



**Bindungsaktivierungsreaktionen an N- und P-haltigen  
Substraten in der Koordinationssphäre von  
Pentafulvenkomplexen des Titans und Zirconiums**

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

von

**Iris Töben**

geboren am 17.03.1980 in Westerstede

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von März 2018 bis Juli 2021 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller

Tag der Disputation: 31.08.2021

## **Danksagung**

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

Herrn Prof. Dr. Thomas Müller danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs 2226 „Aktivierung chemischer Bindungen“.

Marc Schmidtmann und Alexander Weiz danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Andrea Tschirne, Dieter Neemeyer sowie Angela Sündermann danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Francesco Fabretti danke ich für die Aufnahme der MS-Spektren. Burkhard Stigge danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Prof. Dr. Doye und Michael Rosien danke ich für die gute Kooperation.

Marion Friedemann gilt mein besonderer Dank nicht nur für die Bereitstellung von wichtigen Ausgangsverbindungen, sondern insbesondere für ein offenes Ohr in allen Lebenslagen.

Mein besonderer Dank gilt allen aktuellen sowie ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Beckhaus, allen voran Kerstin Fitschen, Simon de Graaff und nicht zuletzt meinem Büro- und Laborkollegen Nils Frerichs für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft. Auch möchte ich meinen Forschungspraktikanten Theo Fromme, Corinna Girschik und Kevin Schwitalla sowie meinen Bachelorstudierenden Ole Ostendorf, Sarah Brand und Thanh Thao Nguyen Thi danken. Ebenso danke ich den Mitgliedern der weiteren AC- und OC-Arbeitsgruppen für die vielen „Vor-Corona“-Aktivitäten wie den „Spritwoch“ oder die „Doktoranden-Frühstücke“.

Meiner Familie danke ich in jeglicher Hinsicht für ihre Unterstützung und ihre Geduld während des gesamten Studium und während der Promotionszeit. Meine Kommilitonen danke ich für die unvergessliche Zeit, die wir zusammen in Oldenburg erlebt haben.

**Abkürzungsverzeichnis**

Å	Ångström
Ac	Acetat
Ad	Adamantyliden
AdH	Adamantyl
Cp,	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
Ct	Centroid
C <sub>exo</sub>	exocyclisches Kohlenstoffatom
d	Duplett (NMR), Tage
dd	Dublett vom Dublett (NMR)
dec.	Zersetzung
δ	Chemische Verschiebung
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
EA	Elementar Analyse
Fv	Pentafulven
H	Stunden
Hal	Halogenide
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett (NMR), medium (IR)
M	Molmasse; Metall
NMR	Kernresonanz
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
pFPh	<i>para</i> fluorphenylsubstituent
pTol	<i>para</i> tolylysubstituent
Ph	Phenylsubstituent
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), strong (IR)
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
vs	very strong (IR)
vw	very weak (IR)
w	weak (IR)
xs.	Überschuss

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Element–H Aktivierungsreaktionen N- und P-haltiger Substrate in der Koordinationssphäre von Pentafulvenkomplexen des Titans und Zirconiums untersucht. In diesem Zusammenhang konnten Schlüsselschritte der Hydroaminoalkylierung unter Nutzung von Titanverbindungen weiter ausgebaut und auf die Nutzung von Ethylen ausgeweitet werden. So werden durch die Insertion von Ethylen in die Ti–CH<sub>2</sub>-Bindung der Titanaaziridine Titanapyrrolidine erhalten. Von dieser Verbindungsklasse gelang erstmals die kristallographische Charakterisierung. Die Hydrolyse dieser Titanapyrrolidinderivate liefert *N*-Propylanilin. Weiterhin erfolgte die Umsetzung der Bis(pentafulven)titan Komplexe, des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes und der Mono(pentafulven)titan Komplexe mit Methyl(phenyl)phosphan. Die Reaktion der Bis(pentafulven)titan Komplexe liefert zunächst unter P–H-Aktivierung monosubstituierte Verbindungen, die im weiteren Reaktionsverlauf zu zweifach phosphidverbrückten, dimeren Ti(III)-Verbindungen weiterreagieren und Diphosphanverbindungen als Nebenprodukt liefern. Wird die Reaktion mit Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen durchgeführt, so ergeben sich, unter P–H-Aktivierung, zweifach substituierte, hochsymmetrische Verbindungen. Die Reaktion von Mono(pentafulven)titan Komplexen mit Methyl(phenyl)phosphan liefern Ti(III)-Verbindungen, bei der das Phosphan dativ an das Titanzentrum koordiniert. Bei der Betrachtung der konkurrierenden N–H-/C–H-Aktivierung mit Bis(pentafulven)metallkomplexen und 1,2-Dianilinoethan wurden Diazametallacyclopentane unter doppelter N–H-Aktivierung erhalten. Wird das Proton an einer der N–H-Funktionen durch eine Benzylrest substituiert, so dass nur noch eine N–H-Funktion zur Verfügung steht, werden Monoamidspezies erhalten. Die Reaktion der Bis(pentafulven)titan Komplexe mit 1,2-Diphenylhydrazin lieferte vier Diazenkomplexe, die unter doppelter N–H-Aktivierung erhalten wurden. Aus der Reaktion der Bis(pentafulven)titan Komplexe mit symmetrisch sowie unsymmetrisch substituierten Triazenen wurden insgesamt acht neue Vertreter der Verbindungsklasse der Triazenidokomplexe generiert. Hierbei koordinieren die Triazene, nach N–H-Aktivierung unter Protonierung eines der exocyclischen Kohlenstoffatome, in einer chelatisierenden  $\eta^2$ -Koordination an das Titanzentrum. Hierbei ändert sich der Koordinationsmodus von einer  $\pi$ - $\eta^5$ : $\sigma$ - $\eta^1$ -Koordination zu einem  $\pi$ - $\eta^2$ : $\pi$ - $\eta^3$ -Kordinationsmodus. Abschließend erfolgten Ligandenaustauschreaktionen am Bis(pentafulven)zirconiumkomplex zur Substitution des schwach koordinierenden THF-Liganden gegen verschiedene Donorsubstrate.

## Summary

In this work, numerous element-H activation reactions of N- and P-containing substrates in the coordination sphere of pentafulvene complexes of titanium and zirconium were investigated. In this context, key steps of hydroaminoalkylation using titanium compounds could be further developed and extended to the use of ethylene. Thus, insertion of ethylene into the Ti-CH<sub>2</sub> bond of titanium aziridines yields titanium pyrrolidines. Crystallographic characterization of this class of compounds was achieved for the first time. Hydrolysis of these titanapyrrolidine derivatives yields *N*-propylaniline. Furthermore, the reaction of the bis(pentafulven)titanium complexes, the bis(pentafulven)zirconium complex and the mono(pentafulven)titanium complexes with methyl(phenyl)phosphine was carried out. The reaction of the bis(pentafulven)titanium complexes initially yields monosubstituted compounds under P-H activation, which in the further course of the reaction further react to give doubly phosphide-bridged, dimeric Ti(III) compounds and yield diphosphine compounds as a by-product. When the reaction is carried out with bis(pentafulven)zirconium complexes, P-H activation yields doubly substituted, highly symmetric compounds. The reaction of mono(pentafulven)titanium complexes with methyl(phenyl)phosphine yields Ti(III) compounds in which the phosphine coordinates datively to the titanium center. When considering competitive N-H/C-H activation with bis(pentafulven)metal complexes and 1,2-dianilinoethane, diazametallacyclopentanes were obtained under double N-H activation. When the proton at one of the N-H functions is substituted by a benzyl group, leaving only one N-H function available, monoamide species are obtained. The reaction of bis(pentafulven)titanium complexes with 1,2-diphenylhydrazine afforded four diazene complexes obtained under double N-H activation. From the reaction of the bis(pentafulvene)titanium complexes with symmetrically as well as asymmetrically substituted triazenes, a total of eight new representatives of the compound class of triazenido complexes were generated. Here, the triazenes coordinate to the titanium center in a chelating  $\eta^2$ -coordination after N-H activation with protonation of one of the exocyclic carbon atoms. Here, the coordination mode changes from a  $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$  coordination to a  $\pi\text{-}\eta^2\text{:}\pi\text{-}\eta^3$  coordination mode. Finally, ligand exchange reactions were carried out on the bis(pentafulven)zirconium complex to substitute the weakly coordinating THF ligand against various donor substrates.

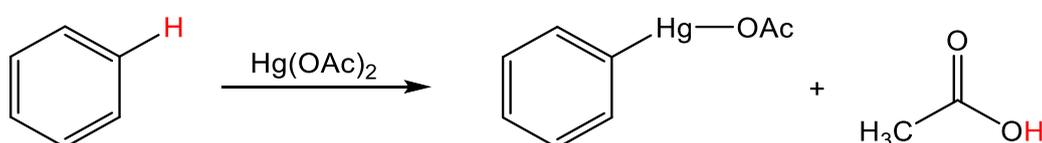
---

**Inhaltsverzeichnis**

1	Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2	Grundlagen .....	4
2.1	Pentafulvene .....	4
2.1.1	Bildung von Pentafulvenmetallkomplexen .....	6
2.2	Hydrazido- und Triazenidoliganden als Vorläuferverbindungen für Imidokomplexe .....	9
2.3	Imidokomplexe .....	11
2.4	Bis(pentafulven)metallkomplexe mit sekundären Aminen .....	15
2.5	Hydroaminoalkylierung .....	17
2.6	Phosphankomplexe .....	19
2.6.1	Reaktionen gegenüber primären Phosphanen .....	19
2.6.2	Reaktivität gegenüber sekundären Phosphanen .....	21
2.6.3	Bindungssituation von Phosphanen .....	22
3	Ergebnisse und Diskussion .....	24
3.1	Insertion von Ethylen .....	24
3.2	Reaktionen von Pentafulvenmetallkomplexen mit Methyl(phenyl)phosphan ....	28
3.2.1	Reaktionen von Bis(pentafulven)titankomplexen mit Methyl(phenyl)phosphan .....	29
3.2.2	Reaktionen vom Bis(pentafulven)zirconiumkomplex mit Methyl(phenyl)phosphan .....	36
3.2.3	Reaktion von Mono(pentafulven)titankomplexen mit Methyl(phenyl)phosphan .....	39
3.3	Umsetzung von Bis(pentafulven)komplexen mit 1,2-Dianilinoethan .....	41
3.3.1	Umsetzung der Bis(pentafulven)titankomplexe mit <i>N</i> -Benzyl- <i>N,N'</i> - diphenylethylendiamin .....	48
3.4	Reaktionen der Bis(pentafulven)titankomplexe mit 1,2-Diphenylhydrazin .....	52
3.4.1	Versuche zum Erhalt von Imidospezies aus Diazenkomplexen .....	57
3.5	Reaktionen von Bis(pentafulven)titankomplexe mit Triazenen .....	58
3.6	Untersuchungen zum Austausch von THF gegen Donorsubstrate .....	69
3.6.1	Austausch mit NHC .....	70
3.6.2	Austausch mit 2,6-Lutidin .....	76
3.6.3	Austausch mit Triphenylphosphanoxid .....	79
3.6.4	Austausch mit Triethylphosphanoxid .....	83
4	Zusammenfassung .....	87
5	Experimenteller Teil .....	95
5.1	Spezielle Arbeitstechniken und Analytik .....	95
5.2	Präparativer Teil .....	97
5.2.1	Synthese der Ausgangsverbindungen .....	97
5.2.2	Einzelbeschreibung der Versuche .....	103
6	Kristallographischer Anhang .....	131
7	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen .....	141
8	Literaturverzeichnis .....	150

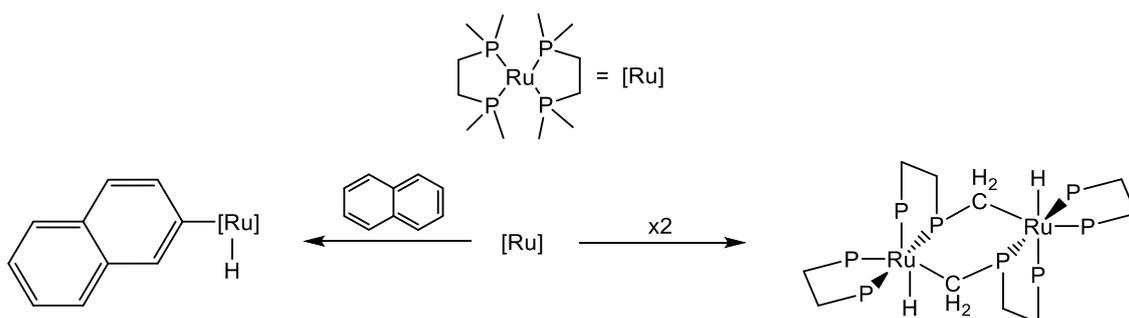
## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Chemie ist, im Allgemeinen, die Lehre von Stoffen und deren Umwandlung, wobei die Aktivierung von Atombindungen einen elementaren Schritt darstellt. Die Aktivierung von C–X-Bindungen (X = H, C, Hal) stellt dabei eine besondere Herausforderung dar, da sie sich mit hohen Bindungsenergien als äußerst inert erweisen.<sup>1</sup> Zur Aktivierung von C–H- bzw. C–C-Bindungen, ohne Beteiligung von Metallen oder metallorganischer Komponenten, sind z. T. Temperaturen von 900-2000 °C notwendig.<sup>2</sup> Die erste C–H-Aktivierungsreaktion, an der ein Metall beteiligt war, wurde im Jahr 1898 von *Dimroth* etabliert. Er beschrieb die Reaktion von Benzol mit Quecksilberacetat unter Bildung von Phenylquecksilberacetat (Abb.: 1-1). Mechanistisch betrachtet handelt es sich hier allerdings um einen elektrophilen Angriff auf das Aren- $\pi$ -System.<sup>3</sup>



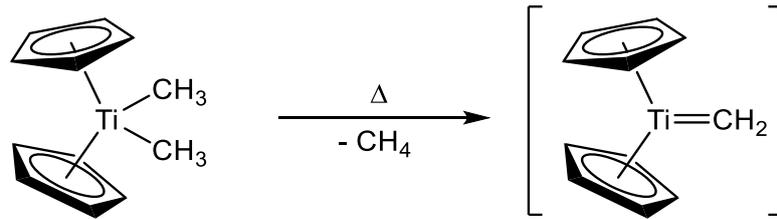
**Abbildung 1-1:** Erste bekannte C–H-Aktivierungsreaktion von *Dimroth*.

Im Jahr 1965 wurde die erste C–H-Aktivierung an einem Übergangsmetallkomplex beschrieben. Der von *Chatt* entwickelte Ru(0)(dmpe)<sub>2</sub>-Komplex ist zum einen in der Lage eine C–H-Aktivierung an einem Naphthalen durchzuführen oder zum anderen eine der P–CH<sub>3</sub>-Gruppen des DMPE-Liganden zu aktivieren (Abb.: 1-2).<sup>4</sup>



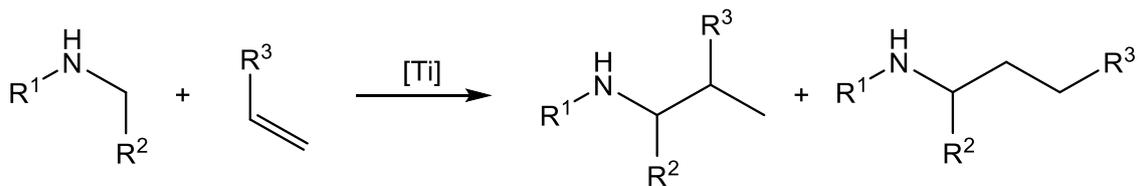
**Abbildung 1-2:** C–H-Aktivierungsreaktion unter Beteiligung eines Übergangsmetalls nach *Chatt*. Bei der dimeren Struktur (rechts) wurden die intakten P–CH<sub>3</sub>-Gruppen nicht abgebildet.

Exemplarisch für C–H-Aktivierung an Cyclopentadienyl-Titan-Komplexen ist die thermische  $\alpha$ -Eliminierung von Methan. Ein Beispiel ist hier u.a. das *Petasis*-Reagenz. Hier erfolgt die Generierung von Titan-Carben Komplexen vom Schrock-Typ ausgehend von Dimethyltitanocen (Abb.: 1-3). Diese Carben-Spezies ist nicht stabil sondern wird *in Situ* generiert und findet Einsatz in einer Vielzahl von stöchiometrischen sowie katalytischen Reaktionen.<sup>5</sup>



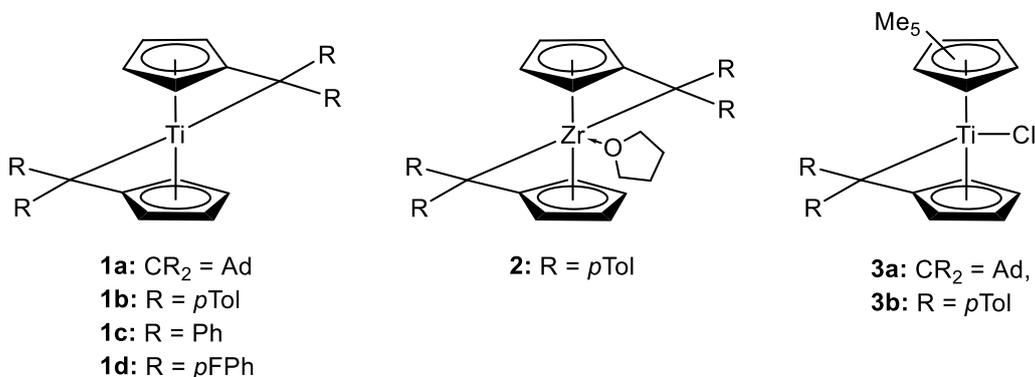
**Abbildung 1-3:** Schematische Darstellung der Generierung eines Schrock-Carbens durch  $\alpha$ -Eliminierung von Methan ausgehend von Dimethyltitanocen.

Ein wichtiges Beispiel für die Bindungsaktivierung als auch für die Bindungsbildung ist die titankatalysierte Hydroaminoalkylierung von Alkenen die zur Herstellung von verzweigten sowie linearen Alkylaminen dient. Hier erfolgt zunächst eine N–H- sowie eine C–H-Aktivierung zum Erhalt eines Titanaaziridins. Anschließend wird durch Insertion eines Alkens in die Ti–C<sub>Aziridin</sub>-Bindung die Doppelbindung des Alkens gebrochen und zwei neue Bindungen geknüpft.<sup>6</sup> In Abbildung 1-4 ist das allgemeine Reaktionsschema dargestellt.



**Abbildung 1-4:** Schematische Darstellung der Bildung von funktionalisierten Aminen durch die titankatalysierte Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Die im *AK Beckhaus* verwendeten Pentafulvenmetallkomplexe (Abb.: 1-5) sind in der Lage, neben C–H-Aktivierungen auch vielfältige Element–H-Aktivierungen durchzuführen.



**Abbildung 1-5:** Auswahl der, im *AK Beckhaus*, verwendeten Pentafulvenmetallkomplexe. Bis(pentafulven)titaniumkomplexe **1a-c** (links), Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **2** (mitte), Mono(pentafulven)titaniumkomplexe **3a** und **3b** (rechts).

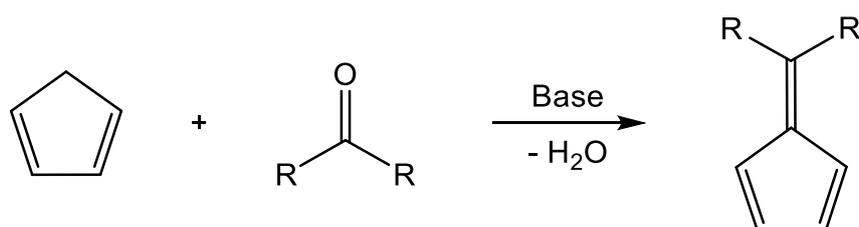
Dazu zählen u.a. Aktivierungen von Diwasserstoff, Distickstoff, N–H-, P–H-, O–H- und weiterhin Hal–H-Bindungen. Die dazu verwendeten Bis(pentafulven)- bzw. Mono(pentafulven)titan Komplexe sowie dessen Zirconiumanaloge wurden bereits in einer Vielzahl von Arbeiten auf ihre Reaktivität untersucht.<sup>7</sup> Die Reaktionen dieser Komplexe verlaufen zumeist unter milden Bedingungen. Die hohe Reaktivität resultiert daraus, dass mit der Koordination der Fulvenliganden an das Metallzentrum eine Umpolung des Liganden einhergeht. Im Vergleich mit dem *Petasis-Reagenz* (vgl. Abb.: 1-3) weisen Pentafulvenmetallkomplexe keinerlei kinetische Hemmungen auf.<sup>7</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit soll zunächst einer der Schlüsselschritte der Hydroaminoalkylierung, die Insertion von Alkenen, betrachtet werden. In einer Kooperation mit dem *AK Doye* wurden Untersuchungen zur ersten Hydroaminoalkylierungsreaktion von Ethylen unternommen. Dabei liegt nun der Fokus auf dem strukturellen Beweis der Insertion des Ethylens. Weiterhin sollen vergleichende Studien bezüglich der Reaktivität der Pentafulvenkomplexe gegenüber *N*-Methylanilin auf das schwere Homologe Phosphan übertragen werden. Hierbei soll überprüft werden ob sich, analog zur Bildung eines Metallaziridins, welches unter N–H-/C–H-Aktivierung generiert wird, ein Metallaphosphiran unter P–H-/C–H-Aktivierung herstellen lässt. Darüber hinaus soll die konkurrierende N–H-/C–H-Aktivierung an den Bis(pentafulven)titan- und -zirconiumkomplexen untersucht werden. Hier kann dann entweder die Bildung eines Metallaziridins unter N–H-/C–H-Aktivierung oder die Bildung von Diazametallacyclopentanderivaten erfolgen. Zu diesem Zweck ist der Einsatz von Substraten vorgesehen, die N–H- sowie C–H-Funktionen besitzen. Des Weiteren wurden im *AK Beckhaus* zahlreiche Untersuchungen zur Bildung von Imidospezies aus primären Aminen, Hydrazinderivaten sowie aus Aziden erfolgreich durchgeführt.<sup>8-10</sup> Daher sollen die Bis(pentafulven)titan Komplexe mit Hydrazin- und Triazenderivaten umgesetzt um zunächst die Palette an Hydrazido- sowie Triazenidokomplexen zu erweitern und aus den erhaltenen Verbindungen Imidospezies zu generieren. Abschließend sollen Ligandenaustauschexperimente am Bis(pentafulven)zirconiumkomplex (Abb.: 1-5; mitte) vorgenommen werden. Das Zirconiumatom ist im Gegensatz zu dem Titananalogon mit einem Molekül THF abgesättigt. Da der Zirconiumkomplex in Lösung bei Temperaturen ab 55 °C einem Zersetzungsprozess unterliegt soll zur Erhöhung der thermischen Stabilität der schwach koordinierende THF-Ligand gegen andere Donorsubstrate ausgetauscht werden.

## 2 Grundlagen

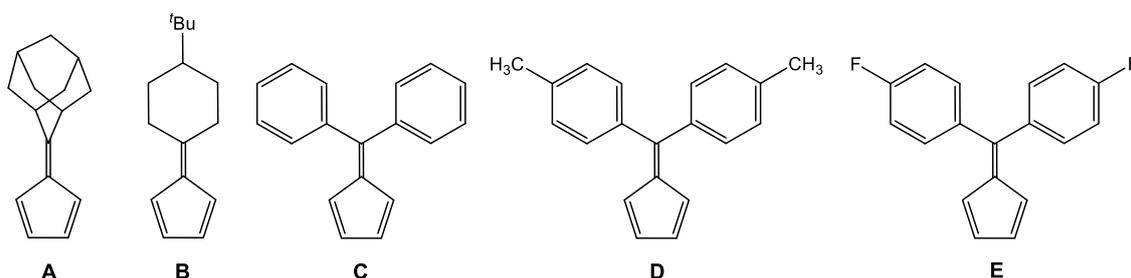
### 2.1 Pentafulvene

Die Chemie der Pentafulvene wurde im Jahr 1900 durch *Thiele* etabliert. Die Synthese verläuft durch eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion von Cyclopentadien mit Carbonylverbindungen (Abb.: 2-1).<sup>11</sup>



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung der Synthese von Pentafulvenen nach *Thiele*.

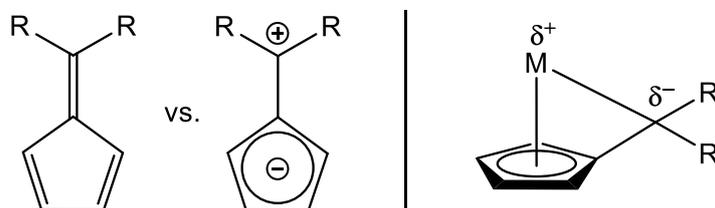
Pentafulvene besitzen ein kreuzkonjugiertes  $\pi$ -System. Das bedeutet, dass mindestens drei Doppelbindungen über eine Einfachbindung miteinander verknüpft sein müssen, wobei eine der Doppelbindungen eine gabelförmige Verzweigung aufweisen muss. Diese besondere Art der Konjugation von Doppelbindungen ist verantwortlich für die intensive Farbigkeit dieser Verbindungen. Fulvene erscheinen, abhängig von den Resten die sich am exocyclischen Kohlenstoffatom befinden, in den Farben von Gelb bis Rot. Während das Adamantylidenpentafulven eine gelbe Färbung aufweist, so erscheint das Di-*p*-fluorphenylpentafulven als intensiv rote Substanz.<sup>12</sup> Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit den, im *AK Beckhaus* verwendeten Pentafulvenen (Abb.: 2-2).<sup>7</sup>



**Abbildung 2-2:** Übersicht über die im *AK Beckhaus* verwendeten Pentafulvene. **A** Adamantylidenpentafulven, **B** *tert*-Butylcyclohexylpentafulven, **C** Diphenylpentafulven, **D** Di-*p*-tolylpentafulven, **E** Di-*p*-fluorphenylpentafulven.

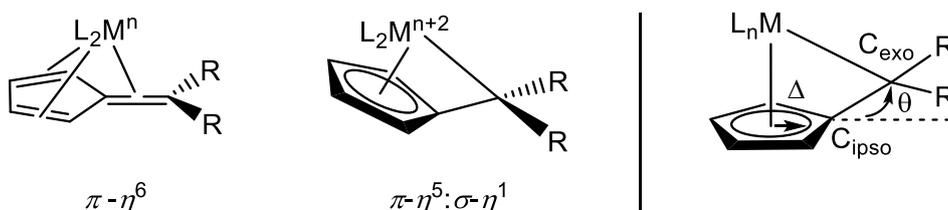
Pentafulvene können zum einen als neutral, olefinische Liganden angesehen werden oder eine dipolare Struktur aufweisen, bei der sich die negative Ladung im Ring konzentriert und das exocyclische Kohlenstoffatom eine positive Ladung aufweist. Erfolgt die Komplexierung mit einem Metallatom, so erfährt der Pentafulvenligand eine

Umpolung. Das vormals elektrophile, exocyclische Kohlenstoffatom hat nun einen stark nukleophilen Charakter wohingegen das Metallzentrum nun als elektrophil gilt (Abb.: 2-3).<sup>7</sup>



**Abbildung 2-3:** Darstellung der Pentafulvene in der neutral olefinischen Struktur sowie in der dipolaren Struktur (links); Bindungssituation des Fulvenliganden nach Komplexierung (rechts).

Infolge des partiell dipolaren Charakters sind Pentafulvene gute  $\pi$ -Akzeptorliganden und sind in der Lage niedervalente Metallzentren zu stabilisieren. Weiterhin kann aufgrund der schwachen Metall–C<sub>exo</sub>-Wechselwirkung ein Pentafulvenkomplex als heteroatomfreies, frustriertes Lewis-Paar angesehen werden.<sup>7</sup> Die Bindungssituation der Pentafulvene, nach Komplexierung an ein frühes Übergangsmetall, kann in verschiedene Koordinationsmodi unterteilt werden (Abb.: 2-4, links). Einmal die neutrale  $\pi$ - $\eta^6$ -Koordination bei der das Metallzentrum in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, sowie die dianionische  $\pi$ - $\eta^5$ : $\sigma$ - $\eta^1$ -Koordination, aus der eine starke  $\pi$ -Rückbindung vom Metallzentrum zum Fulvenliganden resultiert und das Metallzentrum die Oxidationsstufe +IV besitzt.

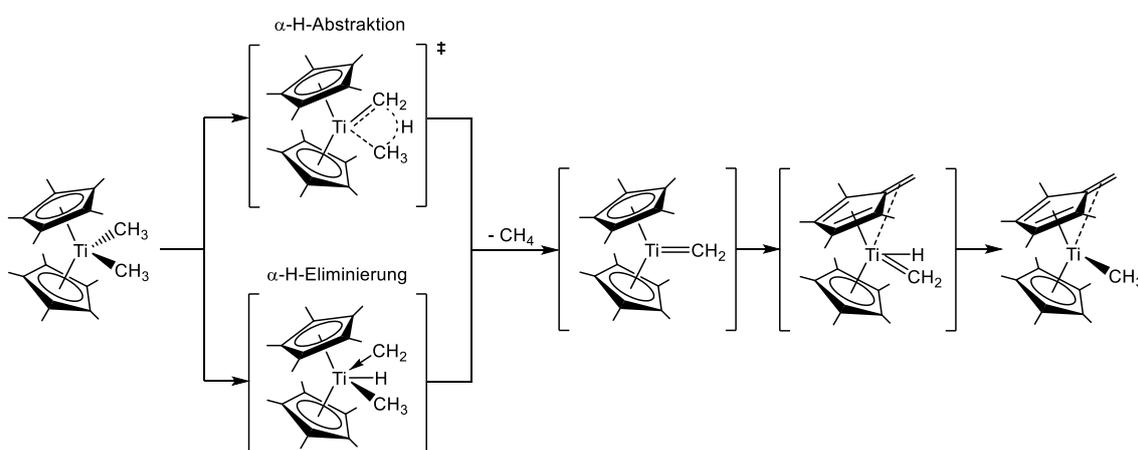


**Abbildung 2-4:** Für frühe Übergangsmetalle bevorzugte Koordinationsmodi (links). Abknickwinkel  $\theta$  und Ringslippage  $\Delta$  (rechts).

Um zu ermitteln in welchem Koordinationsmodus der Pentafulvenkomplex vorliegt, können Parameter herangezogen werden, die bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb.: 2-4, rechts). Das ist zum einen der Abknickwinkel  $\theta$ . Er bestimmt die Abweichung des exocyclischen Kohlenstoffatoms (C<sub>exo</sub>) aus der Ebene des Fünf-Rings zum Metallzentrum hin. Je größer dieser Winkel ist, umso größer ist der Anteil der dianionischen Struktur. Ein weiterer Parameter ist die Ringslippage  $\Delta$ . Dieser Parameter beschreibt die Verschiebung des Metallzentrums zum Ipso-Kohlenstoffatom (C<sub>ipso</sub>) des Fünf-Rings hin. Je größer der Wert ist, umso größer ist der Anteil der neutralen Struktur.<sup>13</sup>

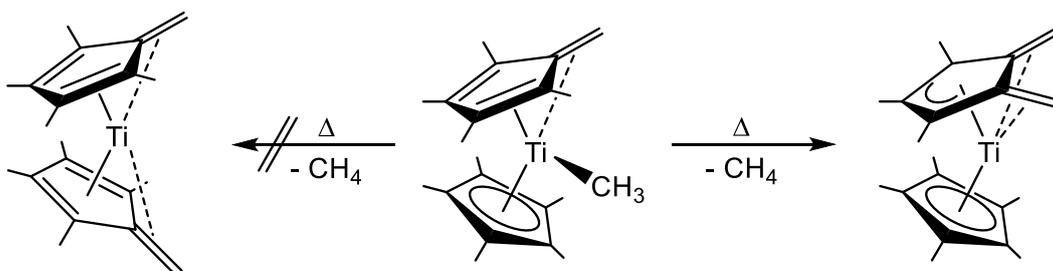
### 2.1.1 Bildung von Pentafulvenmetallkomplexen

Erste Hinweise zur Bildung von Pentafulvenmetallkomplexen gab es im Jahr 1972 von *Brintzinger*. Hier wurde zunächst ausgehend von Decamethyltitanocendichlorid das  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  hergestellt und erhitzt. Hierbei wurde festgestellt das sich pro Titanzentrum jeweils ein Äquivalent Methan abspaltet unter Bildung einer  $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Ti}(\text{CH}_3)$ -Spezies.<sup>14</sup> Weitere Studien zur Bildung dieser Spezies wurden im Jahr 1982 von *Bercaw* unternommen. Zum Mechanismus der Bildung postulierte er einmal die  $\alpha$ -H-Abstraktion sowie die  $\alpha$ -H-Eliminierung an einer der titangebundene Methylgruppen. Beide Wege resultieren in der Abspaltung von Methan unter Bildung eines Carbenkomplexes. Durch Aktivierung einer der Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$ -Liganden erfolgt ein H-Shift zur Methylengruppe und lagert zum Pentafulvenkomplex um (Abb.: 2-5).<sup>15</sup>



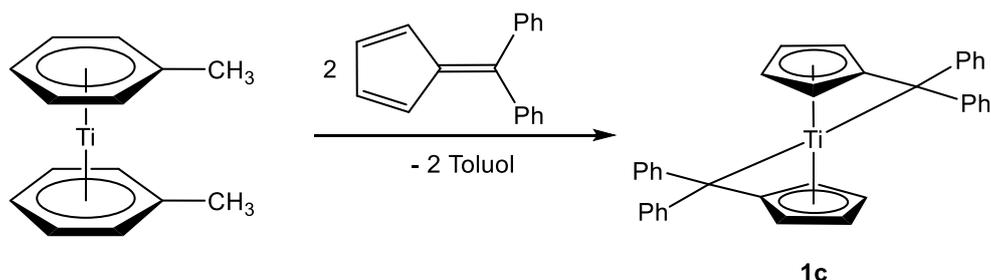
**Abbildung 2-5:** Postulierte Mechanismen zur Bildung des ersten Pentafulvenkomplexes des Titans.

Weiterführende Untersuchungen wurden 1985 von *Teuben* durchgeführt. Er konnte ermitteln, dass bei weiterem Erhitzen eine Aktivierung des intakten  $\text{Cp}^*$ -Liganden ausbleibt und stattdessen eine C-H-Aktivierung an dem gleichen  $\text{Cp}^*$ -Liganden stattfindet unter Bildung einer  $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2)\text{Ti}$ -Spezies (Abb.: 2-6).<sup>16</sup>



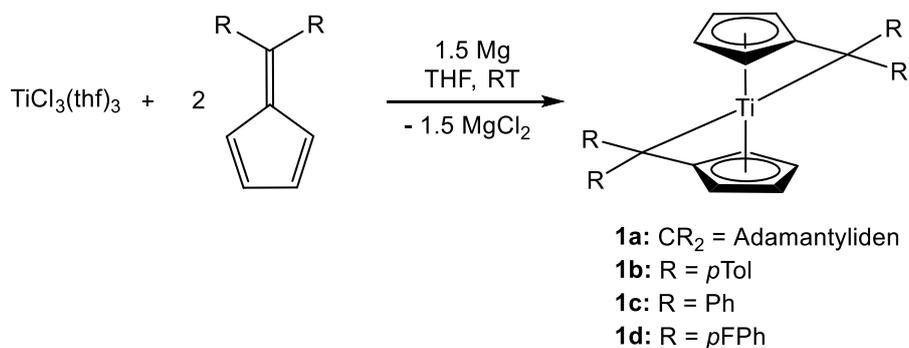
**Abbildung 2-6:** Weiterführende Thermolyseversuche nach *Teuben*.

Die gezielte Synthese eines Bis(pentafulven)titanokomplexes gelang *Green* im Jahr 1985.<sup>17</sup> Als Ausgangsverbindung diente ihm ein Bis(toluol)titan(0)komplex der durch Kondensation von Titandampf und Toluol erhalten wurde.<sup>18,19</sup> In einer Substitutionsreaktion mit 6,6-Diphenylpentafulven konnte der Bis(diphenylpentafulven)titanokomplex (**1c**) erhalten werden, da die Pentafulvenliganden bessere  $\pi$ -Akzeptorliganden darstellen (Abb.: 2-7).<sup>17</sup>



**Abbildung 2-7:** Schematische Darstellung des Bis(pentafulven)titanokomplexes durch Ligandenaustauschreaktion nach *Green*.

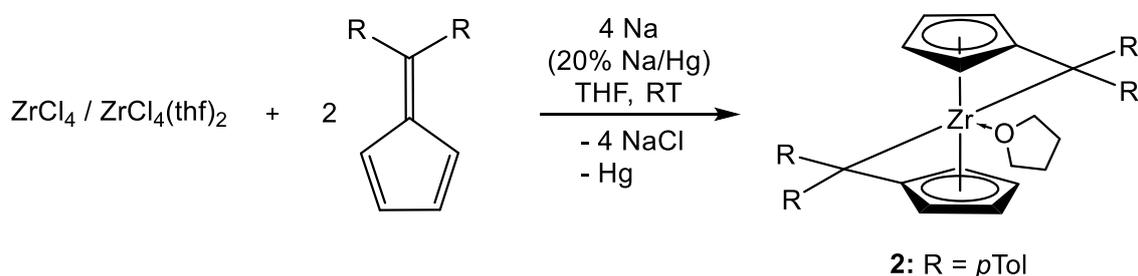
Im Jahr 2006 wurde im *AK Beckhaus* durch *Diekmann* eine effiziente Syntheseroute entwickelt. Hier erfolgt die Bildung der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1a** bis **1d** durch Reaktion von  $\text{TiCl}_3(\text{thf})_3$  mit dem entsprechenden Pentafulven und Magnesium als Reduktionsmittel. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen, d.h. bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck (Abb.: 2-8).<sup>7,20</sup>



**Abbildung 2-8:** Schematische Darstellung der Syntheseroute der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1a** bis **1d**.

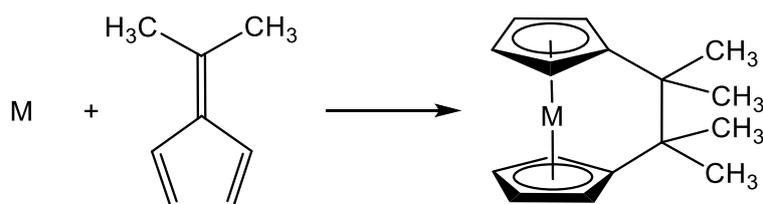
Weiterhin ist diese Syntheseroute nicht auf Bis(pentafulven)titanokomplexe beschränkt. Im Jahr 2014 präsentierte *Ebert* einen Weg zur Generierung von Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen. Hier dient  $\text{ZrCl}_4$  bzw.  $\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2$  als Startmaterial. Auch muss hier Natriumamalgam als Reduktionsmittel, aufgrund des schwerer reduzierbaren Zirconium(IV)chlorids, verwendet werden. Weiterhin ist die Synthese auf den Einsatz von aromatischen Ligandensystemen beschränkt, wie in dem Fall auf Diphenyl- sowie Di-*p*-tolylpentafulvenliganden. Aufgrund des größeren Kovalenzradius

des Zirconiumatoms im Vergleich zum Titan, koordiniert zusätzlich noch ein THF-Molekül an das Zirconium (Abb.: 2-9).<sup>21,22</sup>



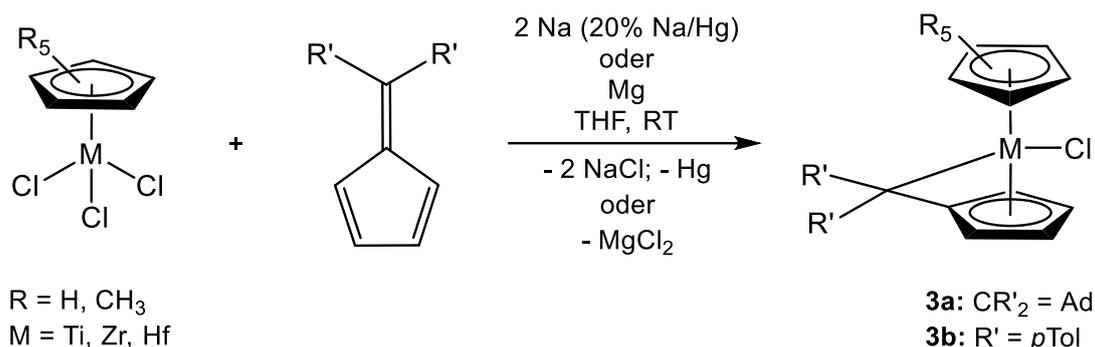
**Abbildung 2-9:** Schematische Darstellung der Syntheseroute von Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen.

Bei der Wahl der Pentafulvene ist zu beachten, dass sie an der C<sub>exo</sub>-Position sterisch anspruchsvoll substituiert sein müssen, da sich sonst durch C–C-Kopplung ein *ansa*-Metallocenderivat bildet (Abb.: 2-10).<sup>23,24</sup>



**Abbildung 2-10:** Bildung eines *ansa*-Metallocens bei Abwesenheit von sterisch anspruchsvollen Liganden am Pentafulven.

