte die Umsetzung von Titanocendifluorid mit Lithiumdicyclohexylamid in Toluol für 16 Stunden bei Raumtemperatur. Im Anschluss wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel eingengt. Nach Lagerung bei -30 °C konnte das Reaktionsprodukt in Form großer gelber Kristalle erhalten werden.

Die Charakterisierung der erhaltenen Reaktionsprodukte über NMR Spektren konnte nicht erfolgen. Allerdings eigneten sich die generierten Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse. An Stelle des erwarteten $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{F})$ -Amids **21c** wurde eine Sechsringstruktur aus alternierenden Titanocenfragmenten und Fluoridionen erhalten (**Abbildung 98**). Da die Kristalle in einer Ausbeute von 42% erhalten wurden, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei nicht nur um ein Nebenprodukt der Reaktion handelt, dessen Einkristalle auf Grund guter Kristallisationseigenschaften erhalten werden.

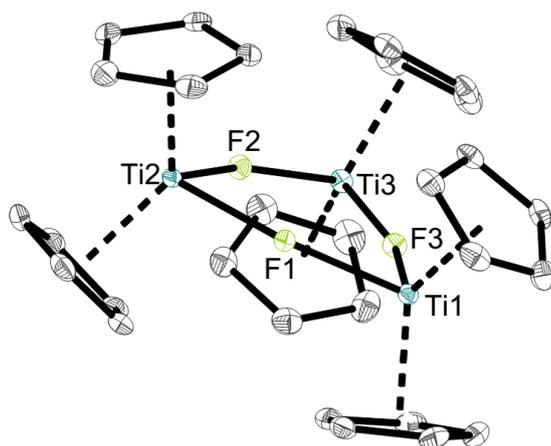


Abbildung 98: Molekülstruktur von **25** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–F1 2.0580(10), Ti1–F3 2.0568(10), Ti2–F1 2.0524(11), Ti2–F2 2.0468(10), Ti3–F2 2.0573(10), Ti3–F3 2.0410(11), F1–Ti1–F3 80.53(4), F1–Ti2–F2 81.28(4), F2–Ti3–F3 81.13(4), Ti1–F1–Ti2 158.98(5), Ti2–F2–Ti3 158.40(7), Ti3–F3–Ti1 159.57(6).

Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Molekülstruktur befinden sich zusätzlich zum Ti_3F_3 -Sechsring drei Moleküle Toluol pro trimerem Titanocenfluorid im Kristall. Die Titanatome sowie die Fluoratome des Ti_3F_3 -Sechsringes liegen nahezu in einer Ebene. Die gemessenen Ti–F-Bindungslängen und Ti–F–Ti- sowie F–Ti–F-Bindungswinkel stimmen gut mit einem literaturbekannten Ti_3F_3 -Sechsring überein. Hier befanden sich allerdings fünf Moleküle THF in der asymmetrischen Einheit.¹⁸⁵ Bei der Reaktion des Titanocendifluorids mit $LiNCy_2$ ist also nicht das gewünschte (Dicyclohexylamido)titanocenfluorid entstanden. Es hat eine Abstraktion eines Fluorid-Ions und eine Reduktion des Titanatoms zu Ti(III) stattgefunden. Die stickstoffhaltige Komponente konnte nicht charakterisiert werden (**Abbildung 99**).

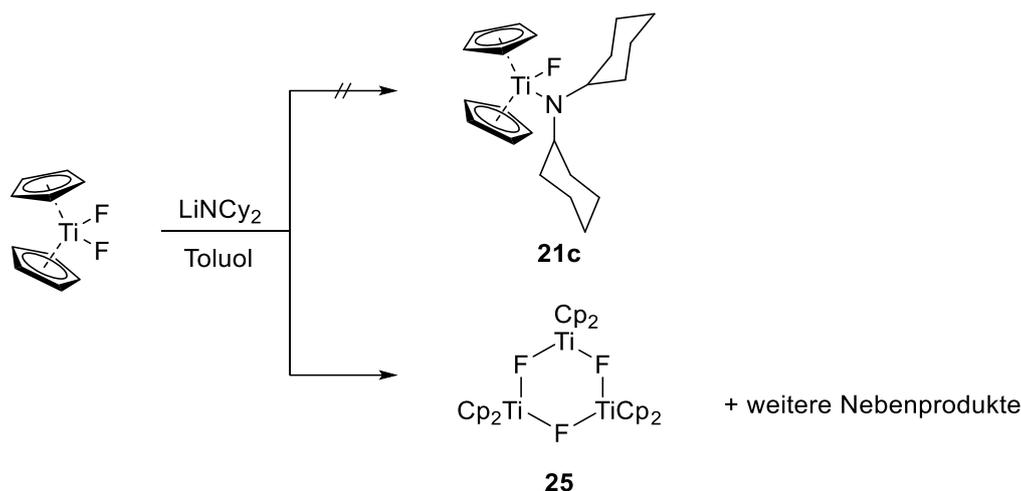


Abbildung 99: Bildung eines Ti_3F_3 -Sechsrings nach der Umsetzung von Titanocendifluorid mit Lithium Dicyclohexylamid.

3.2.3 Synthese kationischer 1-Azaallyl-Komplexe des Titans

Nachdem bereits die Synthese kationischer Komplexe der Gruppe 4 Metalle auf Basis von Dicyclohexylamido-Liganden gelungen ist und auch kationische 1-Azaallyl-Komplexe synthetisiert werden konnten,^{92, 186} wird in diesem Kapitel die gezielte Synthese von 1-Azaallyl-Komplexen ausgehend von Dicyclohexylamidotitantrichlorid betrachtet.

Das Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**11**) wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift durch Reaktion von TiCl_4 mit Cy_2NH hergestellt.¹⁸ Die Lithium 1-Azaallyl-Verbindungen **L4** und **L12** wurden durch Deprotonierung von Ketiminen mit Hilfe von Lithiumdiisopropylamid synthetisiert.¹¹⁵ Durch Reaktion von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ mit zwei Äquivalenten der Lithium 1-Azaallyl-Reagenzien wurden die 1-Azaallyltitan-Komplexe **26a,b** erhalten (**Abbildung 100**).

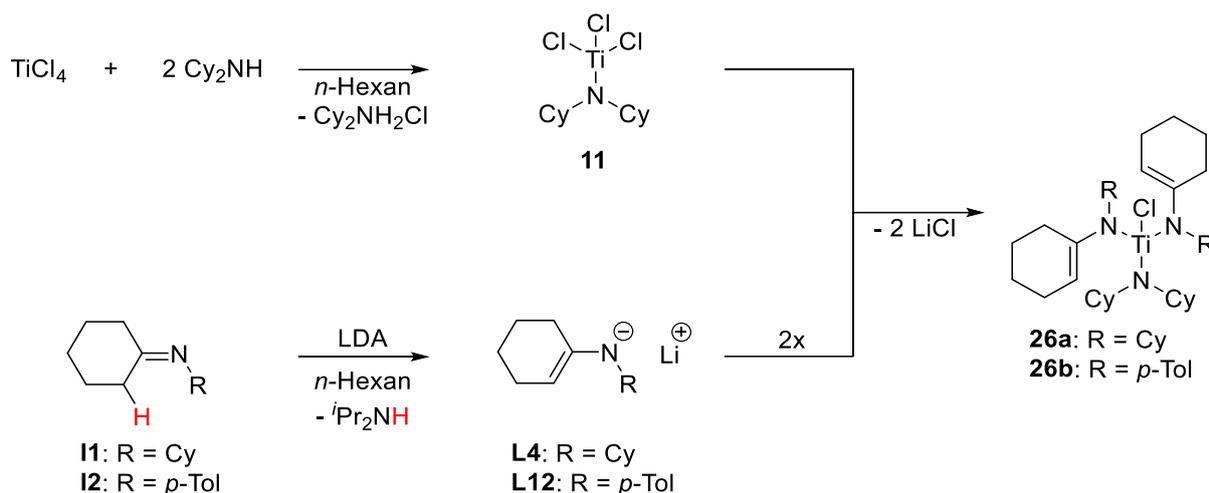


Abbildung 100: Synthese der 1-Azaallyltitan-Komplexe **26a,b** auf Basis von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ **11** und den Lithium Enamiden **L4** und **L12**.

Die Synthese der Verbindungen **26a,b** erfolgte für 16 Stunden bei Raumtemperatur in *n*-Hexan. Nach Filtration über Celite und Einengen des Lösungsmittels wurde die Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Produkte wurden nach Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum als gelber (**26a**) bzw. roter (**26b**) Feststoff erhalten. In **Abbildung 101** sind die erhaltenen ^1H NMR Spektren gezeigt.

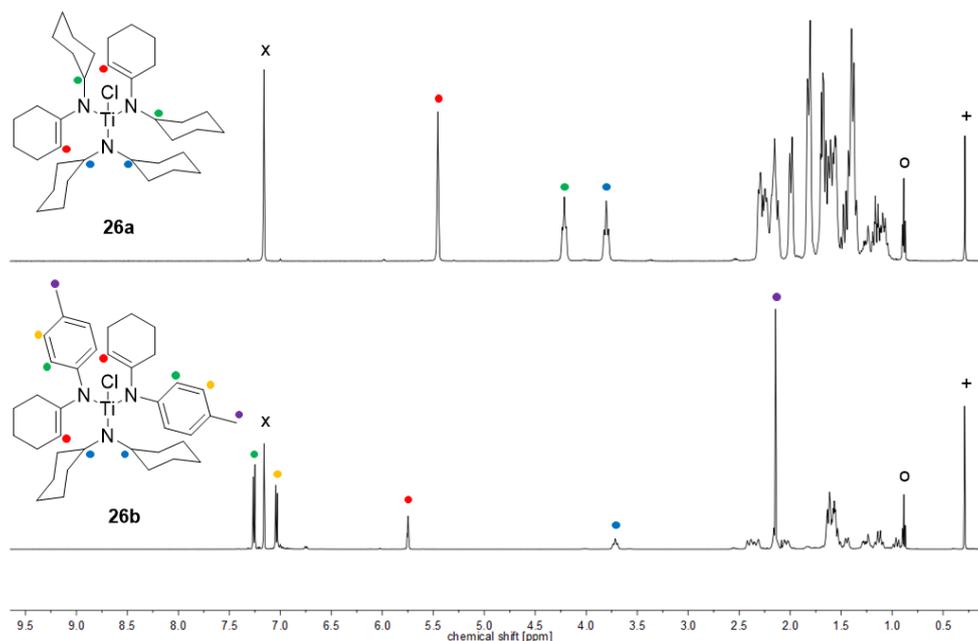


Abbildung 101: ^1H NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 305 K) der Verbindungen **26a** (oben) und **26b** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliffzettel, o = *n*-Hexan).

Das ^1H NMR Spektrum der Verbindung **26a** belegt die Bildung des gewünschten Produkts. Bei einer chemischen Verschiebung von 5.45-5.40 ppm ist das Signal der olefinischen Protonen des 1-Azaallyl-Liganden zu erkennen. Außerdem können zwei unterschiedliche Signale für die CH_{Cy} -Protonen des Azaallyl-Liganden (4.25-4.18 ppm) und des Dicyclohexylamido-Liganden (3.84-3.76 ppm) beobachtet werden. Auch die Bildung der Verbindung **26b** kann durch NMR Spektroskopie nachgewiesen werden. Analog zu Verbindung **26a** können Signale für die olefinischen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 5.76-5.73 ppm detektiert werden. Auch das Signal für die CH_{Cy} -Protonen des Dicyclohexylamido-Liganden (3.75-3.68 ppm) ist erkennbar. Zudem sind die Signale der Protonen der *p*-Tolylgruppen im Bereich von 7.28-7.24 ppm (*o*- CH_{Ar}) und 7.06-7.02 ppm (*m*- CH_{Ar}) sowie bei 2.14 ppm (CH_3) klar zu erkennen.

Neben der NMR spektroskopischen Untersuchungen konnten die Molekülstrukturen zusätzlich über Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Molekülstrukturen sind in **Abbildung 102 (26a)** und **Abbildung 103 (26b)** dargestellt.

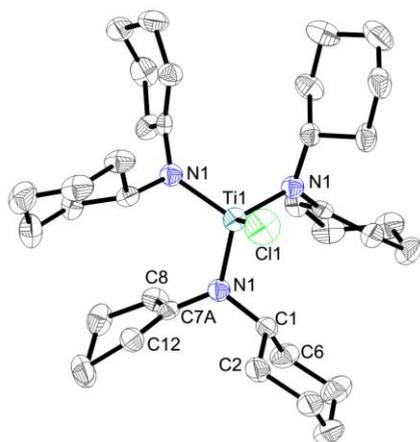


Abbildung 102: Molekülstruktur von **26a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8865(16), Ti1–Cl1 2.2910(11), N1–C1 1.486(2), N1–C7A 1.401(4), C7A–C8 1.521(4), C7A–C12 1.364(4), N1–Ti1–N1 110.40(5), N1–Ti1–Cl1 108.52(5), Ti1–N1–C1 110.60(11), Ti1–N1–C7A 128.18(18), N1–C7A–C8 116.0(2), N1–C7A–C12 124.2(3).

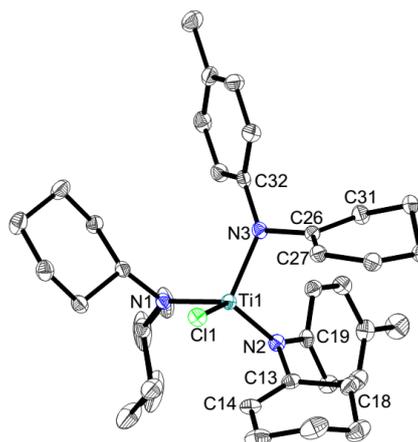


Abbildung 103: Molekülstruktur von **26b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8842(15), Ti1–N2 1.9476(16), Ti1–N3 1.9392(16), Ti1–Cl1 2.3610(6), N1–C1 1.485(2), N1–C7 1.476(2), N2–C13 1.407(2), N2–C19 1.404(2), N3–C26 1.438(2), N3–C32 1.412(2), C13–C14 1.350(3), C26–C27 1.340(3), N1–Ti1–N2 102.25(7), N1–Ti1–N3 108.67(7), N2–Ti1–N3 103.20(7), N1–Ti1–Cl1 102.27(5), N2–Ti1–Cl1 132.12(5), N3–Ti1–Cl1 106.89(5), Ti1–N1–C1 108.41(11), Ti1–N1–C7 136.37(13), Ti1–N2–C13 95.02(11), Ti1–N2–C19 141.78(13), Ti1–N3–C26 107.51(11), Ti1–N3–C32 136.12(12), C1–N1–C7 114.87(14), C13–N2–C19 121.01(16), C26–N3–C32 116.36(15), N2–C13–C14 117.99(17), N3–C26–C27 121.19(17).

26a kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P\bar{a}3$. Durch die große strukturelle Ähnlichkeit des Dicyclohexylamido-Liganden und der zwei 1-Azaallyl-Liganden ist in der Molekülstruktur eine Fehlordnung über die drei Liganden zu beobachten. Dies führt zu einer Molekülstruktur mit hoher Symmetrie. Dieser Umstand erschwert allerdings die genaue Diskussion der Bindungslängen und -winkel, da sie über alle drei Amido-Liganden gemittelt sind. Es kann festgestellt werden, dass das Titanatom tetraedrisch umgeben ist. Die Ti1–Cl1-Bindungslänge liegt mit 2.2910(11) Å in einem ähnlichen Bereich wie bei dem strukturell ähnlichen $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$ (2.3046(4) Å).¹⁸ Die gemittelten Ti1–N1-Bindungslängen betragen 1.8865(16) Å und liegen somit im Bereich verkürzter Ti–N-Einfachbindungen. Dies ist auf $\text{Ti}(d\pi)\text{--N}(p\pi)$ -Wechselwirkungen zurückzuführen.^{18, 155}

Die Verbindung **26b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die verzerrt tetraedrische Umgebung des Titanatoms ist an den Bindungswinkeln um Ti1 im Bereich von 102.25° bis 132.12° zu erkennen. Die Ti1–N1-Bindungslänge von 1.8842(15) Å deutet auf attraktive $\text{Ti}(d\pi)\text{--N}(p\pi)$ -Wechselwirkungen hin. Sie liegt in der

gleichen Größenordnung wie die Ti–N-Bindungslängen in ähnlichen Dicyclohexylamidotitan-Komplexen.¹⁸ Im Vergleich dazu sind die Ti1–N2-Bindungslänge (1.9476(16) Å) und die Ti1–N3-Bindungslänge (1.9392(16) Å) leicht verlängert. Die Winkelsummen um N1 (359.65°) und N3 (359.99°) lassen auf eine trigonal planare Umgebung schließen. Im Falle des Liganden N3 kann also von einer η^1 -Enamido-Koordination ausgegangen werden. Neben der Winkelsumme um N2 von 357.81° fällt in diesem Zusammenhang auch der kleine Ti1–N2–C13-Winkel von 95.02(11)° auf. Damit liegt der Winkel in einem ähnlichen Bereich wie bei den Cp₂Ti(III)-1-Azaallyl-Komplexen **19d** (90.47(3)°) oder **19f** (93.31(15)°). Auch der Winkel zwischen der Ti1–N2–C14-Ebene und der N2–C13–C14-Ebene liegt mit 54.094° in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei Verbindung **19d** (47.197°) oder **19f** (45.250°) und literaturbekannten Komplexen.^{112, 179} Es kann also von einer Koordination als η^3 -Azaallyl-Ligand ausgegangen werden. Die Verbindung **26b** weist also sowohl den η^1 -Enamido- (Ligand N3) als auch den η^3 -Azaallyl-Koordinationsmodus (Ligand N2) auf.

Im Anschluss wird durch Umsetzung mit verschiedenen Alkylierungsreagenzien die Reaktivität und Stabilität der 1-Azaallyltitanalkyl-Komplexe untersucht (**Abbildung 104**).^{18, 150}

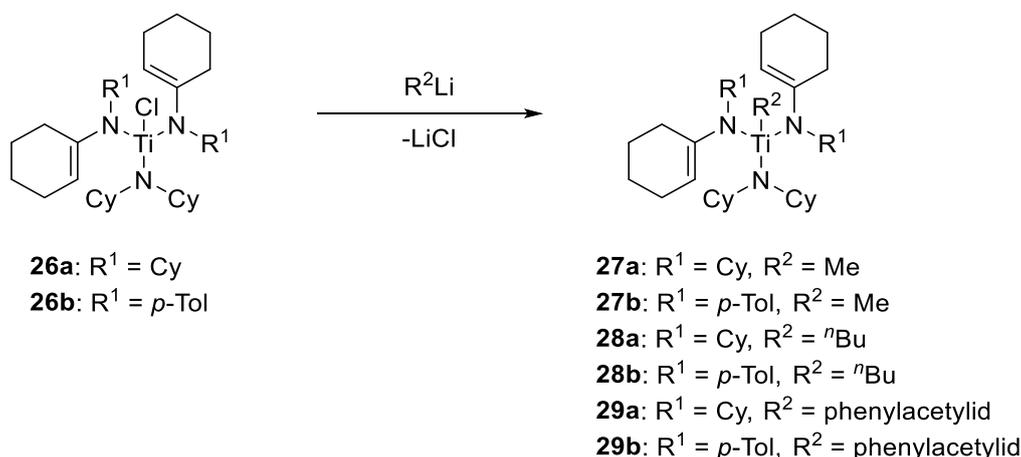


Abbildung 104: Alkylierung der Verbindungen **26a,b** mit Alkylolithium zur Synthese der Verbindungen **27a,b**, **28a,b** und **29a,b**.

Zunächst erfolgt die Diskussion der Verbindungen **27a** und **27b**. Die Umsetzung der Verbindungen **26a,b** mit Methyllithium (1.6 M in Et₂O) erfolgte in THF für zwei Stunden bei 0 °C. Nach Wechsel des Lösungsmittels zu *n*-Hexan wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel anschließend eingeeengt. Nach Lagerung bei -30 °C wurden die

Produkte als gelbe (**27a**) bzw. orange (**27b**) Feststoffe erhalten. Mit Hilfe von aufgenommenen NMR Spektren konnte die Bildung der gewünschten Produkte bestätigt werden. In **Abbildung 105** sind die ^1H NMR Spektren der Verbindungen **27a,b** gegenübergestellt.

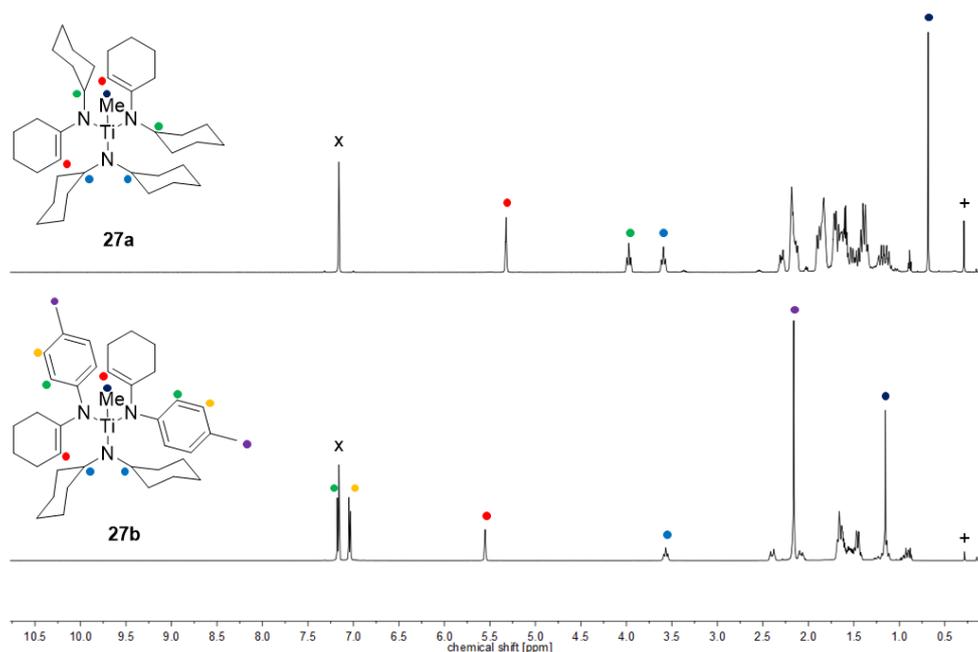


Abbildung 105: ^1H NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 305 K) der Verbindungen **27a** (oben) und **27b** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliffwert).

Analog zu den ^1H NMR Spektren der 1-Azaallyltitanchlorido-Komplexe **26a,b** (**Abbildung 101**) zeigen auch die ^1H NMR Spektren der methylierten Verbindungen **27a,b** das erwartete Aufspaltungsmuster. Zusätzlich kann für Verbindung **27a** ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0,68 ppm detektiert werden. Dieses kann den Protonen der neu eingeführten Methylgruppe zugeordnet werden. Für Verbindung **27b** kann ein entsprechendes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1,18 ppm beobachtet werden.

Auch im Fall der methylierten 1-Azaallyltitan-Komplexe **27a,b** konnte ein Strukturbeweis mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgen. Geeignete Einkristalle wurden jeweils aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Molekülstrukturen sind in **Abbildung 106** und **Abbildung 107** gezeigt.

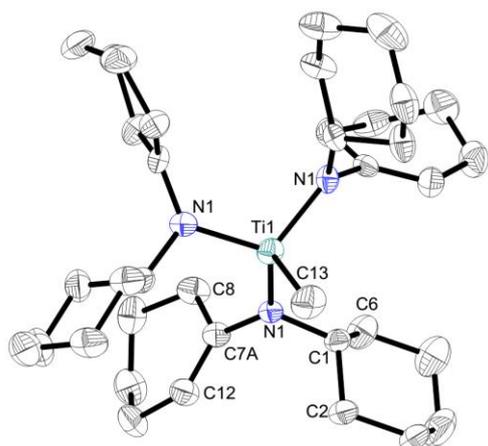


Abbildung 106: Molekülstruktur von **27a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8961(18), Ti1–C13 2.125(4), N1–C1 1.485(3), N1–C7A 1.412(5), C7A–C8 1.517(5), C7A–C12 1.357(5), N1–Ti1–N1 112.17(5), N1–Ti1–C13 106.61(5), Ti1–N1–C1 111.78(13), Ti1–N1–C7A 128.0(2), N1–C7A–C8 115.8(3), N1–C7A–C12 124.1(4).

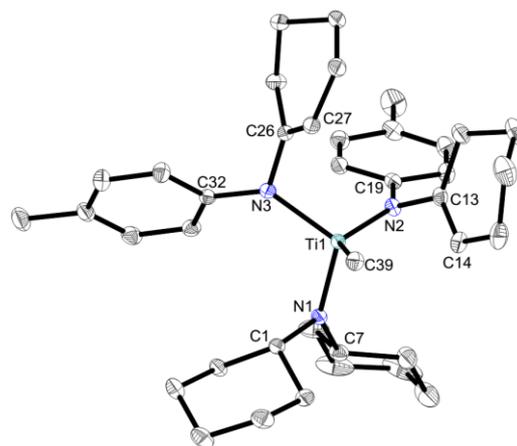


Abbildung 107: Molekülstruktur von **27b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8931(9), Ti1–N2 1.9594(9), Ti1–N3 1.9536(9), Ti1–C39 2.1737(11), N1–C1 1.4816(13), N1–C7 1.4753(14), N2–C13 1.4042(14), N2–C19 1.4065(14), N3–C26 1.4311(13), N3–C32 1.4173(13), C13–C14 1.3551(16), C26–C27 1.3444(15), N1–Ti1–N2 104.35(4), N1–Ti1–N3 109.79(4), N2–Ti1–N3 104.83(4), N1–Ti1–C39 102.64(4), N2–Ti1–C39 128.15(4), N3–Ti1–C39 106.38(4), Ti1–N1–C1 108.47(6), Ti1–N1–C7 136.00(7), Ti1–N2–C13 96.29(6), Ti1–N2–C19 140.78(7), Ti1–N3–C26 107.98(6), Ti1–N3–C32 135.87(7), C1–N1–C7 115.35(8), C13–N2–C19 120.82(9), C26–N3–C32 116.11(8), N2–C13–C14 117.93(10), N3–C26–C27 120.98(10).

Die methylierte Verbindung **27a** kristallisiert analog dem Titanchlorido-Komplex **26a** in der kubischen Raumgruppe $P_{a\bar{3}}$. Auch in diesem Fall kann eine Fehlordnung über die drei Amido-Liganden festgestellt werden, sodass eine genaue Diskussion der Bindungslängen und -winkel nur begrenzt möglich ist. Das Titanatom weist eine leicht verzerrte tetraedrische Umgebung auf. Die gemittelte Ti1–N1-Bindungslänge von 1.8961(16) Å ist gegenüber der entsprechenden Bindung in **26a** (1.8865(16) Å) leicht verlängert. Dies ist ein Hinweis auf eine schwächere Elektrophilie des Titans in **27a**. Mit 2.125(4) Å liegt die Bindungslänge zwischen Ti1 und C13 im erwarteten Bereich für Ti–C-Einfachbindungen,^{154, 167} wie auch in anderen Titanalkyl-Verbindungen bereits beobachtet werden konnte.^{18, 150}

Verbindung **27b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Neben der verzerrt tetraedrischen Umgebung des Titans (Winkel von 102.64(4)° bis 128.15(4)°) fällt die trigonal planare Umgebung der Stickstoffatome N1 (Winkelsumme 359.82°) und N3 (359.96°) auf, womit davon ausgegangen werden kann, dass Ligand N3 in einer η^1 -Enamido-Koordination gebunden ist. Analog zu Verbindung **26b** weicht auch in

Komplex **27b** die Winkelsumme von N2 (357.89°) leicht ab. Auch in diesem Fall kann eine Koordination als η^3 -Azaallyl-Ligand für N2 gefunden werden. Dies kann durch den Diederwinkel zwischen der Ti1–N2–C14-Ebene und der N2–C13–C14-Ebene von 53.403° unterstützt werden. Der Winkel ist jedoch um circa 0.7° kleiner als in Verbindung **26b**. Zusammen mit dem größeren Ti1–N2–C13-Bindungswinkel (**27b**: $96.29(6)^\circ$; **26b**: $95.02(11)^\circ$) weist dies darauf hin, dass das Titanatom in **27b** schwächer elektrophil ist, was zu der schwächeren Koordination führt. Zusätzlich wird dieser Umstand durch die Ti1–N1- ($1.8931(9) \text{ \AA}$) und Ti1–N3-Bindungslänge ($1.9536(9) \text{ \AA}$) unterstützt, da auch diese im Vergleich zu **26b** leicht verlängert sind. Dieser Trend deckt sich mit den Beobachtungen bei den Komplexen **26a** und **27a** sowie Erkenntnissen aus der Literatur.¹⁸

Die ^1H NMR Spektren der Verbindungen **28a** und **28b**, bei denen ein *n*-Butyl-Ligand eingeführt wurde, sind in **Abbildung 108** dargestellt.

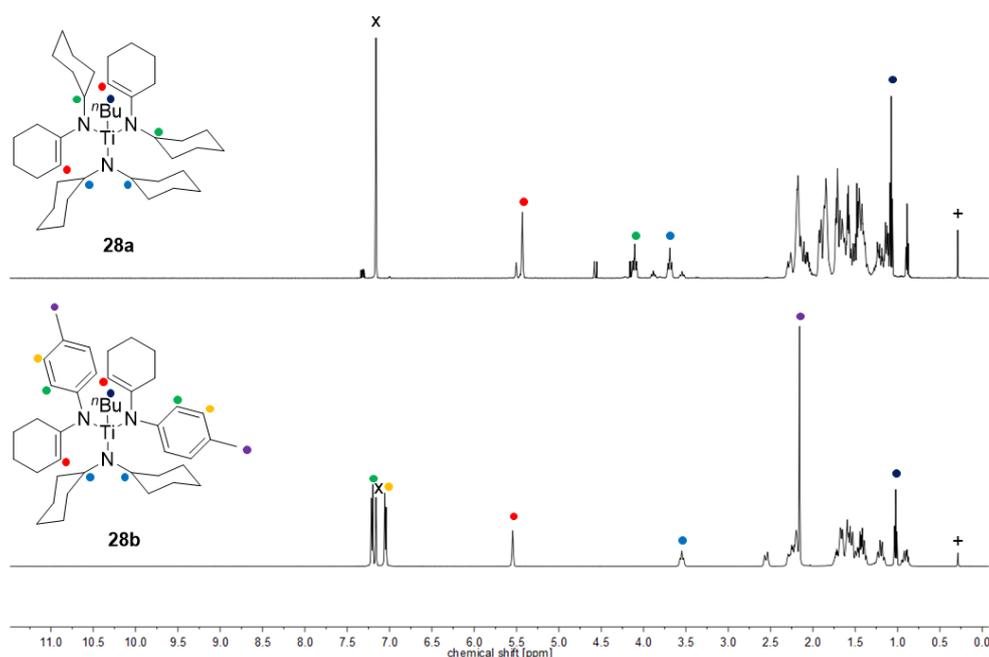


Abbildung 108: ^1H NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 305 K) der Verbindungen **28a** (oben) und **28b** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Auch die Bildung der Verbindungen **28a** und **28b** kann anhand der erhaltenen ^1H NMR Spektren bestätigt werden. Neben den erwarteten Signalen für die 1-Azaallyl-Liganden sowie dem Dicyclohexylamido-Liganden ist für Verbindung **28a** bei einer chemischen Verschiebung von 1.07 ppm ein Triplet zu erkennen, welches den CH_3 -Protonen der *n*-Butylgruppe zugeordnet werden konnte. Auch die Signale der zugehörigen

Methylengruppen konnten detektiert werden. Diese sind im Bereich von 1.3-2.2 ppm zu finden. Auch das Spektrum der Verbindung **28b** weist ein Triplet bei 1.02 ppm für die Methylprotonen sowie im Bereich von 1.3-2.2 ppm Signale für die Methylenprotonen der *n*-Butylgruppe auf. Im Vergleich zu dem literaturbekannten Komplex $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}^n\text{Bu}$, der sich bereits innerhalb eines Tages komplett zersetzt hat,¹⁵⁰ zeigen die Verbindungen **28a** und **28b** auch nach zehn Tagen bei Raumtemperatur keine Zersetzungsreaktionen in einer Lösung in C_6D_6 . Durch Erhitzen der Verbindungen **28a** und **28b** in deuteriertem Toluol auf 60 °C konnte nach 20 Stunden eine komplette Zersetzung festgestellt werden. Dies deutet insgesamt auf eine höhere thermische Stabilität der *n*-Butyl-Komplexe **28a** und **28b** im Vergleich zum Komplex $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}^n\text{Bu}$ hin. Eine Charakterisierung der erhaltenen Reaktionsprodukte konnte nicht erfolgen, da es sich um komplexe Produktgemische gehandelt hat.

Die Molekülstruktur der Verbindung **28b** konnte zudem durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Diese Molekülstruktur ist in **Abbildung 109** gezeigt. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden.

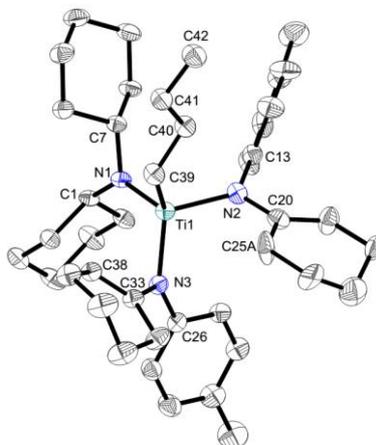


Abbildung 109: Molekülstruktur von **28b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8854(17), Ti1–N2 1.9639(18), Ti1–N3 1.9461(17), Ti1–C39 2.153(2), C39–C40 1.539(3), C40–C41 1.530(3), C41–C42 1.518(3), N1–C1 1.481(2), N1–C7 1.480(2), N2–C13 1.432(3), N2–C20 1.421(3), N3–C26 1.406(2), N3–C33 1.416(2), C20–C25A 1.488(10), C33–C38 1.347(3), N1–Ti1–N2 109.58(7), N1–Ti1–N3 107.02(7), N2–Ti1–N3 107.00(7), N1–Ti1–C39 108.13(8), N2–Ti1–C39 101.76(8), N3–Ti1–C39 122.85(8), Ti1–N1–C1 134.28(12), Ti1–N1–C7 110.11(12), Ti1–N2–C13 124.29(14), Ti1–N2–C20 120.50(14), Ti1–N3–C26 137.87(13), Ti1–N3–C33 100.64(12), N2–C20–C25A 117.5(4), N3–C33–C38 118.96(17), Ti1–C39–C40 121.80(13), C39–C40–C41 112.07(17), C40–C41–C42 114.52(18).

Die Verbindung **28b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (Bindungswinkel um Ti1 im Bereich von 101.76(8)° bis 122.85(8)°). Die Ti–N-Bindungen liegen alle im Bereich verkürzter Ti–N-

Einfachbindungen^{154, 167} und liegen in einer vergleichbaren Größenordnung wie in Verbindung **27b**. Alle Stickstoffatome weisen eine trigonal planare Koordination auf (Winkelsumme N1 359.93°, N2 360°, N3 359.23). Die Einführung des *n*-Butylrestes scheint die η^3 -Koordination der 1-Azaallyl-Liganden im Vergleich zur methylierten Verbindung **27b** stärker zu unterdrücken. Der Diederwinkel zwischen der Ti1–N3–C38-Ebene und der N3–C33–C38-Ebene ist mit 48.27° kleiner als in der methylierten Verbindung **27b** (53.403°) und dem 1-Azaallyltitanchlorido-Komplex **26b** (54.094°). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die η^3 -Koordination des Liganden weiter abgeschwächt wurde. Auch der Ti1–N3–C33-Bindungswinkel von 100.64(12)° (**27b**: 96.29(6)°) unterstützt diese Beobachtungen. Die Ti1–C39-Bindungslänge liegt mit 2.153(2) Å im erwarteten Bereich für eine Ti–C-Einfachbindung.^{150, 154} Auch der Ti1–C39–C40-Bindungswinkel von 121.80(13)° entspricht den Erwartungen und deutet zudem darauf hin, dass keine agostischen Wechselwirkungen zwischen dem Titanatom und dem *n*-Butyl-Liganden vorliegen.^{26, 38, 187}

In **Abbildung 110** sind die ¹H NMR Spektren der Verbindungen **29a,b**, bei denen ein Phenylacetylid-Ligand eingeführt wurde, gezeigt.

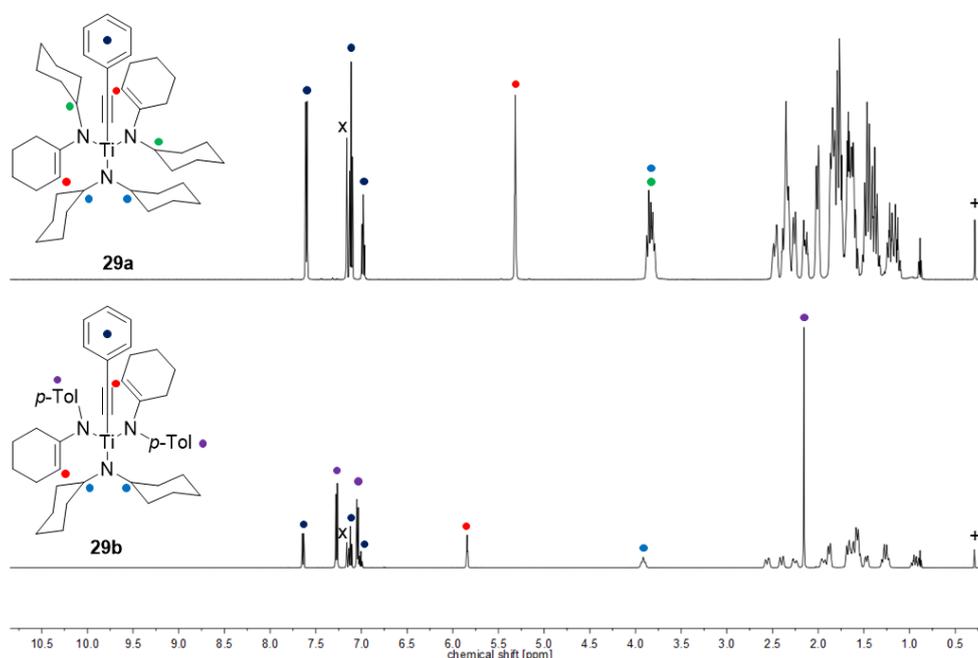


Abbildung 110: ¹H NMR Spektren (500 MHz, C₆D₆, 305 K) der Verbindungen **29a** (oben) und **29b** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliffett).

Die Bildung der Verbindungen **29a** und **29b** kann anhand der gezeigten ¹H NMR Spektren eindeutig belegt werden. Neben den erwarteten Signalen für die

Dicyclohexylamido- und die 1-Azaallyl-Liganden sind im Tieffeld die Signale für die Protonen zu erkennen, die an den Phenylring des Phenylacetylids gebunden sind. Auch die zugehörigen ^{13}C -Signale der quartären C-Atome des Phenylacetylids konnten mit Hilfe der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie DEPT135- und zweidimensionaler NMR Spektren eindeutig zugeordnet werden. Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität der Verbindungen **29a** und **29b** konnte festgestellt werden, dass selbst nach 18 Stunden bei 100 °C in deuteriertem Toluol keine Veränderung in den aufgenommenen ^1H NMR Spektren auftritt. Es kann also eine ähnliche thermische Stabilität wie für die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Verbindungen **18-M** beobachtet werden.

Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte die Struktur der Verbindung **29a** bestätigt werden. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 111** gezeigt.

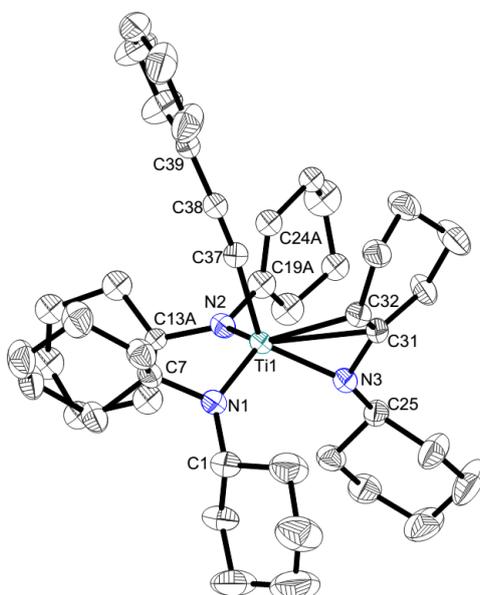


Abbildung 111: Molekülstruktur von **29a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.904(3), Ti1–N2 1.916(3), Ti1–N3 1.979(3), Ti1–C37 2.138(3), Ti1–C31 2.452(3), Ti1–C32 2.569(3), N1–C1 1.470(5), N1–C7 1.483(4), N2–C13A 1.470(7), N2–C19A 1.455(4), N3–C25 1.469(4), N3–C(31) 1.386(4), C31–C32 1.364(5), C37–C38 1.205(5), C38–C39 1.440(5), N1–Ti1–N2 112.80(12), N1–Ti1–N3 108.36(11), N2–Ti1–N3 104.89(12), N1–Ti1–C37 101.83(13), N2–Ti1–C37 97.03(13), N3–Ti1–C37 131.41(12), Ti1–N1–C1 136.6(2), Ti1–N1–C7 108.3(2), Ti1–N2–C13A 124.6(4), Ti1–N2–C19A 112.8(2), Ti1–N3–C25 138.3(2), Ti1–N3–C31 91.81(18), N3–C31–C32 117.0(3), Ti1–C37–C38 172.1(3), C37–C38–C39 174.1(4).

Die Verbindung **29a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Im Gegensatz zum 1-Azaallyltitanchlorido-Komplex **26a** und zur methylierten Verbindung **27a**, bei denen durch Fehlorderungen im Kristall keine Diskussion der Ligandenkoordination möglich war, fällt auf, dass für **29a** sowohl eine η^3 -Koordination eines der 1-Azaallyl-Liganden als auch eine σ^1 -Koordination des zweiten 1-Azaallyl-Liganden zu beobachten ist. Dies wird daran deutlich, dass die Bindungslängen zwischen Ti1 und

C31 mit 2.452(3) Å sowie zwischen Ti1 und C32 mit 2.569(3) Å deutlich kürzer sind als die Abstände zwischen Ti1 und C19A mit 2.821 Å und zwischen Ti1 und C24A mit 3.303 Å. Die η^3 -Koordination des 1-Azaallyl-Liganden um N3 wird zusätzlich durch den Diederwinkel zwischen der Ti1–N3–C32-Ebene und der N3–C31–C32-Ebene von 53.91°, der typisch für 1-Azaallyl-Liganden in einer η^3 -Koordination ist,¹⁷⁹ und den Ti1–C31–C32-Bindungswinkel von 91.81(18)° unterstützt. Durch diese Koordination ist zudem die Ti1–N3-Bindungslänge mit 1.979(3) Å gegenüber der Ti1–N1- (1.904(3) Å) und der Ti1–N2-Bindungslänge (1.916(3) Å) stark verlängert. Die letztgenannten Bindungslängen entsprechen verkürzten Ti–N-Einfachbindungen.^{154, 167} Auch die Winkelsummen um N1 (359.9°), N2 (358.5°) und N3 (348.6°) belegen diese Tendenz. Das Titanatom ist stark verzerrt tetraedrisch koordiniert (Bindungswinkel von 97.03(13)° bis 131.41(12)°). Die Ti1–C37-Bindungslänge liegt mit 2.138(3) Å im Bereich einer Ti–C-Einfachbindung.^{18, 188, 189} Bei der C37–C38-Bindungslänge handelt es sich um eine typische C–C-Dreifachbindung. Dies wird durch die nahezu lineare Anordnung des Ti1–C37–C38–C39-Fragments unterstützt (Ti1–C37–C38 172.1(3)°, C37–C38–C39 174.1(4)°).⁶⁸⁻⁷⁰

Durch den Einsatz von geeigneten Reagenzien in Kombination mit den methylierten Verbindungen **27a** bzw. **27b** wird nun versucht, kationische 1-Azaallyltitan-Komplexe durch Abstraktion der Methylgruppe zu synthetisieren (**Abbildung 112**).

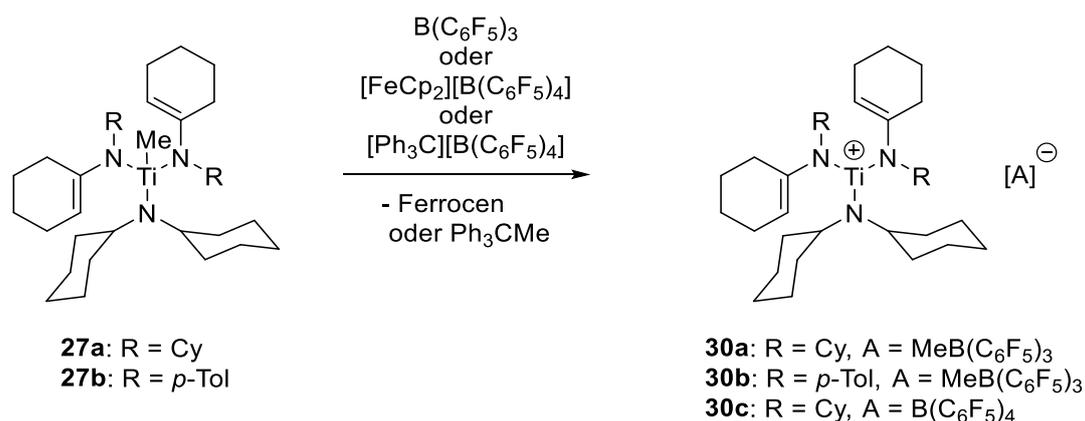


Abbildung 112: Synthese der kationischen 1-Azaallyl-Titan-Komplexe **30a-c** ausgehend von den Verbindungen **27a,b**.

Die Umsetzung der Verbindungen **27a,b** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erfolgte in *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur. Es war jeweils die Bildung eines orangen Feststoffs zu beobachten. Nach Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands im Vakuum wurden die Verbindungen **30a,b** als orange Feststoffe erhalten.

In **Abbildung 113** sind ^1H NMR Spektren der Verbindung **30a** bei einer Temperatur von 293 K und einer Temperatur von 193 K gezeigt.

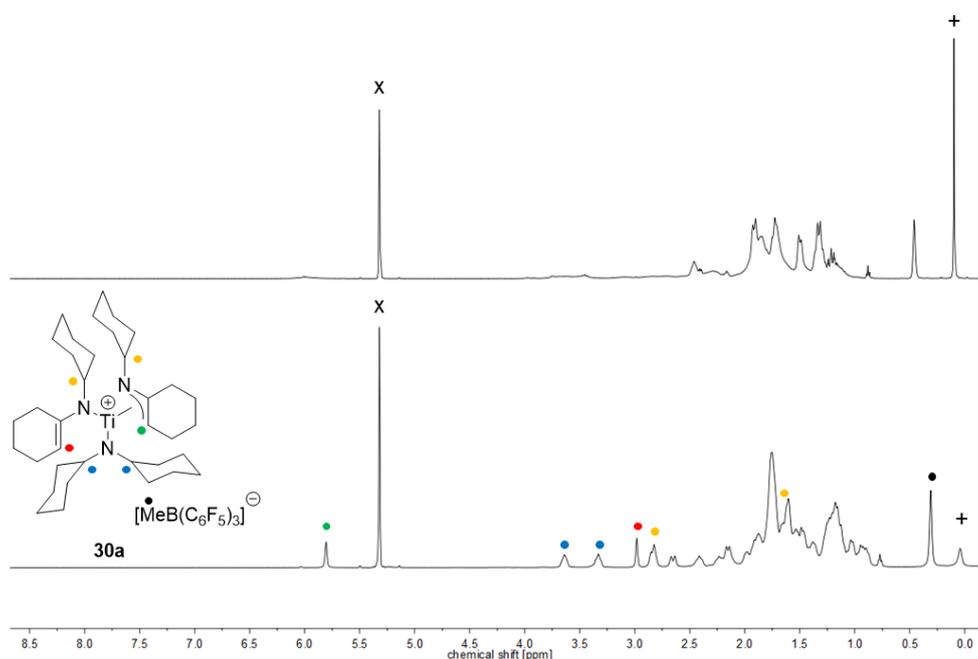


Abbildung 113: ^1H NMR Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) der Verbindung **30a** bei 293 K (oben) und 193 K (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Die Verbreiterung der erhaltenen Signale im ^1H NMR Spektrum der Verbindung **30a** bei 293 K (**Abbildung 113** oben) lassen auf ein dynamisches Koordinationsverhalten der Liganden innerhalb der Verbindung **30a** in Lösung schließen. Es wird vermutet, dass ein schneller Austausch zwischen der σ^1 -Koordination und der η^3 -Koordination der 1-Azaallyl-Liganden stattfindet. Aus diesem Grund wurde die Messtemperatur variiert und festgestellt, dass diese Austauschprozesse bei 193 K derart verlangsamt werden können, dass scharfe Signale erhalten werden (**Abbildung 113** unten). Bei dieser Temperatur lassen sich die zwei 1-Azaallyl-Liganden unterscheiden. Es kann sowohl die η^3 -Koordinationsform, was an dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.82 ppm ersichtlich ist, als auch die σ^1 -Koordinationsform, sichtbar an dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.99 ppm, beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von TEUBEN et al. im Jahr 1997 beschrieben. Hier konnten ebenfalls beide Koordinationsmodi der 1-Azaallyl-Liganden in einem NMR Spektrum nachgewiesen werden.¹⁹⁰ Durch die unterschiedlich koordinierten 1-Azaallyl-Liganden können auch insgesamt vier verschiedene Signale für die Methinprotonen der vier Cyclohexylringe beobachtet werden. Die Signale bei

chemischen Verschiebungen von 3.46 ppm und 3.33 ppm können den CH-Gruppen des Dicyclohexylamido-Liganden zugeordnet werden. Zusätzlich können bei chemischen Verschiebungen von 2.84 ppm und 1.60 ppm die Signale für die $\text{CH}_{\text{C}_\gamma}$ -Gruppen der 1-Azaallyl-Liganden beobachtet werden. Weitere Diskussionen dieser Signale erfolgen im Zusammenhang mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Zusätzlich konnte die Struktur der Verbindung **30c** mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung von **30c** in Dichlormethan gewonnen werden, in die langsam *n*-Pentan diffundiert wurde. Die Molekülstruktur von **30c** ist in **Abbildung 114** dargestellt.

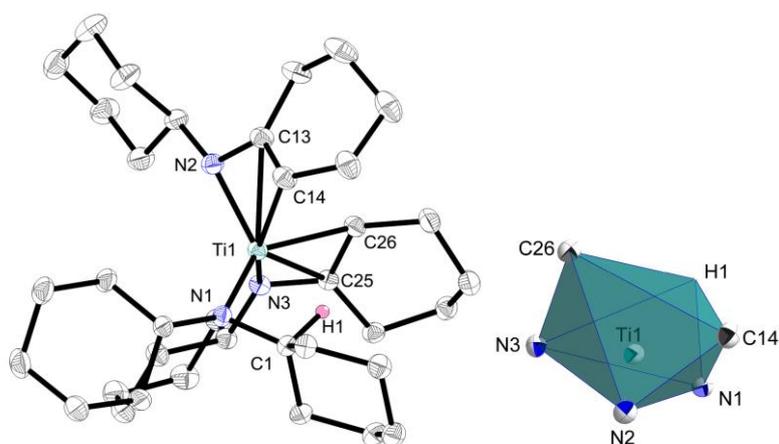


Abbildung 114: links: Molekülstruktur von **30c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome (außer H1) und das Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8727(12), Ti1–N2 1.9494(13), Ti1–N3 2.0044(12), Ti1–C1 2.4775(14), Ti1–C13 2.4225(14), Ti1–C14 2.4557(15), Ti1–C25 2.4214(14), Ti1–C26 2.2981(14), N1–C1 1.4626(18), N1–C7 1.4692(18), N2–C13 1.383(2), N2–C19 1.4754(19), N3–C25 1.3547(18), N3–C31 1.4731(18), C13–C14 1.381(2), C25–C26 1.4065(19), N1–Ti1–N2 115.89(5), N1–Ti1–N3 108.43(5), N2–Ti1–N3 110.56(5), Ti1–N1–C1 95.15(8), Ti1–N1–C7 138.69(9), Ti1–N2–C13 91.64(9), Ti1–N2–C19 137.77(10), Ti1–N3–C25 90.11(8), Ti1–N3–C31 136.21(9), N2–C13–C14 116.82(13), N3–C25–C26 115.70(12). Rechts: Koordinationspolyeder um Ti1 in Verbindung **30c**.