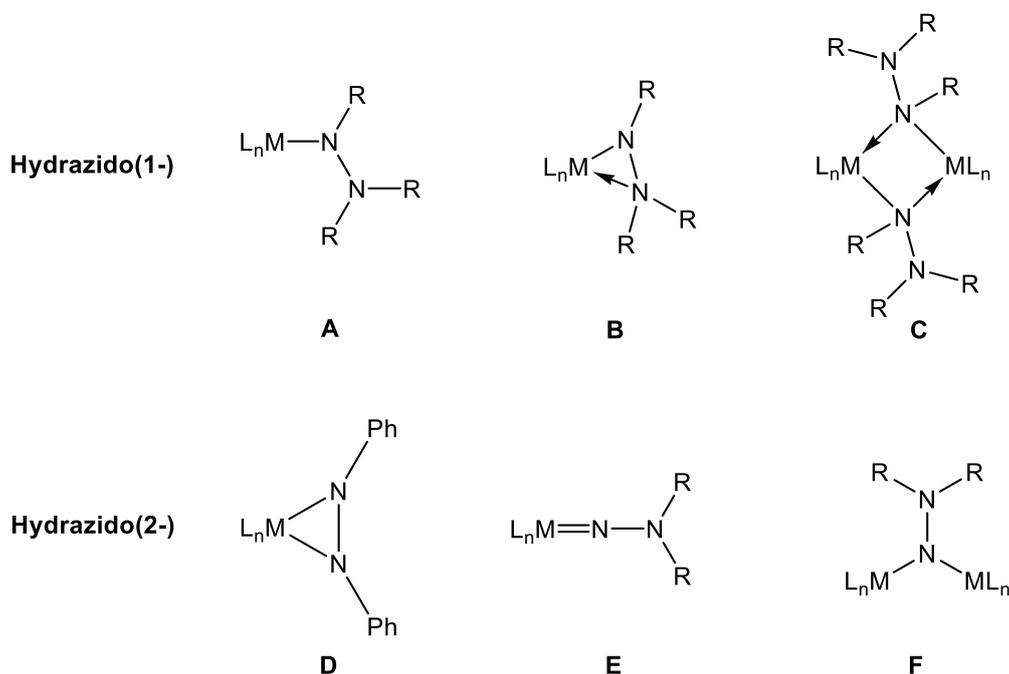
Neben der Synthese der Bis(pentafulven)metallkomplexe ist auch die Synthese von Mono(pentafulven)metallkomplexen im *AK Beckhaus* etabliert. Im Jahr 2001 synthetisierte und charakterisierte *Stroot* verschiedene Vertreter von Mono(pentafulven)titan-komplexen, die im Jahr 2018 von *Fischer* um Zirconium und Hafnium als Metallzentrum erweitert wurden.<sup>25-27</sup> Für die Synthese wird als Startmaterial entweder das CpMCl<sub>3</sub> oder das Cp\*MCl<sub>3</sub> (M = Ti, Zr, Hf) verwendet und mit dem dementsprechenden Pentafulven zur Reaktion gebracht. Zur Reduktion kann hier entweder Magnesium, im Falle von Titan oder Natriumamalgam, im Falle von Zirconium und Hafnium verwendet werden (Abb.: 2-11).<sup>25,26</sup>



**Abbildung 2-11:** Schematische Darstellung der Synthese von Mono(pentafulven)komplexen der Gruppe IV.

## 2.2 Hydrazido- und Triazenidoliganden als Vorläuferverbindungen für Imidokomplexe

Für frühe Übergangsmetalle kann zwischen Hydrazido(1-), einem formal einfach anionischen Liganden, und Hydrazido(2-)-Liganden, einem formal zweifach anionischen Liganden unterschieden werden. In Abbildung 2-12 sind die verschiedenen Bindungsmodi dargestellt.<sup>28,29</sup>



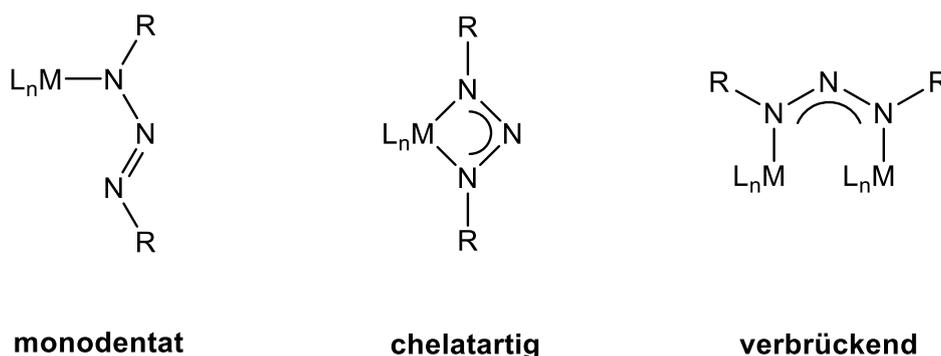
**Abbildung 2-12:** Verschiedene Bindungsmodi von Hydrazido-Liganden.

Im Koordinationsmodus **A** koordiniert der Hydrazido(1-)-Ligand monodentat an das Metallzentrum. Im Modus **B** findet zusätzlich eine Koordination über eine dative Bindung an das Metallzentrum statt. Weiterhin ist ein über dative Bindungen verbrückender Hydrazidokomplex **C** möglich.

Eine weitere Koordinationsform ist die Side-on- $\eta^2$ -Koordination von Azoverbindungen, die als 1,2-disubstituierte Hydrazido(2-)-Liganden betrachtet werden können. Diese zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, einen dreigliedrigen Heterometallacyclus **D** auszubilden. Zwei weitere Koordinationsmodi von Hydrazido(2-)-Liganden sind die End-on-Koordination **E** und das verbrückende Strukturmotiv **F**.

Bei der zweifachen N–H-Aktivierung von 1,1-disubstituiertem Hydrazin bildet sich ein Hydrazido(2-)-Komplex in Form einer Imidospezies aus.<sup>9</sup> Dabei liegt die End-on-Koordination **E** vor.

1,3-Disubstituierte Triazenidoliganden [RN=NNR] können als monodentate, chelatartige oder verbrückende Liganden fungieren.<sup>30</sup> In Abbildung 2-13 sind die verschiedenen Koordinationsmodi dargestellt.



**Abbildung 2-13:** Koordinationsmodi von Triazenidoliganden.

Triazenidokomplexe sind durch zwei Syntheserouten mit strukturell ähnlichen Edukten zugänglich. Zum einen können Azide Insertionsreaktionen (**I**) mit Übergangsmetallalkyl oder -hydridkomplexen eingehen.<sup>31,32</sup> Zum anderen kann eine Aktivierung (**II**) der Stickstoff-Wasserstoffbindung von Triazenen zur Formierung eines Triazidokomplexes führen (Abb.: 2-14).<sup>30,31,33,34</sup>

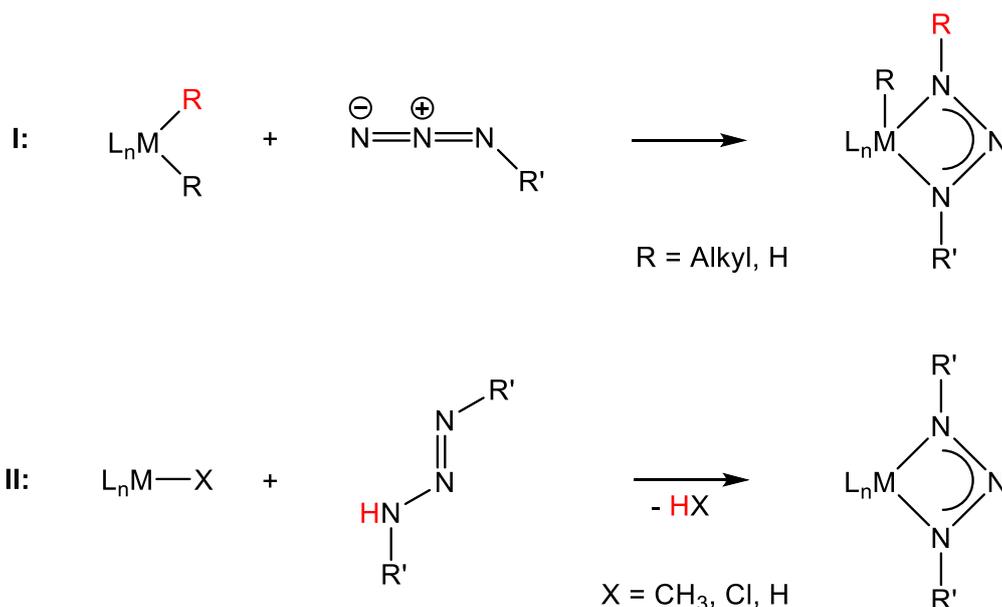


Abbildung 2-14: Darstellungsmöglichkeiten von Triazenidokomplexen.

### 2.3 Imidokomplexe

Titanimidokomplexe stellen einen wichtigen Baustein in stöchiometrischen wie auch in katalytischen Reaktionen dar. Neben der Aktivierung von C–H-, H–H- und S–H-Bindungen, sind Titanimidokomplexe in der Lage Reaktionen mit Mehrfachbindungssubstraten durchzuführen. Neben den stöchiometrischen Reaktionen finden Titanimidokomplexe Anwendung in der Hydroaminierung, der Carbodiimidmetathese sowie in der Olefin Polymerisation.<sup>35,36</sup> Die Generierung von Imidokomplexen kann über verschiedene Wege erfolgen. Der ersten beschriebene Titanimidokomplex wurde im Jahr 1990 von *Roesky et al.* publiziert.<sup>37</sup> Die Bildung des Titanimidokomplexes **5** gelang aus der Reaktion von *N,N*-bis(trimethylsilyl)diphenylthiophosphanamid (**4**) mit Titantetrachlorid und Pyridin (Abb.: 2-15).

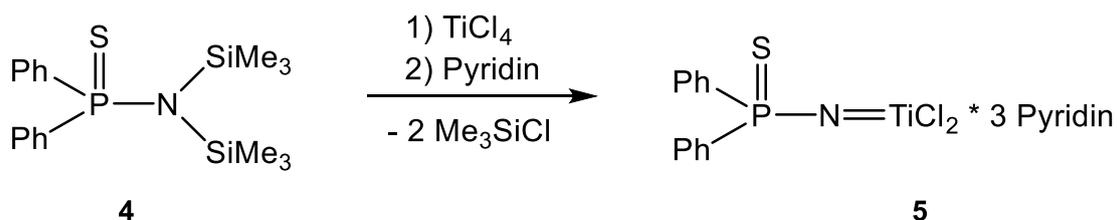
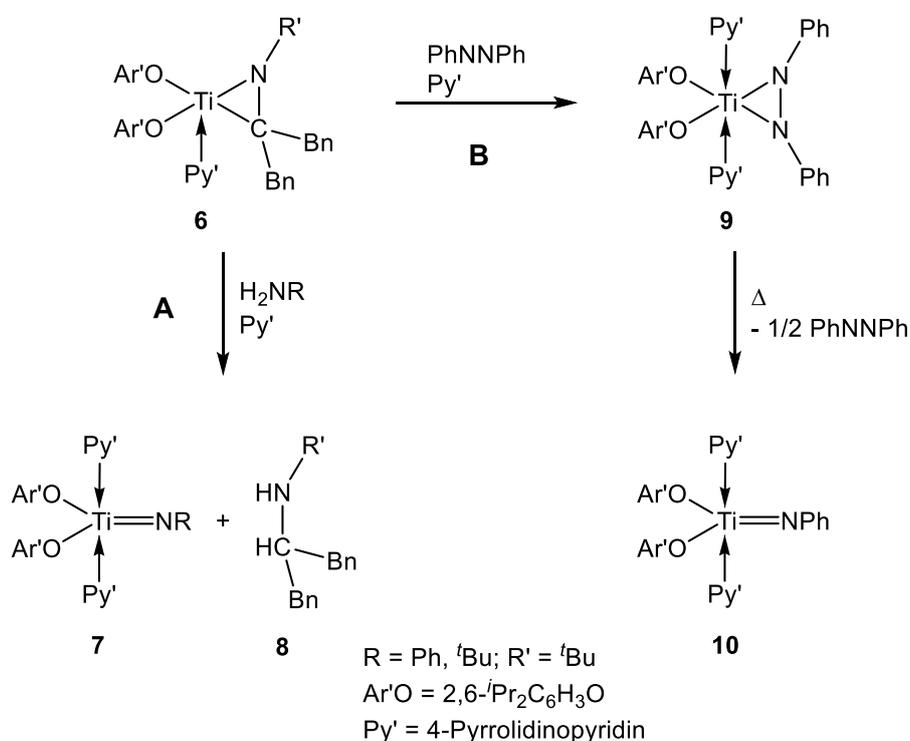


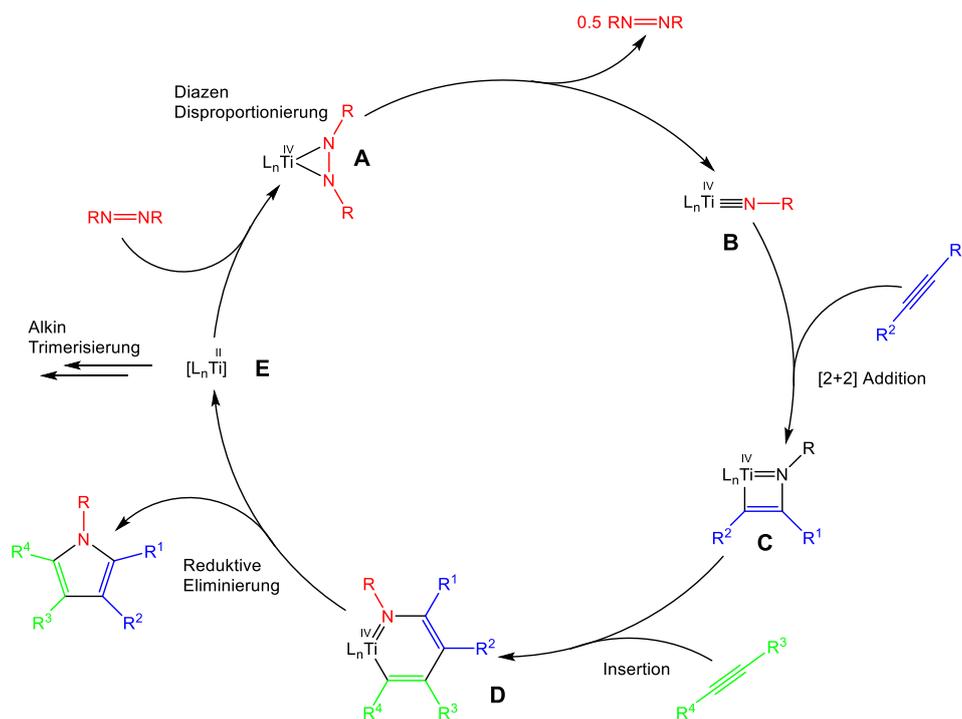
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der Synthese des ersten charakterisierten Titanimidokomplexes nach *Roesky*.

Ein weiterer Syntheseweg wurde im Jahr 1990 von *Rothwell* etabliert.<sup>38</sup> Als Startmaterial wurde hier ein  $\eta^2$ -Iminkomplex (**6**) eingesetzt. Die Bildung des Imidokomplexes kann auf zwei Wegen erfolgen (Abb.: 2-16). Syntheseroute **A** beschreibt die Reaktion des  $\eta^2$ -Iminkomplexes (**6**) mit Anilinderivaten und 4-Pyrrolidinopyridin zu einem Titanimidokomplex (**7**). Weiterhin erfolgt hier die Protonierung des ehemaligen Iminliganden zu einer sekundären Aminoverbindung (**8**). Syntheseroute **B** zeigt zunächst die Reaktion des  $\eta^2$ -Iminkomplexes (**6**) mit Azobenzol und 4-Pyrrolidinopyridin unter Bildung eines  $\eta^2$ -Azobenzoltitankomplexes (**9**). Dieser Azobenzolkomplex ist in Kohlenwasserstoffen instabil. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 100 °C wird der Titanimidokomplex (**10**) unter Abspaltung von Azobenzol erhalten.<sup>38</sup>



**Abbildung 2-16:** Schematische Darstellung von Titanimidokomplexen auf zwei verschiedenen Syntheserouten.

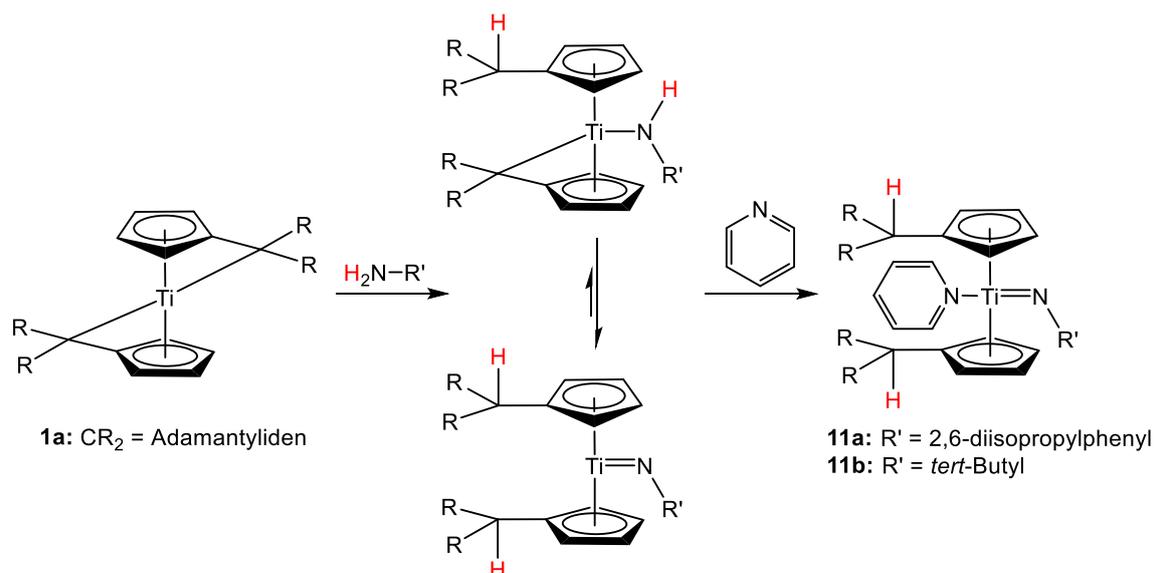
Ein weiteres Beispiel ist die thermische Spaltung von Diazenverbindungen wie sie bei der katalytischen Pyrrolsynthese von *Tonks* beschrieben wird (Abb.: 2-17).<sup>39</sup>



**Abbildung 2-17:** Schematische Darstellung der katalytischen Pyrrolsynthese nach *Tonks* ausgehend von einem Diazenkomplex ( $L_nTi = Py_3Cl_2Ti$ ).

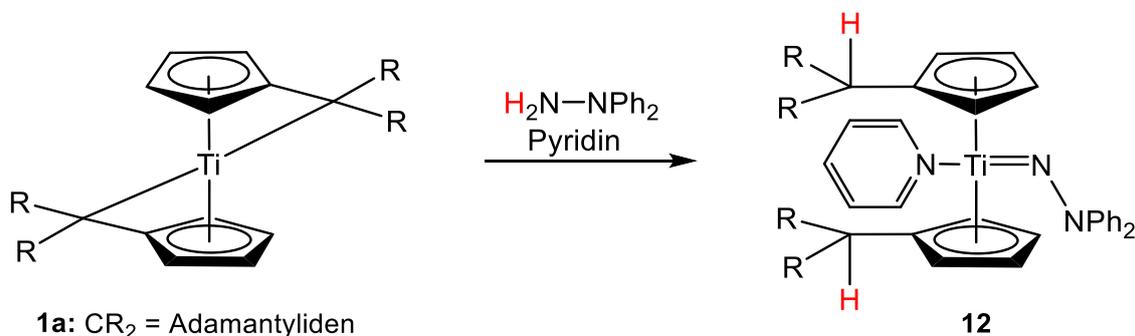
Nach Bildung des Diazens (**A**) erfolgt der Schlüsselschritt dieser Reaktion, die Spaltung der N–N-Bindung unter Erhalt der aktiven Imidospezies (**B**). Die generierte Imidospezies geht mit einem Alkin eine [2+2]-Cycloaddition ein, unter Bildung eines Titanaazacyclobutens (**C**). Die anschließende Insertion eines weiteren Alkins in die Ti–C-Bindung des Cyclobutens führt zur Bildung eines Titanaazacyclohexadiens (**D**) das unter reduktiver Eliminierung eine Pyrrolspezies bildet. Das verbliebene Ti(II)-Fragment (**E**) ist in der Lage unter oxidativer Addition wieder ein Azobenzol zu komplexieren und den Katalysezyklus erneut zu durchlaufen. Wird das Ti(II)-Fragment nicht sofort durch das Azobenzol abgefangen, kann als Nebenreaktion die Alkintrimerisierung stattfinden.<sup>39</sup>

Untersuchungen zur Generierung von Imidokomplexen mithilfe der Bis(pentafulven)titan Komplexe wurden 2018 von *Manßen* unternommen. Die hier gezeigte Reaktion wurde in einer 1:1 Stöchiometrie durchgeführt. Es wurde zunächst der Bis(adamantylidenpentafulven)titan Komplex (**1a**) mit primären Aminen zur Reaktion gebracht. Das Ergebnis war eine Monoamidspezies sowie eine Imidospezies im Verhältnis 1:2. Wird diese Mischung mit Pyridin versetzt so verschiebt sich das Gleichgewicht zur Imidospezies (**11a, b**) hin (Abb.: 2-18).<sup>9</sup>



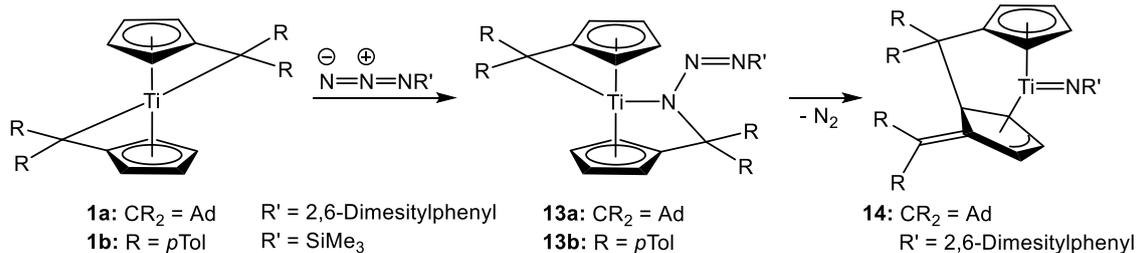
**Abbildung 2-18:** Schematische Darstellung der Bildung von Imidospezies (**11a, b**) aus Reaktion mit einem primären Amin.

Weiterhin wurde der Bis(adamantylidenpentafulven)titanokomplex (**1a**) mit 1,1-Diphenylhydrazin in Gegenwart von Pyridin zur Reaktion gebracht. Hier wurde eine, durch Pyridin stabilisierte, Hydrazidospezies (**12**) erhalten (Abb.: 2-19).<sup>10</sup>



**Abbildung 2-19:** Schematische Darstellung der Bildung eines Hydrazidokomplexes (**12**) ausgehend von dem Bis(adamantyliden)titanokomplex (**1a**) mit 1,1-Diphenylhydrazin.

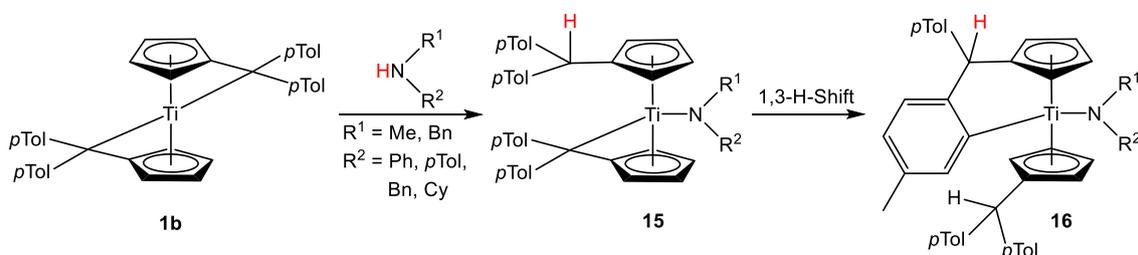
Weitere Möglichkeiten zur Generierung einer Imidospezies wurden bei der Reaktion der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1a** und **1b** mit einem organischen Azid beobachtet. Zunächst erfolgt die Insertion des  $\gamma$ -Stickstoffatoms in die Titan–C<sub>exo</sub>-Bindung unter Bildung von den Triazenido-Komplexen **13a** und **13b**. Werden diese Komplexe, die als Festkörper stabil und unter Inertbedingungen über Monate lagerfähig sind, in Lösung gebracht, so erfolgt eine Umlagerung zum Imidokomplex **14** unter Verlust von N<sub>2</sub>. Weiterhin erfolgt ein haptotroper Shift von einer  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination zu einer  $\eta^3$ -Koordination unter Bildung eines *ansa*-Metallocens. Exemplarisch wird diese Reaktion an der adamantylidensubstituierten Verbindung **13a** dargestellt (Abb.: 2-20).<sup>8</sup>



**Abbildung 2-20:** Schematische Darstellung der Bildung von Triazenidokomplexen ausgehend von den Bis(pentacyclopentadienyl)titankomplexen **1a** und **1b** mit einem organischen Azid sowie der Umlagerung des Triazenidokomplexes **13a** zum Imidokomplex **14** unter Verlust von  $\text{N}_2$ .

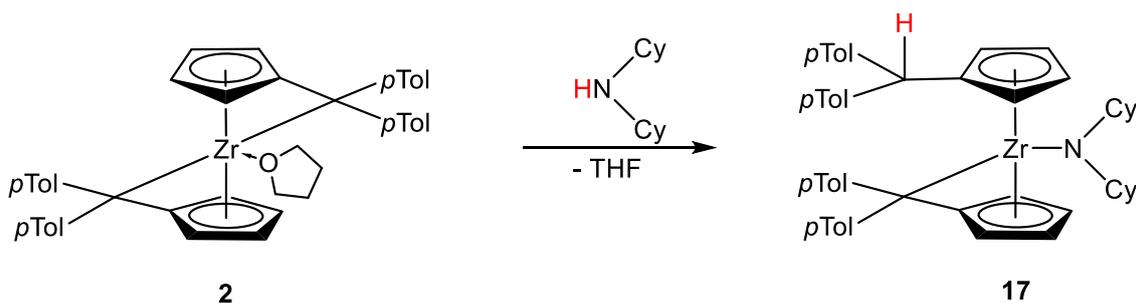
## 2.4 Bis(pentacyclopentadienyl)metallkomplexe mit sekundären Aminen

Weiterhin wurden Untersuchungen zur N–H-Aktivierung von *Manßen* und *Lauterbach* an dem Bis(adamantylidenpentacyclopentadienyl)titankomplex (**1a**) sowie am Bis(*p*-tolylpentacyclopentadienyl)titankomplex (**1b**) durchgeführt. In dem Fall wurden die beiden Komplexe mit sekundären Aminen zur Reaktion gebracht. Bei der Reaktion der sekundären Amine mit dem Bis(*p*-tolylpentacyclopentadienyl)titankomplex (**1b**) wurde zunächst eine Monoamidspezies (**15**) erhalten. In Lösung unterliegt der nicht protonierte *p*-Tolyl-Ligand einem 1,3-H-Shift unter Bildung einer  $\eta^5\text{-Cp}:\eta^1\text{-Tolyl}$ -Koordination (**16**) (Abb.: 2-21).<sup>40</sup>



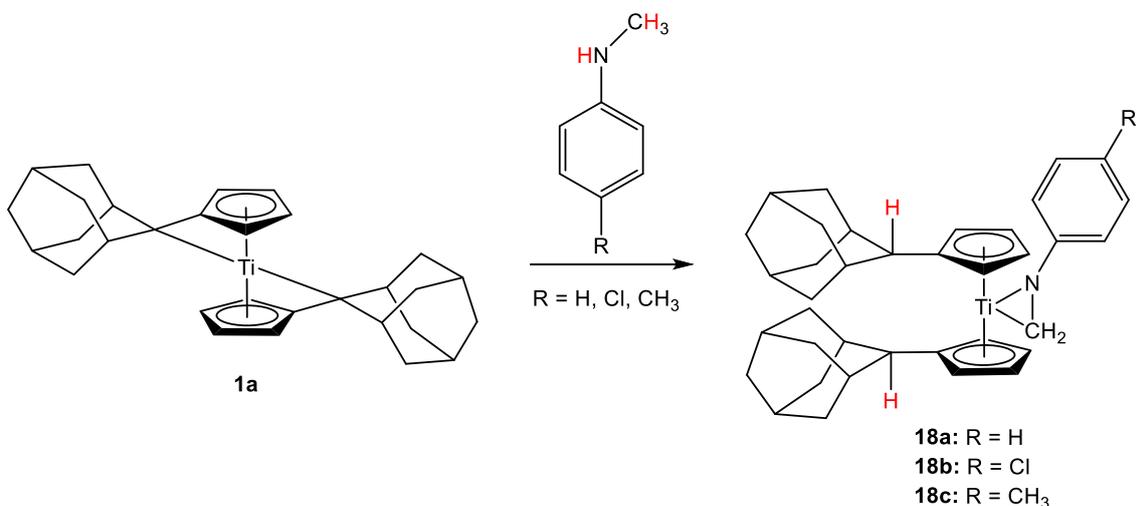
**Abbildung 2-21:** Schematische Darstellung der Reaktion des Bis(*p*-tolylpentacyclopentadienyl)titankomplexes (**1b**) mit sekundären Aminen.

Wird die analoge Reaktion mit dem Bis(*p*-tolylpentacyclopentadienyl)zirconiumkomplex (**2**) durchgeführt, so wird ein Monoamidzirconiumkomplex (**17**) erhalten, ohne einem 1,3-H-Shift zu unterliegen (Abb.: 2-22).<sup>21,41</sup>



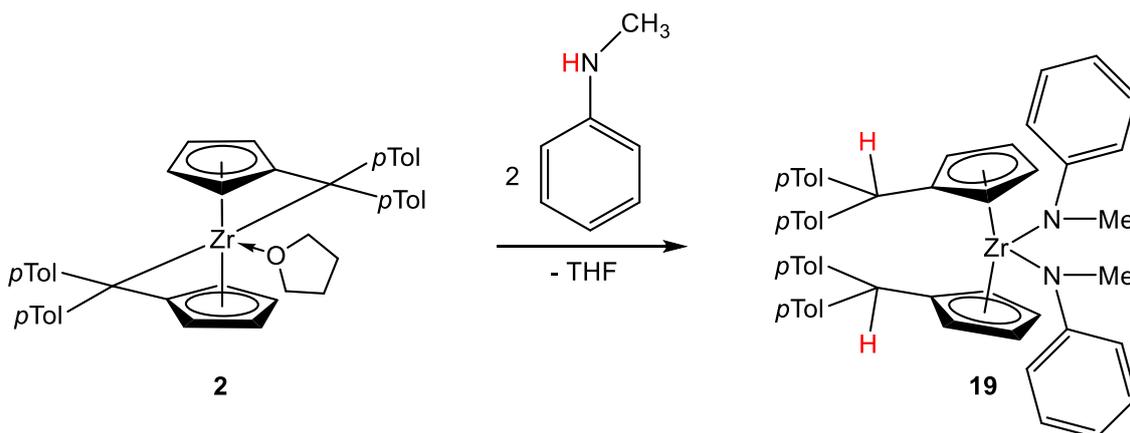
**Abbildung 2-22:** Schematische Darstellung der Reaktion des Bis(*p*-tolylpentafulven)zirconiumkomplexes (**2**) mit einem sekundären Amin unter Bildung einer Monoamidspezies (**17**).

Bei der Reaktion des Bis(adamantylidenpentafulven)titaniumkomplexes (**1a**) mit sekundären Aminen werden unter N–H- und C–H-Aktivierung die Aziridine **18a**, **18b** und **18c** erhalten.<sup>40</sup> Es ist bei diesem Reaktionsverlauf von einem zweistufigen Prozess auszugehen, bei dem zunächst die N–H-Aktivierung erfolgt und anschließend die C–H-Aktivierung der Methylgruppe des Anilins (Abb.: 2-23). Das hier erhaltene Aziridin ist auch über den üblichen Weg der Iminkomplexierung nicht zugänglich, da das dazu benötigte *N*-Methylanilin in monomerer Form nicht zugänglich ist.<sup>42</sup>



**Abbildung 2-23:** Schematische Darstellung der Synthese von Titanaaziridinen nach *Lauterbach*.

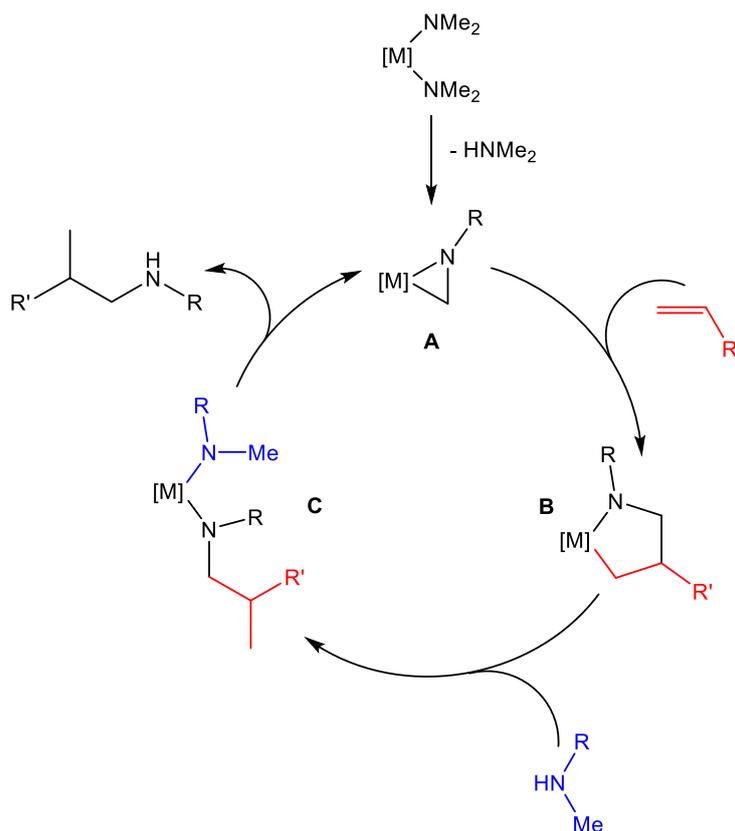
Wird der Bis(*p*-tolylpentafulven)zirconiumkomplex (**2**) mit *N*-Methylanilin zur Reaktion gebracht, so bildet sich, unabhängig von der Stöchiometrie, ein Bis(amido)zirconocenkomplex aus (Abb.: 2-24).<sup>41</sup>



**Abbildung 2-24:** Schematische Darstellung der Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes (2) mit *N*-Methylanilin zu dem Bis(amido)zirconocenkomplex 19.

## 2.5 Hydroaminoalkylierung

Die Aufklärung des Mechanismus der metallkatalysierten Hydroaminoalkylierung von Alkenen ist seit dem Jahr 1982 im Fokus der aktuellen Forschung. Dieses Verfahren erlaubt in einer zu 100% atomökonomisch verlaufenden Reaktion die Überführung von einfachen Substraten in komplexe Zielmoleküle.<sup>43,44</sup> Die Hydroaminoalkylierung von Alkenen ist ein katalytisches Verfahren zur C–H-Aktivierung an  $sp^3$ -Zentren in der  $\alpha$ -Position zu einem Stickstoffatom zur Bildung von funktionalisierten Aminen. Dabei addiert die  $\alpha$ -C–H-Bindung eines primären oder sekundärenamins an eine C–C-Doppelbindung.<sup>45,46</sup> Der erste Schritt der Hydroaminoalkylierung, die Bildung des Metallaziridins, wurde bereits im Jahr 1983 durch Deuterierungsexperimente von *Nugent* belegt und im *AK Doye* durch kinetische Studien untermauert.<sup>43,44</sup> In der folgenden Abbildung ist der Katalysezyklus der Hydroaminoalkylierung dargestellt (Abb.: 2-25).<sup>45-47</sup>

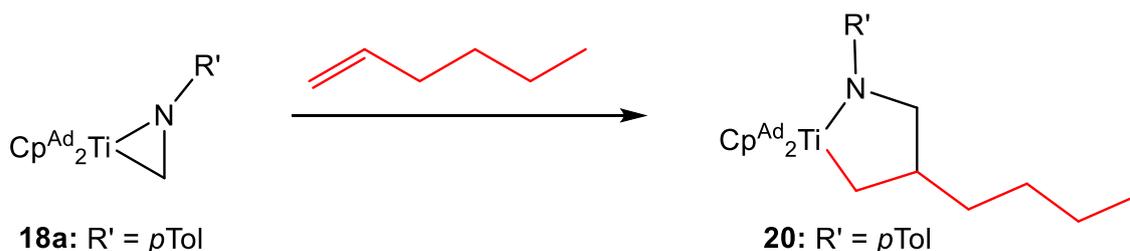


**Abbildung 2-25:** Schematische Darstellung des Katalysezyklus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen. Exemplarisch ist hier die Bildung des verzweigten Produktes dargestellt.

Im ersten Schritt wird nach  $\beta$ -H-Eliminierung unter Abspaltung eines Amins die aktive Spezies, das Metallaaziridin **A** gebildet. Im nächsten Schritt erfolgt die Insertion des Alkens in die Metall–C-Bindung des Dreirings unter Bildung einer Metallaazacyclopentanspezies **B**. Je nach Substitutionsmuster des Substrates wird so entweder ein lineares oder ein verzweigtes Produkt gebildet. Anschließend erfolgt die Reaktion mit einem weiteren Amin unter Ringöffnung zu einem Bis(amido)metallkomplex **C** der im Weiteren unter  $\beta$ -H-Eliminierung nach Freisetzung des Produktes zum Metallaaziridin **A** zurückreagiert und so den Katalysezyklus erneut durchlaufen kann.<sup>45-</sup>

47

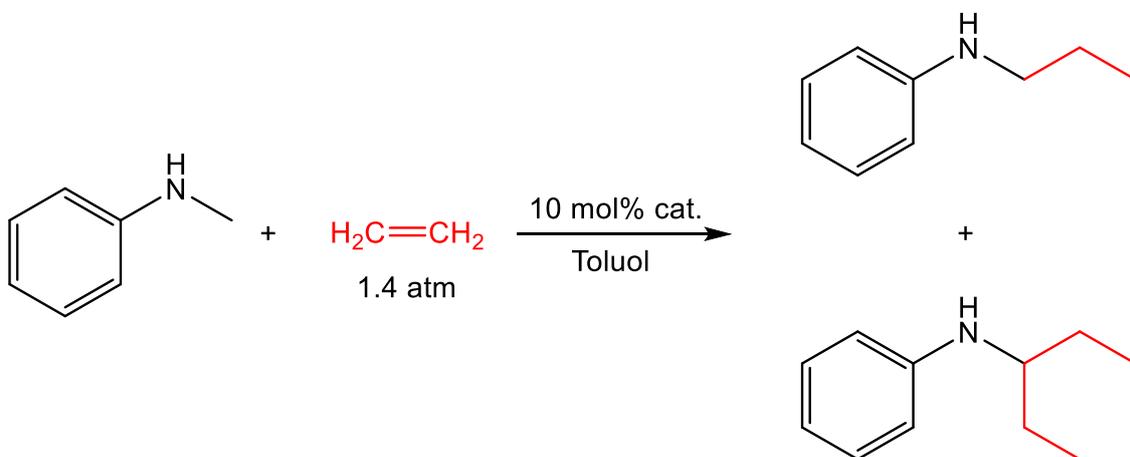
Einer der Schlüsselschritte, die Bildung und Charakterisierung von Titanaaziridinen, wurde von *Lauterbach* und *Manßen* ausführlich behandelt.<sup>48,49</sup> Ein besonderes Augenmerk gilt weiterhin der Insertion eines terminalen Alkens in ein Titanaaziridin, da es einen weiteren Schlüsselschritt in der Hydroaminoalkylierung darstellt. Dahingehende Untersuchungen wurden ebenfalls von *Lauterbach* und *Manßen* angestellt. Hier erfolgte die Insertion von 1-Hexen in ein Titanaaziridin (**18a**) unter Bildung eines Titanaazacyclopentanderivates (**20**) (Abb.: 2-26).<sup>49</sup>



**Abbildung 2-26:** Schematische Darstellung der Insertionsreaktion von 1-Hexen in ein Titanaaziridin unter Bildung eines Titanaazacyclopentans.

Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und massenspektrometrischer Untersuchung, da bis dato kein, für die Röntgenstrukturanalyse, geeigneter Einkristall vom Insertionsprodukt erhalten werden konnte.

Im Jahr 2020 gelang *Rosien* aus dem *AK Doye* die erste Reaktion mit dem kleinstmöglichen Alken, dem Ethylen. Dabei wurde in einer Hydroaminoalkylierungsreaktion das Ethylen bei leicht erhöhtem Druck zusammen mit *N*-Methylanilin mit verschiedenen Metallkatalysatoren der Gruppe IV und V bei Temperaturen von 105 °C bis 160 °C zur Reaktion gebracht (Abb.: 2-27). Als Ergebnis wurde sowohl das monoalkylierte Produkt als auch das dialkylierte Produkt erhalten.<sup>6</sup>



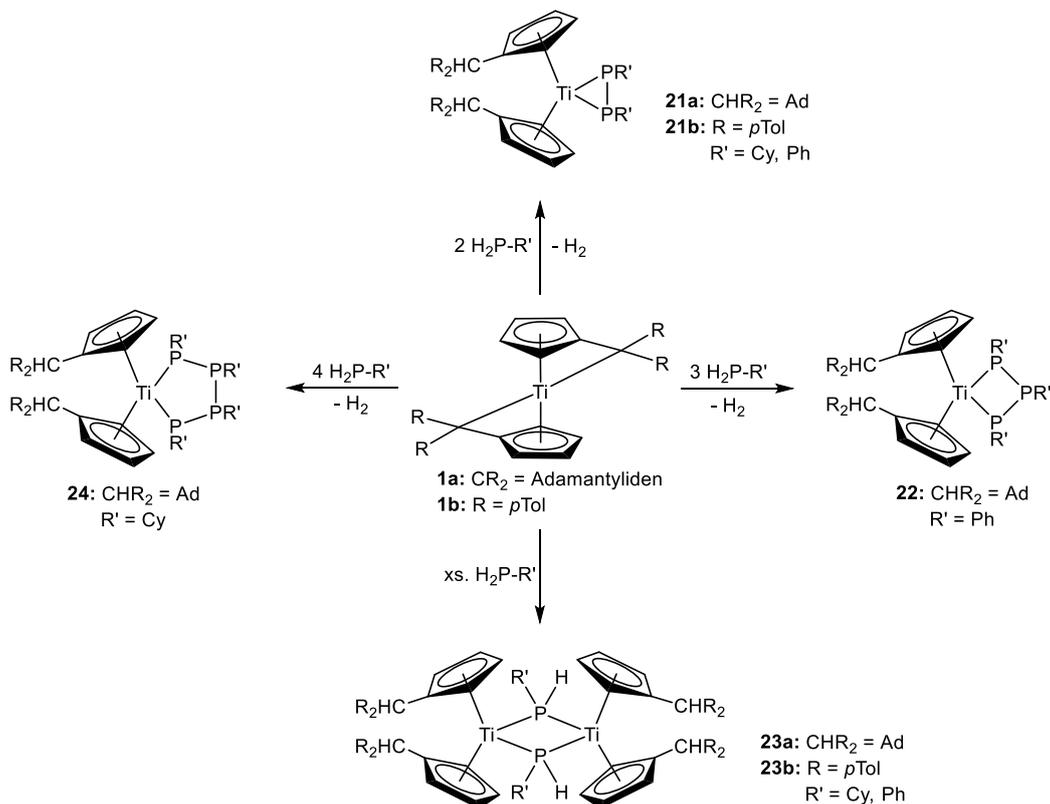
**Abbildung 2-27:** Schematische Darstellung der Hydroaminoalkylierungsreaktion zur Insertion von Ethylen.

## 2.6 Phosphankomplexe

### 2.6.1 Reaktionen gegenüber primären Phosphanen

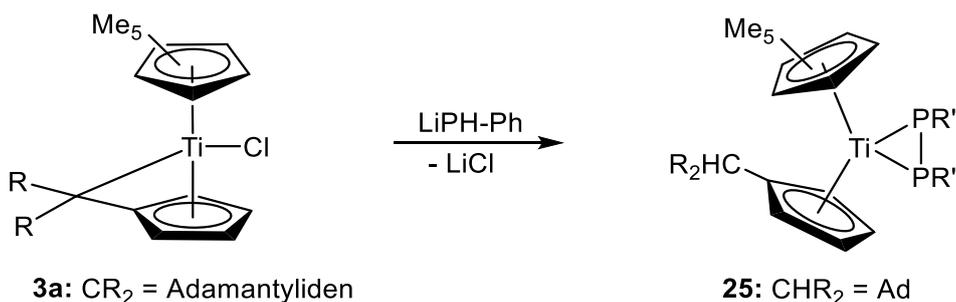
Die Reaktionen von dem Bis(adamantylidenpentafulven)titanokomplex (**1a**) sowie von dem Bis(*p*-tolylpentafulven)titanokomplex (**1b**) mit primären Phosphanen, in einer 1:2

(Komplex: Ligand) Stöchiometrie, zeigen eine P–H-Bindungsaktivierung unter Wasserstoffabspaltung. Weiterhin wird durch eine neu geknüpfte P–P-Bindung ein Diphosphanligand gebildet. Werden die Phosphane überstöchiometrisch eingesetzt so bilden die primären Phosphane mehrgliedrige Titanacyclophosphate sowie dimere phosphanverbrückte Strukturen aus (Abb.: 2-28).<sup>50</sup>



**Abbildung 2-28:** Schematische Darstellung der Reaktion von primären Phosphanen mit den Bis(pentafulven)titanokomplexen **1a** und **1b** zu verschiedenen Titanaphosphazyklen (oben, links, rechts) und weiterhin zu dimeren Phosphanverbrückten Strukturen (unten).

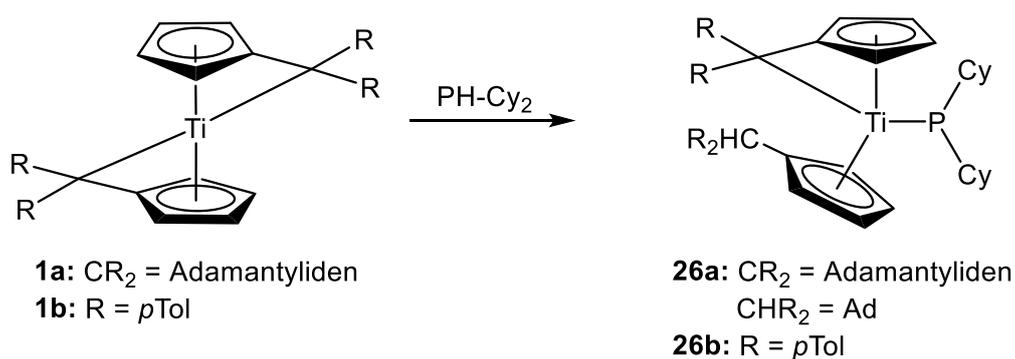
Durch die Reaktion des Mono(pentafulven)titanokomplexes (**3a**) wurde mit einem Lithiumphosphid durch Salzmetathese und Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvenliganden analog zu den oben gezeigten Reaktionen, eine Diphosphanstruktur **25** erhalten (Abb.: 2-29).<sup>50</sup>



**Abbildung 2-29:** Schematische Darstellung der Bildung eines Titanadiphosphan-Komplexes.

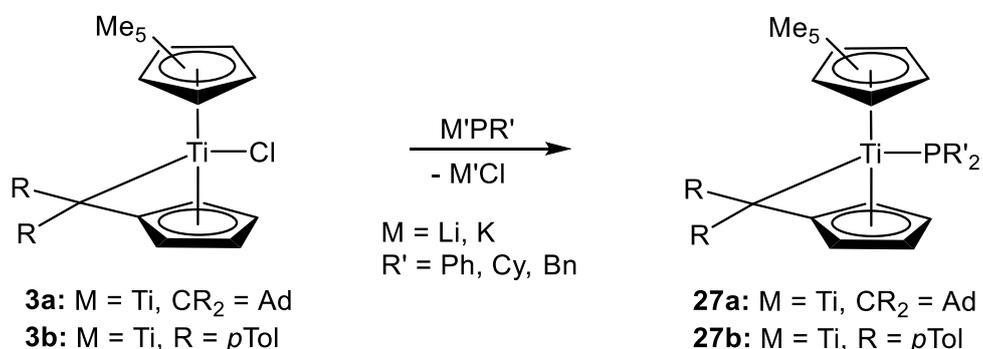
## 2.6.2 Reaktivität gegenüber sekundären Phosphanen

Bei der Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1a** und **1b** mit sekundären Phosphanen in einer 1:1 Stöchiometrie wurden monosubstituierte Verbindungen erhalten. Hier erfolgte die Koordination des Phosphans nach P–H-Aktivierung und Protonierung des exocyclischen Kohlenstoffatoms an einem der Fulvenliganden. Auch die Umsetzung in einer 1:2 (Komplex: Ligand) Stöchiometrie ergab selektiv die monosubstituierten Verbindungen (**26a**, **26b**) (Abb.: 2-30).<sup>50</sup>



**Abbildung 2-30:** Schematische Darstellung der Reaktion der Bis(pentafulven)komplexe **1a** und **1b** mit einem sekundären Phosphan zu den monosubstituierten Verbindungen **26a** und **26b**.

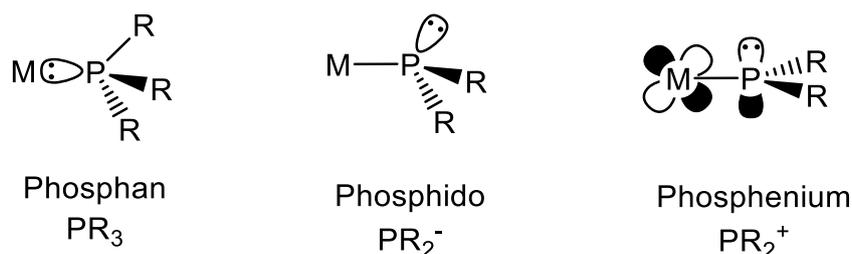
Weitere Untersuchungen wurden an Mono(pentafulven)metallkomplexen durchgeführt. Hier erfolgte die Reaktion mit Lithium- oder Kaliumphosphiden, da durch das gewählte Substitutionsmuster die oben gezeigte dehydrierende P–P-Bindungsknüpfung unterdrückt werden soll. Dazu wurden Mono(pentafulven)komplexe des Titans **3a** und **3b** sowie des Zirconiums mit den dementsprechenden sekundären Li- oder K-Phosphiden zur Reaktion gebracht. Als Ergebnis wurden unter Salzmetathese die monosubstituierten Verbindungen (**27a**, **27b**) erhalten (Abb.: 2-31).<sup>50</sup>



**Abbildung 2-31:** Schematische Darstellung der Reaktion der Mono(pentafulven)metallkomplexen **3a** und **3b** mit Lithium- und Kaliumphosphiden unter Bildung von monosubstituierten Verbindungen.

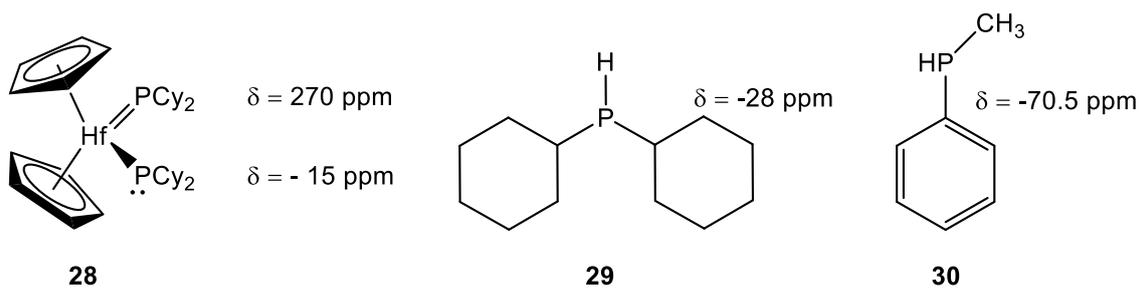
### 2.6.3 Bindungssituation von Phosphanen

Bei Betrachtung der monosubstituierten Verbindungen muss die Bindungssituation ermittelt werden in der die terminalen Phosphidoliganden an das Metallzentrum binden. Sie können zum einen als planare Liganden mit  $sp^2$ -hybridisiertem P-Atom oder pyramidal mit  $sp^3$ -hybridisiertem P-Atom vorliegen. Hier können drei verschiedene Formen der Koordination an ein Übergangsmetall beschrieben werden (Abb.: 2-32).<sup>51</sup>



**Abbildung 2-32:** Drei Koordinationsformen von Phosphor an ein Übergangsmetall.

Die phosphanartige Koordination erfolgt über das *lone-pair*, das in ein freies Orbital am Metallzentrum doniert. Das Phosphoratom weist hierbei eine pseudotetraedrische Umgebung auf. Die phosphidoartigen Liganden unterscheiden sich von den Phosphanliganden dadurch, dass sie nur zwei Substituenten am Phosphor tragen. Weiterhin ist der Phosphor bei dieser Koordinationsform pyramidal von seinen Substituenten sowie dem *lone-pair* umgeben. Die Metall–Phosphor-Bindung ist länger als in tertiären Phosphanen. Darüber hinaus besitzt der Phosphidoligand einen kleinen M-P-R-Bindungswinkel ( $<114^\circ$ ). Der Phosphidoligand verhält sich nukleophil und kann als  $PR_2^-$  Anion betrachtet werden. Im Gegensatz dazu steht der Phospheniumligand. Er zeichnet sich durch eine planare Geometrie aus, da hier neben der Metall–Phosphor  $\sigma$ -Bindung auch eine  $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung beobachtet wird, die in der Ausbildung einer Doppelbindung ermöglicht. Diese Koordination zeichnet sich durch eine kurze Metall–Phosphor-Bindung sowie einen großen M-P-R-Bindungswinkel ( $\sim 130^\circ$ ) aus. Der Phospheniumligand verhält sich elektrophil und kann als  $PR_2^+$  Kation angesehen werden.<sup>51</sup> Die dafür notwendigen Daten wie die Länge der M–P-Bindung oder die Winkelsumme um das Phosphoratom können einwandfrei durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Stehen keine geeigneten Einkristalle zur Verfügung, kann auf  $^{31}P$  NMR-spektroskopische Untersuchungen zurückgegriffen werden. Die Ausbildung einer Doppelbindung unter  $sp^2$ -Hybridisierung des Phosphoratoms zeigt sich in einer starken Tieffeldverschiebung des  $^{31}P$ -Signals im Vergleich mit einem  $sp^3$ -Hybridisiertem P-Atom (Abb.: 2-33).<sup>52</sup>

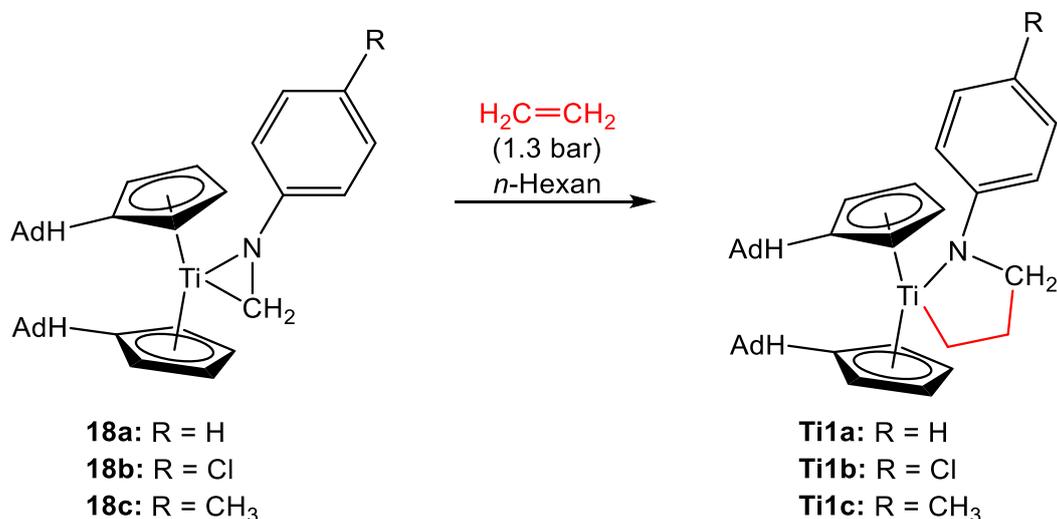


**Abbildung 2-33:** Darstellung der chemischen Verschiebungen der verschiedenen hybridisierten Phosphoratome eines Hafnocens bei einer Temperatur von  $-126^{\circ}\text{C}$  (**28**), chemische Verschiebung eines sekundären Phosphans (**29**) sowie die chemische Verschiebung des hier verwendeten Methyl(phenyl)phosphans (**30**).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Insertion von Ethylen

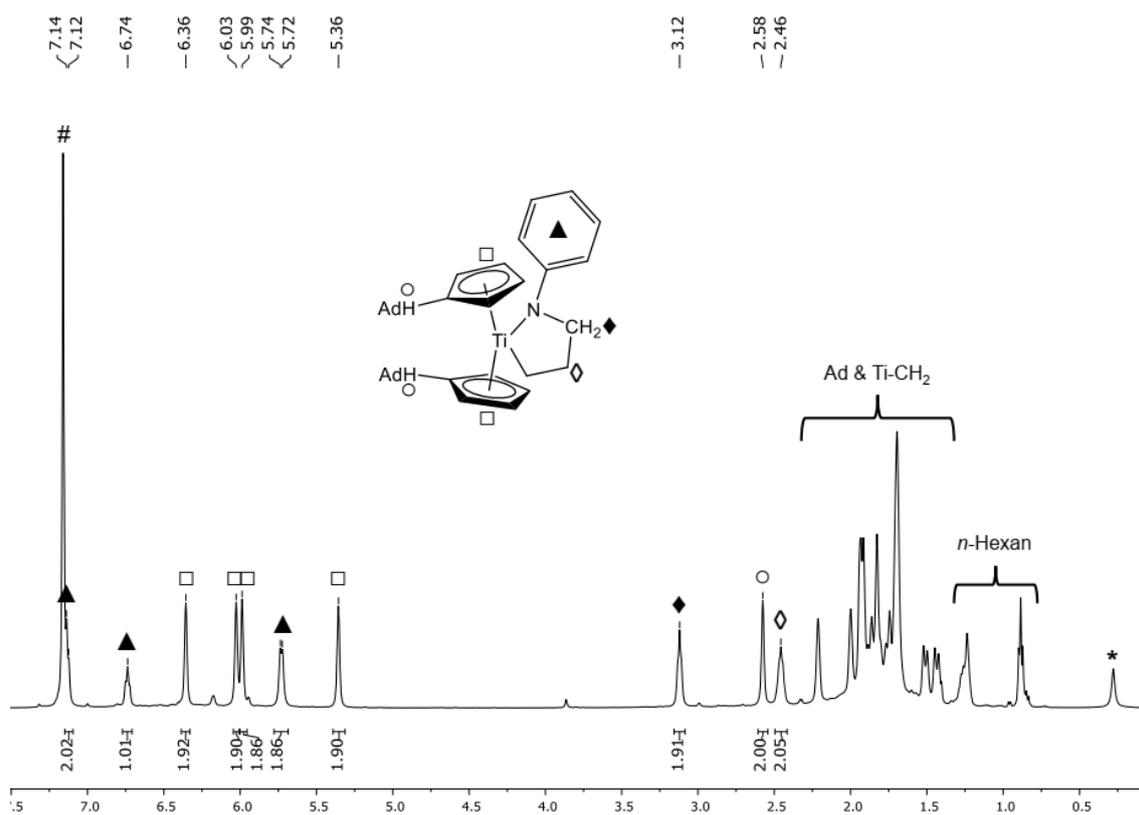
Wie in Kapitel 2.5 beschrieben stellt die Hydroaminoalkylierung von Alkenen einen wichtigen Schritt in der Synthese funktionalisierter Amine dar. Die erste Insertionsreaktion mit Ethylen als kleinster Vertreter der Alkene, gelang *Rosien* aus dem *AK Doye* im Jahr 2020.<sup>6</sup> Die erhaltenen Hydroaminoalkylierungsprodukte konnten isoliert und ausführlich mittels IR-, NMR-spektroskopischer sowie massenspektrometrischer Messungen charakterisiert werden. Da bis dato aber keine Information über die Festkörperstruktur erhalten werden konnte, wurden in Kooperation mit dem *AK Doye*, Untersuchungen zur Generierung und Kristallisation der Titanapyrrolidine unternommen. Zur Aufklärung der Struktur wurden die adamantylidensubstituierten Titanaaziridine **18a-c** (Abb.: 3-1) verwendet, dessen hervorragende Eigenschaften bezüglich Insertionsreaktionen gegenüber Mehrfachbindungssubstraten schon in vorherigen Arbeiten umfassend beschrieben wurde.<sup>48</sup> Das Reaktionsschema der Insertion von Ethylen in die Titanaaziridine **18a-c** ist in Abbildung 3-1 dargestellt.



**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung der Insertion von Ethylen in die Titanaaziridine **18a-c** unter Bildung der Titanazacyclopentane **Ti1a-c**.

Dazu wurde das jeweilige Titanaaziridin in ein Young-Schlenkrohr gefüllt und in *n*-Hexan suspendiert. Anschließend wurde die Suspension in einer Ethylenatmosphäre (1.3 bar) gerührt bis sich die gelbe Suspension dunkler gefärbt hat. Im Fall von der Chlorid-substituierten Verbindung **Ti1b** war ein Erwärmen auf 65 °C notwendig. Nach beendeter Reaktion wurden **Ti1a-c** als gelbe Feststoffe mit Ausbeuten von 78-85% erhalten.

Die erfolgreiche Insertion des Ethylens in die Ti–C-Bindung der Titanaaziridine unter Bildung der dementsprechenden Titanapyrrolidine kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der drei Verbindungen wird exemplarisch das Spektrum von Verbindung **Ti1a** diskutiert (Abb.: 3-2).

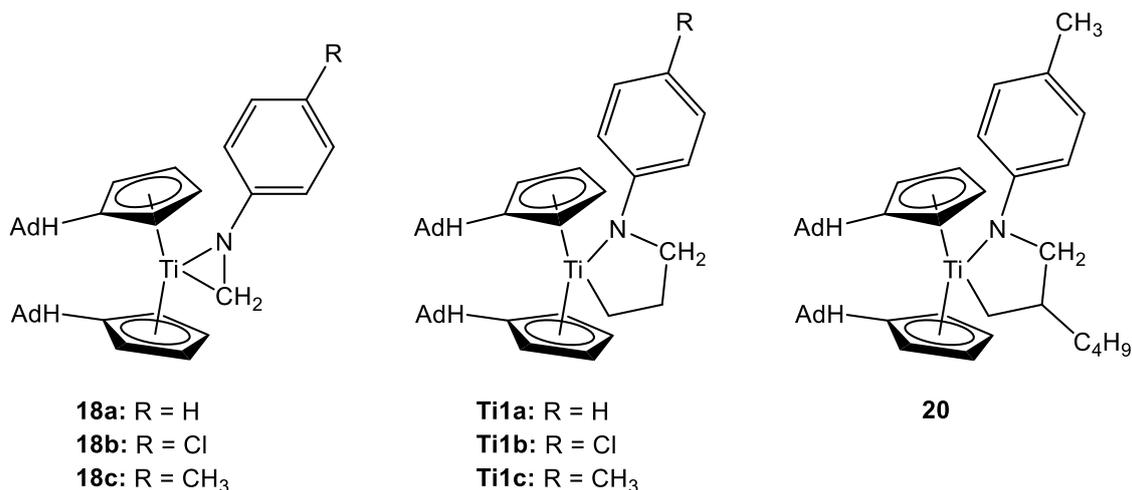


**Abbildung 3-2:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **Ti1a** (Legende: \* Schliff fett, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung **Ti1a** zeigt im Hochfeldbereich die charakteristischen Signale des Adamantylligandensystems. Davon überlagert befinden sich jeweils die Signale der Ti–CH<sub>2</sub>-Einheit des Fünfrings. Die Signale der zwei weiteren Methylenheiten befinden sich bei 2.46 ppm (◊) und 3.12 ppm (◆). Die drei Signale können mittels  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie,  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMBC- und  $^{13}\text{C}$ -dept-135-Experimenten sowie Korrelationsspektren einwandfrei zugeordnet werden. Das Signal der protonierten, exocyclischen Kohlenstoffatome (○) der Adamantylsubstituenten erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 2.58 ppm als scharfes Singulett und wurden mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren identifiziert. Im Bereich von 5.36 ppm bis 6.36 ppm befinden sich die vier Signale der Cp-Protonen (◻). Im Tieffeldbereich werden die Signale der Protonen des Phenylrings (▲) detektiert.

Das  $^{15}\text{N}$  HMBC-Spektren von **Ti1a** zeigt ein Signal bei 188.4 ppm. Dieses liegt in einem Bereich für Titanapyrrolidinverbindungen.<sup>53,54</sup>

In der folgenden Tabelle (Tab.: 3-1) werden die chemischen Verschiebungen ausgewählter Signale (in ppm) von **Ti1a-c** mit denen der Titanaaziridine **18a-c** sowie mit denen des 1-Hexen-Insertionsproduktes (**20**) von *Lauterbach* verglichen (Abb.: 3-3).<sup>55</sup>



**Abbildung 3-3:** Zusammenstellung der eingesetzten Titanaaziridine **18a-c**, der erhaltenen Titanapyrrolidine **Ti1a-c** sowie das 1-Hexen-Insertionsprodukt (**20**) von *Lauterbach* und *Manßen*.

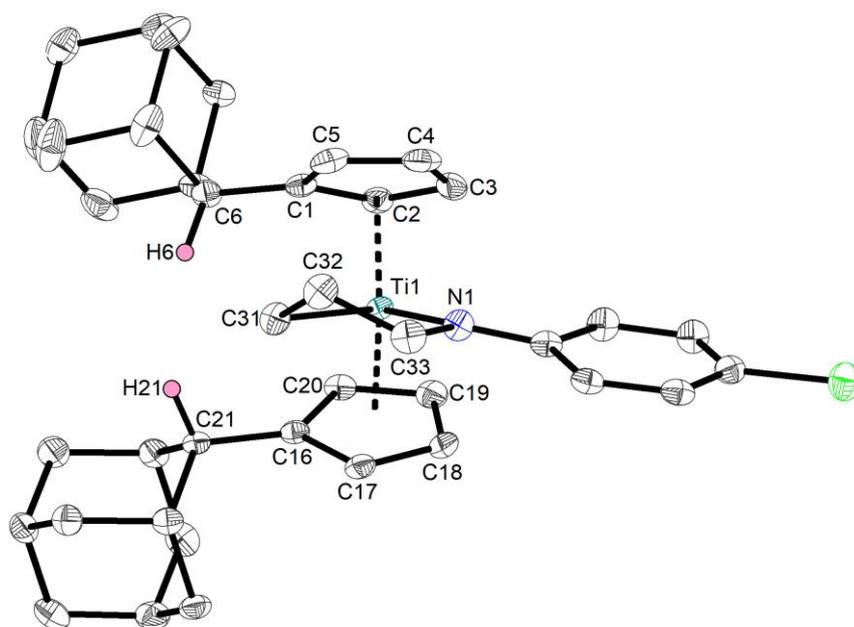
**Tabelle 3-1:** Zusammenstellung ausgewählter  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten der eingesetzten Titanaaziridine **18a-c**, der Titanapyrrolidine **Ti1a-c** sowie von dem 1-Hexen-Insertionsprodukt (**20**) (500 MHz; 125 MHz; RT; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Alle Werte in [ppm].

Verbindung:	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ Ti-CH <sub>2</sub>	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CH <sub>2</sub>	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ N-CH <sub>2</sub>	$^{15}\text{N}$
<b>18a</b> (R = H)	n.a.	n.a.	4.03/95.3	222.3
<b>18b</b> (R = Cl)	n.a.	n.a.	3.86/93.4	217.0
<b>18c</b> (R = CH <sub>3</sub> )	n.a.	n.a.	4.06/96.2	225.1
<b>Ti1a</b> (R = H)	1.92/59.9	2.46/30.8	3.12/54.4	188.4
<b>Ti1b</b> (R = Cl)	1.89/60.4	2.38/30.5	2.93/54.3	181.9
<b>Ti1c</b> (R = CH <sub>3</sub> )	1.94/59.4	2.49/30.8	3.16/54.8	n.a.
<b>20</b> <sup>55</sup>	1.13 & 2.62 /66.2	n.a.	2.87 & 3.19 /61.7	191.0

Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **Ti1a** (R = H), **Ti1b** (R = Cl) und **Ti1c** (R = CH<sub>3</sub>) liegen alle in einem sehr ähnlichen Bereich. Der Vergleich mit den Aziridinen zeigt eine generelle Hochfeldverschiebung aller Signale. Die Protonensignale der N-CH<sub>2</sub>-Einheiten sind um ca. 0.9 ppm ins Hochfeld verschoben während die

dementsprechenden Kohlenstoffsignale um ca. 40 ppm ins Hochfeld verschoben vorliegen. Analog zu den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Verschiebungen liegen auch die  $^{15}\text{N}$  NMR Signale hochfeldverschoben vor. Beim Vergleich mit dem 1-Hexen-Insertionsprodukt fällt auf, dass die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei **Ti1a** ( $\text{R} = \text{H}$ ), **Ti1b** ( $\text{R} = \text{Cl}$ ) und **Ti1c** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) jeweils als einzelnes Signal mit einem Integral von zwei Protonen erscheinen, während die  $\text{Ti}-\text{CH}_2$ - sowie die  $\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppen des 1-Hexen-Insertionsprodukts aufgrund der benachbarten Butyl-Gruppe diastereotop aufspalten. Da sich bei **Ti1a-c** in der Nachbarschaft der  $\text{Ti}-\text{CH}_2$ - sowie der  $\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppen eine weitere Methyleneinheit befindet, sind die jeweiligen Protonen chemisch äquivalent und weisen keine Aufspaltung auf.

Neben der NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde von Verbindung **Ti1b** eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Kristalle konnten durch langsames Verdunsten einer Lösung von Verbindung **Ti1b** aus *n*-Hexan mit wenig Benzol erhalten werden. Die Molekülstruktur von **Ti1b** ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

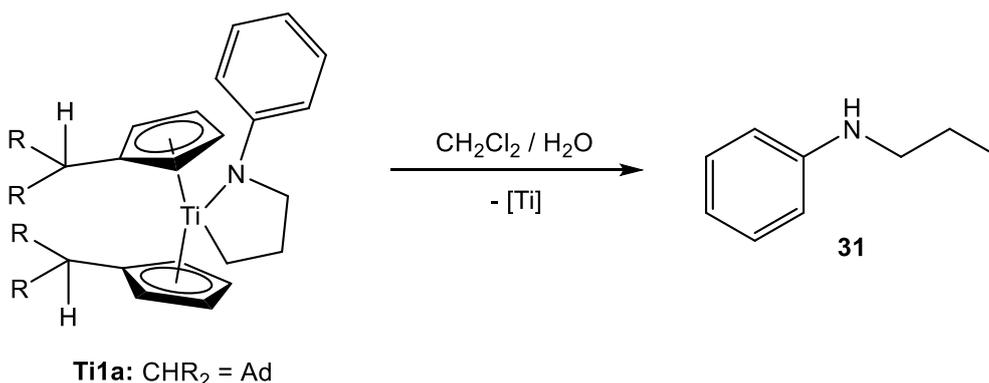


**Abbildung 3-4:** ORTEP-Darstellung von **Ti1b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H6 und H21) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.068(2), N1–C33 1.472(3), C33–C32 1.515(4), C32–C31 1.523(3), C31–Ti1 2.192(2), C1–C6 1.516(3), C16–C21 1.513(3); N1–Ti1–C31 82.29(9), Ct1–Ti1–Ct2 131.28 (Ct1 = Centroid C1–C5; Ct2 = Centroid C16–C20).

Das Titanapyrrolidin **Ti1b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch koordiniert da die Winkel N1–Ti1–C31 mit 82.29° sowie Ct1–Ti1–Ct2 mit 131.28° stark vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° abweichen. Die Titanaazacyclopentaneinheit

liegt in einer gewellten Struktur vor. Das Stickstoffatom ist mit einer Winkelsumme von  $360^\circ$  als  $sp^2$ -hybridisiert anzusehen. Die Ti–N-Bindungslänge liegt mit  $2.068 \text{ \AA}$  im erwarteten Bereich für eine Einfachbindung<sup>48,56</sup>. Die N–C33-Bindungslänge beträgt  $1.472 \text{ \AA}$  und ist mit Literaturwerten für  $C_{sp^3}$ – $N_{sp^3}$ -Bindungslängen in guter Übereinstimmung für eine C–N-Einfachbindung. Die C–C-Bindungen des 5-Rings entsprechen mit  $1.515 \text{ \AA}$  bis  $1.523 \text{ \AA}$  Einfachbindungen. Auch die Ti–C31-Bindung entspricht mit  $2.192 \text{ \AA}$  laut Literatur einer Einfachbindung.<sup>1</sup>

Nachdem die Titanapyrrolidine **Ti1a** ( $R = H$ ), **Ti1b** ( $R = Cl$ ) und **Ti1c** ( $R = CH_3$ ) erfolgreich isoliert, charakterisiert und im Fall von Verbindung **Ti1b** kristallisiert werden konnten, wurde im *AK Doye* das Titanapyrrolidin **Ti1a** hydrolysiert und das entsprechende *N*-Propylanilin (**31**) erhalten. In Abbildung 3-5 ist das Reaktionsschema der Hydrolyse dargestellt.<sup>6</sup>



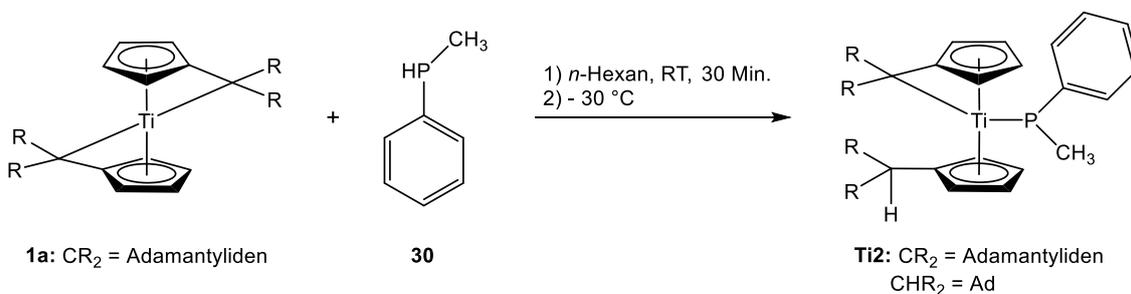
**Abbildung 3-5:** Schematische Darstellung der Hydrolyse von Verbindung **Ti1a** unter Erhalt des *N*-Propylanilins (**31**).

### 3.2 Reaktionen von Pentafulvenmetallkomplexen mit Methyl(phenyl)phosphan

Wie schon in Kapitel 2.4 beschrieben zeigt die Reaktion von  $(pTol_2Fv)_2Ti$  (**1b**) mit sekundären Aminen die Bildung von Titan-Amid-Verbindungen nach N–H-Aktivierung. Hierbei wird einer der Fulvenhenkel protoniert während der andere Henkel intakt bleibt. Die Reaktion von  $(AdFv)_2Ti$  (**1a**) mit sekundären Aminen hingegen zeigt neben der N–H-Aktivierung auch eine anschließende C–H-Aktivierung unter Bildung von Titanaaziridinen.<sup>40,48,49</sup> In diesem Abschnitt werden die Reaktionen von  $(AdFv)_2Ti$  (**1a**) und  $(pTol_2Fv)_2Ti$  (**1b**) mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) beschrieben. Hier soll untersucht werden ob, analog zur Bildung des Titanaaziridins, die Bildung eines Titanaphosphirans erfolgt oder ob sich eine monosubstituierte Phosphanspezies bildet.

### 3.2.1 Reaktionen von Bis(pentafulven)titancomplexen mit Methyl(phenyl)phosphan

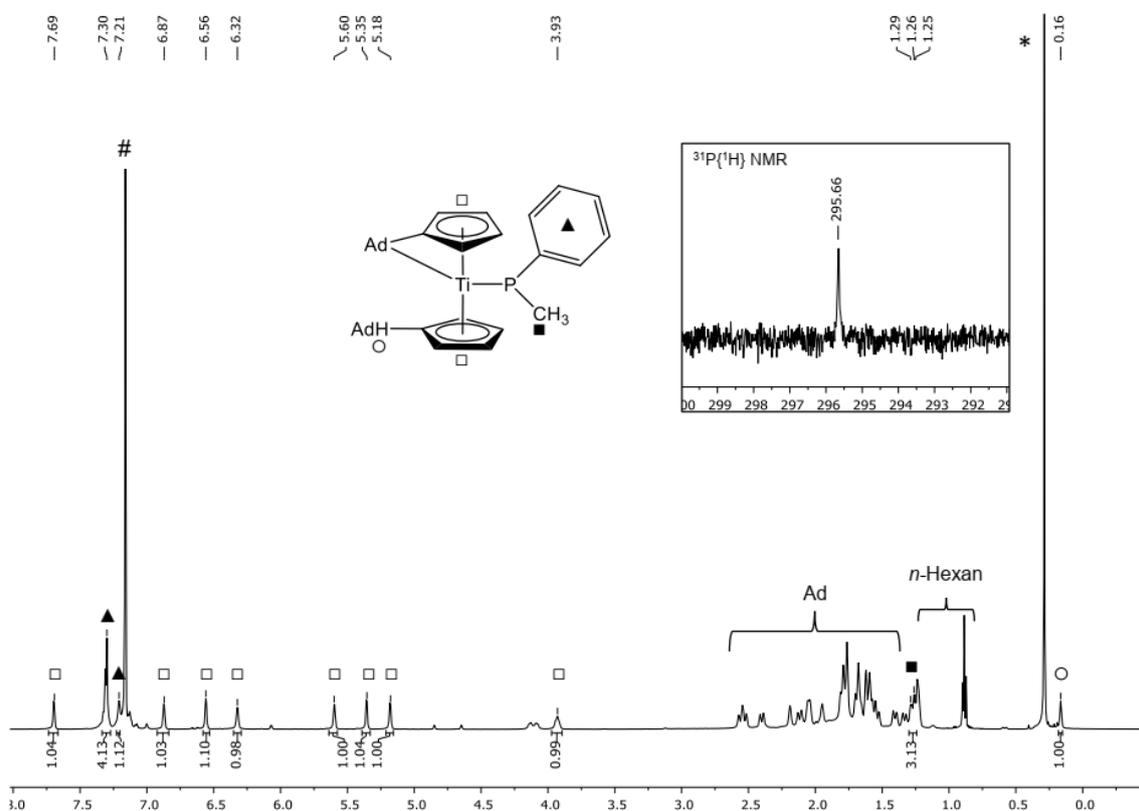
Ausgehend von **1a** wurde durch Reaktion mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) die monosubstituierte Verbindung **Ti2** erhalten (Abb.: 3-6).



**Abbildung 3-6:** Schematische Darstellung der Umsetzung von **1a** mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) unter Bildung der monosubstituierten Verbindung **Ti2**.

Dazu wurde zuerst **1a** in *n*-Hexan suspendiert und mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) versetzt. Nach halber Stunde Reaktionszeit erfolgte eine Farbänderung von Blau nach Rot. Die Reaktion wurde sofort durch herunter Kühlen auf -30 °C beendet und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur gelagert bis sich ein Feststoff gebildet hatte, der entgegen der Erwartung grün war. Verbindung **Ti2** wurde als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 95% erhalten.

Die Bildung der monosubstituierten Verbindung kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden (Abb.: 3-7).

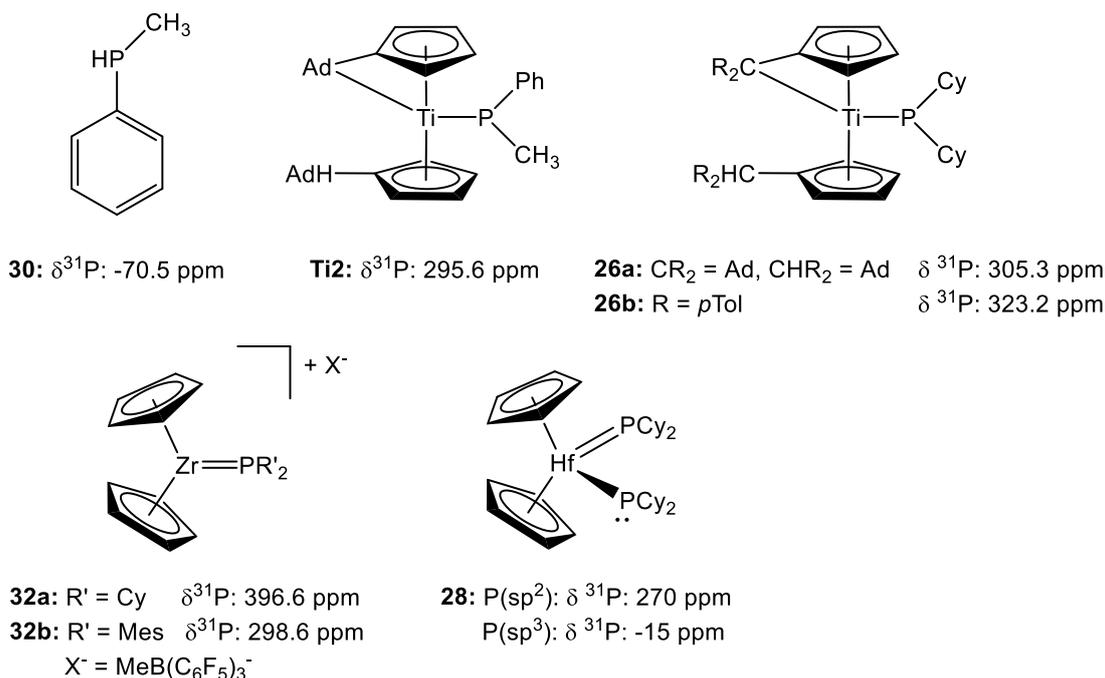


**Abbildung 3-7:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum (202 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **Ti2**. (Legende: \* Schliff fett, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Im Hochfeldbereich des Spektrums befinden sich die charakteristischen Signale des Adamantyliden- sowie des Adamantylsubstituenten. Weiterhin befindet sich bei einer Verschiebung von 1.25-1.29 ppm ein Multiplett mit einem Integral von drei Protonen das der Methylgruppe des Phosphans (■) zugeordnet werden kann. Das Signal des  $\text{C}_{\text{exo}}\text{-H}$  (○) erscheint als Singulett, mit einem Integral von einem Proton, bei einer chemischen Verschiebung von 0.17 ppm. Dies kann mittels  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationspektren einwandfrei zugeordnet werden. Auffällig ist, dass das Signal signifikant ins Hochfeld verschoben ist, im Vergleich zu strukturverwandten Verbindungen.<sup>50</sup>

Das bei der Reaktion gebildete unsymmetrische Substitutionsmuster zeigt sich zusätzlich in der Bildung von acht einzelnen Signalen für die Ringprotonen der Cp- bzw. Fulvenliganden (□). Im Tieffeld befinden sich bei einer chemischen Verschiebung von 7.21 und 7.30 ppm die Signale der Phenylprotonen des Phosphans (▲).

Zur Klärung der Bindungssituation des Phosphanliganden wurde ein  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum gemessen (Abb.: 3-7). Das erhaltene Spektrum zeigt ein einzelnes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 295.6 ppm. Die  $^{31}\text{P}$  NMR-Verschiebungen von Verbindung **Ti2** sowie der der Vergleichsverbindungen werden in Abbildung 3-8 zusammenfassend dargestellt.

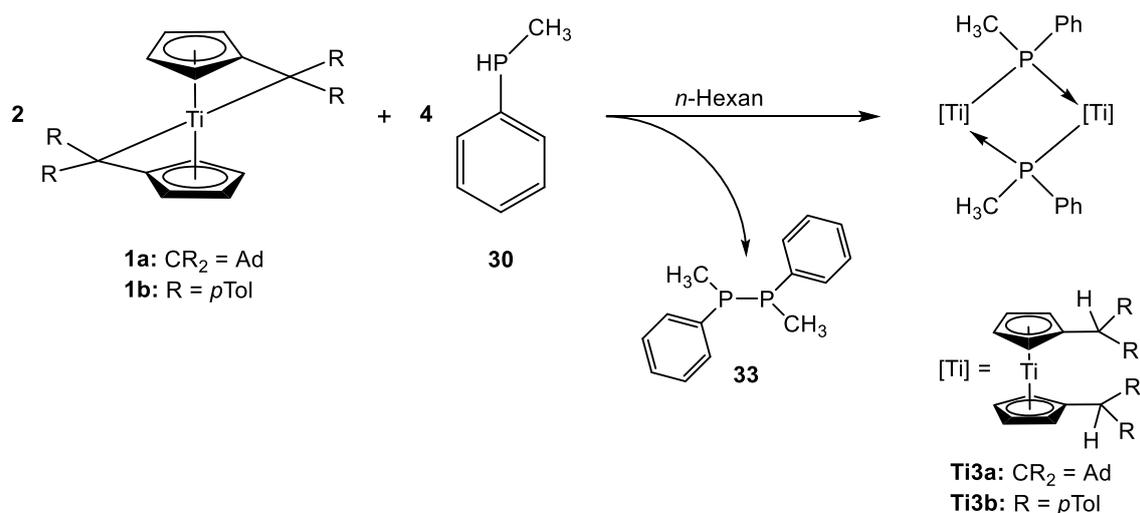


**Abbildung 3-8:** Gegenüberstellung der unterschiedlichen  $^{31}\text{P}$  NMR chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Hybridisierung der Phosphoratome.<sup>50,57-59</sup>

Die in Abbildung 3-8 zusammen gestellten  $^{31}\text{P}$  NMR Daten zeigen die Werte von Verbindungen mit  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Phosphoratomen (**30** und **28**;  $\text{P}(\text{sp}^3)$ ) gegenüber den Werten von Verbindungen mit  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Phosphoratomen. Aus dieser Umhybridisierung des Phosphoratoms von  $\text{sp}^3$  auf  $\text{sp}^2$  folgt eine signifikante Verschiebung in den Tieffeldbereich des Spektrums. Das Phosphoratom des Methyl(phenyl)phosphans weist im unkoordinierten Zustand eine pyramidale Geometrie und somit eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung auf. Das zeigt die chemische Verschiebung mit einem Wert von -70.8 ppm. Bindet das P-Atom an das Metallzentrum, unter Bildung von Verbindung **Ti2**, so erfährt es eine Verschiebung ins Tieffeld auf einen Wert von 295.6 ppm. Diese extreme Differenz der chemischen Verschiebungen kann auch in der Verbindung **28** von Baker beobachtet werden. Bei dem Bis(phosphido)hafnocenkomplex (**28**) liegen eine Hf-P-Einfach- und eine Doppelbindung nebeneinander vor. Das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte P-Atom liegt bei einem Wert von  $\delta = -15.3$  ppm wohingegen das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte P-Atom bei  $\delta = 270.2$  ppm liegt. Beim generellen Vergleich der Werte für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte P-Atome mit strukturverwandten Verbindungen lässt sich **Ti2** gut eingliedern, so dass für diese Verbindung ein Doppelbindungscharakter formuliert werden kann.

Wird die Reaktion von  $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$  (**1a**) mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) nicht direkt, wie oben beschrieben, durch Kühlen unterbrochen, sondern erfährt eine Reaktionszeit von

16 h, so wird die Verbindung **Ti3a** als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 36% erhalten. In dem Fall wird eine, durch zwei Phosphanliganden verbrückte, dimere Titan(III)verbindung erhalten (Abb.: 3-9). Aus einer Lösung der Verbindung **Ti3a** in *n*-Hexan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb.: 3-10). Wird dieser Feststoff unter Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) leicht erwärmt so bildet sich ein Sublimat das ebenfalls für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle liefert. Hier wurde eine organische Diphosphanverbindung (**33**) erhalten (Abb.: 3-13).