Der kationische Komplex **30c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Bei Betrachtung des TiN_3 -Motivs kann die Koordinationssphäre des Titanatoms in Analogie zum kationischen Titan-Komplex $[\text{Ti}(\text{N}(\text{tBu})\text{Ar})_3]^+$ (durchschnittlicher N–Ti–N-Bindungswinkel: 111.3°), der im Jahr 2015 von CUMMINS et al. vorgestellt wurde, als trigonale Pyramide beschrieben werden, da der durchschnittliche N–Ti–N-Bindungswinkel in **30c** 111.63° beträgt.⁴⁹ Diese Koordinationsgeometrie ist ungewöhnlich für das TiN_3 -Motiv. Neutrale MN_3 -Verbindungen ($\text{M} = \text{Ti},^{104} \text{V},^{191} \text{Cr},^{192} \text{Mo}^{193}$) weisen häufig eine trigonal planare Koordinationssphäre auf. Ausnahmen stellen hierbei jedoch die homoleptischen Trisamido-Komplexe $\text{Sc}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ ¹⁹⁴ und $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_3/\text{Pr}_2\text{-2,6}))_3$ ¹⁹⁵ dar, bei denen ebenfalls eine trigonal pyramidale

Koordinationsphäre beobachtet wird und die als isoelektronisch zu kationischen Trisamidotitan-Komplexen angesehen werden können. Werden die ebenfalls koordinierenden Atome C14, C26 und H1 in die Betrachtung der Koordinationsgeometrie des Titanatoms der Verbindung **30c** mit einbezogen, kann jedoch eher von einem trigonalem Antiprisma ausgegangen werden (**Abbildung 114** rechts). Eine Festlegung auf ein Koordinationspolyeder ist also eher schwierig. Das Stickstoffatom N1 weicht etwas von der trigonal planaren Umgebung ab, was an der Winkelsumme um N1 von 354.62° zu erkennen ist. Die Stickstoffatome N2 (Winkelsumme 348.80°) und N3 (Winkelsumme 346.74°) zeigen ebenfalls eine größere Abweichung der Winkelsummen von 360° , sodass auch in diesem Fall nicht von einer trigonal planaren Umgebung ausgegangen werden kann.^{18, 49} Dies ist auf die η^3 -Koordination der 1-Azaallyl-Liganden zurückzuführen. Diese Koordinationsform wird durch die Diederwinkel zwischen der Ti1–N2–C14- und der N2–C13–C14-Ebene von 46.46° sowie zwischen der Ti1–N3–C26- und der N3–C25–C26-Ebene von 38.6° unterstützt. Auch die Titan-Kohlenstoff-Bindungslängen (Ti1–C13 $2.4225(14)$ Å, Ti1–C14 $2.4557(15)$ Å, Ti1–C25 $2.4214(14)$ Å, Ti1–C26 $2.2981(14)$ Å) und die Ti–N–C-Bindungswinkel (Ti1–N2–C13 $91.64(9)^\circ$, Ti1–N3–C14 $90.11(8)^\circ$) sprechen für eine starke η^3 -Koordination der 1-Azaallyl-Liganden.^{112, 179} Zusätzlich resultiert hieraus eine Verlängerung der Ti1–N2- ($1.9494(13)$ Å) und der Ti1–N3-Bindungslänge ($2.0044(12)$ Å) gegenüber Ti–N-Bindungslängen in Titanamido-Komplexen.^{18, 154} Die Ti1–N1-Bindung entspricht mit einer Länge von $1.8727(12)$ Å einer kurzen Ti–N-Einfachbindung und ist kürzer als in vergleichbaren Trisamidotitan-Komplexen, wie zum Beispiel dem kationischen Komplex $[(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}]^+[(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($1.8850(14)$ Å)⁹² oder dem $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ ($1.8903(13)$ Å bis $1.9124(12)$ Å).¹⁸ Dies deutet auf eine hohe Elektrophilie des Titanatoms in **30c** hin. Auffällig ist der sehr kleine Ti1–N1–C1-Bindungswinkel von $95.15(8)^\circ$. Zusammen mit dem kurzen Ti1...C1-Kontakt von $2.4775(14)$ Å, der deutlich innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Titan und Kohlenstoff liegt,¹⁹⁶ deutet dies auf eine starke agostische Wechselwirkung des Titanatoms mit der C1–H1-Bindung hin. In diesem Zusammenhang sollen die NMR Spektren noch einmal genauer beleuchtet werden. Bei Betrachtung der Signale der CH-Gruppen des Dicyclohexylamido-Liganden werden zwei verschiedene Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 3.46 ppm und 3.33 ppm beobachtet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum ist hierfür jedoch nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 61.4 ppm zu erkennen. Die $^1\text{J}_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante,

die mit Hilfe eines ^{13}C gated decoupling Experiments bestimmt wurde, beträgt 134.4 Hz. Bei einer starken agostischen Wechselwirkung, wie sie in der Molekülstruktur von **30c** erkennbar ist (**Abbildung 114**), sollte diese C–H-Kopplungskonstante deutlich kleinere Werte aufweisen. Die CH_{cy} -Gruppe, die im ^1H NMR Spektrum eine chemische Verschiebung von 2.84 ppm aufweist, kann im $^{13}\text{C}^{197}$ NMR Spektrum einer chemischen Verschiebung von 63.7 ppm zugeordnet werden. Die $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt in diesem Fall 131.8 Hz. Auch hier gibt es also keine Hinweise auf eine Aktivierung der C–H-Bindung in Lösung. Im Hochfeld bei einer chemischen Verschiebung von 1.60 ppm im ^1H NMR Spektrum und einer chemischen Verschiebung von 46.7 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum können die Signale der verbliebenen CH_{cy} -Gruppe des zweiten 1-Azaallyl-Liganden zugeordnet werden. Die $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt 108.3 Hz. Dies deutet auf eine Aktivierung der C–H-Bindung in Lösung hin. Es gibt also Hinweise auf agostische Wechselwirkungen in Lösung. Dies steht jedoch im Kontrast zur Struktur im Festkörper, da in der Molekülstruktur von **30c** Hinweise auf eine agostische Wechselwirkung des Titanatoms mit einer C–H-Bindung im Dicyclohexylamido-Liganden beobachtet werden. Theoretische Betrachtungen sollen hier weitere Einblicke in die wahre Struktur des kationischen Komplexes **30c** geben.¹⁹⁸ Während der Ti1–N1–C1-Bindungswinkel in der Molekülstruktur von **30c** einen Wert von $95.15(8)^\circ$ aufweist, kann nach Optimierung der Struktur auf Basis der Einkristallstrukturdaten ein Ti–N–C-Bindungswinkel von 97.3° (M06-2X/def2-TZVP) gefunden werden. Hier liegt also eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment vor. Eine AIM-Analyse (Atome in Molekülen) der Verbindung **30c** zeigt, dass kein Bindungspfad zwischen dem Titanatom und dem Wasserstoffatom vorliegt (**Abbildung 115**). Die Ladungskonzentration am H-Atom ist jedoch leicht in Richtung Titan verschoben.

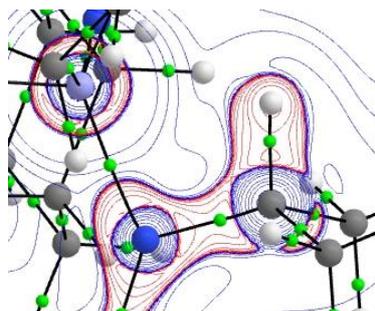


Abbildung 115: 2D-Konturdiagramme des berechneten Laplacian der Elektronendichte $\nabla^2\rho(r)$ in der Ti–N–C-Ebene für **30c**. Die bindungskritischen Punkte (bond critical point; bcp) werden durch grüne Punkte dargestellt. Schwarze Linien zeigen Bindungspfade, die der Linie maximaler Elektronendichte zwischen gebundenen Atomen folgen. Durchgezogene Linien zeigen Bindungspfade mit einer Elektronendichte am bcp $> 0.05 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Die roten Konturlinien stellen Bereiche lokaler Ladungsanreicherung dar ($\nabla^2\rho(r) < 0$). Die blauen Konturlinien zeigen Bereiche mit lokalem Ladungsmangel ($\nabla^2\rho(r) > 0$).

Es können jedoch bindungskritische Punkte zwischen dem Titanatom und den Kohlenstoffatomen beobachtet werden, die an der Doppelbindung der Enamido-Liganden beteiligt sind (**Abbildung 116**). Hier kann also analog zur Molekülstruktur von einer bindenden Wechselwirkung ausgegangen werden.

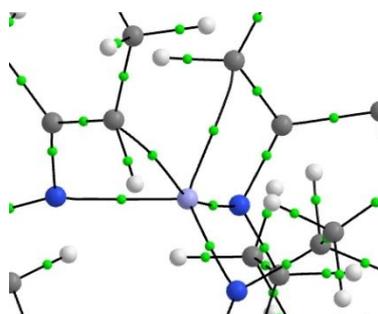


Abbildung 116: Bindungskritische Punkte zwischen dem Titanatom und den Enamido-Liganden in Verbindung **30c**. Die bindungskritischen Punkte (bond critical point; bcp) werden durch grüne Punkte dargestellt. Schwarze Linien zeigen Bindungspfade, die der Linie maximaler Elektronendichte zwischen gebundenen Atomen folgen. Durchgezogene Linien zeigen Bindungspfade mit einer Elektronendichte am bcp $> 0.05 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$.

Auch die Bildung des kationischen 1-Azaallyl-Titan-Komplexes **30b** (siehe **Abbildung 112**) konnte mit Hilfe von NMR Spektren bestätigt werden (**Abbildung 117**).

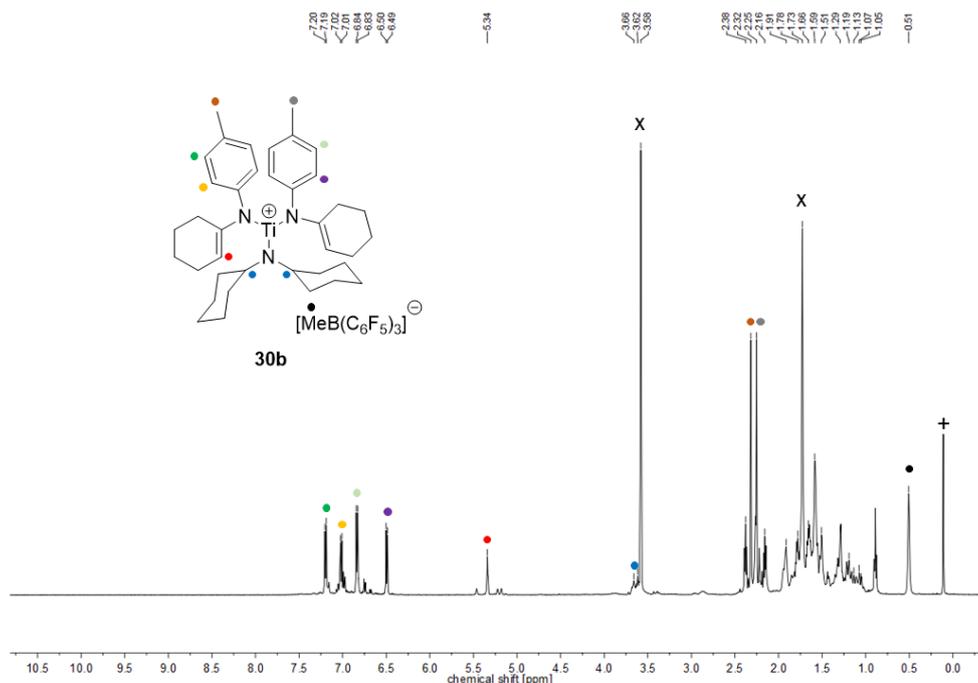


Abbildung 117: ¹H NMR Spektrum (500 MHz, THF-*d*₈, 305 K) der Verbindung **30b** (x = Lösungsmittel, + = Schliffett).

Das ¹H NMR Spektrum der Verbindung **30b** deutet darauf hin, dass die zwei 1-Azaallyl-Liganden in unterschiedlicher Weise koordinieren. Zum einen werden im Tieffeld bei chemischen Verschiebungen im Bereich von 7.20 ppm bis 6.49 ppm vier Multipletts für die Protonen der *p*-Tolylgruppen detektiert. Zum anderen sind im Hochfeld zwei Singulets bei chemischen Verschiebungen von 2.32 ppm und 2.25 ppm zu erkennen, die den Methylprotonen der *p*-Tolylsubstituenten zugeordnet werden können. Die chemische Inäquivalenz dieser *p*-Tolylgruppen legt unterschiedlich starke Koordinationen der 1-Azaallyl-Liganden an das Titanatom nahe. Neben dem breiten Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0.51 ppm, das auf die Bildung des Methylborat-Anions hinweist, wird im ¹¹B{¹H} NMR Spektrum eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -14.9 ppm beobachtet, was die Bildung eines Borat-Anions belegt.⁹³ Die Differenz zwischen der chemischen Verschiebung der *meta*- und *para*- Fluoratomkerne des Anions im ¹⁹F{¹H} NMR Spektrum von $\Delta\delta(m,p-F) = 2.1$ ppm belegt zudem, dass das Anion in Lösung nicht an das Kation koordiniert und die Methylgruppe somit komplett an das Boratom gebunden ist.^{98, 99}

3.2.4 Synthese kationischer Trisamidotitan-Komplexe mit Dibenzylamido-Liganden

Da die Stabilisierung der kationischen Titan-Komplexe **30a-c** mit Hilfe der 1-Azaallyl-Liganden erfolgreich durchgeführt werden konnte, wird in diesem Kapitel ein anderes Konzept zur Stabilisierung kationischer Titan-Komplexe beleuchtet. Basierend auf Konzepten von CUMMINS et al.⁴⁹ sowie BRITTEN et al.¹²⁴ werden Dibenzylamido-Liganden verwendet um eine Stabilisierung der kationischen Spezies zu erreichen (**Abbildung 118**).

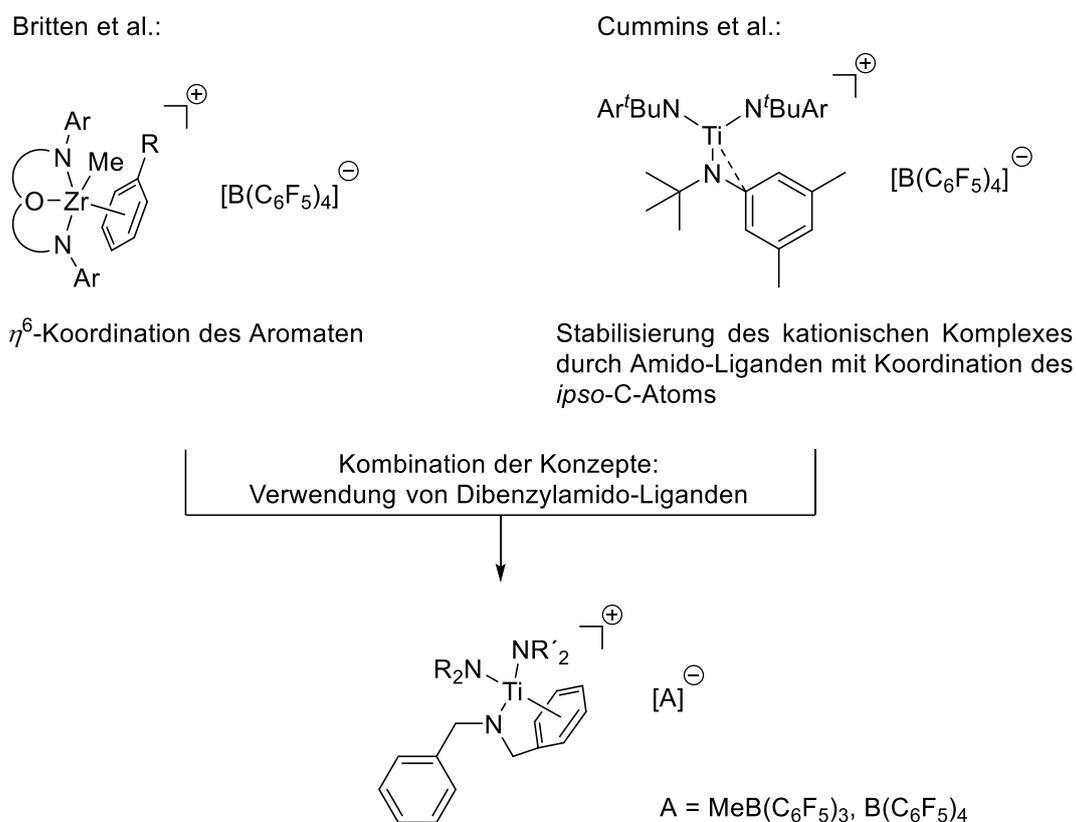


Abbildung 118: Idee zur Verwendung von Dibenzylamido-Liganden zur Stabilisierung kationischer Titanverbindungen.

BRITTEN et al. beschrieben 2017 die Stabilisierung kationischer Zirconiumamido-Komplexe mit Hilfe einer η^6 -Koordination substituierter Aromaten. Der Vorteil gegenüber einer Stabilisierung mit Donorlösungsmitteln, wie zum Beispiel THF oder Diethylether, liegt darin, dass die koordinierenden aromatischen Systeme einfacher eine Koordinationsstelle freigeben. In der Polymerisation von Ethylen zeigen kationische Komplexe mit koordinierten Aromaten eine deutlich höhere Aktivität als Systeme mit koordiniertem THF oder Diethylether.¹²⁴ CUMMINS et al. beschrieben die

Stabilisierung kationischer Titan-Komplexe durch den Einsatz eines substituierten Anilids als Ligand. Diese Anilide stabilisieren das Metallatom sowohl durch die Ti–N- σ - und die Ti–N- π -Bindung als auch durch die Koordination des *ipso*-C-Atoms des aromatischen Substituenten.^{14, 49} Eine Kombination der Vorteile von Amido-Liganden und der Koordination der aromatischen Systeme scheint also eine vielversprechende Alternative im Design hemilabiler Liganden zu sein, um kationische Titan-Komplexe gut zu stabilisieren.

Zunächst wurde Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**11**) mit Lithium Dibenzylamid (**L13**) umgesetzt (**Abbildung 119**).

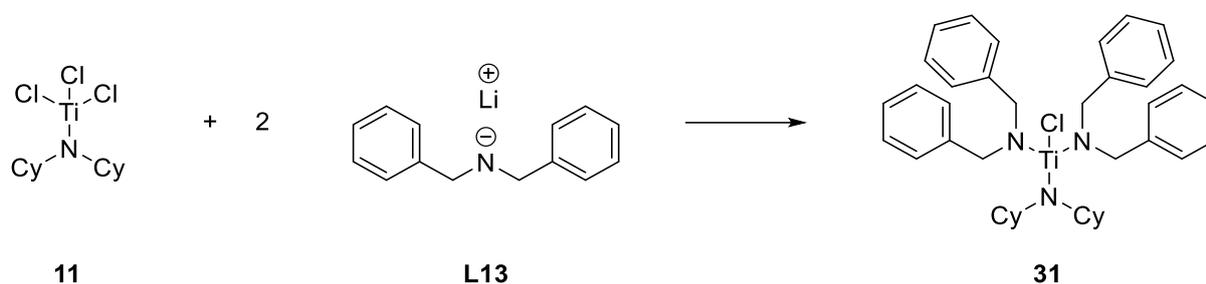


Abbildung 119: Synthese der Verbindung **31** auf Basis von $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ (**11**) und Lithium Dibenzylamid (**L13**).

Die Synthese erfolgte für 16 Stunden bei Raumtemperatur in *n*-Hexan. Die Farbe der Lösung wechselte im Verlauf der Reaktion von rot nach gelb. Im Anschluss wurde über Celite filtriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Nach Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht wurde die Verbindung **31** als gelber amorpher Feststoff erhalten. In der folgenden **Abbildung 120** ist das ^1H NMR Spektrum der Verbindung **31** zu sehen.

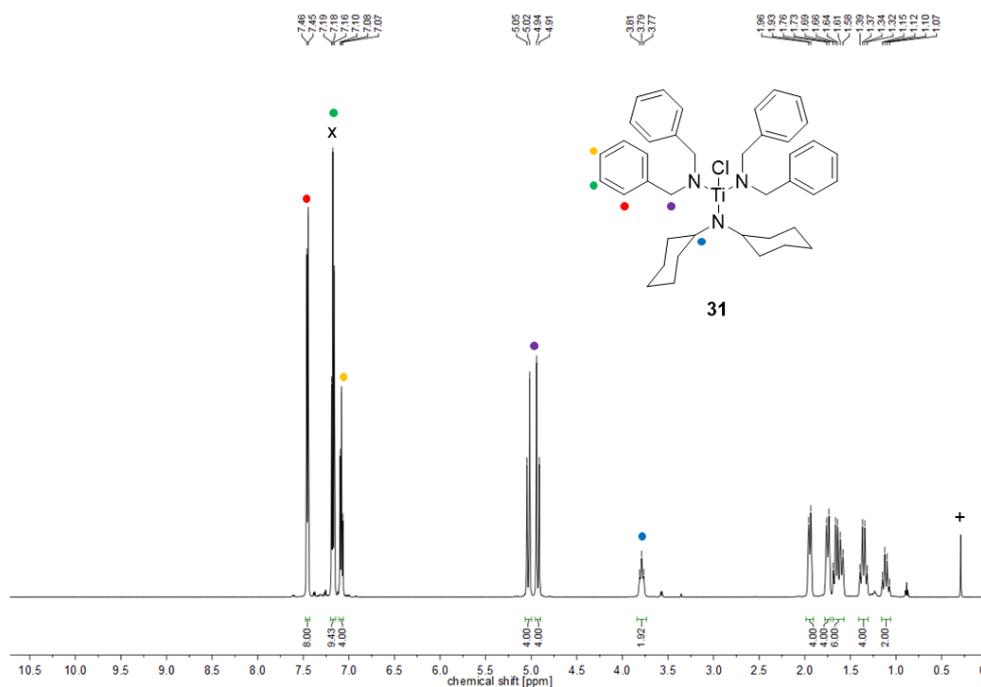


Abbildung 120: ^1H NMR Spektrum (500 MHz, C_6D_6 , 305 K) der Verbindung **31** (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Anhand der aufgenommenen NMR Spektren kann die Bildung der Verbindung **31** eindeutig belegt werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.79 ppm ist das Signal der CH_{Cy} -Protonen des Dicyclohexylamido-Liganden zu erkennen. Die Dubletts bei 4.93 ppm und 5.03 ppm können den Protonen der Methylengruppen der Benzylsubstituenten zugeordnet werden. Während im Tieffeld zudem die Signale der CH-Protonen der aromatischen Ringe zu finden sind, liegen im Hochfeld die Signale der CH_2 -Protonen der Cyclohexylringe.

Als Bestätigung der Molekülstruktur von Verbindung **31** konnte neben den erhaltenen NMR Spektren auch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung der Verbindung **31** in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Molekülstruktur wird in **Abbildung 121** gezeigt.

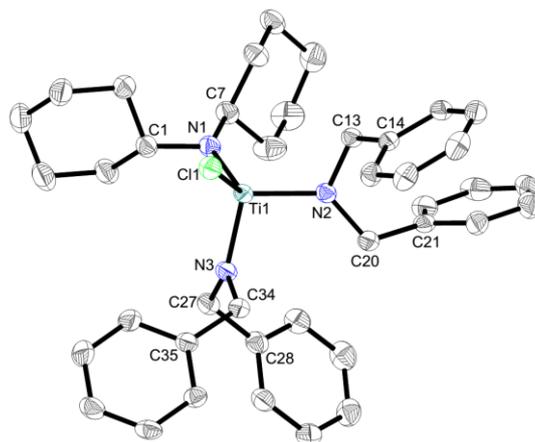


Abbildung 121: Molekülstruktur von **31** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8854(14), Ti1–N2 1.8932(14), Ti–N3 1.8828(14), Ti1–Cl1 2.3262(5), N1–C1 1.482(2), N1–C7 1.466(2), N2–C13 1.466(2), N2–C20 1.476(2), N3–C27 1.470(2), N3–C34 1.466(2), N1–Ti1–N2 112.34(6), N1–Ti1–N3 107.58(6), N2–Ti1–N3 101.89(6), N1–Ti1–Cl1 111.72(5), N2–Ti1–Cl1 110.41(4), N3–Ti1–Cl1 112.50(4), Ti1–N1–C1 103.27(10), Ti1–N1–C7 139.68(12), Ti1–N2–C13 113.38(10), Ti1–N2–C20 130.77(11), Ti1–N3–C27 136.65(12), Ti1–N3–C34 109.04(11).

Die Verbindung **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (Bindungswinkel um Ti1 von $101.89(6)^\circ$ bis $112.50(4)^\circ$). Im Festkörper kann kein Hinweis auf agostische Wechselwirkungen gefunden werden, da der kleinste Ti–N–C-Bindungswinkel $103.27(10)^\circ$ beträgt (Ti1–N1–C1). Die trigonal planare Umgebung der Stickstoffatome (Winkelsumme N1 360° , N2 359.08° , N3 359.77°) weist zusammen mit den kurzen Ti–N-Einfachbindungen (Ti1–N1 1.8854(14) Å, Ti1–N2 1.8932(14) Å, Ti1–N3 1.8828(14) Å) auf attraktive Ti(d_π)–N(p_π)-Wechselwirkungen hin.^{18, 154} Die Ti1–Cl1-Bindungslänge von 2.3262(5) Å liegt im erwarteten Bereich für Ti–Cl-Einfachbindungen, wie sie zum Beispiel auch im $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ (**14-Ti**) gefunden werden kann.¹⁸ Anhand der erhaltenen Molekülstruktur ist zudem ersichtlich, dass bisher keine Interaktion der aromatischen Substituenten mit dem Titanatom beobachtet werden kann.

Im nächsten Schritt soll das verbliebene Chlorid-Ion in der Verbindung **31** durch eine Organylgruppe substituiert werden (**Abbildung 122**).

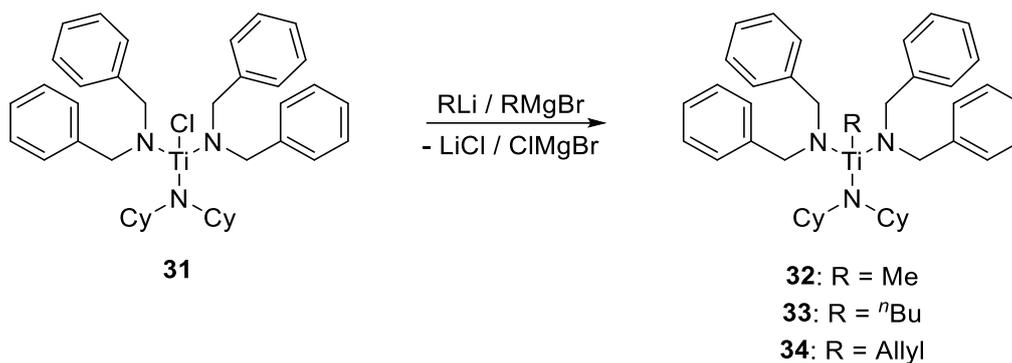


Abbildung 122: Alkylierung der Verbindung **31** mit Alkylolithium oder Alkylmagnesiumbromid zur Generierung von Verbindung **32** (R = Me), **33** (R = ⁿBu) und **34** (R = Allyl).

Nachdem die Umsetzung von **31** mit den Alkylierungsreagenzien bei Raumtemperatur nicht zielführend war, erfolgte die Synthese für zwei Stunden bei -30 °C in THF. Die nachfolgenden Schritte konnten bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Das Lösungsmittel wurde zu *n*-Hexan gewechselt und es folgte eine Filtration über Celite. Nachdem das Lösungsmittel eingeeengt wurde, erfolgte eine Lagerung der Lösung bei -30 °C über Nacht. Die Verbindung **32**, **33** bzw. **34** wurden als hellgelbe amorphe Feststoffe erhalten. Die ¹H NMR Spektren der Verbindung **32**, **33** und **34** sind in **Abbildung 123** gezeigt.

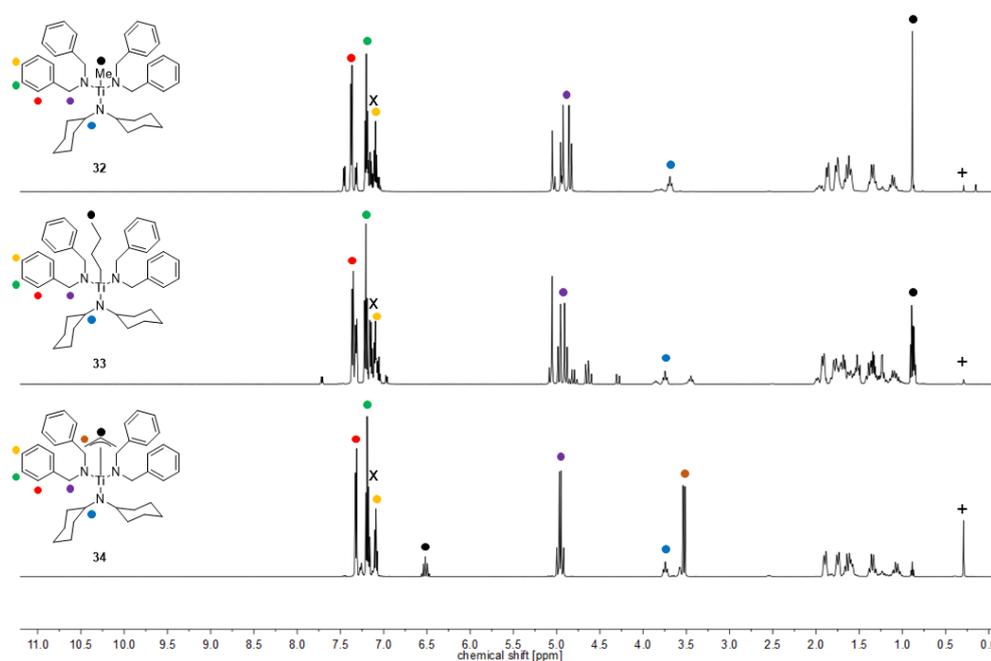


Abbildung 123: ¹H NMR Spektren (500 MHz, C₆D₆, 305 K) der Verbindung **32** (oben), **33** (mittig) und **34** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Die Bildung von **32**, **33** und **34** ist anhand der aufgenommenen NMR Spektren klar nachzuweisen. Für Verbindung **32** ist bei einer chemischen Verschiebung von 3.69 ppm das Signal der CH_{Cy}-Protonen zu erkennen. Analog zu Verbindung **31** können bei 4.95 ppm und 4.84 ppm Dubletts für die CH₂-Protonen der Benzylreste detektiert werden. Im Hochfeld bei einer chemischen Verschiebung von 0.90 ppm ist zudem das Signal der Protonen der neu eingeführten Methylgruppe zu beobachten. Dies belegt die Bildung von **32**.

Im ¹H NMR Spektrum der Verbindung **33** sind bei einer chemischen Verschiebung von 4.97 ppm und 4.89 ppm die Signale für die CH₂-Protonen der Benzylgruppen zu erkennen. Bei 3.75 ppm wird das Signal der CH_{Cy}-Protonen detektiert. Die Signale der Protonen des *n*-Butyl-Liganden überlagern mit den Signalen der CH_{2,Cy}-Protonen. Lediglich bei 0.89 ppm ist ein Triplet zu erkennen, welches der endständigen CH₃-Gruppe des *n*-Butylrests zugeordnet werden kann.

Das ¹H NMR Spektrum der Verbindung **34** zeigt neben den erwarteten charakteristischen Signalen für die CH₂-Protonen der Benzylgruppen (Dubletts bei 4.98 ppm und 4.93 ppm) und der CH_{Cy}-Protonen (3.78-3.70 ppm) die erwarteten Signale des Allyl-Liganden. Bei einer chemischen Verschiebung von 6.51 ppm ist ein Quintett zu erkennen, welches dem Methinproton des Allyl-Liganden zugeordnet werden kann. Im Vergleich zur Allyltitan-Verbindung **17-Ti**, bei der das Dublett des Allyl-Liganden aufgrund schneller dynamischer Prozesse nicht detektiert werden konnte, kann im ¹H NMR Spektrum der Verbindung **34** das zugehörige Dublett der CH₂-Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 3.52 ppm beobachtet werden. Die Beobachtung des Quintetts und des Dubletts, die eine Kopplungskonstante von 11.1 Hz aufweisen, deutet auf eine η^3 -Koordination des Allyl-Liganden in Lösung hin, wie sie bereits in der Literatur beschrieben wurde.^{60, 199}

Zusätzlich konnte die Bildung von **32**, **33** und **34** durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Geeignete Einkristalle konnten jeweils aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden. Die Molekülstrukturen von **32**, **33** und **34** sind in **Abbildung 124**, **Abbildung 125** und **Abbildung 126** gezeigt. Da die Qualität der Daten für Verbindung **34** schlecht ist, können Bindungslängen und -winkel nicht diskutiert werden. Es ist jedoch zu sehen, dass der Allyl-Ligand analog zu den Verbindungen **17-Ti** in einer σ^1 -Koordination an das Titanatom gebunden ist, was im Gegensatz zu den Beobachtungen in den aufgenommenen NMR Spektren steht, wo eine η^3 -Koordination festgestellt wurde.

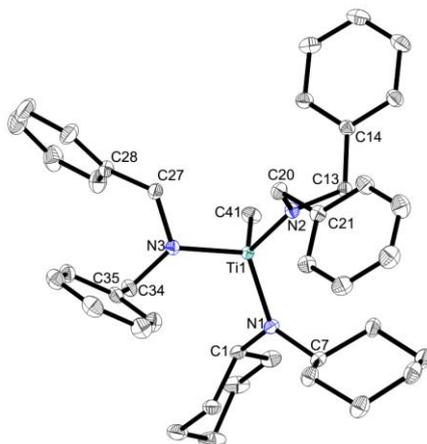


Abbildung 124: Molekülstruktur von **32** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9031(6), Ti1–N2 1.9120(6), Ti–N3 1.9020(6), Ti1–C41 2.1203(8), N1–C1 1.4788(10), N1–C7 1.4719(10), N2–C13 1.4628(9), N2–C20 1.4693(10), N3–C27 1.4677(10), N3–C34 1.4621(10), N1–Ti1–N2 115.19(3), N1–Ti1–N3 113.39(3), N2–Ti1–N3 108.28(3), N1–Ti1–C41 105.61(3), N2–Ti1–C41 107.76(3), N3–Ti1–C41 106.05(3), Ti1–N1–C1 109.50(4), Ti1–N1–C7 134.11(5), Ti1–N2–C13 117.68(5), Ti1–N2–C20 129.17(5), Ti1–N3–C27 113.81(5), Ti1–N3–C34 132.98(5).

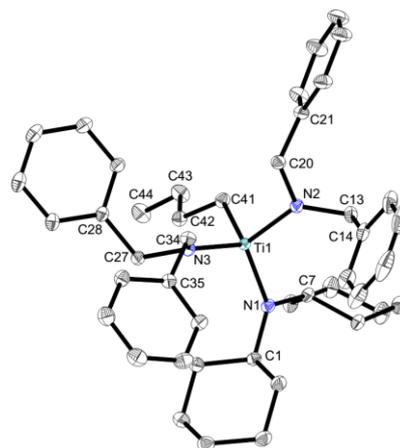


Abbildung 125: Molekülstruktur der **33** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9087(6), Ti1–N2 1.9122(6), Ti1–N3 1.9082(6), Ti1–C41 2.1379(7), C41–C42 1.5353(10), C42–C43 1.5276(10), C43–C44 1.5207(11), N1–C1 1.4727(9), N1–C7 1.4774(9), N2–C13 1.4641(9), N2–C20 1.4697(9), N3–C27 1.4681(9), N3–C34 1.4679(9), N1–Ti1–N2 113.06(3), N1–Ti1–N3 115.32(3), N2–Ti1–N3 109.25(3), N1–Ti1–C41 105.64(3), N2–Ti1–C41 104.66(3), N3–Ti1–C41 108.18(3), Ti1–C41–C42 119.92(5), C41–C42–C43 112.44(6), C42–C43–C44 114.62(7).

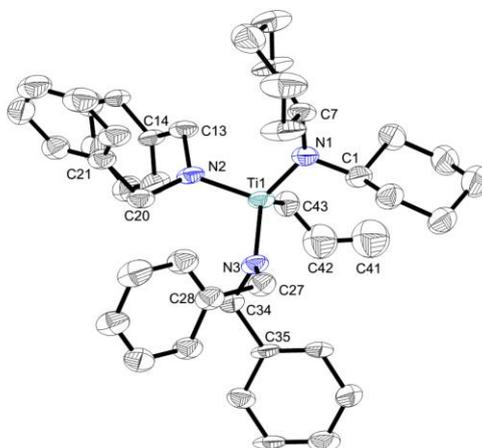


Abbildung 126: Molekülstruktur von **34** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Auf Grund der schlechten Qualität der Messung können keine Bindungslängen und -winkel angegeben werden.

Die Verbindung **32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Während das Titanatom verzerrt tetraedrisch koordiniert ist (Winkel um Ti1 von 105.61(3)° bis 115.19(3)°), sind die Stickstoffatome trigonal planar umgeben (Winkelsumme N1 359.45°, N2 359.76°, N3 359.86°), was auf Ti(d π)–N(p π)-Wechselwirkungen hinweist. Dies wird durch die Ti–N-Bindungslängen (Ti1–N1 1.9031(6) Å, Ti1–N2 1.9120(6) Å, Ti1–N3 1.9020(6) Å) unterstützt, die im Bereich verkürzter Ti–N-Einfachbindungen

liegen.^{18, 154} Im Vergleich zum Trisamidotitanchlorid **31** kann jedoch festgestellt werden, dass die Ti–N-Bindungslängen leicht verlängert sind, was auf ein schwächer elektrophiles Titanatom im methylierten Komplex **32** hindeutet. Die Ti1–C41-Bindungslänge von 2.1203(8) Å liegt im erwarteten Bereich für eine Ti–C-Einfachbindung, wie sie auch bereits in anderen Alkyl-Komplexen des Titans beobachtet werden konnten.^{18, 150, 200}

Die *n*-Butyl-Verbindung **33** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Stickstoffatome sind mit Winkelsummen von 359.80° (N1), 359.40° (N2) bzw. 359.51° (N3) trigonal planar umgeben. Die Ti–N-Bindungslängen von 1.9087(6) Å (Ti1–N1), 1.9122(6) Å (Ti1–N2) bzw. 1.9082(6) Å (Ti1–N3) können auf Grund von Ti($d\pi$)–N($p\pi$)-Wechselwirkungen als verkürzte Ti–N-Einfachbindungen angesehen werden.¹⁵⁴ Auch hier deuten die gegenüber dem Chlorido-Komplex **31** leicht verlängerten Ti–N-Bindungslängen auf ein schwächer elektrophiles Titanatom hin. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben (Winkel von 104.66(3)° bis 115.32(3)°). Die Ti1–C41-Bindungslänge beträgt 2.1379(7) Å und liegt somit im erwarteten Bereich für Ti–C-Einfachbindungen, wie sie für Titanalkyl-Komplexe typisch ist.^{18, 150} Da der Bindungswinkel Ti1–C41–C42 einen Wert von 119.92(5)° aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass keinerlei agostische Wechselwirkungen zwischen dem Metallatom und dem *n*-Butylrest im Festkörper stattfinden.

Insbesondere bei der Betrachtung der ¹H NMR Spektren der Verbindung **32** und **33** fällt schon nach kurzer Zeit das Auftreten zusätzlicher Signale auf. Aus diesem Grund wurden zunächst von der Verbindung **32** zeitaufgelöste ¹H NMR Spektren aufgenommen (**Abbildung 127**).

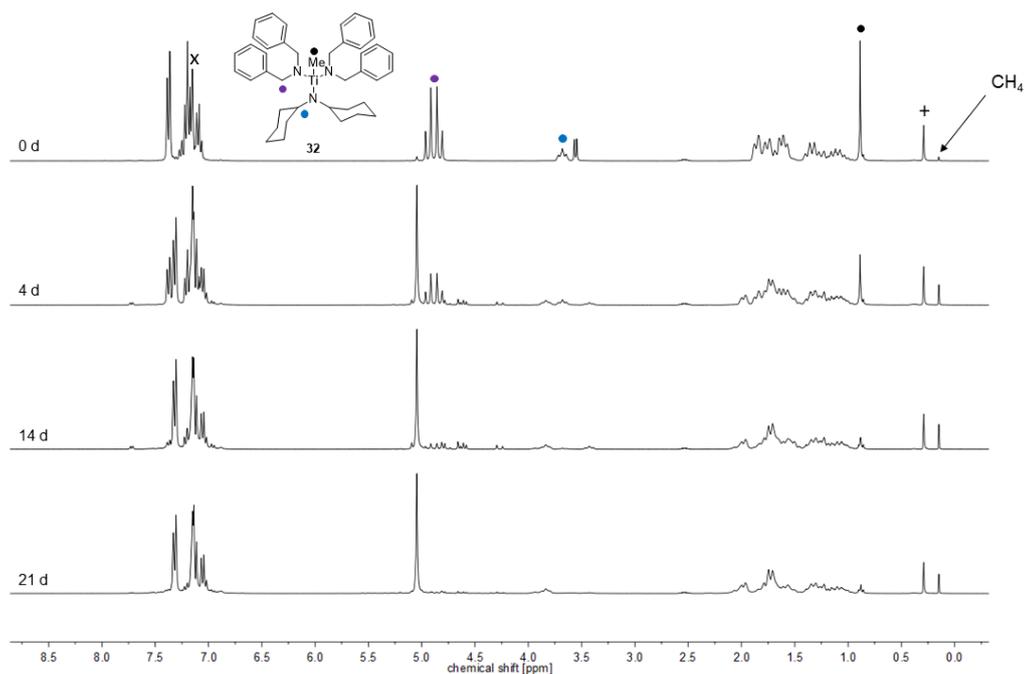
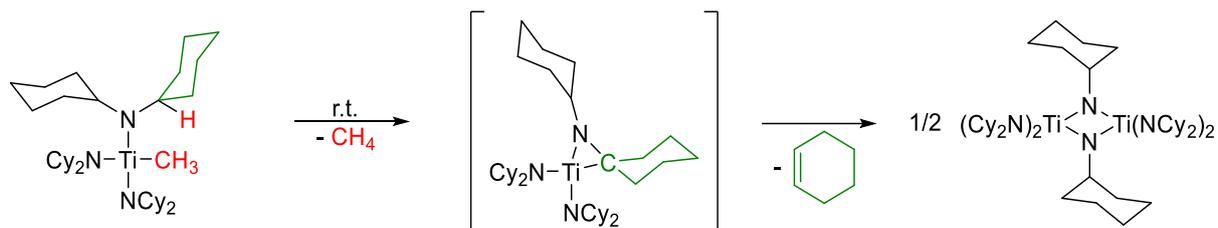


Abbildung 127: Zeitaufgelöste ^1H NMR Spektren (300 MHz, C_6D_6 , 294 K) der Verbindung **32** (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Bereits im ^1H NMR Spektrum nach null Tagen ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung 0.15 ppm zu erkennen, welches den Protonen von freiem Methan zugeordnet werden kann.¹⁶² Während die Intensität dieses Signals über die Zeit zunimmt, nimmt entsprechend das Singulett der Methylprotonen bei 0.89 ppm ab. Zusätzlich fällt auf, dass die Intensitäten der Dubletts bei 4.94 ppm und 4.84 ppm, die den Methylenprotonen der Benzylgruppen zugeordnet werden können, ebenfalls langsam abnehmen, wobei ein neues Signal bei 5.05 ppm detektiert werden kann. Auch die Intensität des Signals der Methinprotonen im Bereich von 3.73-3.66 ppm nimmt mit der Zeit ab, wobei ein neues Signal im Bereich von 3.91-3.76 ppm beobachtet werden kann. In der Literatur konnten bereits ähnliche Reaktivitäten beschrieben werden. Der Komplex $(\text{C}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ reagiert unter C–H-Aktivierung, welche zur Abspaltung von Methan führt, und anschließendem Verlust von Cyclohexen, welcher aus einem postulierten Titanaaziridin resultiert, zum Imido-verbrückten zweikernigen Titan-Komplex $(\text{C}_2\text{N})_2\text{Ti}(\mu\text{-NCy})_2\text{Ti}(\text{NCy}_2)_2$.¹⁸ Diese Reaktion wird zur Veranschaulichung in **Abbildung 128** noch einmal dargestellt.

Adler, 2014:



Diese Arbeit:

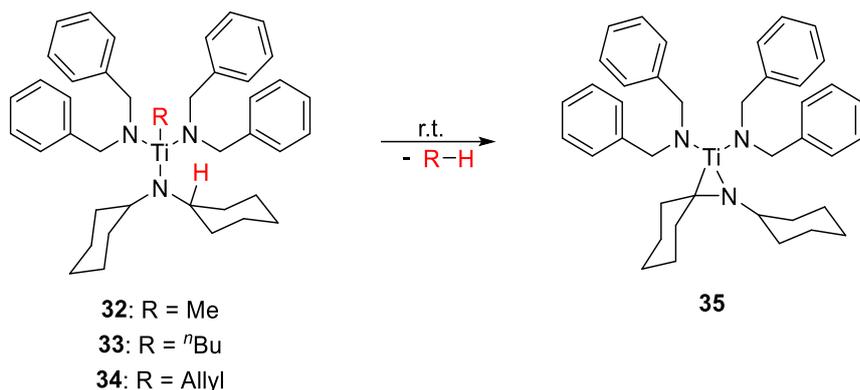


Abbildung 128: Von ADLER et al. beobachtete Folgereaktion ausgehend von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ (oben) und vermutete Bildung des Titanaaziridins **35** (unten).

Im Gegensatz zu den Beobachtungen in der Literatur kann im Falle der Verbindung **32** keine Abspaltung von Cyclohexen beobachtet werden. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass das Titanaaziridin, welches bei der Abspaltung von Methan postuliert wird, durch die Verwendung von Dibenzylamido-Liganden an Stelle von Dicyclohexylamido-Liganden derart stabilisiert wird, dass eine Folgereaktion unter Abspaltung von Cyclohexen unterdrückt wird. Nach 21 Tagen ist kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen. Wie aus dem ^1H NMR Spektrum des Folgeproduktes ersichtlich ist (**Abbildung 129**), läuft die Reaktion sehr selektiv ab. Bei einer chemischen Verschiebung von 5.05 ppm ist ein großes Singulett zu erkennen, welches den Methylenprotonen der Benzylgruppen zugeordnet werden kann. Die zugehörigen Resonanzen der aromatischen Protonen sind im Tieffeld zu sehen. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.85 ppm wird ein Multiplett detektiert, welches ein Integralverhältnis von 1/8 bezogen auf das Singulett bei 5.05 ppm aufweist. Dies deutet darauf hin, dass nur noch ein intakter Cyclohexylsubstituent in der Verbindung vorliegt. Da jedoch im Hochfeld Signale mit einem Integral von insgesamt 20 Protonen gefunden werden können, ist davon auszugehen, dass noch ein zweiter

Cyclohexylsubstituent vorliegt, der allerdings kein Methinproton mehr aufweist. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum kann jedoch kein Signal für den quartären ^{13}C -Kern gefunden werden. Die Bildung des Titanaaziridins **35** kann also nicht abschließend belegt werden.

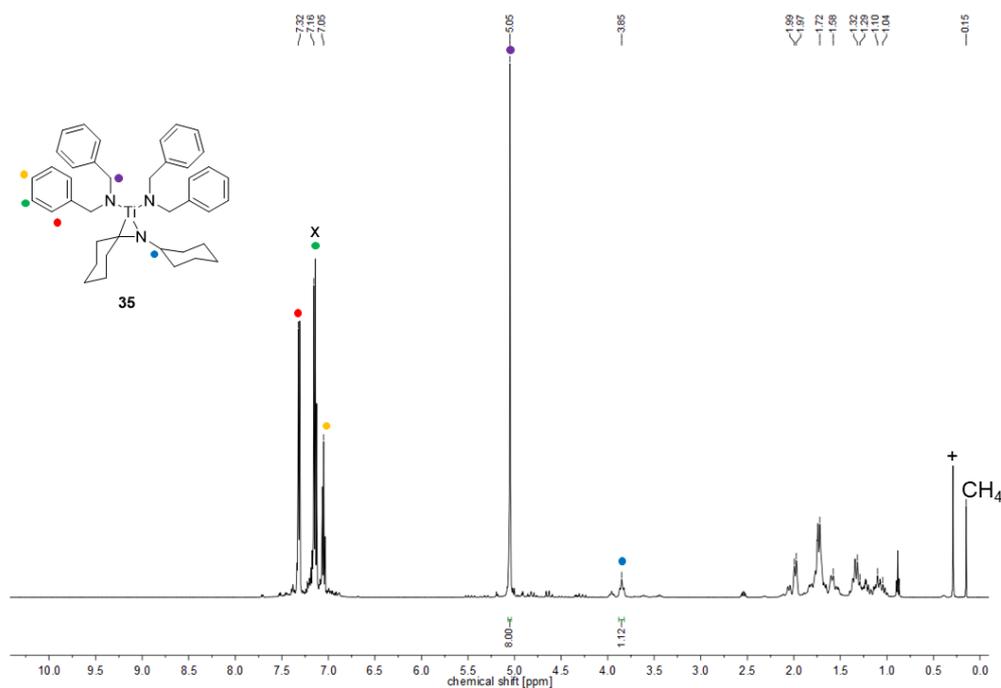


Abbildung 129: ^1H NMR Spektren (500 MHz, C_6D_6 , 305 K) der Verbindung **35** (x = Lösungsmittel, + = Schliffett).

Nach der erfolgreichen Synthese der methylierten Verbindung **32** steht die Synthese kationischer Komplexe im Fokus. Durch Umsetzung von **32** mit der starken Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ konnten der kationische Komplex **36** synthetisiert werden (Abbildung 130).

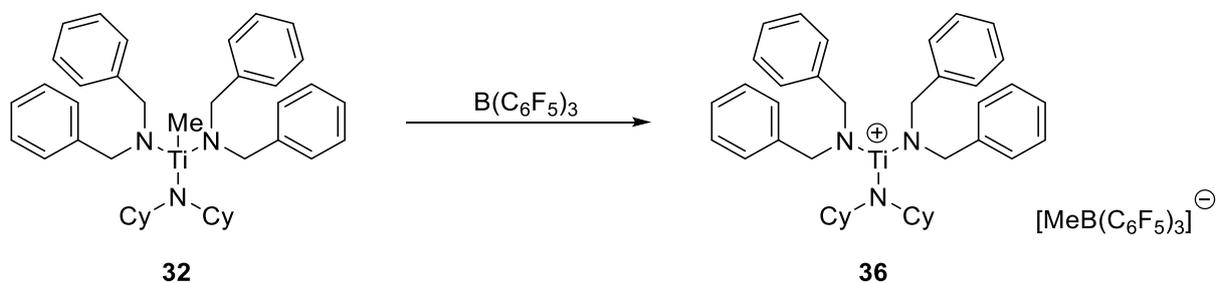


Abbildung 130: Synthese des kationischen Komplexes **36** durch Abstraktion der Methylgruppe von **32** durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Die Synthese von **36** erfolgt für 16 Stunden in *n*-Hexan. Während der Reaktion kann die Bildung eines gelben Feststoffes beobachtet werden. Nachdem das Lösemittel dekantiert wurde und Lösemittelreste im Vakuum entfernt wurden, konnte die Verbindung **36** als gelber Feststoff erhalten werden.

In **Abbildung 131** werden die ^1H NMR Spektren der Verbindung **36** gezeigt, die bei einer Temperatur von 303 K bzw. 193 K aufgenommen wurden.

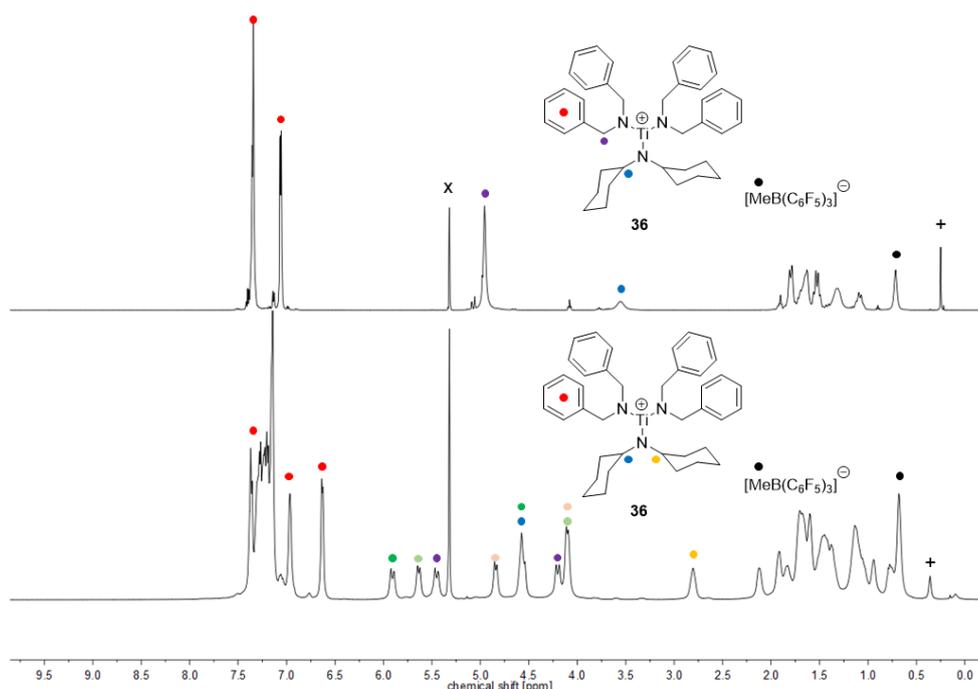


Abbildung 131: ^1H NMR Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) bei 303 K (oben) und 193 K (unten) der Verbindung **36** (x = Lösungsmittel, + = Schliff Fett).

Im ^1H NMR Spektrum der Verbindung **36** bei 303 K sind sowohl die Signale der Phenylprotonen im Tieffeldbereich als auch der Methylenprotonen der Benzylgruppen bei circa 4,95 ppm zu erkennen. Auch die Signale der Methinprotonen der Cyclohexylringe bei 3,55 ppm und der Methylgruppe des Anions bei 0,71 ppm können detektiert werden. Allerdings ist eine Verbreiterung der Signale zu erkennen, was auf ein dynamisches Verhalten der Verbindung **36** in Lösung schließen lässt. Aus diesem Grund wurden zusätzlich NMR Spektren bei einer Temperatur von 193 K aufgenommen. Im ^1H NMR Spektrum (**Abbildung 131** unten) lässt sich ein anderes Aufspaltungsmuster erkennen als es bei Raumtemperatur der Fall war. Im Tieffeld sind mehr Signale für die Protonen der aromatischen Ringe zu erkennen. Auch das breite Singulett, das bei Raumtemperatur für die Methylenprotonen der Benzylgruppen detektiert wird, ist nun in sieben Signale für die einzelnen Protonen aufgespalten. Dies

deutet darauf hin, dass die chemische Äquivalenz der Methylenprotonen, wie sie noch bei Raumtemperatur vorhanden war, bei 193 K aufgehoben wurde. Die teils starken Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale weisen zudem auf stark unterschiedliche Entschirmungen der Protonen hin. Auch die chemischen Verschiebungen der geminalen Protonen der einzelnen Methylengruppen der Benzylgruppen unterscheiden sich teilweise deutlich, was in **Abbildung 131** an den farblich markierten Signalen zu erkennen ist. Die geminalen Methylenprotonen sind jeweils mit einer eigenen Farbe markiert. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass eines der Protonen zum Beispiel eine Wechselwirkung mit dem Titanatom eingeht. Dies geht mit einer Änderung der chemischen Verschiebung einher. Allerdings liegen die $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten, die mit Hilfe eines ^{13}C gated decoupling NMR Spektrums bestimmt werden können, alle im Bereich von 129.5 Hz bis 136.6 Hz. Diese Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich für derartige Kopplungen.²¹ Die unterschiedlich ausgeprägten Entschirmungen der Protonen können aber auch ein Hinweis auf Interaktionen des Titanatoms mit den aromatischen Systemen der Benzylsubstituenten sein. So beobachteten PELLECCIA et al. eine Hochfeldverschiebung für Benzyl-Liganden die in einer η^6 -Koordination an das Metallatom gebunden sind.²⁰¹ Eine abschließende Aussage über eine möglicherweise vorliegende Koordination der aromatischen Systeme in Verbindung **36** kann jedoch nicht getroffen werden. Für die Methinprotonen der Cyclohexylringe können ebenfalls zwei Signale sowohl im 1H NMR Spektrum bei chemischen Verschiebungen von 4.56 ppm und 2.80 ppm als auch im $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektrum bei chemischen Verschiebungen von 65.1 ppm und 55.0 ppm beobachtet werden. Anhand des ^{13}C gated decoupling NMR Spektrums kann für das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 65.1 ppm eine $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstante von 133.4 Hz bestimmt werden. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 55.0 ppm weist eine $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstante von 111.5 Hz auf. Dies ist ein Hinweis auf eine Aktivierung der C–H-Bindung, die eine Schwächung der Kopplungskonstanten hervorruft. Diese Schwächung kann zum Beispiel durch eine C–H-agostische Wechselwirkung mit dem Titanatom hervorgerufen werden. So wird in dem Diisopropylamidotitan-Komplex $CpTiCl_2(NiPr_2)$ (**9**) eine entsprechende $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstante von 120.2 Hz gefunden.¹⁹ In Verbindung **36** scheint also eine deutlich größere Aktivierung der C–H-Bindung vorzuliegen.

Für einen Beweis der Molekülstruktur konnte neben den aufgenommenen NMR Spektren auch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **36** angefertigt werden. Geeignete Einkristalle konnten aus C_6D_5Br bei Raumtemperatur im NMR-Röhrchen erhalten werden. In **Abbildung 132** ist die Molekülstruktur von **36** gezeigt.

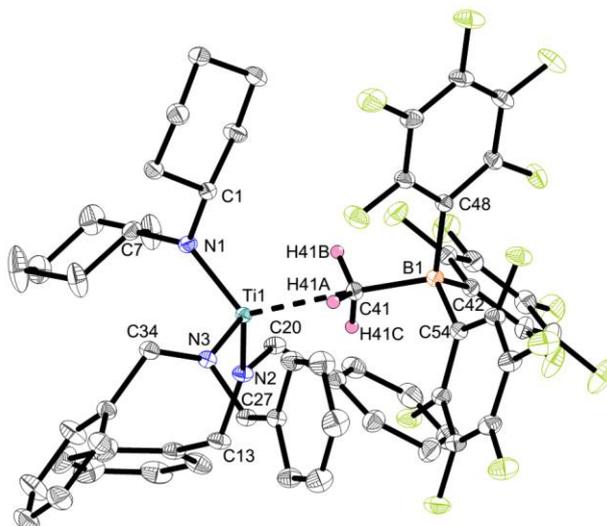


Abbildung 132: Molekülstruktur von **36** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome (außer H41A-C) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8740(6), Ti1–N2 1.8896(6), Ti1–N3 1.8765(7), Ti1–C41 2.3723(7), C41–B1 1.6873(11), N1–Ti1–N2 111.12(3), N1–Ti1–N3 105.49(3), N2–Ti1–N3 106.36(3), N1–Ti1–C41 117.24(3), N2–Ti1–C41 107.34(3), N3–Ti1–C41 108.77(3), Ti1–N1–C1 107.57(5), Ti1–N1–C7 136.03(5), Ti1–N2–C13 132.94(5), Ti1–N2–C20 111.11(5), Ti1–N3–C27 110.52(5), Ti1–N3–C34 135.15(5), Ti1–C41–B1 176.61(5).

Die Verbindung **36** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Im Gegensatz zu der Trennung der Ionen, die in Lösung in den aufgenommenen NMR Spektren beobachtet wird, ist im Festkörper eine zwitterionische Struktur zu erkennen. Die Abstraktion der Methylgruppe durch das $B(C_6F_5)_3$ vom Titanatom bestätigt sich in der Molekülstruktur von **36**. Die Ti1–C41-Bindungslänge zwischen dem Titanatom und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe, die im Edukt **32** noch einen Wert von 2.1203(8) Å aufwies, ist im zwitterionischen Komplex **36** auf 2.3723(7) Å verlängert. Die B1–C41-Bindungslänge beträgt 1.6873(11) Å und liegt somit im Bereich einer B–C-Einfachbindung.^{154, 202} Ähnliche Werte konnten bereits in der zwitterionischen Verbindung $[(Cy_2N)_3Ti]^+[(\mu-Me)B(C_6F_5)_3]^-$ (Ti–C 2.3786(25) Å, B–C 1.677(4) Å) beobachtet werden.⁹² Die Ti1–C41–B1-Einheit ist mit einem Bindungswinkel von 176.61(5)° nahezu linear angeordnet. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (Bindungswinkel um Ti1 von 105.49(3)° bis 117.24(3)°). Auch das Boratom weist eine verzerrt tetraedrische Koordination auf (Bindungswinkel von 105.36(6)° bis 113.59(6)°). Diese tetraedrische Koordination des Boratoms bestätigt die

Beobachtungen im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum, in dem eine chemische Verschiebung von -14.8 ppm für den ^{11}B -Kern zu erkennen ist, welche typisch für tetraedrisch koordinierte, anionische Borverbindungen ist.²⁰³ Die Stickstoffatome sind trigonal planar umgeben (Winkelsumme N1 360°, N2 359.95°, N3 360°). Gegenüber dem Edukt **32** ist eine deutliche Verkürzung der Ti–N-Bindungslängen für **36** zu beobachten (Ti1–N1 1.8740(6) Å, Ti1–N2 1.8896(6) Å, Ti1–N3 1.8765(7) Å). Dies deutet auf eine erhöhte Elektrophilie des Titanatoms hin. In der Molekülstruktur kann kein Hinweis auf eine starke agostische Wechselwirkung, wie sie anhand der aufgenommenen NMR Spektren vermutet wird, gefunden werden. Der kleinste Ti–N–C-Bindungswinkel weist einen Wert von 107.57(5)° auf (Ti1–N1–C1). Dies kann allerdings darin begründet sein, dass durch den Verbleib der Methylgruppe in der Koordinationssphäre des Titans die Ausprägung agostischer Wechselwirkungen im Festkörper so nicht möglich ist. Auch die angestrebte Koordination der aromatischen Substituenten zur Stabilisierung des kationischen Titanatoms kann nicht beobachtet werden. Der kleinste Abstand zwischen dem Titanatom und einem *ipso*-Kohlenstoffatom der Aromaten beträgt 3.873 Å und liegt somit knapp außerhalb der Summe der van-der-Waals Radien, die einen Wert von 3.85 Å besitzt.¹⁹⁶

3.2.5 Bestimmung der Lewis-Acidität kationischer Trisamidotitan-Komplexe

In diesem Kapitel werden die kationischen Verbindungen, die in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden, sowohl nach der Gutmann-Beckett Methode als auch nach der *p*-FBN-Methode hinsichtlich ihrer Lewis-Acidität untersucht (**Abbildung 133**).

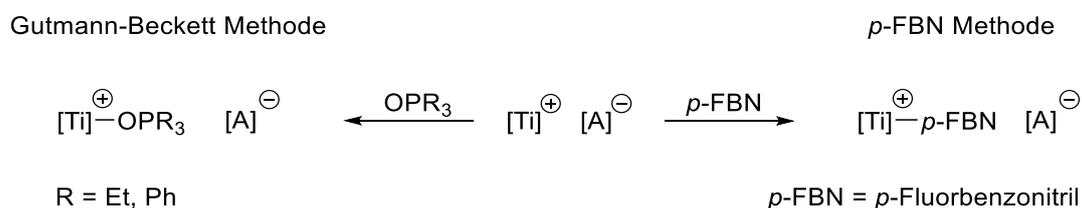


Abbildung 133: Geplante Bestimmung der Lewis-Acidität kationischer Titan-Komplexe nach der Gutmann-Beckett Methode und der *p*-FBN Methode.

Zunächst wurden die Titanocen basierten Verbindungen **20b**, **20d** und **20e** hinsichtlich ihrer Lewis-Acidität untersucht. Die Umsetzung mit den NMR basierten Sonden OPEt_3 , OPPh_3 und *p*-FBN erfolgte im NMR Maßstab in CD_2Cl_2 . Die kationischen

Verbindungen **20b**, **20d** und **20e** wurden dabei jeweils im Verhältnis 1:1 mit der jeweiligen Lewis-Base umgesetzt (**Abbildung 134**).

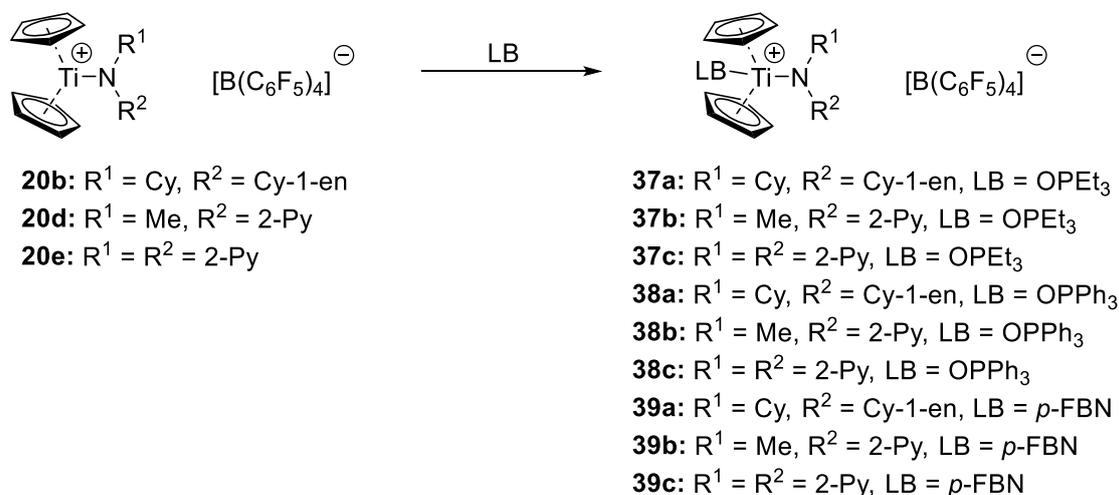


Abbildung 134: Umsetzung der Verbindungen **20b**, **20d** und **20e** mit den Lewis-Basen OPEt_3 , OPPh_3 und $p\text{-FBN}$.

Bei Betrachtung der NMR Spektren, die nach der Umsetzung der Verbindung **20b**, **20d** und **20e** mit den Lewis-Basen OPEt_3 , OPPh_3 bzw. $p\text{-FBN}$ erhalten wurden, konnte festgestellt werden, dass keine Interaktion zwischen dem jeweiligen kationischen Titanatom und der jeweiligen Lewis-Base stattgefunden hat. Es konnten jeweils Signale detektiert werden, die mit den Signalen der freien Edukte übereinstimmten. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die kationischen Komplexe **20b**, **20d** und **20e** einen zu hohen sterischen Anspruch haben und die Lewis-Basen nicht an das Titanatom koordinieren können. Durch die Anwesenheit der Cp-Liganden und des 1-Azallyl-Liganden in **20b** bzw. die starke Koordination der 2-Pyridylringe in **20d** und **20e**, die bereits in Kapitel 3.2.1 diskutiert wurde, könnten Koordinationsstellen am kationischen Metallzentrum so blockiert werden, dass eine Interaktion des Metalls mit der Lewis-Base unterbunden wird. Die Lewis-Acidität der Verbindungen **20b**, **20d** und **20e** kann also mit Hilfe der verwendeten Methoden nicht bestimmt werden.

Im folgenden Abschnitt wird die Untersuchung der Lewis-Acidität von kationischen Trisamido-Komplexen des Titans diskutiert. In diesem Zusammenhang werden sowohl die bereits beschriebenen kationischen Titan-Komplexe **30a** und **36** als auch der in früheren Arbeiten synthetisierte zwitterionische Titan-Komplex nach dem Muster $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}-\mu\text{-Me}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**40**) eingesetzt.⁹² Zunächst wird die Umsetzung der kationischen Verbindungen mit der Lewis-Base Triphenylphosphinoxid beschrieben (siehe **Abbildung 135**).

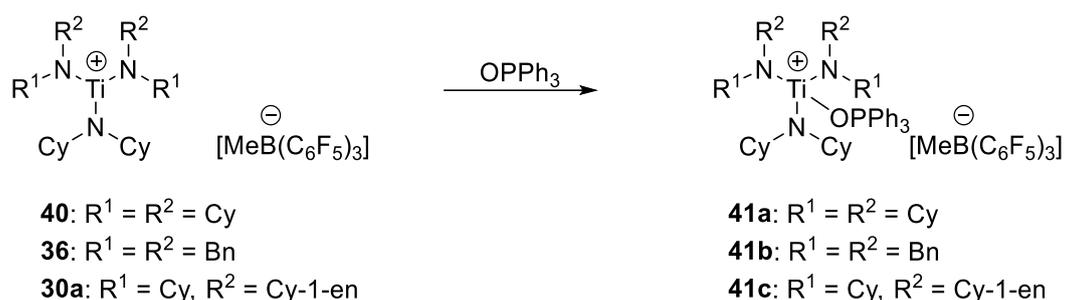


Abbildung 135: Umsetzung der kationischen Komplexe **30a**, **36** und **40** mit der Lewis-Base OPPh₃.

Die Reaktionen erfolgten jeweils in Toluol für 16 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Produkte **41a-c** werden als gelbe Feststoffe erhalten. In **Abbildung 136** sind die ¹H NMR Spektren der Verbindungen **41a-c** dargestellt.

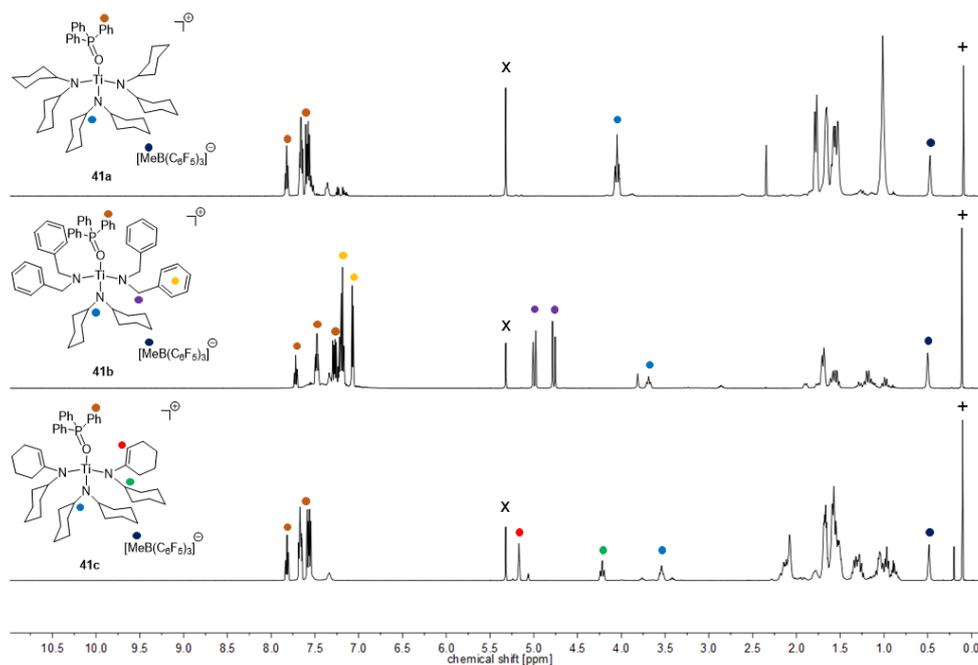


Abbildung 136: ¹H NMR Spektren (500 MHz, CD₂Cl₂, 305 K) der Verbindung **41a** (oben), **41b** (mittig), **41c** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff Fett).

Die gezeigten NMR Spektren belegen die Bildung der Verbindungen **41a-c**. Sowohl die erwarteten Signale der Protonen der Amido-Liganden als auch die Signale der Phenylprotonen des Triphenylphosphinoxids sind zu erkennen. Außerdem fällt auf, dass das dynamische Verhalten, welches in den ¹H NMR Spektren der Verbindungen **30a** und **36** bei Raumtemperatur festgestellt wird, durch die Koordination des

Phosphinoxids an das Titanatom unterdrückt wird. Somit sind schon bei Raumtemperatur scharfe Signale in den ^1H NMR Spektren der Verbindungen **41a-c** zu erkennen. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren der Verbindungen **41a-c** ist jeweils ein Signal zu erkennen, welches dem koordinierten Triphenylphosphinoxid zugeordnet werden kann. In **Abbildung 137** sind die chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne verschiedener literaturbekannter Addukte aus Lewis-Säure und OPPh_3 sowie der Verbindungen **41a-c** gegenübergestellt.²⁰⁴⁻²⁰⁶

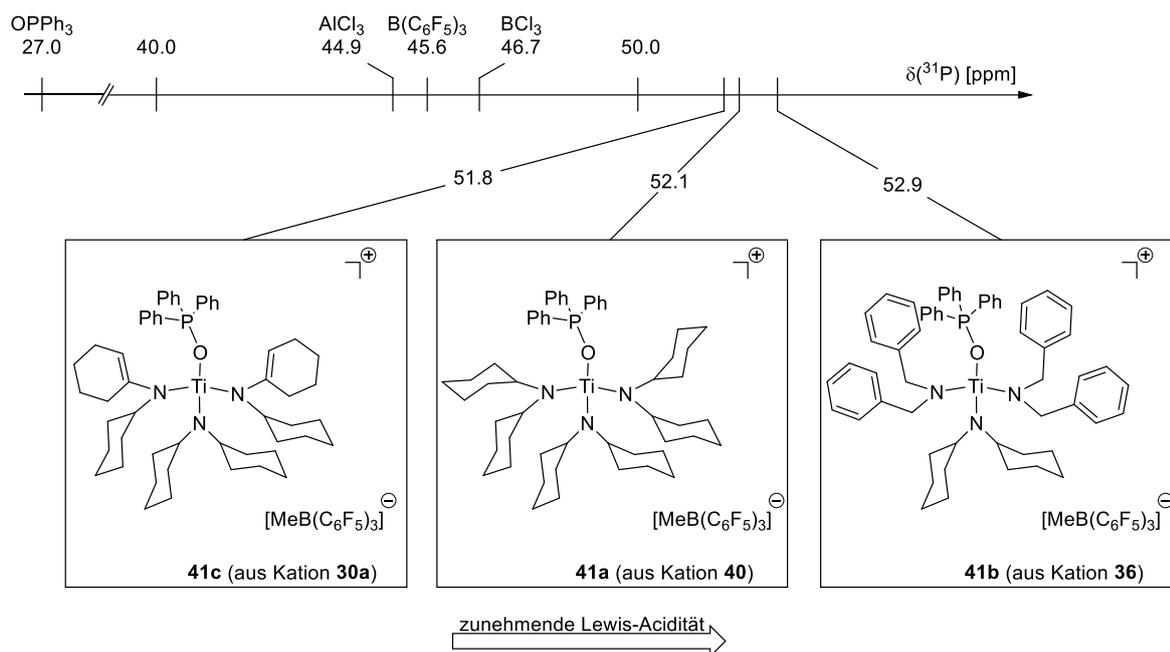


Abbildung 137: Gegenüberstellung von ^{31}P NMR chemischen Verschiebungen in Lewis-Säure OPPh_3 -Addukten und den Verbindungen **41a-c**.

Es ist eine deutliche Veränderung der chemischen ^{31}P -Verschiebung in den Verbindungen **41a-c** gegenüber dem freien Triphenylphosphinoxid zu erkennen. Dies deutet auf eine starke Lewis-Acidität der kationischen Titan-Komplexe hin. Verglichen mit den Werten für AlCl_3 , BCl_3 ²⁰⁶ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,²⁰⁵ welche bereits als starke Lewis-Säure gelten, fällt auf, dass die kationischen Trisamidotitan-Komplexe eine deutlich stärkere Lewis-Acidität aufweisen. Von den drei untersuchten kationischen Trisamidotitan-Komplexen ist **30a** die schwächste Lewis-Säure. Etwas stärker ist hingegen die Verbindung **40**. Die stärkste Lewis-Säure ist nach der Gutmann-Beckett Methode die Verbindung **36**.

Zusätzlich konnte die Bildung der Triphenylphosphinoxid-Addukte für Verbindung **41a** durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle

wurden aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei -30 °C erhalten. Die Molekülstruktur ist in **Abbildung 138** gezeigt.

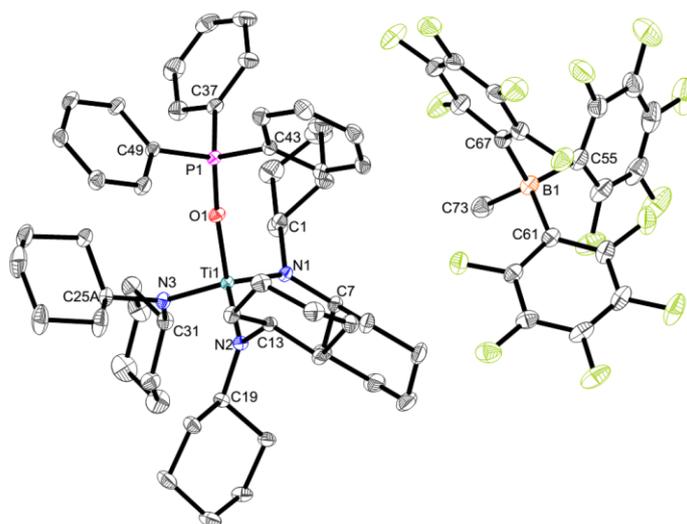


Abbildung 138: Molekülstruktur von **41a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9009(9), Ti1–N2 1.9047(9), Ti1–N3 1.9102(9), Ti1–O1 1.9782(8), O1–P1 1.5269(8), N1–C1 1.4898(14), N1–C7 1.4786(13), N2–C13 1.4794(13), N2–C19 1.4784, N3–C25A 1.4914(15), N3–C31 1.7866(14), B1–C73 1.649(2), N1–Ti1–N2 110.87(4), N1–Ti1–N3 107.05(4), N2–Ti1–N3 105.94(4), N1–Ti1–O1 109.57(4), N2–Ti1–O1 112.06(4), N3–Ti1–O1 111.18(4), Ti1–N1–C1 109.87(6), Ti1–N1–C7 136.96(7), Ti1–N2–C13 109.09(6), Ti1–N2–C19 129.19(7), Ti1–N3–C25A 124.52(8), Ti1–N3–C31 123.07(7), Ti1–O1–P1 170.99(5).

Die Verbindung **41a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Koordination des Triphenylphosphinoxids an das Titanatom ist klar erkenntlich. Die Ti1–O1-Bindungslänge liegt mit 1.9782(8) Å im Bereich einer Ti–O-Einfachbindung (Literatur: 1.99 Å),¹⁵⁴ wie sie auch in anderen OPPh_3 -Addukten des Titans gefunden werden können.²⁰⁷ Das Ti1–O1–P1-Fragment ist mit einem Bindungswinkel von 170.99(5)° nahezu linear angeordnet. Die O1–P1-Bindung ist durch die Koordination von O1 an das Titanatom mit einer Länge von 1.5269(8) Å gegenüber der O–P-Bindung in freiem Triphenylphosphinoxid (1.494 Å) leicht aufgeweitet.²⁰⁸ Dies steht im Einklang mit der Entschirmung des ^{31}P -Kerns in den aufgenommenen NMR Spektren. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (Bindungswinkel um Ti1 von 105.94(4)° bis 112.06(4)°). Auch das Phosphoratom (Bindungswinkel um P1 von 106.08(5)° bis 111.81(5)°) und das Boratom (Bindungswinkel um B1 von 105.79(11)° bis 111.81(10)°) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Im Vergleich zum Edukt **40**, bei dem eine zwitterionische Struktur mit Koordination der Methylgruppe zwischen Titan- und Boratom vorlag, ist die Methylgruppe in **41a** vollständig an das Boratom gebunden (B1–C73 1.649(2) Å). Die Winkelsummen um die Stickstoffatome (N1 359.93°, N2

359.74°, N3 359.99°) zeigen eine trigonal planare Umgebung. Die Titan-Stickstoff-Bindungen (Ti1–N1 1.9009(9) Å, Ti1–N2 1.9047(9) Å, Ti1–N3 1.9102(9) Å) sind im Vergleich zum Edukt **40** leicht verlängert (Ti1–N1 1.8850(14) Å),⁹² was auf eine leichte Schwächung der Elektrophilie von Ti1 in Verbindung **41a** hindeutet. Zusätzlich können keine Hinweise auf eine starke agostische Wechselwirkung gefunden werden (kleinster Ti–N–C-Winkel: 109.09(6)°).

Weiterhin wurden die kationischen Komplexe **30a**, **36** und **40** mit Hilfe der Lewis-Base Triethylphosphinoxid hinsichtlich ihrer Lewis-Acidität untersucht (**Abbildung 139**).

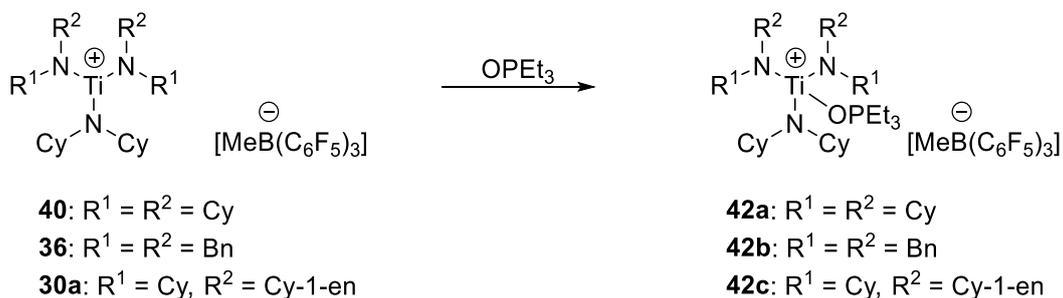


Abbildung 139: Umsetzung der kationischen Komplexe **30a**, **36** und **40** mit der Lewis-Base OPEt₃.

Die Umsetzung erfolgte in Toluol für 16 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit *n*-Hexan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **42a** wurde als gelbes Öl erhalten. Die Verbindungen **42b,c** wurden hingegen als gelbe Feststoffe erhalten. In **Abbildung 140** sind die ¹H NMR Spektren der Verbindungen **42a-c** gezeigt. Da die Verbindung **42a** sich als unlöslich in CD₂Cl₂ gezeigt hat, wurden die NMR Spektren in C₆D₅Br aufgenommen, was die direkte Vergleichbarkeit beeinträchtigt.

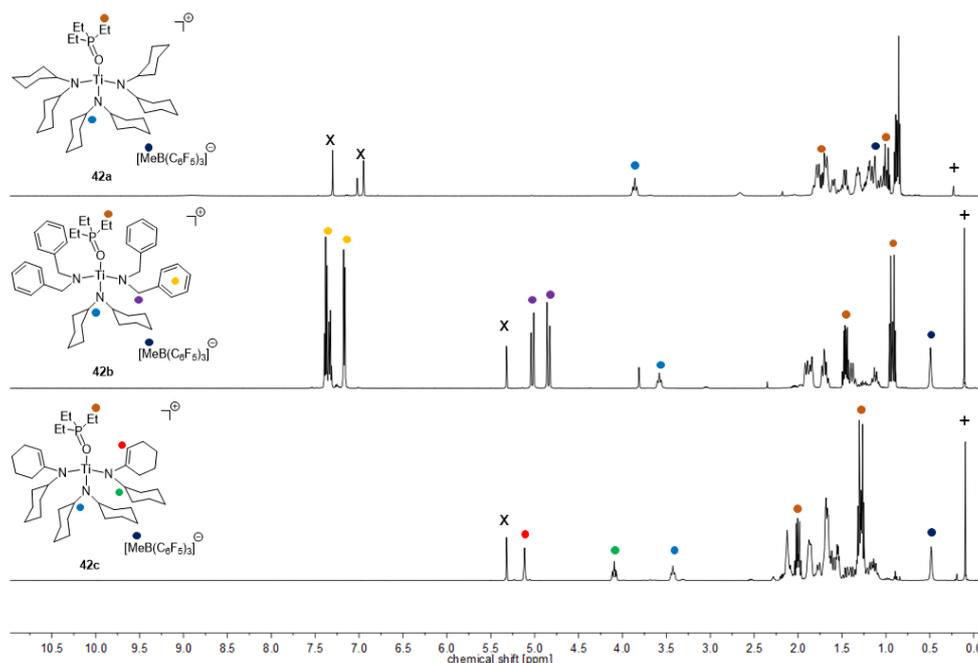


Abbildung 140: ¹H NMR Spektren (**42a**: C₆D₅Br, 500 MHz, 305 K, **42b,c**: 500 MHz, CD₂Cl₂, 305 K) der Verbindung **42a** (oben), **42b** (mittig), **42c** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Die Bildung der Verbindungen **42a-c** kann anhand der in **Abbildung 140** gezeigten ¹H NMR Spektren belegt werden. Es sind sowohl die Signale des jeweiligen Trisamido-Systems als auch die Signale des Triethylphosphinoxids zu erkennen. Im Hochfeld sind diese durch Dubletts von Triplets bzw. Dubletts von Quartetts zu beobachten, welche zum einen durch H,H-Kopplungen und zum anderen durch P,H-Kopplungen hervorgerufen werden. In den ³¹P{¹H} NMR Spektren der Verbindungen **42a-c** ist jeweils ein scharfes Signal für das koordinierte Triethylphosphinoxid zu erkennen. In **Abbildung 141** werden die ³¹P NMR chemischen Verschiebungen der Verbindungen **42a-c** mit Werten von literaturbekannten Addukten aus einer Lewis-Säure und OPEt₃ verglichen.^{141, 142}

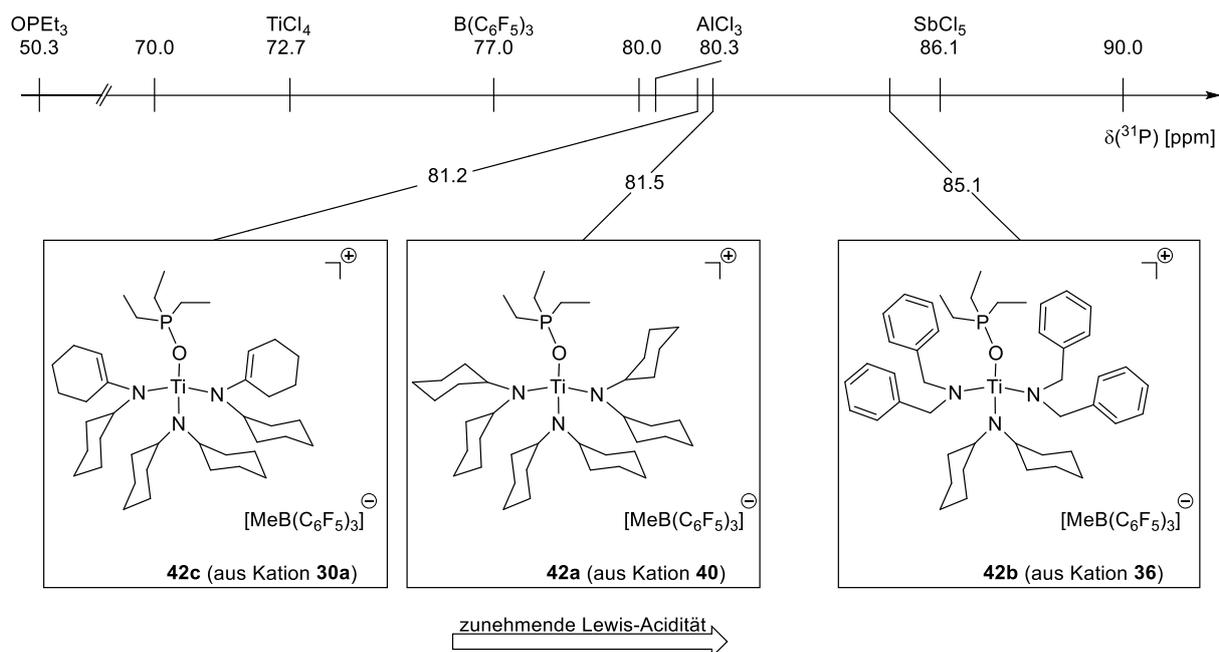


Abbildung 141: Gegenüberstellung von ^{31}P NMR chemischen Verschiebungen in Lewis-Säure OPEt_3 -Addukten und den Verbindungen **42a-c**.

Analog zu den Beobachtungen bei der Verwendung von OPPh_3 als NMR aktive Sonde ist auch hier zu erkennen, dass der kationische Komplex **36** die stärkste Lewis-Acidität aufweist. Auch hier ist Verbindung **30a** die schwächste Lewis-Säure der drei untersuchten Verbindungen. Es können also keine Unterschiede bei der Verwendung von OPEt_3 und OPPh_3 gefunden werden.

Die Struktur der Verbindung **42b** konnte zudem durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Molekülstruktur von **42b** ist in **Abbildung 142** dargestellt.

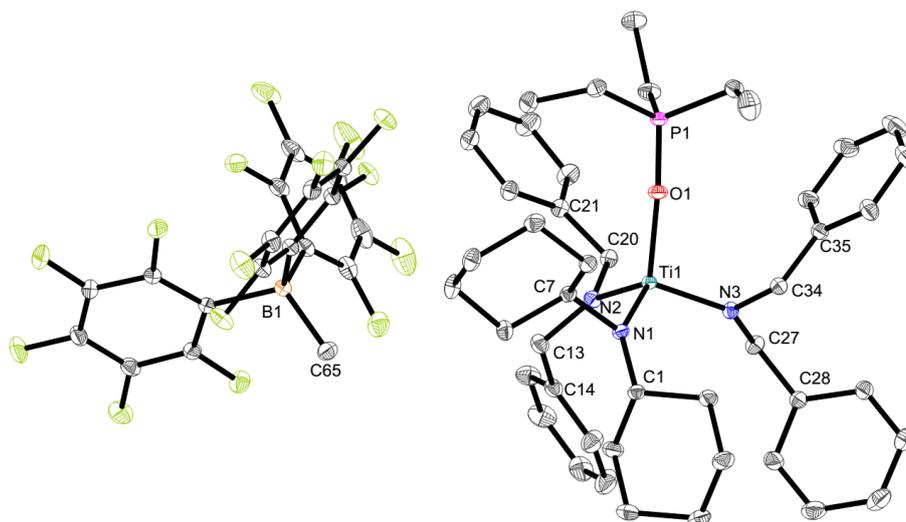


Abbildung 142: Molekülstruktur von **42b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8734(5), Ti1–N2 1.8854(5), Ti1–N3 1.8902(5), Ti1–O1 1.9612(4), O1–P1 1.5349(4), N1–C1 1.4697(7), N1–C7 1.4806(7), N2–C13 1.4694(8), N2–C20 1.4637(7), N3–C27 1.4701(7), N3–C34 1.4618(7), B1–C65 1.6411(9), N1–Ti1–N2 106.18(2), N1–Ti1–N3 110.50(2), N2–Ti1–N3 105.46(2), N1–Ti1–O1 112.78(2), N2–Ti1–O1 114.67(2), N3–Ti1–O1 107.02(2), Ti1–N1–C1 139.26(4), Ti1–N1–C7 104.43(3), Ti1–N2–C13 136.39(4), Ti1–N2–C20 109.03(4), Ti1–N3–C27 135.51(4), Ti1–N3–C34 108.03(4), Ti1–O1–P1 165.36(3).

Die Verbindung **42b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Stickstoffatome sind mit einer Winkelsumme von 359.96° (N1), 359.94° (N2) bzw. 359.82° (N3) trigonal planar umgeben. Beim Vergleich der Ti–N-Bindungslängen in **42b** mit denen im zwitterionischen Dibenzylamidotitan-Komplex **36** kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Unter Einbezug der Fehlertoleranzen können die Ti–N-Bindungslängen in **42b** und **36** als nahezu identisch angesehen werden. Dies deutet auf eine ähnliche Elektrophilie der Titanatome in den verglichenen Komplexen hin. Durch die Koordination des Triethylphosphinoxids findet eine vollständige Abspaltung der Methylgruppe vom Titanatom statt (B1–C65 1.6411 Å). Dies konnte auch bereits in den aufgenommenen NMR Spektren der Verbindung **36** beobachtet werden. Bei Betrachtung der chemischen Verschiebung der *m*-Fluorkerne und der *p*-Fluorkerne des Anions kann bei einer Differenz, die kleiner als 3.5 ppm ist, davon ausgegangen werden, dass keine Interaktion zwischen dem Kation und dem Anion stattfindet.⁹⁸ Im Fall der Verbindung **36** beträgt die Differenz 2.5 ppm. Somit findet also keine Koordination des Anions an das Kation in Lösung statt. Analog zum Triphenylphosphinoxid-Titan-Addukt **41a** weisen auch im Triethylphosphinoxid-Titan-Addukt **42b** sowohl das Titanatom (Bindungswinkel um Ti1 von $105.46(2)^\circ$ bis $114.67(2)^\circ$) als auch das Boratom (Bindungswinkel um B1 von $102.32(5)^\circ$ bis $113.83(5)^\circ$) und das Phosphoratom (Bindungswinkel um P1 von $107.53(3)^\circ$ bis

111.42(3)°) eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Das Ti1–O1–P1-Fragment ist mit einem Bindungswinkel von 165.36(3)° nahezu linear angeordnet. Die Ti1–O1-Bindung besitzt eine Länge von 1.9612(4) Å und entspricht damit einer Ti–O-Einfachbindung (1.99 Å). Die O1–P1-Bindungslänge (1.5349(4) Å) liegt im Bereich zwischen einer O–P-Zweifach- (1.59 Å) und einer O–P-Dreifachbindung (1.47 Å).¹⁵⁴ Als weitere Methode zur Untersuchung der Lewis-Acidität der kationischen Verbindungen **30a**, **36** und **40** wurde die *p*-FBN-Methode nach MÜLLER et al. angewendet (siehe **Abbildung 143**).¹⁴⁵

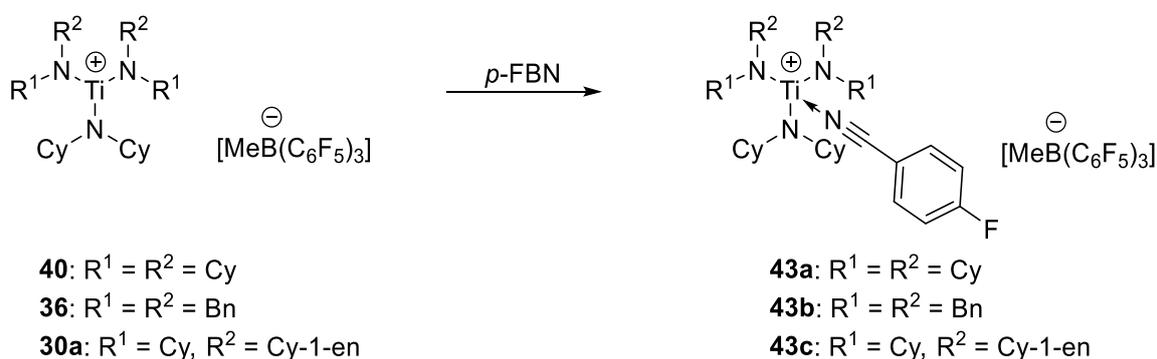


Abbildung 143: Umsetzung der kationischen Komplexe **30a**, **36** und **40** mit der Lewis-Base *p*-FBN.

Die Synthese der Verbindungen **43a-c** erfolgte in Toluol bei Raumtemperatur für 16 Stunden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die erhaltenen Feststoffe mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindungen **43a-c** werden als orange bis rote Feststoffe erhalten. In **Abbildung 144** sind die erhaltenen ¹H NMR Spektren dargestellt.

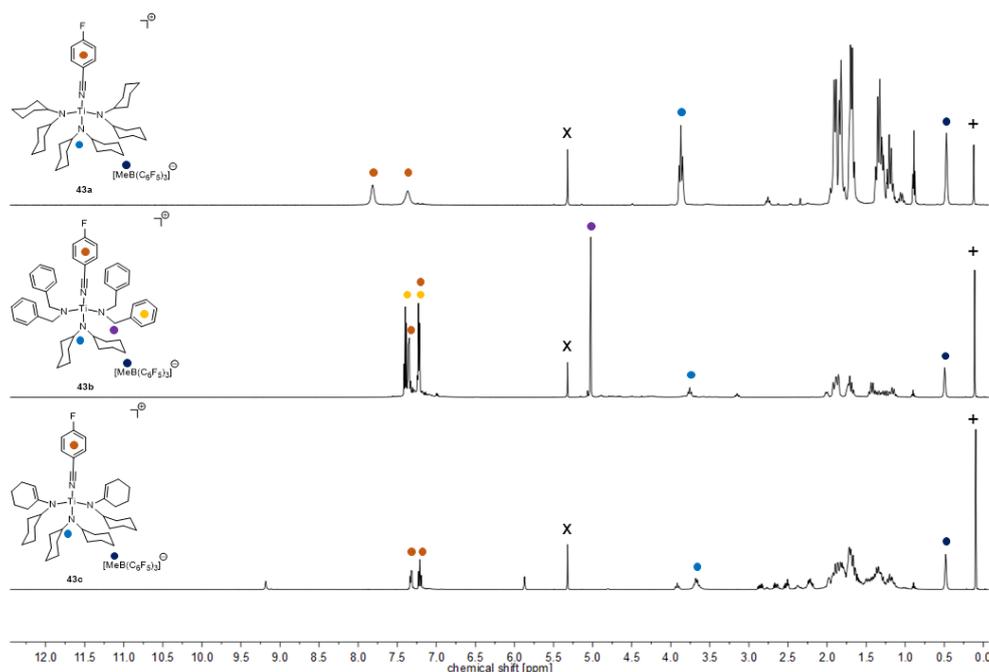


Abbildung 144: ^1H NMR Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2 , 305 K) der Verbindung **43a** (oben), **43b** (mittig), **43c** (unten) (x = Lösungsmittel, + = Schliff fett).

Analog zu den Umsetzungen mit den Phosphinoxiden ist auch im Fall der *p*-FBN-Addukte **43a-c** eine Unterdrückung des dynamischen Verhaltens, wie es bei den kationischen Komplexen **30a** und **36** beobachtet werden kann, zu erkennen. Es können sowohl die Signale der Protonen der Amido-Liganden als auch die Signale der aromatischen Protonen in *ortho*- und *meta*-Position des *p*-Fluorbenzonnitrils detektiert werden. Im ^1H NMR Spektrum der Verbindung **43c** fällt ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 9.18 ppm auf. Dies kann ein Hinweis auf die Bildung einer N–H-Funktion sein. Deshalb wurde ein $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMQC NMR Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 258.3 ppm. Auch in den aufgenommenen $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren kann eine Abweichung von den erwarteten Ergebnissen beobachtet werden. Während im Falle der kationischen Komplexe **43a** und **43b** die erwartete Tieffeldverschiebung für das *p*-Fluorbenzonnitril im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum beobachtet wird, weist Verbindung **43c** hier eine Hochfeldverschiebung auf. Eine Übersicht über die chemischen ^{19}F -Verschiebungen der Verbindungen **43a,b** im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen ist in **Abbildung 145** dargestellt.¹⁴⁵

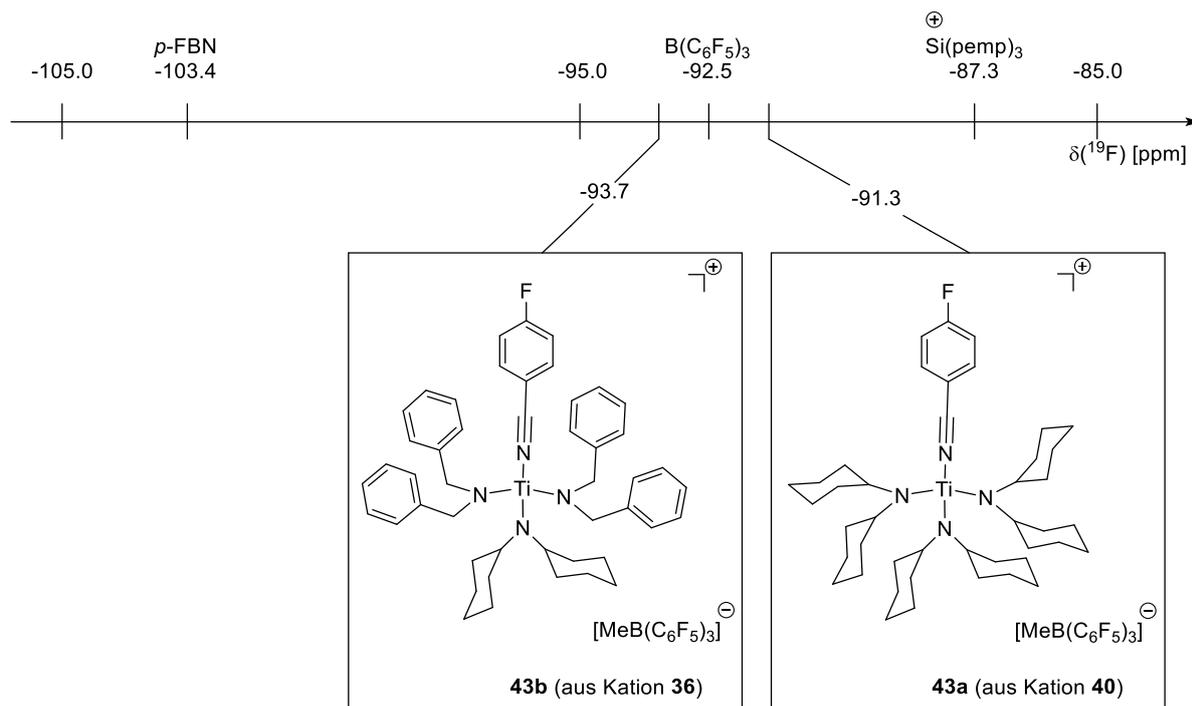


Abbildung 145: Gegenüberstellung von ^{19}F NMR chemischen Verschiebungen in Lewis-Säure $p\text{-FBN}$ -Addukten und den Verbindungen **43a,b**.