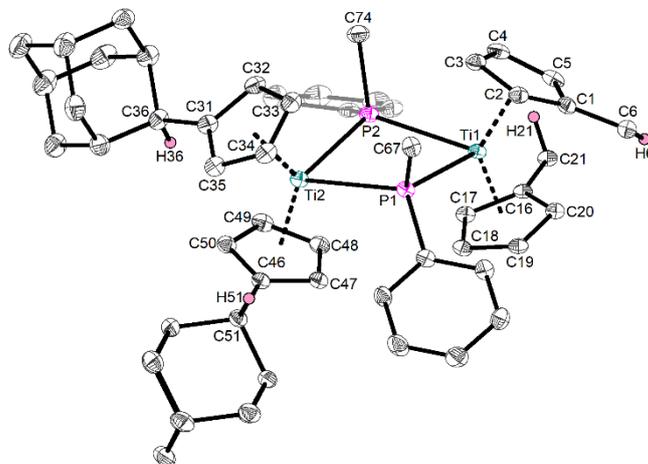


**Abbildung 3-9:** Schematische Darstellung der Bildung der phosphidverbrückten, dimeren Ti(III)Verbindungen **Ti3a** und **Ti3b** sowie der Bildung der organischen Diphosphanspezies **33**.

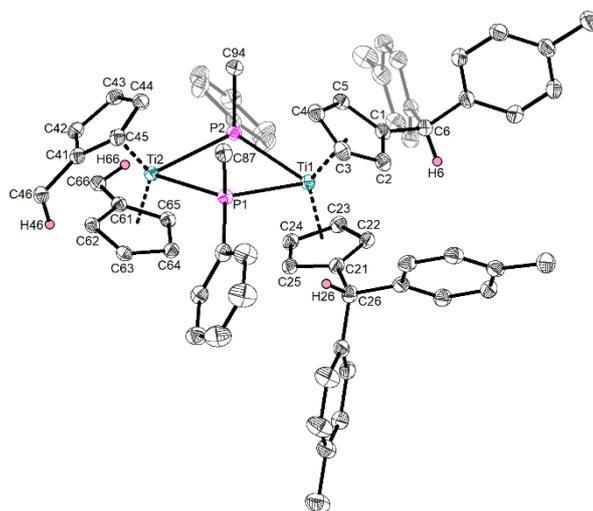
Anders als bei der oben beschriebenen Reaktion von  $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$  (**1a**) mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) wurde ausgehend von  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$  (**1b**) durch Reaktion mit **30** nicht zunächst eine monosubstituierte Verbindung isoliert, sondern direkt die zweikernige Verbindung **Ti3b** (Abb.: 3-9) erhalten.

Dazu wurde zuerst  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$  (**1b**) in *n*-Hexan suspendiert und mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten erfolgte eine Farbänderung von Grün nach Rot. Die Reaktion wurde durch Kühlen auf  $-30$  °C abgebrochen und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur gelagert bis sich ein Feststoff gebildet hatte, der entgegen der Erwartung blau war. Verbindung **Ti3b** wurde als blauer Feststoff mit einer Ausbeute von 38% erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden (Abb.: 3-11). Wird die Reaktion von  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$  (**1b**) mit Methyl(phenyl)phosphan nicht direkt, wie oben beschrieben, durch Kühlen unterbrochen, sondern erfährt eine Reaktionszeit von 16 h, so wird die Verbindung **Ti3b** als rosa Feststoff erhalten. Wird dieser Feststoff unter Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) leicht erwärmt so bildet sich ein Sublimat das ebenfalls für die Röntgenstrukturanalyse

geeignete Kristalle liefert. Analog zur o.g. Reaktion wurde eine organische Diphosphanverbindung (**33**) erhalten (Abb.: 3-13).

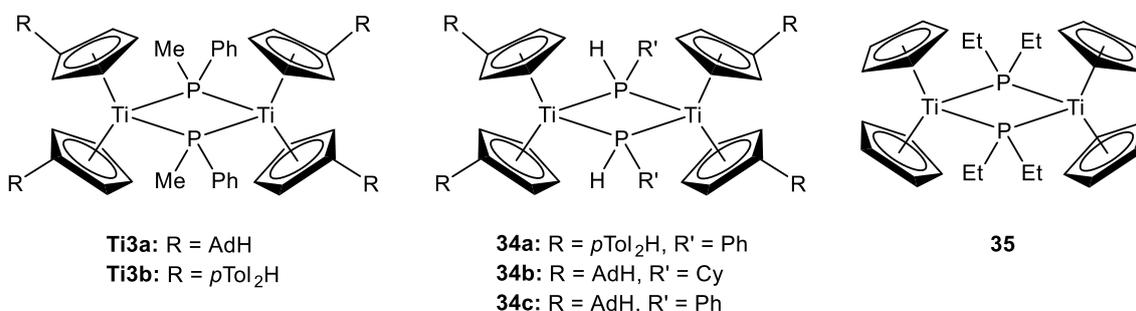


**Abbildung 3-10:** ORTEP-Darstellung von **Ti3a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H6, H21, H36 und H51) sowie die Adamantylliganden um Ti1 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–P1 2.6463(7), Ti1–P2 2.7227(7), Ti2–P1 2.6941(7), Ti2–P2 2.7227(7), P1–C67 1.867(2), P2–C74 1.872(2), C1–C6 1.500(3), C16–C21 1.518(3), C31–C36 1.513(3), C46–C51 1.520(3), P1–Ti1–P2 75.68(2), P1–Ti2–P2 75.94(2), Ti1–P1–Ti2 102.68(2), Ti1–P2–Ti2 101.56(2), C67–P1–C61 92.59(9), C74–P2–C68 92.59(9), Ct1–Ti1–Ct2 131.521, Ct3–Ti2–Ct4 129.903. (Ct1 = Centroid C1–C5, Ct2 = Centroid C16–C20, Ct3 = Centroid C31–C35, Ct4 = Centroid C46–C50).



**Abbildung 3-11:** ORTEP-Darstellung von **Ti3b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H6, H26, H46 und H66) sowie die *p*-Tollylliganden um Ti2 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–P1 2.7258(4), Ti1–P2 2.7363(4), Ti2–P1 2.7696(4), Ti2–P2 2.6685(4), P1–C87 1.8676(14), P2–C94 1.8643(13), C1–C6 1.5213(18), C21–C26 1.5181(17), C41–C46 1.5255(18), C61–C66 1.5183(17), P1–Ti1–P2 71.749(11), P1–Ti2–P2 72.087(11), Ti1–P1–Ti2 103.396(12), Ti1–P2–Ti2 105.862(12), C87–P1–C81 96.52(6), C88–P2–C94 95.16(6), Ct1–Ti1–Ct2 130.511, Ct3–Ti2–Ct4 129.668. (Ct1 = Centroid C1–C5, Ct2 = Centroid C21–C25, Ct3 = Centroid C41–C45, Ct4 = Centroid C61–C65).

Die Verbindung **Ti3a** (R = Ad) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ , Verbindung **Ti3b** (R = *p*Tol) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  jeweils mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Verbindungen weisen eine zentrale  $Ti_2P_2$ -Einheit mit einem Diederwinkel von  $160.6^\circ$  (**Ti3a**) bzw.  $155.8^\circ$  (**Ti3b**) auf. Die Winkel Ct1-Ti1-Ct2 ( $131.5^\circ$ ), Ct3-Ti2-Ct4 ( $129.9^\circ$ ), P1-Ti1-P2 ( $75.7^\circ$ ) sowie P1-Ti2-P2 ( $75.9^\circ$ ) für **Ti3a** (R = Ad) und Ct1-Ti1-Ct2 ( $130.5^\circ$ ), Ct3-Ti2-Ct4 ( $129.7^\circ$ ), P1-Ti1-P2 ( $71.7^\circ$ ) sowie P1-Ti2-P2 ( $72.1^\circ$ ) für **Ti3b** (R = *p*Tol) zeigen in beiden Fällen eine stark verzerrte, tetraedrische Umgebung der Titanzentren. Die Ti–P-Bindungslängen entsprechen Einfachbindungen und sind in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen (Abb.: 3-12).<sup>50, 60</sup> In beiden Fällen sind die Methyl- als auch die Phenylgruppen der Methyl(phenyl)phosphanliganden *cis* zueinander ausgerichtet. Die Bindungswinkel zwischen  $C_{Me}$ -P- $C_{Ph}$  sind mit jeweils  $92.6^\circ$  (**Ti3a**) bzw.  $96.5^\circ$  und  $95.2^\circ$  (**Ti3b**) nahezu rechtwinklig und sind in guter Übereinstimmung mit den  $C_{Et}$ -P- $C_{Et}$ -Winkeln ( $95.5^\circ$ ,  $94.6^\circ$ ) des, von *Stephan* synthetisierten  $[Cp_2Ti(PEt_2)]_2$ -Komplexes (**35**).<sup>60</sup> Die exocyclischen Kohlenstoffatome der vormaligen Fulvenliganden liegen bei **Ti3a** sowie **Ti3b** protoniert vor, was auch bei den von *Oswald* synthetisierten Komplexen **34a-c** der Fall ist. Die Bindungslängen der  $C_{ipso}$ - $C_{exo}$ -Bindungen entsprechen mit  $1.500 \text{ \AA}$  bis  $1.525 \text{ \AA}$  Einfachbindungen. Die Bindungsparameter der Komplexe **Ti3a** und **Ti3b** sowie strukturverwandter Verbindungen sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt.

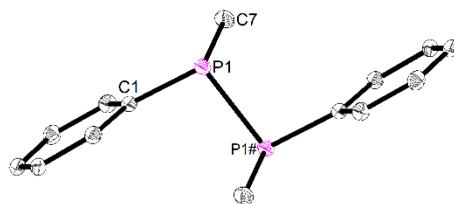


**Abbildung 3-12:** Zusammenstellung von strukturverwandten, phosphidverbrückten Titan(III)verbindungen (mitte, rechts) zum Vergleich mit den hier hergestellten Verbindungen **Ti3a** und **Ti3b** (links).

**Tabelle 3-2:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **Ti3a** und **Ti3b** im Vergleich mit ausgewählten Literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

Verbindung:	Ti–P	P-Ti-P	Ti-P-Ti	C-P-C
<b>Ti3a</b> (R = Ad)	2.6463 2.7227 2.6941 2.7227	75.7, 75.9	102.7, 101.6	92.6, 92.6
<b>Ti3b</b> (R = pTol)	2.7258 2.7363 2.7696 2.6685	71.8, 72.1	103.4, 105.9	96.5, 95.2
<b>34a</b> pTol <sub>2</sub> Fv, PHPPh <sup>50</sup>	2.6632 2.6899	70.5	109.5	n. a.
<b>34b</b> AdFv, PHCy <sup>50</sup>	2.6171 2.5981 2.5982 2.6340	76.4, 76.1	102.8, 102.4	n. a.
<b>34c</b> AdFv, PHPPh <sup>50</sup>	2.6620 2.6394 2.6228 2.6328	68.9, 69.5	108.3, 108.6	n. a.
<b>35</b> [Cp <sub>2</sub> Ti(PEt <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> <sup>60</sup>	2.622 2.631 2.619 2.616	89.1, 89.5	90.8, 90.7	95.5, 94.6

Die Kristalle von **Ti3a** sowie **Ti3b** liefern jeweils einen zweikernigen Titankomplex der durch zwei Phosphanliganden über die P-Atome verbrückt ist. Im Vergleich zur Vorstufe **Ti2** liegt nun auch der zweite Pentafulvenligand am C<sub>exo</sub>-Atom protoniert vor. Als Protonenquelle dient hier das Methyl(phenyl)phosphan selbst. Dies wird ersichtlich wenn die Molekülstruktur von **33** betrachtet wird. Diese zeigt eine organische Diphosphanverbindung die unter P–H-Aktivierung gebildet wurde (Abb.: 3-13).



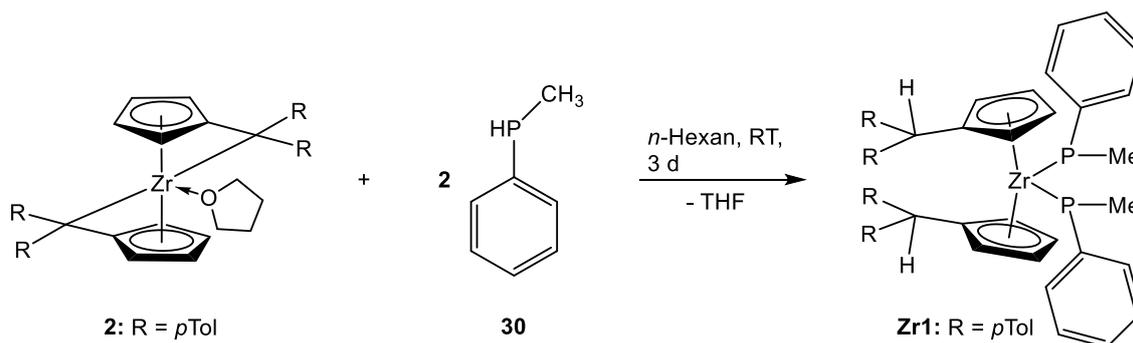
**Abbildung 3-13:** ORTEP-Darstellung von **33** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.8354(9), P1–C7 1.8422(11), P1–P1#1 2.2357(5), C1–P1–C7 102.25(5), C1–P1–P1# 97.18(3), C7–P1–P1# 98.42(4). (Symmetrietransformation zur Erzeugung Äquivalenter Atome: #1 -x+1,-y+1,-z+1).

Die Verbindung **33** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung ist eine organische Diphosphanverbindung mit einer P1–P1# Bindungslänge von 2.2357 Å was in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten<sup>1</sup> für Phosphor-Phosphor-Einfachbindungen ist. Die Phenylgruppen sind *trans* zueinander ausgerichtet. Wird das Molekül entlang der P–P-Bindung betrachtet zeigt sich die gestaffelte Anordnung der Phenylgruppen zueinander. Die P–C<sub>Me</sub>-Bindungen liegt mit 1.8422 Å im Vergleich mit Literaturwerten für C<sub>sp</sub><sup>3</sup>–PR<sub>2</sub>-Bindungen (1.857 Å)<sup>1</sup> leicht verkürzt vor. Die P–C<sub>Ph</sub>-Bindung ist mit 1.8354 Å in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für C<sub>Ar</sub>–PR<sub>2</sub>-Bindungen (1.837 Å).<sup>1</sup>

### 3.2.2 Reaktionen vom Bis(pentafulven)zirconiumkomplex mit Methyl(phenyl)phosphan

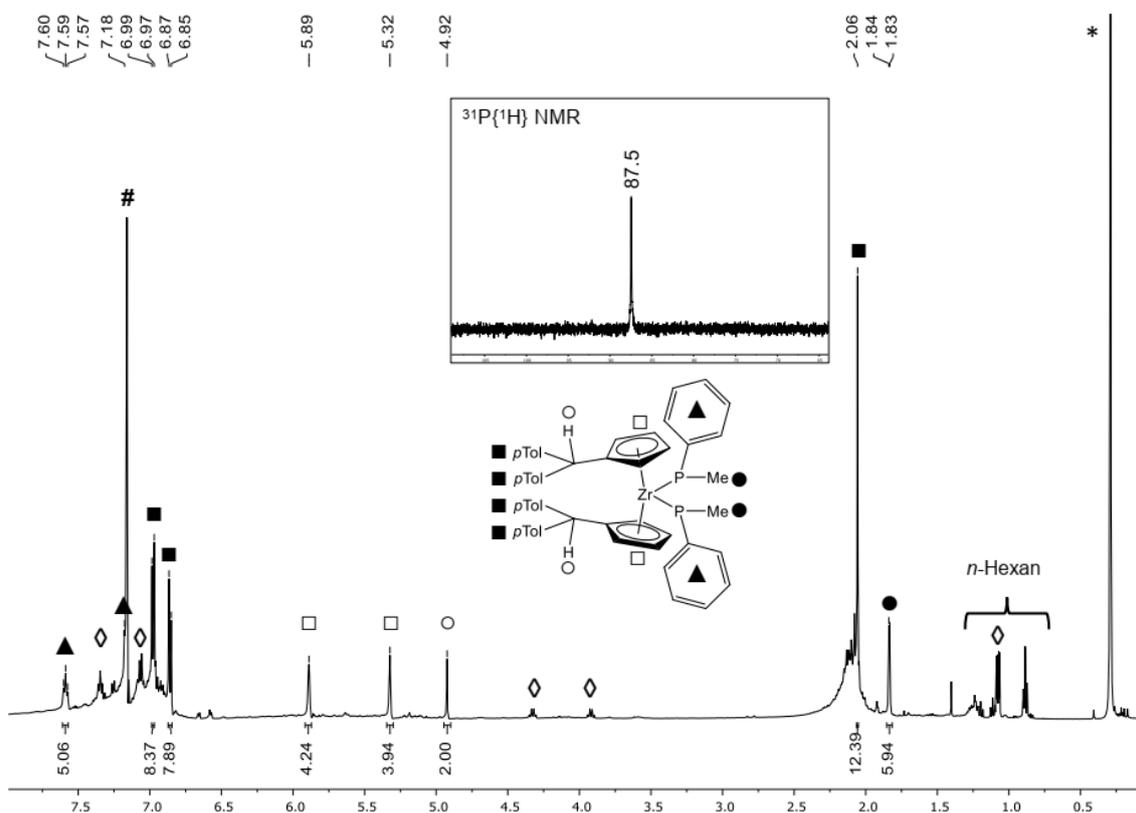
Nachdem die Reaktivität von den Bis(pentafulven)titanokomplexen (**1a**, **b**) gegenüber Methyl(phenyl)phosphan (**30**) untersucht wurde, soll hier nun die Reaktivität vom Bis(pentafulven)zirconiumkomplex (**2**) gegenüber Methyl(phenyl)phosphan (**30**) betrachtet werden.

Dazu wurde **2** in *n*-Hexan suspendiert und mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) versetzt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die Verbindung **Zr1** als brauner Feststoff erhalten (Abb.: 3-14).



**Abbildung 3-14:** Schematische Darstellung der Reaktion von **2** mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) unter Bildung der Diphosphanspezies **Zr1**.

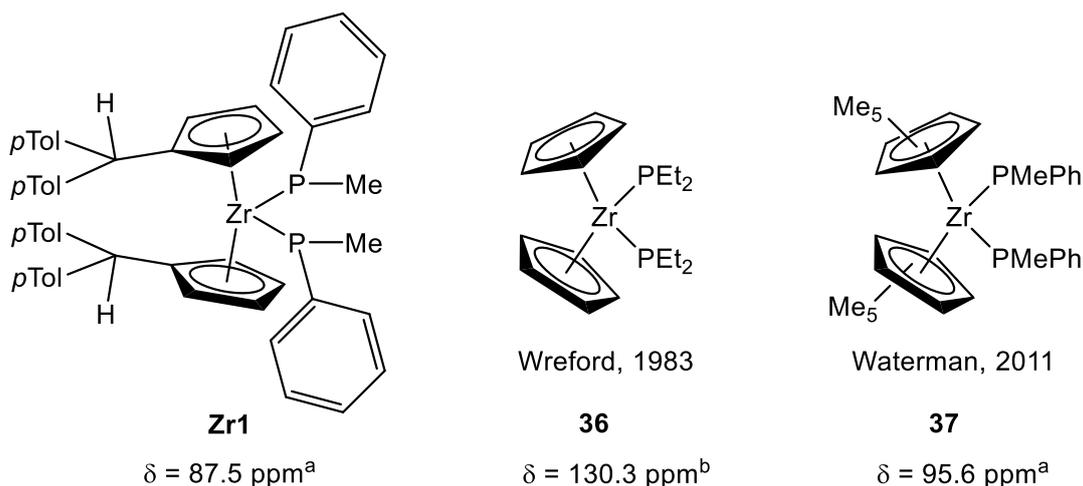
Die Bildung des zweifach substituierten Zirconiumkomplexes **Zr1** kann zweifelsfrei mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestätigt werden (Abb.: 3-15).



**Abbildung 3-15:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (500 MHz, 305 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und <sup>31</sup>P NMR-Spektrum (202 MHz, 305 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) von **Zr1**. (Legende: \* Schliffzett, ◇ Methyl(phenyl)phosphan, # C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeichnet sich durch einen reduzierten Signalsatz aus. Dieses Signalmuster wird durch die hohe Symmetrie der Verbindung induziert. Im Hochfeld des Spektrums befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 1.83-1.84 ppm das Signal der beiden P-CH<sub>3</sub>-Gruppen (●) mit einem Integral von 6 Protonen. Bei einer Verschiebung von 2.06 ppm befindet sich das Signal der Methylgruppen der *p*-Tolylsubstituenten (■) mit einem Integral von 12 Protonen. Die Protonen der

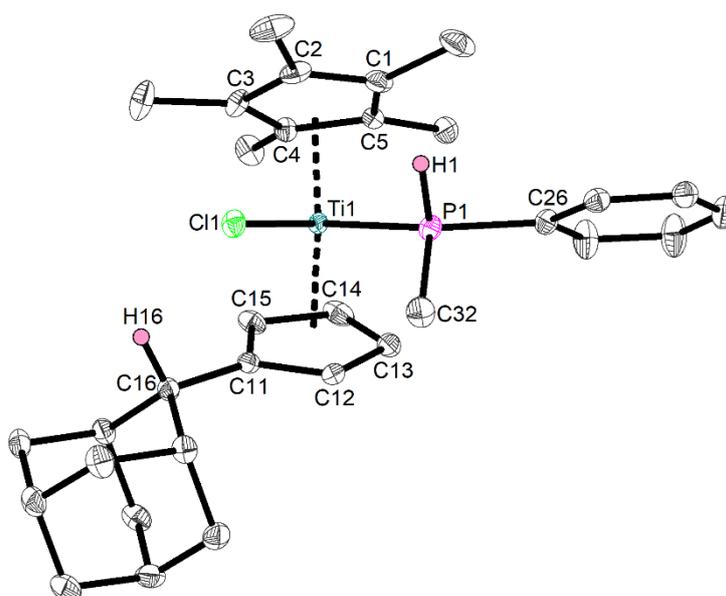
exocyclischen Kohlenstoffatome ( $\circ$ ) werden als ein Singulettsignal mit einem Integral von zwei Protonen bei einer, für *p*-Tolylsysteme charakteristischen Verschiebung von 4.92 ppm detektiert. Die acht Protonen der Cp-Liganden ( $\square$ ) erscheinen als zwei Multiplettsignale mit jeweils einem Integral von vier Protonen bei einer Verschiebung von 5.32 und 5.89 ppm. Die Signale der Phenylprotonen befinden sich, wie Erwartet, im Tieffeld des Spektrums. Sämtliche Signale können mittels  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren einwandfrei zugeordnet werden. Zur weiteren Klärung der Bindungssituation der Phosphanliganden wurde ein  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum gemessen. Das erhaltene Spektrum zeigt ein einzelnes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 87.5 ppm. Dieser Wert deutet auf eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des P-Atoms, und damit auf eine pyramidale Geometrie der Liganden hin (vgl. Kapitel 2.6.3). Eine Übersicht über die  $^{31}\text{P}$  NMR-Verschiebungen von Verbindung **Zr1** sowie von literaturbekannten Verbindungen sind in Abbildung 3-16 dargestellt.



**Abbildung 3-16:** Zusammenstellung von strukturverwandten Bis(phosphido)metallkomplexen und die dazugehörigen  $^{31}\text{P}$  NMR-Daten von **Zr1** und literaturbekannten Bis(phosphido)metallkomplexen. (Lösungsmittel:  $^2\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ ).<sup>59,61</sup>

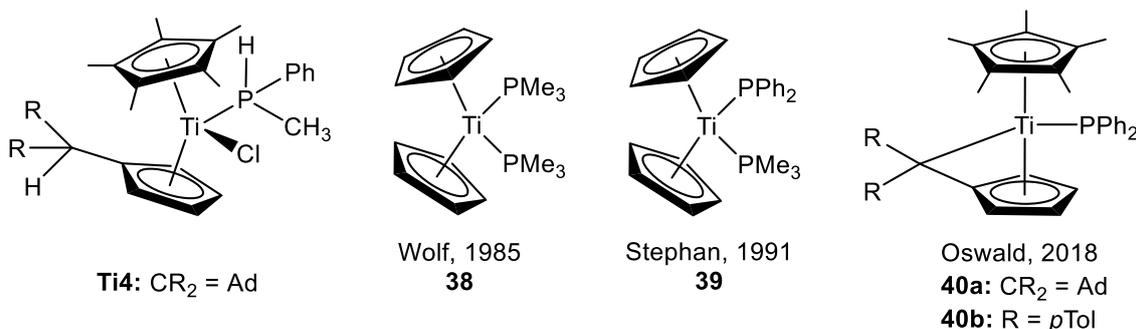
Beim Vergleich der  $^{31}\text{P}$  NMR-Daten zeigt sich, dass sich die Verbindung **Zr1** mit einer chemischen Verschiebung von 87.5 ppm gut in die Reihe der Bis(phosphido)metallkomplexe einordnen lässt. Im Gegensatz zu den Vergleichsverbindungen, die mittels Salzmetathese synthetisiert wurden, wurde **Zr1** über eine P–H-Aktivierungsreaktion erhalten.





**Abbildung 3-18:** ORTEP-Darstellung von Verbindung **Ti4** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H1 und H16) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ct1–Ti1 2.089, Ct2–Ti1 2.082, Ti1–Cl1: 2.4682(4), Ti1–P1 2.6061(4), P1–C32 1.8277(14), C11–C16 1.5072(17), Cl1–Ti1–P1 75.258(12), Ti1–P1–C26 126.49(4), H1–P1–C32 98.1(9), Ct1–Ti1–Ct2 134.304. (Ct1 = Centroid C1–C5, Ct2 = Centroid C11–C15).

Die Verbindung **Ti4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, da die Winkel Cl1–Ti1–P1 mit  $75.25^\circ$  sowie Ct1–Ti1–Ct2 mit  $134.30^\circ$  stark vom idealen Tetraederwinkel mit  $109.5^\circ$  abweichen. Die Ti–Ct-Abstände liegen mit 2.089 Å bzw. 2.082 Å im typischen Bereich für Titanocenderivate.<sup>25, 62</sup> Die Ti–P-Bindung ist mit 2.6061 Å stark aufgeweitet im Vergleich zur Literatur (2.47 Å) da hier die Koordination ausschließlich über das *lone-pair* stattfindet.<sup>63</sup> Die Bindungswinkel um das Phosphoratom zeigen mit  $126.5^\circ$  für Ti1–P1–C26 sowie  $98.1^\circ$  für H1–P1–C32 eine pseudo tetraedrische Geometrie.



**Abbildung 3-19:** Zusammenstellung von strukturverwandten Phosphan- bzw. Phosphidokomplexen.

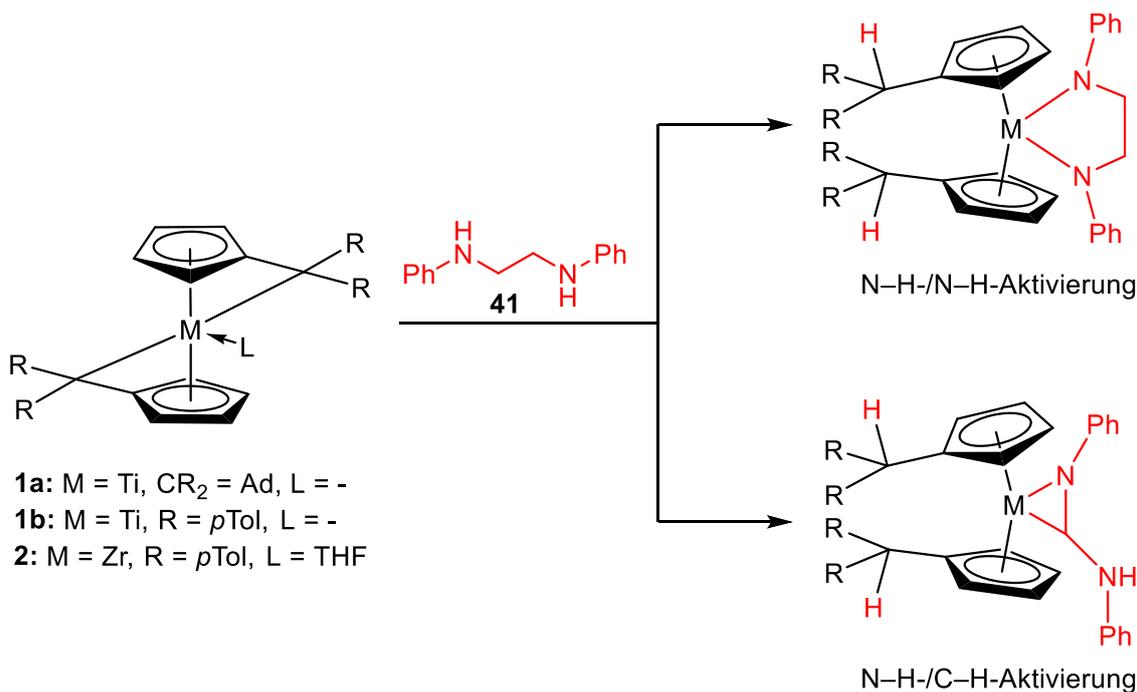
**Tabelle 3-3:** Bindungslängen [Å] von Verbindung **Ti4** sowie von den strukturverwandten Verbindungen, alle Werte ohne Fehlerangabe.

Verbindung:	Ti–P
<b>Ti4</b>	2.6061
<b>38</b> (Wolf, 1985) <sup>64</sup>	2.527 & 2.524
<b>39</b> (Stephan, 1991) <sup>65</sup>	2.636 & 2.681
<b>40a</b> (Oswald, 2018) <sup>50</sup>	2.4446
<b>40b</b> (Oswald, 2018) <sup>50</sup>	2.3931

Der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen (Abb.: 3-19) zeigt, dass sich **Ti4** gut in die Reihe der Phosphankomplexe von *Wolf* und *Stephan* einordnen lässt. Wird die Verbindung **Ti4** mit den Komplexen von *Oswald* verglichen, so zeigt sich, dass die Ti–P-Bindung um ca. 0.2 Å länger ist. Hier ist aber zu beachten das bei den Komplexen von *Oswald* die Phosphanliganden als phosphidoartig anzusehen sind, während bei **Ti4** eine phosphanartige Koordination stattfindet.

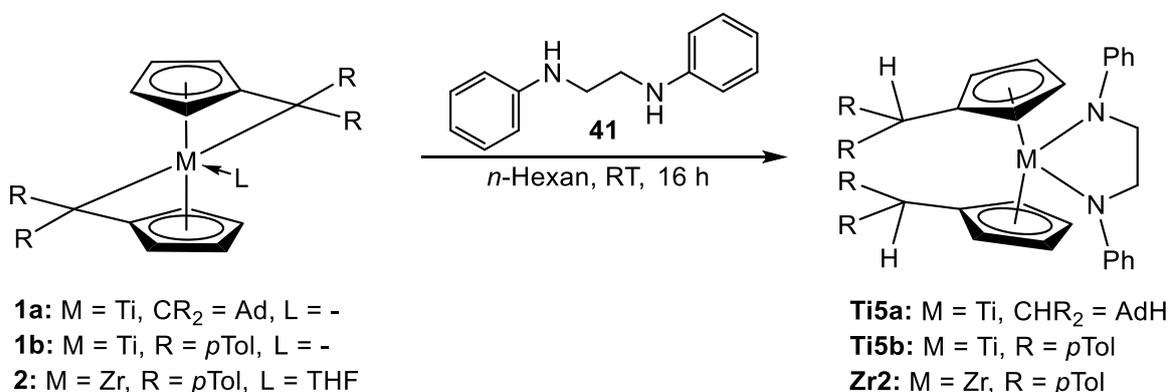
### 3.3 Umsetzung von Bis(pentafulven)komplexen mit 1,2-Dianilinoethan

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ist die Reaktivität der Bis(pentafulven)titan Komplexe bezüglich der N–H- und C–H-Aktivierung von sekundären Aminen unterschiedlich. Während der Bis(adamantylidenpentafulven)titan Komplex (**1a**) in der Lage ist eine N–H- sowie eine anschließende C–H-Aktivierung durchzuführen, so gelingt mit dem Bis(*p*-tolylpentafulven)titan Komplex (**1b**) lediglich die N–H-Aktivierung.<sup>40</sup> In diesem Abschnitt wurde die konkurrierende N–H-/C–H-Aktivierung an den Bis(pentafulven)komplexen **1a**, **1b** und **2** mit 1,2-Dianilinoethan (**41**) untersucht. Hier kann entweder die Bildung eines Metallaziridins (M = Ti, Zr) unter N–H-/C–H-Aktivierung erfolgen oder es bildet sich ein Diazametallacyclopentan unter doppelter N–H-Aktivierung (Abb.: 3-20).



**Abbildung 3-20:** Mögliche Koordinationsformen des 1,2-Dianilinoethans an Bis(pentafulven)komplexe.

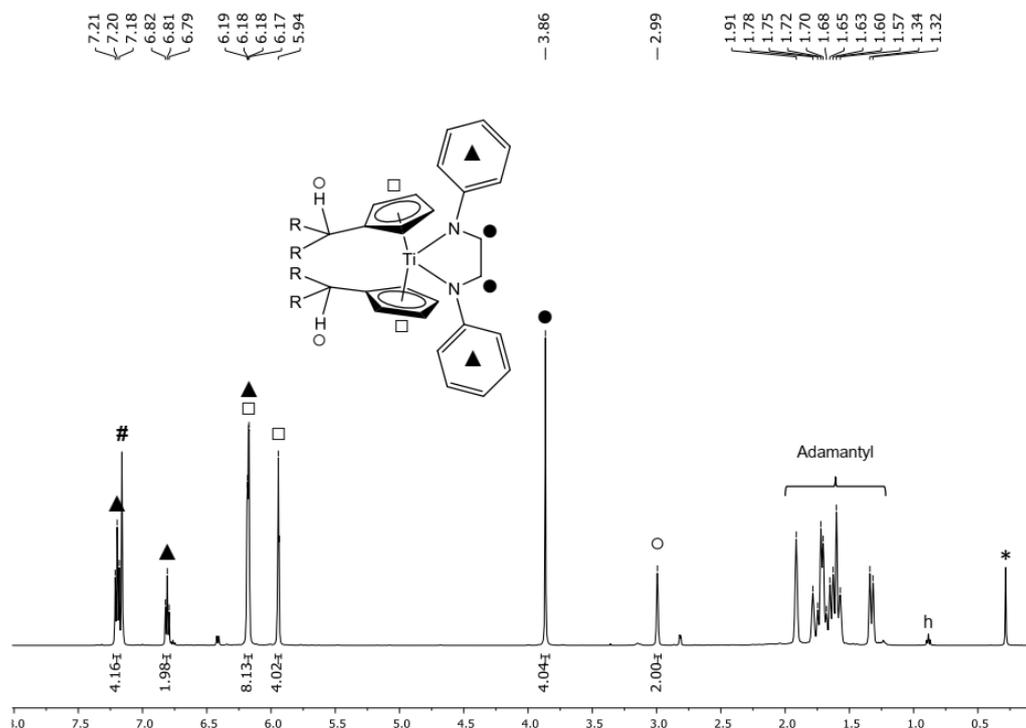
Die durchgeführten Reaktionen der Bis(pentafulven)komplexe **1a**, **1b**, und **2** mit 1,2-Dianilinoethan (**41**) sind in Abbildung 3-21 dargestellt.



**Abbildung 3-21:** Schematische Darstellung der Umsetzung der Bis(pentafulven)komplexe **1a**, **1b** und **2** mit 1,2-Dianilinoethan zu den Diazametallacyclopentanen **Ti5a**, **Ti5b** und **Zr2**.

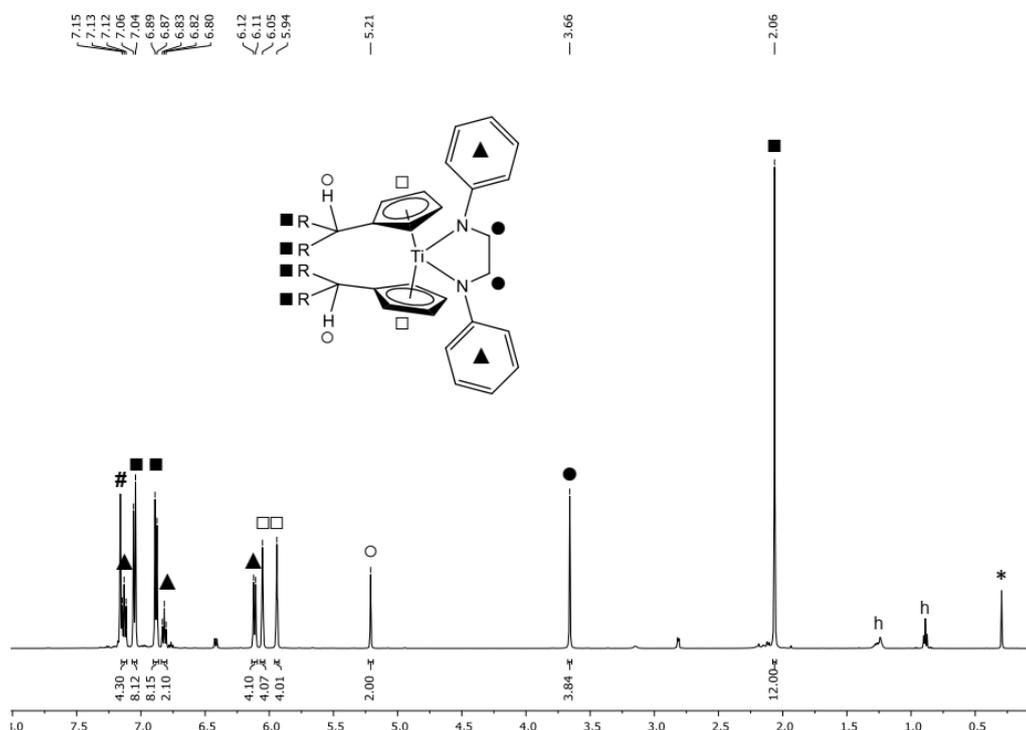
Dazu wurden die Bis(pentafulven)komplexe **1a**, **1b** und **2** mit jeweils einem Äquivalent 1,2-Dianilinoethan (**41**) zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktionszeit konnten die Produkte als Feststoffe in Ausbeuten von 86 - 99 % erhalten werden. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte die Bildung der Diazametallacyclopentane **Ti5a**, **Ti5b** und **Zr2** zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C- sowie <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N-Korrelationsspektren, <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-Spektren sowie <sup>13</sup>C-dept135-Experimenten. Die Protonenspektren sind in den

Abbildungen 3-22 bis 3-24 dargestellt. Alle drei  $^1\text{H}$  NMR-Spektren zeigen jeweils einen reduzierten Signalsatz der charakteristisch ist für Verbindungen mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie.

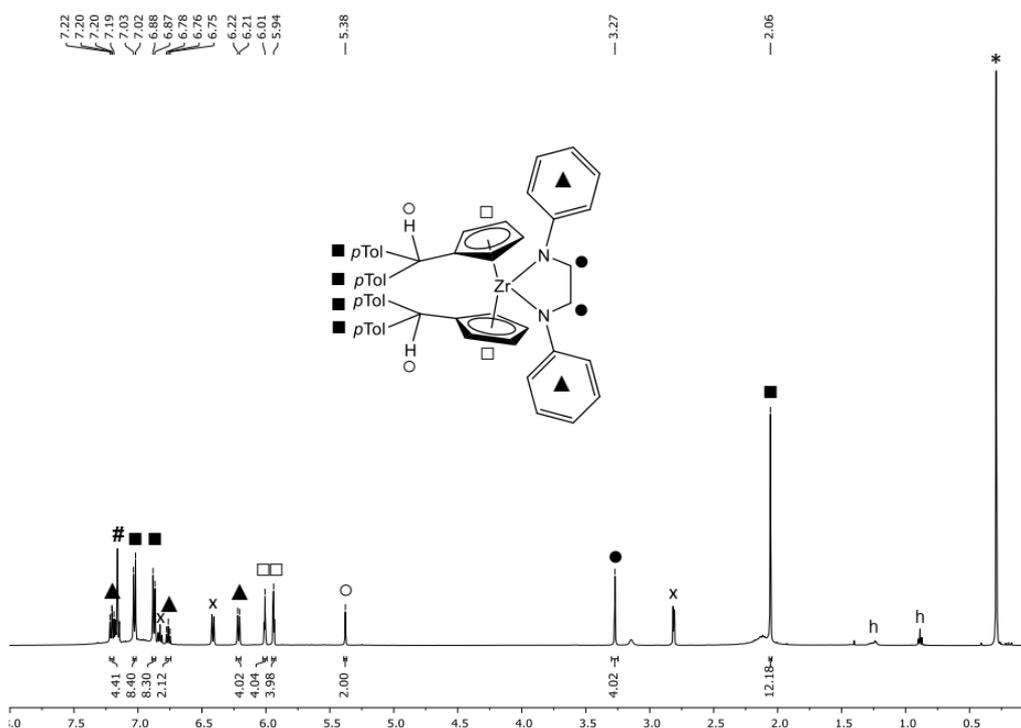


**Abbildung 3-22:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **Ti5a**. (Legende: \* Schliffett, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ , h *n*-Hexan).

Für die adamantylsubstituierte Verbindung **Ti5a** (Abb.: 3-22) erscheinen im Hochfeldbereich die Signale des Adamantyligandensystems in dem Bereich von 1.32 - 1.91 ppm. Das Signal des  $\text{C}_{\text{exo}}$  (○) erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 2.99 ppm mit einem Integral von zwei Protonen. Die Signale der insgesamt vier Protonen der Methylengruppen des 1,2-Dianilinoethans (●) werden als ein Singulett-Signal bei 3.86 ppm detektiert. Die acht Protonen der Cp-Ringe (□) werden als zwei Multiplett-Signale bei 5.94 ppm und 6.18 ppm mit einem Integral von jeweils vier Protonen detektiert. Die Signale der Phenylprotonen der Dianilinoethaneinheit (▲) erscheinen bei den chemischen Verschiebungen von 6.17-6.18 ppm als Duplett-Signal sowie bei 6.79-6.82 ppm und 7.18-7.21 ppm jeweils als Triplet-Signale. Das  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HMBC-Spektrum zeigt ein Signal bei 205.5 ppm.



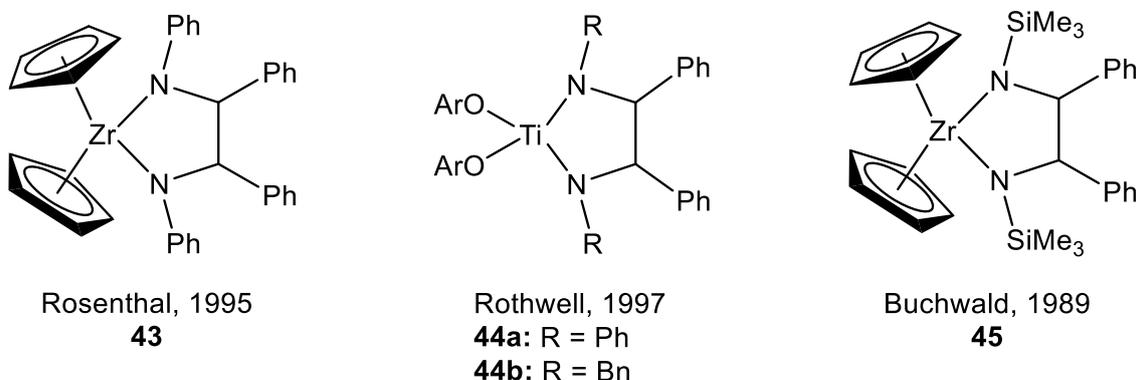
**Abbildung 3-23:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (500 MHz, 305 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) von **Ti5b**. (Legende: \* Schliffett, # C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, h *n*-Hexan).



**Abbildung 3-24:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (500 MHz, 305 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) von **Zr2**. (Legende: \* Schliffett, # C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, x 1,2-Dianilinoethan, h *n*-Hexan).

Die Protonenspektren der *p*-Tolylsubstituierten Verbindungen **Ti5b** (Abb.: 3-23) und **Zr2** (Abb.: 3-24) unterscheiden sich lediglich durch die chemischen Verschiebungen der Signale aber nicht durch das Signalmuster. So zeigen sich die Signale der vier Methylgruppen der *p*Tol-Substituenten (■) jeweils als Singulett mit einem Integral von 12 Protonen im Hochfeldbereich bei einer chemischen Verschiebung von 2.06 ppm für Verbindung **Ti5b** als auch für Verbindung **Zr2** (M = Zr). Bei einer Verschiebung von 3.66 ppm (**Ti5b**) sowie von 3.27 ppm (**Zr2**) erscheinen die Signale der Methylengruppen des Fünfrings (●) jeweils als Singulett mit einem Integral von vier Protonen. Die Protonen der exocyclischen Kohlenstoffatome (○) erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 5.21 ppm (**Ti5b**) und 5.38 ppm (**Zr2**) als Singulett-Signale mit je einem Integral von zwei Protonen. Im Bereich von 5.94-6.05 ppm (**Ti5b**) sowie im Bereich von 5.94-6.01 ppm (**Zr2**) befinden sich jeweils zwei Multipllett-Signale für die acht Protonen der Cyclopentadienylliganden (□) mit je einem Integral von vier. Des Weiteren befinden sich im Tieffeldbereich zum einen die Signale der Arylprotonen der *p*Tol-Substituenten (■) bei  $\delta = 6.87$ -6.89 ppm sowie 7.04-7.06 ppm (**Ti5b**) und bei  $\delta = 6.87$ -6.88 ppm sowie 7.02-7.03 ppm (**Zr2**) jeweils als Dublett mit je einem Integral von acht Protonen. Weiterhin erscheinen im Tieffeldbereich die Signale der Protonen der Phenylreste der Dianilinoethaneinheit (▲). Für Verbindung **Ti5b** werden sie als Dublett-Signal bei 6.11-6.12 ppm und als Triplett-Signale bei 6.80-6.83 ppm sowie 7.12-7.15 ppm detektiert. Bei Verbindung **Zr2** wird das Dublett-Signal bei 6.21-6.22 ppm und die Triplett-Signale bei 6.75-6.78 ppm und 7.19-7.22 ppm gefunden. Im  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMBC-Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 208.5$  ppm (**Ti5b**) sowie bei  $\delta = 151.6$  ppm (**Zr2**) detektiert.

In Tabelle 3-4 werden die chemischen Verschiebungen ausgewählter Signale (in ppm) von den Verbindungen **Ti5a**, **Ti5b** und **Zr2** mit strukturähnlichen Verbindungen verglichen (Abb.: 3-25).



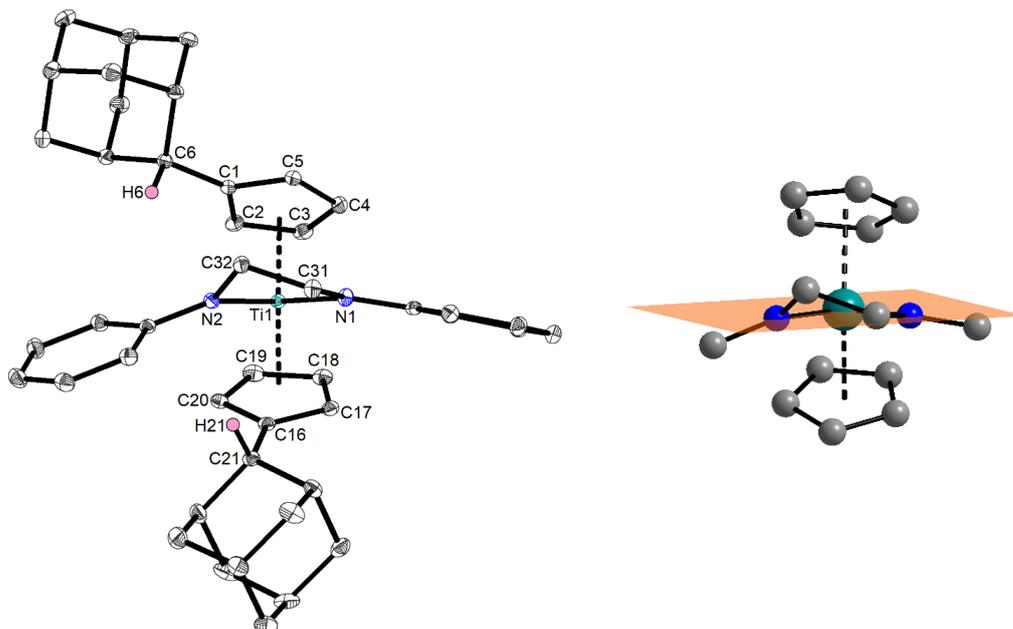
**Abbildung 3-25:** Darstellung der, zum Vergleich gewählten, literaturbekannten Verbindungen.

**Tabelle 3-4:** Zusammenstellung ausgewählter  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR- sowie  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HMBC-Daten von den Verbindungen **Ti5a**, **Ti5b** sowie **Zr2** und den Vergleichsverbindungen (RT;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Alle Werte in [ppm].

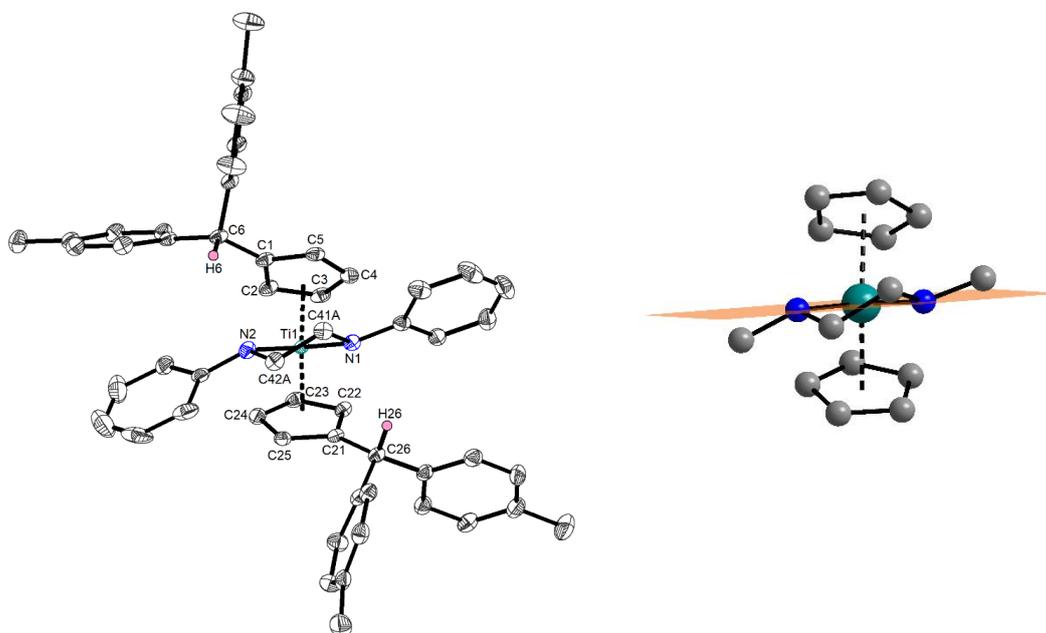
Verbindung:	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ $\text{C}_{\text{exo}}$	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ $\text{N}-\text{CH}_2 / \text{N}-\text{CHR}$	$^{15}\text{N}$
<b>Ti5a</b> (M = Ti, $\text{CHR}_2 = \text{AdH}$ )	2.99 / 43.8	3.86 / 58.0	205.5
<b>Ti5b</b> (M = Ti, R = <i>p</i> Tol)	5.21 / 52.4	3.66 / 56.2	208.5
<b>Zr2</b> (M = Zr, R = <i>p</i> Tol)	5.38 / 51.8	3.27 / 48.5	151.6
<b>43</b> (Rosenthal, 1995) <sup>66</sup>	---	4.86 / 74.0	---
<b>44a</b> (Rothwell, 1997) <sup>67</sup>	---	5.41, 4.93 / 73.7, 70.8	---
<b>44b</b> (Rothwell, 1997) <sup>67</sup>	---	4.68 / 76.3	---
<b>45</b> (Buchwald, 1989) <sup>68</sup>	---	4.75 / 75.2	---

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen des  $\text{C}_{\text{exo}}$ -Atoms und der des dazu gehörigen Protons zeigt sich, dass die Werte der beiden *p*-Tolyl-Substituierten Verbindungen **Ti5b** und **Zr2** sich nicht gravierend voneinander unterscheiden. Im Vergleich mit der adamantylsubstituierten Spezies **Ti5a** sind die Signale der Verbindungen **Ti5b** und **Zr2** in das Tieffeld verschoben. Bei der Betrachtung der chemischen Verschiebungen der Methylengruppen von **Ti5a**, **Ti5b** und **Zr2** lässt sich feststellen, dass die  $^1\text{H}$  NMR- sowie die  $^{13}\text{C}$  NMR-Werte der Zirconiumverbindung **Zr2** etwas in das Hochfeld verschoben vorliegen, im Vergleich zu den Titananaloga **Ti5a** und **Ti5b**. Wird jeweils ein Wasserstoffatom der Methylengruppen durch einen Phenylrest ersetzt, wie bei den Verbindungen von *Rosenthal* (**43**), *Rothwell* (**44a, b**) und *Buchwald* (**45**), so erfolgt eine Verschiebung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Werte in das Tieffeld um ca. 25 ppm, unabhängig davon, ob es sich bei dem Metallzentrum um Titan oder Zirconium handelt. Auch die  $^1\text{H}$  NMR- Werte der Verbindungen **43**, **44a, b** sind um ca. 1 ppm in das Tieffeld verschoben im Vergleich zu den hier synthetisierten Verbindungen **Ti5a**, **Ti5b** und **Zr2**. Bei Betrachtung der  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HMBC-Daten von Verbindung **Zr2** wird eine signifikante Verschiebung ins Hochfeld festgestellt im Vergleich zu den Titan Analoga **Ti5a** und **Ti5b**.

Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden von den Verbindungen **Ti5a** und **Ti5b** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3-26 und Abbildung 3-27 dargestellt. In Tabelle 3-5 sind charakteristische Bindungslängen und -winkel der Diazatitanacyclopentane zusammengestellt.



**Abbildung 3-26:** Links: ORTEP-Darstellung von Verbindung **Ti5a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H6 und H21) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0518(9), Ti1–N2 1.9858(9), N1–C31 1.4600(14), C31–C32 1.5267(15), N2–C32 1.4738(14), C1–C6 1.5117(15), C16–C21 1.5087(15), N1–Ti1–N2 83.78(4), Ct1–Ti1–Ct2 130.564(13) (Ct1 = Centroid C1–C5, Ct2 = Centroid C16–C20). Rechts: gerenderte Darstellung des Zentralmotivs mit Ebene durch N–Ti–N. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Adamantylsubstituenten sowie die Phenylringe nicht abgebildet.



**Abbildung 3-27:** ORTEP-Darstellung von Verbindung **Ti5b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H6 und H26) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0558(12), Ti1–N2 2.0451(13), N1–C41A 1.471(3), C41A–C42A 1.507(4), N2–C42A 1.511(3), C1–C6 1.513(2), C21–C26 1.512(2), N1–Ti1–N2 84.08(5), Ct1–Ti1–Ct2 128.638(21) (Ct1 = Centroid C1–C5, Ct2 = Centroid C21–C25). Rechts: gerenderte Darstellung des Zentralmotivs mit Ebene durch N–Ti–N. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die *p*-Tolylsubstituenten sowie die Phenylringe nicht abgebildet.

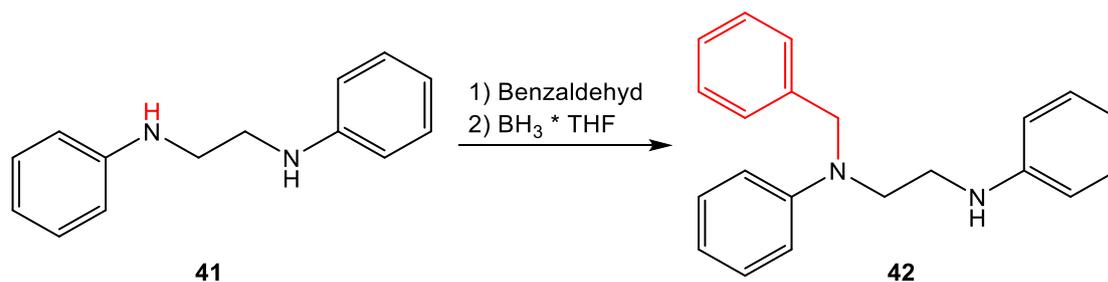
**Tabelle 3-5:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti5a** und **Ti5b**, alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

	Ti1–N1	Ti1–N2	N1–C <sub>CH2</sub>	N2–C <sub>CH2</sub>	C <sub>CH2</sub> –C <sub>CH2</sub>	Ct–Ti–Ct	N–Ti–N
<b>Ti5a</b>	2.052	1.986	1.460	1.474	1.527	130.6	83.8
<b>Ti5b</b>	2.056	2.045	1.471	1.511	1.507	128.6	84.1

Die Verbindung **Ti5a** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung **Ti5b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *I*2/a mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Ti–N-Bindungslängen von **Ti5a** und **Ti5b** liegen mit 1.986 Å bis 2.056 Å alle im erwarteten Bereich einer Einfachbindung.<sup>48,63</sup> Die N–C-Bindungslängen von **Ti5a** und **Ti5b** befinden sich mit 1.460 Å bis 1.511 Å auch im Bereich von N–C-Einfachbindungen.<sup>63</sup> Die C–C-Bindungslängen der beiden Verbindungen liegen mit 1.527 Å (**Ti5a**) bzw. 1.507 Å (**Ti5b**) wie erwartet im Bereich von C–C-Einfachbindungen.<sup>1,63</sup> Das Titanzentrum ist in beiden Strukturen verzerrt tetraedrisch umgeben. Dies wird ersichtlich bei Betrachtung der Ct–Ti–Ct-Winkel mit 130.6° (**Ti5a**) bzw. 128.6° (**Ti5b**) und der N–Ti–N-Winkel mit 83.8° (**Ti5a**) bzw. 84.1° (**Ti5b**) die stark von dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° abweichen. Wie in den Abbildungen 3-26 (rechts) und 3-27 (rechts) dargestellt, haben die beiden Fünfringe aufgrund der sp<sup>3</sup>-Hybridisierung der CH<sub>2</sub>-Gruppen keine planare, sondern eine nicht-planare Struktur. So befindet sich, bei Verbindung **Ti5a**, das Kohlenstoffatom C32 oberhalb der, durch N1–Ti–N2, bestimmten Ebene. Bei der Verbindung **Ti5b** hingegen befindet sich das Kohlenstoffatom C42A unterhalb der N1–Ti–N2-Ebene und das Kohlenstoffatom C41A oberhalb dieser Ebene. Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass bei Verwendung von 1,2-Dianilinoethan stets die doppelte N–H Aktivierungen über eine gekoppelte N–H/ C–H Spaltung dominieren.

### 3.3.1 Umsetzung der Bis(pentafulven)titan Komplexe mit *N*-Benzyl-*N,N'*-diphenylethylendiamin

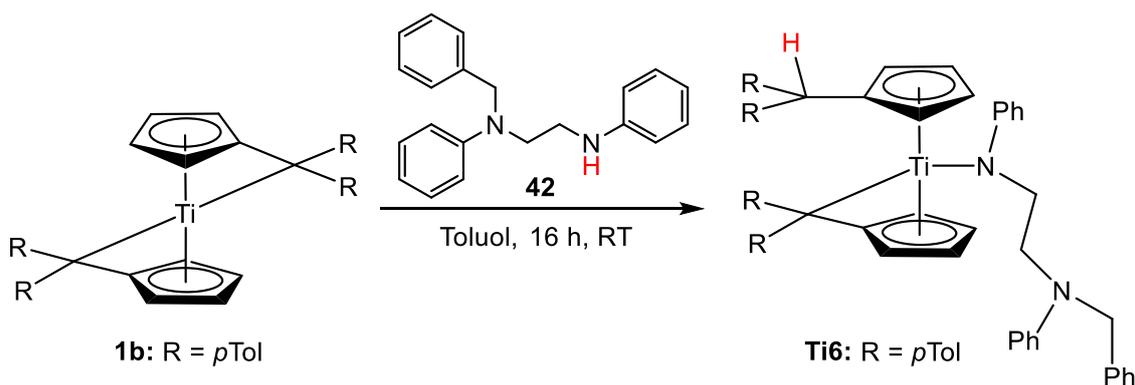
Da bisher alle Umsetzungen der Bis(pentafulven)komplexe **1a**, **1b** und **2** mit 1,2-Dianilinoethan (**41**) ausschließlich zur doppelten N–H-Bindungsaktivierung führten, wurden die Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a** und **1b** mit einer Verbindung umgesetzt, die nur eine N–H-Bindung aufweist. Dazu wurde ein sich am Stickstoffatom befindendes H-Atom des 1,2-Dianilinoethans (**41**) durch einen Benzylrest substituiert, sodass *N*-Benzyl-*N,N'*-diphenylethylendiamin (**42**) erhalten wurde (Abb.: 3-28).



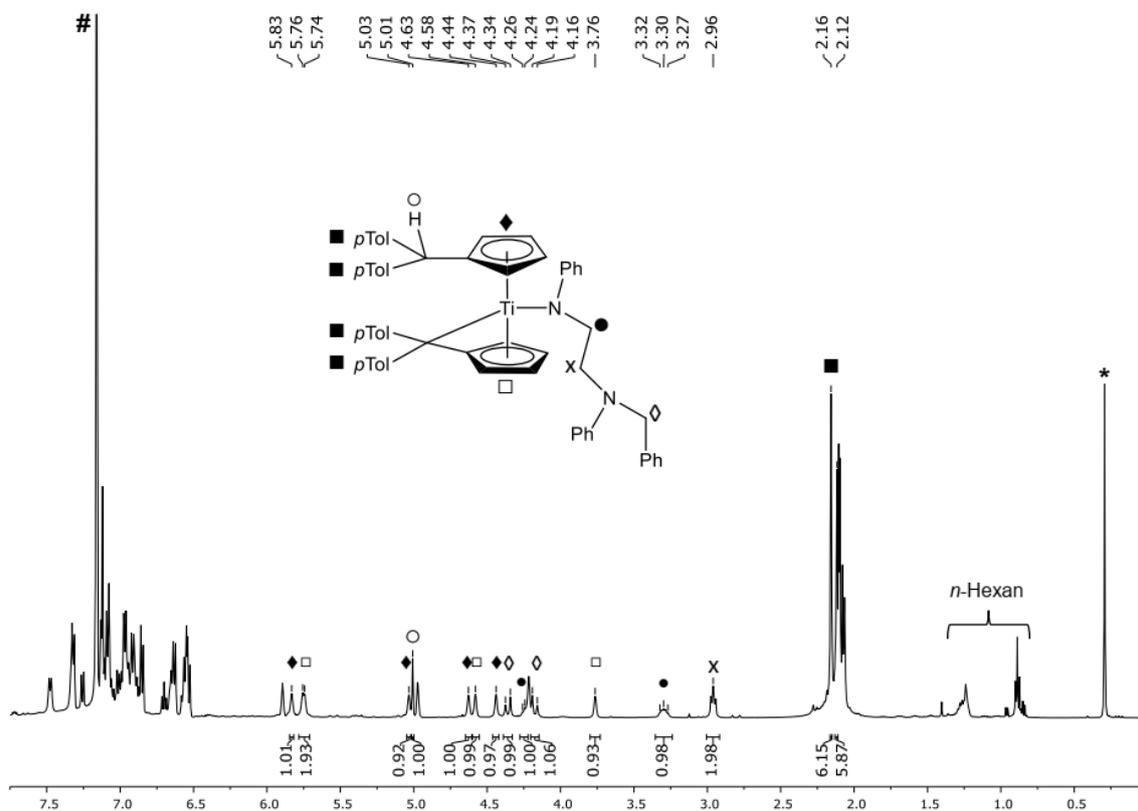
**Abbildung 3-28:** Schematische Darstellung der Substitution des Protons durch einen Benzylrest an einer der N–H-Funktionen des 1,2-Dianilinoethans (**41**) unter Bildung von *N*-Benzyl-*N,N*-diphenylethylenediamin (**42**).

Das *N*-Benzyl-*N,N*-diphenylethylenediamin (**42**) wurde mit den Bis(pentafulven)titankomplexen **1a** und **1b** umgesetzt. Dazu wurden jeweils der dementsprechenden Bis(pentafulven)titankomplexes in Toluol gelöst und mit dem Diamin zur Reaktion gebracht. Da bei einer 1:1 Stöchiometrie ein unvollständiger Umsatz des Diamins verzeichnet wurde, wurden jeweils zwei Äquivalente des jeweiligen Bis(pentafulven)titankomplexes eingesetzt.

Nach Aufarbeitung der erhaltenen Produkte und NMR-spektroskopischer Untersuchung wurde aus der Reaktion des Bis(adamantylidenpentafulven)titankomplexes (**1a**) mit dem Diamin (**42**) ein unselektives Produktgemisch erhalten. Bei der Reaktion des Bis(*p*-tolylpentafulven)titankomplexes (**1b**) konnte unter N–H-Aktivierung eine Monoamidspezies **Ti6** erhalten werden (Abb.: 3-29). Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ist in Abbildung 3-30 dargestellt.



**Abbildung 3-29:** Schematische Darstellung der Bildung der Monoamidspezies **Ti6**.

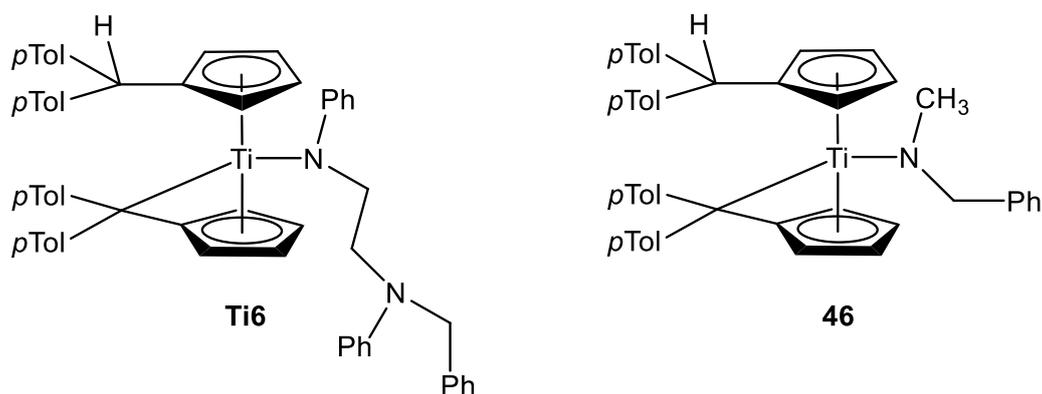


**Abbildung 3-30:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K) von Verbindung **Ti6** (Legende: \* Schliff fett, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Bei der Auswertung des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums der Verbindung **Ti6** zeigt sich zunächst ein komplexes Aufspaltungsmuster. Im Hochfeldbereich befinden sich die Signale der Methylgruppen der *p*-Tolylreste (■) bei 2.12 ppm und 2.16 ppm als Singulettensignale mit jeweils einem Integral von sechs Protonen. Das Signal der Protonen der  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe (x) werden als Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 2.96 ppm angezeigt. Die Signale der Protonen der  $\text{Ti-N-CH}_2$ -Gruppe (●) spaltet in zwei Multipletts auf und werden bei 3.30 ppm und 4.24 ppm detektiert. Die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Benzylrestes (◇) spaltet in zwei Multipletts bei 4.16-4.19 und 4.34-4.37 ppm auf. Die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen können mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren sowie  $^{13}\text{C}$ -dept135-Experimenten eindeutig als solche identifiziert werden. Bei den chemischen Verschiebungen 3.76, 4.58 und 5.76 ppm werden die Multiplettsignale der Fulvenprotonen (□) angezeigt. Die Multiplettsignale bei 4.44, 4.63, 5.03 und 5.83 ppm lassen sich den Protonen des Cp-Restes (◇) zuordnen. Das Vorhandensein von acht Signalen für die Cp- und Fulvenprotonen zeigt das es sich hier um ein unsymmetrisches Ligandensystem handelt. Unterstützt wird die Annahme dadurch, dass weiterhin nur eines der  $\text{C}_{\text{exo}}$ -Atome protoniert vorliegt. Das Signal des Protons am  $\text{C}_{\text{exo}}$ -Atom (○) erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 5.01 ppm als scharfes Singulett mit

einem Integral von einem Proton. Auch hier erfolgte die Zuordnung und Identifizierung der Signale mithilfe von  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren und  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Experimenten. Die Signale der Phenylprotonen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

In der folgenden Tabelle (Tab.: 3-6) werden die chemischen Verschiebungen ausgewählter Signale (in ppm) von **Ti6** mit der Monoamidverbindung **46** von *Lauterbach* verglichen (Abb.: 3-31).



**Abbildung 3-31:** Darstellung der, zum Vergleich mit **Ti6** gewählten, literaturbekannten Verbindung **46**.

**Tabelle 3-6:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten der Verbindung **Ti6** und **46**<sup>40</sup>

	$^1\text{H}$ <b>C<sub>exo</sub>-H</b>	$^{13}\text{C}$ <b>Cp-C<sub>exo</sub></b>	$^1\text{H}$ <b>Bn-CH<sub>2</sub></b>	$^{13}\text{C}$ <b>Bn-CH<sub>2</sub></b>	$^1\text{H}$ <b>Cp-H</b>	$^1\text{H}$ <b>Fv-H</b>
<b>Ti6</b>	5.01	52.5	4.16-4.19 4.34-4.37	55.2	4.44 4.63 5.03 5.83	3.76 4.58 5.76
<b>46</b> <sup>40</sup>	5.13	52.3	3.84, 4.43	70.0	3.74 4.57 6.54 6.57	4.48 5.71 5.90

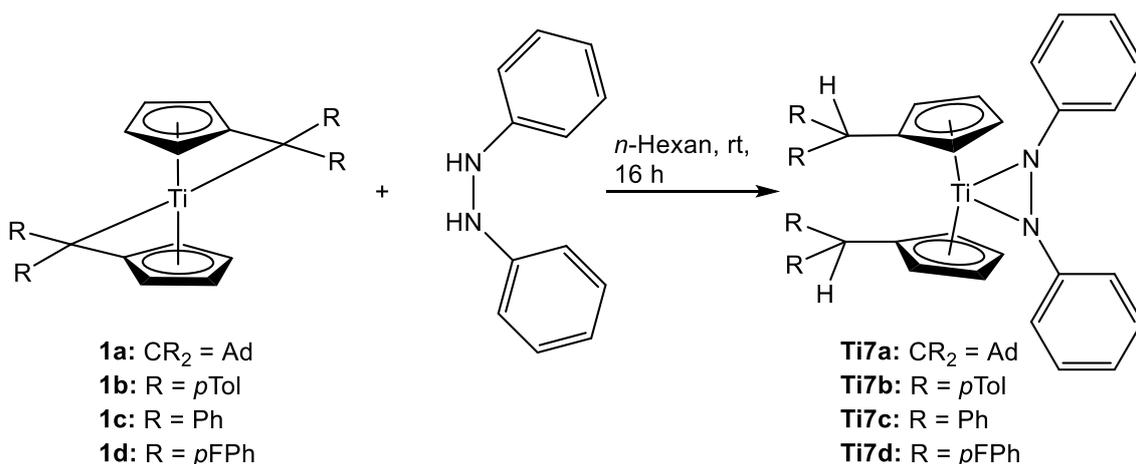
Bei dem Vergleich der chemischen Verschiebungen lässt sich sagen, dass die Werte der hier synthetisierten Verbindung gut mit denen von *Lauterbach* übereinstimmen und die Annahme unterstützen, dass auch hier das Diamin über das Stickstoffatom an das Titanzentrum koordiniert. Die  $^1\text{H}$  NMR-Verschiebung des C<sub>exo</sub>-H liegt mit 5.01 ppm in demselben Bereich wie bei der Verbindung **46** mit 5.13 ppm. Auch die  $^{13}\text{C}$  Verschiebungen des C<sub>exo</sub>-Atoms befinden sich mit 52.5 ppm für Verbindung **Ti6** in

guter Übereinstimmung. Weiterhin ist zu verzeichnen, dass bei beiden Verbindungen die Protonen der Benzyl-CH<sub>2</sub>-Gruppe in jeweils zwei Signale aufspalten, wobei die chemischen Verschiebungen in einem ähnlichen Bereich liegen. Lediglich die chemische Verschiebung des C-Atoms der Benzyl-CH<sub>2</sub>-Gruppe von Verbindung **Ti6** mit einem Wert von 55.2 ppm ist um ca. 15 ppm in das Hochfeld verschoben gegenüber der Verbindung **46** mit 70 ppm. Auch die <sup>1</sup>H NMR chemische Verschiebung der Protonen der Fulven- bzw. Cp-Reste sind insgesamt in guter Übereinstimmung. Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen, dass bei Verwendung von *N*-Benzyl-*N,N'*-diphenylethylendiamin die N–H Aktivierung stattfindet, aber die C–H Aktivierung an einer der Methylengruppen hier nicht beobachtet wird.

### 3.4 Reaktionen der Bis(pentafulven)titankomplexe mit 1,2-Diphenylhydrazin

In diesem Kapitel soll nun zum einen die Synthese von Diazenkomplexen ausgehend von 1,2-Diphenylhydrazin untersucht werden. Des Weiteren sollen aus den erhaltenen Komplexen Imidospezies generiert werden.

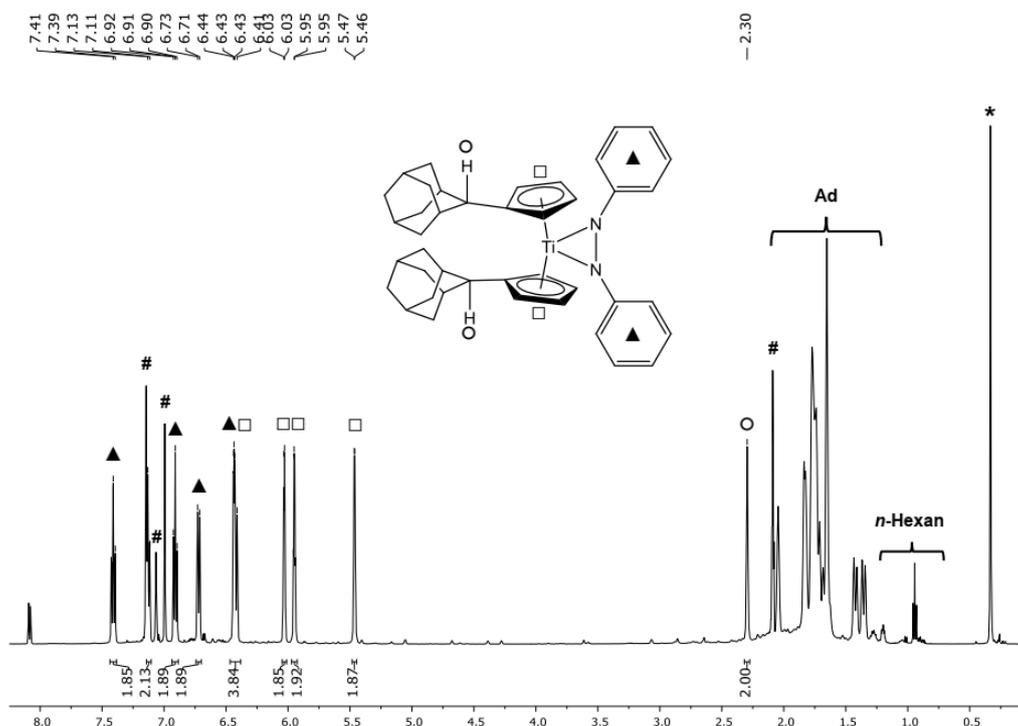
Zu diesem Zweck wurden (AdFv)<sub>2</sub>Ti (**1a**), (*p*Tol<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1b**), (Ph<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1c**) sowie (*p*FPh<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1d**) mit je einem Äquivalent 1,2-Diphenylhydrazin zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktionszeit wurden die Produkte **Ti7a** (R = Ad), **Ti7b** (R = *p*Tol), **Ti7c** (R = Ph) und **Ti7d** (R = *p*FPh) als braune Feststoffe mit Ausbeuten von 91 - 95% erhalten (Abb.: 3-32).



**Abbildung 3-32:** Schematische Darstellung der Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1a-d** mit 1,2-Diphenylhydrazin zu den Diazenkomplexen **Ti7a-d**.

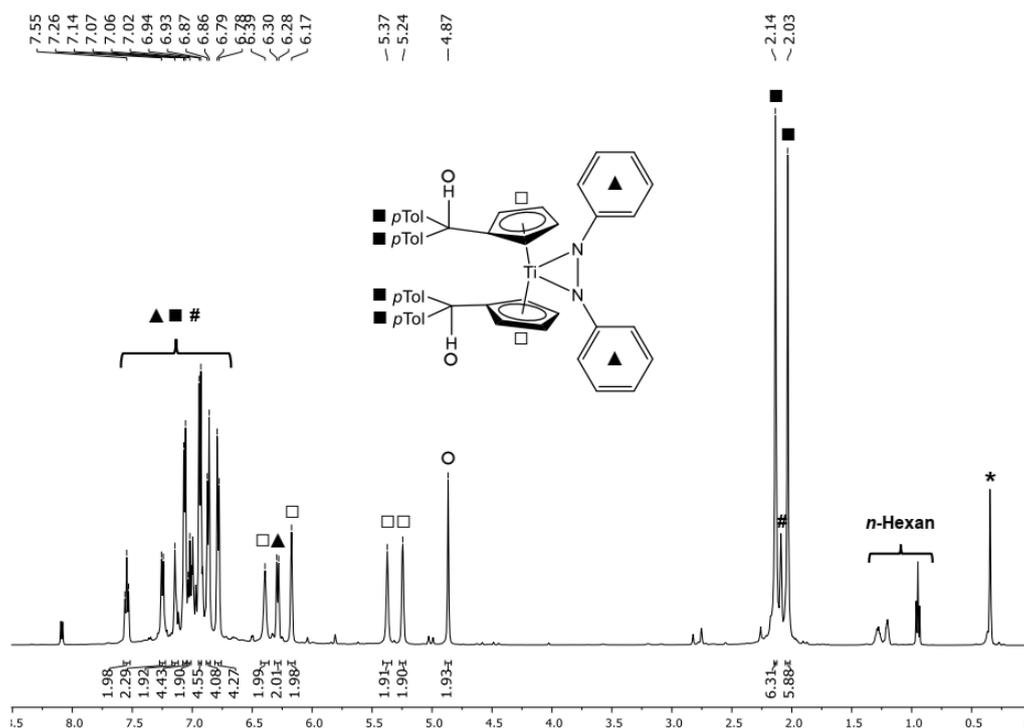
Die Bildung der Diazenkomplexe unter doppelter N–H-Aktivierung konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden. In Abbildung 3-33 wird das Spektrum von der adamantylsubstituierten Verbindung **Ti7a** gezeigt. Exemplarische für die

aromatisch substituierten Vertreter **Ti7b-d** wird das Spektrum der *p*-Tolylsubstituierten Verbindung **Ti7b** in Abbildung 3-34 dargestellt. Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **Ti7a** (R = Ad) sowie von **Ti7b** (R = *p*Tol) wurden bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen.



**Abbildung 3-33:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz, 233 K, Toluol- $d_8$ ) von **Ti7a**. (Legende: \* Schliffett, # Toluol- $d_8$ , □ Cp-H.)

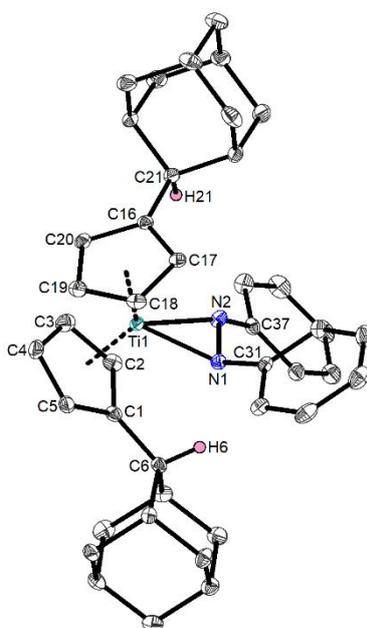
Im Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums von Verbindung **Ti7a** (Abb.: 3-33) befinden sich bei einer chemischen Verschiebung von 1.34-2.05 ppm die charakteristischen Signale der Adamantyliganden. Die Protonierung der exocyclischen Kohlenstoffatome (○) wird durch ein Signal bei 2.30 ppm gezeigt und kann anhand von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren belegt werden. Die Protonen der Cyclopentadienylringe (□) werden in einem Bereich von 5.46-6.03 ppm detektiert und spalten bei der gewählten Temperatur in vier Multipletts mit je einem Integral von zwei Protonen auf. Die Aufspaltung der Cyclopentadienylprotonen in vier einzelne Signale zeigt die Aktivierung beider  $\text{Ti}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindungen unter Bildung eines Titanocenfragmentes. Bei der Aktivierung von nur einer  $\text{Ti}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindung, unter Bildung einer unsymmetrischen Verbindung, würde das Spektrum acht Signale für die Cyclopentadienyl- und die Fulvenprotonen zeigen. Im Tieffeldbereich befinden sich die Signale der Arylprotonen der Anilineinheit (▲).



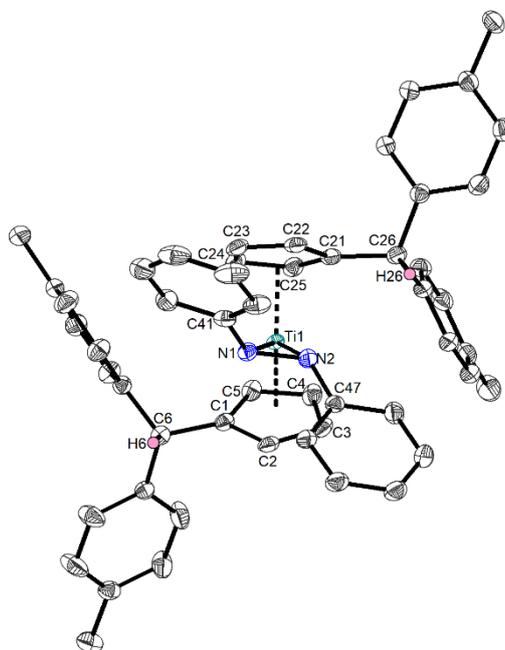
**Abbildung 3-34:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz, 233 K, Toluol- $d_8$ ) von **Ti7b**. (Legende: \* Schliff fett, # Toluol- $d_8$ )

Im Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums von Verbindung **Ti7b** (Abb.: 3-34) werden die Signale der Methylgruppen der *p*-Tolylsubstituenten (■) als zwei Singulets bei den chemischen Verschiebungen 2.03 und 2.14 ppm mit jeweils einem Integral von sechs Protonen detektiert. Das Signal der Protonen der  $\text{C}_{\text{exo}}$ -Atome (○) erscheint als Singulett bei einer, für *p*-Tolylsubstituierte Systeme charakteristischen, chemischen Verschiebung von 4.87 ppm und kann anhand von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren belegt werden. Die Protonen der Cyclopentadienylringe (□) werden in einem Bereich von 5.42-6.39 ppm detektiert und spalten bei der gewählten Temperatur in vier Multipletts mit je einem Integral von zwei Protonen auf. Im Tieffeldbereich befinden sich die Signale der Arylprotonen von den *p*-Tolylsubstituenten (■) sowie der Anilineinheiten (▲).

Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **Ti7a-d** wurden von den Verbindungen **Ti7a** und **Ti7b** eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3-35 und Abbildung 3-36 dargestellt.



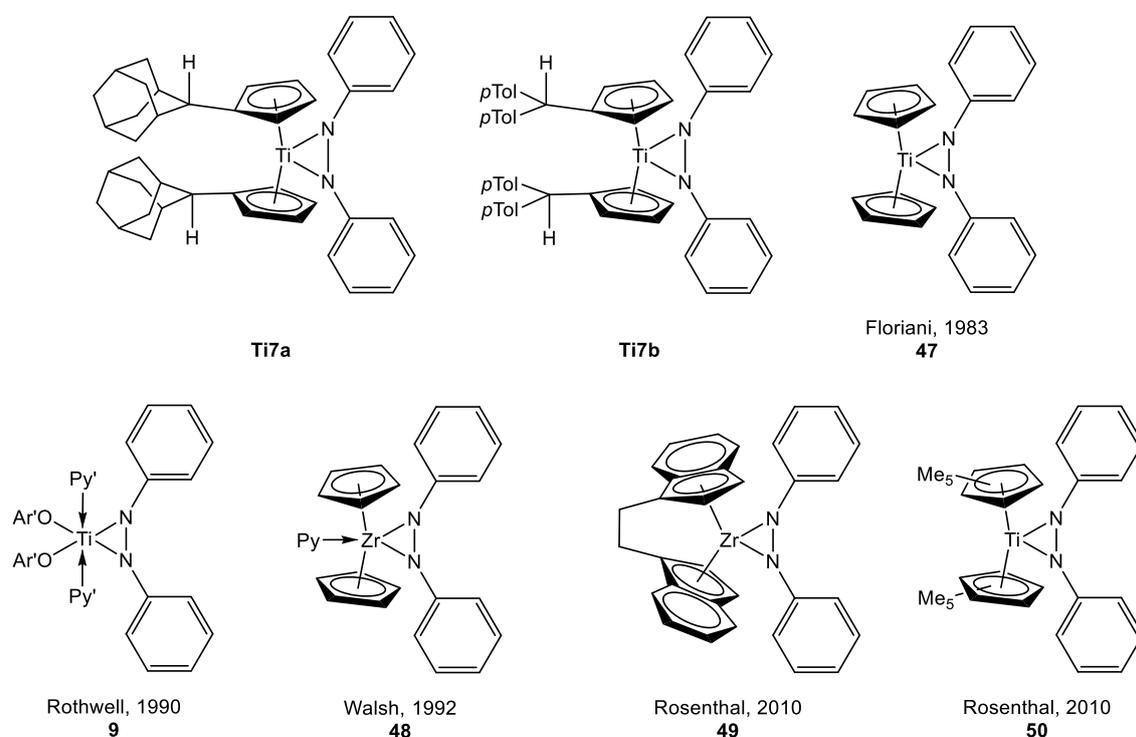
**Abbildung 3-35:** ORTEP-Darstellung von **Ti7a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H6 und H21) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9930(8), Ti1–N2 1.9748(9), N1–N2 1.3953(12), N1–C31 1.3897(12), N2–C37 1.3884(13), C1–C6 1.5077(14), C16–C21 1.5151(13), Ct1–Ti1 2.066, Ct2–Ti1 2.079, Ct1–Ti1–Ct2 134.15, N1–Ti1–N2 41.18(3), Torsionswinkel  $\varphi$ : C31–N1–N2–C37 81.879(119), (Ct1 = Centroid C16–C20, Ct2 = Centroid C1–C5).