Nach der $p\text{-FBN}$ -Methode zeigt der kationische Komplex **43a** die größte Tieffeldverschiebung, was auf die stärkste Lewis-Acidität hindeutet. **43b** weist eine etwas geringere Lewis-Acidität auf. Verglichen mit dem Wert für die starke Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zeigt **43a** eine stärkere Lewis-Acidität, während **43b** leicht schwächer ist.

Die chemische ^{19}F -Verschiebung von -109.1 ppm bei der Reaktion des kationischen 1-Azaallyltitan-Komplexes **30a** mit $p\text{-Fluorbenzonnitril}$ gibt zusammen mit dem beschriebenen breiten Singulett im ^1H NMR Spektrum und der beobachteten N–H-Funktion Hinweise darauf, dass nicht das erwartete Addukt **43c** aus der Lewis-Säure und der Lewis-Base gebildet wurde. Zusätzlich wird im IR-Spektrum des erhaltenen Reaktionsproduktes keine Valenzschwingung der Nitrilgruppe beobachtet. In der Literatur werden analoge Reaktionen unter Beteiligung von 1-Azaallyl-Liganden und Nitrilen beschrieben. Bei der Umsetzung von 1-Azaallyl-Scandium- bzw. Chrom-Komplexen mit Nitrilen wurde die Bildung von Diiminato-Komplexen beobachtet (**Abbildung 146**).^{209, 210} Es wurde postuliert, dass das Nitril zunächst dativ an das Metall koordiniert. Im Anschluss findet zunächst eine C–C-Bindungsknüpfung statt, auf die ein Protonenshift folgt. Dadurch wird ein Diiminato-Ligand erhalten.

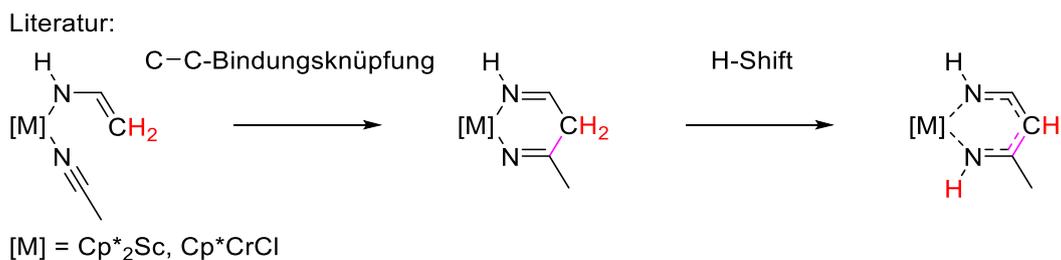


Abbildung 146: Bildung von Diiminato-Scandium bzw. Chrom-Komplexen ausgehend von 1-Azaallyl-Komplexen und Nitrilen.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen also auf die Bildung eines Diiminatotitan-Komplexes schließen. Zunächst entsteht vermutlich das angestrebte Addukt **43c** aus dem kationischen Titan-Komplex **30a** und dem *p*-Fluorbenzonitril. Im Anschluss findet eine C–C-Bindungsknüpfung statt, wobei intermediär Verbindung **43c*** entsteht, welche unter Protonenshift zum Produkt **44** reagiert (**Abbildung 147**).

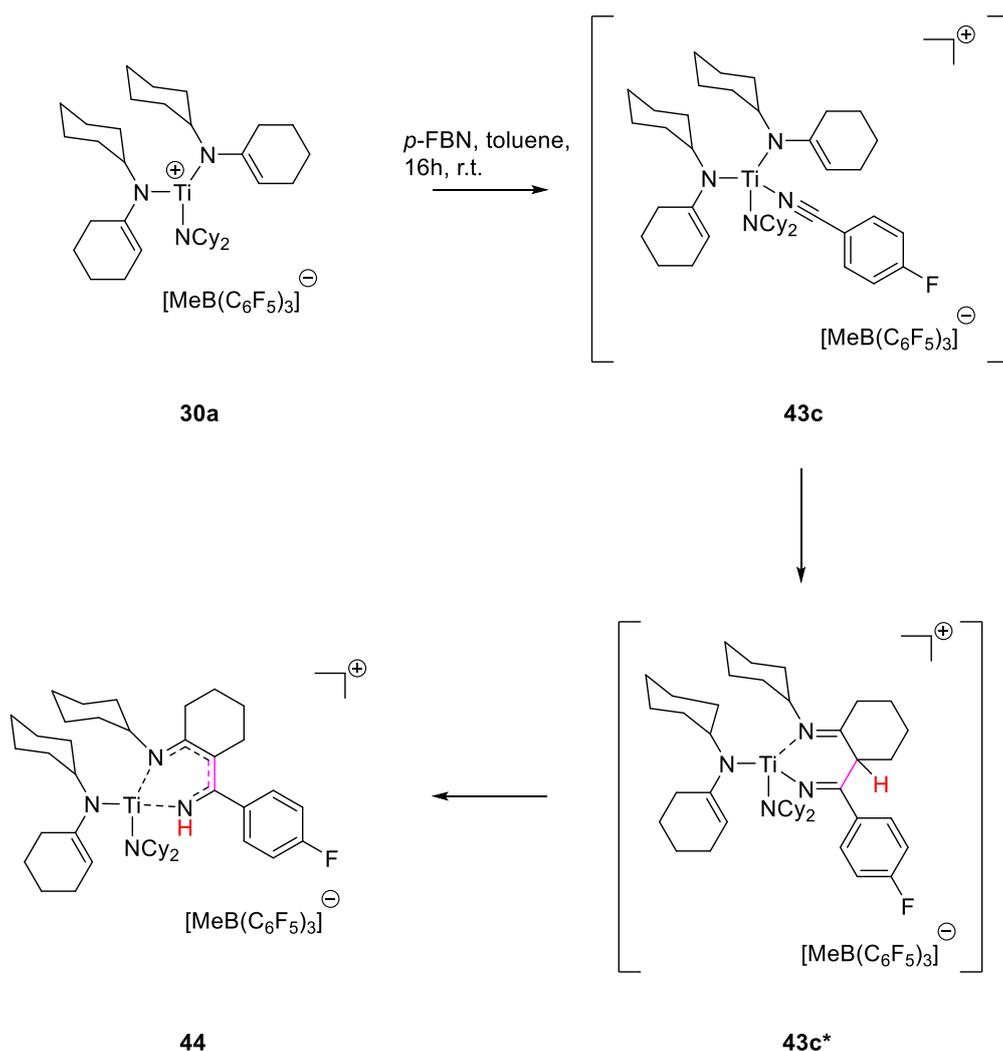


Abbildung 147: Bildung der Verbindung **44** ausgehend vom kationischen Komplex **30a** und *p*-Fluorbenzonitril.

Die Bildung von **44** kann anhand der aufgenommenen NMR Spektren belegt werden. Neben der im ^1H , ^{15}N -HMQC NMR Spektrum nachgewiesenen N–H-Funktionalität und der fehlenden Nitrilvalenzschwingung im IR-Spektrum wird im ^1H , ^{13}C -HMBC NMR Spektrum eine Kopplung des N–H-Protons zum *ipso*-Kohlenstoffkern des in *para*-Position fluorierten Aromaten beobachtet. Auch eine Kopplung zum Kohlenstoffkern der ehemaligen Nitrilgruppe sowie eine Kopplung zum Kohlenstoffkern der ehemaligen C–H-Gruppe des 1-Azaallyl-Liganden belegt die C–C-Bindungsknüpfung zur Bildung des Diiminatotitan-Komplexes **44** (**Abbildung 148**).

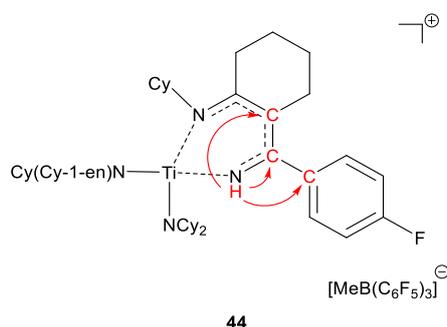


Abbildung 148: Darstellung der Kopplung in Verbindung **44** zwischen dem N–H-Proton und den markierten quartären C-Atomkernen im ^1H , ^{13}C -HMBC NMR Spektrum.

Die Bildung der Nitril-Addukte **43a,b** konnte durch den Erhalt einer Molekülstruktur von Verbindung **43a** bewiesen werden. Die Daten wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten erhalten, dort aber unter anderen Gesichtspunkten diskutiert.²¹¹ Aus diesem Grund werden die Daten hier nochmals aufgegriffen. Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei -30 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur von **43a** ist in **Abbildung 149** gezeigt.

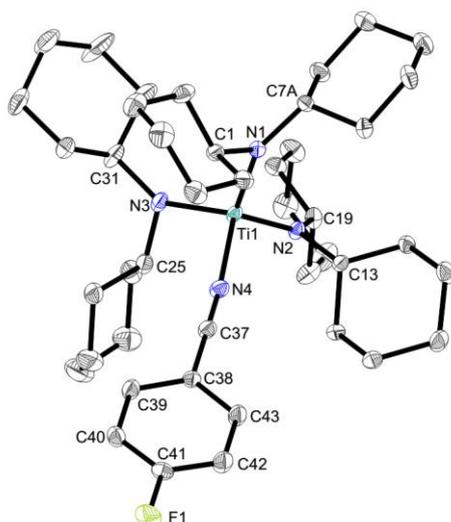
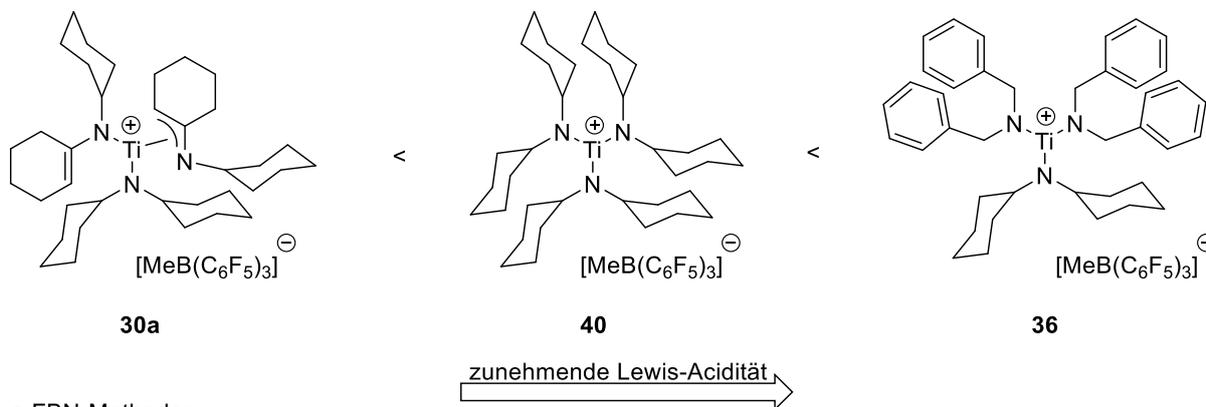


Abbildung 149: Molekülstruktur von **43a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.8912(10), Ti1–N2 1.8869(9), Ti1–N3 1.8921(9), Ti1–N4 2.1608(9), N4–C37 1.1472(14), N1–C1 1.4802(15), N1–C7A 1.4966(16), N2–C13 1.4817(13), N2–C19 1.4714(13), N3–C25 1.4859(15), N3–C31 1.4721(13), N1–Ti1–N2 109.82(4), N1–Ti1–N3 113.62(4), N2–Ti1–N3 111.51(4), N1–Ti1–N4 105.83(4), N2–Ti1–N4 111.16(4), N3–Ti1–N4 104.66(4), Ti1–N1–C1 104.65(6), Ti1–N1–C7A 142.82(8), Ti1–N2–C13 101.37(6), Ti1–N2–C19 140.35(7), Ti1–N3–C25 101.79(6), Ti1–N3–C31 142.51(8), Ti1–N4–C37 175.04(9), N4–C37–C38 179.25(12).

Die Verbindung **43a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bildung des Adduktes aus dem *p*-Fluorbenzonnitril und dem kationischen Titan-Komplex ist klar zu erkennen. Die Ti1–N4-Bindungslänge liegt mit 2.1608(9) Å nicht im Bereich einer Ti–N-Einfachbindung und entspricht somit einer dativen Bindung.¹⁵⁴ Der Ti1–N4–C37-Winkel (175.04(9)°) sowie der N4–C37–C38-Winkel (179.25(12)°) belegen die lineare Anordnung des Ti–N–C–C-Fragments. Die Veränderung der N4–C37-Bindungslänge (1.1472(14) Å) gegenüber dem Edukt (1.141(2) Å) ist bei Berücksichtigung der Fehlertoleranzen zu vernachlässigen. Die C41–F1-Bindung ist mit einer Länge von 1.3465(12) Å gegenüber dem Edukt (1.360(2) Å) leicht verkürzt. Auch die C37–C38-Bindung (1.4282(14) Å) ist kürzer als im freien *p*-Fluorbenzonnitril (1.439(2) Å).²¹² Die Verkürzung dieser Bindungen stehen im Einklang mit der von MÜLLER beschriebenen Bildung einer Chinoidstruktur bei der Koordination des Nitrils an eine Lewis-Säure.¹⁴⁵ Das Titanatom weist eine verzerrt tetraedrische Koordination auf (Bindungswinkel von 104.66(4)° bis 113.62(4)°). Die trigonal planare Umgebung der Stickstoffatome der Amido-Liganden wird durch die Winkelsummen (N1 359.31°, N2 359.89°, N3 359.96°) bestätigt. Die durchschnittlichen Ti–N-Bindungslängen von 1.8901 Å sind im Vergleich zum Edukt (1.8850(14) Å)⁹² nahezu unverändert, was auf eine ähnliche Elektrophilie der Titanatome in den diskutierten Komplexen hindeutet. Die Bindungslängen liegen im Bereich verkürzter Ti–N-Einfachbindungen.¹⁵⁴

Sowohl die Gutmann-Beckett-Methode, unter Verwendung der Lewis-Basen OPEt_3 und OPPh_3 , als auch die *p*-FBN-Methode, bei der *p*-Fluorbenzonnitril als NMR basierte Sonde verwendet wird, konnten somit erfolgreich zur Bestimmung der Lewis-Acidität der kationischen Trisamidotitan-Komplexe eingesetzt werden. Beim Vergleich der Ergebnisse fällt auf, dass unter Verwendung beider Methoden unterschiedliche Reihenfolgen bei der Lewis-Acidität der untersuchten kationischen Komplexe gefunden werden können (**Abbildung 150**).

Gutmann-Beckett-Methode:



p-FBN-Methode:

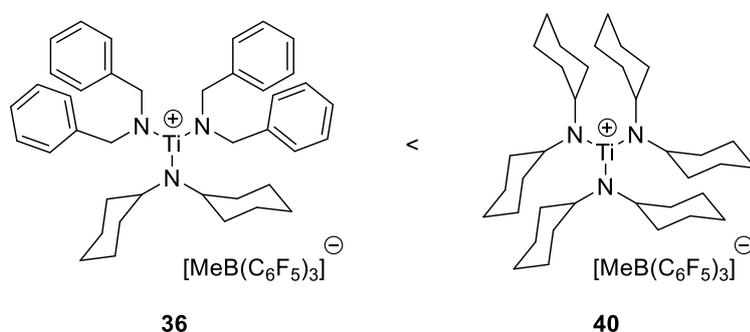
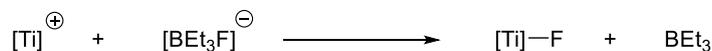


Abbildung 150: Gegenüberstellung der Ergebnisse der verwendeten Gutmann-Beckett- und der *p*-FBN Methode.

Die unterschiedliche Reihenfolge kann vermutlich analog zu den Ergebnissen von MÜLLER et al. durch die Stärke der verwendeten Lewis-Basen begründet werden.¹⁴⁵ Da die Phosphinoxide, die bei der Gutmann-Beckett-Methode verwendet werden, starke Lewis-Basen sind, kann es zu einer Unterdrückung der Donorwechselwirkungen der Liganden mit dem Titanatom kommen. Am Beispiel des kationischen 1-Azaallyl-Titan-Komplexes **30a** wird somit vermutlich die η^3 -Koordination der 1-Azaallyl-Liganden verhindert und die Liganden liegen in der η^1 -Enamido-Koordinationsform vor. Ähnlich verhält es sich wahrscheinlich auch bei

der Verbindung **36**, bei der die Koordination der aromatischen Substituenten durch die harten Lewis-Basen OPe_3 und OPPh_3 verhindert wird. Dadurch kann die wahre Lewis-Acidität der kationischen Titanverbindungen durch die Gutmann-Beckett-Methode nicht korrekt bestimmt werden. Durch Verwendung der weicheren Lewis-Base *p*-Fluorbenzonnitril werden die Koordinationen der Substituenten der Amido-Liganden weniger stark unterdrückt und dadurch ergibt sich ein anderes Bild. Während nach der Gutmann-Beckett-Methode der kationische Komplex **36** die höchste Lewis-Acidität zeigt, ist dies bei der *p*-FBN-Methode für Verbindung **40** der Fall. Da die kationische 1-Azaallyltitanspezies **30a** eine Reaktion eines 1-Azaallyl-Liganden mit dem *p*-Fluorbenzonnitril zeigt, kann dieser Trend nicht für alle untersuchten kationischen Komplexe verifiziert werden.

Aus diesem Grund wurde als weiterer Parameter die Fluorid-Ionen-Affinität berechnet. Zunächst wurden die kationischen Komplexe **30a**, **36** und **40** frei optimiert. Darauf aufbauend wurde eine Single Point Rechnung in Dichlormethan durchgeführt. Als Fluorid-Ionen-Quelle dient Triethylfluorborat. Die relativen Fluorid-Ionen-Affinitäten wurden in Dichlormethan bestimmt (**Abbildung 151**).¹⁹⁸



[Ti] = Trisamidotitan-Komplex **30a**, **36** oder **40**

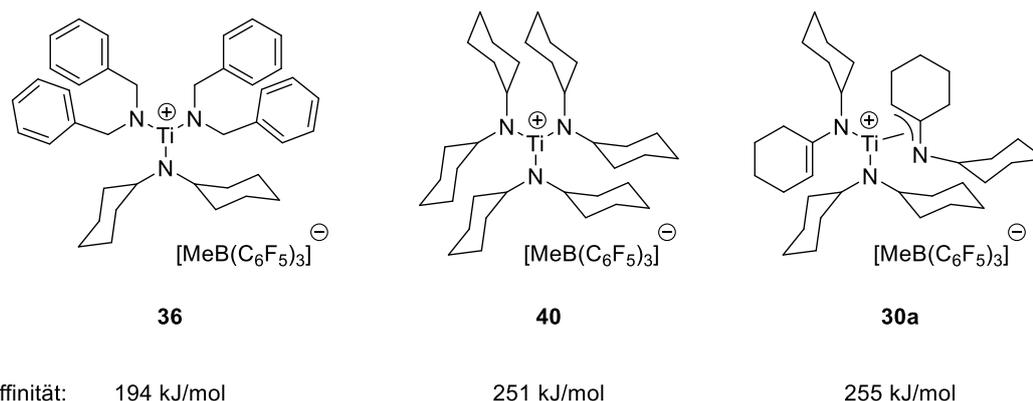


Abbildung 151: Bestimmung der Fluorid-Ionen-Affinitäten der kationischen Komplexe **30a**, **36** und **40**.

Die Bestimmung der Fluorid-Ionen-Affinität zeigt, dass der kationische Dibenzylamido-Komplex **36** mit einer FIA von 194 kJ/mol die schwächste der drei untersuchten Lewis-Säuren ist. Das Dicyclohexylamido-Derivat **40** ist mit einer FIA von 251 kJ/mol deutlich

acider. Der Enamido-Komplex **30a** liegt mit einer leicht höheren FIA von 255 kJ/mol in einer ähnlichen Größenordnung wie **40**.¹⁹⁸ Die Reihenfolge der Fluorid-Ionen-Affinitäten zeigt in der Tendenz eine Übereinstimmung mit der *p*-FBN Methode, bei der durch die Folgereaktion zwischen dem kationischen Enamido-Komplex **30a** und dem *p*-Fluorbenzonitril zum Diiminato-Komplex **44** jedoch lediglich zwei Messwerte für die kationischen Komplexe **36** und **40** vorliegen. Dadurch lässt sich keine endgültige Aussage treffen.

Die katalytische Aktivität der kationischen Verbindungen **30a**, **36** und **40** wurde beispielhaft an einer Diels-Alder-Reaktion untersucht. Hierzu wurden 2 mol% des jeweiligen kationischen Komplexes mit Methylacrylat und 2,3-Dimethylbutadien in Dichlormethan für eine Stunde bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Ausbeute der Reaktionen wurde mit Hilfe von gaschromatographischen Messungen nach der Methode des internen Standards bestimmt (siehe Kapitel 5, Experimenteller Teil). Eine Übersicht über die Reaktion und die erhaltenen Ausbeuten ist in **Abbildung 152** dargestellt.

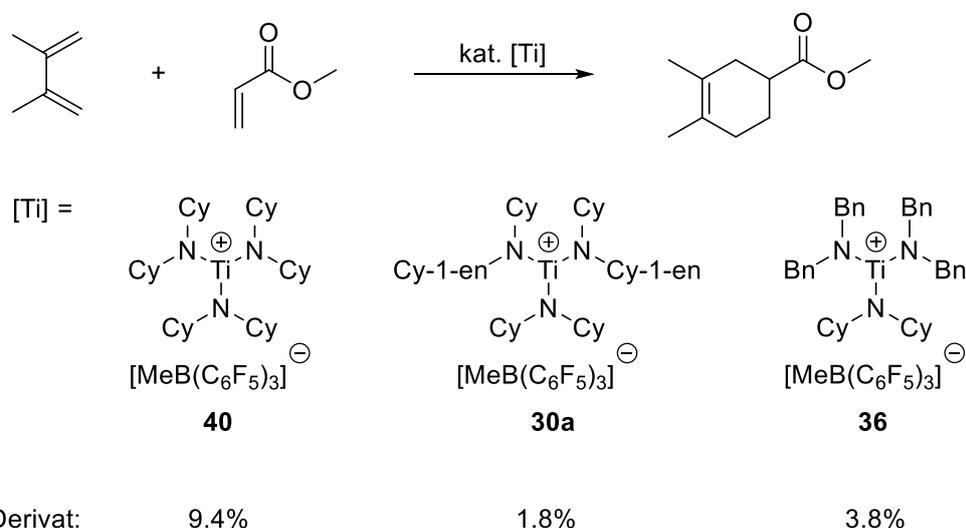


Abbildung 152: Diels-Alder-Testreaktion unter Verwendung der kationischen Titan-Komplexe **30a**, **36** und **40**.

Die Ausbeuten sind mit maximal 10% relativ gering. Es kann jedoch eine katalytische Aktivität der kationischen Komplexe **30a**, **36** und **40** festgestellt werden, da die Diels-Alder-Reaktion zwischen Methylacrylat und 2,3-Dimethylbutadien ohne Katalysator nicht ablaufen würde.²¹³ Ein Zusammenhang zwischen der Lewis-Acidität und der Ausbeute der Diels-Alder-Reaktion kann nicht festgestellt werden. Bei der Auftragung der Ausbeuten der Diels-Alder Reaktion gegen die chemischen ³¹P-Verschiebungen,

wie sie nach der Gutmann-Beckett Methode mit Hilfe von Triphenylphosphinoxid bestimmt wurden, kann kein linearer Zusammenhang festgestellt werden (**Abbildung 153**). Da die Versuche jedoch lediglich für drei kationische Titan-Komplexe durchgeführt wurden, sind diese Daten nicht repräsentativ.

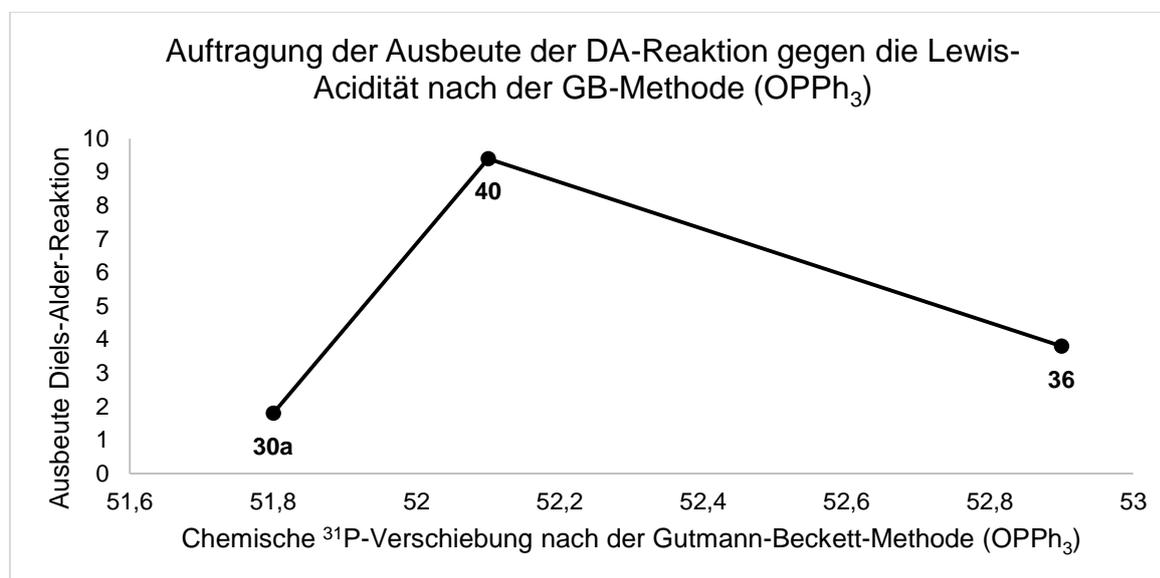


Abbildung 153: Auftragung der Ausbeute der Diels-Alder-Testreaktionen gegen die ^{31}P chemische Verschiebung aus den Addukten aus OPPh_3 und den kationischen Komplexen **30a**, **36** und **40**.

Ein Erklärungsansatz für die generell geringen Ausbeuten der Diels-Alder-Reaktion kann sein, dass die Koordination des Methylacrylats oder des Diels-Alder-Produktes an das Titanatom relativ stark ist. Sowohl das Methylacrylat als auch das Diels-Alder-Produkt weisen eine Methylesterfunktionalität auf, die durch die zwei Sauerstoffatome stark an das Titanatom binden kann. Analog konnte dies auch für die Phosphinoxid-Addukte **41a-c** und **42a-c** bei der Anwendung der Gutmann-Beckett-Methode beobachtet werden, bei der die Phosphinoxide ebenfalls über die Sauerstoffatome als harte Lewis-Basen an das Titanatom koordinieren. Dadurch wird vermutlich das katalytisch aktive Zentrum blockiert und es kann kein neuer Katalysezyklus gestartet werden. Der Katalysator wird gewissermaßen durch das Edukt und das Produkt vergiftet.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl das Reaktionsverhalten von ungesättigten σ -Organyl-Verbindungen der Tris(dicyclohexylamido)-Komplexe der Gruppe 4 Metalle als auch die Synthese und Eigenschaften kationischer Trisamidotitan-Komplexe untersucht.

Im ersten Projekt wurden die Tris(dicyclohexylamido)metallchloride (**14-M**) mit geeigneten Alkylierungsreagenzien wie dem Vinyl- oder Allyl-Grignard-Reagenz oder dem Lithiumphenylacetylid umgesetzt. Es konnten die entsprechenden Zielverbindungen durch Salzmetathesereaktionen erfolgreich synthetisiert werden. Dabei zeigten die Vinyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle **15-M** ein interessantes Reaktionsverhalten. Im Falle des Titanvinyl-Komplexes **15-Ti** wurde durch C–H-Aktivierung unter Ethylenabspaltung ein Titanaaziridin gebildet. Durch anschließende Insertion des Ethylens in die Ti–C-Bindung des Titanaaziridins konnte das Titanapyrrolidin **16-Ti** erhalten werden. Die Reaktion lief dabei unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von fünf Tagen ab. Durch Erhitzen des analogen Zirconiumvinyl-Komplexes **15-Zr** auf 100 °C für sechs Stunden konnte das analoge Zirconapyrrolidin **16-Zr** generiert werden. Im Falle der Verbindung **15-Hf** konnte keine Folgereaktion festgestellt werden (**Abbildung 154**).

Die analogen Allyl-Komplexe der Gruppe 4 Metalle **17-M** stachen durch ein flexibles Koordinationsverhalten des Allyl-Liganden heraus. Bei Raumtemperatur dominiert in Lösung die η^3 -Koordination der Allyl-Liganden. Für Verbindung **17-Ti** wurde zudem das Verhalten bei tiefen Temperaturen in Lösung untersucht. Hier wurde die σ^1 -Koordination des Allyl-Liganden nachgewiesen. Dies steht im Einklang mit den Molekülstrukturen im Festkörper. Hier wurde ausschließlich die σ^1 -Koordination vorgefunden. Das Reaktionsverhalten der Komplexe **17-M** unterscheidet sich im Vergleich zu dem der Vinyl-Komplexe **15-M**. Die Bildung analoger Metallapyrrolidine konnte nicht beobachtet werden. Im Fall von Verbindung **17-Ti** konnte die Entstehung eines imidoverbrückten zweikernigen Titan-Komplexes nachgewiesen werden. Verbindung **17-Zr** reagiert zu einem nicht identifizierbaren Reaktionsprodukt und Komplex **17-Hf** hat sich als äußerst thermisch stabil gezeigt (**Abbildung 154**).

Die Phenylacetylid-Komplexe **18-M** zeigten sich als thermisch sehr stabil. Es konnte keine selektive Folgereaktion, allerdings auch keine Zersetzungsreaktion in Lösung, selbst bei hohen Temperaturen, festgestellt werden (**Abbildung 154**).

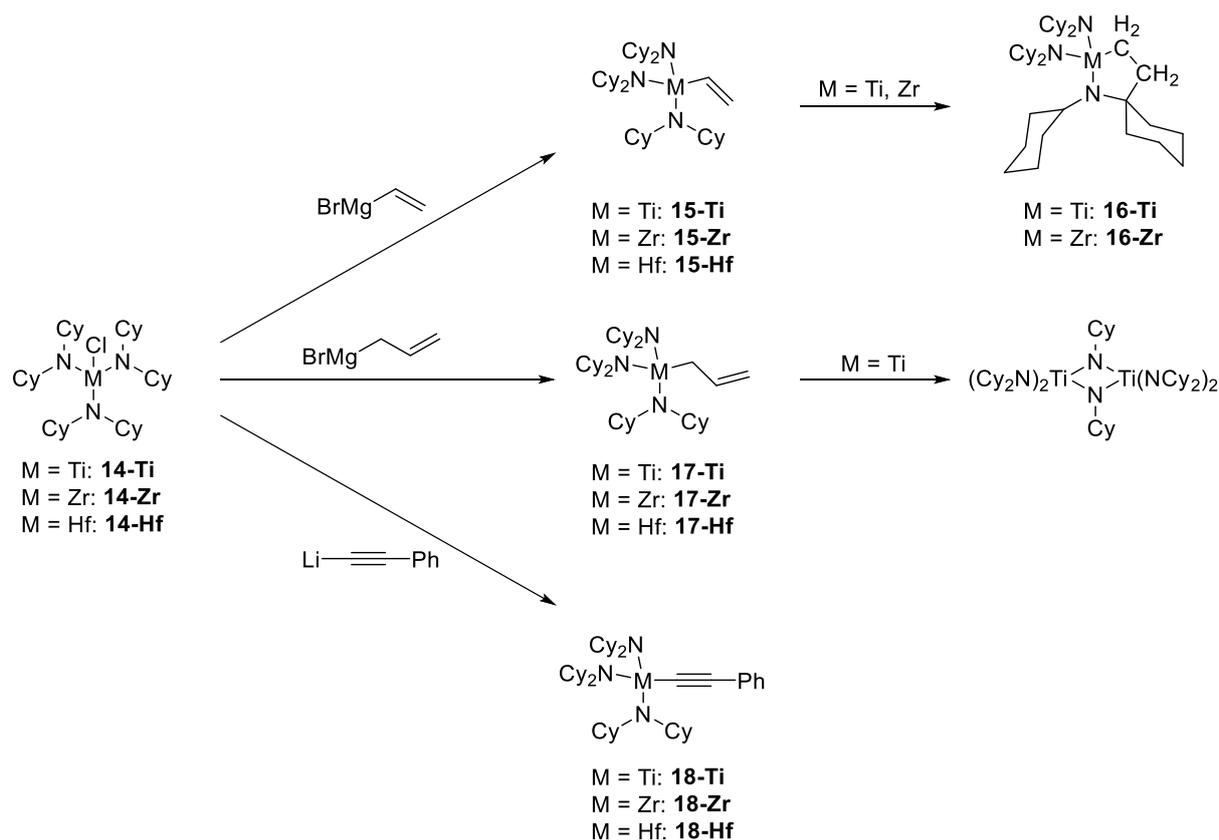


Abbildung 154: Synthese von Tris(dicyclohexylamido) Gruppe 4 Metall Organyl-Komplexen.

In einem zweiten Projekt wurde die Synthese kationischer Titan-Komplexe auf Basis von $\text{Cp}_2\text{Ti(III)}$ -Amiden beleuchtet. Durch Salzmetathesereaktionen konnten die Verbindungen **19a-l** generiert werden. Die verschiedenen Substitutionsmuster der Amido-Liganden zeichneten sich durch ein vielfältiges Koordinationsverhalten aus. Für den Dicyclohexylamidotitan-Komplex **19a** konnten anhand der Molekülstruktur starke agostische Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu zeigte der Diethylamidotitan-Komplex **19b** keine agostischen Wechselwirkungen. Durch doppelte C–H-Bindungsaktivierung in einem Isopropyl-Substituenten konnte ein 1-Azaallyl-Komplex erhalten werden (**19c**), welcher ähnliche strukturelle Eigenschaften wie der gezielt synthetisierte 1-Azaallyl-Komplex **19d** aufweist. Durch Variation des zweiten Substituenten konnte zudem die C–H-Bindungsaktivierung an den Isopropylsubstituenten unterdrückt werden (**19e**, **19f**). Zusätzlich konnte für die phenylsubstituierte Verbindung **19f** eine 1-Azaallyl-analoge Koordination des Amido-Liganden festgestellt werden. Ein ähnliches Koordinationsverhalten wurde für weitere Phenylamide mit verschiedenen Zweitsubstituenten beobachtet (**19g**, **19h**). Durch

Einführung eines 2,6-Diisopropyl-Substituenten konnte die Koordination des Aromaten unterdrückt werden (**19i**) (**Abbildung 155**).

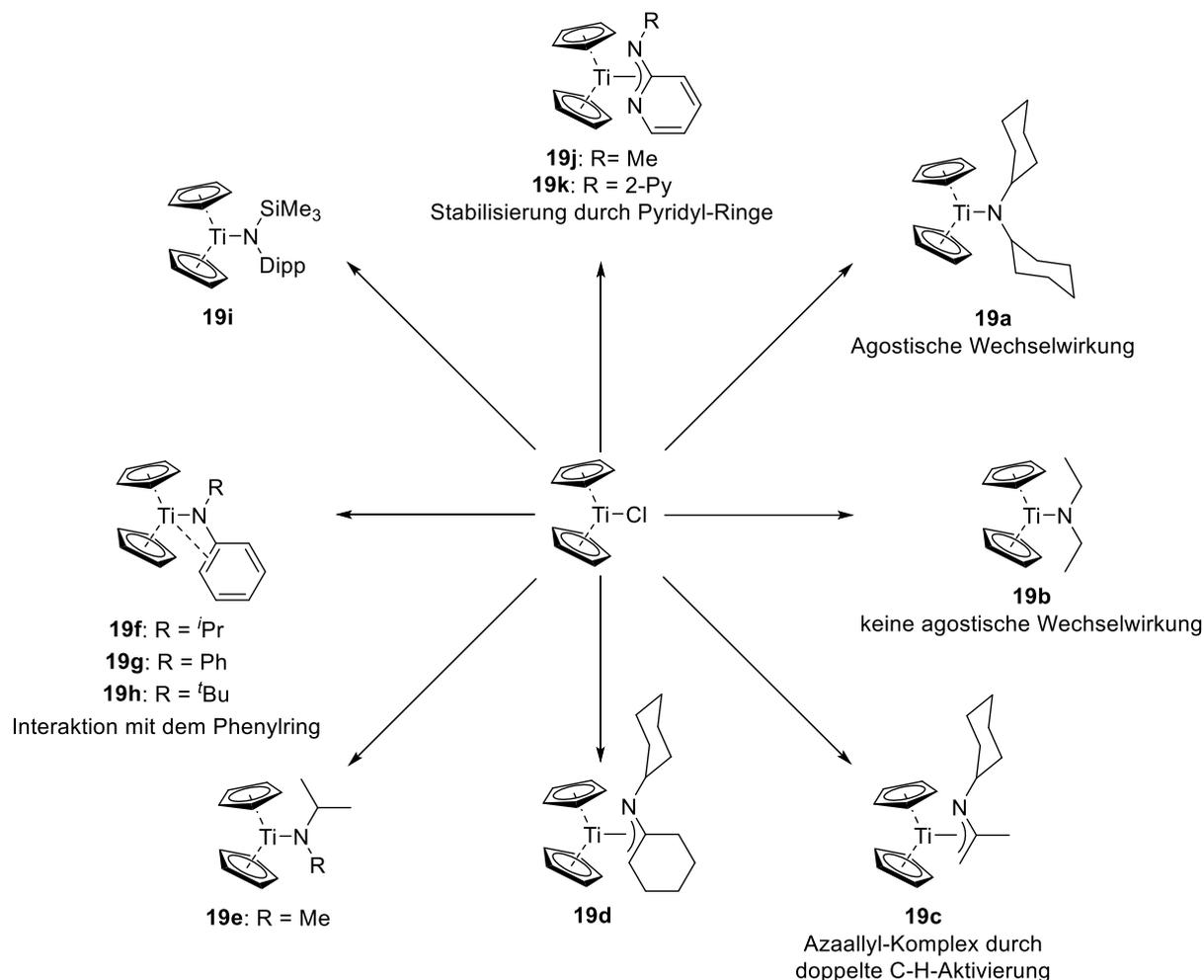


Abbildung 155: Synthese ausgewählter Cp₂Ti-Amido-Komplexe (**19a-k**) ausgehend von Cp₂TiCl.

Bei der Oxidation ausgewählter Cp₂Ti(III)-Amide konnte die Umsetzung von **19d** erfolgreich realisiert werden. Durch Einführung von zusätzlichen Donorfunktionen in den Verbindungen **19j** und **19k** in Form von 2-Pyridylsubstituenten konnte schließlich auch die Oxidation dieser Komplexe zu den Verbindungen **20b**, **20d** und **20e** gelingen (**Abbildung 156**).

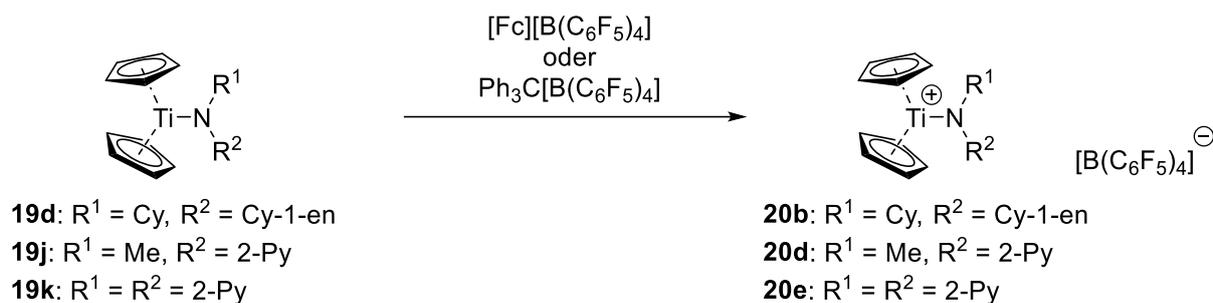


Abbildung 156: Oxidation der Verbindungen **19d**, **19j** und **19k** zur Synthese von **20b**, **20d** und **20e**.

Im nächsten Projekt wurde die Synthese kationischer Trisamidotitan-Komplexe untersucht, bei denen durch den Einsatz von Enamido- oder Dibenzylamido-Liganden eine zusätzliche Stabilisierung der Titanzentren erreicht werden sollte. Basierend auf dem Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**11**) wurden so durch den Einsatz von Enamido-Liganden die Verbindungen **26a** und **26b** durch Salzmetathesereaktionen erhalten. Durch den Einsatz geeigneter Alkylierungsreagenzien ist es gelungen, die entsprechenden Organyltitan-Komplexe zu erhalten. Sowohl die Methyl-Derivate **27a,b** als auch die *n*-Butyl-Derivate **28a,b** der Enamido-Komplexe zeichneten sich durch eine höhere thermische Stabilität als bei den entsprechenden Tris(dicyclohexylamido)titan-Komplexen aus, die aus früheren Arbeiten bekannt sind. Die Phenylacetylid-Derivate **29a,b** wiesen eine ähnlich hohe thermische Stabilität wie die analoge Tris(dicyclohexylamido)titan Verbindung **18-Ti** auf. Insgesamt konnte bei den erhaltenen 1-Azaallyl-Komplexen ein flexibles Koordinationsverhalten im Festkörper beobachtet werden. Es wurden sowohl die η^3 -Azaallyl-Koordinationsform als auch die σ^1 -Enamido-Koordinationsform nachgewiesen. Mit Hilfe geeigneter Reagenzien ist es zudem gelungen, die Methylgruppe der Verbindungen **27a,b** vom Titanatom zu abstrahieren und so die kationischen 1-Azaallyltitan-Komplexe **30a-c** zu generieren (**Abbildung 157**).

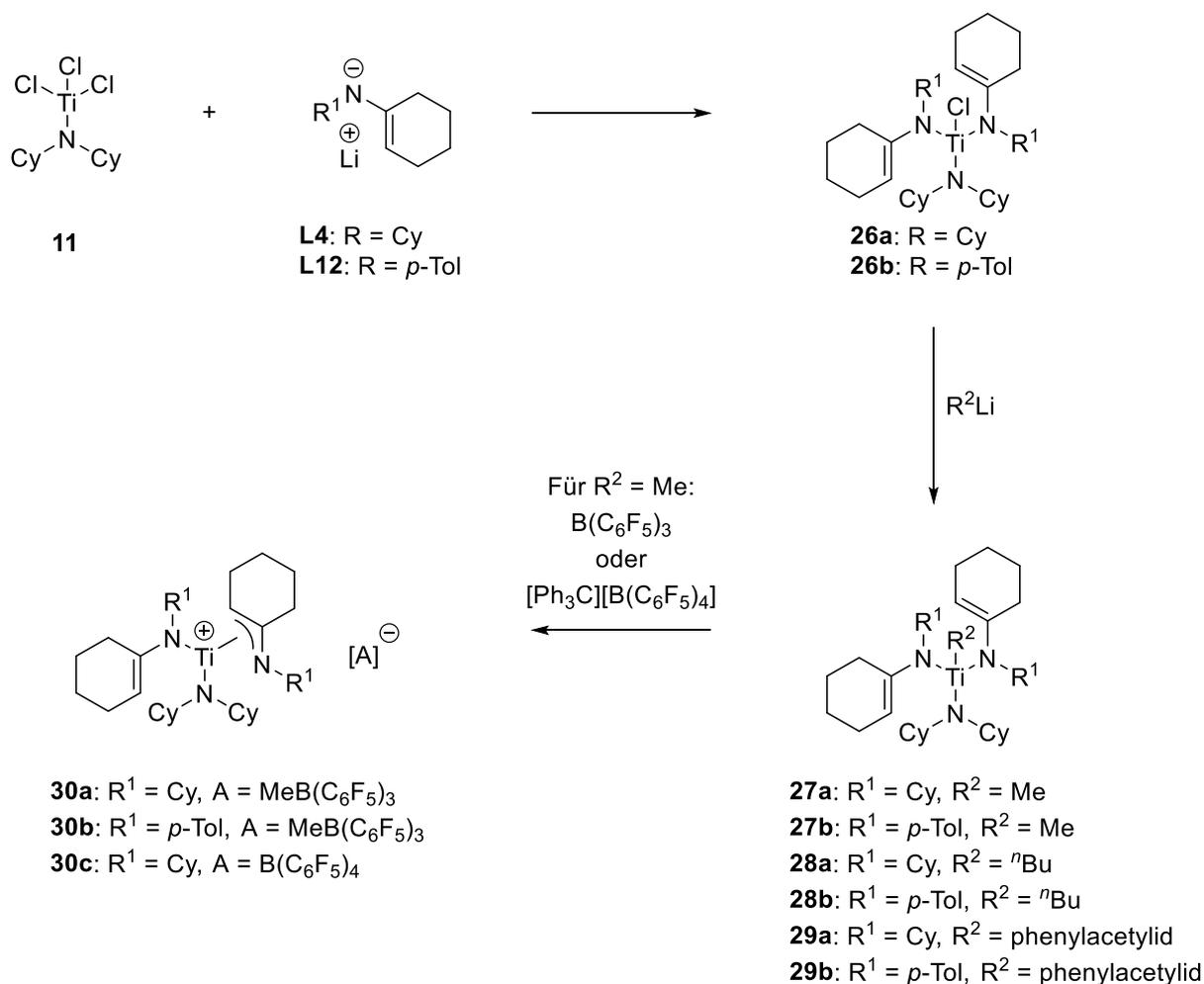


Abbildung 157: Übersicht über die synthetisierten 1-Azaallyl-Komplexe **26-30**.

Auch die Verwendung von Dibenzylamido-Liganden zur Stabilisierung kationischer Titanzentren konnte erfolgreich durchgeführt werden. Aufbauend auf Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**11**) wurde zunächst durch eine Salzmetathesereaktion der entsprechende Chlorido-Komplex **31** synthetisiert. Durch Alkylierung der Verbindung **31** mit geeigneten Reagenzien wurden die Methyl-Verbindung **32**, die *n*-Butyl-Verbindung **33** und der Allyl-Komplex **34** erhalten, welche über NMR Spektroskopie und Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert werden konnten. Die Alkyl-Verbindungen **32** bis **34** wiesen eine Folgereaktion auf, bei der unter Abspaltung von Alkyl-H vermutlich das Titanaaziridin **35** gebildet wurde. Durch Umsetzung der Verbindung **32** mit der starken Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ wurde zudem der kationische Komplex **36** erhalten, welcher bei verschiedenen Temperaturen NMR spektroskopisch untersucht wurde. Hier konnten Hinweise auf ein flexibles Koordinationsverhalten der Dibenzylamido-Liganden gefunden werden (**Abbildung 158**).

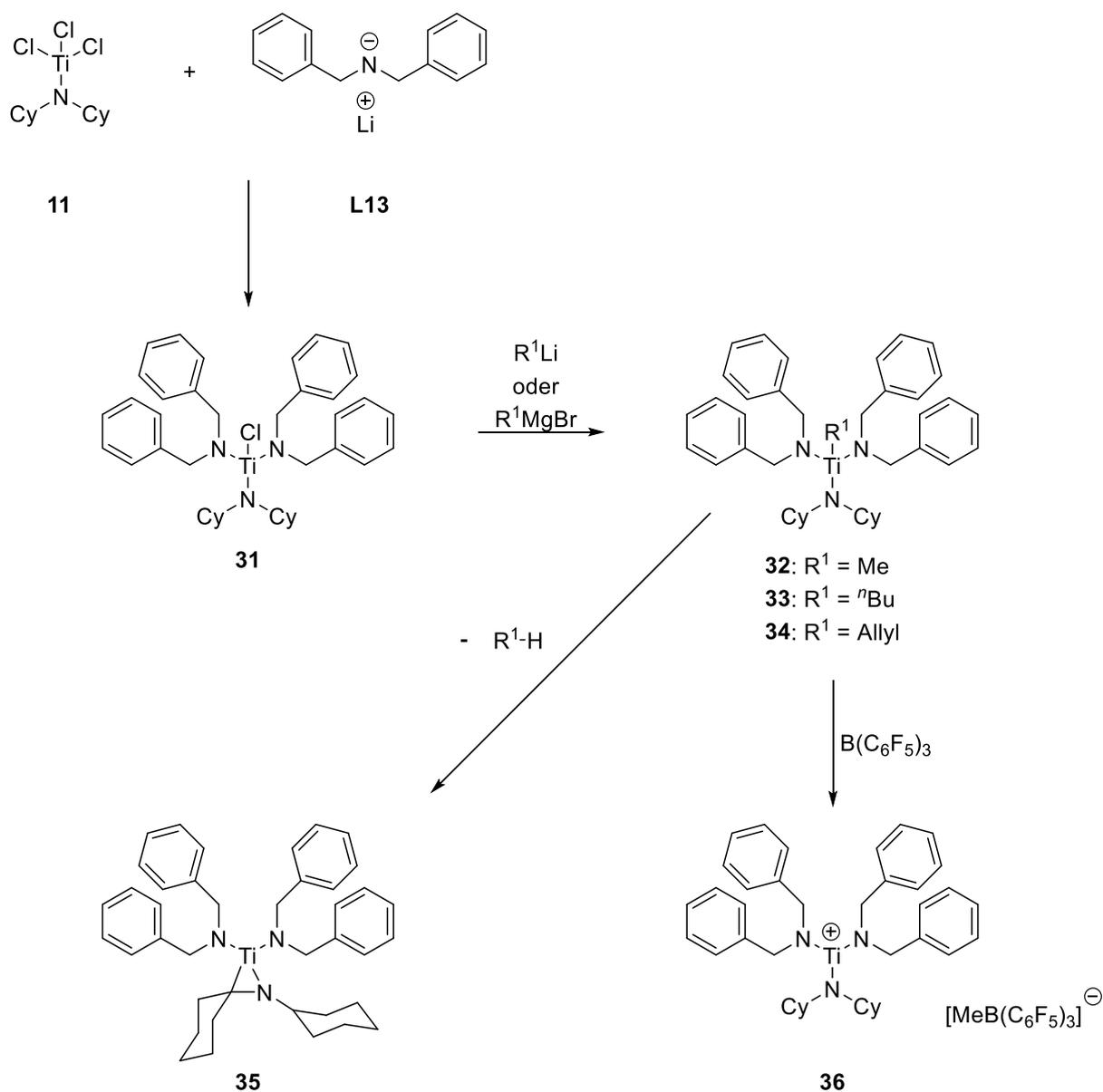


Abbildung 158: Übersicht über die synthetisierten Dibenzylamido-Komplexe 31-36.

Abschließend wurden die kationischen Komplexe **30a** und **36** sowie die literaturbekannte Verbindung **40** hinsichtlich ihrer Lewis-Acidität untersucht. Hierzu wurden sowohl die Gutmann-Beckett Methode, bei der OPPh_3 und OPe_3 als NMR aktive Sonden verwendet wurden, als auch die *p*-FBN-Methode, bei der *p*-Fluorbenzonnitril verwendet wurde, angewendet. Für die Verbindungen **30a**, **36** und **40** wurde mit der Gutmann-Beckett Methode festgestellt, dass Verbindung **36** die stärkste Lewis-Acidität aufweist. Verbindung **30a** zeigte sich hier als schwächste Lewis-Säure. Bei Verwendung der *p*-FBN-Methode war Verbindung **40** die stärkste

Lewis-Säure, gefolgt vom kationischen Komplex **36**. Zudem stellte sich heraus, dass der 1-Azaallyl-Komplex **30a** mit dem *p*-Fluorbenzonitril zum Diiminato-Komplex **44** reagiert (**Abbildung 159**).