**Abbildung 3-36:** ORTEP-Darstellung von **Ti7b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H6 und H26) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9987(9), Ti1–N2 1.9852(9), N1–N2 1.4150(13), N1–C41 1.3950(13), N2–C47 1.3846(14), C1–C6 1.5126(16), C21–C26 1.5171(15), Ct1–Ti1 2.068, Ct2–Ti1 2.071, Ct1–Ti1–Ct2 133.13, N1–Ti1–N2 68.69(5), Torsionswinkel  $\varphi$ : C41–N1–N2–C47 91.10(11), (Ct1 = Centroid C21–C25, Ct2 = Centroid C1–C5).

Der Diazenkomplex **Ti7a** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Diazenkomplex **Ti7b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Ti–N-Bindungen entsprechen mit 1.993 bzw. 1.975 Å (**Ti7a**) und mit 1.999 bzw. 1.985 Å typischen Einfachbindungen wie sie auch schon für Titan-Amid-Komplexe sowie für Titanaaziridine beobachtet wurden.<sup>48</sup> Die N–N-Bindungen liegt mit Werten von 1.395 Å (**Ti7a**) und 1.415 Å (**Ti7b**) zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.<sup>1</sup> Die N–C<sub>Ph</sub>-Bindungslängen sind mit 1.389 bzw. 1.388 Å (**Ti7a**) und 1.395 bzw. 1.385 Å (**Ti7b**) im Bereich von leicht verkürzten Einfachbindungen.<sup>1</sup> Die C<sub>ipso</sub>–C<sub>exo</sub>-Bindungen der Cp-Liganden sind, mit 1.5077 bzw. 1.5151 Å (**Ti7a**) und 1.513 und 1.517 Å, wie Erwartet, Einfachbindungen.<sup>1</sup> Die Winkel der Liganden um das Titanzentrum von **Ti7a** zeigen, mit Werten für Ct1-Ti1-Ct2 mit 134.2° und 41.2° für N1-Ti1-N2, eine stark verzerrte, tetraedrische Koordination um das Titanzentrum. Auch bei der Verbindung **Ti7b** zeigen die Werte für Ct1-Ti1-Ct2 mit 133.1° bzw. 68.7° ebenfalls eine stark verzerrte, tetraedrische Koordination. Die Torsionswinkel  $\varphi$  sind mit 81.9° (**Ti7a**) und 91.1° (**Ti7b**) näherungsweise rechtwinklig. In Tabelle 3-7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von den Komplexen **Ti7a** und **Ti7b** im Vergleich mit literaturbekannten Diazenkomplexen (Abb.: 3-37) dargestellt.



**Abbildung 3-37:** Zusammenstellung von strukturverwandten Diazenkomplexen des Titans und des Zirconiums.<sup>38,66,69-72</sup>

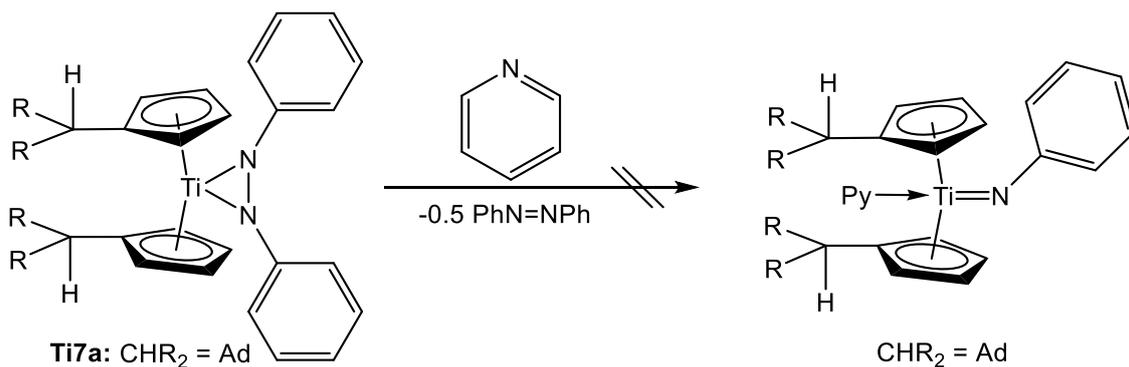
**Tabelle 3-7:** Zusammenstellung ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti7a** und **Ti7b** sowie von den literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

Verbindung:	N1–N2	Torsionswinkel $\varphi$ C <sub>Ph</sub> -N-N-C <sub>Ph</sub>
<b>Ti7a</b> (R = Ad)	1.395	81.9
<b>Ti7b</b> (R = pTol)	1.415	91.1
<b>47</b> (Floriani, 1983) <sup>70</sup>	1.339	90.0
<b>9</b> (Rothwell, 1990) <sup>38</sup>	1.416	---
<b>48</b> (Walsh, 1992) <sup>71</sup>	1.434	91.3
<b>49</b> (Rosenthal (Zr), 2010) <sup>72</sup>	1.449	98.1
<b>50</b> (Rosenthal (Ti), 2010) <sup>72</sup>	1.389	66.3

Bei Betrachtung der kristallographischen Daten zeigt sich, dass sich die N–N-Abstände alle im Bereich einer N–N-Einfachbindung (1.42 Å)<sup>63</sup> befinden, unabhängig davon ob es sich bei dem Zentralatom um Titan oder um Zirconium handelt. Der Torsionswinkel  $\varphi$  liegt bei allen Verbindungen im Bereich von ca. 90° oder darunter. Dieser Wert ist charakteristisch für die Azobenzolkomplexe von frühen Übergangsmetallen. Hier fungiert der Azobenzolligand als  $\pi$ -Donor. Ist der Wert des Torsionswinkels größer als 155°, wie es bei den späten Übergangsmetallen der Fall ist, so fungiert der Azobenzolligand als  $\pi$ -Akzeptor.<sup>73</sup>

### 3.4.1 Versuche zum Erhalt von Imidospezies aus Diazenkomplexen

Um zu überprüfen, ob sich aus den erhaltenen Diazenkomplexen Imidokomplexe erhalten lassen, wurde die adamantylsubstituierte Verbindung **Ti7a** mit Pyridin versetzt und in verschiedenen Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Toluol, Trifluortoluol) zum Sieden erhitzt. In Tabelle 3-8 sind die Reaktionsbedingungen aufgeführt. Nach beendeter Reaktionszeit wurden die Lösungsmittel jeweils im Vakuum entfernt und die erhaltenen Feststoffe im Hochvakuum getrocknet. Von den erhaltenen Produkten wurde jeweils ein <sup>1</sup>H NMR-Spektrum gemessen um zu überprüfen ob sich ein, für Imidokomplexe, charakteristisches Signalmuster zeigt, dass lediglich einen reduzierten Signalsatz für hochsymmetrische Verbindungen enthält. Die dazugehörige Reaktionsgleichung ist in Abbildung 3-38 dargestellt.



**Abbildung 3-38:** Schematische Darstellung der Reaktion von Verbindung **Ti7a** zur Bildung einer pyridinstabilisierten Imidospezies.

**Tabelle 3-8:** Übersicht über die verwendeten Lösungsmittel, die Temperaturen sowie die Reaktionszeit.

Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionszeit
<i>n</i> -Hexan	68 °C	5 h
<i>n</i> -Hexan	68 °C	6 d
Toluol	110 °C	6 h
Toluol	110 °C	7 d
Trifluortoluol	100 °C	6 d

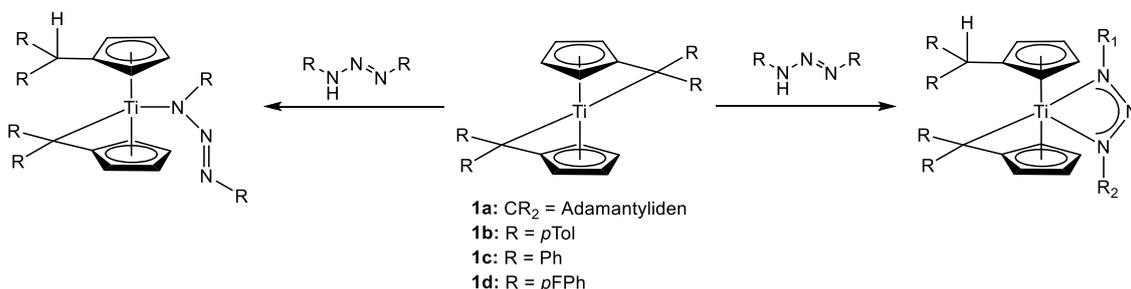
Trotz Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit) konnten im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum keine spezifischen Imidosignale detektiert werden. Offensichtlich genügen die möglichen Reaktionstemperaturen nicht, um eine N–H Spaltung zu erreichen.

### 3.5 Reaktionen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titan(IV)komplexe mit Triazenen

Triazenkomplexe der späten Übergangsmetalle wurden in den 1940er Jahren durch *Dwyer* erstmalig beschrieben. Hier gelang die Synthese und Charakterisierung von Palladium-, Silber- und Kupfertriazenidokomplexen.<sup>74</sup> Weiterführende Forschung wurde weiterhin in den 1960er und 1970er Jahren betrieben. Dabei konnten zahllosen Triazenidokomplexe von späten Übergangsmetallen sowie von Hauptgruppenelementen charakterisiert werden.<sup>34,75,76</sup> Die Anzahl der Triazenidokomplexe des Titans ist aber bis heute überschaubar. Im Jahr 1965 wurde von *Brinckman* ein Tetrakis(1,3-dimethyl-triazenido)titan(IV)-Komplex aus der Reaktion

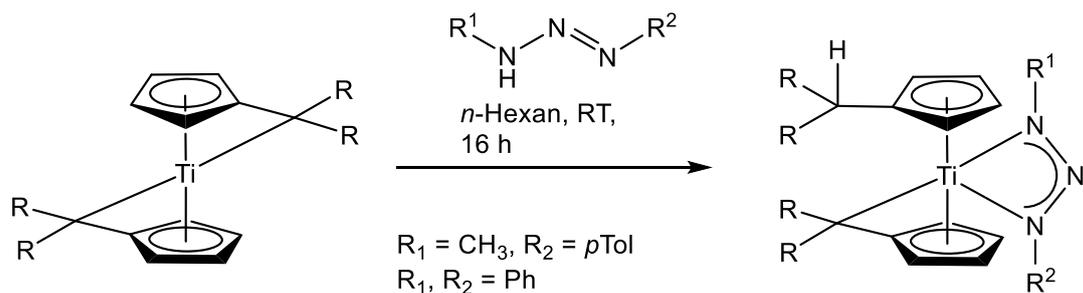
von Dimethyltriazenido-magnesiumiodid mit Titantetrachlorid erhalten.<sup>34</sup> Im Jahr 1986 synthetisierte und charakterisierte *Latham* einen Dichloro( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(1,3-diphenyl-triazenido)titan(IV)-Komplex ausgehend von  $\text{CpTiCl}_3$  das mit lithiiertem Diphenyltriazen zur Reaktion gebracht wurde.<sup>77</sup> Zwei weitere Triazenidotitankomplexe wurden von *Guzei* im Jahr 1997 synthetisiert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Die Synthese erfolgte hier ausgehend von einem Tetrakis(dimethylamido)titan-Komplex bzw. von einem Tetrakis(diethylamido)titan-Komplex mit 1,3-Diphenyltriazen unter Erhalt von einem Bis(dimethylamido)bis(diphenyltriazenido)titan(IV)-Komplex bzw. einem Bis(diethylamido)bis(diphenyltriazenido)titan(IV)-Komplex.<sup>33</sup> Die ersten Titan(III)triazenidokomplexe wurden im Jahr 2018 von *Beweries* publiziert. Hier erfolgte die Synthese entweder ausgehend vom Rosenthalreagenz  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  oder vom Titanocendichloriddimer, das mit den dementsprechenden Triazenen oder deren Lithiumsalzen umgesetzt wurde.<sup>78</sup> Neben den oben beschriebenen, chelatisierenden Triazenidokomplexen wurde im *AK Beckhaus* von *Manßen* der erste monodentate Triazenidokomplex des Titans durch Insertion des  $\gamma$ -Stickstoffatoms eines Azids in einen der Fulvenhenkel der Bis(pentafulven)titan Komplexe erhalten. Nach Umlagerung und unter Verlust von  $\text{N}_2$  konnte aus den Triazenidokomplexen eine Imidospezies erhalten werden (vgl. Kapitel 2.3).<sup>8</sup>

In diesem Kapitel soll nun überprüft werden ob analog zur Reaktion von *Manßen* eine  $\eta^1$ - oder eine chelatisierende  $\eta^2$ -Koordination des Triazens an das Titanzentrum erfolgt (Abb.: 3-39).



**Abbildung 3-39:** Schematische Darstellung der möglichen Koordinationsformen eines Triazens an einen Bis(pentafulven)titan Komplex.

Nach Reaktion der drei Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-d** mit jeweils zwei unterschiedlich  $\alpha,\gamma$ -substituierten Triazenen wurden in allen Fällen zyklische Triazenidokomplexe erhalten (Abb.: 3-40).



**1a:** CR<sub>2</sub> = Adamantyliden

**1b:** R = *p*Tol

**1c:** R = Ph

**1d:** R = *p*FPh

**Ti8a:** CR<sub>2</sub> = Adamantyliden

CHR<sub>2</sub> = Adamantyl

**Ti8b:** R = *p*Tol

**Ti8c:** R = Ph

**Ti8d:** R = *p*FPh

R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *p*Tol

**Ti9a:** CR<sub>2</sub> = Adamantyliden

CHR<sub>2</sub> = Adamantyl

**Ti9b:** R = *p*Tol

**Ti9c:** R = Ph

**Ti9d:** R = *p*FPh

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph

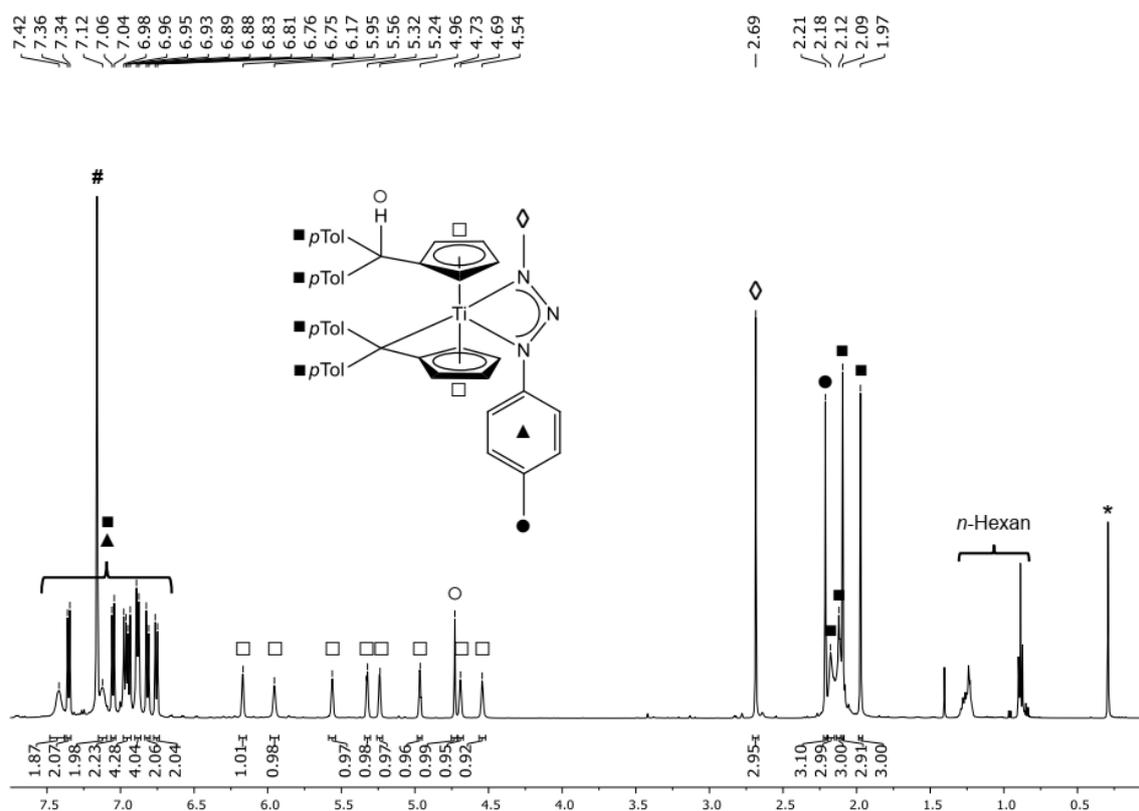
**Abbildung 3-40:** Schematische Darstellung der Bildung der Triazenidokomplexe ausgehend von den Bis(pentafulven)titankomplexen **1a-d** mit 3-Methyl-1-*p*-tolyl-Triazen bzw. 1,3-Diphenyltriazen.

Dazu wurden die Bis(pentafulven)titankomplexe jeweils mit einem Äquivalent 3-Methyl-1-*p*-tolyltriazen bzw. 1,3-Diphenyltriazen zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wurden die Produkte als braune (**Ti8a**, **Ti8c**, **Ti8d**, **Ti9a**) und grüne (**Ti9c**, **Ti9b**, **Ti9d**) sowie blaue (**Ti8b**) Feststoffe in Ausbeuten bis zu 97% erhalten.

Die Bildung der zyklischen Triazenidokomplexe kann mittels NMR-spektroskopischer Untersuchung bestätigt werden. Die Protonenspektren der adamantylsubstituierten Verbindungen **Ti8a** und **Ti9a** sind in Abbildung 3-41 und 3-43 dargestellt.

Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit der aromatisch substituierten Komplexe werden exemplarisch die Protonenspektren der *p*-Tolylsubstituierten Spezies **Ti8b** und **Ti9b** gezeigt. Die Protonenspektren von **Ti8b** und **Ti9b** ist in Abbildung 3-42 und Abbildung 3-44 dargestellt.

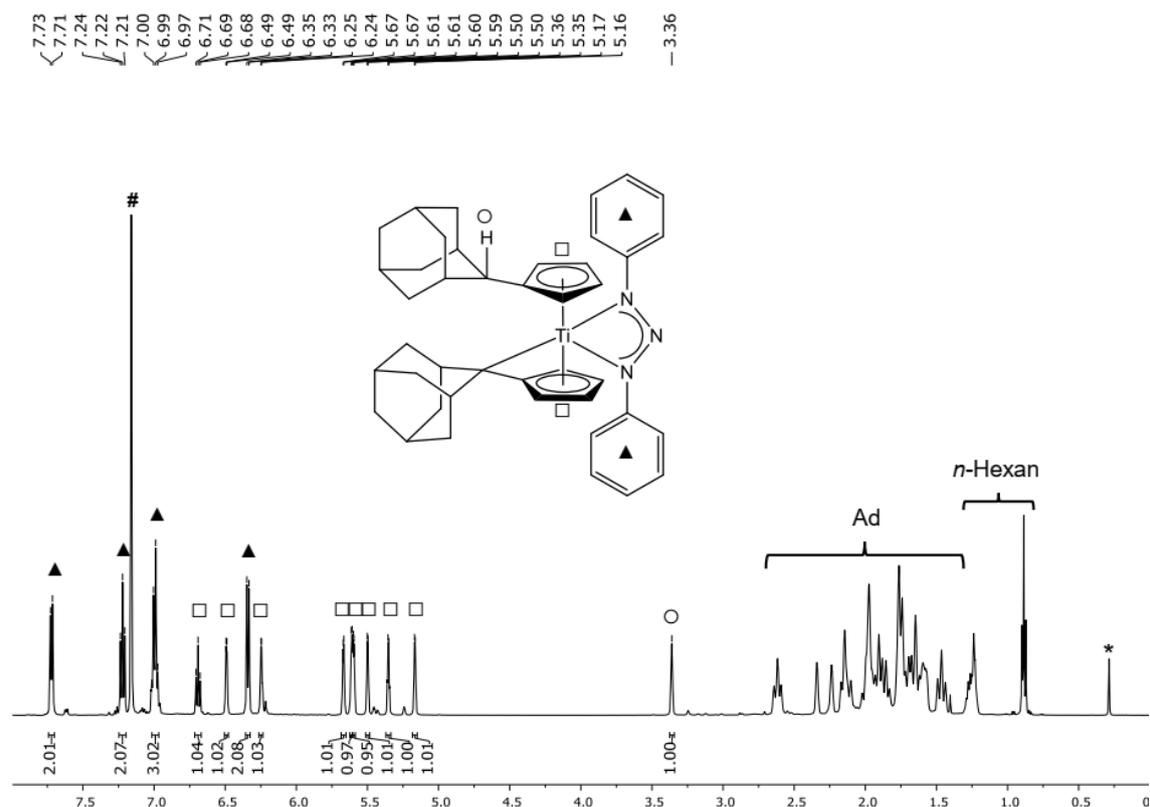




**Abbildung 3-42:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindungen **Ti8b** (500 MHz, 300 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), (Legende: \* Schliff fett, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

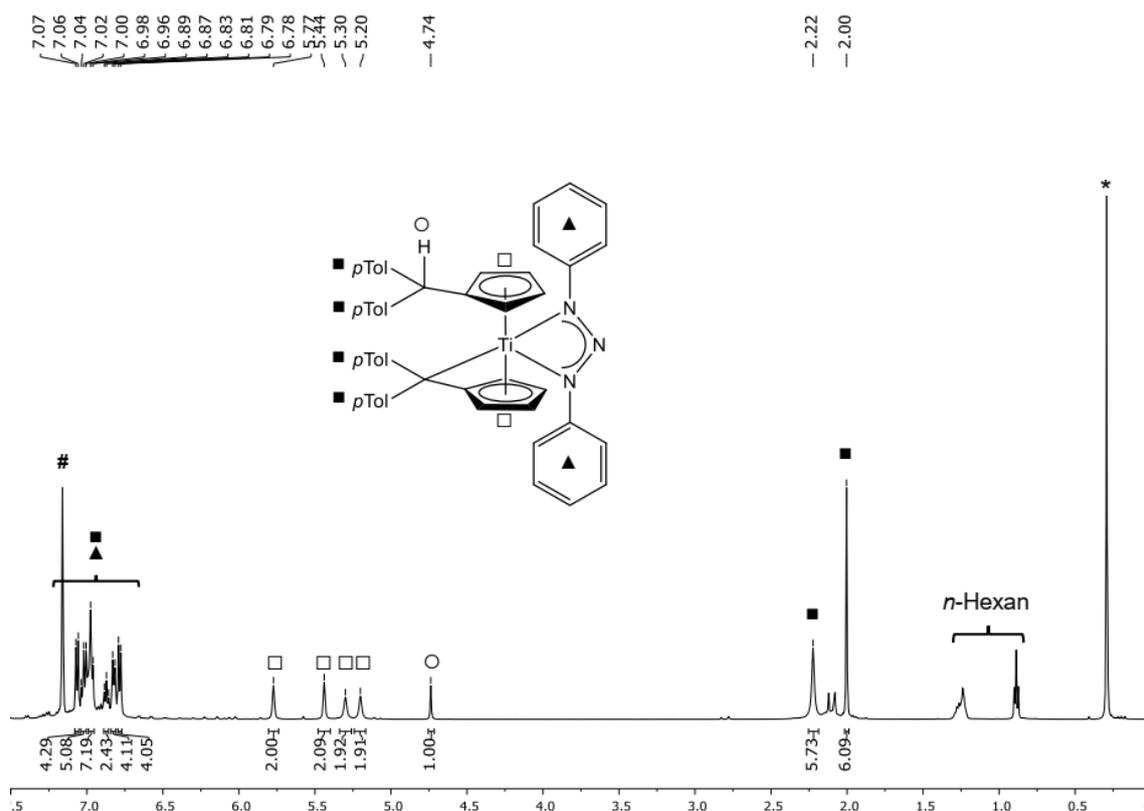
Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der Verbindung **Ti8b** ( $R = p\text{Tol}$ ) zeigt im Hochfeldbereich die Signale der Methylgruppen der *p*-Tolylreste (■) bei 1.97, 2.09, 2.12 und 2.18 ppm als Singulettensignale mit jeweils einem Integral von drei Protonen. Die am *p*-Tolylrest befindliche Methylgruppe des Triazenidoliganden (●) kann dem Singulett bei 2.21 ppm zugeordnet werden. Die Methylgruppe am Stickstoffatom (◇) des Triazenidoliganden ergibt ein Singulett bei 2.69 ppm. Hier erfolgte die eindeutige Zuordnung mittels  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren sowie einem  $^1\text{H},^{15}\text{N}$  HMBC-Spektrum. Das Signal des am  $\text{C}_{\text{exo}}$  befindlichen Wasserstoffatoms (○) erscheint mit einem Singulett bei 4.73 ppm. Das Signal hat ein Integral von einem Proton und lässt sich durch  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren gut zuordnen. Analog zu der adamantylsubstituierten Verbindung **Ti8a** spalten auch hier die Protonen der Cp- bzw. Fv-Liganden (□) in acht einzelne Signale, im Bereich von 4.54 bis 6.17 ppm auf, was auch hier für ein unsymmetrisches Ligandensystem um das Metallzentrum spricht. Die Protonen der Phenylringe des Triazenidoliganden (▲) sowie der *p*-Tolylreste (■) befinden sich wie erwartet im Tieffeldbereich bei 6.75 bis 7.42 ppm.

Die  $^{15}\text{N}$  NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen ergaben jeweils drei Signale für die drei unterschiedlichen Stickstoffatome. Die Werte sind in Tabelle 3-9 zusammengestellt.



**Abbildung 3-43:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindungen **Ti9a** (500 MHz, 300 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), (Legende: \* Schliff fett, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung **Ti9a** ( $\text{R} = \text{Ad}$ ) zeigt im Hochfeldbereich das charakteristische Signalmuster des Adamantylligandensystems. Bei einer chemischen Verschiebung bei 3.36 ppm erscheint das Signal des protonierten, exocyclischen Kohlenstoffatoms (○) als scharfes Singulett mit einem Integral von einem Proton, welches mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren eindeutig zugeordnet werden kann. Die Protonen der Cp- bzw. Fv-Liganden (□) spalten, im Bereich von 5.16 bis 6.71 ppm, in acht einzelne Signale auf, was durch das unterschiedliche Ligandensystem am Metallzentrum geschuldet ist, da auch hier durch die N–H-Aktivierung nur einer der Fulvenliganden protoniert wurde. Im Tieffeldbereich befinden sich, wie Erwartet, die Signale der Phenylprotonen (▲) in einem Bereich von 6.33 bis 7.73 ppm.



**Abbildung 3-44:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindungen **Ti9b** (500 MHz, 300 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), (Legende: \* Schliff fett, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung **Ti9b** ( $\text{R} = p\text{Tol}$ ) zeigt im Hochfeld zwei Singulettsignale für die Methylgruppen der  $p$ -Tolylreste (■) bei 2.00 und 2.22 ppm mit jeweils einem Integral von sechs Protonen. Das Signal des  $\text{C}_{\text{exo}}$ -Atoms (○) erscheint als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4.74 ppm mit einem Integral von einem Proton und kann mithilfe der  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren einwandfrei identifiziert werden. Die Signale der Cp- bzw. Fv-Protonen (□) spalten nicht in acht einzelne Signale auf, wie es für ein unterschiedliches Ligandensystem um das Metallzentrum erwartet wird. Anstelle dessen werden die Protonen der Cp- bzw. Fv-Ringe als vier verbreiterte Signale, im Bereich von 5.20 bis 5.77 ppm, detektiert. Im Tieffeldbereich befinden sich die Signale der Phenylprotonen der Anilineinheit (▲) sowie die Signale der Phenylprotonen der  $p$ -Tolylreste (■) in einem Bereich von 6.33 bis 7.73 ppm.

Die  $^{15}\text{N}$  NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen ergaben jeweils ein Signal für die drei Stickstoffatome. Die Werte sind in Tabelle 3-9 zusammengestellt. In Abbildung 3-45 sind die hier synthetisierten Verbindungen abgebildet.

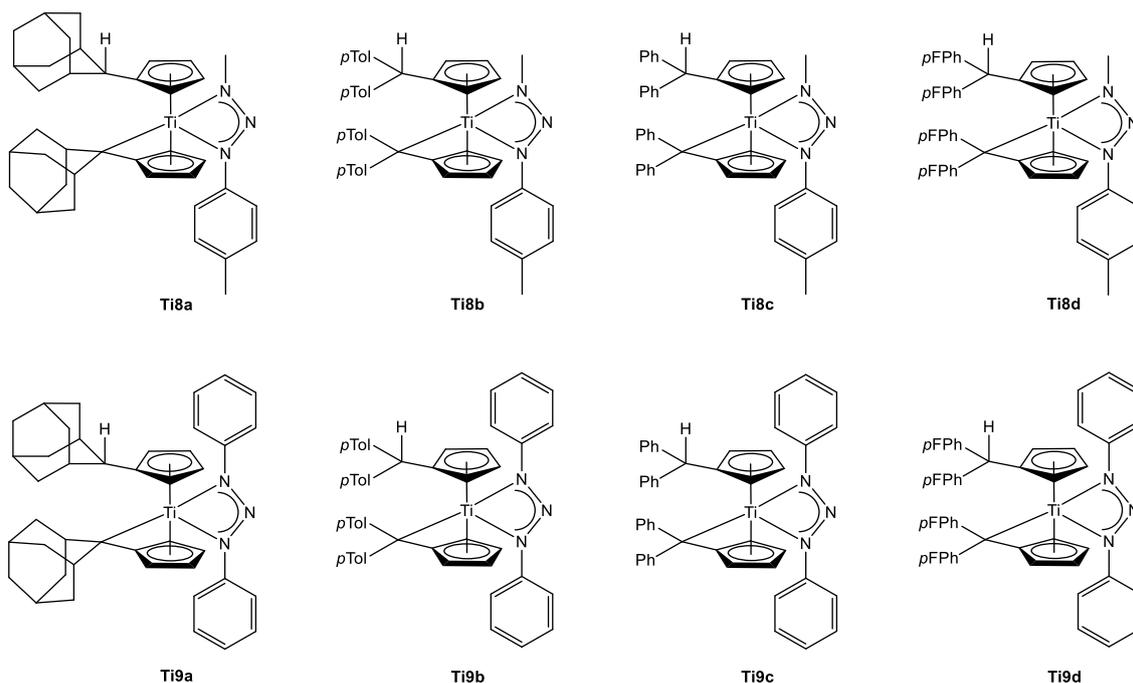


Abbildung 3-45: Darstellung der hier synthetisierten Verbindungen.

Tabelle 3-9: Ausgewählte  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , und  $^{15}\text{N}$  NMR-Daten der Triazenkomplexe (alle Werte in ppm).

	$^1\text{H}$ Cp-C <sub>exo</sub> -H	$^{13}\text{C}$ Cp-C <sub>exo</sub>	$^{13}\text{C}$ Fv-C <sub>exo</sub>	$^{15}\text{N}$ NCH <sub>3</sub>	$^{15}\text{N}$ NPh	$^{15}\text{N}$ NMN
<b>Ti8a</b>	3.43	44.8	80.7	51.4	118.6	206.8
<b>Ti8b</b>	4.73	52.9	121.9	104.3	253.7	277.0
<b>Ti8c</b>	4.74	53.6	87.6	104.5	252.9	276.9
<b>Ti8d</b>	4.59	51.9	87.6	104.0	253.9	275.2
<b>Ti9a</b>	3.36	44.9	81.7	n. a.	55.6	130.8
<b>Ti9b</b>	4.74	52.6	n. a.	n. a.	n. a.	277.0
<b>Ti9c</b>	4.74	53.3	n. a.	n. a.	n. a.	277.2
<b>Ti9d</b>	4.64	51.6	n. a.	n. a.	n. a.	276.4

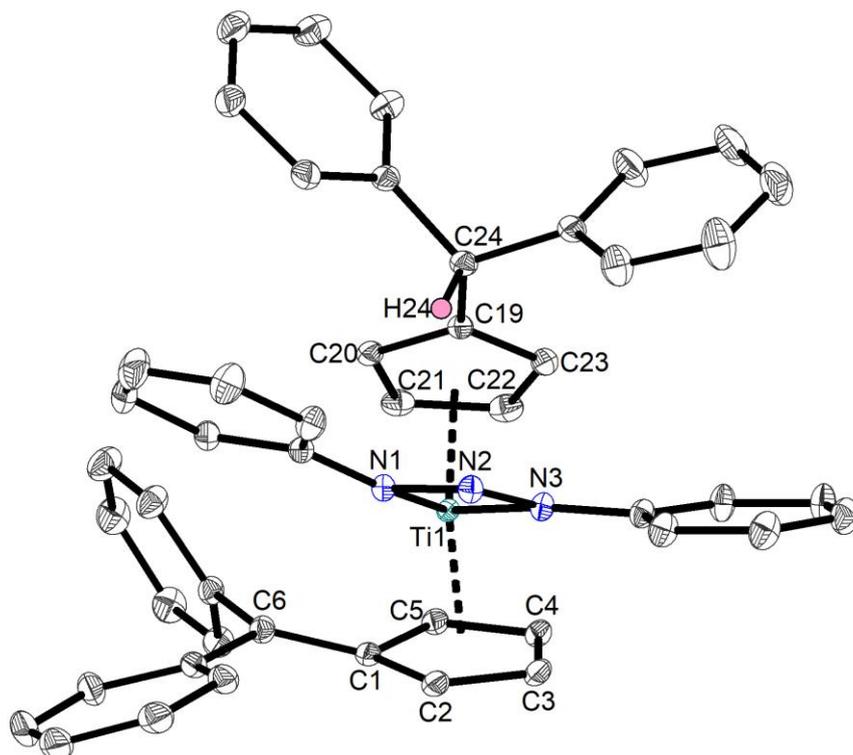
Bei Betrachtung der NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen zeigen sich keine gravierenden Unterschiede was der ähnlichen Struktur geschuldet ist. Für die adamantylsubstituierten Vertreter **Ti8a** und **Ti9a** zeigt sich eine generelle Verschiebung der Signale in das Hochfeld wie es für diese Art von System charakteristisch ist. So liegen die chemischen Verschiebungen für das C<sub>exo</sub> bei 44.8 ppm (**Ti8a**) bzw. bei 44.9 ppm (**Ti9a**) wohingegen die Signale des C<sub>exo</sub> für die aromatisch substituierten Verbindungen **Ti8c**, **Ti8d**, **Ti9b**, **Ti9c** und **Ti9d** im Bereich von 51.6 ppm bis 53.6 ppm detektiert werden. Diese Hochfeldverschiebung für aliphatische Systeme wird weiterhin

auch für die Protonen des  $C_{\text{exo}}$ -Atoms beobachtet, die bei den adamantylsubstituierten Verbindungen **Ti8a** und **Ti9a** im Bereich von 3.43 ppm und 3.36 ppm zu finden sind und bei den aromatisch substituierten Komplexen **Ti8b-d**, **Ti9c** und **Ti9d** im Bereich von 4.59 ppm bis 4.74 ppm liegen. Bei Betrachtung der  $^{15}\text{N}$ -Verschiebungen zeigt sich, dass für die unsymmetrischen Triazenverbindungen jeweils drei Signale detektiert werden und für die symmetrische Triazenkomplexe jeweils ein Signal erhalten wird. Für die unsymmetrisch substituierten Triazenkomplexe mit aromatischem Ligandensystem **Ti8c** ( $R = \text{Ph}$ ), **Ti8d** ( $R = p\text{FPh}$ ) sowie **Ti8b** ( $R = p\text{Tol}$ ) werden Verschiebungen für das  $N\text{-CH}_3$  im Bereich von 104 ppm detektiert. Für das  $N\text{-Ph}$  werden Werte im Bereich von 253 ppm detektiert und für das  $\beta$ -Stickstoffatom liegen die Werte im Bereich um 276 ppm. Hier fällt auf, dass die Werte für das  $N\text{-CH}_3$  im Vergleich zu den anderen beiden Stickstoffatomen stark ins Hochfeld verschoben vorliegt. Dies hängt mit dem +I-Effekt zusammen, den die Methylgruppe auf das Stickstoffatom ausübt. Durch die elektronenschiebenden Eigenschaften der Methylgruppe erfolgt eine Erhöhung der Elektronendichte um das Stickstoffatom, was für eine stärkere Abschirmung und folglich für eine Hochfeldverschiebung sorgt.<sup>79</sup> Die stärkste Entschirmung und die damit einhergehende Tieffeldverschiebung erfährt das  $\beta$ -Stickstoffatom. Hier spielen die -M-Effekte eine Rolle, die das Doppelbindungssystem des Triazenliganden ausübt, da die mesomeren Effekte für eine Verringerung der Elektronendichte in  $\beta$ -Position verantwortlich sind.<sup>79</sup> Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Werte der aromatischen Komplexe mit dem symmetrisch substituierten Triazenen **Ti9b** ( $R = p\text{Tol}$ ), **Ti9c** ( $R = \text{Ph}$ ) und **Ti9d** ( $R = p\text{FPh}$ ) zeigen lediglich einen Wert für die drei Stickstoffatome bei einer Verschiebung von ca. 277 ppm. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Werten der chemischen Verschiebung für das  $\beta$ -Stickstoffatom der unsymmetrischen Triazene. Deshalb wird angenommen, dass das Signal auch hier dem  $\beta$ -Stickstoffatom zugeordnet werden kann. Bei Betrachtung der adamantylsubstituierten Triazenkomplexe **Ti8a** und **Ti9a** zeigt sich auch hier eine Verschiebung der Werte ins Hochfeld wie es auch schon bei den  $^1\text{H}$ -NMR- sowie den  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtet wird. Hier wird bei **Ti8a** für das  $N\text{-CH}_3$  eine Verschiebung von lediglich 51.4 ppm beobachtet, was im Gegensatz zu den aromatisch substituierten Vertretern um mehr als 50 ppm in Hochfeld verschoben ist. Auch die Verschiebung des  $N\text{-Ph}$ , dessen Wert bei 118.6 ppm liegt, ist um ca. 135 ppm in das Hochfeld verschoben.

Die Werte für **Ti9a** ( $R = \text{Ad}$ ) lassen sich nicht gut in die Reihung einfügen. Zum einen werden in dem Fall zwei Signale detektiert und nicht wie bei den anderen Verbindungen eins. Zum anderen weichen die Werte der Signale stark von den anderen erhaltenen Werten ab. So wird in diesem Fall für das  $N\text{-Ph}$  eine Verschiebung von 55.6 ppm

detektiert und nicht wie Erwartet in einem Bereich von ca. 120 ppm. Auch das  $\beta$ -Stickstoffatom, welches bei der Verbindung **Ti8a** (R = Ad) im Bereich von ca. 206 ppm zu finden ist, wird hier bei einer Verschiebung von 130.8 ppm detektiert.

Neben der umfangreichen NMR-Analytik konnte von der Verbindung **Ti9c** (R = Ph) eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-46 dargestellt.

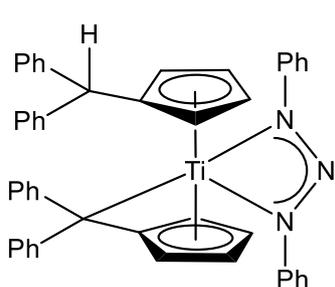
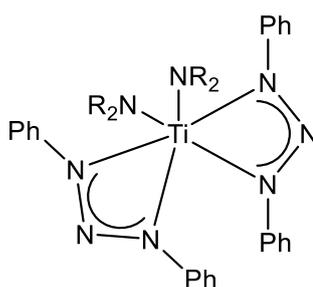


**Abbildung 3-46:** ORTEP-Darstellung von **Ti9c** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome (mit Ausnahme von H24) nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ct1–Ti1 2.069, Ct2–Ti1 2.004, C19–C24 1.5199(14), C1–C6 1.4240(14), Ti1–N1 2.2073(9), Ti1–N3 2.1758(9), N1–N2 1.3207(13), N2–N3 1.3027(12), C1–C2 1.4489(15), C1–C5 1.4485(14), C2–C3 1.4100(16), C4–C5 1.4221(16), C3–C4 1.3998(17), Ct1–Ti1–Ct2 133.31, N1–Ti1–N3 57.55(3), N1–N2–N3 107.10(8), Ti1···C6 2.961,  $\theta$  14.7,  $\Delta$  0.167 (Ct1 = Centroid C19–C23, Ct2 = Centroid C1–C5,  $\theta$  = Abknickwinkel,  $\Delta$  = Ringslippage).

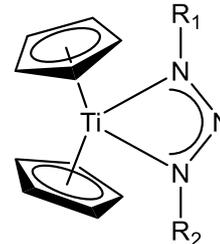
Die Verbindung **Ti9c** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bei Betrachtung des Zentralmotivs zeigt sich die planare Struktur des Vierrings. Die Ti–N-Bindungen liegen mit 2.2073 Å (Ti–N1) bzw. 2.1758 Å (Ti–N3) im Vergleich zu literaturbekannten Ti–N-Bindungen (1.9–2.1 Å)<sup>48</sup> etwas aufgeweitet vor. Die Bindungslängen zwischen den drei Stickstoffatomen liegen mit 1.3207 Å (N1–N2) und 1.3027 Å (N2–N3) zwischen einer N–N-Einfach- und einer N=N-Doppelbindung.

Die C19–C24 Bindung ist mit 1.5199 Å im Bereich einer C–C-Einfachbindung (CH–C<sub>Ar</sub>: 1.515 Å)<sup>1</sup> was nach der Protonierung von C24 zu erwarten ist. Die C1–C6-Bindung liegt mit 1.4240 Å zwischen einer C–C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung (C=C: 1.34 Å).<sup>1</sup> Das exocyclische Kohlenstoffatom C6 liegt hier nicht protoniert vor. Weiterhin ist der Abstand vom Metallzentrum zu C6 mit 2.961 Å außergewöhnlich lang, im Vergleich zu den Bis(pentafulven)titankomplexen die im Durchschnitt einen Titan–C<sub>exo</sub>-Abstand von 2.4 Å aufweisen.<sup>20,22,80</sup> Auch der Abknickwinkel  $\theta$  (vgl. Kapitel 2.1.1) ist mit 14.7° sehr klein im Vergleich mit den Bis(pentafulven)titankomplexen bei denen der Abknickwinkel  $\theta$  einen Wert von 35° (av.) hat.<sup>20,22,80</sup> Die *Ringslippage*  $\Delta$  ist mit einem Wert von 0.1671 Å wesentlich geringer als für literaturbekannte Bis(pentafulven)titankomplexe (0.27 Å av.).<sup>22,81</sup> Werden die C–C-Bindungslängen im Fulvenring betrachtet zeigt sich, das die Bindungslängen nicht äquidistant sind wie im Cyclopentadienyling (hier C19 bis C23 mit 1.42 Å av.). Während die C1–C2- und die C1–C5-Bindung eine Länge von 1.45 Å aufweist, so liegen die Bindungen von C2–C3 sowie von C4–C5 jeweils im Bereich von 1.41 bzw. 1.42 Å. Die kürzeste Bindungslänge zeigt die C3–C4-Bindung mit einem Wert von 1.39 Å. Werden nun diese Bindungsparameter betrachtet, so zeigt sich das Verbindung **Ti9c** nicht in dem, für frühe Übergangsmetalle üblichen,  $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordinationsmodus vorliegt, sondern einem haptotropen Shift unterliegt.