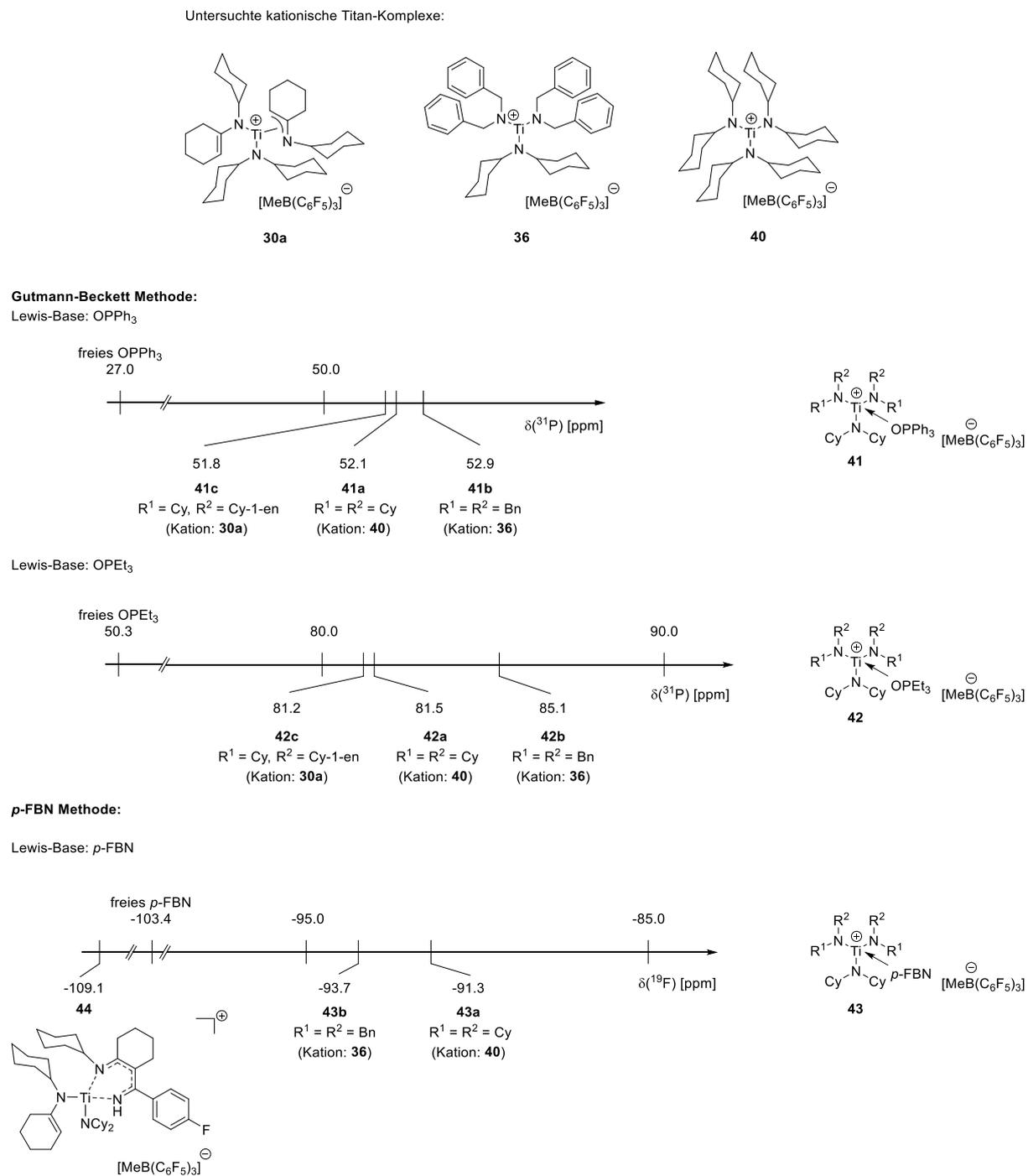


Abbildung 159: Übersicht zu den durchgeführten Lewis-Aciditäts Bestimmungen nach der Gutmann-Beckett Methode und der *p*-FBN-Methode.

5 Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders beschrieben, unter einer Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zunächst im Trockenschrank bei einer Temperatur von 120 °C gelagert. Anschließend wurden sie heiß zusammengesetzt, evakuiert und mit Inertgas (Stickstoff 5.0, 200 mbar Überdruck) gespült. Daraufhin wurde die Apparatur zwei weitere Male im Hochvakuum ausgeheizt. Das Abwiegen und Abfüllen von Feststoffen erfolgte in einer Handschuhbox mit Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, 8 mbar Überdruck). Flüssigkeiten wurden mittels Einwegspritzen oder Teflonkanülen durch Septen hinzugegeben.

5.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die eingesetzten Chemikalien wurden entweder über Chemikalienhändler erworben oder durch eigene Synthesen hergestellt. Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen über einer Na/K-Legierung getrocknet und unter Stickstoff 5.0 destilliert. Als Indikator wurde Benzophenon verwendet. Flüssige Edukte wurden nach Standardprozeduren getrocknet und unter einer Schutzgasatmosphäre destilliert.

5.3 Verwendete Analysemethoden und Geräte

5.3.1 NMR Spektroskopie

Zunächst wurden die Proben an einem BRUKER 300 AVANCE Spektrometer auf ihre Reinheit untersucht. Zur genaueren Bestimmung der Strukturen wurden die NMR Spektren entweder mit einem BRUKER AMX R 500 (Messfrequenzen: ^1H = 500.1 MHz, ^{13}C = 125.8 MHz) oder einem BRUKER Avance III 500 (Messfrequenzen: ^1H NMR: 499.9 MHz, ^{13}C NMR: 125.7 MHz, ^{11}B NMR: 160.4 MHz, ^{15}N NMR: 50.8 MHz, ^{19}F NMR: 470.3 MHz, ^{31}P NMR: 202.3 Hz) Kernresonanz-Spektrometer aufgenommen. Die Restprotonensignale des Lösungsmittels (^1H NMR) bzw. das Signal der Kohlenstoffkerne des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C NMR) wurden als interner Standard verwendet.¹⁶² Die chemischen Verschiebungen im ^{15}N NMR werden mit Nitromethan als externen Standard (378.9 ppm) angegeben. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hertz [Hz] angegeben. Zur genaueren Strukturbestimmung wurden zweidimensionale

$^1\text{H}, ^{13}\text{C}/^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY- sowie HMBC-Messungen und DEPT135-Experimente durchgeführt. ^{15}N NMR chemische Verschiebungen wurden über $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HMBC- bzw. $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HMQC-Experimente bestimmt.

5.3.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer TENSOR 27 der Firma BRUKER mit ATR-System („attenuated total reflection“) aufgenommen. Die Feststoffe wurden auf den Diamantmesskopf gegeben und vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] angegeben.

5.3.3 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschlossenen Kapillaren an einer Schmelzpunktapparatur MELTEMP der Firma LABORATORY DEVICES bestimmt. Die Werte der Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.3.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Einkristalle wurden mit einem perfluorierten Inertöl an einer Kapillarnadel fixiert und unter Stickstoffkühlung vermessen. Die Gitterkonstanten und die Reflexintensitäten wurden entweder an einem BRUKER AXS D8 Venture Diffraktometer (Multilayer-Optik, Mo- K_{α} - und Cu- K_{α} -Strahlung mit $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, Kappa 4-Kreis Goniometer, Photon III C14 CPAD Detektor) oder an einem BRUKER AXS Apex II Diffraktometer (Graphit Monochromator, Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Kappa 4-Kreis Goniometer, Apex II CCD Detektor) gemessen.

Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe des Programms SHELXS.²¹⁴ Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL²¹⁵ unter Verwendung der OLEX2 GUI.²¹⁶

Die Kristalldaten befinden sich im kristallographischen Anhang in Kapitel 6.

5.3.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden auf einem EUROEA 3000 ELEMENTAL ANALYSER durchgeführt. Abweichungen bei den Werten für Kohlenstoff können in der Bildung von Metallcarbiden begründet sein. Luftempfindliche Proben wurden in einer Glove-Box präpariert.

5.3.6 Massenspektrometrie (MS)

Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 95 gemessen.

5.3.7 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden an einem MINISCOPE CONTROL 6.51-Spektrometer der MAGNETTECH GmbH gemessen. Die Berechnung des g-Faktors sowie die Auswertung der Spektren wurde mit den Programmen ANALYSIS bzw. MULTILOT der Firma MAGNETTECH GmbH durchgeführt. Die Proben wurden in Lösung in NMR-Röhrchen gemessen.

5.4 Präparativer Teil

5.4.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Generelle Synthese der Lithium-Amide L1-L3, L5-L11 und L13

Die Lithium-Amide **L1-L3**, **L5-L11** und **L13** wurden durch Deprotonierung der entsprechenden sekundären Amine erhalten. Zunächst wurde das Amin in *n*-Hexan gelöst. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Nach wenigen Minuten war die Bildung eines farblosen Feststoffs (**L1-L3**, **L5-L11**) bzw. pinken Farbstoffs (**L13**) zu beobachten. Nachdem die Suspension für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen Lithium-Amide wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Synthese des Ketimins I1

Das Ketimin **I1** wurde nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift dargestellt.²¹⁷ Ein Äquivalent Cyclohexanon und ein Äquivalent Cyclohexylamin wurden in einem Rundkolben in Dichlormethan gelöst und mit MgSO₄ versetzt. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und der Rückstand dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel aus den kombinierten organischen Phasen am Rotationsverdampfer entfernt. Der farblose Rückstand wurde nun fraktioniert destilliert. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (Siedepunkt: 114 °C bei 1 · 10⁻³ mbar).

Synthese des Ketimins I2

In einem 250 mL-Rundkolben wurden ein Äquivalent Cyclohexanon und ein Äquivalent *p*-Toluidin in Diethylether gelöst. Zusätzlich wurde MgSO₄ hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde dreimal mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach fraktionierter Destillation wurde das Produkt als gelbe Flüssigkeit erhalten (Siedepunkt: 122 °C bei 2.7 mbar).

Synthese der Lithium-Enamide L4 und L12

Die Lithium-Enamide **L4** und **L12** wurden nach einer literaturbekannten Vorschrift hergestellt.¹¹⁵ Ein Äquivalent des entsprechenden Ketimins **I1** oder **I2** wurde zu einer Lösung von einem Äquivalent von Lithiumdiisopropylamid, welches frisch aus Diisopropylamin und *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) hergestellt wurde, in *n*-Hexan zugetropft. Nach wenigen Minuten war die Bildung eines farblosen Feststoffs zu beobachten. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel dekantiert und der entstandene Feststoff im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen Liganden **L4** und **L12** wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanodichlorid (Titanocendichlorid)

Titanocendichlorid wurde nach Literaturvorschrift aus TiCl₄ und NaCp in THF hergestellt.¹⁸⁴

Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanodifluorid (Titanocendifluorid)

Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift aus Titanocendichlorid und Natriumfluorid in Wasser.¹⁸⁴

Synthese von Bis(trimethylsilyl)acetylen-bis(η^5 -cyclopentadienyl)titan (Rosenthal-Reagenz)

Das Rosenthal-Reagenz wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift durch Reduktion von Titanocendichlorid mit Magnesium in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen) in THF hergestellt.²¹⁸

Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanchlorid-Dimer

Das Titanocenchlorid-Dimer wurde durch Umsetzung von Titanocendichlorid mit dem Rosenthal-Reagenz in THF nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.¹⁰¹

Synthese von $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (11)

Die Verbindung wurde aus Titan(IV)chlorid und Dicyclohexylamin in *n*-Hexan nach Literaturvorschrift hergestellt.¹⁸

Synthese von $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$ (14-Ti)

Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift aus $\text{Cl}_3\text{TiNCy}_2$ (11) und Lithiumdicyclohexylamid (L1) in *n*-Hexan.¹⁸

Synthese von $\text{MeTi}(\text{NCy}_2)_3$

Die Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift aus $\text{ClTi}(\text{NCy}_2)_3$ (14-Ti) und Methyllithium (1.6 M in Et_2O) in THF synthetisiert.¹⁸

Synthese von $\text{ClZr}(\text{NCy}_2)_3$ (14-Zr)

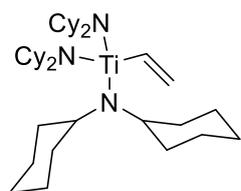
Die Verbindung konnte nach Literaturvorschrift durch Umsetzung von Zirconium(IV)chlorid mit Lithiumdicyclohexylamid in *n*-Hexan dargestellt werden.¹⁵⁰

Synthese von $\text{ClHf}(\text{NCy}_2)_3$ (14-Hf)

In *n*-Hexan wurde Hafnium(IV)chlorid mit Lithiumdicyclohexylamid nach einer literaturbekannten Synthese umgesetzt.⁹²

5.4.2 Darstellung der Zielverbindungen

Synthese der Verbindung 15-Ti



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.32 mmol) der Verbindung **14-Ti** in 10 mL THF gelöst. Nun wurden 0.32 mL einer Vinylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 M in THF) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbe Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines gelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **15-Ti** wurde als gelber Feststoff erhalten.

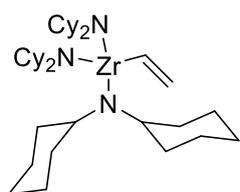
Ausbeute: 147 mg (0.24 mmol, 75%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 305.2 K): δ = 7.62 (dd, ³J_{H,H;trans} = 20.3 Hz, ³J_{H,H;cis} = 15.3 Hz, 1H, CH=CH₂), 6.38 (dd, ³J_{H,H;cis} = 15.3 Hz, ²J_{H,H} = 4.1 Hz, 1H, CH=H_{cis}H), 5.91 (dd, ³J_{H,H;trans} = 20.3 Hz, ²J_{H,H} = 4.1 Hz, 1H, CH=CHH_{trans}), 4.00-3.92 (m, 6H, CH_{Cy}), 2.08-2.00 (m, 12, CH_{2,Cy}), 1.88-1.82 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.71-1.61 (m, 18H, CH_{2,Cy}), 1.45-1.35 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.22-1.13 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 189.4 (CH=CH₂), 126.2 (CH=CH₂), 59.7 (CH_{Cy}), 37.2 (CH_{2,Cy}), 27.6 (CH_{2,Cy}), 26.4 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2925 (s), 2849 (s), 1466 (m), 1444 (m), 1402 (m), 1364 (w), 1345 (m), 1317 (w), 1249 (m), 1240 (m), 1176 (w), 1159 (m), 1142 (m), 1126 (m), 1106 (m), 1021 (m), 980 (m), 946 (s), 932 (m), 915 (m), 890 (m), 843 (m), 802 (m), 785 (m), 768 (m), 697 (m), 681 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 141 °C (dec)

Synthese der Verbindung 15-Zr



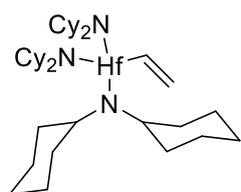
In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.30 mmol) der Verbindung **14-Zr** in 10 mL THF gelöst. Nun wurden 0.30 mL einer Vinylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 M in THF) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines farblosen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **15-Zr** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 115 mg (0.17 mmol, 57%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 7.58 (dd, ³J_{H,H;trans} = 21.3 Hz, ³J_{H,H;cis} = 16.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 6.61 (dd, ³J_{H,H;cis} = 16.7 Hz, ²J_{H,H} = 4.8 Hz, 1H, CH=H_{cis}H), 6.15 (dd, ³J_{H,H;trans} = 21.3 Hz, ²J_{H,H} = 4.8 Hz, 1H, CH=CHH_{trans}), 3.35-3.28 (m, 6H, CH_{Cy}), 2.03-1.97 (m, 12, CH_{2,Cy}), 1.86-1.80 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.72-1.60 (m, 18H, CH_{2,Cy}), 1.45-1.35 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.21-1.12 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 185.6 (CH=CH₂), 130.5 (CH=CH₂), 55.9 (CH_{Cy}), 37.8 (CH_{2,Cy}), 27.3 (CH_{2,Cy}), 26.3 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2849 (s), 2664 (w), 1448 (m), 1363 (w), 1345 (w), 1279 (w), 1159 (m), 1143 (m), 1108 (m), 1066 (m), 1030 (m), 982 (m), 947 (m), 924 (m), 889 (m), 844 (m), 799 (m), 776 (m), 699 (m), 678 (m), 626 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 118 °C (dec)

Synthese der Verbindung **15-Hf**

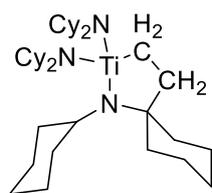
In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.27 mmol) der Verbindung **14-Hf** in 10 mL THF gelöst. Nun wurden 0.27 mL einer Vinylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 M in THF) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines farblosen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **15-Hf** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 96 mg (0.13 mmol, 48%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 7.67 (dd, ³J_{H,H;trans} = 21.5 Hz, ³J_{H,H;cis} = 17.0 Hz, 1H, CH=CH₂), 6.70 (dd, ³J_{H,H;cis} = 17.0 Hz, ²J_{H,H} = 5.0 Hz, 1H, CH=H_{cis}H), 6.24 (dd, ³J_{H,H;trans} = 21.5 Hz, ²J_{H,H} = 5.0 Hz, 1H, CH=CHH_{trans}), 3.37-3.30 (m, 6H, CH_{Cy}), 2.04-1.97 (m, 12, CH_{2,Cy}), 1.87-1.80 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.73-1.59 (m, 18H, CH_{2,Cy}), 1.44-1.33 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.22-1.11 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 198.3 (C_H=CH₂), 133.3 (CH=C_H2), 55.1 (CH_{Cy}), 37.8 (CH_{2,Cy}), 27.4 (CH_{2,Cy}), 26.2 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2922 (s), 2850 (s), 1447 (m), 1398 (w), 1369 (w), 1346 (w), 1161 (m), 1145 (m), 1108 (s), 1021 (s), 983 (m), 950 (s), 890 (m), 843 (m), 800 (s), 679 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 135 °C (dec)

Synthese der Verbindung **16-Ti**

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.32 mmol) der Verbindung **15-Ti** in 20 mL Toluol gelöst. Im Anschluss wurde die Lösung für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt **16-Ti** wurde als gelber Feststoff erhalten.

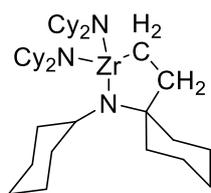
Ausbeute: 193 mg (0.31 mmol, 97%)

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 3.81-3.73 (m, 4H, CH_{Cy,NCy₂}), 2.88-2.81 (m, 1H, CH_{Cy}), 2.73-2.68 (m, 2H, CH₂-C_q), 2.13-2.07 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.04-1.94 (m, 10H, CH_{2,Cy}), 1.88-1.81 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.69-1.59 (m, 18H, CH_{2,Cy}, CH₂-Ti), 1.43-1.33 (m, 10H, CH_{2,Cy}), 1.26-1.10 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.08-0.99 (m, 2H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 63.3 (CH₂-Ti), 61.3 (C_q), 59.0 (CH_{Cy}), 58.6 (CH_{Cy,NCy₂}), 40.3 (CH_{2,Cy}), 38.5 (CH_{2,Cy}), 36.6 (CH_{2,Cy}), 35.7 (CH_{2,Cy}), 30.2 (CH₂-C_q), 27.6 (CH_{2,Cy}), 27.6 (CH_{2,Cy}), 27.1 (CH_{2,Cy}), 26.5 (CH_{2,Cy}), 26.4 (CH_{2,Cy}), 23.6 (CH_{2,Cy}) ppm. **¹⁵N NMR** (51 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 294.7 (Cy-N-C_q) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2849 (s), 1448 (m), 1259 (m), 1143 (m), 1102 (m), 1021 (m), 979 (m), 949 (m), 891 (m), 844(m), 803 (m), 764 (m), 689 (m), 666 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 148 °C (dec)

Synthese der Verbindung 16-Zr



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.30 mmol) der Verbindung **15-Zr** in 20 mL Toluol gelöst. Im Anschluss wurde die Lösung für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt **16-Zr** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

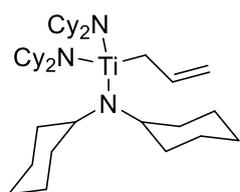
Ausbeute: 190 mg (0.29 mmol, 97%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₇D₈, 305.1 K): δ = 3.06-2.99 (m, 4H, CH_{Cy,NCy₂}), 2.66-2.58 (m, 1H, CH_{Cy}), 2.52-2.47 (m, 2H, CH₂-Zr), 1.79-1.71 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.68-1.61 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.51-1.40 (m, 20H, CH_{2,Cy}), 1.25-1.15 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.04-0.95 (m, 8H, CH_{2,Cy}, CH₂-C_q) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₇D₈, 305.0 K): δ = 59.8 (C_q-CH₂), 57.1 (C_{H,Cy}), 55.5 (CH_{Cy,NCy₂}), 47.1 (CH_q-CH₂), 41.6 (CH_{2,Cy}), 39.6 (CH_{2,Cy}), 38.1 (CH_{2,Cy}), 38.0 (CH_{2,Cy}), 36.5 (CH_{2,Cy}), 35.3 (CH_{2,Cy}), 28.9 (CH₂-Zr), 27.8 (CH_{2,Cy}), 27.7 (CH_{2,Cy}), 27.5 (CH_{2,Cy}), 26.8 (CH_{2,Cy}), 24.1 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2848 (s), 2665 (w), 1585 (w), 1465 (m), 1446 (m), 1367 (w), 1345 (w), 1252 (m), 1223 (m), 1160 (m), 1144 (m), 1105 (s), 1027 (m), 982 (w), 948 (s), 918 (w), 890 (m), 844 (m), 802 (m), 779 (m), 732 (w), 677 (m), 639 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 145 °C (dec)

Synthese der Verbindung 17-Ti



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.32 mmol) der Verbindung **14-Ti** in 10 mL THF gelöst. Nun wurden 0.32 mL einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 M in THF) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbe Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines gelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **17-Ti** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 162 mg (0.26 mmol, 81%)

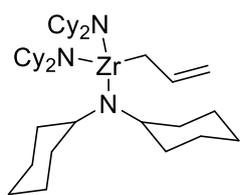
NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 6.65 (qi, ³J_{H,H} = 10.8 Hz, 1H, CH_{Allyl}), 4.00-3.93 (m, 6H, CH_{Cy}), 2.04-1.97 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.87-1.80 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.69-1.60 (m, 18H, CH_{2,Cy}), 1.45-1.35 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.21-1.11 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 144.8 (CH_{Allyl}), 60.2 (CH_{Cy}), 37.1 (CH_{2,Cy}), 27.7 (CH_{2,Cy}), 26.4 (CH_{2,Cy}) ppm. Die Signale der CH₂-Protonen der Allyl-Gruppe konnten nicht detektiert werden. **¹H NMR** (500 MHz, C₇D₈, 243.0 K): δ = 6.68 (dtd, ³J_{H,H} = 16.5 Hz, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, 1H, CH_M), 4.89 (d, ³J_{H,H} = 16.5 Hz, 1H, CH_A), 4.83 (d, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, 1H, CH_B), 4.01-3.90 (m, 6H, CH_{Cy}), 2.04-1.98 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.89-1.84 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.71-1.63 (m, 18H, CH_{2,Cy}), 1.45-1.38 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.22-1.15 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. Das fehlende Signal der CH₂-Protonen des ABMX₂-Systems des Allyl-Liganden zeigt eine Überlagerung mit dem Restsignal des Lösungsmittels bei 2.08 ppm. Dies konnte über ¹H/¹H-COSY und ¹H/¹³C-HMQC/HMBC Spektren nachgewiesen werden. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₇D₈, 243.0 K): δ = 145.1 (CH_{Allyl}), 105.2 (Ti-CH₂-CH=CH₂), 65.0 (Ti-CH₂), 60.2 (CH_{Cy}), 37.3 (CH_{2,Cy}), 28.0 (CH_{2,Cy}), 26.7 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2923$ (s), 2848 (s), 1777 (m), 1699 (m), 1601 (m), 1466 (w), 1448 (m), 1397 (m), 1342 (m), 1260 (s), 1250 (s), 1222 (m), 1212 (s), 1187 (s), 1160 (s), 1141 (s), 1131 (s), 1108 (s), 1020 (s), 1000 (m), 980 (m), 947 (s), 917 (w), 890 (m), 844 (s), 804 (m), 796 (m), 782 (m), 766 (s), 689 (m), 666 (m), 645 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 130 °C (dec)

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{Ti}$: ber.: C 74.37, H 11.36, N 6.67; gef.: C 68.58, H 11.85, N 6.36.

Synthese der Verbindung 17-Zr



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.30 mmol) der Verbindung **14-Zr** in 10 mL THF gelöst. Nun wurden 0.30 mL einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 M in THF) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines farblosen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **17-Zr** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 147 mg (0.24 mmol, 80%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 6.64 (qi, ³J_{H,H} = 10.9 Hz, 1H, CH_{Allyl}), 3.41 (d, ³J_{H,H} = 10.9 Hz, 4H, CH_{2,Allyl}), 3.34-3.27 (m, 6H, CH_{Cy}), 1.99-1.93 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.85-1.79 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.69-1.59 (m, 18H, CH_{2,Cy}), 1.44-1.34 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.21-1.11 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 143.4 (CH_{Allyl}), 80.9 (CH_{2,Allyl}), 56.2 (CH_{Cy}), 37.7 (CH_{2,Cy}), 27.3 (CH_{2,Cy}), 26.2 (CH_{2,Cy}) ppm.

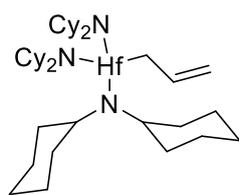
MS (LIFDI, Toluol): *m/z* (%) = 671 (100) [M]⁺.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2922 (s), 2850 (s), 1601 (w), 1447 (m), 1367 (m), 1345 (m), 1259 (m), 1144 (m), 1117 (m), 1026 (m), 983 (w), 948 (m), 889 (m), 845 (m), 802 (w), 694 (m), 641 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 146 °C

Elementaranalyse: C₃₉H₇₁N₃Zr: ber.: C 69.58, H 10.63, N 6.24; gef.: C 66.13, H 11.07, N 6.25.

Synthese der Verbindung 17-Hf



In einem Schlenkrohr wurden 175 mg (0.23 mmol) der Verbindung **14-Hf** in 10 mL THF gelöst. Nun wurden 0.23 mL einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 M in THF) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines farblosen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **17-Hf** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 106 mg (0.14 mmol, 61%)

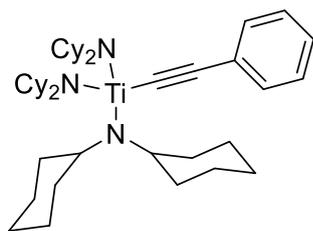
NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 300.3 K): δ = 6.62 (q, ³J_{H,H} = 10.9 Hz, 1H, CH_{Allyl}), 3.34-3.26 (m, 10H, CH_{Cy}, CH_{2,Allyl}), 1.99-1.94 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.86-1.79 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.70-1.58 (m, 18H, CH_{2,Cy}), 1.44-1.32 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.21-1.10 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 300.3 K): δ = 143.1 (CH_{Allyl}), 86.3 (CH_{2,Allyl}), 55.3 (CH_{Cy}), 37.7 (CH_{2,Cy}), 27.4 (CH_{2,Cy}), 26.2 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3063 (w), 2918 (s), 2848 (s), 1605 (m), 1467 (w), 1447 (m), 1412 (w), 1396 (w), 1368 (w), 1336 (w), 1261 (m), 1252 (m), 1222 (w), 1187 (w), 1160 (m), 1145 (m), 1116 (m), 1107 (m), 1031 (m), 1016 (m), 983 (w), 951 (s), 935 (w), 920 (w), 890 (m), 853 (m), 842 (m), 803 (m), 779 (m), 694 (m), 678 (m), 644 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 158 °C

Elementaranalyse: C₃₉H₇₁N₃Hf: ber.: C 61.59, H 9.41, N 5.53; gef.: C 58.67, H 9.61, N 5.67.

Synthese der Verbindung 18-Ti



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.32 mmol) der Verbindung **14-Ti** und 35 mg (0.32 mmol) Lithiumphenylacetylid in 10 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbe Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines gelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **18-Ti** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 163 mg (0.24 mmol, 75%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 7.60-7.56 (m, 2H, *o*-CH_{Ar}), 7.10-7.05 (m, 2H, *m*-CH_{Ar}), 7.00-6.95 (m, 1H, *p*-CH_{Ar}), 4.07-3.99 (m, 6H, CH_{Cy}), 2.20-2.14 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.89-1.82 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.78-1.69 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.66-1.60 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.55-1.42 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.22-1.13 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 143.9 (Ti-C_q≡C_q), 132.0 (*o*-CH_{Ar}), 128.4 (*m*-CH_{Ar}), 126.9 (*p*-CH_{Ar}), 126.1 (C_{q,Ar}), 104.7 (Ti-C_q≡C_q), 60.1 (CH_{Cy}), 37.7 (CH_{2,Cy}), 27.5 (CH_{2,Cy}), 26.4 (CH_{2,Cy}) ppm.

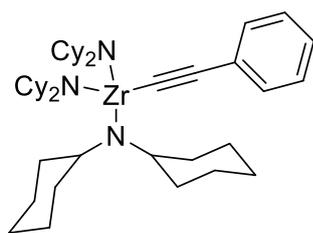
MS (LIFDI, Toluol): *m/z* (%) = 689 (100) [M]⁺.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2849 (m), 2086 (w), 1600 (w), 1485 (m), 1466 (m), 1443 (m), 1406 (m), 1363 (w), 1345 (m), 1317 (m), 1261 (m), 1222 (m), 1207 (m), 1181 (m), 1160 (m), 1142 (m), 1112 (m), 1070 (m), 1020 (m), 981 (m), 947 (m), 891 (m), 879 (m), 844 (m), 802 (m), 788 (m), 779 (m), 766 (m), 754 (s), 690 (s), 670 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 190 °C (dec)

Elementaranalyse: C₄₄H₇₁N₃Ti: ber.: C 76.60, H 10.37, N 6.09; gef.: C 73.70, H 11.27, N 6.40.

Synthese der Verbindung 18-Zr



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.30 mmol) der Verbindung **14-Zr** und 33 mg (0.30 mmol) Lithiumphenylacetylid in 10 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines farblosen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **18-Zr** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 133 mg (0.18 mmol, 60%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 7.61-7.57 (m, 2H, *o*-CH_{Ar}), 7.07-7.03 (m, 2H, *m*-CH_{Ar}), 6.99-6.94 (m, 1H, *p*-CH_{Ar}), 3.43-3.36 (m, 6H, CH_{Cy}), 2.14-2.08 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.88-1.82 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.77-1.69 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.65-1.59 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.53-1.42 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.23-1.13 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 140.2 (Zr-C_q≡C_q), 132.1 (*o*-CH_{Ar}), 128.4 (*m*-CH_{Ar}), 127.2 (*p*-CH_{Ar}), 125.8 (C_{q,Ar}), 108.1 (Zr-C_q≡C_q), 56.0 (CH_{Cy}), 38.4 (CH_{2,Cy}), 27.2 (CH_{2,Cy}), 26.3 (CH_{2,Cy}) ppm.

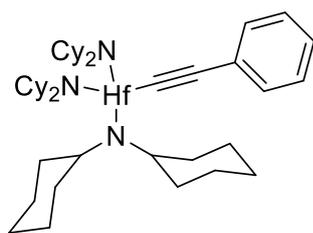
MS (LIFDI, Toluol): *m/z* (%) = 731 (100) [M]⁺.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2847 (s), 2079 (w), 1596 (w), 1484 (m), 1465 (m), 1447 (m), 1418 (m), 1365 (m), 1346 (w), 1332 (w), 1250 (m), 1241 (m), 1201 (m), 1182 (m), 1160 (m), 1144 (m), 1116 (m), 1067 (w), 1026 (m), 984 (m), 948 (s), 913 (w), 906 (w), 892 (m), 842 (m), 803 (m), 779 (s), 754 (s), 689 (s), 676 (s), 638 (w), 589 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 162 °C (dec)

Elementaranalyse: C₄₄H₇₁N₃Zr: ber.: C 72.07, H 9.76, N 5.73; gef.: C 71.48, H 9.86, N 5.39.

Synthese der Verbindung 18-Hf



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.26 mmol) der Verbindung **14-Hf** und 29 mg (0.26 mmol) Lithiumphenylacetylid in 10 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nun wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines farblosen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **18-Hf** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

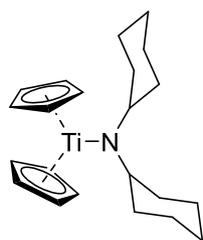
Ausbeute: 125 mg (0.15 mmol, 58%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 7.60-7.56 (m, 2H, *o*-CH_{Ar}), 7.06-7.01 (m, 2H, *m*-CH_{Ar}), 6.98-6.94 (m, 1H, *p*-CH_{Ar}), 3.47-3.40 (m, 6H, CH_{Cy}), 2.15-2.08 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.89-1.82 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.79-1.70 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.65-1.59 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.51-1.40 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.24-1.13 (m, 6H, CH_{2,Cy}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 155.9 (Hf-C_q≡C_q), 132.1 (*o*-CH_{Ar}), 128.5 (*m*-CH_{Ar}), 127.5 (*p*-CH_{Ar}), 125.3 (C_{q,Ar}), 110.8 (Hf-C_q≡C_q), 55.2 (CH_{Cy}), 38.4 (CH_{2,Cy}), 27.3 (CH_{2,Cy}), 26.3 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2923 (s), 2850 (s), 2087 (w), 1597 (w), 1485 (w), 1464 (w), 1447 (m), 1416 (w), 1334 (w), 1250 (m), 1203 (w), 1161 (m), 1144 (m), 1117 (m), 1069 (w), 1026 (m), 984 (w), 950 (m), 914 (w), 892 (m), 842 (m), 803 (m), 786 (m), 779 (m), 754 (s), 689 (m), 677 (m), 668 (m), 664 (w), 646 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 140 °C (dec)

Elementaranalyse: C₄₄H₇₁N₃Hf: ber.: C 64.41, H 8.72, N 5.12; gef.: C 62.67, H 9.53, N 5.24.

Synthese von Cp₂TiNCy₂ (19a)

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.47 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 175 mg (0.94 mmol) Lithium-dicyclohexylamid (**L1**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines braunen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19a** wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 209 mg (0.58 mmol, 62%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: $B_0 = 339.91$ mT, g-Faktor = 1.9766.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2921$ (m), 2845 (m), 1584 (m), 1462 (m), 1443 (m), 1428 (m), 1360 (m), 1344 (m), 1258 (m), 1248 (m), 1237 (m), 1168 (m), 1127 (m), 1064 (w), 1012 (s), 988 (m), 938 (m), 890 (m), 843 (m), 819 (m), 789 (s), 773 (s), 692 (w), 662 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 98 °C (dec)

Synthese von Cp₂TiNEt₂ (19b)

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.47 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 79 mg (0.94 mmol) Lithiumdiethylamid (**L2**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines braunen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19b** wurde als brauner Feststoff erhalten.

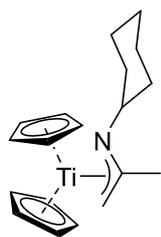
Ausbeute: 124 mg (0.50 mmol, 53%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: B₀ = 338.79 mT, g-Faktor = 1.9833.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3085 (m), 2952 (m), 2916 (w), 2854 (m), 1687 (w), 1577 (w), 1437 (m), 1363 (m), 1346 (m), 1263 (w), 1180 (m), 1123 (m), 1059 (m), 1012 (s), 997 (s), 872 (s), 843 (m), 772 (s), 613 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 69 °C (dec)

Synthese von Cp₂TiNCy(ⁱPr-1-en) (19c)

In einem Schlenkrohr wurden 520 mg (1.22 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 358 mg (2.44 mmol) Lithium-*N*-isopropylcyclohexylamid (**L3**) in 40 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines grünen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19c** wurde als grüner Feststoff erhalten.

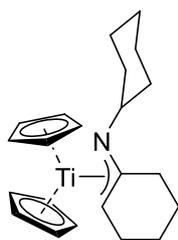
Ausbeute: 370 mg (1.17 mmol, 48%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: B₀ = 337.54 mT, g-Faktor = 1.9906.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3087 (w), 2926 (m), 2852 (m), 1663 (w), 1577 (w), 1507 (w), 1439 (m), 1356 (m), 1301 (w), 1258 (w), 1123 (w), 1013 (s), 844 (w), 782 (s), 657 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 122 °C

Synthese von Cp₂TiNCy(Cy-1-en) (19d)

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.47 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 174 mg (0.94 mmol) Lithium-*N*-cyclohexylcyclohex-1-en-1-ylamid (**L4**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19d** wurde als roter Feststoff erhalten.

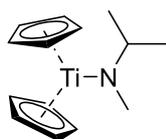
Ausbeute: 223 mg (0.63 mmol, 67%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: $B_0 = 337.97$ mT, g-Faktor = 1.9880.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2922$ (s), 2851 (m), 1659 (w), 1510 (m), 1462 (w), 1442 (m), 1422 (m), 1387 (m), 1334 (m), 1304 (m), 1279 (m), 1257 (m), 1125 (m), 1106 (m), 1078 (m), 1015 (s), 983 (w), 956 (w), 894 (m), 846 (m), 790 (s), 780 (s), 716 (m), 648 (m), 630 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 122 °C

Synthese von Cp₂TiNMe(*i*Pr) (19e)

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.47 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 74 mg (0.94 mmol) Lithium-*N*-methylisopropylamid (**L5**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines gel-grünen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19e** wurde als gelb-grüner Feststoff erhalten.

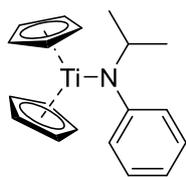
Ausbeute: 116 mg (0.46 mmol, 50%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: B₀ = 339.21 mT, g-Faktor = 1.9809.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3067 (w), 2960 (m), 2925 (w), 2863 (m), 2786 (w), 1695 (w), 1581 (w), 1437 (m), 1408 (w), 1367 (m), 1349 (m), 1321 (w), 1260 (m), 1138 (m), 1123 (w), 1103 (w), 1071 (w), 1013 (s), 919 (s), 843 (w), 783 (s), 694 (m), 619 (w), 608 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 87 °C

Synthese von Cp₂TiNPh(ⁱPr) (19f)

In einem Schlenkrohr wurden 500 mg (1.17 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 331 mg (2.34 mmol) Lithium-*N*-isopropylphenylamid (**L6**) in 50 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19f** wurde als roter Feststoff erhalten.

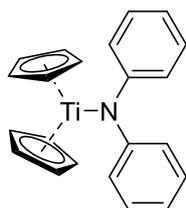
Ausbeute: 495 mg (1.59 mmol, 68%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: B₀ = 339.49 mT, g-Faktor = 1.9791.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 2967 (m), 2933 (w), 2866 (w), 2814 (w), 1714 (w), 1589 (m), 1543 (w), 1505 (m), 1476 (m), 1437 (m), 1376 (m), 1359 (m), 1341 (w), 1305 (m), 1257 (m), 1178 (m), 1155 (m), 1141 (m), 1123 (m), 1063 (w), 1012 (m), 969 (m), 908 (w), 843 (w), 792 (s), 773 (s), 745 (s), 691 (s), 608 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 67 °C

Synthese von Cp₂TiNPh₂ (19g)

In einem Schlenkrohr wurden 520 mg (1.22 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 427 mg (2.44 mmol) Lithiumdiphenylamid (**L7**) in 50 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19g** wurde als roter Feststoff erhalten.

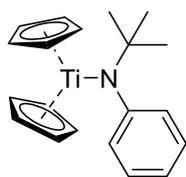
Ausbeute: 328 mg (0.95 mmol, 39%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: B₀ = 340.98 mT, g-Faktor = 1.9704.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3049 (m), 2962 (m), 1591 (s), 1493 (s), 1477 (s), 1439 (m), 1417 (m), 1304 (s), 1261 (s), 1207 (s), 1169 (s), 1153 (s), 1076 (s), 1012 (s), 989 (s), 893 (m), 868 (m), 842 (m), 789 (s), 745 (s), 687 (s) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 117 °C

Synthese von Cp₂TiNPh(^tBu) (19h)

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.47 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 145 mg (0.94 mmol) Lithium-*N*-*tert*-butylphenylamid (**L8**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19h** wurde als roter Feststoff erhalten.

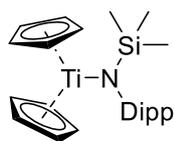
Ausbeute: 200 mg (0.62 mmol, 66%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: B₀ = 339.34 mT, g-Faktor = 1.9775.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3090 (w), 2970 (m), 1714 (m), 1600 (m), 1579 (m), 1540 (m), 1498 (m), 1471 (m), 1439 (m), 1385 (m), 1356 (m), 1322 (m), 1298 (m), 1263 (m), 1220 (m), 1196 (m), 1176 (m), 1125 (m), 1084 (m), 1067 (m), 1012 (s), 983 (m), 948 (m), 904 (m), 842 (m), 787 (s), 771 (s), 741 (s), 696 (m), 660 (m), 624 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 112 °C

Synthese von Cp₂TiNDipp(SiMe₃) (19i)

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.47 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 239 mg (0.94 mmol) Lithium-*N*-trimethylsilyl-2,6-diisopropylphenylamid (**L9**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei

Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19i** wurde als roter Feststoff erhalten.

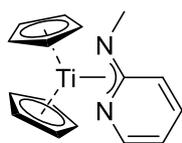
Ausbeute: 195 mg (0.45 mmol, 48%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: $B_0 = 339.19$ mT, g-Faktor = 1.9809.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 3053$ (w), 2959 (m), 2868 (m), 1619 (m), 1585 (w), 1508 (w), 1459 (m), 1437 (m), 1383 (w), 1357 (m), 1320 (m), 1263 (m), 1243 (m), 1195 (m), 1096 (w), 1057 (w), 1044 (w), 1013 (m), 958 (w), 886 (w), 851 (m), 787 (s), 747 (s), 690 (w), 662 (w), 626 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 58 °C (dec)

Synthese von Cp₂TiNMe(2-Py) (19j)

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.47 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 107 mg (0.94 mmol) Lithium-*N*-methyl-2-pyridylamid (**L10**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Bereits während des Einengens war die Bildung grüner Nadeln zu beobachten. Zusätzlich wurde die Lösung über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19j** wurde in Form dunkelgrüner Nadeln erhalten.

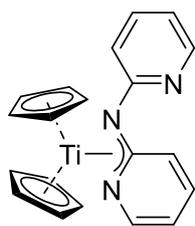
Ausbeute: 262 mg (0.92 mmol, 98%)

NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: $B_0 = 338.54$ mT, g-Faktor = 1.9847.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 3260$ (w), 3095 (w), 1601 (s), 1570 (m), 1509 (m), 1458 (m), 1420 (m), 1409 (m), 1328 (m), 1288 (m), 1261 (m), 1154 (m), 1125 (m), 1078 (m), 1015 (s), 982 (m), 856 (m), 792 (s), 770 (s), 734 (m), 662 (m), 624 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 76 °C

Synthese von Cp₂TiNMe(2-Py) (19k)

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.47 mmol) Titanocenchlorid-Dimer und 166 mg (0.94 mmol) Lithium-di(2-pyridyl)amid (**L11**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **19k** wurde in Form eines dunkelgrünen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 125 mg (0.36 mmol, 38%)

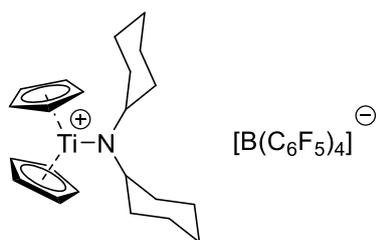
NMR: Nicht gemessen, Probe paramagnetisch

ESR: B₀ = 338.52 mT, g-Faktor = 1.9849.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3102 (w), 3060 (w), 2994 (w), 17011 (w), 1582 (s), 1553 (m), 1530 (m), 1456 (s), 1435 (s), 1421 (s), 1379 (s), 1340 (m), 1313 (m), 1301 (m), 1276 (m), 1242 (m), 1191 (w), 1141 (s), 1111 (m), 1097 (m), 1008 (s), 984 (m), 950 (w), 921 (m), 906 (m), 858 (w), 839 (w), 794 (s), 768 (s), 731 (s), 694 (m), 645 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 130 °C (dec)

Synthese von $[\text{Cp}_2\text{TiNCy}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**20a**)



Route 1: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.28 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiNCy}_2$ (**19a**) und 241 mg (0.28 mmol) $[\text{Fc}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 20 mL Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach kurzer Zeit war die Bildung einer zweiten öligen Phase am Boden des

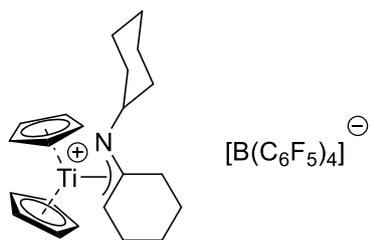
Schlenkrohres zu beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Nachdem das Produkt im Vakuum getrocknet wurde, konnte Verbindung **20a** als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: Es wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten.

Route 2: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.28 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiNCy}_2$ (**19a**) und 257 mg (0.28 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach kurzer Zeit war die Bildung einer öligen Phase am Boden des Schlenkrohres zu beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die Verbindung **20a** im Vakuum getrocknet und als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten.

Synthese von $[\text{Cp}_2\text{TiNCy}(\text{Cy-1-en})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**20b**)



Route 1: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.28 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiNCy}(\text{Cy-1-en})$ (**19d**) und 243 mg (0.28 mmol) $[\text{Fc}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 20 mL Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach kurzer Zeit war die Bildung einer zweiten öligen Phase am Boden des

Schlenkrohres zu beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Nachdem das Produkt im Vakuum getrocknet wurde, konnte Verbindung **20b** als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 170 mg (0.16 mmol, 59%)

Route 2: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.28 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiNCy}(\text{Cy-1-en})$ (**19d**) und 259 mg (0.28 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach kurzer Zeit war die Bildung einer öligen Phase am Boden des Schlenkrohres zu beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die Verbindung **20b** im Vakuum getrocknet und als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 226 mg (0.22 mmol, 78%)

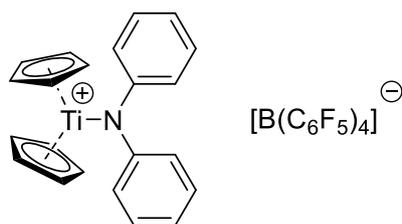
NMR:

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 301.0 K): δ = 6.61 (s, 5H, CH_{Cp}), 6.47 (s, 5H, CH_{Cp}), 4.43 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1.9 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 3.67-3.60 (m, 1H, CH_{Cy}), 2.80-2.76 (m, 1H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 2.24-2.20 (m, 1H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 2.08-1.96 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.81-1.75 (m, 2H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.71-1.63 (m, 3H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.57-1.50 (m, 1H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.47-1.42 (m, 1H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.30-1.24 (m, 2H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.07 (qt, $J_{\text{H,H}} = 13.2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 0.95 (qd, $J_{\text{H,H}} = 13.0$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 0.76 (qd, $J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2 , 300.2 K): δ = 176.2 ($\underline{\text{C}}_{\text{q}}=\text{CH}$), 148.7 (dm, $J_{\text{C,F}} = 240.8$ Hz, CF), 138.8 (dm, $J_{\text{C,F}} = 243.9$ Hz, CF), 136.8 (dm, $J_{\text{C,F}} = 248.4$ Hz, CF), 125.4-123.4 (*ipso*- $\text{C}_{\text{q,Anion}}$), 120.1 (CH_{Cp}), 119.9 (CH_{Cp}), 76.6 ($\text{C}_{\text{q}}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 61.2 (CH_{Cy}), 36.1 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 33.7 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 33.4

(CH_{2,Cy}), 30.2 (CH_{2,Cy}), 27.9 (CH_{2,Cy}), 25.3 (CH_{2,Cy}), 25.2 (CH_{2,Cy}), 25.0 (CH_{2,Cy}), 24.7 (CH_{2,Cy}) ppm. ¹¹B NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 300.1): δ = -16.6 ppm. ¹⁹F NMR (470 MHz, CD₂Cl₂, 305.1 K): δ = -132.9-(-133.1) (m, 8F, *o*-F), -163.6 (t, ³J_{F,F} = 20.3 Hz, 4F, *p*-F), -167.4-(-167.6) (m, 8F, *m*-F) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2865 (w), 1643 (m), 1513 (m), 1460 (s), 1374 (w), 1262 (m), 1085 (m), 1027 (w), 977 (s), 804 (m), 774 (m), 756 (m), 725 (m), 683 (m), 661 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 95 °C

Synthese von $[\text{Cp}_2\text{TiNPh}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (20c**)**

Route 1: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.29 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiNPh}_2$ (**19g**) und 250 mg (0.29 mmol) $[\text{Fc}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 20 mL Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach kurzer Zeit war die Bildung einer zweiten öligen Phase am

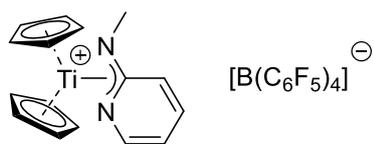
Boden des Schlenkrohres zu beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Nachdem das Produkt im Vakuum getrocknet wurde, konnte Verbindung **20c** als roter Feststoff erhalten werden.

Es wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten.

Route 2: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.29 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiNPh}_2$ (**19g**) und 260 mg (0.29 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach kurzer Zeit war die Bildung einer öligen Phase am Boden des Schlenkrohres zu beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die Verbindung **20c** im Vakuum getrocknet und als roter Feststoff erhalten.

Es wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten.

Synthese von $[\text{Cp}_2\text{TiNMe}(2\text{-Py})]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**20d**)



Route 1: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.35 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiNMe}(2\text{-Py})$ (**19j**) und 303 mg (0.35 mmol) $[\text{Fc}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 20 mL Toluol bei

Raumtemperatur gerührt. Bereits nach kurzer Zeit war die Bildung einer zweiten öligen Phase am Boden des Schlenkrohres zu beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Nachdem das Produkt im Vakuum getrocknet wurde, konnte Verbindung **20d** als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 295 mg (0.31 mmol, 87%)

Route 2: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.35 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiNMe}(2\text{-Py})$ (**19j**) und 323 mg (0.35 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach kurzer Zeit war die Bildung einer öligen Phase am Boden des Schlenkrohres zu beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die Verbindung **20d** im Vakuum getrocknet und als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 258 mg (0.27 mmol, 76%)

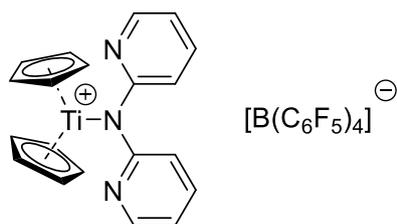
NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 301.0 K): δ = 7.71- 7.67 (m, 1H, CH_{Py}), 7.45-7.42 (m, 1H, CH_{Py}), 6.70 (s, 10H, CH_{Cp}), 6.58-6.54 (m, 1H, CH_{Py}), 6.41-6.38 (m, 1H, CH_{Py}), 3.07 (s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2 , 300.2 K): δ = 148.6 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 240.9$ Hz, CF, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 146.2 (CH_{Py}), 145.2 ($\text{C}_{\text{q,Py}}$), 141.9 (CH_{Py}), 138.7 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 243.2$ Hz, CF, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 136.8 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 239.6$ Hz, CF, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 123.3 (CH_{Cp}), 111.5 (CH_{Py}), 103.0 (CH_{Py}), 36.4 (CH_3) ppm. ($\text{C}_{\text{q}} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde nicht detektiert) $^{11}\text{B NMR}$ (160 MHz, CD_2Cl_2 , 300.1): δ = -17.2 ppm. $^{19}\text{F NMR}$ (470 MHz, CD_2Cl_2 , 305.1 K): δ = -132.9(-133.1) (m, 8F, *o*-F), -163.6 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20.3$ Hz, 4F, *p*-F), -167.5 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 19.3$ Hz, 8F, *m*-F) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3121 (w), 2915 (w), 1643 (m), 1609 (m), 1539 (m), 1457 (s), 1373 (w), 1296 (w), 1272 (m), 1166 (w), 1084 (m), 1025

(w), 975 (s), 830 (m), 811 (m), 772 (m), 756 (m), 731 (m), 683 (m), 661 (m), 610 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 121 °C

Synthese von $[\text{Cp}_2\text{TiN}(\text{2-Py})_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**20e**)



In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.29 mmol) $\text{Cp}_2\text{TiN}(\text{2-Py})_2$ (**19k**) und 265 mg (0.29 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach kurzer Zeit war die Bildung einer öligen Phase am Boden des Schlenkrohres zu

beobachten. Nach 16 Stunden wurden die Phasen durch vorsichtiges Dekantieren der Toluol-Phase getrennt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde die Verbindung **20e** im Vakuum getrocknet und als roter Feststoff erhalten.

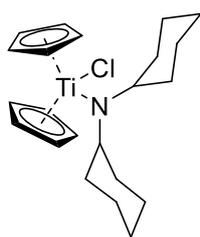
Ausbeute: 198 mg (0.19 mmol, 66%)

NMR: **^1H NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300.7 K): $\delta = 7.95\text{-}7.92$ (m, 2H, CH_{Py}), $7.82\text{-}7.77$ (m, 2H, CH_{Py}), $6.93\text{-}6.89$ (m, 2H, CH_{Py}), $6.69\text{-}6.65$ (m, 2H, CH_{Py}), 6.27 (s, 10H, CH_{Cp}) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2 , 299.8 K): $\delta = 155.9$ ($\text{C}_{\text{q,Py}}$), 148.6 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 239.1$ Hz, CF, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 148.6 (CH_{Py}), 141.5 (CH_{Py}), 138.7 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 246.3$ Hz, CF, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 136.7 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 244.0$ Hz, CF, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 117.3 (CH_{Cp}), 117.1 (CH_{Py}), 109.3 (CH_{Py}) ppm. ($\text{C}_{\text{q}} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde nicht detektiert) **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR** (160 MHz, CD_2Cl_2 , 299.8): $\delta = -13.5$ ppm. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** (470 MHz, CD_2Cl_2 , 299.8 K): $\delta = -132.9\text{-}(-133.1)$ (m, 8H, *o*-F), -163.7 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20.3$ Hz, 4H, *p*-F), $-167.4\text{-}(-167.6)$ (m, 8H, *m*-F) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 3119$ (w), 2359 (m), 2342 (m), 2332 (m), 1644 (m), 1614 (m), 1566 (w), 1539 (w), 1512 (m), 1459 (s), 1373 (w), 1342 (w), 1273 (m), 1153 (w), 1085 (m), 1030 (w), 976 (s), 908 (w), 828 (m), 770 (m), 756 (m), 735 (m), 683 (m), 661 (m), 610 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 65 °C

Synthese von $\text{Cp}_2\text{TiClNCy}_2$ (**21a**)



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.80 mmol) Titanocendichlorid und 150 mg (0.80 mmol) Lithiumdicyclohexylamid (**L1**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch heiß über eine P4-Fritte filtriert. Die grüne Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es war die Bildung eines grünen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **21a** wurde als grüner Feststoff erhalten.

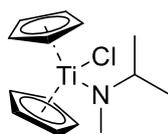
Ausbeute: 200 mg (0.51 mmol, 64%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 305.1 K): $\delta = 5.89$ (s, 10H, CH_{Cp}), 4.53-4.42 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.76-1.68 (m, 8H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.60-1.54 (m, 2H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.35-1.25 (m, 8H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.02-0.93 (m, 2H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 305.0 K): $\delta = 113.9$ (CH_{Cp}), 72.1 (CH_{Cy}), 35.5 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 28.5 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 26.6 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2924$ (m), 2844 (m), 1445 (m), 1398 (w), 1363 (w), 1350 (w), 1316 (w), 1248 (w), 1101 (m), 1014 (m), 975 (w), 935 (w), 895 (w), 871 (w), 804 (s), 734 (m), 635 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: $118\text{ }^\circ\text{C}$ (dec)

Synthese von $\text{Cp}_2\text{TiClNMe}(\text{Pr})$ (**21b**)



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.80 mmol) Titanocendichlorid und 64 mg (0.80 mmol) Lithium-*N*-methylisopropylamid (**L5**) in 20 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch heiß über eine P4-Fritte filtriert. Die grüne Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es war die Bildung eines grünen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **21b** wurde als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 188 mg (0.66 mmol, 83%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 305.2 K): $\delta = 5.78$ (s, 10H, CH_{Cp}), 4.70 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.16 (s, 3H, CH_3), 0.82 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 305.0 K): $\delta = 113.9$ (CH_{Cp}), 64.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.0 (CH_3), 20.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{15}\text{N NMR}$ (51 MHz, C_6D_6 , 305.0 K): $\delta = 332.2$ ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 3107$ (w), 2961 (w), 2927 (w), 2863 (w), 2782 (w), 1443 (m), 1401 (w), 1365 (m), 1354 (m), 1272 (w), 1170 (w), 1138 (m), 1070 (w), 1015 (m), 995 (m), 915 (m), 840 (m), 800 (s), 717 (m), 622 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: $73\text{ }^\circ\text{C}$ (dec)

Methylierung der Verbindung 21a

In einem Schlenkrohr wurden 150 mg (0.38 mmol) der Verbindung **21a** in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 0.24 mL einer Methyllithium-Lösung (1.6 M in Et₂O) wurde langsam zugetropft. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei 0 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 40 mL *n*-Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde auf ein Volumen von 10 mL eingeeengt und über Nacht bei -16 °C gelagert. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten. Das ¹H-NMR Spektrum deutet auf die Bildung mehrerer Spezies hin. Anhand von Literaturvergleichen kann die Bildung von Dimethyltitanocen **23** sowie Methyltitanocenchlorid **24** nachgewiesen werden. Die anderen Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

NMR (**23**): ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 294.4 K): δ = 5.58 (s, 10H, CH_{Cp}),
0.07 (s, 6H, CH₃) ppm.

NMR (**24**): ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 294.4 K): δ = 5.76 (s, 10H, CH_{Cp}),
0.85 (s, 3H, CH₃) ppm.

Die NMR-Daten entsprechen der Literatur.^{182, 183}

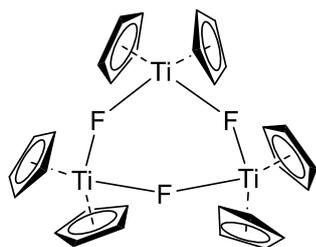
Methylierung der Verbindung 21b

In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.35 mmol) der Verbindung **21b** in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 0.22 mL einer Methyllithium-Lösung (1.6 M in Et₂O) wurde langsam zugetropft. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei 0 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 40 mL *n*-Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde auf ein Volumen von 10 mL eingeeengt und über Nacht bei -16 °C gelagert. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten. Das ¹H-NMR Spektrum deutet auf die Bildung mehrerer Spezies hin. Anhand von Literaturvergleichen kann die Bildung von Dimethyltitanocen **23** sowie Methyltitanocenchlorid **24** nachgewiesen werden. Die anderen Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

NMR (**23**): ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 294.4 K): δ = 5.58 (s, 10H, CH_{Cp}),
0.07 (s, 6H, CH₃) ppm.

NMR (**24**): ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 294.4 K): δ = 5.76 (s, 10H, CH_{Cp}),
0.85 (s, 3H, CH₃) ppm.

Die NMR-Daten entsprechen der Literatur.^{182, 183}

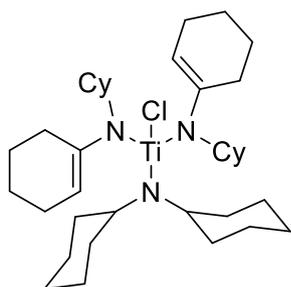
Synthese der Verbindung 25

In einem Schlenkrohr wurden 223 mg (1.03 mmol) Titanocendifluorid und 193 mg (1.03 mmol) Lithiumdicyclohexylamid in 40 mL Toluol gelöst. Nachdem das Reaktionsgemisch für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde auf ein Volumen von 10 mL eingengt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei die Bildung eines gelben kristallinen Feststoffs zu beobachten war.

Ausbeute: 253 mg (0.43 mmol, 42%)

Eine Charakterisierung des Produktes erfolgte lediglich über Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Synthese der Verbindung 26a



In einem Schlenkrohr wurden 500 mg (1.50 mmol) Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**11**) und 554 mg (3.00 mmol) Lithium-*N*-cyclohexylcyclohex-1-en-1-ylamid (**L4**) in 100 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die braungelbe Lösung wurde nun auf ein Volumen von 10 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines gelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **26a** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 574 mg (0.93 mmol, 62%)

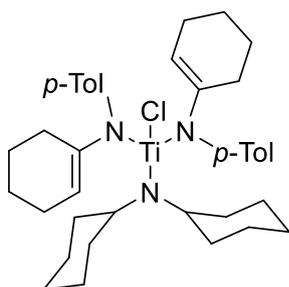
NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 5.45-5.40 (m, 2H, C=CH), 4.25-4.18 (m, 2H, CH_{Cy}), 3.84-3.76 (m, 2H, CH_{Cy,NCy₂}), 2.33-2.21 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 2.20-2.09 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 2.03-1.96 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.85-1.78 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.72-1.64 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.63-1.53 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.46-1.33 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.19-1.04 (m, 4H, CH_{2,Cy}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 144.5 (C_q=CH), 115.8 (C_q=CH), 61.7 (CH_{Cy}), 61.2 (CH_{Cy,NCy₂}), 35.8 (CH_{2,Cy}), 34.7 (CH_{2,Cy}), 34.2 (CH_{2,Cy}), 32.9 (CH_{2,Cy}), 27.3 (CH_{2,Cy}), 27.2 (CH_{2,Cy}), 27.0 (CH_{2,Cy}), 26.5 (CH_{2,Cy}), 26.3 (CH_{2,Cy}), 25.5 (CH_{2,Cy}), 23.8 (CH_{2,Cy}), 22.4 (CH_{2,Cy}) ppm. ¹⁵N NMR (51 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 310.2 (N-C=CH) ppm.

MS (LIFDI, Toluol): *m/z* (%) = 619 (100) [M]⁺.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2925 (s), 2850 (m), 1639 (m), 1446 (m), 1386 (m), 1332 (m), 1251 (m), 1167 (m), 1144 (m), 1109 (m), 1020 (m), 961 (s), 947 (m), 921 (m), 891 (m), 873 (m), 841 (m), 807 (m), 779 (m), 690 (m), 592 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 158 °C (dec)

Synthese der Verbindung 26b



In einem Schlenkrohr wurden 500 mg (1.50 mmol) Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**11**) und 578 mg (3.00 mmol) Lithium-*N*-*p*-tolylcyclohex-1-en-1-ylamid (**L12**) in 100 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die dunkelrote Lösung wurde nun auf ein Volumen von 10 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines dunkelroten Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **26b** wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

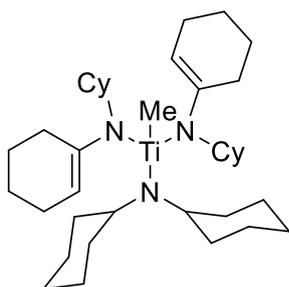
Ausbeute: 536 mg (0.84 mmol, 56%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.2 K): δ = 7.28-7.24 (m, 4H, *o*-CH_{Ar}), 7.06-7.02 (m, 4H, *m*-CH_{Ar}), 5.76-5.73 (m, 2H, C=CH), 3.75-3.68 (m, 2H, CH_{Cy}), 2.44-2.30 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 2.14 (s, 6H, CH₃), 2.07-2.00 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.65-1.53 (m, 20H, CH_{2,Cy}), 1.47-1.41 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.30-1.24 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.17-1.08 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.01-0.91 (m, 2H, CH_{2,Cy}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 149.4 (*p*-C_{q,Ar}), 141.7 (C_q=CH), 132.4 (*ipso*-C_{q,Ar}), 129.7 (*m*-CH_{Ar}), 122.5 (*o*-CH_{Ar}), 114.9 (C_q=CH), 61.9 (CH_{Cy}), 34.9 (CH_{2,Cy}), 28.1 (CH_{2,Cy}), 26.9 (CH_{2,Cy}), 26.0 (CH_{2,Cy}), 25.6 (CH_{2,Cy}), 23.5 (CH_{2,Cy}), 22.5 (CH_{2,Cy}), 20.9 (CH₃) ppm. ¹⁵N NMR (51 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 282.3 (N-C=CH) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2931 (s), 2855 (m), 1708 (w), 1598 (w), 1504 (s), 1446 (m), 1337 (w), 1292 (m), 1260 (m), 1240 (m), 1177 (m), 1156 (m), 1131 (m), 1095 (m), 1020 (m), 978 (m), 935 (m), 916 (m), 895 (m), 862 (m), 832 (m), 820 (m), 800 (m), 694 (w), 590 (w) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 123 °C (dec)

Synthese der Verbindung 27a



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.32 mmol) der Verbindung **26a** in 10 mL THF gelöst. Im Anschluss wurden bei Raumtemperatur 0.2 mL Methylolithium-Lösung (1.6 M in Et₂O) langsam zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 50 mL *n*-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Nun wurde die Lösung auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines hellgelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **27a** wurde als gelber Feststoff erhalten.

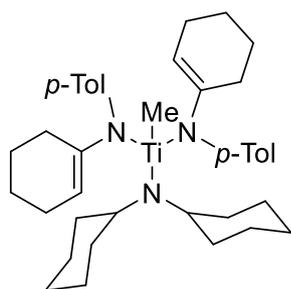
Ausbeute: 128 mg (0.21 mmol, 66%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 5.34-5.31 (m, 2H, C=CH), 4.01-3.94 (m, 2H, CH_{Cy}), 3.63-3.56 (m, 2H, CH_{Cy,NCy₂}), 2.21-2.10 (m, 10H, CH_{2,Cy}), 1.92-1.79 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.74-1.57 (m, 18H, CH_{2,Cy}), 1.45-1.33 (m, 10H, CH_{2,Cy}), 1.26-1.07 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 0.68 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 142.1 (C_q=CH), 113.4 (C_q=CH), 60.6 (CH_{Cy}), 58.7 (CH_{Cy,NCy₂}), 38.5 (CH₃), 36.5 (CH_{2,Cy}), 35.7 (CH_{2,Cy}), 35.1 (CH_{2,Cy}), 32.1 (CH_{2,Cy}), 27.5 (CH_{2,Cy}), 27.2 (CH_{2,Cy}), 27.0 (CH_{2,Cy}), 26.7 (CH_{2,Cy}), 26.5 (CH_{2,Cy}), 25.7 (CH_{2,Cy}), 24.0 (CH_{2,Cy}), 22.8 (CH_{2,Cy}) ppm. ¹⁵N NMR (51 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 278.6 (N-C=CH) ppm.

MS (LIFDI, Toluol): *m/z* (%) = 599 (100) [M]⁺.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2924 (s), 2851 (s), 1638 (m), 1446 (m), 1380 (m), 1333 (m), 1250 (m), 1167 (m), 1146 (m), 1113 (m), 1022 (m), 965 (m), 950 (s), 921 (m), 891 (m), 872 (m), 842 (m), 806 (m), 779 (m), 691 (m), 591 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 144 °C (dec)

Synthese der Verbindung **27b**

In einem Schlenkrohr wurden 650 mg (1.02 mmol) der Verbindung **26b** in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nun wurden 0.64 mL einer Methyllithium-Lösung (1.6 M in Et₂O) langsam zugetropft. Nachdem für zwei Stunden bei 0 °C gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die rote Lösung wurde nun auf ein Volumen von 10 mL eingeeengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **27b** wurde als roter Feststoff erhalten.

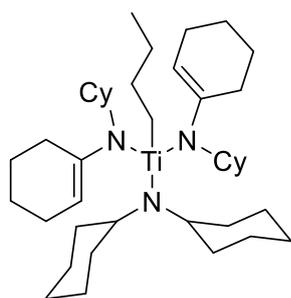
Ausbeute: 365 mg (0.59 mmol, 58%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.2 K): δ = 7.20-7.17 (m, 4H, *o*-CH_{Ar}), 7.07-7.03 (m, 4H, *m*-CH_{Ar}), 5.57-5.54 (m, 2H, C=CH), 3.61-3.53 (m, 2H, CH_{Cy}), 2.44-2.37 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.21-2.17 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.17 (s, 6H, CH_{3,p-Tol}), 2.15-2.03 (m, 3H, CH_{2,Cy}), 1.68-1.45 (m, 22H, CH_{2,Cy}), 1.20-1.11 (m, 7H, CH_{2,Cy}, CH_{3-Ti}), 0.97-0.87 (m, 3H, CH_{2,Cy}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 149.3 (*p*-C_{q,Ar}), 139.9 (C_q=CH), 131.1 (*ipso*-C_{q,Ar}), 129.7 (*m*-CH_{Ar}), 122.0 (*o*-CH_{Ar}), 113.8 (C_q=CH), 59.4 (CH_{Cy}), 46.1 (CH_{3-Ti}), 35.7 (CH_{2,Cy}), 28.3 (CH_{2,Cy}), 27.2 (CH_{2,Cy}), 26.1 (CH_{2,Cy}), 25.7 (CH_{2,Cy}), 23.9 (CH_{2,Cy}), 22.8 (CH_{2,Cy}), 20.8 (CH_{3,p-Tol}) ppm. ¹⁵N NMR (51 MHz, C₆D₆, 304.5 K): δ = 263.4 (N-C=CH) ppm.

MS (LIFDI, Toluol): *m/z* (%) = 615 (100) [M]⁺.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2922 (s), 2853 (m), 1602 (m), 1503 (s), 1447 (m), 1337 (m), 1296 (m), 1244 (s), 1176 (m), 1157 (m), 1135 (m), 1102 (m), 1023 (m), 952 (m), 933 (m), 893 (m), 820 (s), 800 (s), 697 (m), 591 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 106 °C

Synthese der Verbindung **28a**

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.32 mmol) der Verbindung **26a** in 10 mL THF gelöst. Im Anschluss wurden bei Raumtemperatur 0.13 mL *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 50 mL *n*-Hexan

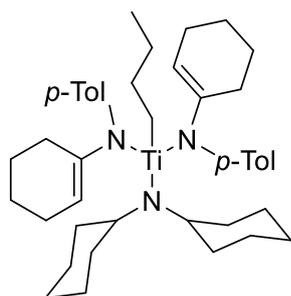
aufgenommen und über Celite filtriert. Nun wurde die Lösung auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines hellgelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **28a** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 116 mg (0.18 mmol, 56%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 5.44-5.42 (m, 2H, C=CH), 4.14-4.07 (m, 2H, CH_{Cy}), 3.73-3.65 (m, 2H, CH_{Cy,NCy₂}), 2.32-2.25 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.22-2.14 (m, 10H, CH_{2,Cy}, CH_{2,Butyl}), 1.94-1.89 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.88-1.82 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.75-1.69 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.68-1.62 (m, 6H, CH_{2,Cy}, CH_{2,Butyl}), 1.61-1.53 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.52-1.37 (m, 14H, CH_{2,Cy}), 1.15-1.11 (m, 2H, CH_{2,Butyl}), 1.07 (t, *J*_{H,H} = 7.3 Hz, 3H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 144.1 (C_q=CH), 114.5 (C_q=CH), 64.0 (CH_{2,Butyl}), 60.1 (CH_{Cy}), 58.6 (CH_{Cy,NCy₂}), 36.6 (CH_{2,Cy}), 35.3 (CH_{2,Cy}), 35.1 (CH_{2,Butyl}), 32.9 (CH_{2,Cy}), 29.7 (CH_{2,Butyl}), 27.5 (CH_{2,Cy}), 27.3 (CH_{2,Cy}), 27.1 (CH_{2,Cy}), 26.7 (CH_{2,Cy}), 26.4 (CH_{2,Cy}), 25.7 (CH_{2,Cy}), 24.0 (CH_{2,Cy}), 22.7 (CH_{2,Cy}), 14.0 (CH₃) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2920 (s), 2850 (s), 1640 (m), 1590 (w), 1448 (m), 1373 (m), 1344 (m), 1332 (m), 1314 (m), 1262 (m), 1250 (m), 1208 (m), 1165 (s), 1145 (m), 1132 (m), 1110 (m), 1051 (m), 1022 (s), 966 (s), 950 (s), 921 (m), 901 (m), 891 (m), 872 (s), 844 (m), 805 (m), 779 (m), 690 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 131 °C (dec)

Synthese der Verbindung **28b**

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.31 mmol) der Verbindung **26b** in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nun wurden 0.13 mL einer *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Nachdem für zwei Stunden bei 0 °C gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orange Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die orange Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines orangen Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **28b** wurde als oranger Feststoff erhalten.

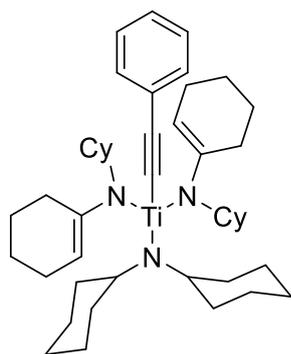
Ausbeute: 167 mg (0.25 mmol, 81%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 7.22-7.19 (m, 4H, *o*-CH_{Ar}), 7.07-7.03 (m, 4H, *m*-CH_{Ar}), 5.56-5.53 (m, 2H, C=CH), 3.58-3.51 (m, 2H, CH_{Cy}), 2.59-2.51 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.31-2.17 (m, 8H, CH_{2,Cy}, CH_{2,Butyl}), 2.16 (s, 6H, CH_{3,p-Tol}), 1.76-1.70 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.69-1.63 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.62-1.52 (m, 8H, CH_{2,Cy}, CH_{2,Butyl}), 1.51-1.36 (m, 10H, CH_{2,Cy}, CH_{2,Butyl}), 1.25-1.14 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.02 (t, *J*_{H,H} = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.96-0.86 (m, 2H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 149.0 (*p*-C_{q,Ar}), 142.6 (C_q=CH), 131.3 (*ipso*-C_{q,Ar}), 129.8 (*m*-CH_{Ar}), 121.8 (*o*-CH_{Ar}), 111.6 (C_q=CH), 73.8 (CH_{2,Butyl}), 58.7 (CH_{Cy}), 36.3 (CH_{2,Cy}), 35.6 (CH_{2,Butyl}), 29.0 (CH_{2,Butyl}), 28.5 (CH_{2,Cy}), 27.2 (CH_{2,Cy}), 26.1 (CH_{2,Cy}), 25.7 (CH_{2,Cy}), 23.9 (CH_{2,Cy}), 22.8 (CH_{2,Cy}), 20.9 (CH_{3,p-Tol}), 13.9 (CH₂CH₃) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3021 (w), 2919 (s), 2878 (m), 2851 (m), 1606 (m), 1567 (w), 1504 (s), 1449 (m), 1361 (w), 1336 (m), 1298 (m), 1284 (m), 1259 (m), 1250 (m), 1233 (m), 1176 (w), 1147 (m), 1134 (m), 1103 (m), 1019 (m), 974 (m), 954 (m), 936 (m), 890 (s), 869 (m), 845 (m), 823 (s), , 781 (m), 719 (m), 698 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 123 °C (dec)

Synthese der Verbindung 29a



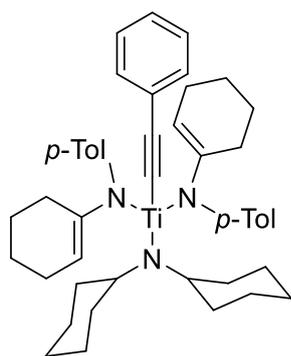
In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.32 mmol) der Verbindung **26a** und 35 mg (0.32 mmol) Lithiumphenylacetylid in 10 mL THF gelöst. Nachdem das Reaktionsgemisch für zwei Stunden gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 50 mL *n*-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Nun wurde die Lösung auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines hellgelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **29a** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 131 mg (0.19 mmol, 59%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 305.3 K): δ = 7.62-7.59 (m, 2H, *o*-CH_{Ar}), 7.13-7.09 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.00-6.96 (m, 1H, CH_{Ar}), 5.33-5.30 (m, 2H, C=CH), 3.89-3.78 (m, 4H, CH_{Cy}, CH_{Cy,NCy2}), 2.51-2.44 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.40-2.31 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 2.29-2.23 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.18-2.10 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.04-1.98 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.88-1.81 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.80-1.73 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.70-1.56 (m, 10H, CH_{2,Cy}), 1.51-1.32 (m, 10H, CH_{2,Cy}), 1.25-1.09 (m, 4H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 146.6 (Ti-C_q≡C_q), 140.8 (C=CH), 131.4 (*o*-CH_{Ar}), 128.5 (*m*-CH_{Ar}), 127.5 (C_{q,Ar}), 126.2 (*p*-CH_{Ar}), 112.3 (C=CH), 109.2 (Ti-C_q≡C_q), 62.2 (CH_{Cy}), 60.1 (CH_{Cy}), 36.5 (CH_{2,Cy}), 36.1 (CH_{2,Cy}), 35.7 (CH_{2,Cy}), 30.4 (CH_{2,Cy}), 27.4 (CH_{2,Cy}), 26.9 (CH_{2,Cy}), 26.8 (CH_{2,Cy}), 26.5 (CH_{2,Cy}), 26.0 (CH_{2,Cy}), 23.7 (CH_{2,Cy}), 22.9 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2929 (s), 2850 (s), 2164 (w), 1597 (m), 1570 (m), 1484 (m), 1445 (m), 1368 (m), 1345 (m), 1334 (m), 1275 (w), 1252 (m), 1230 (m), 1204 (m), 1162 (m), 1144 (m), 1102 (m), 1066 (m), 1030 (m), 981 (m), 951 (m), 917 (w), 895 (m), 871 (m), 845 (m), 804 (m), 786 (s), 755 (s), 690 (s), 658 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 144 °C

Synthese der Verbindung **29b**

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.31 mmol) der Verbindung **26b** und 34 mg (0.31 mmol) Lithiumphenylacetylid in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wurde mittels Eisbades auf 0 °C gekühlt. Nachdem für zwei Stunden bei 0 °C gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die rote Lösung wurde nun auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **29b** wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 174 mg (0.25 mmol, 81%)

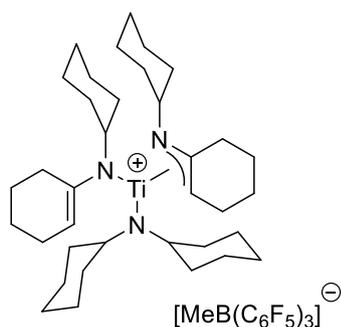
NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.2 K): δ = 7.65-7.63 (m, 2H, *o*-CH_{Ar}), 7.29-7.25 (m, 4H, *o*-CH_{Ar,p-Tol}), 7.14-7.10 (m, 2H, *m*-CH_{Ar}), 7.06-7.03 (m, 4H, *m*-CH_{Ar,p-Tol}), 7.03-6.99 (m, 1H, *p*-CH_{Ar}), 5.86-5.83 (m, 2H, C=CH), 3.96-3.87 (m, 2H, CH_{Cy}), 2.60-2.52 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.44-2.36 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.30-2.22 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.16 (s, 6H, CH₃), 1.98-1.91 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.91-1.85 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.71-1.53 (m, 16H, CH_{2,Cy}), 1.51-1.44 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.32-1.21 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 0.99-0.90 (m, 2H, CH_{2,Cy}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 149.1 (*p*-C_{q,Ar,p-Tol}), 146.3 (Ti-C_q≡C_q), 138.5 (C=CH), 131.9 (*ipso*-C_{q,Ar,p-Tol}), 131.7 (*o*-CH_{Ar}), 129.7 (*m*-CH_{Ar,p-Tol}), 128.6 (*m*-CH_{Ar}), 126.8 (C_{q,Ar}), 126.7 (*p*-CH_{Ar}), 122.5 (*o*-CH_{Ar,p-Tol}), 115.3 (C=C_q), 109.7 (Ti-C_q≡C_q), 60.6 (CH_{Cy}), 35.9 (CH_{2,Cy}), 28.1 (CH_{2,Cy}), 27.1 (CH_{2,Cy}), 26.1 (CH_{2,Cy}), 26.0 (CH_{2,Cy}), 23.6 (CH_{2,Cy}), 22.7 (CH_{2,Cy}), 20.9 (CH₃) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 3053 (w), 3023 (w), 2930 (m), 2919 (m), 2851 (m), 1627 (w), 1598 (m), 1567 (m), 1503 (s), 1483 (m), 1445 (m), 1407 (w), 1360 (w), 1337 (w), 1291 (s), 1262 (m), 1248 (s), 1203 (m), 1176 (m), 1156 (m), 1141 (m), 1107 (m), 1067

(m), 1022 (m), 981 (w), 941 (m), 933 (m), 915 (m), 900 (m),
868 (w), 841 (m), 825 (s), 801 (m), 785 (m), 751 (s), 715 (w),
688 (s), 635 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 107 °C (dec)

Synthese der Verbindung 30a



In einem Schlenkrohr wurden 250 mg (0.42 mmol) der Verbindung **27a** und 214 mg (0.42 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran in 20 mL *n*-Hexan gelöst. Bereits nach kurzer Zeit war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **30a** wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 385 mg (0.35 mmol, 83%)

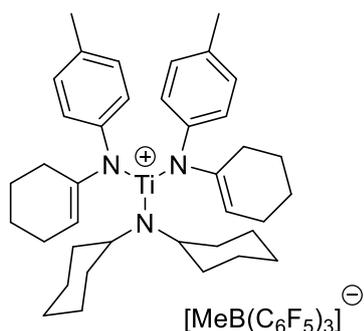
¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 193.0 K): δ = 5.82 (s, 1H, C=CH_{Azaallyl}), 3.69-3.60 (m, 1H, CH_{Cy,NCy₂}), 3.38-3.29 (m, 1H, CH_{Cy,NCy₂}), 2.99 (s, 1H, CH_{Cy,Enamid}), 2.88-2.79 (m, 2H, CH_{Cy}, CH_{2,Cy}), 2.65 (d, *J*_{H,H} = 16.6 Hz, 1H, CH_{2,Cy}), 2.46-2.37 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 2.28-2.20 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 2.20-2.10 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.00-1.83 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.82-1.70 (m, 14H, CH_{2,Cy}), 1.69-1.57 (m, 6H, CH_{Cy}, CH_{2,Cy}), 1.56-1.43 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.42-1.34 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.29-1.11 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.07-1.00 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 0.99-0.87 (m, 3H, CH_{2,Cy}), 0.32 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 193.0 K): δ = 162.8 (C_q=CH), 156.6 (C_q=CH), 147.3 (dm, *J*_{C,F} = 232.6 Hz, CF), 136.7 (dm, *J*_{C,F} = 243.5 Hz, CF), 135.6 (dm, *J*_{C,F} = 247.2 Hz, CF), 128.0-126.9 (m, *ipso*-C_{q,Anion}), 92.5 (C_q=CH_{Enamid}), 86.1 (C_q=CH_{Azaallyl}), 63.7 (CH_{Cy}), 61.4 (CH_{Cy,NCy₂}), 46.7 (CH_{Cy}), 37.0 (CH_{2,Cy}), 36.0 (CH_{2,Cy}), 35.9 (CH_{2,Cy}), 35.4 (CH_{2,Cy}), 35.0 (CH_{2,Cy}), 34.2 (CH_{2,Cy}), 32.9 (CH_{2,Cy}), 32.7 (CH_{2,Cy}), 28.0 (CH_{2,Cy}), 27.2 (CH_{2,Cy}), 25.5 (CH_{2,Cy}), 25.4 (CH_{2,Cy}), 25.3 (CH_{2,Cy}), 24.8 (CH_{2,Cy}), 24.8 (CH_{2,Cy}), 24.7 (CH_{2,Cy}), 24.6 (CH_{2,Cy}), 24.6 (CH_{2,Cy}), 24.3 (CH_{2,Cy}), 24.0 (CH_{2,Cy}), 23.5 (CH_{2,Cy}), 21.8 (CH_{2,Cy}), 21.1 (CH_{2,Cy}), 20.9 (CH_{2,Cy}), 20.5 (CH_{2,Cy}), 8.7 (CH₃) ppm. (Die chemische Verschiebung des ¹³C-Kerns der Methylgruppe konnte über ¹H/¹³C-HMBC und ¹H/¹³C-HMQC NMR Spektren

zugeordnet werden.) **^{13}C -gated decoupling** (126 MHz, CD_2Cl_2 , 193.0 K): $\delta = 92.5$ (d, $J_{\text{C,H}} = 146.0$ Hz, $\text{C}_q=\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Enamid}}$), 86.1 (d, $J_{\text{C,H}} = 145.2$ Hz, $\text{C}_q=\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{Azaallyl}}$), 63.8 (d, $J_{\text{C,H}} = 131.8$ Hz, CH_{Cy}), 61.4 (d, $J_{\text{C,H}} = 134.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Cy,NCy}_2}$), 46.7 (d, $J_{\text{C,H}} = 108.3$ Hz, CH_{Cy}) ppm. (Die restlichen CH-Kopplungskonstanten konnten auf Grund zu starker Überlagerungen der Signale nicht bestimmt werden.) **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR** (160 MHz, CD_2Cl_2 , 193.0 K): $\delta = -15.4$ ppm. **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** (470 MHz, CD_2Cl_2 , 193.0 K): $\delta = -133.5$ -(-133.7) (m, 6F, *o*-F), -163.8 (t, $J_{\text{F,F}} = 21.3$ Hz, 3F, *p*-F), -166.4-(-166.6) (m, 6F, *m*-F) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2935$ (m), 2856 (m), 1639 (m), 1509 (m), 1446 (s), 1264 (m), 1079 (s), 954 (m), 932 (m), 892 (w), 841 (m), 804 (w), 764 (m), 660 (m), 568 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 125 °C (dec)

Synthese der Verbindung 30b



In einem Schlenkrohr wurden 170 mg (0.28 mmol) der Verbindung **27b** und 141 mg (0.28 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran in 20 mL *n*-Hexan gelöst. Bereits nach kurzer Zeit war die Bildung eines roten Feststoffs zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **30c** wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 124 mg (0.11 mmol, 39%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, THF-*d*₈, 305.0 K): δ = 7.21-7.18 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.04-7.00 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.85-6.82 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.51-6.47 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.35-5.32 (m, 1H, C=CH), 3.70-3.59 (m, 2H, CH_{Cy}), 2.40-2.36 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.32 (s, 3H, CH_{3,p-Tol}), 2.25 (s, 3H, CH_{3,p-Tol}), 2.18-2.13 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.97-1.90 (m, 3H, CH_{2,Cy}), 1.82-1.75 (m, 3H, CH_{2,Cy}), 1.69-1.62 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.60-1.55 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.53-1.47 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.35-1.28 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.23-1.03 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 0.51 (s, 3H, B-CH₃) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, THF-*d*₈, 305.0 K): δ = 154.7 (C_q=CH), 149.5 (dm, J_{C,F} = 236.2 Hz, CF), 147.9 (C_{q,Ar}), 146.8 (C_{q,Ar}), 139.4 (dm, J_{C,F} = 244.6 Hz, CF), 137.4 (dm, J_{C,F} = 244.5 Hz, CF), 136.8 (C_{q,Ar}), 131.0 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 122.8 (CH_{Ar}), 120.4 (CH_{Ar}), 111.7 (C=CH), 64.1 (CH_{Cy}), 40.2 (CH_{2,Cy}), 35.9 (CH_{2,Cy}), 31.8 (CH_{2,Cy}), 28.9 (CH_{2,Cy}), 28.6 (CH_{2,Cy}), 27.1 (CH_{2,Cy}), 26.9 (CH_{2,Cy}), 26.0 (CH_{2,Cy}), 23.4 (CH_{2,Cy}), 22.7 (CH_{2,Cy}), 21.0 (CH_{3,p-Tol}), 20.9 (CH_{3,p-Tol}), 10.6 (B-CH₃) ppm. (Die chemische Verschiebung des ¹³C-Kerns der Methylgruppe konnte über ¹H/¹³C-HMBC und ¹H/¹³C-HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions sowie der quartären Kohlenstoffatome des Nitrils konnten im ¹³C{¹H}-NMR Spektrum nicht detektiert werden.)

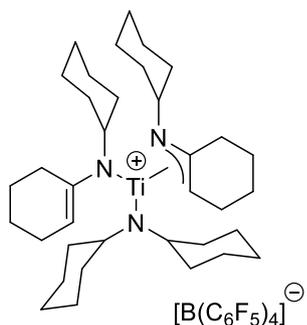
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, THF- d_6 , 305.0 K): $\delta = -14.9$ ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, THF- d_6 , 305.0 K): $\delta = -132.6$ -
(-132.8) (m, 6F, *o*-F), -167.0 (t, $J_{\text{F,F}} = 20.2$ Hz, 3F, *p*-F),
-169.0-(-169.2) (m, 6F, *m*-F) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2938$ (m), 2862 (m), 1640 (m), 1509 (s), 1447 (s), 1382
(w), 1267 (m), 1080 (s), 950 (m), 826 (m), 659 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 99 °C (dec)

Synthese der Verbindung 30c



Route 1: In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.33 mmol) der Verbindung **27a** und 288 mg (0.33 mmol) Ferrocenium Tetrakis(pentafluorophenyl)borat in 20 mL Toluol gelöst. Bereits nach kurzer Zeit war die Bildung einer roten polaren Phase am Kolbenboden zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **30c** wurde als roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 255 mg (0.23 mmol, 70%)

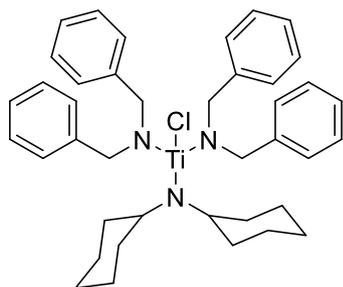
Route 2: In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.17 mmol) der Verbindung **27a** und 154 mg (0.17 mmol) Trityl Tetrakis(pentafluorophenyl)borat in 20 mL Toluol gelöst. Bereits nach kurzer Zeit war die Bildung einer roten polaren Phase am Kolbenboden zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 10 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt **30c** wurde als roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 98 mg (0.09 mmol, 53%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, 193.0 K): δ = 5.82 (s, 1H, C=CH_{Azaallyl}), 3.69-3.60 (m, 1H, CH_{Cy,NCy2}), 3.38-3.29 (m, 1H, CH_{Cy,NCy2}), 2.99 (s, 1H, CH_{Cy,Enamid}), 2.88-2.79 (m, 2H, CH_{Cy,CH2,Cy}), 2.65 (d, *J*_{H,H} = 16.6 Hz, 1H, CH_{2,Cy}), 2.46-2.37 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 2.28-2.20 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 2.20-2.10 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 2.00-1.83 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.82-1.70 (m, 14H, CH_{2,Cy}), 1.69-1.57 (m, 6H, CH_{Cy,CH2,Cy}), 1.56-1.43 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.42-1.34 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.29-1.11 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.07-1.00 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 0.99-0.87 (m, 3H, CH_{2,Cy}), 0.32 (s, 3H, CH₃) ppm. (Da **30a** und **30c** identische ¹H-NMR Spektren aufweisen, wurde nur das ¹H-NMR Spektrum gemessen.)

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2934 (m), 2859 (w), 1642 (m), 1511 (m), 1461 (s), 1374 (w), 1275 (m), 1084 (m), 978 (s), 801 (w), 774 (m), 756 (m), 683 (m), 661 (m), 610 (w), 602 (w), 573 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 137 °C (dec)

Synthese der Verbindung 31



In einem Schlenkrohr wurden 600 mg (1.79 mmol) Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**11**) und 729 mg (3.58 mmol) Lithium Dibenzylamid (**L13**) in 100 mL *n*-Hexan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Die gelbe Lösung wurde nun auf ein Volumen von 10 mL eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Es war die Bildung eines gelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **31** wurde als gelber Feststoff erhalten.

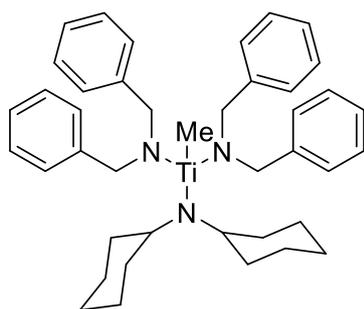
Ausbeute: 806 mg (1.22 mmol, 68%)

NMR: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 7.47-7.43 (m, 8H, *o*-CH_{Ar}), 7.20-7.15 (m, 8H, *m*-CH_{Ar}), 7.10-7.06 (m, 4H, *p*-CH_{Ar}), 5.03 (d, ²J_{H,H} = 14.7 Hz, 4H, CH_{2,Bn}), 4.93 (d, ²J_{H,H} = 14.6 Hz, 4H, CH_{2,Bn}), 3.83-3.75 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.97-1.92 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.78-1.72 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.70-1.57 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.41-1.30 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.16-1.06 (m, 2H, CH_{2,Cy}) ppm.
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 139.1 (C_{q,Ar}), 129.5 (*o*-CH_{Ar}), 128.6 (*m*-CH_{Ar}), 127.5 (*p*-CH_{Ar}), 60.9 (CH_{Cy}), 56.2 (CH_{2,Bn}), 36.2 (CH_{2,Cy}), 27.0 (CH_{2,Cy}), 26.0 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 3062 (w), 3028 (w), 2924 (m), 2872 (w), 2848 (m), 1600 (w), 1584 (w), 1493 (m), 1451 (m), 1434 (m), 1347 (m), 1325 (m), 1253 (w), 1221 (w), 1198 (m), 1164 (m), 1122 (m), 1102 (m), 1074 (m), 1035 (m), 1024 (m), 983 (m), 948 (m), 924 (m), 913 (m), 891 (m), 843 (m), 804 (m), 779 (m), 756 (s), 737 (s), 697 (s), 669 (m), 605 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 153 °C

Synthese der Verbindung 32



In einem Schlenkrohr wurden 400 mg (0.61 mmol) der Verbindung **31** in 20 mL THF auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurden 0.38 mL einer Methyllithium-Lösung (1.6 M in Et_2O) langsam zugetropft. Die rote Lösung wurde für zwei Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 50 mL *n*-Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde nun über Celite filtriert. Die hellgelbe Lösung wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es war die Bildung eines hellgelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **32** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

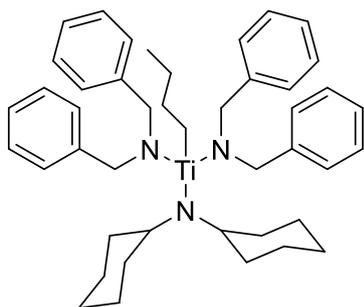
Ausbeute: 350 mg (0.55 mmol, 90%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300.1 K): $\delta = 7.40\text{--}7.35$ (m, 8H, *o*- CH_{Ar}), $7.23\text{--}7.18$ (m, 8H, *m*- CH_{Ar}), $7.12\text{--}7.07$ (m, 4H, *p*- CH_{Ar}), 4.94 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.9$ Hz, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 4.84 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.9$ Hz, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 3.73–3.66 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.90–1.84 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 1.79–1.74 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.68–1.58 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.40–1.30 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.16–1.06 (m, 2H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 0.89 (s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 301.1 K): $\delta = 140.0$ ($\text{C}_{\text{q,Ar}}$), 129.2 (*o*- CH_{Ar}), 128.6 (*m*- CH_{Ar}), 127.2 (*p*- CH_{Ar}), 58.3 (CH_{Cy}), 54.3 ($\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 37.0 (CH_3), 37.0 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 27.2 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 26.2 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 3082$ (w), 3060 (w), 3024 (w), 2927 (m), 2850 (m), 1600 (w), 1492 (m), 1451 (m), 1385 (w), 1350 (m), 1330 (m), 1267 (m), 1251 (w), 1198 (w), 1187 (w), 1160 (w), 1144 (m), 1108 (m), 1095 (m), 1026 (m), 982 (m), 953 (m), 942 (m), 923 (m), 909 (m), 889 (m), 843 (m), 817 (m), 805 (m), 780 (m), 753 (s), 735 (m), 695 (s), 674 (m), 661 (m), 610 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec)

Synthese der Verbindung 33



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.31 mmol) der Verbindung **31** in 10 mL THF auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurden 0.12 mL einer n -Butyllithium-Lösung (2.5 M in n -Hexan) langsam zugetropft. Die rote Lösung wurde für zwei Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 20 mL n -Hexan, welches ebenfalls auf eine Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wurde, aufgenommen. Die Suspension wurde nun über Celite filtriert. Die hellgelbe Lösung wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt und über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es war die Bildung eines hellgelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **33** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

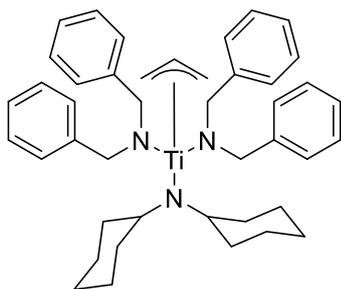
Ausbeute: 137 mg (0.20 mmol, 65%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 305.2 K): δ = 7.37-7.34 (m, 8H, o - CH_{Ar}), 7.23-7.18 (m, 8H, m - CH_{Ar}), 7.12-7.07 (m, 4H, p - CH_{Ar}), 4.97 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.9\text{ Hz}$, 4H, CH_2, Bn), 4.89 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.9\text{ Hz}$, 4H, CH_2, Bn), 3.78-3.71 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.94-1.89 (m, 4H, CH_2, Cy), 1.81-1.75 (m, 4H, CH_2, Cy), 1.71-1.59 (m, 5H, CH_2, Cy), 1.53-1.49 (m, 2H, $\text{CH}_2, \text{Butyl}$), 1.42-1.31 (m, 5H, CH_2, Cy , $\text{CH}_2, \text{butyl}$), 1.28-1.22 (m, 2H, CH_2, Cy), 1.15-1.06 (m, 2H, CH_2, Cy), 0.91-0.87 (m, 5H, $\text{CH}_2, \text{Butyl}$, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 305.0 K): δ = 140.0 ($\text{C}_{\text{q,Ar}}$), 129.2 (o - CH_{Ar}), 128.6 (m - CH_{Ar}), 127.2 (p - CH_{Ar}), 61.5 ($\text{CH}_2, \text{Butyl}$), 58.7 (CH_{Cy}), 54.4 (CH_2, Bn), 37.1 (CH_2, Cy), 33.7 ($\text{CH}_2, \text{Butyl}$), 29.2 ($\text{CH}_2, \text{Butyl}$), 27.2 (CH_2, Cy), 26.2 (CH_2, Cy), 13.8 (CH_3) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 3060 (w), 3025 (w), 2927 (m), 2849 (m), 2830 (m), 1600 (w), 1492 (m), 1451 (m), 1390 (w), 1345 (m), 1251 (w), 1196 (w), 1157 (w), 1144 (w), 1103 (m), 1081 (m), 1037 (m), 1026 (m), 981 (w), 953 (m), 943 (m), 921 (m), 908 (m), 888 (m), 844 (w), 818 (w), 779 (w), 750 (s), 695 (s), 670 (m), 607 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: $42\text{ }^{\circ}\text{C}$

Synthese der Verbindung 34



In einem Schlenkrohr wurden 65 mg (0.01 mmol) der Verbindung **31** in 10 mL THF auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurden 0.10 mL einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 M in THF) langsam zugetropft. Die gelbe Lösung wurde für zwei Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde nun über Celite filtriert. Die hellgelbe Lösung wurde auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es war die Bildung eines hellgelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **34** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

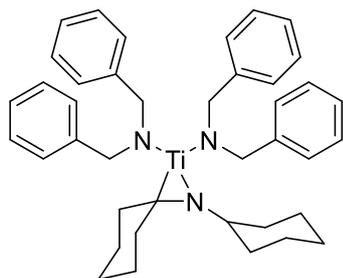
Ausbeute: 37 mg (0.06 mmol, 60%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 305.1 K): δ = 7.34-7.30 (m, 8H, *o*- CH_{Ar}), 7.21-7.15 (m, 8H, *m*- CH_{Ar}), 7.11-7.06 (m, 4H, *p*- CH_{Ar}), 6.51 (qi, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Hz, 1H, CH_{Allyl}), 4.98 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 4.93 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 15.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 3.78-3.70 (m, 2H, CH_{Cy}), 3.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Hz, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Allyl}}$), 1.93-1.86 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.78-1.71 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.67-1.56 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.40-1.29 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.12-1.01 (m, 2H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 305.0 K): δ = 143.3 (CH_{Allyl}), 139.5 ($\text{C}_{\text{q,Ar}}$), 129.2 (*o*- CH_{Ar}), 128.6 (*m*- CH_{Ar}), 127.2 (*p*- CH_{Ar}), 84.5 ($\text{CH}_{2,\text{Allyl}}$), 58.9 (CH_{Cy}), 54.7 ($\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 36.9 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 27.2 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 26.1 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 3027 (w), 2926 (m), 2850 (m), 1601 (m), 1492 (m), 1451 (m), 1347 (m), 1251 (w), 1181 (w), 1114 (m), 1101 (m), 1070 (w), 1038 (m), 1026 (m), 956 (w), 929 (m), 909 (m), 892 (m), 868 (w), 858 (w), 846 (w), 806 (w), 781 (w), 754 (s), 732 (s), 696 (s), 677 (s), 607 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: $91\text{ }^{\circ}\text{C}$

Synthese der Verbindung 35



In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.16 mmol) der Verbindung **32** in 10 mL Toluol gelöst. Im Anschluss wurde die Lösung für 21 Tage bei Raumtemperatur gerührt (Einen schnelleren Reaktionsfortschritt war bei Verwendung der Verbindung **33** zu erkennen. Hier war eine vollständige Umsetzung bereits nach 120 Stunden zu beobachten). Das

Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Das Produkt **35** wurde als gelber Feststoff erhalten.