In Tabelle 3-10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **Ti9c** im Vergleich mit literaturbekannten Triazenverbindungen (Abb.: 3-47) dargestellt.

**Ti9c**

Guzei, 1997  
**51a:** R = Me  
**51b:** R = Et



Beweries, 2019  
**52a:** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Ph  
**52b:** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Dipp  
**52c:** R<sub>1</sub> = Ter, R<sub>2</sub> = *m*Tol

**Abbildung 3-47:** Zusammenstellung von strukturverwandten Triazenkomplexen des Titans.<sup>33,69,78</sup>

**Tabelle 3-10:** Zusammenstellung ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Ti9c** sowie von den literaturbekannten Verbindungen. Alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet.

Verbindung:	Ti–N1/Ti–N3	N1–N2	N2–N3	N1–Ti1–N3
<b>Ti9c</b>	2.207/2.175	1.321	1.303	57.55
<b>51a</b> (Guzei, 1997) <sup>33</sup>	2.130	1.307	1.324	58.00
<b>51b</b> (Guzei, 1997) <sup>33</sup>	2.128/2.238	1.323	1.303	57.65
<b>52a</b> (Beweries, 2019) <sup>78</sup>	2.164/ 2.171	1.317	1.309	57.74
<b>52b</b> (Beweries, 2019) <sup>78</sup>	2.215/ 2.200	1.317	1.316	57.40
<b>52c</b> (Beweries, 2019) <sup>78</sup>	2.273/ 2.145	1.320	1.310	57.28

Beim Vergleich der Bindungsparameter von Verbindung **Ti9c** mit den literaturbekannten Verbindungen zeigt sich, dass sich **Ti9c** gut in die Reihe schon bekannter Triazenkomplexe einfügen lässt. So liegen die N–N-Bindungslängen alle in einem Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Auch die N–Ti–N-Bindungswinkel liegen alle im Bereich von ca. 57°. Alleine die Ti–N-Bindungslängen zeigen, in Abhängigkeit von ihrem Ligandensystem, kleinere Abweichungen untereinander.

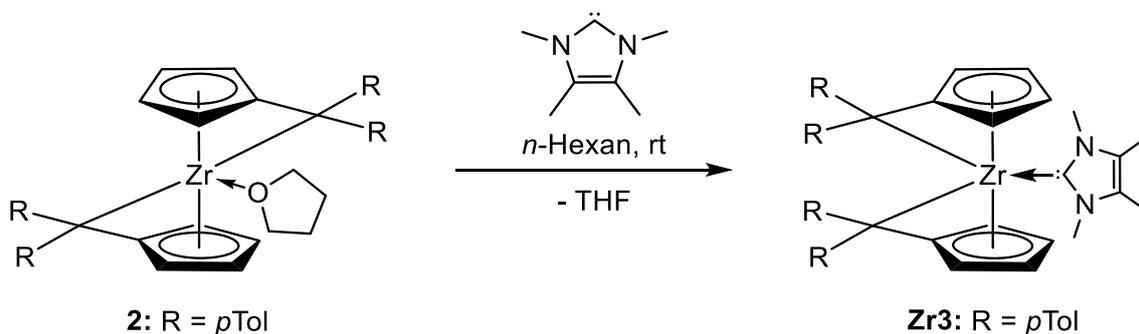
### 3.6 Untersuchungen zum Austausch von THF gegen Donorsubstrate

*Rosenthal* beschrieb im Jahr 1993 die Synthese des ersten Zirkonocen-Alkin-Komplexes ohne stabilisierende Phosphanliganden aber mit einem schwach gebundenen THF-Molekül zur Absättigung der Koordinationssphäre. Wird dieser Cp<sub>2</sub>Zr(thf)(BTMSA)-Komplex allerdings in Kohlenwasserstoffen gelöst, so wird der THF-Ligand eliminiert. Nach Verlust des THF-Liganden dimerisieren zwei der Zirkonocen-Einheiten, wobei die Zirkoniumatome über zwei η<sup>1</sup>: η<sup>5</sup>-Cyclopentadienylliganden miteinander verknüpft sind.<sup>82</sup> Zur Stabilisierung des Komplexes wurde in weiteren Studien, von *Rosenthal* im Jahr 1995, ein Austausch des THF-Liganden gegen Pyridin unternommen. Der daraus resultierende Cp<sub>2</sub>Zr(Pyridin)(BTMSA)-Komplex erweist sich in Kohlenwasserstoffen als stabil bei gleichbleibender Reaktivität.<sup>83</sup> Der hier verwendete Bis(pentafulven)zirkonium-Komplex **2**, der erstmalig im Jahr 2006 von *Diekmann* etabliert wurde, enthält ebenfalls ein schwach koordinierendes THF-Molekül in der Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms. Weiterhin erweist sich der Komplex als thermisch labil und unterliegt, in Lösung ab einer Temperatur von mehr als 55 °C, Zersetzungsprozessen. Daraufhin

wurden von *Diekmann* im Jahr 2006 und von *Ebert* im Jahr 2014 Untersuchungen zur Substitution des THF-Liganden gegen andere Donor-Moleküle angestellt. Während sich bei *Diekmann* die Untersuchungen auf den Austausch mit Pyridin beschränkt hat, wurde das Spektrum der eingesetzten Substrate um 2,6-Lutidin, 2-Fluorpyridin sowie Thiophen erweitert und die Reaktionsbedingungen variiert. Allerdings wurden bis dato keine sinnvollen Ergebnisse erzielt, sondern lediglich unselektive Produktgemische erhalten.<sup>21</sup>  
<sup>22</sup> Darauf basierend wurden in diesem Kapitel die Untersuchungen zur Substitution des THF-Liganden wieder aufgegriffen und  $(pTol_2Fv)_2Zr(thf)$  (**2**) mit Substraten wie verschiedenen NHCs, 2,6-Lutidin, Triphenylphosphanoxid und Triethylphosphanoxid zur Reaktion gebracht. Weiterhin soll die thermische Stabilität bei erfolgreicher Substitution des THF-Liganden untersucht werden.

### 3.6.1 Austausch mit NHC

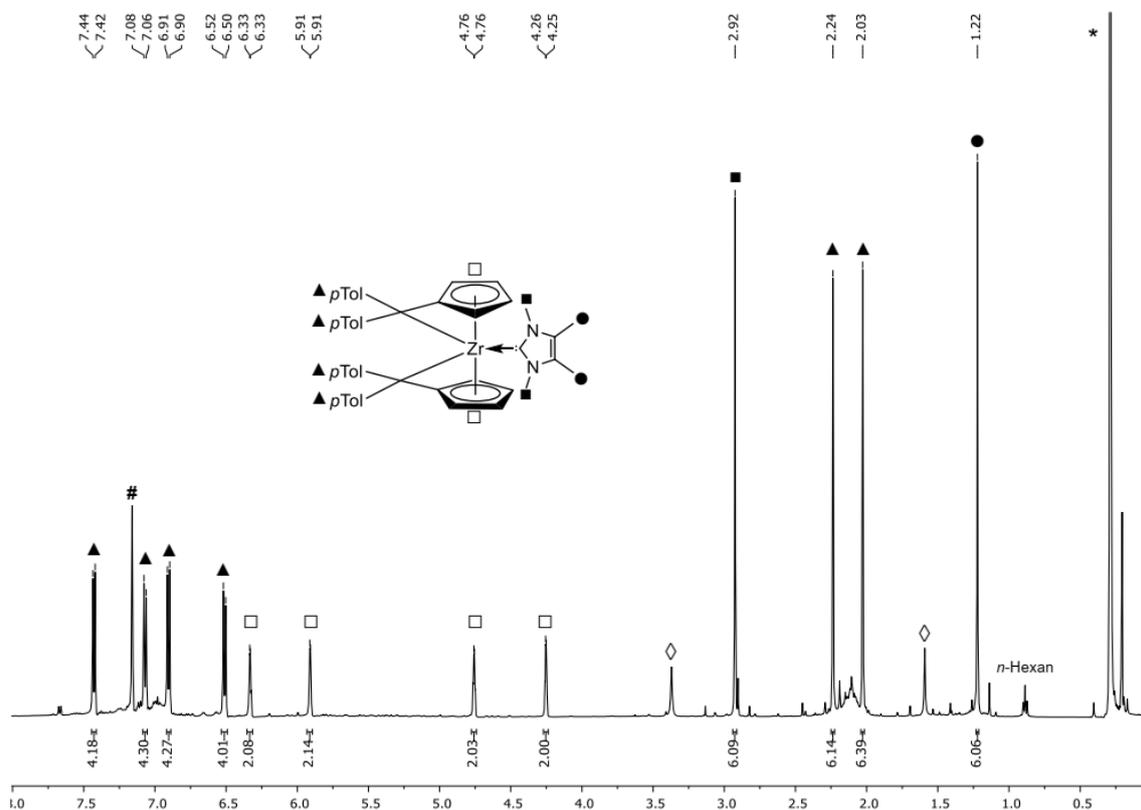
Ausgehend von  $(pTol_2Fv)_2Zr(thf)$  (**2**) wurde durch Reaktion mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden das NHC-Addukt **Zr3** erhalten (Abb.: 3-48).



**Abbildung 3-48:** Schematische Darstellung der Bildung eines Zirconium-NHC-Komplexes.

Dazu wurden  $(pTol_2Fv)_2Zr(thf)$  (**2**) und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden in ein Schlenkrohr gefüllt und in *n*-Hexan suspendiert. Anschließend wurde die Suspension für 6 d gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde Verbindung **Zr3** als brauner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

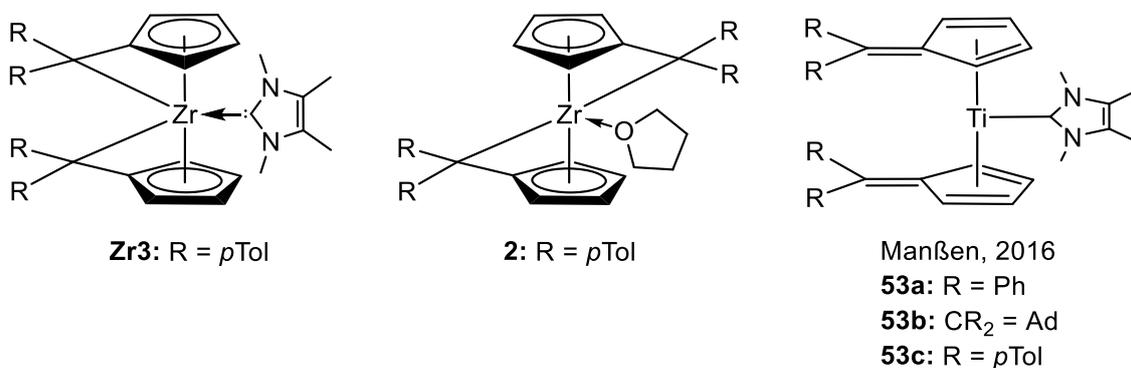
Die erfolgreiche Substitution des THF-Moleküls gegen ein *N*-heterocyclisches Carben (NHC) kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden (Abb.: 3-49).



**Abbildung 3-49:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindungen **Zr3**, (500 MHz, 300 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), (Legende: \* Schliff fett,  $\diamond$  nicht umgesetztes NHC, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Im Hochfeldbereich zeigen sich die charakteristischen Signale der Methylgruppen des NHC-Liganden als scharfe Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.22 ppm ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ) (●) und 2.92 ppm ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ) (■). Diese können einwandfrei mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -Korrelationsspektren dem NHC-Liganden zugeordnet werden. Auch zeigen die Methylsignale eine Verschiebung ins Hochfeld im Vergleich zum freien NHC ( $\diamond$ ). Weiterhin liegen dort auch die Signale der *p*-Tolylgruppen (▲) bei einer chemischen Verschiebung von 2.03 und 2.24 ppm. Die Signale der Fulvenprotonen (□) werden als vier Multipletts im Bereich von 4.25 ppm bis 6.33 ppm detektiert. Im Tieffeld sind die charakteristischen Signale der Phenylprotonen (▲) zu finden. Weiterhin kann die  $^{13}\text{C}$  Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms betrachtet werden, die im Vergleich zum freien NHC eine Hochfeldverschiebung erfährt. Während sich das  $^{13}\text{C}$ -Signal des freien NHC's bei einer chemischen Verschiebung von 212.7 ppm<sup>84</sup> befindet, wird das dementsprechende Signal des koordinierten NHC's bei einer Verschiebung von 188.2 ppm gefunden. Die Koordination des NHC kann weiterhin an den fehlenden Signalen des vormals koordinierten THF-Moleküls bestätigt werden.

In Tabelle 3-11 sind die relevanten  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$  NMR-spektroskopischen Daten von **Zr3** mit denen des freien NHC's, des  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) sowie den von Manßen synthetisierten drei Titan-NHC-Komplexen **53a-c** (Abb.: 3-50) zusammengestellt.<sup>21,84,85</sup>



**Abbildung 3-50:** Verbindung **Zr3** und die zum Vergleich der NMR-Daten herangezogenen strukturähnlichen Verbindungen.

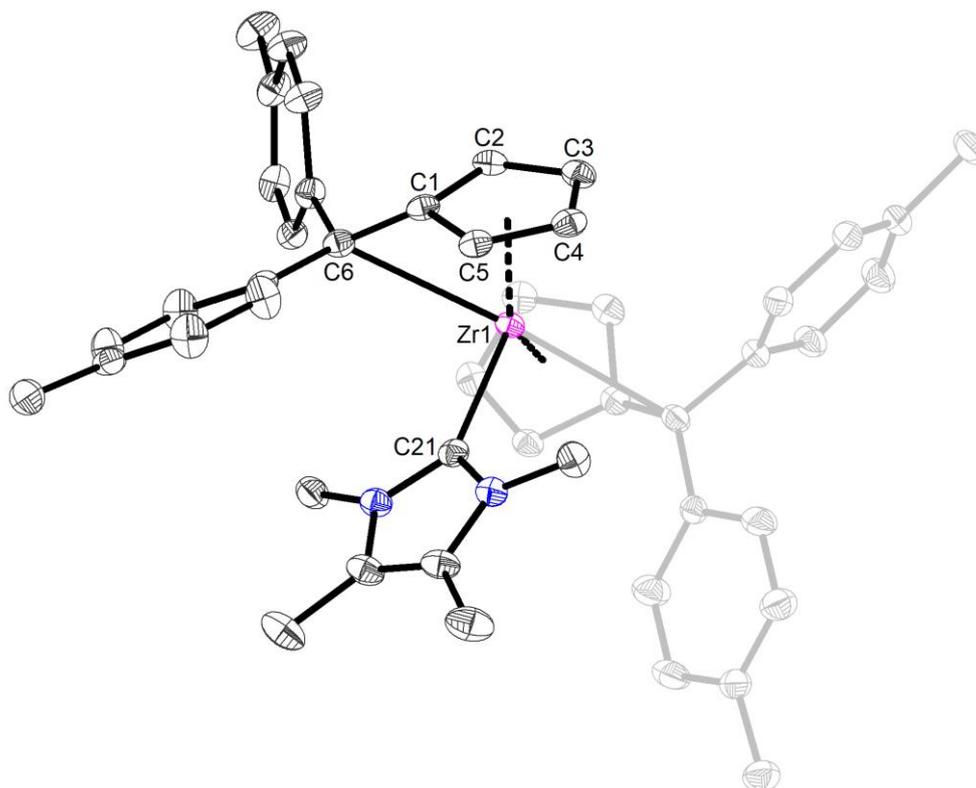
**Tabelle 3-11:** Ausgewählte  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$  NMR-Daten der Verbindung **Zr3** sowie die der Vergleichsverbindungen (alle Werte in [ppm]).

Verbindung:	$^1\text{H}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}$	$^{15}\text{N}$
	C-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>3</sub>	Fv-C <sub>exo</sub>	N-C-N	N-CH <sub>3</sub>
<b>Zr3</b>	1.22	2.92	100.3	188.2	182.1
<b>NHC</b> <sup>84</sup>	1.59	3.35	n.a.	212.7	n.a.
<b>2</b> <sup>21</sup>	n.a.	n.a.	103.4	n.a.	n.a.
<b>53a</b> (Manßen, 2016) <sup>85</sup>	1.24	2.71	116.7	190.9	180.7
<b>53b</b> (Manßen, 2016) <sup>85</sup>	1.37	3.36	108.4	197.5	182.2
<b>53c</b> (Manßen, 2016) <sup>85</sup>	1.27	2.77	116.2	191.6	181.4

Beim Vergleich der NMR-Daten zeigt sich eine generelle Hochfeldverschiebung aller Signale im Vergleich zum freien NHC. Die Signale der Methylgruppen (C-CH<sub>3</sub>) von **Zr3** lassen sich, mit einem Wert von 1.22 ppm, gut in die Reihe der aromatisch substituierten Titan-NHC-Komplexe **53a** (R = Ph) und **53c** (R = *p*Tol) einfügen. Die N-CH<sub>3</sub>-Gruppe liegt dagegen, mit einem Wert von 2.92 ppm, etwas ins Tieffeld verschoben vor. Die größte Diskrepanz zeigt sich bei den Verschiebungen des Fv-C<sub>exo</sub>. Während sich der Wert von 100.3 ppm noch gut in die Reihe von  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) sowie des adamantylidensubstituierten Titankomplexes **53b** einfügen lässt, so liegt das Fv-C<sub>exo</sub> um

ca. 16 ppm ins Hochfeld verschoben vor, im Vergleich zu den aromatischen Vertretern **53a** (R = Ph) und **53c** (R = *p*Tol). Wird die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms betrachtet, so findet sich auch hier eine Verschiebung ins Hochfeld im Vergleich mit den Titankomplexen von *Manßen*. Die  $^{15}\text{N}$  NMR-Verschiebungen weisen keine nennenswerten Unterschiede auf. Die generellen Verschiebungen der erhaltenen Werte in das Hochfeld lassen sich durch die geringere Elektronegativität des Zirconiumatoms gegenüber dem Titanatom erklären. Durch die geringere Anziehungskraft des Kernes befindet sich mehr Elektronendichte im Bereich des NHC-Liganden was zu einer erhöhten Abschirmung der Protonen führt und somit zu einer Hochfeldverschiebung.

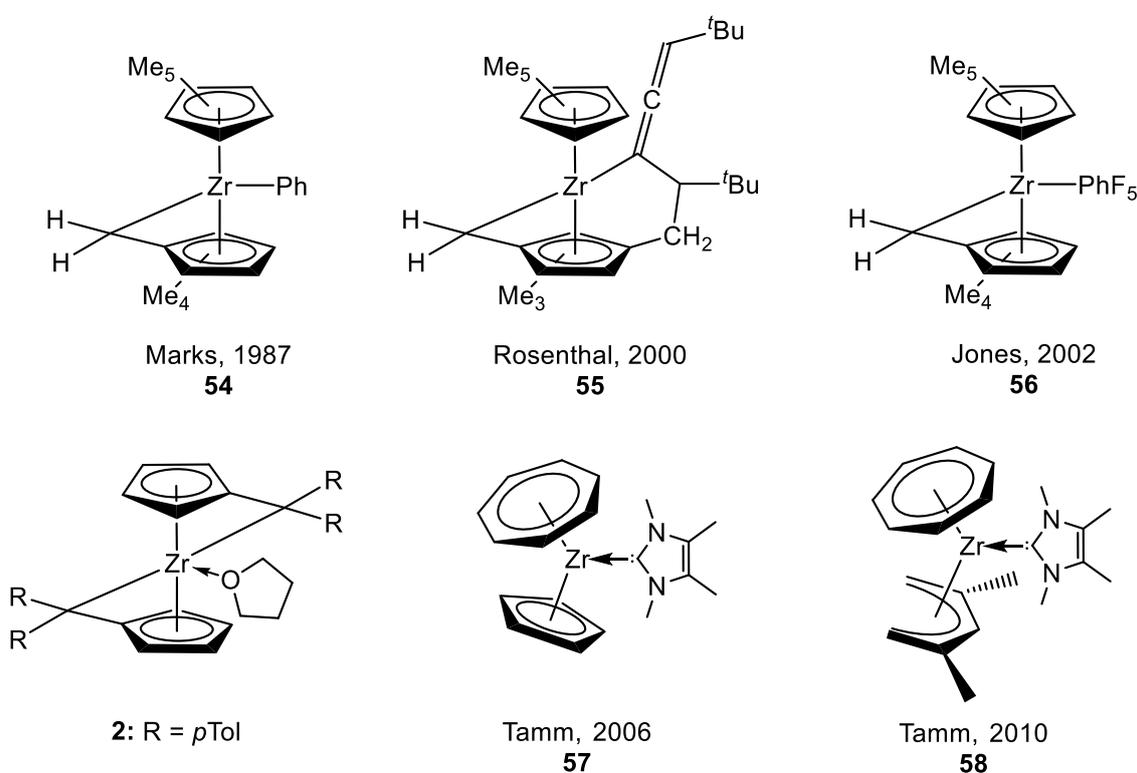
Zusätzlich zu der umfangreichen NMR-Analytik konnte von der Verbindung **Zr3** eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-51 dargestellt.



**Abbildung 3-51:** ORTEP-Darstellung von **Zr3** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ct1–Zr1 2.1223, Zr1–C6 2.786(2), C1–C6 1.450(3), Zr1–C21 2.435(3),  $\theta$  24.2,  $\Delta$  0.236 (Ct1 = Centroid von C1–C5,  $\theta$  = Abknickwinkel,  $\Delta$  = Ringslippage), (Symmetrietransformation zur Erzeugung Äquivalenter Atome: #1  $-x+1, y, -z+1$  #2  $-x+1, y, -z$ ).

Die Verbindung **Zr3** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *I*2 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zr–C21-Bindung entspricht mit 2.435 Å einer dativen Bindung

und stimmt mit den Daten für literaturbekannte Zirconium-Carben-Addukte überein.<sup>86,87</sup> Die C1–C6-Bindungslänge liegt mit 1.450 Å zwischen einer C–C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung. Die Zr–C6-Bindung ist mit 2.786 Å länger als bei literaturbekannten Fulvenzirconiumkomplexen (2.366 Å bis 2.389 Å)<sup>88-91</sup>, ist aber in guter Übereinstimmung mit der Zr–C<sub>exo</sub>-Bindungslänge des Zirconium-THF-Adduktes (**2**) (2.70 Å av.).<sup>21</sup> Aus der verlängerten Zr–C<sub>exo</sub>-Bindung resultiert dementsprechend ein kleinerer Abknickwinkel  $\theta$  mit 24.2°. In Abbildung 3-52 sind ausgewählte, literaturbekannte Verbindungen dargestellt. In Tabelle 3-12 sind die dazu gehörigen Strukturdaten aufgeführt.



**Abbildung 3-52:** Zusammenstellung literaturbekannter Pentafulvenkomplexe des Zirconiums (obere Reihe & unten links) sowie Zirconium-NHC-Addukte (unten mitte & unten rechts).

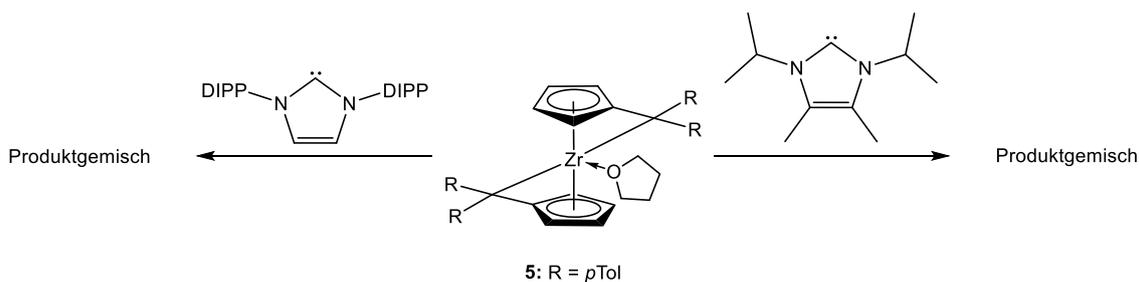
**Tabelle 3-12:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **Zr3** im Vergleich mit weiteren literaturbekannten Pentafulvenkomplexen des Zirconiums sowie Zirconium-NHC-Addukte (alle Werte ohne Fehler und teilweise gerundet).

Verbindung:	Zr–C <sub>exo</sub>	Abknickwinkel $\theta$	Zr–NHC
<b>Zr3</b>	2.786	24.2	2.435
<b>54</b> (Marks, 1987) <sup>88</sup>	2.389	37	---
<b>55</b> (Rosenthal, 2000) <sup>89</sup>	2.389	35.5	---
<b>56</b> (Jones, 2002) <sup>90</sup>	2.371	36.3	---
<b>2</b> <sup>21</sup>	2.7084 / 2.7007	26.9	---
<b>57</b> (Tamm, 2006) <sup>86</sup>	---	---	2.445
<b>58</b> (Tamm, 2010) <sup>87</sup>	---	---	2.453

Beim Vergleich der Zr–C<sub>exo</sub>-Bindungslängen fällt auf, dass die Bindungen von **Zr3** sowie vom Zirconium-THF-Addukt **2** um 0.4  $\text{\AA}$  länger sind als bei den Vergleichsverbindungen **54**, **55** sowie **56**. Dementsprechend liegt auch ein, um ca. 10°, kleinerer Abknickwinkel vor. Diese Unterschiede lassen sich mit der unterschiedlichen Substitution des C<sub>exo</sub> erklären. Während sich bei **Zr3** und **2** sterisch anspruchsvolle *p*-Tolylsubstituenten am C<sub>exo</sub> befinden, sind die Vergleichsverbindungen lediglich mit Protonen substituiert. Die Zr–C<sub>carben</sub>-Bindung lässt sich mit einem Wert von 2.435  $\text{\AA}$  gut in die Reihe weitere Zr–NHC-Komplexe (**57**, **58**) einordnen.

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität wurde **Zr3** in Toluol-d<sub>8</sub> gelöst, für jeweils 1 h auf 60 °C, auf 80 °C und auf 100 °C erhitzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Hier zeigt sich, dass sich die Temperaturstabilität im Vergleich zum Zirconium-THF-Addukt **2**, drastisch erhöht hat. Während das Zirconium-THF-Addukt in Lösung schon bei einer Temperatur von > 55 °C einem Zersetzungsprozess unterliegt, so ist **Zr3** in Lösung bis zu einer Temperatur von mindestens 100 °C stabil.<sup>21</sup>

Darüber hinaus wurde der sterische Anspruch der eingesetzten *N*-heterocyclischen Carbene erhöht. Dazu wurde das Zirconium-THF-Addukt **2** sowohl mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene als auch mit 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht (Abb.: 3-53).

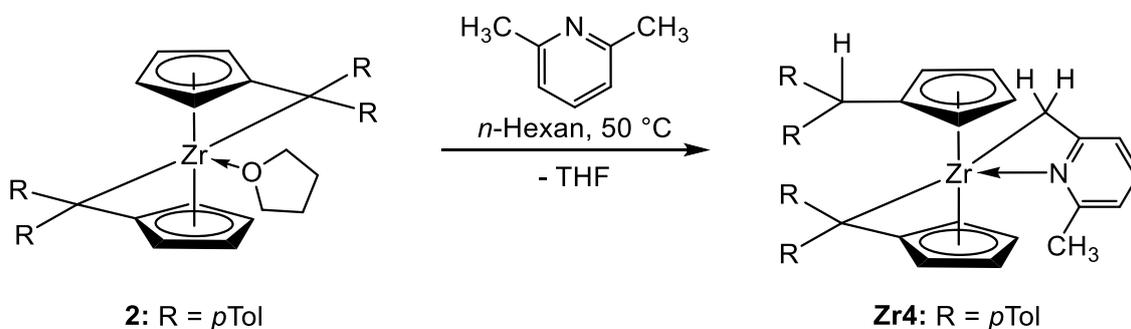


**Abbildung 3-53:** Schematische Darstellung der versuchten Umsetzung von **2** mit sterisch anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carbenen.

Die Reaktion von Verbindung **2** mit dem 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene wurde in *n*-Hexan und in Toluol jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der Reaktion in *n*-Hexan als auch bei der Reaktion in Toluol wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten. Auch die Umsetzung von Verbindung **2** mit dem 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden in *n*-Hexan führte zu einem komplexen Produktgemisch.

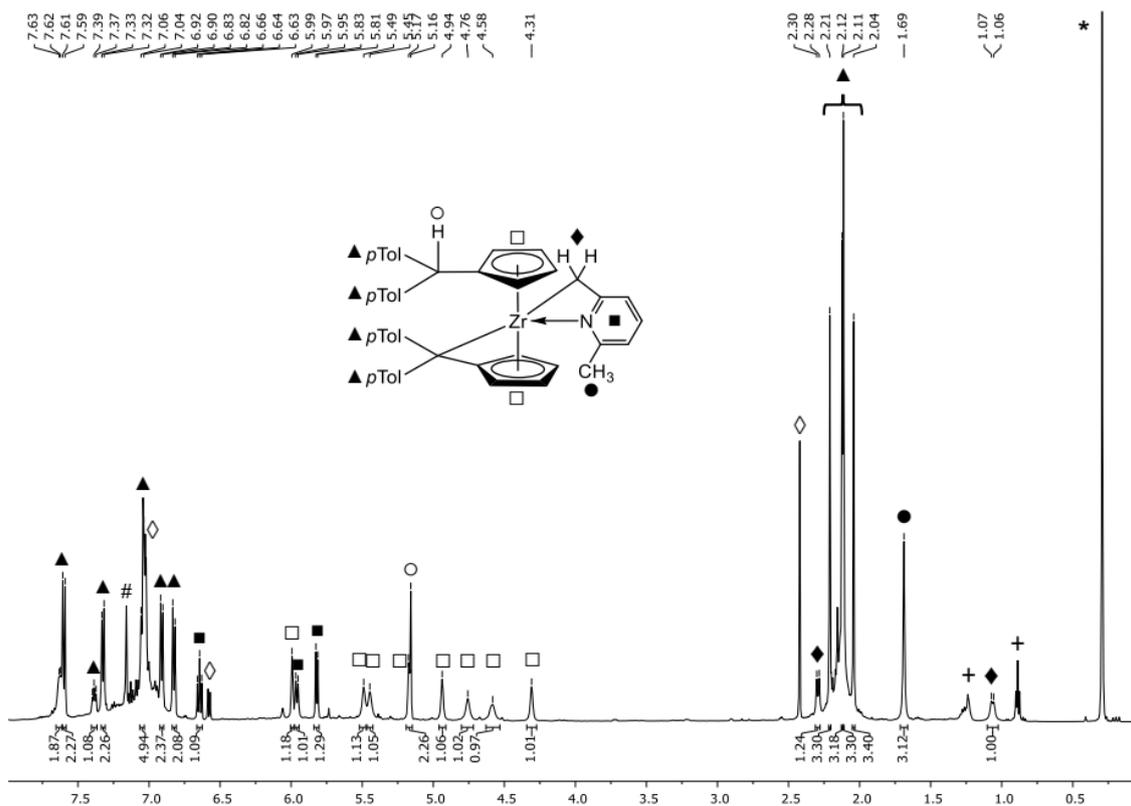
### 3.6.2 Austausch mit 2,6-Lutidin

Ausgehend von  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) wurde durch Reaktion mit 2,6-Lutidin die Verbindung **Zr4** erhalten (Abb.: 3-54).



**Abbildung 3-54:** Schematische Darstellung der Bildung von Verbindung **Zr4** aus der Reaktion des  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) mit 2,6-Lutidin unter C–H-Aktivierung einer der Methylgruppen.

Dazu wurde  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) in einen Young-Kolben gegeben und in *n*-Hexan suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von einem Äquivalent 2,6-Lutidin. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 70 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde Verbindung **Zr4** als goldbrauner Feststoff erhalten. Da im Spektrum nicht-koordinierendes 2,6-Lutidin sichtbar ist, kann über die Ausbeute keine Aussage getroffen werden. Die Bildung von **Zr4** kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. In Abbildung 3-55 ist das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Verbindung **Zr4** abgebildet.

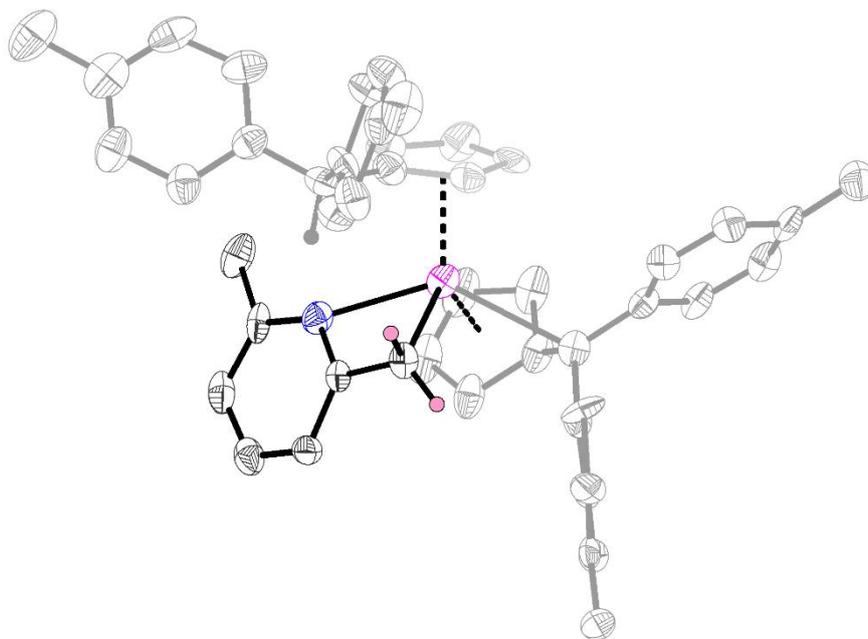


**Abbildung 3-55:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindungen **Zr4**, (500 MHz, 300 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), (Legende: \* Schliff fett, + *n*-Hexan, ◇ nicht umgesetztes 2,6-Lutidin, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung **Zr4** zeigt im Hochfeld bei einer chemischen Verschiebung von 1.07 und 2.29 ppm jeweils ein Multiplett (◆) mit jeweils einem Integral von einem Proton. Diese Signale zeigen die Methylengruppe des Lutidins, die sich aus der Methylgruppe nach C–H-Aktivierung gebildet hat. Da die zwei Protonen der Methylengruppe diastereotop sind, erscheinen sie hier bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Die Signale lassen sich eindeutig mittels  $^{13}\text{C}$ -dept-135-Experiment als  $\text{CH}_2$ -Gruppe identifizieren. Mithilfe der  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationspektren können nun die beiden Multipletts dem dazugehörigen Signal im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum einwandfrei zugeordnet werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 1.69 ppm erscheint das Signal der Lutidin- $\text{CH}_3$ -Gruppe (●) als scharfes Singulett mit einem Integral von drei Protonen. Mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  HMBC-Spektrum können die Signale der Lutidin  $\text{CH}_2$ - und der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ebenfalls zusätzlich identifiziert werden. Die Signale der Methylgruppen der *p*-Tolylsubstituenten (▲) zeigen sich ebenfalls im Hochfeldbereich als vier scharfe Singulett bei 2.04, 2.11, 2.12 und 2.21 ppm, jeweils mit einem Integral von drei Protonen. Durch die C–H-Aktivierung der einen Lutidin-Methylgruppe erfolgte die Protonierung eines der exocyclischen Kohlenstoffatome (○). Das Signal erscheint als Singulett bei einer, für dieses Ligandensystem charakteristischen, chemischen

Verschiebung von 5.16 ppm und kann mithilfe von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationspektren eindeutig identifiziert werden. Durch die Protonierung von nur einem exocyclischen Kohlenstoffatom liegt nun ein unterschiedliches Ligandensystem am Zirconiumatom vor, das einen Cyclopentadienylliganden sowie einen Fulvenliganden beinhaltet. Dadurch werden die dementsprechenden Protonen als acht einzelne Signale, im Bereich von 4.31 bis 5.99 ppm dargestellt ( $\square$ ). Im Tieffeld erscheinen die Signale der Phenylgruppen die einerseits zum Lutidingerüst ( $\blacksquare$ ) gehören und weiterhin zu den *p*-Tolylsubstituenten ( $\blacktriangle$ ). Die Phenylsignale des Lutidins befinden sich im Vergleich zu den Phenylsignalen der *p*-Tolylsubstituenten etwas weiter im Hochfeld, können aber über die Kopplung zum Stickstoffatom und weiterhin über  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektren davon unterschieden werden. Weiterhin werden die Signale des zuvor koordinierend THF-Liganden hier nicht mehr detektiert.

Zusätzlich zu der NMR-spektroskopischen Analytik konnte ein Einkristall erhalten werden. Die Molekülstruktur der Verbindung **Zr4** ist in Abbildung 3-56 dargestellt. Die Strukturdaten, wie Bindungslängen und -winkel, werden aufgrund der mäßigen Qualität des erhaltenen Einkristalls hier nicht diskutiert. Dennoch lässt sich der strukturelle Aufbau deutlich erkennen und steht mit den Ergebnissen aus der NMR-spektroskopischen Untersuchung in guter Übereinstimmung.



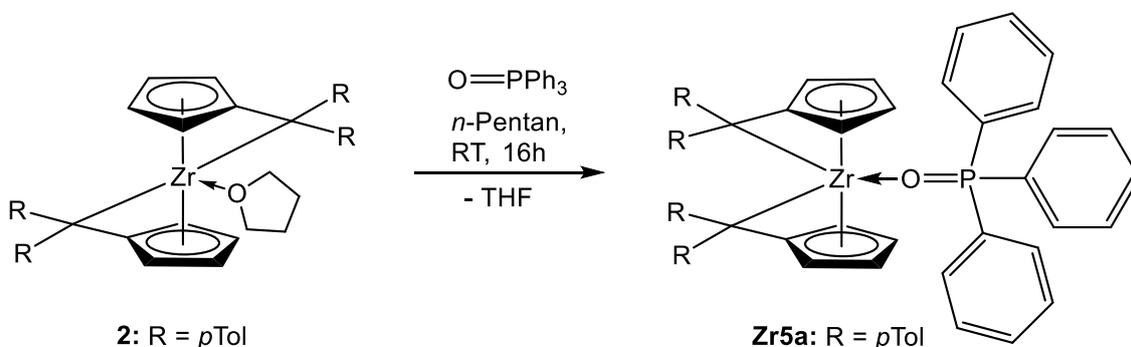
**Abbildung 3-56:** ORTEP-Darstellung von **Zr4** im Kristall (30% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide).

Durch die Molekülstruktur können die, durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhaltenen, Daten bestätigt werden. Wie in Abbildung 3-56 zu sehen

hat eine  $\beta$ -H-Aktivierung an einer der Methylgruppen des Lutidins stattgefunden unter Bildung einer Methylengruppe. Durch die Koordination des Stickstoffatoms und der Methylengruppe an das Metallzentrum wurde ein Vierring gebildet. Wie auch schon durch die NMR-spektroskopische Untersuchung gezeigt, wird auch hier die Protonierung eines der exocyclischen Kohlenstoffatome bestätigt. Der andere Fulvenligand liegt wie erwartet, intakt vor.

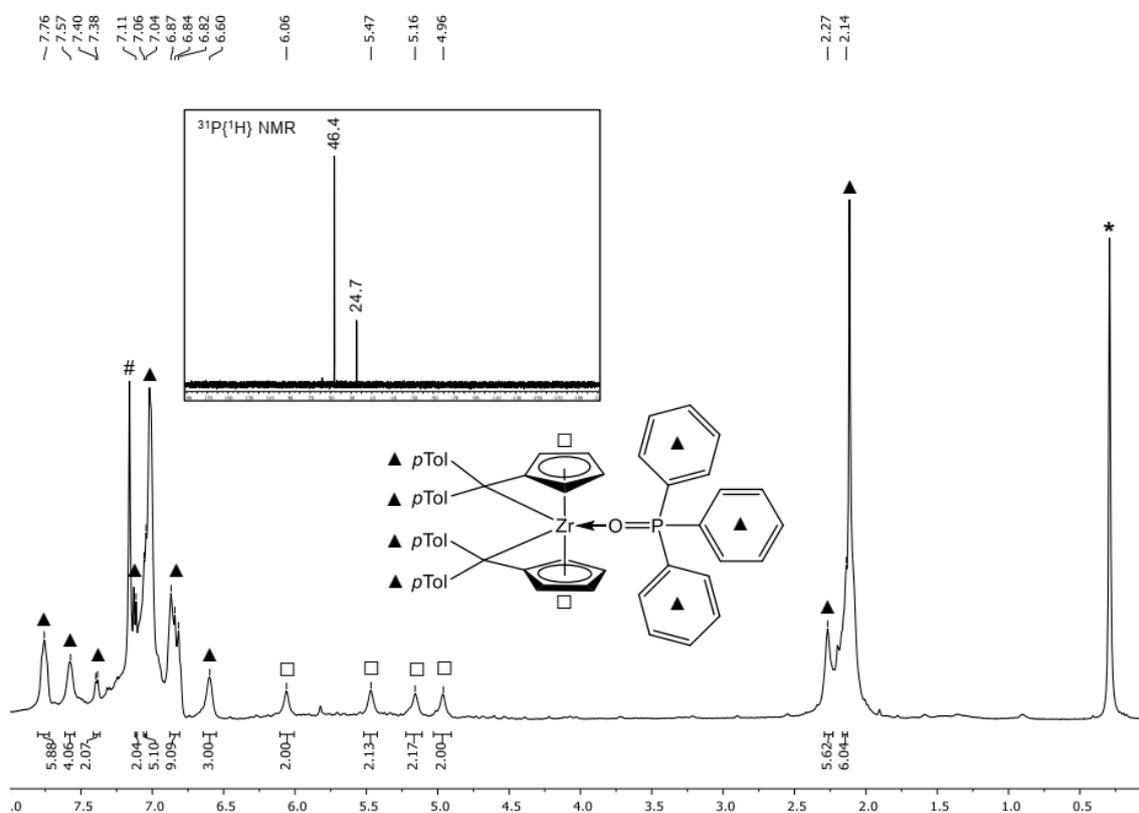
### 3.6.3 Austausch mit Triphenylphosphanoxid

Ausgehend von  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) wurde durch Reaktion mit Triphenylphosphanoxid die Verbindung **Zr5a** erhalten (Abb.: 3-57).



**Abbildung 3-57:** Schematische Darstellung der Reaktion von **2** mit Triphenylphosphanoxid zu der Verbindung **Zr5a** unter Verlust von THF.