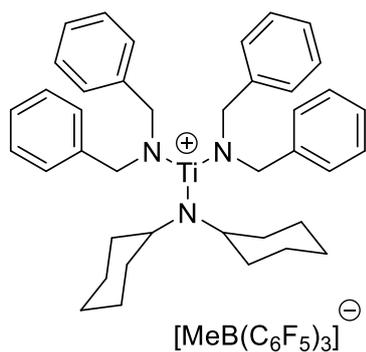
Ausbeute: 86 mg (0.14 mmol, 88%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 305.1 K): δ = 7.33-7.30 (m, 8H, *o*-CH_{Ar}), 7.17-7.12 (m, 8H, *m*-CH_{Ar}), 7.07-7.03 (m, 4H, *p*-CH_{Ar}), 5.05 (s, 8H, CH_{2,Bn}), 3.89-3.81 (m, 1H, CH_{Cy}), 2.02-1.95 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.80-1.69 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.63-1.55 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.55-1.50 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 1.40-1.26 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.17-1.00 (m, 3H, CH_{2,Cy}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, C₆D₆, 305.0 K): δ = 140.0 (C_{q,Ar}), 129.3 (*o*-CH_{Ar}), 128.4 (*m*-CH_{Ar}), 126.9 (*p*-CH_{Ar}), 60.9 (CH_{Cy}), 56.8 (CH_{2,Bn}), 37.4 (CH_{2,Cy}), 37.1 (CH_{2,Cy}), 35.0 (CH_{2,Cy}), 27.2 (CH_{2,Cy}), 27.0 (CH_{2,Cy}), 26.1 (CH_{2,Cy}) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 3060 (w), 3025 (w), 2928 (m), 2846 (m), 2825 (m), 1600 (w), 1492 (m), 1451 (m), 1426 (m), 1389 (w), 1345 (m), 1326 (m), 1308 (m), 1263 (m), 1196 (w), 1158 (w), 1144 (w), 1100 (m), 1071 (m), 1025 (m), 982 (w), 932 (m), 910 (m), 889 (m), 841 (w), 807 (m), 778 (m), 754 (s), 729 (s), 697 (s), 668 (s), 605 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 98 °C

Synthese der Verbindung 36



In einem Schlenkrohr wurden 400 mg (0.63 mmol) der Verbindung **32** und 322 mg (0.63 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran in 20 mL *n*-Hexan gelöst. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion war die Bildung eines leuchtend gelben Feststoffs zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der

Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt **36** wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 599 mg (0.52 mmol, 83%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, 305.0 K): δ = 7.34-7.29 (m, 12H, CH_{Ar}), 7.13-7.08 (m, 8H, CH_{Ar}), 4.94-4.84 (m, 8H, CH_{2,Bn}), 3.69-3.59 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.81-1.70 (m, 10H, CH_{2,Cy}), 1.60-1.51 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.27-1.17 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.10-1.02 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 0.58 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 305.0 K): δ = 148.7 (dm, *J*_{C,F} = 231.8 Hz, CF), 138.1 (dm, *J*_{C,F} = 273.8 Hz, CF), 136.9 (dm, *J*_{C,F} = 242.8 Hz, CF), 136.4 (C_{q,Ar}), 132.9 (C_{q,Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 62.3 (br s, CH_{Cy}), 56.5 (br s, CH_{2,Bn}), 36.5 (CH_{2,Cy}), 26.5 (CH_{2,Cy}), 25.6 (CH_{2,Cy}), 10.6 (CH₃) ppm. (Die chemische Verschiebung des ¹³C-Kerns der Methylgruppe konnte über ¹H/¹³C-HMBC und ¹H/¹³C-HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions konnten im ¹³C{¹H}-NMR Spektrum nicht detektiert werden.) **¹¹B{¹H} NMR** (160 MHz, 305.0 K, CD₂Cl₂): δ = -14.9 ppm. **¹⁹F{¹H} NMR** (470 MHz, 305.0 K, CD₂Cl₂): δ = -133.4-(-133.7) (m, 6F, *o*-F), -164.5-(-165.4) (m, 3F, *p*-F), -167.0-(-168.2) (m, 6F, *m*-F) ppm. (Im ¹⁹F{¹H} NMR Spektrum konnte eine Reihe weiterer Signale detektiert werden, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten.) **¹H NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, 193.0 K): δ = 7.39-7.34 (m, 2H,

CH_{Ar}), 7.33-7.18 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.17-7.13 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.99-6.92 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.63 (d, $J_{H,H} = 5.8$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 5.91 (d, $J_{H,H} = 16.0$ Hz, 1H, CH_{2,Bn}), 5.64 (d, $J_{H,H} = 11.9$ Hz, 1H, CH_{2,Bn}), 5.45 (d, $J_{H,H} = 16.0$ Hz, 1H, CH_{2,Bn}), 4.84 (d, $J_{H,H} = 11.5$ Hz, 1H, CH_{2,Bn}), 4.61-4.51 (m, 2H, CH_{Cy}, CH_{2,Bn}), 4.20 (d, $J_{H,H} = 16.2$ Hz, 1H, CH_{2,Bn}), 4.10 (d, $J_{H,H} = 9.9$ Hz, 2H, CH_{2,Bn}), 2.80 (s, 1H, CH_{Cy}), 2.17-2.08 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 1.96-1.89 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 1.87-1.80 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 1.75-1.64 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.62-1.57 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 1.53-1.33 (m, 5H, CH_{2,Cy}), 1.20-1.02 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 0.98-0.91 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 0.82-0.73 (m, 1H, CH_{2,Cy}), 0.68 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, 193.0 K): $\delta = 147.0$ (dm, $J_{C,F} = 234.4$ Hz, CF), 137.6 (dm, $J_{C,F} = 246.9$ Hz, CF), 136.3 (CH_{q,Ar}), 135.6 (dm, $J_{C,F} = 240.7$ Hz, CF), 135.5 (C_{q,Ar}), 134.4 (C_{q,Ar}), 134.3 (C_{q,Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 122.3-120.5 (*ipso*-C_{q,Anion}), 65.1 (CH_{Cy}), 58.3 (CH_{2,Bn}), 57.5 (CH_{2,Bn}), 55.0 (CH_{Cy}), 49.0 (CH_{2,Bn}), 47.9 (CH_{2,Bn}), 39.0 (CH_{2,Cy}), 36.4 (CH_{2,Cy}), 35.1 (CH_{2,Cy}), 32.6 (CH_{2,Cy}), 25.5 (CH_{2,Cy}), 25.3 (CH_{2,Cy}), 25.2 (CH_{2,Cy}), 24.6 (CH_{2,Cy}), 9.1 (CH₃) ppm. (Die chemische Verschiebung des ¹³C-Kerns der Methylgruppe konnte über ¹H/¹³C-HMBC und ¹H/¹³C-HMQC NMR Spektren zugeordnet werden.) **¹³C-gated decoupling** (126 MHz, 193.0 K, CD₂Cl₂): $\delta = 65.1$ (d, $J_{C,H} = 133.4$ Hz, CH_{Cy}), 58.3 (t, $J_{C,H} = 134.7$ Hz, CH_{2,Bn}), 57.5 (t, $J_{C,H} = 131.0$ Hz, CH_{2,Bn}), 55.6 (d, $J_{C,H} = 111.5$ Hz, CH_{Cy}), 49.0 (t, $J_{C,H} = 129.5$ Hz, CH_{2,Bn}), 47.9 (t, $J_{C,H} = 136.6$ Hz, CH_{2,Bn}), 39.0 (t, $J_{C,H} = 125.0$ Hz, CH_{2,Cy}), 36.4 (t, $J_{C,H} = 127.0$ Hz, CH_{2,Cy}), 35.1 (t, $J_{C,H} = 126.9$ Hz, CH_{2,Cy}), 32.6 (t, $J_{C,H} = 128.2$ Hz, CH_{2,Cy}) ppm. (Die restlichen CH-Kopplungskonstanten konnten auf Grund zu starker Überlagerungen der Signale nicht bestimmt werden.) **¹¹B{¹H} NMR** (160 MHz, 193.0 K, CD₂Cl₂): $\delta = -15.3$ ppm. **¹⁹F{¹H} NMR** (470 MHz, 193.0 K, CD₂Cl₂): $\delta = -134.0$ -(-134.7) (m, 6F,

o-F), -159.6-(-160.6) (m, 3F, *p*-F), -163.7-(-164.8) (m, 6F, *m*-F) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 3067 (w), 3032 (w), 2943 (m), 2857 (m), 1644 (m), 1602 (w), 1513 (m), 1495 (w), 1453 (s), 1372 (w), 1349 (m), 1323 (w), 1302 (w), 1270 (m), 1200 (w), 1143 (w), 1092 (s), 1025 (m), 964 (s), 921 (m), 884(m), 847 (m), 799 (m), 768 (m), 755 (m), 732 (m), 698 (s), 661 (m), 609 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 92 °C (dec)

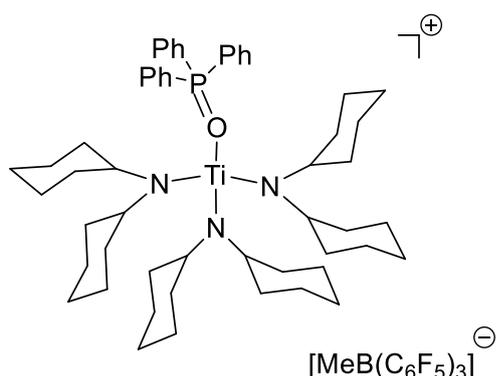
Untersuchung der Lewis-Acidität der kationischen Verbindungen **20b**, **20d** und **20e** zur Synthese der Verbindungen **37a-c**, **38a-c** und **39a-c**

Die Verbindungen **20b**, **20d** und **20e** wurden im NMR Maßstab mit den Lewis-Basen OPPh_3 , OPEt_3 und *p*-Fluorbenzonitril in 0.5 mL CD_2Cl_2 in einem äquimolaren Verhältnis umgesetzt. Die eingesetzten Massen der jeweiligen Ansätze sind in **Tabelle 12** zusammengefasst. Bei den Umsetzungen konnte keine Veränderung der NMR Spektren im Vergleich zu den Edukten festgestellt werden.

Tabelle 12: NMR Ansätze zur Bestimmung der Lewis-Acidität der Verbindungen **20b**, **20d** und **20e**.

Ti-Komplex	Masse (Ti-Komplex) [mg]	Lewis-Base	Masse (Lewis-Base) [mg]	Zielverbindung
20b	50	OPEt_3	6.5	37a
20d	50	OPEt_3	7.0	37b
20e	50	OPEt_3	6.5	37c
20b	50	OPPh_3	13.4	38a
20d	50	OPPh_3	14.5	38b
20e	50	OPPh_3	13.5	38c
20b	50	<i>p</i> -FBN	5.9	39a
20d	50	<i>p</i> -FBN	6.5	39b
20e	50	<i>p</i> -FBN	5.9	39c

Synthese der Verbindung 41a



In einem Schlenkrohr wurden 150 mg (0.13 mmol) der Verbindung **40** und 37 mg (0.13 mmol) Triphenylphosphinoxid in 2 mL Toluol gelöst. Die gelbe Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 10 mL) gewaschen. Nun wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet. Das Produkt **41a** wurde als gelb-oranger Feststoff erhalten.

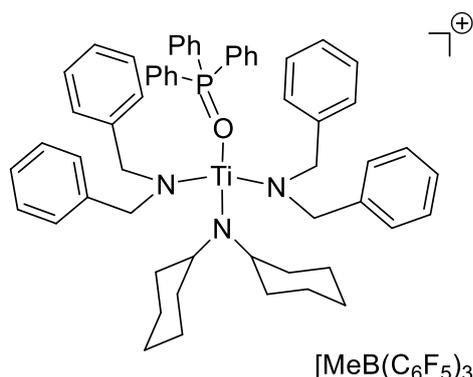
Ausbeute: 122 mg (0.09 mmol, 69%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): $\delta = 7.85\text{-}7.80$ (m, 3H, CH_{Ar}), $7.69\text{-}7.64$ (m, 6H, CH_{Ar}), $7.61\text{-}7.56$ (m, 6H, CH_{Ar}), $4.09\text{-}4.01$ (m, 6H, CH_{Cy}), $1.81\text{-}1.75$ (m, 12H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), $1.69\text{-}1.63$ (m, 12H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), $1.61\text{-}1.51$ (m, 18H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), $1.06\text{-}0.98$ (m, 18H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 0.47 (br s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): $\delta = 135.6$ (d, $J_{\text{C,P}} = 2.9$ Hz, CH_{Ar}), 133.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 11.2$ Hz, CH_{Ar}), 130.3 (d, $J_{\text{C,P}} = 13.3$ Hz, CH_{Ar}), 125.6 (d, $J_{\text{C,P}} = 110.9$ Hz, $\text{C}_{\text{q,Ar}}$), 63.6 (CH_{Cy}), 36.8 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 27.0 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 25.8 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 10.0 (CH_3) ppm. (Die chemische Verschiebung des ^{13}C -Kerns der Methylgruppe konnte über $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Die Signale der Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions konnten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum nicht detektiert werden.) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): $\delta = -14.9$ ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): $\delta = -133.1\text{-}(-133.2)$ (m, 6F, *o*-F), -165.5 (t, $J_{\text{F,F}} = 20.3$ Hz, 3F, *p*-F), $-168.0\text{-}(-168.2)$ (m, 6F, *m*-F) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): $\delta = 52.1$ ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2932$ (m), 2855 (w), 2180 (w), 2164 (w), 1640 (w), 1509 (m), 1448 (s), 1267 (m), 1122 (s), 1078 (s), 1024 (w), 997 (w), 952 (s), 892 (w), 844 (m), 765 (w), 726 (m), 692 (m), 658 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 144 °C

Synthese der Verbindung 41b



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.17 mmol) der Verbindung **36** und 47 mg (0.17 mmol) Triphenylphosphinoxid in 3 mL Toluol gelöst. Die daraus resultierende gelbe Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es war die Bildung einer polaren, öligen Phase zu beobachten. Die unpolare Phase wurde dekantiert und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt **41b** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 215 mg (0.15 mmol, 88%)

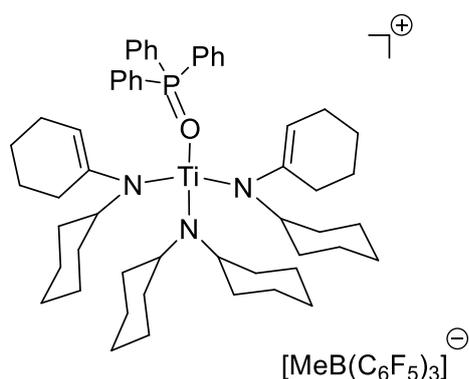
NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 305.1 K, CD_2Cl_2): δ = 7.74-7.70 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.50-7.45 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.30-7.25 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.22-7.16 (m, 12H, CH_{Ar}), 7.09-7.05 (m, 8H, CH_{Ar}), 4.99 (d, $J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 4.77 (d, $J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 3.72-3.66 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.73-1.66 (m, 8H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.62-1.50 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.23-1.13 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.03-0.93 (m, 2H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 0.50 (s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = 148.8 (dm, $J_{\text{C,F}} = 238.7$ Hz, CF), 137.9 (dm, $J_{\text{C,F}} = 228.9$ Hz, CF), 137.2 ($\text{C}_{\text{q,Ar}}$), 136.9 (dm, $J_{\text{C,F}} = 251.4$ Hz, CF), 135.3 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar,OPPh}_3}$), 132.8 (d, $J_{\text{C,P}} = 11.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar,OPPh}_3}$), 130.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 13.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar,OPPh}_3}$), 129.0 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 125.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 110.5$ Hz, $\text{C}_{\text{q,Ar,OPPh}_3}$), 61.9 (CH_{Cy}), 55.8 ($\text{CH}_{2,\text{Bn}}$), 36.8 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 26.5 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 25.5 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 10.4 (CH_3) ppm. (Die chemische Verschiebung des ^{13}C -Kerns der Methylgruppe konnte über $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions konnten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum nicht detektiert werden.) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = -14.9 ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): δ = -133.0-

(-133.2) (m, 6F, *o*-F), -165.4 (t, $J_{F,F} = 20.3$ Hz, 3F, *p*-F), -167.9-(-168.0) (m, 6F, *m*-F) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, 305.4 K, CD_2Cl_2): $\delta = 52.9$ ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 3063$ (w), 3030 (w), 2938 (m), 2857 (m), 1640 (m), 1591 (w), 1509 (s), 1451 (s), 1439 (s), 1382 (w), 1348 (w), 1298 (w), 1267 (m), 1164 (m), 1121 (s), 1080 (s), 1064 (s), 1026 (m), 996 (m), 977 (m), 965 (m), 951 (m), 934 (m), 888 (m), 842 (m), 803 (m), 749 (m), 725 (s), 693 (s), 659 (m), 643 (m), 606 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 54 °C

Synthese der Verbindung 41c



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.18 mmol) der Verbindung **30a** und 50 mg (0.18 mmol) Triphenylphosphinoxid in 3 mL Toluol gelöst. Die daraus resultierende gelbe Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es war die Bildung einer polaren, öligen Phase zu beobachten. Die unpolare Phase wurde dekantiert und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt **41c** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 202 mg (0.15 mmol, 83%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = 7.84-7.80 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.69-7.64 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.60-7.54 (m, 6H, CH_{Ar}), 5.18-5.15 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}$), 4.25-4.18 (m, 2H, CH_{Cy}), 3.58-3.50 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Cy,NCy}_2}$), 2.17-2.06 (m, 8H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.71-1.64 (m, 10H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.61-1.48 (m, 22H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.38-1.26 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.09-0.94 (m, 10H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 0.49 (s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = 148.8 (dm, $J_{\text{C,F}}$ = 235.4 Hz, CF), 146.8 ($\text{C}=\text{CH}$), 138.0 (dm, $J_{\text{C,F}}$ = 243.0 Hz, CF), 136.8 (dm, $J_{\text{C,F}}$ = 243.3 Hz, CF), 135.6 (d, $J_{\text{C,P}}$ = 2.6 Hz, CH_{Ar}), 133.1 (d, $J_{\text{C,P}}$ = 11.4 Hz, CH_{Ar}), 130.3 (d, $J_{\text{C,P}}$ = 13.2 Hz, CH_{Ar}), 125.8 (d, $J_{\text{C,P}}$ = 110.9 Hz, $\text{C}_{\text{q,Ar}}$), 117.8 ($\text{C}=\text{CH}$), 61.2 ($\text{CH}_{\text{Cy,NCy}_2}$), 60.7 (CH_{Cy}), 36.0 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 34.8 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 34.3 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 34.1 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 26.8 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 26.5 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 25.7 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 25.2 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 23.5 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 22.0 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 9.9 (CH_3) ppm. (Die chemische Verschiebung des ^{13}C -Kerns der Methylgruppe konnte über $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions konnten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum nicht detektiert werden.) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): δ = -14.9 ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 305.0 K,

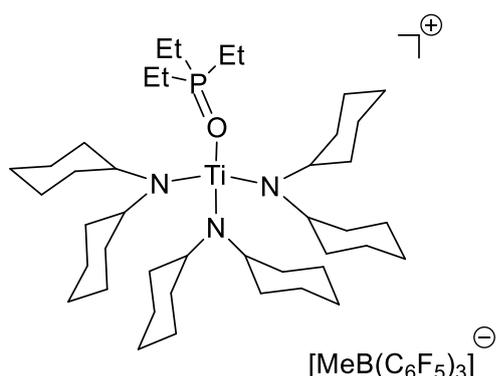
CD₂Cl₂): δ = -133.1-(-133.2) (m, 6F, *o*-F), -165.5 (t, $J_{F,F}$ = 20.3 Hz, 3F, *p*-F), -168.0-(-168.1) (m, 6F, *m*-F) ppm. **³¹P{¹H}**

NMR (202 MHz, 305.4 K, CD₂Cl₂): δ = 51.8 ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2930 (m), 2855 (m), 1640 (m), 1591 (w), 1509 (m), 1454 (s), 1439 (s), 1382 (w), 1367 (w), 1348 (w), 1335 (w), 1262 (m), 1165 (m), 1123 (s), 1077 (s), 1019 (m), 997 (m), 977 (m), 963 (s), 952 (s), 929 (m), 890 (w), 873 (m), 841 (m), 801 (m), 749 (m), 728 (s), 690 (s), 659 (m), 644 (m), 605 (m) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: 139 °C

Synthese der Verbindung 42a



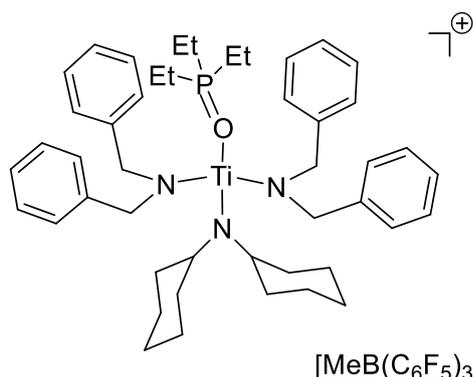
In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.18 mmol) der Verbindung **40** und 24 mg (0.18 mmol) Triethylphosphinoxid in 3 mL Toluol versetzt. Die gelbe Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) gewaschen.

Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt **42a** wurde als oranges Öl erhalten.

Ausbeute: Die Ausbeute konnte durch die Viskosität des Produktes nicht bestimmt werden.

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, 305.0 K, C₆D₅Br): δ = 3.90-3.82 (m, 6H, CH_{Cy}), 1.80-1.75 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.70-1.67 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.62-1.58 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.51-1.43 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.35-1.29 (m, 12H, CH_{2,Cy}), 1.09-1.04 (m, 9H, CH_{2,Cy}, CH₃), 0.99-0.95 (m, 6H, CH₂CH₃), 0.91-0.88 (m, 9H, CH₂CH₃) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, 305.0 K, C₆D₅Br): δ = 63.1 (CH_{Cy}), 36.1 (CH_{2,Cy}), 26.9 (CH_{2,Cy}), 25.5 (CH_{2,Cy}), 19.3 (d, J_{C,P} = 66.6 Hz, CH₂CH₃), 10.3 (CH₃), 5.4 (d, J_{C,P} = 4.8 Hz, CH₂CH₃) ppm. (Die chemische Verschiebung des ¹³C-Kerns der Methylgruppe konnte über ¹H/¹³C-HMBC und ¹H/¹³C-HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Die Signale der Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions konnten im ¹³C{¹H} NMR Spektrum nicht detektiert werden.) **¹¹B{¹H} NMR** (160 MHz, 305.0 K, C₆D₅Br): δ = -14.2 ppm. **¹⁹F{¹H} NMR** (470 MHz, 305.0 K, C₆D₅Br): δ = -131.3-(-131.5) (m, 6F, *o*-F), -163.9 (t, J_{F,F} = 20.9 Hz, 3F, *p*-F), -166.2-(-166.4) (m, 6F, *m*-F) ppm. **³¹P{¹H} NMR** (202 MHz, 305.0 K, C₆D₅Br): δ = 81.5 ppm.

Synthese der Verbindung 42b



In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.09 mmol) der Verbindung **36** und 12 mg (0.09 mmol) Triethylphosphinoxid in 3 mL Toluol gelöst. Die daraus resultierende gelbe Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es war die Bildung eines gelben Feststoffs während der Reaktion zu beobachten.

Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt **42b** wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 72 mg (0.06 mmol, 67%)

NMR: **¹H NMR** (500 MHz, 305.0 K, CD₂Cl₂): δ = 7.40-7.36 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.35-7.31 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.19-7.15 (m, 8H, CH_{Ar}), 5.03 (d, *J*_{H,H} = 15.5 Hz, 4H, CH_{2,Bn}), 4.84 (d, *J*_{H,H} = 15.5 Hz, 4H, CH_{2,Bn}), 3.62-3.54 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.94-1.83 (m, 8H, CH_{2,Cy}), 1.74-1.65 (m, 6H, CH_{2,Cy}), 1.46 (dq, *J*_{P,H} = 12.2 Hz, *J*_{H,H} = 7.7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.43-1.33 (m, 4H, CH_{2,Cy}), 1.16-1.07 (m, 2H, CH_{2,Cy}), 0.93 (dt, *J*_{P,H} = 18.6 Hz, *J*_{H,H} = 7.7 Hz, 9H, CH₂CH₃), 0.49 (s, 3H, CH₃) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, 305.0 K, CD₂Cl₂): δ = 148.8 (dm, *J*_{C,F} = 234.0 Hz, CF), 138.0 (dm, *J*_{C,F} = 243.2 Hz, CF), 137.5 (C_{q,Ar}), 136.9 (dm, *J*_{C,F} = 244.5 Hz, CF), 129.3 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 62.0 (CH_{Cy}), 55.8 (CH_{2,Bn}), 36.8 (CH_{2,Cy}), 26.8 (CH_{2,Cy}), 25.6 (CH_{2,Cy}), 18.4 (d, *J*_{C,P} = 64.8 Hz, CH₂CH₃), 10.3 (CH₃), 5.6 (d, *J*_{C,P} = 4.8 Hz, CH₂CH₃) ppm. (Die chemische Verschiebung des ¹³C-Kerns der Methylgruppe konnte über ¹H/¹³C-HMBC und ¹H/¹³C-HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions konnten im ¹³C{¹H} NMR Spektrum nicht detektiert werden.) **¹¹B{¹H} NMR** (160 MHz, 305.0 K, CD₂Cl₂): δ = -14.9 ppm. **¹⁹F{¹H} NMR** (470 MHz, 305.0 K, CD₂Cl₂): δ = -133.0(-133.3) (m, 6F, *o*-F), -165.4 (t, *J*_{F,F} =

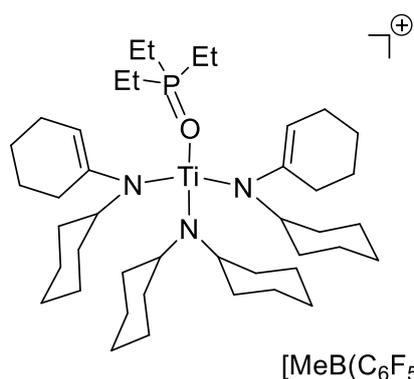
20.9 Hz, 3F, *p*-F), -167.9-(-168.0) (m, 6F, *m*-F) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

NMR (202 MHz, 305.4 K, CD_2Cl_2): $\delta = 85.1$ ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 3029$ (w), 2993 (w), 2934 (m), 2851 (w), 1640 (m), 1601 (w), 1510 (m), 1494 (m), 1455 (s), 1400 (w), 1382 (w), 1370 (w), 1347 (m), 1267 (m), 1201 (w), 1161 (w), 1146 (w), 1107 (m), 1076 (s), 1065 (s), 1038 (m), 1014 (m), 996 (m), 979 (m), 964 (m), 947 (s), 933 (m), 914 (m), 885 (m), 845 (m), 825 (m), 802 (m), 790 (m), 778 (m), 759 (m), 733 (m), 700 (m), 676 (m), 660 (m), 639 (m), 608 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 115 °C

Synthese der Verbindung 42c



In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.18 mmol) der Verbindung **30a** und 24 mg (0.18 mmol) Triethylphosphinoxid in 3 mL Toluol gelöst. Die daraus resultierende gelbe Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es war die Bildung einer polaren, öligen Phase zu beobachten. Die unpolare Phase wurde dekantiert und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt **42c** wurde als gelber Feststoff erhalten.

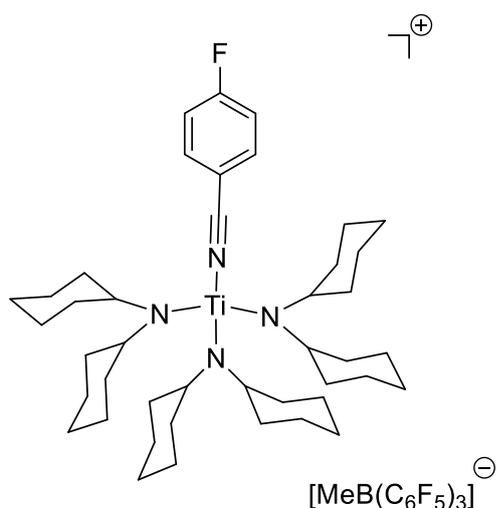
Ausbeute: 106 mg (0.09 mmol, 50%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 305.1 K, CD_2Cl_2): δ = 5.13-5.10 (m, 2H, C=CH), 4.13-4.05 (m, 2H, CH_{Cy}), 3.47-3.38 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{Cy,NCy}_2}$), 2.15-2.10 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 2.00 (dq, $J_{\text{P,H}} = 11.4$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.90-1.84 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.71-1.62 (m, 18H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.58-1.50 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.48-1.37 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.34-1.22 (m, 10H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.28 (dt, $J_{\text{P,H}} = 18.3$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 9H, CH_2CH_3), 1.21-1.09 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 0.48 (s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = 148.8 (dm, $J_{\text{C,F}} = 237.1$ Hz, CF), 146.9 ($\underline{\text{C}}=\text{CH}$), 138.0 (dm, $J_{\text{C,F}} = 237.0$ Hz, CF), 136.9 (dm, $J_{\text{C,F}} = 245.0$ Hz, CF), 117.5 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 61.1 ($\text{CH}_{\text{Cy,NCy}_2}$), 60.5 (CH_{Cy}), 35.9 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 35.0 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 34.5 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 34.1 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 27.1 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 27.0 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 26.8 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 25.8 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 25.7 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 25.2 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 23.6 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 22.0 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 19.2 (d, $J_{\text{C,P}} = 65.7$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 10.4 (CH_3), 6.1 (d, $J_{\text{C,P}} = 5.2$ Hz, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ppm. (Die chemische Verschiebung des ^{13}C -Kerns der Methylgruppe konnte über $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions konnten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum nicht detektiert werden.) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): δ = -14.9 ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): $\delta = -133.1$ -
(-133.2) (m, 6F, *o*-CF), -165.5 (t, $J_{\text{F},\text{F}} = 20.3$ Hz, 3F, *p*-F),
-168.0-(-168.1) (m, 6F, *m*-F) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (202 MHz,
305.4 K, CD_2Cl_2): $\delta = 81.2$ ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2931$ (m), 2856 (m), 1640 (m), 1509 (m), 1448 (s), 1383
(w), 1261 (m), 1165 (w), 1143 (w), 1082 (s), 1017 (m), 978
(m), 951 (m), 935 (m), 890 (w), 873 (w), 842 (w), 787 (s), 690
(w), 660 (m), 643 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 51 °C

Synthese der Verbindung **43a**

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.18 mmol) der Verbindung **40** und 21 mg (0.18 mmol) *p*-Fluorbenzonnitril in 15 mL Toluol gelöst. Nach wenigen Minuten war die Bildung eines orangen Feststoffs zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 20 mL) gewaschen. Nun wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet.

Die Verbindung **43a** wurde als oranger Feststoff erhalten

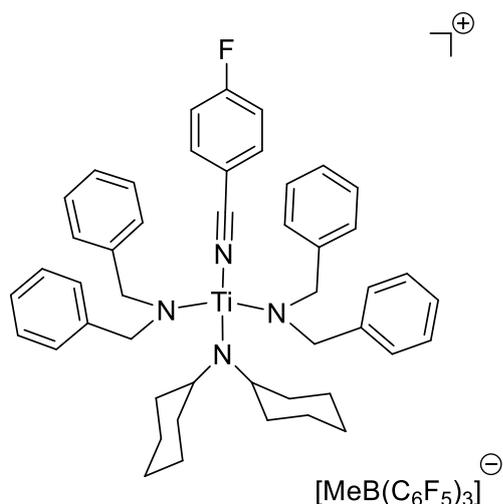
Ausbeute: 110 mg (0.09 mmol, 50%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = 7.87-7.81 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.39-7.33 (m, 2H, CH_{Ar}), 3.93-3.86 (m, 6H, CH_{Cy}), 1.93-1.87 (m, 12H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.87-1.82 (m, 12H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.74-1.65 (m, 18H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.41-1.27 (m, 12H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 1.25-1.15 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 0.49 (s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = 148.9 (dm, $J_{\text{C,F}} = 231.6$ Hz, CF_{Anion}), 138.0 (dm, $J_{\text{C,F}} = 242.7$ Hz, CF_{Anion}), 136.9 (dm, $J_{\text{C,F}} = 233.1$ Hz, CF_{Anion}), 62.1 (CH_{Cy}), 37.4 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 27.2 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 25.9 ($\text{CH}_{2,\text{Cy}}$), 10.3 (CH_3) ppm. (Die Signale der ^{13}C -Kerne der quartären Kohlenstoffatome des Nitrils konnten nicht detektiert werden.) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = -15.6 ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = -91.3 (s, 1F, $\text{CF}_{\text{Nitril}}$), -133.2-(-133.3) (m, 6F, *o*-F), -165.4 (t, $J_{\text{F,F}} = 20.3$ Hz, 3F, *p*-F), -167.9-(-168.1) (m, 6F, *m*-F) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu}$ = 2932 (m), 2855 (m), 2253 (m), 1640 (m), 1599 (m), 1509 (s), 1447 (s), 1349 (w), 1267 (m), 1252 (m), 1162 (m), 1081 (s), 1019 (m), 979 (m), 963 (m), 948 (s), 933 (m), 894 (m), 843 (s), 803 (m), 782 (m), 764 (m), 728 (m), 711 (m), 694 (m), 660 (m), 644 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 127 °C

Elementaranalyse: C₆₂H₇₃BF₁₆N₄Ti: ber.: C 60.20, H 5.95, N 4.53; gef.: C 59.16,
H 6.04, N 4.63.

Synthese der Verbindung **43b**

In einem Schlenkrohr wurden 200 mg (0.17 mmol) der Verbindung **36** und 21 mg (0.17 mmol) *p*-Fluorbenzonnitril in 3 mL Toluol gelöst. Die daraus resultierende rote Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es war die Bildung einer polaren, öligen Phase zu beobachten. Die unpolare Phase wurde dekantiert und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Das Produkt **43b** wurde als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 183 mg (0.14 mmol, 82%)

NMR: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): δ = 7.42-7.38 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.37-7.32 (m, 6H, CH_{Ar} , $\text{CH}_{\text{Ar,Nitril}}$), 7.24-7.20 (m, 10H, CH_{Ar} , $\text{CH}_{\text{Ar,Nitril}}$), 5.04-5.00 (m, 8H, CH_2,Bn), 3.80-3.72 (m, 2H, CH_{Cy}), 1.94-1.84 (m, 8H, CH_2,Cy), 1.75-1.65 (m, 6H, CH_2,Cy), 1.48-1.38 (m, 4H, CH_2,Cy), 1.21-1.11 (m, 2H, CH_2,Cy), 0.49 (s, 3H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = 168.0 (d, $J_{\text{C,F}} = 263.9$ Hz, $p\text{-CF}_{\text{Nitril}}$), 148.8 (dm, $J_{\text{C,F}} = 233.6$ Hz, CF_{Anion}), 138.0 (dm, $J_{\text{C,F}} = 239.4$ Hz, CF_{Anion}), 137.0 ($\text{C}_{\text{q,Ar}}$), 136.9 (d, $J_{\text{C,F}} = 10.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar,Nitril}}$), 136.9 (dm, $J_{\text{C,F}} = 245.4$ Hz, CF_{Anion}), 129.5 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 118.6 (d, $J_{\text{C,F}} = 23.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ar,Nitril}}$), 61.7 (CH_{Cy}), 55.8 (CH_2,Bn), 37.2 (CH_2,Cy), 26.8 (CH_2,Cy), 25.6 (CH_2,Cy), 10.3 (CH_3) ppm. (Die chemische Verschiebung des ^{13}C -Kerns der Methylgruppe konnte über $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC NMR Spektren zugeordnet werden. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffkerne der fluorierten Aromaten des Anions sowie der quartären Kohlenstoffatome des Nitrils konnten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum nicht detektiert werden.) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): δ = -14.9 ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 304.9 K, CD_2Cl_2): δ = -93.7 (s, 1F, $\text{CF}_{\text{Nitril}}$),

-133.0-(-133.2) (m, 6F, *o*-F), -165.3 (t, $J_{F,F} = 20.3$ Hz, 3F, *p*-F), -167.8-(-167.9) (m, 6F, *m*-F) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 3065$ (w), 3030 (w), 2937 (m), 2856 (m), 2249 (m), 1641 (m), 1599 (m), 1541 (w), 1509 (s), 1448 (s), 1382 (w), 1349 (w), 1299 (w), 1267 (m), 1250 (m), 1161 (m), 1081 (s), 1027 (m), 978 (m), 964 (m), 951 (m), 934 (m), 889 (m), 841 (m), 803 (w), 781 (w), 755 (m), 736 (m), 698 (m), 659 (m), 643 (w), 606 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 48 °C

zugeordnet werden.) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): $\delta = -14.9$ ppm. ^{15}N NMR (51 MHz, CD_2Cl_2 , 305.0 K): $\delta = 258.3$ ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 305.0 K, CD_2Cl_2): $\delta = -109.1$ (s, 1F, CF_{Ar}), -133.1 - (-133.2) (m, 6F, $o\text{-F}_{\text{Anion}}$), -165.5 (t, $J_{\text{F,F}} = 20.3$ Hz, 3F, $p\text{-F}_{\text{Anion}}$), -167.9 - (-168.1) (m, 6F, $m\text{-F}_{\text{Anion}}$) ppm.

IR (ATR, 16 scans): $\tilde{\nu} = 2932$ (m), 2857 (m), 1701 (w), 1641 (w), 1603 (w), 1573 (w), 1509 (m), 1447 (s), 1403 (w), 1383 (w), 1366 (w), 1338 (w), 1300 (w), 1267 (m), 1231 (m), 1168 (m), 1158 (m), 1081 (s), 994 (m), 978 (m), 965 (m), 952 (m), 934 (m), 893 (w), 844 (m), 803 (m), 765 (w), 758 (w), 736 (w), 659 (w), 643 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 60 °C (dec)

Diels-Alder-Testreaktionen

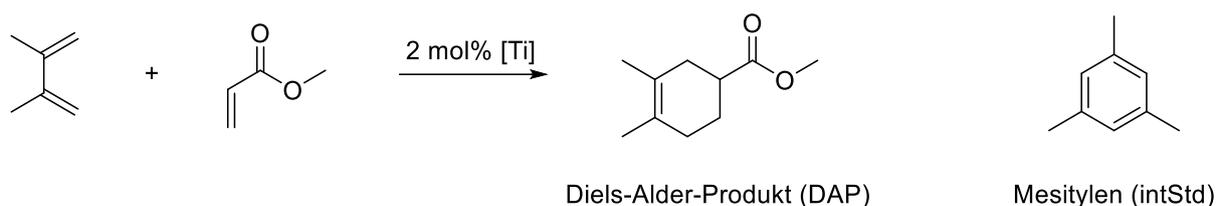


Abbildung 160: Diels-Alder-Reaktion mit dem Diels-Alder-Produkt (DAP) und Mesitylen (intStd).

Die Ausbeuten der Diels-Alder-Testreaktionen wurden nach der Methode des internen Standards bestimmt. Die Referenzwerte waren bereits im Institut vorhanden.²¹⁹ Aus Gründen der Nachvollziehbarkeit werden die wichtigsten Schritte hier jedoch nochmals beschrieben.

Eine Stammlösung des Diels-Alder-Produktes (DAP) wurde in einem 50 mL-Messkolben aus 84 mg (0.50 mmol) des Cyclohexenderivates und 50 mL Chlorbenzol ($c = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) hergestellt. Als interner Standard wurde eine 1 M-Stammlösung aus 6.01 g (50.00 mmol) Mesitylen in 50 mL Chlorbenzol ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) verwendet. Von dieser Lösung wurden 0.5 mL in einen zweiten 50 mL Messkolben gegeben und dieser erneut mit Chlorbenzol auf 50 mL aufgefüllt ($c = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

In der folgenden **Tabelle 13** sind die Mengen der verwendeten 0.01 M-Stammlösungen, die unter Verwendung von Eppendorf-Pipetten in GC-Vials überführt wurden, sowie verwendete Mengen Dichlormethan aufgeführt.

Tabelle 13: Einwaagen des Diels-Alder-Produktes (DAP) und des internen Standards (intStd) für die GC-Kalibration.

c [mol·L ⁻¹]	V(DAP) [μL]	n(DAP)* [μmol]	n(DAP)# [μmol]	V(intStd) [μL]	n(intStd) [μmol]	V(DCM) [μL]
0.0005	75	0.75	0.71	150	1.50	1.275
0.0008	120	1.20	1.14	150	1.50	1.230
0.001	150	1.50	1.43	150	1.50	1.200
0.003	450	4.50	4.28	150	1.50	0.900
0.005	750	7.50	7.13	150	1.50	0.600
0.008	1200	12.00	11.40	150	1.50	0.150

* n(DAP) bei 100%iger Reinheit des Produktes.

n(DAP) die Reinheit des Diels-Alder-Produktes lag bei 95%. Diese wurde in die Berechnung miteinbezogen.

Die so generierten Proben wurden im GC vermessen. Die Integrale des Diels-Alder-Produktes und des internen Standards wurden aufgezeichnet. Zusätzlich wurden das Stoffmengenverhältnis und das Verhältnis der Integrale bestimmt (**Tabelle 14**).

Tabelle 14: Die zur GC-Kalibration verwendeten Stoffmengen des Diels-Alder-Produktes (DAP) und des internen Standards (intStd) sowie deren Stoffmengenverhältnis. Zudem die im GC bestimmten Integrale des DAPs und intStds und deren Integralverhältnis.

c [mol·L ⁻¹]	n(DAP) [μmol]	n(intStd) [μmol]	Int(DAP)	Int(intStd)	n(DAP)/ n(intStd)	Int(DAP)/ Int(intStd)
0.0005	0.71	1.50	54946	163002	0.48	0.34
0.0008	1.14	1.50	95210	162617	0.76	0.59
0.001	1.43	1.50	126720	157676	0.95	0.80
0.003	4.28	1.50	462680	169430	2.85	2.73
0.005	7.13	1.50	780200	165814	4.75	4.71
0.008	11.40	1.50	1213068	159543	7.60	7.60

Aus diesen Daten wurde folgende Kalibrationsgerade erhalten (**Abbildung 161**).

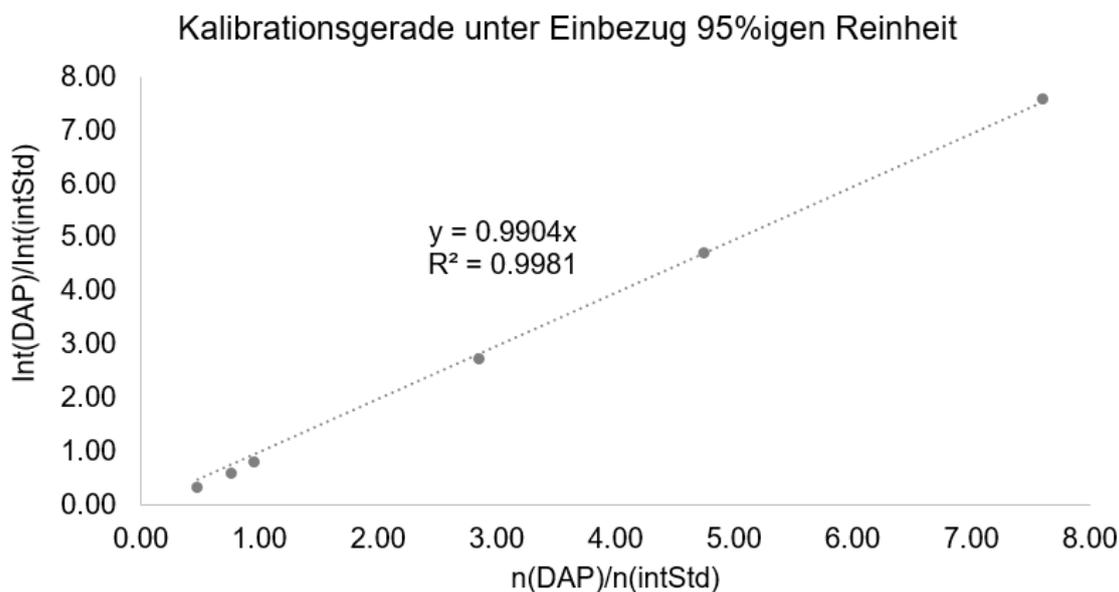


Abbildung 161: Kalibrationsgerade zur Bestimmung der Ausbeuten der Diels-Alder-Reaktionen.

Daraus ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\frac{\text{Int}(DAP)}{\text{Int}(intStd)} = m \cdot \frac{n(DAP)}{n(intStd)} + b$$

Für die Gleichung wird $b = 0$ gesetzt, sodass nach Umformung die folgende Gleichung erhalten werden konnte, mit der die Stoffmenge des Diels-Alder-Produktes bestimmt werden kann:

$$n(DAP) = \frac{Int(DAP)}{Int(intStd)} \cdot \frac{n(intStd)}{m}$$

Für die Testreaktion wurden in einem Schlenkrohr 238-286 mg (2.76-3.32 mmol, 1 equiv.) Methylacrylat eingewogen. Dieses wurde in 0.5 mL Dichlormethan gelöst. Auf die Menge des Methylacrylats wurde der Ansatz berechnet. In einem zweiten Schlenkrohr wurden 2 mol% der jeweiligen kationischen Titan-Komplexe eingewogen und ebenfalls in 0.5 mL Dichlormethan gelöst. Nun wurden 491-552 mg (5.98-6.72 mmol, mind. 2 equiv.) 2,3-Dimethylbutadien zu der Lösung des Methylacrylats gegeben. Nach guter Durchmischung der Lösung wurde die Katalysatorlösung bei Raumtemperatur über einen Teflonschlauch langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 1 mL einer 1 M-Mesitylenlösung (in Chlorbenzol) versetzt. Nach Durchmischung der Lösung für fünf Minuten wurde eine Probe entnommen, welche über eine kleine Menge Kieselgel filtriert wurde. Die erhaltene farblose Lösung wurde im Gaschromatographen vermessen und die Ausbeute wurde nach der Methode des internen Standards bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender **Tabelle 15** dargestellt.

Tabelle 15: Verwendete Katalysatoren, Stoffmengen der Edukte und Ausbeuten der Diels-Alder-Reaktionen.

Katalysator	n(Dienophil) [mmol]	n(Dien) [mmol]	Ausbeute [%]
40	2.86	5.98	9.4
30a	3.32	6.72	1.8
36	2.76	5.98	3.8

6 Kristallographischer Anhang
Tabelle 16: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **15-Ti** (LLBA19).

Summenformel	C ₃₈ H ₆₉ N ₃ Ti	
Molmasse	615.86	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.130 x 0.080 x 0.020	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 9.4865(4)$	$\alpha = 81.4763(18)$
	$b = 10.4381(5)$	$\beta = 86.7660(17)$
	$c = 20.1464(11)$	$\gamma = 67.1293(16)$
Zellvolumen [Å ³]	1817.78(15)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.125	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.264	
F (000)	680	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.044 bis 34.971	
Anzahl der gemessenen Reflexe	141249	
Unabhängige Reflexe	15971	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	12175	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.8738	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	15971 / 0 / 550	
Goodness of fit an F ²	1.040	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1065	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0738, wR2 = 0.1182	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.693, -1.002	

Tabelle 17: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **15-Zr** (NF181).

Summenformel	C ₃₈ H ₆₉ N ₃ Zr	
Molmasse	659.18	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.140 x 0.045 x 0.015	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 9.6941(3)$	$\alpha = 91.1839(13)$
	$b = 10.3033(3)$	$\beta = 96.2884(13)$
	$c = 18.7098(3)$	$\gamma = 103.6711(13)$
Zellvolumen [Å ³]	1802.79(9)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.214	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.694	
F (000)	716	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.378 bis 74.789	
Anzahl der gemessenen Reflexe	48123	
Unabhängige Reflexe	7341	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	6830	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.8045	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7341 / 0 / 379	
Goodness of fit an F ²	1.162	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1419	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1453	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	1.659, -1.006	

Tabelle 18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **15-Hf** (NF179).

Summenformel	C ₃₈ H ₆₉ N ₃ Hf	
Molmasse	746.45	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.080 x 0.050 x 0.030	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 9.5580(8)$	$\alpha = 82.201(3)$
	$b = 10.5108(9)$	$\beta = 80.000(3)$
	$c = 20.4753(18)$	$\gamma = 65.624(2)$
Zellvolumen [Å ³]	1840.4(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.347	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.862	
F (000)	780	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.295 bis 30.033	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21639	
Unabhängige Reflexe	21639	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	21203	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.000000, 0.844178	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	21639 / 0 / 380	
Goodness of fit an F^2	1.211	
Endgültige R -Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1138	
R -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0532, wR2 = 0.01143	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	2.420, -4.823	

Tabelle 19: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **16-Ti** (NF154).

Summenformel	C ₃₈ H ₆₉ N ₃ Ti	
Molmasse	615.86	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.160 x 0.080 x 0.060	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 10.0552(3)$	$\alpha = 109.1561(15)$
	$b = 19.3297(7)$	$\beta = 96.3757(14)$
	$c = 20.7637(8)$	$\gamma = 105.0342(14)$
Zellvolumen [Å ³]	3595.6(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.138	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.267	
F (000)	1360	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.855 bis 34.971	
Anzahl der gemessenen Reflexe	265531	
Unabhängige Reflexe	31604	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	25465	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9199	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	31604 / 0 / 782	
Goodness of fit an F^2	1.076	
Endgültige R -Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0446, wR2 = 0.1057	
R -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1140	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	1.265, -0.710	

Tabelle 20: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **16-Zr** (NF181H).

Summenformel	C _{37.84} H _{68.76} Cl _{0.08} N ₃ Zr	
Molmasse	659.85	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.090 x 0.070 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.7204(5)	α = 75.7336(15)
	b = 10.1478(5)	β = 81.6064(16)
	c = 19.9848(9)	γ = 75.2217(18)
Zellvolumen [Å ³]	1840.04(16)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.191	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.333	
F (000)	716	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.111 bis 32.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	118587	
Unabhängige Reflexe	12815	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	11647	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9394	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	12815 / 0 / 439	
Goodness of fit an F ²	1.179	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0930	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0548, wR2 = 0.0955	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.670, -1.615	

Tabelle 21: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **17-Ti** (LLBA18b).

Summenformel	C _{38.70} H _{70.50} Cl _{0.10} N ₃ Ti	
Molmasse	629.32	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.090 x 0.080 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.6714(5)	α = 90
	b = 24.8931(12)	β = 104.5386(19)
	c = 14.4907(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3726.1(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.122	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.266	
F (000)	1390	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.135 bis 32.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	226209	
Unabhängige Reflexe	12959	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	10570	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9396	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	12959 / 10 / 490	
Goodness of fit an F ²	1.043	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0956	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1056	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.432, -0.610	

Tabelle 22: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **17-Zr** (NF203).

Summenformel	C ₃₉ H ₇₁ N ₃ Zr	
Molmasse	673.20	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.110 x 0.090 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 21.1153(14)	α = 90
	b = 13.4532(8)	β = 101.295(2)
	c = 26.7809(17)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	7460.3(8)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.199	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.324	
F (000)	2928	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.551 bis 36.319	
Anzahl der gemessenen Reflexe	668665	
Unabhängige Reflexe	36141	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	28945	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9598	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	36141 / 0 / 775	
Goodness of fit an F ²	1.106	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0772	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0486, wR2 = 0.0930	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.838, -1.342	

Tabelle 23: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **17-Hf** (LLBA22).

Summenformel	C ₃₉ H ₇₁ N ₃ Hf	
Molmasse	760.47	
Temperatur [K]	120(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.300 x 0.300 x 0.150	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 21.1476(6)	α = 90
	b = 13.4419(4)	β = 101.3937(12)
	c = 26.7774(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	7461.8(4)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.354	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.825	
F (000)	3184	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.552 bis 36.319	
Anzahl der gemessenen Reflexe	504377	
Unabhängige Reflexe	36160	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	29941	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.7176, 0.4889	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	36160 / 0 / 775	
Goodness of fit an F ²	0.992	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0195, wR2 = 0.0434	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0471	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	1.239, -0.634	

Tabelle 24: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18-Ti** (NF188).

Summenformel	C ₄₄ H ₇₁ N ₃ Ti	
Molmasse	689.93	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.100 x 0.020 x 0.010	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.4100(3)	α = 90
	b = 10.3314(3)	β = 101.9979(18)
	c = 19.1058(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2009.94(10)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.140	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.032	
F (000)	756	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.364 bis 66.578	
Anzahl der gemessenen Reflexe	46431	
Unabhängige Reflexe	6964	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	6205	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.8218	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6964 / 1 / 433	
Goodness of fit an F ²	1.030	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1456	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1569	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.825, -0.264	

Tabelle 25: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18-Zr** (LLBA13).

Summenformel	C ₄₄ H ₇₁ N ₃ Zr	
Molmasse	733.25	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.120 x 0.040	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.4220(3)	α = 90
	b = 10.3383(3)	β = 102.1229(15)
	c = 19.2046(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2023.07(10)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.204	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.304	
F (000)	792	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.999 bis 30.031	
Anzahl der gemessenen Reflexe	107718	
Unabhängige Reflexe	11856	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	10707	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9622	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11856 / 1 / 433	
Goodness of fit an F ²	1.013	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0620	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0654	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.362, -0.427	

Tabelle 26: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18-Hf** (LLBA14).