Dazu wurde  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) in *n*-Pentan suspendiert und mit einem Äquivalent Triphenylphosphanoxid (gelöst in wenig Toluol) zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für 16 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die Verbindung **Zr5a** als grüner Feststoff erhalten. Da im NMR-Spektrum nicht-koordinierendes Phosphanoxid zu verzeichnen ist, kann über die Ausbeute keine Aussage getroffen werden. Die Bildung von **Zr5a** kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. In Abbildung 3-58 ist das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **Zr5a** abgebildet.



**Abbildung 3-58:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindungen **Zr5a**, (500 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), (Legende: \* Schliff fett, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) sowie  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum (202 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

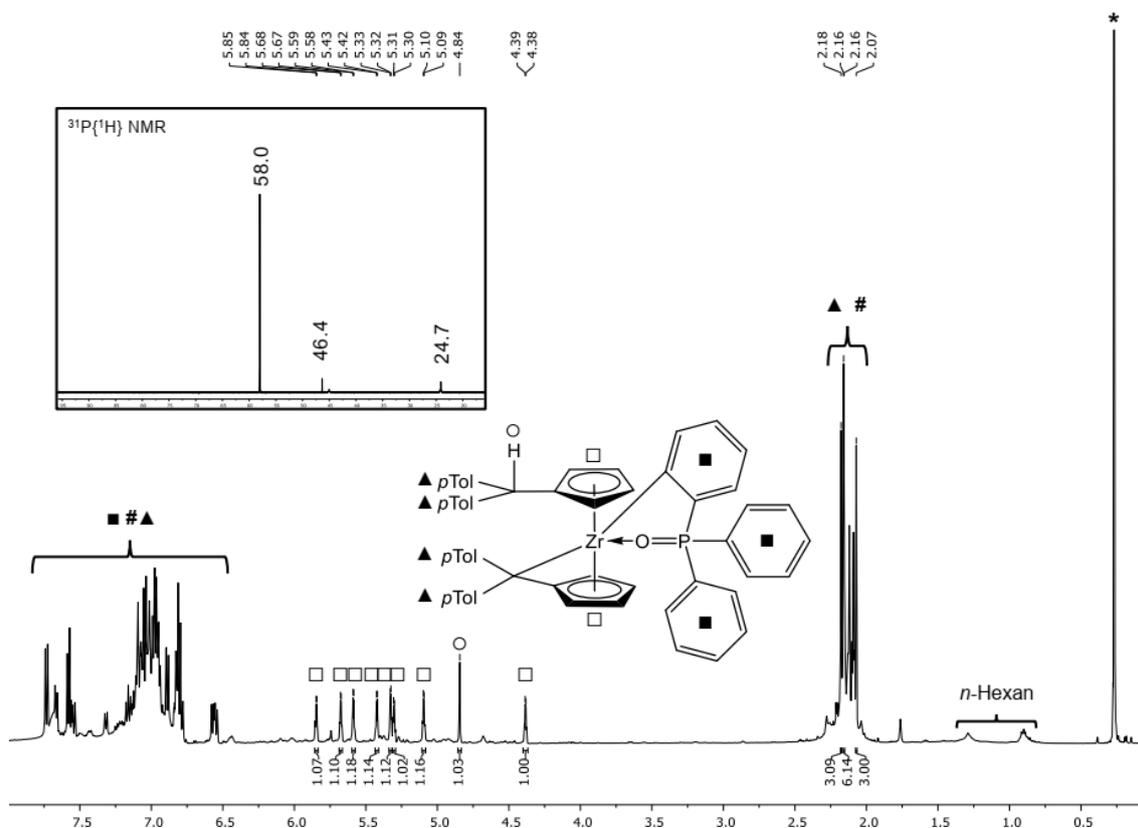
Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung **Zr5a** zeigt im Hochfeld zwei Singulett-Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 2.14$  und 2.27 ppm mit jeweils einem Integral von sechs Protonen. Diese Signale werden als die vier Methylgruppen der  $p$ -Tolylsubstituenten ( $\blacktriangle$ ) identifiziert. Die acht Ringprotonen der Fulvenliganden ( $\square$ ) spalten als vier Signale, im Bereich von  $\delta = 5.16$  bis 6.06 ppm auf, mit jeweils einem Integral von zwei Protonen, was für ein symmetrisches Ligandensystem spricht. Weiterhin ist kein Signal für protonierte  $\text{C}_{\text{exo}}$ -Atome zu verzeichnen, was für zwei intakte Fulveneinheiten spricht. Auch fehlen die Signale des koordinierenden THF-Liganden, was eine Substitution des THF-Liganden gegen das Phosphanoxid zeigt. Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, wobei das Signal bei  $\delta = 24.7$  ppm dem unkoordinierten Triphenylphosphanoxid zugeordnet werden kann. Das zweite Signal liegt bei  $\delta = 46.4$  ppm und ist aufgrund seiner Tieffeldverschiebung dem koordinierten Triphenylphosphanoxid zuzuordnen. In der folgenden Tabelle 3-13 sind die chemischen Verschiebungen der Cp- bzw. Fv-Protonen von **Zr5a** mit denen von  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) zusammengestellt.

**Tabelle 3-13:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  NMR-Daten von Verbindung **Zr5a** im Vergleich mit  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**).

Verbindung:	Fv-H $\delta$ [ppm]
<b>Zr5a</b>	4.96, 5.16, 5.47, 6.06
<b>2</b> <sup>21</sup>	4.17, 4.39, 5.72, 6.43

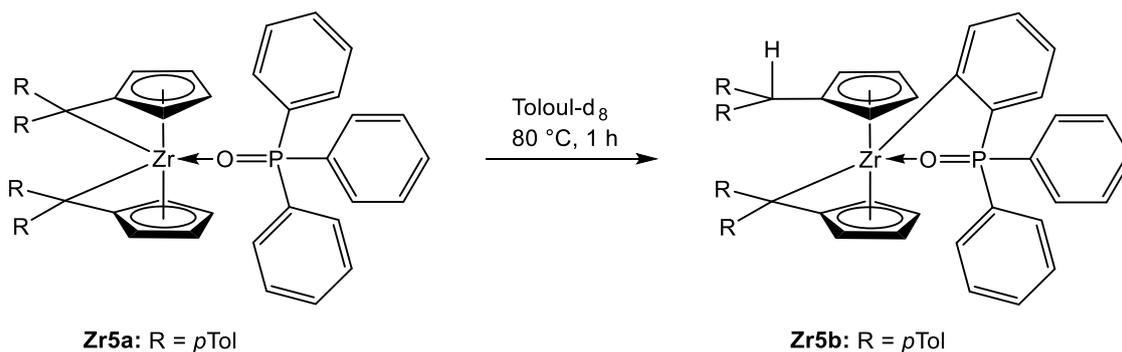
Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der Fulven-Ringprotonen zeigen sich keine gravierenden Hoch- oder Tieffeldverschiebungen der Signale. Dennoch zeigen sich Abweichungen untereinander, so dass davon auszugehen ist das eine Substitution des THF-Liganden gegen das Triphenylphosphanoxid gelungen ist.

Analog zu dem NHC-Addukt **Zr5a** (vgl. Kapitel 3.6.1) wurde auch bei Verbindung **Zr5a** Untersuchungen zur thermischen Stabilität durchgeführt. Hierzu wurde **Zr5a** in Toluol- $d_8$  gelöst und für jeweils 1 h bei 60 °C und 80 °C erhitzt. Anschließend wurden jeweils ein  $^1\text{H}$  NMR- sowie ein  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum gemessen. In Abbildung 3-59 ist das  $^1\text{H}$  NMR- und das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum der Reaktion (80 °C, 1 h) abgebildet. Anders als bei dem NHC-Addukt **Zr3**, das in Lösung bis mindestens 100 °C stabil bleibt, wird bei Verbindung **Zr5a** schon bei einer Temperatur von 60 °C die Bildung von kleinen Signalen beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 1 h bei 80 °C sind die Signale der Fulven-Ringprotonen zur Gänze verschwunden und acht neue Cp- bzw. Fv-Signale ( $\square$ ) mit jeweils einem Integral von einem Proton, sind im Bereich von  $\delta = 4.38$  bis 5.84 ppm erschienen. Weiterhin wird bei  $\delta = 4.84$  ppm ein scharfes Singulett-Signal mit einem Integral von einem Proton detektiert, das dem  $\text{C}_{\text{exo}}\text{-H}$  ( $\circ$ ) zugeordnet werden kann. Diese Signale lassen sich mittels  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren eindeutig als solche identifizieren. Im Hochfeldbereich erscheinen, neben den Signalen für das Toluol- $d_8$ , vier Singulett-Signale, die den vier Methylgruppen ( $\blacktriangle$ ) der *p*-Tolylsubstituenten zugeordnet werden können. Im Tieffeldbereich befinden sich die Signale der Phenylprotonen ( $\blacksquare$ ) die zum Teil durch die Lösungsmittelsignale überlagert werden und keine sinnvolle Integration zulassen. Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigt insgesamt drei Signale. Das Signal bei  $\delta = 24.1$  ppm kann dem unkoordinierten Triphenylphosphanoxid zugeordnet werden. Das Signal bei  $\delta = 46.4$  ppm gehört zu der Ausgangsverbindung **Zr5a**. Das Signal bei  $\delta = 58.0$  ppm lässt sich der neuen Verbindung **Zr5b** zuordnen, das im Vergleich zu **Zr5a** um weitere 12 ppm ins Tieffeld verschoben ist.



**Abbildung 3-59:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindungen **Zr5b**, (500 MHz, 305 K,  $\text{Toluol-d}_8$ ), (Legende: \* Schliff fett, #  $\text{Toluol-d}_8$ ) sowie  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum (202 MHz, 305 K,  $\text{Toluol-d}_8$ ).

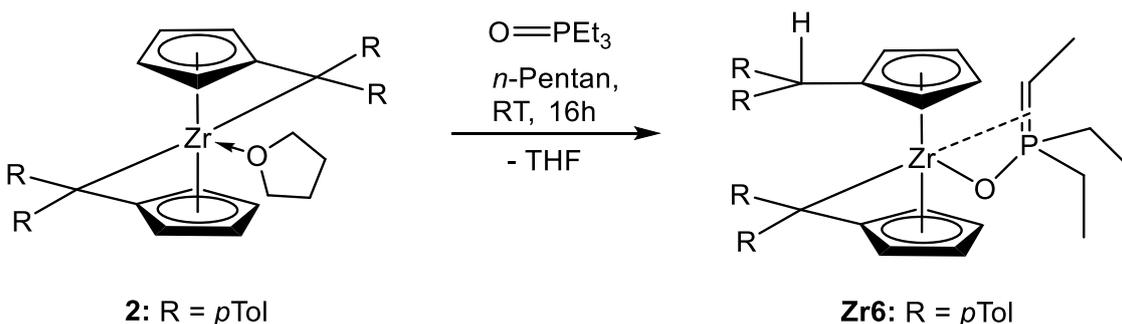
Das charakteristische Aufspaltungsmuster der Cyclopentadienyl- bzw. der Fulven-Ringprotonen ( $\square$ ) in acht einzelne Signale als auch das Vorhandensein eines Signals für ein protoniertes  $\text{C}_{\text{exo}}$  ( $\circ$ ) legen nahe, dass es hier zu einer C–H-Aktivierung im Bereich der Phenylringe des Phosphanoxids gekommen ist. Auch das Vorhandensein von vier Methylsignalen ( $\blacktriangle$ ) im Hochfeldbereich bestätigt ein unsymmetrisches Ligandensystem, wie es bei der Aktivierung von nur einem Fulvenhenkel zustande kommt. Weiterhin zeigt auch die erneute Tieffeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$  NMR-Signals das eine Veränderung in der chemischen Umgebung des Zirconiumatoms stattgefunden haben muss, was zu einer Erhöhung der Lewis-Acidität führt und somit zu der Tieffeldverschiebung des Phosphor-Signals. In Abbildung 3-60 ist das Reaktionsschema der Thermolyse von **Zr5a** dargestellt.



**Abbildung 3-60:** Schematische Darstellung der Reaktion von **Zr5a** zu der Verbindung **Zr5b** nach Erhitzen.

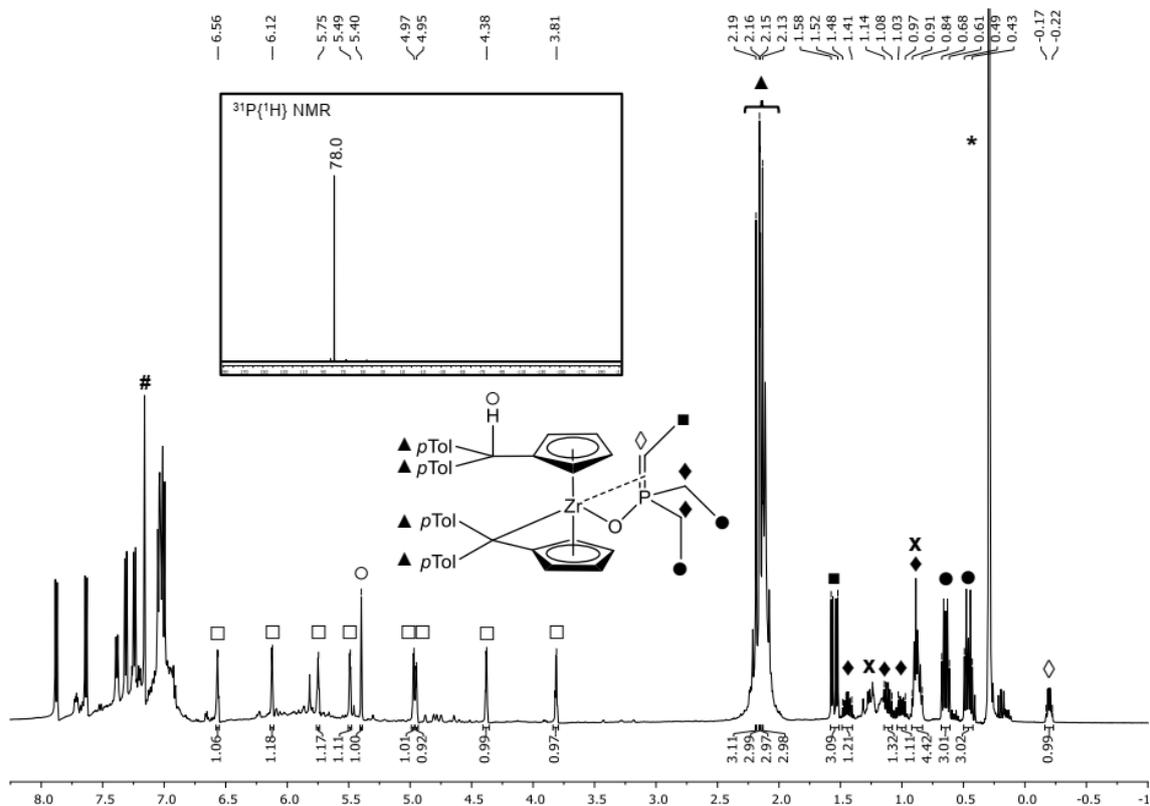
### 3.6.4 Austausch mit Triethylphosphanoxid

Ausgehend von  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) wurde durch Reaktion mit Triethylphosphanoxid die Verbindung **Zr6** erhalten (Abb.: 3-61).



**Abbildung 3-61:** Schematische Darstellung der Reaktion von  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) mit Triethylphosphanoxid zu der Verbindung **Zr6** unter Verlust von THF.

Dazu wurde  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) in einen Schlenk-Kolben gegeben und in *n*-Pentan suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0.9 Äquivalenten Triethylphosphanoxid (gelöst in wenig *n*-Hexan). Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für 16 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde Verbindung **Zr6** als gelbbrauner Feststoff erhalten. Die Bildung von **Zr6** kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. In Abbildung 3-62 ist das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **Zr6** abgebildet.

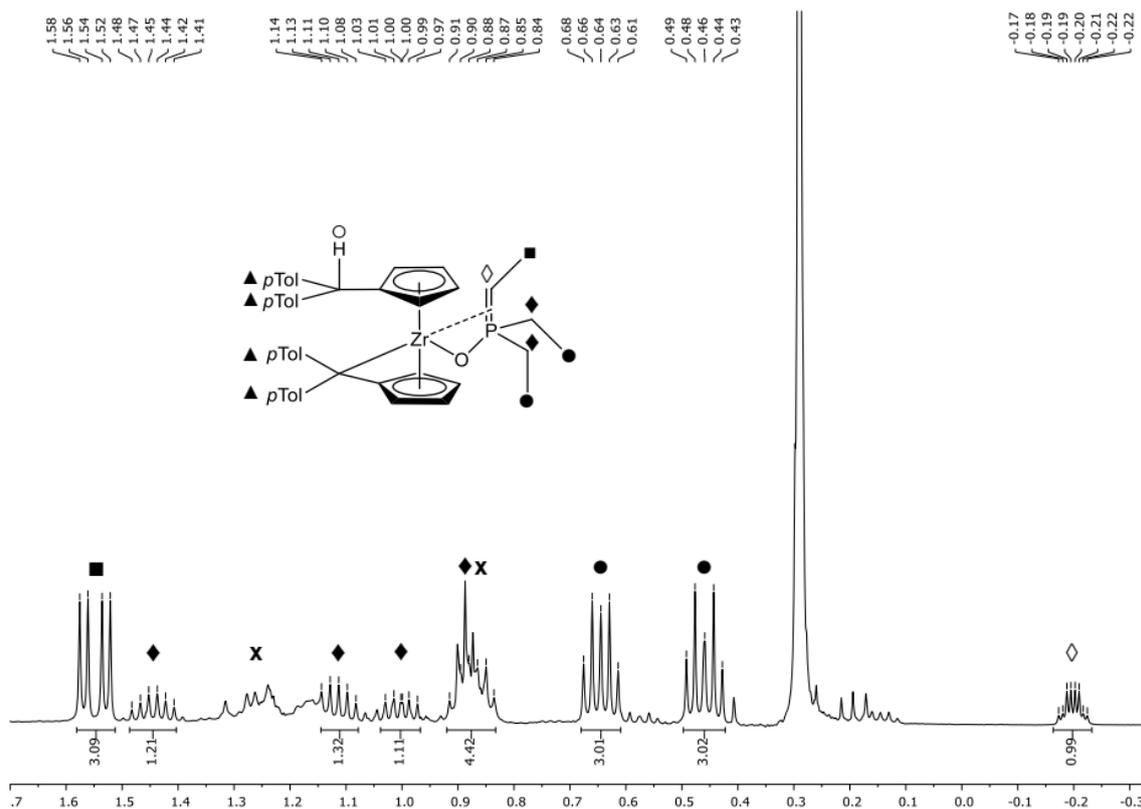


**Abbildung 3-62:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindungen **Zr6**, (500 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), (Legende: \* Schliff fett, x *n*-Pentan, #  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) sowie  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum (202 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Bei Betrachtung des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums der Verbindung **Zr6** fällt auf, dass die Signale des zuvor koordinierend THF-Liganden nicht mehr zu detektieren sind. Die Signale der vier Methylgruppen der *p*-Tolylsubstituenten ( $\blacktriangle$ ) werden im Hochfeldbereich als vier Singulettensignale ( $\delta = 2.13, 2.15, 2.16$  und  $2.19$  ppm) gefunden. Weiterhin zeigt sich die Ausbildung von acht Signalen für die insgesamt acht Protonen des Cyclopentadienyl- bzw. des Fulvenrings ( $\square$ ) in einem Bereich von  $\delta = 3.81$  bis  $6.56$  ppm. Die Aufspaltung in acht einzelne Signale ist auf unterschiedliche Ligandensysteme zurückzuführen, die durch die Protonierung von nur einem Fulvenliganden zustande kommt. Das Signal des protonierten  $\text{C}_{\text{exo}}$  ( $\circ$ ) wird bei einer, für diese Verbindungsklasse charakteristischen, chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.40$  ppm mit einem Integral von einem Proton detektiert. Die Zuordnung erfolgte über  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationspektren und konnte dem, für exocyclische Kohlenstoffatome charakteristischen,  $^{13}\text{C}$  NMR-Signal bei  $\delta = 50.1$  ppm zweifelsfrei zugeordnet werden.

Das für die Protonierung des  $\text{C}_{\text{exo}}$  notwendige Proton stammt aus einer der Methylengruppen des Triethylphosphanoxyds. Dies zeigt sich bei Betrachtung des Hochfeldbereiches des Spektrums (Abb.: 3-63). Während bei intakten Ethylresten des

Phosphanoxids jeweils ein Signal für die drei Methylgruppen sowie für die drei Methylengruppen zu verzeichnen wäre, so zeigt sich hier ein komplexeres Aufspaltungsmuster. So befindet sich das Signal des Protons der jetzigen Methingruppe (◇) bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -0.17$  bis  $-0.22$  ppm. Die dazugehörige Methylgruppe (■) zeigt ein Signal bei  $\delta = 1.41$  bis  $1.58$  ppm. Die Zusammengehörigkeit dieser beiden Signale lässt sich über die Kopplungen sowie über die Fernkopplungen belegen. So lässt sich im  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  HMQC-Spektrum eine Kopplung der Methylgruppe (■) zu den  $^{13}\text{C}$ -Signalen bei  $\delta = 14.6$  ppm detektieren. Eine Fernkopplung der Methingruppe (◇) zu diesen  $^{13}\text{C}$ -Signalen wird im  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  HMBC-Spektrum detektiert. Weiterhin zeigt die Methingruppe (◇) im  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  HMQC-Spektrum eine Kopplung zu den  $^{13}\text{C}$ -Signalen bei  $\delta = 7.5$  und  $7.9$  ppm. Auch hier wird eine Fernkopplung der Methylgruppe (■) im  $^1\text{H},^{13}\text{C}$  HMBC-Spektrum zu diesen  $^{13}\text{C}$ -Signalen gefunden.



**Abbildung 3-63:** Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums der Verbindungen **Zr6**, (500 MHz, 305 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), (Legende: **x** *n*-Pentan)

Auch das Ausspaltungsmuster der Methingruppe (◇) als Quartett vom Duplett gibt zusätzliche Hinweise auf die vorliegende Struktur. Für magnetisch äquivalente Kerne  $A_n$ , die mit zwei weiteren Arten von Nachbarkernen  $M_m$  und  $X_l$  koppeln, kann die Multiplizität für halbzahlige Spins mit  $(m + 1) \cdot (l + 1)$  berechnet werden.<sup>79</sup> Für die Methingruppe gilt also:  $m = 3$  (Protonen der benachbarten Methylgruppe) und für  $l = 1$  (Phosphoratom)

und somit  $A_n = (3 + 1) \cdot (1 + 1) = 8$ , was auch mit dem Aufspaltungsmuster von acht Linien in guter Übereinstimmung ist. Auch für dazugehörige Methylgruppe, dessen Signal als Duplett vom Duplett erscheint, können solche Berechnungen erfolgen. Wird nun für  $m = 1$  gewählt (Proton der Methingruppe) und für  $l = 1$  (Phosphoratom) so ergibt sich eine Linienanzahl von:  $(1 + 1) \cdot (1 + 1) = 4$ , was auch im Spektrum gezeigt wird.

Weiterhin erscheinen die Signale der beiden weiteren Methylgruppen (●) der Phosphaneinheit im Hochfeldbereich bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 0.43$ - $0.49$  ppm sowie von  $\delta = 0.61$ - $0.68$  ppm jeweils als Duplett vom Triplet. Die dazugehörigen Protonen der Methylengruppen (◆) werden hier als vier einzelne Signale ( $\delta = 0.84$ - $0.81$  ppm wobei das Signal zusätzlich von Lösungsmittelsignalen überlagert ist;  $\delta = 0.97$ - $1.03$  ppm,  $1.08$ - $1.14$  ppm,  $1.41$ - $1.48$  ppm) mit jeweils einem Integral von einem Proton gefunden. Die Zuordnung erfolgte auch hier mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR-Korrelationsspektren sowie über  $^{13}\text{C}$ -dept-135-Experimente.

Im Tieffeldbereich befinden sich die Signale der Phenylprotonen von  $7.00$ - $7.89$  ppm. Da hier aber ( $p\text{Tol}_2\text{Fv}$ ) $_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) im leichten Überschuss eingesetzt wurde, kommt es hier zu Signalüberlagerungen die eine sinnvolle Integration nicht zulassen.

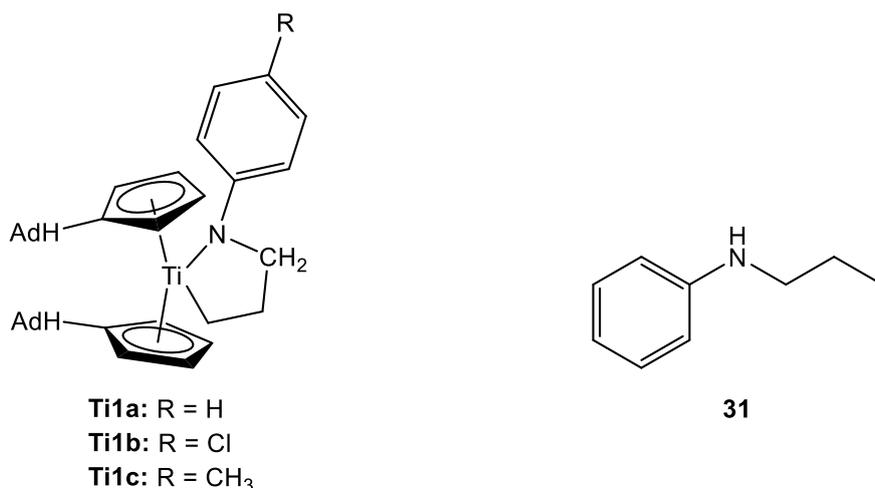
Bei Betrachtung des  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrums wird ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 78.0$  ppm detektiert, was im Vergleich mit dem freien Triethylphosphanoxid ( $\delta = 47.4$  ppm)<sup>92</sup> eine signifikante Tieffeldverschiebung erfährt. Diese Tieffeldverschiebung zeigt eine Koordination des Phosphans an das Metallzentrum, da dadurch eine Verlagerung der Elektronendichte des Phosphoratoms zum Lewis-sauren Metallzentrum hin induziert wird, welche das Phosphoratom entschirmt.

Eine Einordnung in die Gutmann-Beckett-Skala<sup>93, 94</sup> zur Bestimmung der Lewis-Acidität von ( $p\text{Tol}_2\text{Fv}$ ) $_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) kann hier jedoch nicht durchgeführt werden. Aufgrund der C–H-Aktivierung einer der Ethylgruppen, unter Protonierung des  $\text{C}_{\text{exo}}$ , wurde die elektronische Umgebung des Komplexes verändert, so dass hier keine sinnvolle Aussage über dessen Lewis-Acidität getroffen werden kann.

#### 4 Zusammenfassung

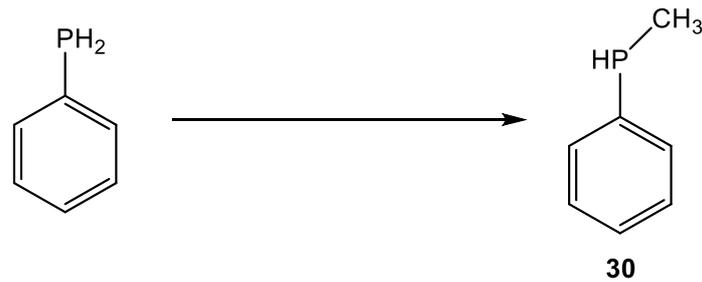
Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Bindungsaktivierungsreaktionen unter Beteiligung niedervalenter Metallkomplexe der Gruppe IV. So wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Element-H Aktivierungsreaktionen N- und P-haltiger Substrate in der Koordinationssphäre von Pentafulvenkomplexen des Titans und des Zirconiums untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit konnten Schlüsselschritte der Hydroaminoalkylierung von Alkenen auf Ethylen ausgeweitet werden. Hier gelang es die Insertion von Ethylen in Titanaaziridine strukturell nachzuweisen. Die erhaltenen Titanapyrrolidine **Ti1a-c** konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Darüber hinaus wurden von Verbindung **Ti1b** Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Weiterhin wurde bei der wässrigen Aufarbeitung der Titanapyrrolidine, das entsprechende Hydroaminoalkylierungsprodukt, das *N*-Propylanilin (**31**) erhalten (Abb.: 4-1).



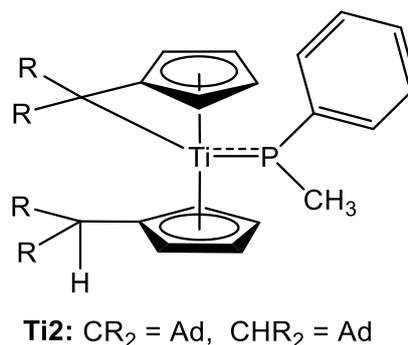
**Abbildung 4-1:** Titanapyrrolidine **Ti1a-d** und das Produkt der Hydrolyse von Verbindung **Ti1a** zu dem *N*-Propylanilin (**31**).

Im Weiteren wurden Versuche unternommen, die Metallaaziridin Chemie auf Phosphane zu übertragen. Zunächst erfolgte die Synthese des Methyl(phenyl)phosphans (**30**), ausgehend von Phenylphosphan, nach einer literaturbekannten Syntheseroute (Abb.: 4-2). Dabei war zu beachten das sich sowohl das Phenylphosphan sowie das Methyl(phenyl)phosphan pyrophor verhalten.



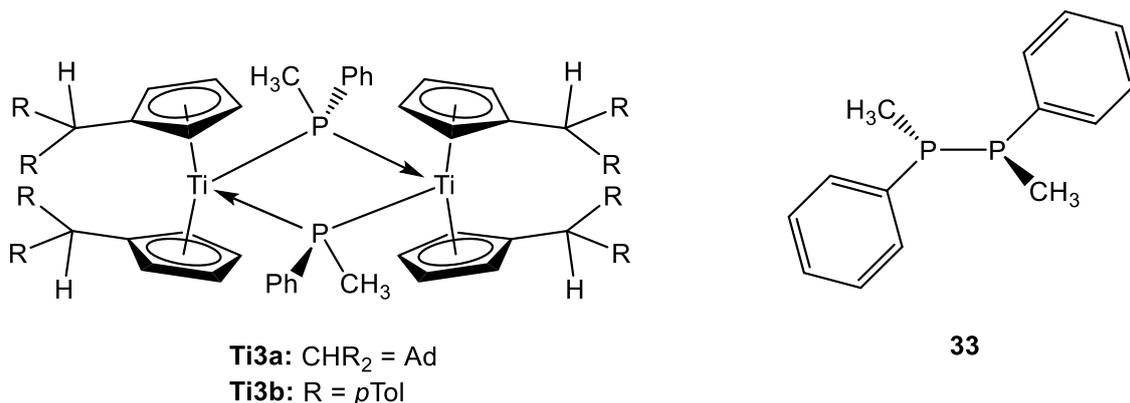
**Abbildung 4-2:** Schematische Darstellung der Synthese des Methyl(phenyl)phosphans (**30**) ausgehend von Phenylphosphan.

Als Ergebnis wurde bezüglich der Reaktion der Bis(pentafulven)titankomplexe **1a, b** mit Methyl(phenyl)phosphan zunächst die monosubstituierte Spezies **Ti2** unter P–H-Aktivierung erhalten. Anhand der  $^{31}\text{P}$  NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde eine extreme Verschiebung des Wertes für das Phosphoratom in das Tieffeld festgestellt. Anhand dieser Verschiebung kann für das Phosphoratom hier eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung angenommen werden. Somit lässt sich für die Bindungssituation von **Ti2** eine Ti=P-Doppelbindung formulieren (Abb.: 4-3).



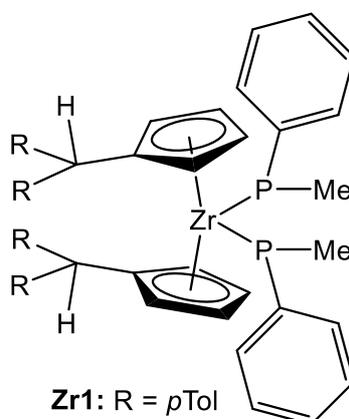
**Abbildung 4-3:** Durch Reaktion des Bis(pentafulven)titankomplexes **1a** mit Methyl(phenyl)phosphan erhaltenen Verbindung **Ti2**.

Im weiteren Reaktionsverlauf bilden sich die zweifach phosphid-verbrückten, dimeren Ti(III)-Spezies **Ti3a, b** aus. Weiterhin wurde die Diphosphanverbindung **33** als Nebenprodukt erhalten. Die dimeren Strukturen sowie die Diphosphanverbindung konnten jeweils mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abb.: 4-4).



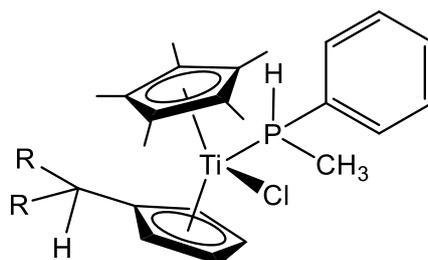
**Abbildung 4-4:** Durch Reaktion der Bis(pentafulven)titaniumkomplexe mit Methyl(phenyl)phosphan erhaltenen Verbindungen **Ti3a, b** und **33**.

Aus der Reaktion des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **2** mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) wurde, unter P–H-Aktivierung, die hochsymmetrische, disubstituierte Verbindung **Zr1** erhalten. Das Vorhandensein dieser Spezies wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen verifiziert. Die Werte der <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Untersuchung zeigen in dem Fall eine sp<sup>3</sup>-Hybridisierung und eine damit einhergehende pyramidale Geometrie des Phosphoratoms (Abb.: 4-5).



**Abbildung 4-5:** Reaktion des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes mit Methyl(phenyl)phosphan zu der disubstituierten Verbindung **Zr1**.

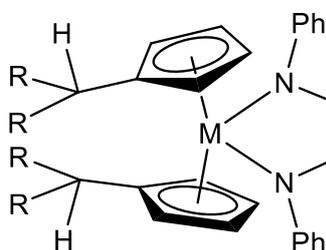
Bei Umsetzung des Mono(pentafulven)titaniumkomplexes **3a** (R = Ad) mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) wurde die Ti(III)-Spezies **Ti4** erhalten bei der der Phosphanligand eine dative Koordination mit dem Titanzentrum eingegangen ist. Weiterhin wurde jeweils das exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenliganden protoniert. Von der Verbindung **Ti4** konnte weiterhin ein Einkristall erhalten werden, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war. So konnte die vorliegende Struktur eindeutig ermittelt werden (Abb.: 4-6).



**Ti4:**  $\text{CR}_2 = \text{Ad}$

**Abbildung 4-6:** Reaktion des Mono(pentafulven)titanokomplexes **3a** mit Methyl(phenyl)phosphan (**30**) zu der Ti(III)-Verbindungen **Ti4**.

Ein weiteres Augenmerk lag auf der Betrachtung der konkurrierenden N–H- / C–H-Aktivierung. Durch die Reaktion der Bis(pentafulven)metallkomplexe **1a**, **b** und **2** mit 1,2-Dianilinoethan (**41**) wurden die Diazametallacyclopentane **Ti5a**, **b** und **Zr2** unter doppelter N–H-Aktivierung erhalten (Abb.:4-7). Eine C–H-Aktivierung an einer der Methylengruppen des 1,2-Dianilinoethans wurde hier nicht beobachtet. Weiterhin konnten die drei Verbindungen mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen einwandfrei identifiziert und charakterisiert werden. Weiterhin konnten von **Ti5a**, **b** Einkristalle erhalten werden die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



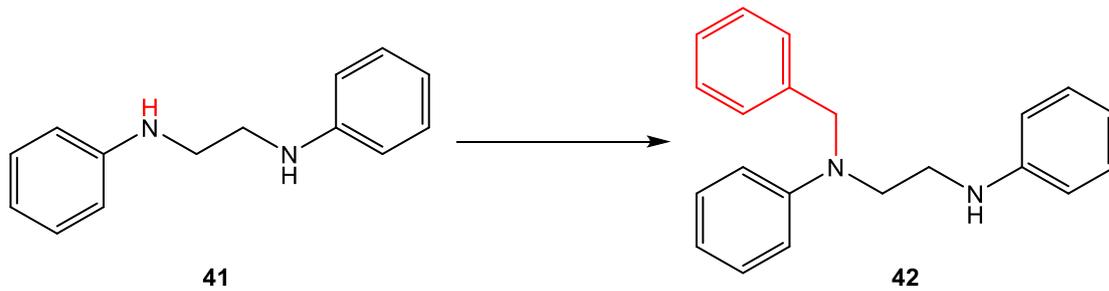
**Ti5a:**  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{CHR}_2 = \text{AdH}$

**Ti5b:**  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{R} = p\text{Tol}$

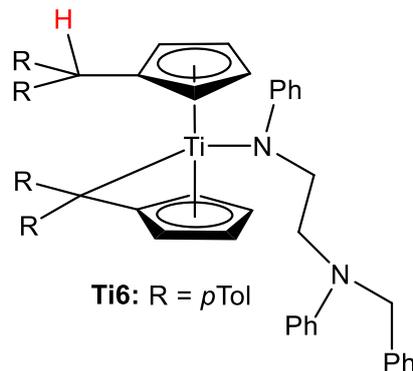
**Zr2:**  $\text{M} = \text{Zr}$ ,  $\text{R} = p\text{Tol}$

**Abbildung 4-7:** Durch die Reaktion des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes **2** mit 1,2-Dianilinoethan erhaltene Verbindungen **Ti5a**, **b** und **Zr2**.

Nach Substitution einer der Protonen an einer der N–H-Funktionen des 1,2-Dianilinoethans (**41**) unter Bildung von *N*-Benzyl-*N,N*-diphenylethyldiamin (Abb.: 4-8) wurde nach Umsetzung mit den Bis(pentafulven)titanokomplexen **1a**, **b** die monosubstituierte Verbindung **Ti6** erhalten werden (Abb.: 4-9).

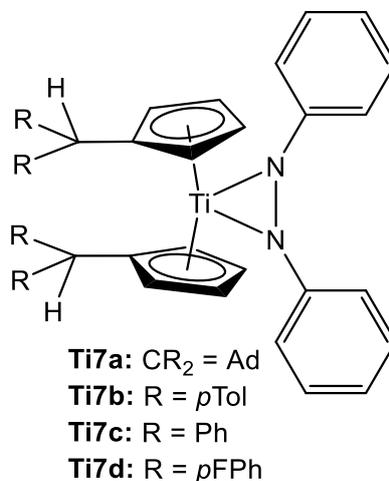


**Abbildung 4-8:** Synthese des *N*-Benzyl-*N,N*-diphenylethylenediamin (**42**) ausgehend von 1,2-Dianilinoethan (**41**).



**Abbildung 4-9:** Aus der Reaktion des Bis(*p*-tolylpentafulven)titanokomplexes (**1b**) mit *N*-Benzyl-*N,N*-diphenylethylenediamin (**42**) erhaltene Monoamidverbindung **Ti6**.

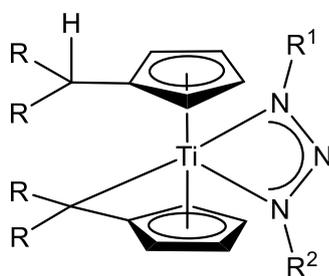
Weiterhin wurde aus der Reaktion der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1a-d** mit 1,2-Diphenylhydrazin die Diazenkomplexe **Ti7a-d** unter doppelter N-H-Aktivierung erhalten (Abb.: 4-10). Es erfolgte dabei eine Protonierung der exocyclischen Kohlenstoffatome. Alle drei Verbindungen konnten NMR-Spektroskopisch einwandfrei identifiziert werden. Zudem konnten von **Ti7a** Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



**Abbildung 4-10:** Reaktion der Bis(pentafulven)titanokomplexe **1a-d** mit 1,2-Diphenylhydrazin zu den Diazenverbindungen **Ti7a-d**.

Da die Generierung einer Imidospezies einen wichtigen Schlüsselschritt bei der Pyrrol Synthese nach *Tonks* darstellt, wurden mit den Diazenkomplexen Versuche zur Generierung von Imidospezies durchgeführt. Dazu wurden die Komplexe zunächst mit Pyridin versetzt und anschließend das Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit variiert. Die Generierung einer Imidospezies konnte dabei nicht bewiesen werden.

Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-d** gegenüber Triazenen ergaben, dass die Triazene nach N–H-Aktivierung unter Protonierung eines der exocyclischen Kohlenstoffatome in einer chelatisierenden  $\eta^2$ -Koordination an das Titanzentrum koordinieren (Abb.: 4-11).



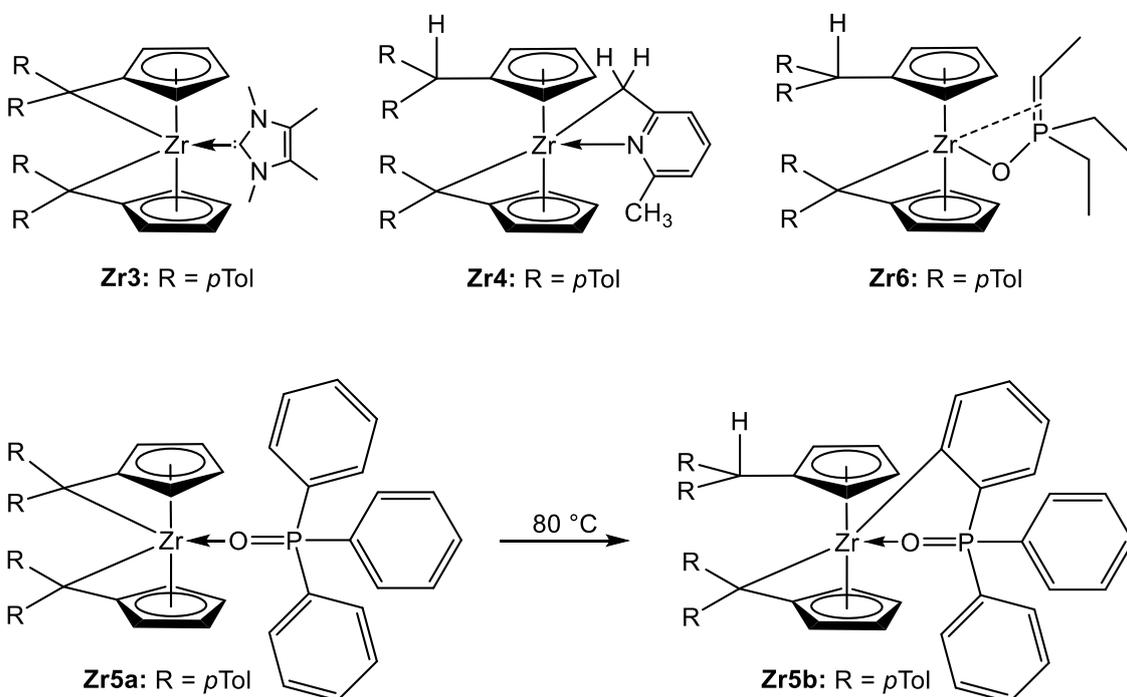
<b>Ti8a:</b> CR <sub>2</sub> = Adamantyliden CHR <sub>2</sub> = Adamantyl	<b>Ti9a:</b> CR <sub>2</sub> = Adamantyliden CHR <