Summenformel	C ₄₄ H ₇₁ N ₃ Hf	
Molmasse	820.52	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.120 x 0.080 x 0.020	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.3946(9)	α = 90
	b = 10.3497(8)	β = 102.175(3)
	c = 19.1902(16)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2018.1(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.350	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.617	
F (000)	856	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.004 bis 27.101	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47083	
Unabhängige Reflexe	8891	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	7338	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.8598	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8891 / 1 / 433	
Goodness of fit an F ²	1.066	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0714	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0649, wR2 = 0.0776	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	1.095, -1.194	

Tabelle 27: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19a** (NF61).

Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ NTi	
Molmasse	358.38	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.250 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.4152(5)	α = 90
	b = 26.1196(14)	β = 104.9510(12)
	c = 8.0367(4)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1909.49(17)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.247	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.451	
F (000)	772	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.559 bis 34.965	
Anzahl der gemessenen Reflexe	95229	
Unabhängige Reflexe	8382	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	7008	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9759, 0.8627	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8382 / 0 / 217	
Goodness of fit an F ²	1.048	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0730	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0788	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.486, -0.267	

Tabelle 28: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19b** (NF93).

Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ NTi	
Molmasse	250.21	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.300 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.4227(9)	α = 90
	b = 7.8342(5)	β = 98.6671(18)
	c = 35.175(2)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3929.0(4)	
Z	12	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.269	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.627	
F (000)	1596	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.460 bis 30.034	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23285	
Unabhängige Reflexe	23285	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	18879	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.000000, 0.823285	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	23285 / 0 / 440	
Goodness of fit an F ²	1.089	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1019	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1079	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.513, -0.775	

Tabelle 29: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19c** (LuBuh14).

Summenformel	C ₁₉ H ₂₆ NTi	
Molmasse	316.31	
Temperatur [K]	130(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.150 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.973(2)	α = 98.578(8)
	b = 8.847(2)	β = 95.351(9)
	c = 11.899(3)	γ = 96.769(9)
Zellvolumen [Å ³]	818.9(4)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.283	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.516	
F (000)	338	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.742 bis 30.027	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14891	
Unabhängige Reflexe	4790	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	3662	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.8890	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4790 / 0 / 199	
Goodness of fit an F ²	1.012	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0825	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.0914	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.370, -0.344	

Tabelle 30: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19d** (NF62).

Summenformel	C ₂₂ H ₃₀ NTi	
Molmasse	356.37	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.380 x 0.300 x 0.120	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 8.4823(3)$	$\alpha = 81.1413(12)$
	$b = 9.9273(4)$	$\beta = 76.1617(11)$
	$c = 11.6698(4)$	$\gamma = 74.1869(11)$
Zellvolumen [Å ³]	913.88	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.295	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.471	
F (000)	382	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.805 bis 40.247	
Anzahl der gemessenen Reflexe	72848	
Unabhängige Reflexe	11481	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	10493	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9562, 0.8602	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11481 / 0 / 221	
Goodness of fit an F^2	1.017	
Endgültige R -Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0681	
R -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0703	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.778, -0.274	

Tabelle 31: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19e** (NF139).

Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ NTi	
Molmasse	250.21	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.070 x 0.070 x 0.020	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 7.9211(4)$	$\alpha = 72.0093(15)$
	$b = 11.5838(6)$	$\beta = 88.5270(15)$
	$c = 14.4633(7)$	$\gamma = 87.5751(16)$
Zellvolumen [Å ³]	1260.97(11)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.318	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.651	
F (000)	532	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.574 bis 34.965	
Anzahl der gemessenen Reflexe	52133	
Unabhängige Reflexe	11059	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	9126	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9092	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11059 / 0 / 295	
Goodness of fit an F^2	1.186	
Endgültige R -Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1587	
R -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0854, wR2 = 0.1653	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	1.744, -1.550	

Tabelle 32: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19f** (NF131).

Summenformel	C ₁₉ H ₂₂ NTi	
Molmasse	312.27	
Temperatur [K]	130(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.260 x 0.220 x 0.180	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.1958(4)	α = 90
	b = 10.5576(4)	β = 95.6994(13)
	c = 18.3777(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1582.32(12)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.311	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.534	
F (000)	660	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.227 bis 34.969	
Anzahl der gemessenen Reflexe	76847	
Unabhängige Reflexe	6954	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	5814	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9529	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6954 / 0 / 196	
Goodness of fit an F ²	1.031	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0730	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0785	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.479, -0.287	

Tabelle 33: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19g** (LuBuh9).

Summenformel	C ₂₂ H ₂₀ NTi	
Molmasse	346.29	
Temperatur [K]	130(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.440 x 0.080 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	Pna2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.4220(8)	α = 90
	b = 28.7313(14)	β = 90
	c = 11.5238(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	5106.1(5)	
Z	12	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.351	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.504	
F (000)	2172	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.417 bis 28.694	
Anzahl der gemessenen Reflexe	121220	
Unabhängige Reflexe	13154	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	8996	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9155	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13154 / 1 / 649	
Goodness of fit an F ²	1.015	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1128	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0978, wR2 = 0.1320	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.488, -0.556	

Tabelle 34: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19h** (NF111).

Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ NTi	
Molmasse	326.30	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.150 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	Cc	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.8374(16)	α = 90
	b = 13.9742(16)	β = 101.584(3)
	c = 8.0936(9)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1644.0(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.318	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.517	
F (000)	692	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.022 bis 36.317	
Anzahl der gemessenen Reflexe	49821	
Unabhängige Reflexe	7966	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	7542	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9360	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7966 / 2 / 211	
Goodness of fit an F ²	1.043	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0590	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0608	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.327, -0.172	

Tabelle 35: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19i** (OOPF5).

Summenformel	C ₂₅ H ₃₆ NSiTi	
Molmasse	426.54	
Temperatur [K]	200(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.300 x 0.200	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.0950(5)	α = 90
	b = 13.8396(6)	β = 90.4698(14)
	c = 17.0327(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2379.57(18)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.191	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.420	
F (000)	916	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.896 bis 34.970	
Anzahl der gemessenen Reflexe	128378	
Unabhängige Reflexe	10466	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	7965	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9704	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10466 / 0 / 260	
Goodness of fit an F ²	1.019	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1106	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1241	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.589, -0.461	

Tabelle 36: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19j** (NF149).

Summenformel	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ Ti	
Molmasse	285.21	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.350 x 0.150	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.8871(2)	α = 90
	b = 15.2667(5)	β = 99.3293(15)
	c = 23.0653(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2740.56(14)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.383	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.611	
F (000)	1192	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.606 bis 36.318	
Anzahl der gemessenen Reflexe	153887	
Unabhängige Reflexe	13290	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	11558	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9310	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13290 / 0 / 345	
Goodness of fit an F ²	1.032	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0762	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0806	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.772, -0.379	

Tabelle 37: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19k** (NF222).

Summenformel	C ₂₀ H ₁₈ N ₃ Ti	
Molmasse	348.27	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.025 x 0.020 x 0.010	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.368(3)	α = 90
	b = 12.276(2)	β = 95.831(7)
	c = 9.0942(18)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1595.8(5)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.450	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.569	
F (000)	724	
Gemessener θ-Bereich [°]	3.092 bis 50.378	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2865	
Unabhängige Reflexe	2865	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	1889	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.000000, 0.810491	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2865 / 0 / 218	
Goodness of fit an F ²	1.048	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0880, wR2 = 0.1909	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1446, wR2 = 0.2268	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.419, -0.382	

Tabelle 38: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **21a** (JMSAC1).

Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ ClNTi	
Molmasse	393.83	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.180 x 0.100 x 0.010	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.1483(16)	α = 90
	b = 9.7609(11)	β = 118.875(3)
	c = 15.1439(16)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1960.8(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.334	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.577	
F (000)	840	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.535 bis 23.255	
Anzahl der gemessenen Reflexe	33421	
Unabhängige Reflexe	2813	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	2052	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9343	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2813 / 0 / 226	
Goodness of fit an F ²	1.051	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1009	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1161	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.748, -0.429	

Tabelle 39: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **25** (JMSAC11B).

Summenformel	C ₅₁ H ₅₄ F ₃ Ti ₃	
Molmasse	867.64	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.450 x 0.350 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 29.424(3)	α = 90
	b = 14.9315(12)	β = 110.188(4)
	c = 20.3380(17)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	8386.4(12)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.374	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.606	
F (000)	3624	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.067 bis 32.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	326591	
Unabhängige Reflexe	29208	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	25795	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9544, 0.7846	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	29208 / 0 / 1034	
Goodness of fit an F ²	1.068	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0759	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0813	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.613, -0.518	

Tabelle 40: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **26a** (NF49).

Summenformel	C ₃₆ H ₆₂ ClN ₃ Ti	
Molmasse	620.23	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.220 x 0.220 x 0.120	
Kristallsystem, Raumgruppe	Pa $\bar{3}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.0935(3)	$\alpha = 90$
	b = 19.0935(3)	$\beta = 90$
	c = 19.0935(3)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	6960.8(3)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.184	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.350	
F (000)	2704	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.847 bis 27.074	
Anzahl der gemessenen Reflexe	82800	
Unabhängige Reflexe	2571	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	2101	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9711, 0.9292	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2571 / 0 / 146	
Goodness of fit an F ²	1.034	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1039	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1116	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.501, -0.467	

Tabelle 41: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **26b** (JMSAC7).

Summenformel	C ₃₈ H ₅₄ ClN ₃ Ti	
Molmasse	636.19	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.150 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.0327(7)	$\alpha = 64.973(2)$
	b = 12.8217(10)	$\beta = 90.287(2)$
	c = 15.0948(11)	$\gamma = 77.999(2)$
Zellvolumen [Å ³]	1713.8(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.233	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.358	
F (000)	684	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.495 bis 30.034	
Anzahl der gemessenen Reflexe	61893	
Unabhängige Reflexe	10021	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	7058	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9310	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10021 / 0 / 390	
Goodness of fit an F ²	1.037	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1003	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0828, wR2 = 0.1153	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.457, -0.424	

Tabelle 42: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **27a** (NF53).

Summenformel	C ₃₇ H ₆₅ N ₃ Ti	
Molmasse	599.82	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.180 x 0.180 x 0.160	
Kristallsystem, Raumgruppe	Pa $\bar{3}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.1517(4)	$\alpha = 90$
	b = 19.1517(4)	$\beta = 90$
	c = 19.1517(4)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	7024.6(5)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.134	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.272	
F (000)	2640	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.842 bis 27.082	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19272	
Unabhängige Reflexe	2597	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	1758	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9240	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2597 / 0 / 147	
Goodness of fit an F ²	1.069	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1221	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0866, wR2 = 0.1390	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.993, -0.406	

Tabelle 43: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **27b** (JMSAC8).

Summenformel	C ₃₉ H ₅₇ N ₃ Ti	
Molmasse	615.77	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.200 x 0.160 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.0743(8)	$\alpha = 64.8980(17)$
	b = 12.9360(10)	$\beta = 80.1058(19)$
	c = 15.0518(12)	$\gamma = 78.4913(18)$
Zellvolumen [Å ³]	1732.2(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.181	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.277	
F (000)	668	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.501 bis 33.727	
Anzahl der gemessenen Reflexe	68758	
Unabhängige Reflexe	13828	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	10689	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9635	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13828 / 0 / 391	
Goodness of fit an F ²	1.045	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0946	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1039	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.516, -0.438	

Tabelle 44: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **28b** (NF249).

Summenformel	C ₄₂ H ₆₃ N ₃ Ti	
Molmasse	657.85	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.140 x 0.130 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.5889(6)	α = 90
	b = 27.5145(13)	β = 95.842(2)
	c = 13.0161(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3772.5(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.158	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.259	
F (000)	1432	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.480 bis 30.034	
Anzahl der gemessenen Reflexe	155080	
Unabhängige Reflexe	11036	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	10235	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9335	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11036 / 80 / 463	
Goodness of fit an F ²	1.168	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0705, wR2 = 0.1666	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0751, wR2 = 0.1693	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	1.102, -0.443	

Tabelle 45: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **29a** (NF240).

Summenformel	C ₄₄ H ₆₇ N ₃ Ti	
Molmasse	685.90	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.120 x 0.090 x 0.040	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.2761(4)	α = 90
	b = 18.2223(7)	β = 103.2143(15)
	c = 10.8513(4)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1978.15(13)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.152	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.064	
F (000)	748	
Gemessener θ-Bereich [°]	4.185 bis 74.472	
Anzahl der gemessenen Reflexe	42368	
Unabhängige Reflexe	7962	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	7805	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.8660	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7962 / 1 / 421	
Goodness of fit an F ²	1.061	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1226	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1232	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.652, -0.264	

Tabelle 46: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **30c** (NF60).

Summenformel	C ₆₀ H ₆₂ BF ₂₀ N ₃ Ti	
Molmasse	1263.83	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.400 x 0.350	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 17.207(2)	α = 90
	b = 14.6457(18)	β = 90.972(3)
	c = 21.863(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	5508.8(12)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.524	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.268	
F (000)	2600	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.674 bis 33.728	
Anzahl der gemessenen Reflexe	205405	
Unabhängige Reflexe	21999	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	17663	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9315	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	21999 / 0 / 778	
Goodness of fit an F ²	1.081	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1492	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0694, wR2 = 0.1617	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	1.093, -0.991	

Tabelle 47: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **31** (NF113).

Summenformel	C ₄₀ H ₅₀ ClN ₃ Ti	
Molmasse	656.18	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.120 x 0.050 x 0.010	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.9483(2)	α = 90
	b = 9.9558(3)	β = 97.2088(15)
	c = 36.5373(9)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3590.17(16)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.214	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.929	
F (000)	1400	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.438 bis 74.490	
Anzahl der gemessenen Reflexe	74890	
Unabhängige Reflexe	7363	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	6439	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.8946	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7363 / 0 / 406	
Goodness of fit an F ²	1.051	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0967	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1007	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.493, -0.281	

Tabelle 48: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **32** (NF118).

Summenformel	C ₄₁ H ₅₃ N ₃ Ti	
Molmasse	635.76	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.140 x 0.060 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 11.4852(7)$	$\alpha = 70.433(2)$
	$b = 13.0491(8)$	$\beta = 71.714(2)$
	$c = 13.9131(8)$	$\gamma = 67.106(2)$
Zellvolumen [Å ³]	1769.09(19)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.193	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.274	
F (000)	684	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.589 bis 36.317	
Anzahl der gemessenen Reflexe	156950	
Unabhängige Reflexe	17144	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	14828	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9665	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	17144 / 0 / 407	
Goodness of fit an F ²	1.017	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0893	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0950	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.583, -0.445	

Tabelle 49: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **33** (NF219).

Summenformel	C ₄₇ H ₆₆ N ₃ Ti	
Molmasse	720.92	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.130 x 0.110 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 11.1681(5)$	$\alpha = 92.1799(15)$
	$b = 11.8746(5)$	$\beta = 95.5306(15)$
	$c = 15.9927(6)$	$\gamma = 98.0363(15)$
Zellvolumen [Å ³]	2087.44(15)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.147	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.240	
F (000)	782	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.281 bis 36.318	
Anzahl der gemessenen Reflexe	152038	
Unabhängige Reflexe	20244	
Beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma(I)$]	17788	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9560	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	20244 / 0 / 462	
Goodness of fit an F ²	1.043	
Endgültige R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0947	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0986	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.521, -0.478	

Tabelle 50: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **36** (NF214).

Summenformel	C ₆₂ H ₅₃ BBr _{0.50} D _{2.50} F ₁₅ N ₃ Ti	
Molmasse	1228.77	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.140 x 0.110 x 0.070	
Kristallsystem, Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 13.6585(10)	α = 94.276(3)
	<i>b</i> = 14.1657(10)	β = 101.792(3)
	<i>c</i> = 16.5032(12)	γ = 113.596(3)
Zellvolumen [Å ³]	2820.5(4)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.447	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.599	
F (000)	1256	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.280 bis 36.318	
Anzahl der gemessenen Reflexe	244529	
Unabhängige Reflexe	27349	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	23099	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9665	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	27349 / 0 / 792	
Goodness of fit an F ²	1.004	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0945	
<i>R</i> -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0999	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.548, -0.566	

Tabelle 51: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **41a** (ZYBA93).

Summenformel	C _{83.50} H ₉₆ BF ₁₅ N ₃ OPTi	
Molmasse	1532.31	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.150 x 0.080 x 0.070	
Kristallsystem, Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 13.8643(5)	α = 86.4852(13)
	<i>b</i> = 14.3017(5)	β = 80.0328(13)
	<i>c</i> = 20.0502(7)	γ = 73.6493(12)
Zellvolumen [Å ³]	3756.9(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.355	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.221	
F (000)	1606	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.484 bis 34.971	
Anzahl der gemessenen Reflexe	327929	
Unabhängige Reflexe	33017	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	27967	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9582	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	33017 / 0 / 1028	
Goodness of fit an F ²	1.102	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0518, wR2 = 0.1241	
<i>R</i> -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0634, wR2 = 0.1301	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.999, -0.604	

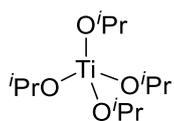
Tabelle 52: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **42b** (RKBA18).

Summenformel	C ₆₅ H ₆₈ BF ₁₅ N ₃ OPTi	
Molmasse	1281.90	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.160 x 0.140 x 0.130	
Kristallsystem, Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 11.4293(4)	α = 89.9089(12)
	<i>b</i> = 13.9893(4)	β = 78.3127(12)
	<i>c</i> = 19.2683(6)	γ = 84.9896(12)
Zellvolumen [Å ³]	3004.96(17)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.417	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.262	
F (000)	1328	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.461 bis 40.249	
Anzahl der gemessenen Reflexe	423911	
Unabhängige Reflexe	37836	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	32688	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9513	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	37836 / 0 / 788	
Goodness of fit an F ²	1.055	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0900	
<i>R</i> -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0945	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.603, -0.628	

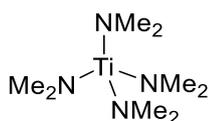
Tabelle 53: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **43a** (NFMA73).

Summenformel	C _{72.50} H ₈₅ BF ₁₆ N ₄ Ti	
Molmasse	1375.15	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.320 x 0.300 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 12.1151(5)	α = 77.9160(19)
	<i>b</i> = 13.2796(6)	β = 88.8857(18)
	<i>c</i> = 21.1662(10)	γ = 87.9827(18)
Zellvolumen [Å ³]	3327.5(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.372	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.220	
F (000)	1438	
Gemessener θ -Bereich [°]	1.569 bis 33.726	
Anzahl der gemessenen Reflexe	146764	
Unabhängige Reflexe	26559	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	20132	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	
Transmission (max., min.)	1.0000, 0.9628	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	26559 / 0 / 979	
Goodness of fit an F ²	1.024	
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1053	
<i>R</i> -Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0658, wR2 = 0.1177	
Restelektronendichte (max., min.) [e·Å ⁻³]	0.740, -0.956	

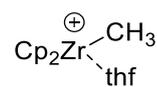
7 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



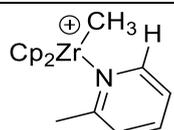
1



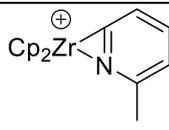
2



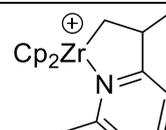
3a



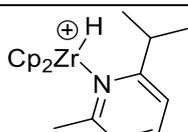
3b



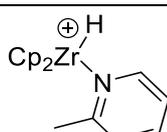
4a



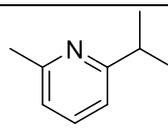
4b



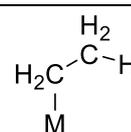
4c



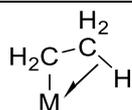
4d



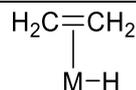
5



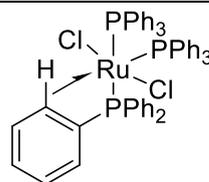
A



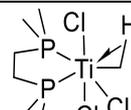
B



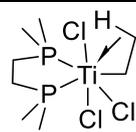
C



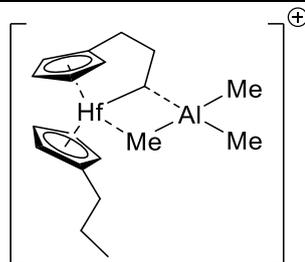
6



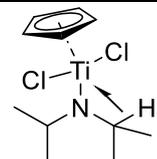
7a



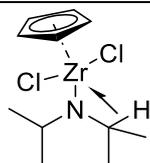
7b



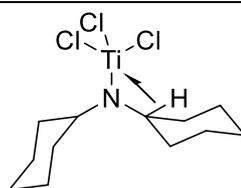
8



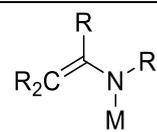
9



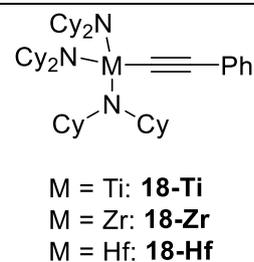
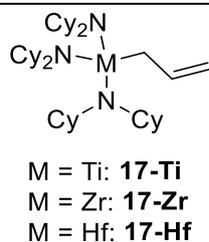
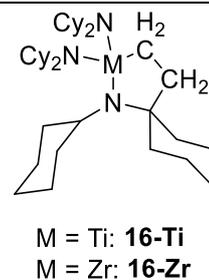
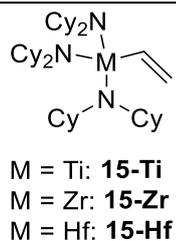
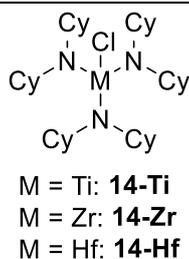
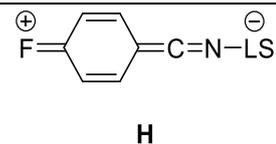
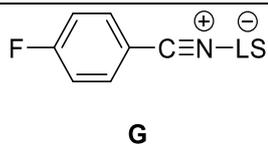
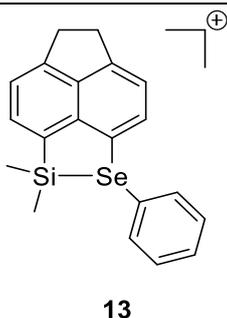
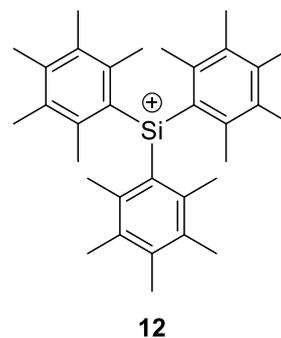
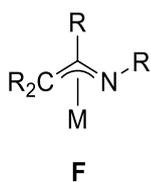
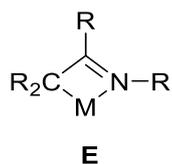
10

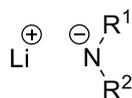


11

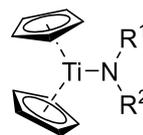


D

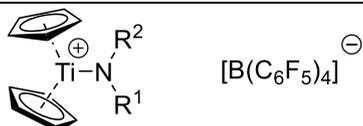




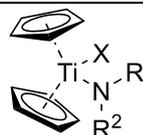
- L1:** R¹ = R² = Cy
L2: R¹ = R² = Et
L3: R¹ = Cy, R² = *i*Pr
L4: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en
L5: R¹ = *i*Pr, R² = Me
L6: R¹ = *i*Pr, R² = Ph
L7: R¹ = R² = Ph
L8: R¹ = Ph, R² = *t*Bu
L9: R¹ = Dipp, R² = SiMe₃
L10: R¹ = Me, R² = 2-Py
L11: R¹ = R² = 2-Py
L11: R¹ = *p*-Tol, R² = Cy-1-en
L13: R¹ = R² = Bn



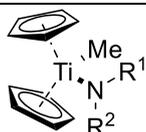
- 19a:** R¹ = R² = Cy
19b: R¹ = R² = Et
19c*: R¹ = Cy, R² = *i*Pr
19c: R¹ = Cy, R² = *i*Pr-en
19d: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en
19e: R¹ = *i*Pr, R² = Me
19f: R¹ = *i*Pr, R² = Dipp
19g: R¹ = *i*Pr, R² = Ph
19h: R¹ = R² = Ph
19i: R¹ = Ph, R² = *t*Bu
19j: R¹ = Dipp, R² = SiMe₃
19k: R¹ = Me, R² = 2-Py
19l: R¹ = R² = 2-Py



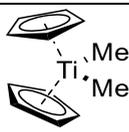
- 20a:** R¹ = R² = Cy
20b: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en
20c: R¹ = R² = Ph
20d: R¹ = Me, R² = 2-Py
20e: R¹ = R² = 2-Py



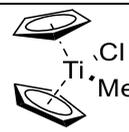
- 21a:** R¹ = R² = Cy, X = Cl
21b: R¹ = Me, R² = *i*Pr, X = Cl
21c: R¹ = R² = Cy, X = F



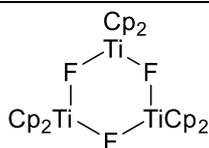
- 22a:** R¹ = R² = Cy
22b: R¹ = Me, R² = *i*Pr



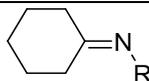
23



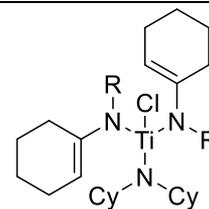
24



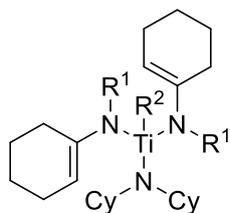
25



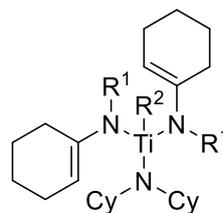
- I1:** R = Cy
I2: R = *p*-Tol



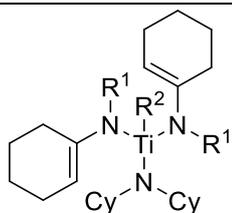
- 26a:** R = Cy
26b: R = *p*-Tol



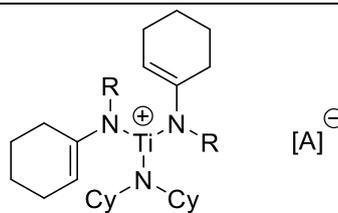
27a: $R^1 = \text{Cy}$, $R^2 = \text{Me}$
27b: $R^1 = p\text{-Tol}$, $R^2 = \text{Me}$



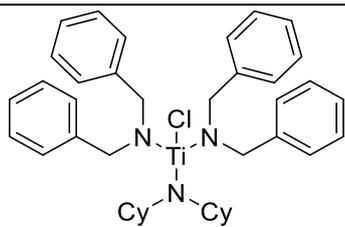
28a: $R^1 = \text{Cy}$, $R^2 = n\text{Bu}$
28b: $R^1 = p\text{-Tol}$, $R^2 = n\text{Bu}$



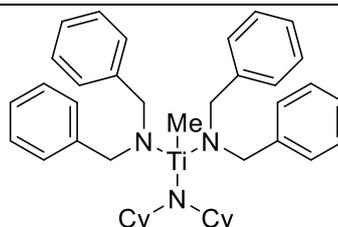
29a: $R^1 = \text{Cy}$, $R^2 = \text{phenylacetylid}$
29b: $R^1 = p\text{-Tol}$, $R^2 = \text{phenylacetylid}$



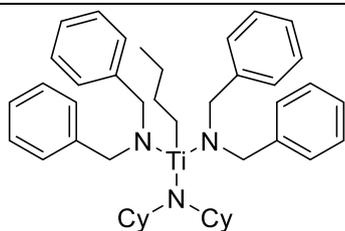
30a: $R = \text{Cy}$, $A = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
30b: $R = p\text{-Tol}$, $A = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
30c: $R = \text{Cy}$, $A = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$



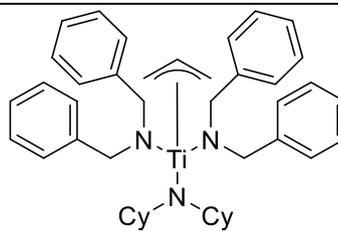
31



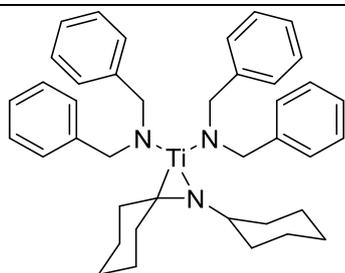
32



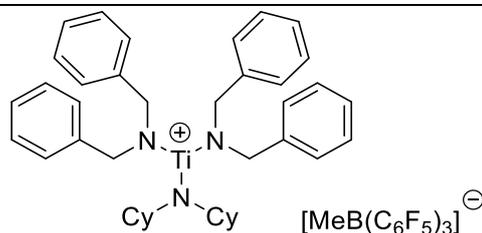
33



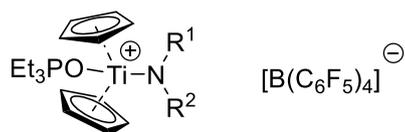
34



35



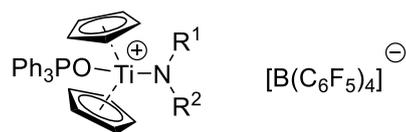
36



37a: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en

37b: R¹ = Me, R² = 2-Py

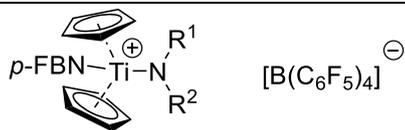
37c: R¹ = R² = 2-Py



38a: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en

38b: R¹ = Me, R² = 2-Py

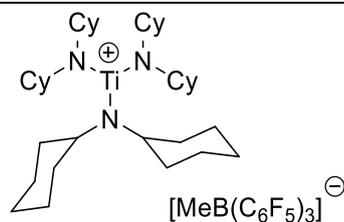
38c: R¹ = R² = 2-Py



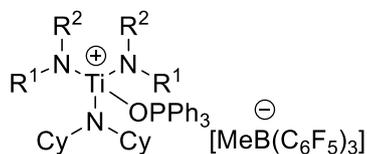
39a: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en

39b: R¹ = Me, R² = 2-Py

39c: R¹ = R² = 2-Py



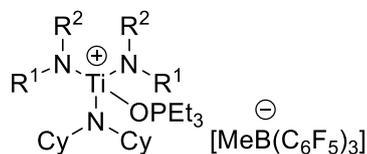
40



41a: R¹ = R² = Cy

41b: R¹ = R² = Bn

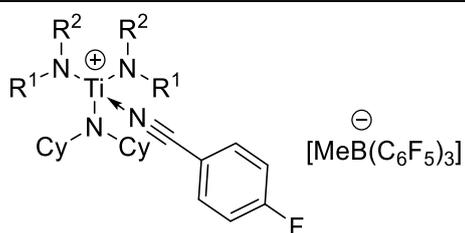
41c: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en



42a: R¹ = R² = Cy

42b: R¹ = R² = Bn

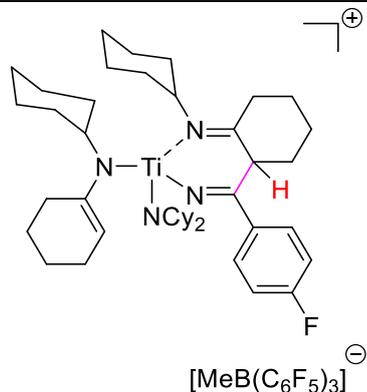
42c: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en



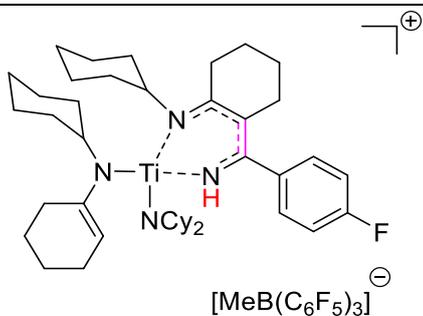
43a: R¹ = R² = Cy

43b: R¹ = R² = Bn

43c: R¹ = Cy, R² = Cy-1-en



43c*



44

8 Literatur

- [1] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507-514.
- [2] M. H. Mahyuddin, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Catal. Sci. Tech.* **2019**, 1744-1768.
- [3] F. Roudesly, J. Oble, G. Poli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2017**, *426, Part B*, 275-296.
- [4] Y. Yang, J. Lan, J. You, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8787-8863.
- [5] Y. Wei, P. Hu, M. Zhang, W. Su, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8864-8907.
- [6] B. Su, Z.-C. Cao, Z.-J. Shi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 886-896.
- [7] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976.
- [8] I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6401-6405.
- [9] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*. 6., überarbeitete Auflage ed.; Teubner Verlag: Wiesbaden, **2008**.
- [10] J. D. Scollard, D. H. McConville, S.J. Rettig, *Organometallics* **1997**, *16*, 1810-1812.
- [11] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008-10009.
- [12] X. Yu, S. Bi, I.A. Guzei, Z. Lin, Z.-L. Xue, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7111-7119.
- [13] R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468-493.
- [14] A. Paparo, J. S. Silvia, C. E. Kefalidis, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9115-9119.
- [15] H. Bürger, H. J. Neese, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 381-388.
- [16] H. Bürger, C. Kluess, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 69-84.
- [17] W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161-162.
- [18] C. Adler, A. Bekurds, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *8*, 1289-1302.
- [19] W. Scherer, D. J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Brück, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2242-2246.
- [20] J. R. Rumble, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics (Internet Version 2020)*. CRC Press/Taylor & Francis: Boca Raton, FL, **2020**.
- [21] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782-1806.
- [22] R. F. Jordan, D. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 778-779.
- [23] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.
- [24] Q. Lu, F. Neese, G. Bistoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4760-4764.

- [25] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 802-803.
- [26] R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1289-1291.
- [27] L. Jia, J. Zhao, E. Ding, W. W. Brennessel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *13*, 2608-2615.
- [28] L. H. Shultz, D. J. Tempel, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11539-11555.
- [29] M. D. Doherty, B. Grant, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2007**, *26*, 5950-5960.
- [30] H. Xu, C. T. Hu, X. Wang, T. Diao, *Organometallics* **2017**, *36*, 4099-4102.
- [31] S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778-783.
- [32] Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7076-7078.
- [33] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* **1965**, 237-238.
- [34] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1410-1411.
- [35] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*. 4. Auflage ed.; Walter de Gruyter: Berlin, New York, **2012**.
- [36] F. M. Conroy-Lewis, L. Mole, A. D. Redhouse, S. A. Litster, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1601-1603.
- [37] L. Tensi, R. D. J. Froese, R. L. Kuhlman, A. Macchioni, C. Zuccaccia, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3758-3766.
- [38] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1-124.
- [39] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203-219.
- [40] R. M. Pupi, J. N. Coalter, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 17-25.
- [41] J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7010-7011.
- [42] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057-6070.
- [43] X. Lin, W. Wu, Y. Mo, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6591-6599.

- [44] I. Matas, J. Campora, P. Palma, E. Alvarez, *Organometallics* **2009**, *28*, 6515-6523.
- [45] W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGrady, A. J. Downs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4406-4412.
- [46] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 497-526.
- [47] M. Lappert, A. Protchenko, P. P. Power, A. Seeber, *Metal Amide Chemistry*. 1. Auflage ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **2009**.
- [48] X. Yu, S.-J. Chen, X. Wang, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2009**, *28*, 4269-4275.
- [49] H. A. Spinney, C. R. Clough, C. C. Cummins, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6784-6796.
- [50] H. Bürger, H. J. Neese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *365*, 243-254.
- [51] J. Bielefeld, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15155-15158.
- [52] J. Dörfler, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1806-1809.
- [53] C. Xu, Z. Chen, G. Ji, X.-L. Sun, J.-F. Li, Y. Tang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *383-384*, 77-82.
- [54] R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3830-3831.
- [55] E.-I. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 124-130.
- [56] S. Urrego-Riveros, I.-M. Ramirez y Medina, D. Duvinage, E. Lork, F. D. Sönnichsen, A. Staubitz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13318-13328.
- [57] W. Ma, C. Yu, T. Chen, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1160-1192.
- [58] X. Yan, C. Xi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 935-946.
- [59] Y. Wielstra, R. Duchateau, S. Gambarotta, C. Bensimon, E. Gabe, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 183-190.
- [60] J. J. Carbó, M. Gómez-Pantoja, A. Martín, M. Mena, J. M. Ricart, A. Salom-Català, C. Santamaría, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12157-12166.
- [61] D. Robert, E. Abinet, T. P. Spaniol, J. Okuda, **2009**, *15*, 11937-11947.
- [62] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization. In *Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry*, Nuyken, O., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2006**, 1-154.

- [63] A. Fischbach, R. Anwander, Rare-Earth Metals and Aluminum Getting Close in Ziegler-Type Organometallics. In *Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry*, Nuyken, O., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2006**; 155-281.
- [64] M. B. Abrams, J. C. Yoder, C. Loeber, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, *18*, 1389-1401.
- [65] R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 179-190.
- [66] R. Beckhaus, M. Wagner, R. Wang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 277-280.
- [67] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 43-54.
- [68] S. Back, T. Stein, W. Frosch, I.-Y. Wu, J. Kralik, M. Büchner, G. Huttner, G. Rheinwald, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 94-102.
- [69] H. Lang, M. Herres, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 283-287.
- [70] R. Choukroun, B. Donnadiou, J.-S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, B. Silvi, *Organometallics* **2000**, *19*, 1901-1911.
- [71] F. Loose, M. Schmidtman, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *31*, 5171-5187.
- [72] M. Manßen, N. Lauterbach, T. Worriescheck, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2017**, *36*, 867-876.
- [73] M. Rosien, I. Töben, M. Schmidtman, R. Beckhaus, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2138-2142.
- [74] M. A. Aljuhani, S. Barman, E. Abou-Hamad, A. Gurinov, S. Ould-Chikh, E. Guan, A. Jedidi, L. Cavallo, B. C. Gates, J. D. A. Pelletier, J.-M. Basset, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 9440-9446.
- [75] B. Hamzaoui, J. D. A. Pelletier, E. Abou-Hamad, Y. Chen, M. El Eter, E. Chermak, L. Cavallo, J.-M. Basset, J.-M., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3000-3008.
- [76] M. Manßen, N. Lauterbach, J. Dörfler, M. Schmidtman, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4383-4387.
- [77] F. Loose, I. Plettenberg, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, A. Schäfer, T. Müller, R. Beckhaus, *Organometallics* **2014**, *33*, 6785-6795.
- [78] M. Fischer, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2017**, *36*, 4779-4793.
- [79] C. Adler, Persönliche Mitteilung, Universität Oldenburg, **2016**.

- [80] L. Scoles, K. B. P. Rupp, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2529-2530.
- [81] J. Figueroa, N. A. Piro, D. J. Mindiola, M. G. Fickes, C. C. Cummins, *Organometallics* **2010**, *29*, 5215-5229.
- [82] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [83] J. Chatt, L.A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456-4460.
- [84] C. Adler, Dissertation, Universität Oldenburg, **2014**.
- [85] A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, F. Sánchez, P. Velasco, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2047-2054.
- [86] A. J. Lehner, N. Trapp, H. Scherer, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1448-1452.
- [87] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [88] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982-14024.
- [89] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270.
- [90] M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3982-3998.
- [91] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711-4740.
- [92] C. Adler, N. Frerichs, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2016**, *35*, 3728-3733.
- [93] J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, N. Maxted, M. Muller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 387-392.
- [94] M. Fischer, R. Schaper, M. Jaugstetter, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2018**, *37*, 1192-1205.
- [95] M. Fischer, K. Schwitalla, S. Baues, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1516-1523.
- [96] I. Behrends, S. Bähr, C. Czekelius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17177-17181.
- [97] M. Fischer, D. Barbul, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7119-7130.
- [98] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672-2674.
- [99] A. D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424-5436.
- [100] E. G. Ijpeij, B. Coussens, M. A. Zuideveld, G. H. J. van Doremaele, P. Mountford, M. Lutz, A. L. Spek, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3339-3341.

- [101] H. Arp, M. Zirngast, C. Marschner, J. Baumgartner, K. Rasmussen, P. Zark, T. Müller, *Organometallics* **2012**, *31*, 4309-4319.
- [102] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. Van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1004-1010.
- [103] W. W. Lukens, M. R. Smith, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1719-1728.
- [104] P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, M. A. Russell, D. E. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2110-2111.
- [105] E. F. van der Eide, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 14-21.
- [106] C. Chen, H. Lee, R. F. Jordan, *Organometallics* **2010**, *29*, 5373-5381.
- [107] S. Mangelinckx, N. Giubellina, N. De Kimpe, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2353-2400.
- [108] E. R. Burkhardt, J. J. Doney, R. G. Bergman, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2022-2039.
- [109] F. Mercier, J. Fischer, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 357-359.
- [110] F. Mercier, C. Hugel-Le Goff, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 955-963.
- [111] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, D.-S. Liu, R. Sablong, T. Shun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2301-2312.
- [112] S. Yuan, S. Bai, D. Liu, W.-H. Sun, *Organometallics* **2010**, *29*, 2132-2138.
- [113] C. F. Caro, M. F. Lappert, P. G. Merle, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219* (Supplement C), 605-663.
- [114] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, D.-S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2637-2638.
- [115] S. J. Zuend, A. Ramirez, E. Lobkovsky, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5939-5948.
- [116] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2000**, *19*, 3305-3311.
- [117] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400-6441.
- [118] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8826-8829.
- [119] A. T. Normand, P. Richard, C. Balan, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, P. Le Gendre, *Organometallics* **2015**, *34*, 2000-2011.
- [120] M. Fischer, M. Jaugstetter, R. Schaper, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 5146-5159.

- [121] M. Fischer, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 595-604.
- [122] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [123] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- [124] K. S. A. Motolko, J.S. Price, D. J. H. Emslie, H. A. Jenkins, J. F. Britten, *Organometallics* **2017**, *36*, 3084-3093.
- [125] W. Unkrig, F. Zhe, R. Tamim, F. Oesten, D. Kratzert, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 758-765.
- [126] D. J. Gillis, R. Quyoum, M.-J. Tudoret, Q. Wang, D. Jeremic, A. W. Roszak, M. C. Baird, *Organometallics* **1996**, *15*, 3600-3605.
- [127] C. A. Cruz, D. J. H. Emslie, C. M. Robertson, L. E. Harrington, H. A. Jenkins, J. F. Britten, *Organometallics* **2009**, *28*, 1891-1899.
- [128] A. Mendiratta, J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **2005**, 3403-3405.
- [129] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649-3657.
- [130] C. Pellicchia, A. Immirzi, D. Pappalardo, A. Peluso, *Organometallics* **1994**, *13*, 3773-3775.
- [131] M. Inoue, M. J. Lopez, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2020**, *39*, 614-622.
- [132] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18463-18478.
- [133] D. Geik, M. Rosien, J. Bielefeld, M. Schmidtman, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9936-9940.
- [134] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307-4366.
- [135] H. Fang, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12604-12615.
- [136] P. Vermeeren, T. A. Hamlin, I. Fernández, F. M. Bickelhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6201-6206.
- [137] K. Sakata, H. Fujimoto, *ChemistryOpen* **2020**, *9*, 662-666.
- [138] L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17881-17896.
- [139] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, W., *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1975**, *106*, 1235-1257.
- [140] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629-4631.

- [141] M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 530-533.
- [142] R. J. Blagg, T. R. Simmons, G. R. Hatton, J. M. Courtney, E. L. Bennett, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6032-6043.
- [143] A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, 32, 4713-4722.
- [144] N. Kordts, S. Künzler, S. Rathjen, T. Sieling, H. Großekappenberg, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 10068-10079.
- [145] S. Künzler, S. Rathjen, A. Merk, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15123-15130.
- [146] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 151-153.
- [147] R. Maskey, M. Schädler, C. Legler, L. Greb, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1717-1720.
- [148] H. Böhler, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7489-7499.
- [149] D. J. Grant, D. A. Dixon, D. Camaioni, R. G. Potter, K. O. Christe, K. O., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8811-8821.
- [150] C. Adler, G. Tomaschun, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2014**, 33, 7011-7014.
- [151] G. S. Herrmann, H. G. Alt, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 83-95.
- [152] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, 155-161.
- [153] G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, 2, 1555-1561.
- [154] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770-12779.
- [155] J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1042-1044.
- [156] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, *Faraday Discuss.* **2003**, 124, 25-39.
- [157] D. C. Bradley, H. Chudzynska, J. D. J. Backer-Dirks, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, 9, 1423-1427.
- [158] Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. Meetsma, J. L. De Boer, M. Y. Chiang, *Organometallics* **1989**, 8, 2696-2702.
- [159] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1-83.
- [160] C. Adler, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Z. Kristallog. - NCS* **2017**; 232, 623.

- [161] U. Böhme, B. Günther, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 136-139.
- [162] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [163] S. Lee, H. Lei, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12536-12540.
- [164] I. Ungureanu, P. Klotz, A. Schoenfelder, A. Mann, *Chem. Commun.* **2001**, 958-959.
- [165] N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, 20, 4424-4433.
- [166] E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 183-202.
- [167] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 542-553.
- [168] J. Pinkas, R. Gyepes, I. Císařová, J. Kubišta, M. Horáček, K. Mach, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 8229-8244.
- [169] J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3245-3252.
- [170] J. Li, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, 15, 3844-3849.
- [171] Y. Wang, W.-X. Zhang, Z. Wang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8122-8126.
- [172] H. Herrmann, T. Gehrman, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Dalton Trans.* **2008**, 6231-6241.
- [173] L. K. Myers, D. M. Ho, M. E. Thompson, C. Langhoff, *Polyhedron* **1995**, 14, 57-67.
- [174] R. K. Minhas, L. Scoles, S. Wong, S. Gambarotta, *Organometallics* **1996**, 15, 1113-1121.
- [175] M. R. Mason, B. N. Fneich, K. Kirschbaum, K., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6592-6594.
- [176] Y. Takashima, Y. Nakayama, T. Hirao, H. Yasuda, A. Harada, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 612-619.
- [177] S. Ohta, S. Takahashi, A. Takenaka, Y. Akazawa, R. Miyamoto, M. Okazaki, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 15520-15528.
- [178] D. M. Giolando, K. Kirschbaum, L. J. Graves, U. Bolle, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3887-3890.
- [179] C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1999**, 1433-1434.
- [180] R. Kempe, P. Arndt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2644-2649.

- [181] R. Fandos, C. Hernández, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4828-4834.
- [182] N. M. Kaluza, D. Schollmeyer, U. Nubbemeyer, U., *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 357-366.
- [183] E.-I. Negishi, D. Y. Kondakov, D. E. Van Horn, *Organometallics* **1997**, *16*, 951-957.
- [184] P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A: Inorg., Phys., Theor.* **1969**, 2106-2110.
- [185] M. F. Kuehnel, P. Holstein, M. Kliche, J. Krüger, S. Matthies, D. Nitsch, J. Schutt, M. Sparenberg, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10701-10714.
- [186] N. Frerichs, C. Adler, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *IUCrData* **2018**, *3*, x180644.
- [187] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1629-1637.
- [188] J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13405-13414.
- [189] R. Beckhaus, M. Wagner, V. V. Burlakov, W. Baumann, N. Peulecke, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Z. allg. anorg. Chem.* **1998**, *624*, 129-134.
- [190] R. Fandos, M. Lanfranchi, A. Otero, M. A. Pellinghelli, M. J. Ruiz, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 5283-5288.
- [191] K. B. P. Rупpa, N. Desmangles, S. Gambarotta, G. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1194-1197.
- [192] D. Reardon, I. Kovacs, K. B. P. Rупpa, K. Feghali, S. Gambarotta, J. Petersen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1482-1488.
- [193] C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999-5000.
- [194] J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 669-670.
- [195] C. Schädle, C. Meermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2841-2852.
- [196] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871-885.
- [197] S. Rathjen, Persönliche Mitteilung. Universität Oldenburg, **2021**.

- [198] F. Guerin, J. C. Stewart, C. Beddie, D. W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2994-3000.
- [199] E. F. Trunkely, A. Epshteyn, P. Y. Zavalij, L. R. Sita, *Organometallics* **2010**, *29*, 6587-6593.
- [200] C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160-1162.
- [201] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1-19.
- [202] B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds Containing Two-, Three- and Four-Coordinate Boron. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Webb, G. A., Ed. Academic Press: **1988**; Vol. 20, 61-203.
- [203] B. Neuwald, F. Ölscher, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Organometallics* **2012**, *31*, 3128-3137.
- [204] M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406-9414.
- [205] N. Burford, B. W. Royan, R. E. v. H. Spence, T. S. Cameron, A. Linden, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1521-1528.
- [206] M. Fischer, M. C. Wolff, E. del Horno, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2020**, *39*, 3232-3239.
- [207] C. P. Brock, W. B. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6964-6970.
- [208] J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443-450.
- [209] D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5868-5870.
- [210] N. Frerichs, Masterarbeit, Universität Oldenburg, **2017**.
- [211] D. Britton, W. B. Gleason, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 3926-3928.
- [212] S. Künzler, Dissertation, Universität Oldenburg, **2019**.
- [213] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [214] G. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *71*, 3-8.
- [215] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [216] S. B. Gingerich, P. W. Jennings, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2606-2608.
- [217] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197-206.
- [218] S. Rathjen, Dissertation, Universität Oldenburg, **2021**.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.



Datum, Unterschrift

Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Publikationen

„Tetrakis(dicyclohexylamido)zirconium(IV)“, N. Frerichs, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *IUCrData* **2020**, 5, x201145.

„Tris(dicyclohexylamido) Group 4 Metal Allyl and Phenylacetylid Complexes – Synthesis and Characterization“, N. Frerichs, L. Lukas, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 45, 4247-4253. (inklusive Cover Bild)

Vorträge

„Formation and Reactions of Group(IV) Tris(dicyclohexylamido)metal σ -Organyl Complexes“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Oldenburg, 2019.

„Determining the Lewis-Acidity of Cationic Trisamido Titanium Complexes“, 3rd Oldenburg Symposium on Chemical Bond Activation (Online), Universität Oldenburg, 2021.

Poster

„Azaallylkomplexe des Titans – Vielseitige Synthesebausteine“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Braunschweig, 2018.

„Unexpected C–H-Activation Reaction Behaviour of Titanium(III)-Amides“, 1st Oldenburg Symposium on Chemical Bond Activation, Universität Oldenburg, 2019; und JCF Frühjahrssymposium, Universität Bremen, 2019.

„ σ -Organyl Complexes of Titanium Amides – Synthesis and Subsequent C–H Bond Activation Reactions“, 2nd Oldenburg Symposium on Chemical Bond Activation, Universität Oldenburg, 2020.

„Probing the Lewis-Acidity of Cationic Trisamido Titanium Complexes”, JCF Frühjahrssymposium, Online, 2021.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nils Frerichs
Geburtstag/ -ort: 06.11.1991 / Nordenham
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Hochschulausbildung

seit 06.2017 Doktorarbeit an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Anleitung: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
10.2014 – 03.2017 Masterstudium Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschluss: Master of Science, Abschlussnote: „sehr gut“
10.2011 – 09.2014 Bachelorstudium Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschluss: Bachelor of Science, Abschlussnote: „gut“

Schulbildung

2004 – 2011 Gymnasium Nordenham, Abschluss: Abitur
2002 – 2004 Orientierungsstufe, Süd-Schule Nordenham
1998 – 2002 Grundschule Abbehausen

Praktische Tätigkeiten

seit 06.2017 Wissenschaftliche Hilfskraft in der anorganischen Chemie im Arbeitskreis Beckhaus an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg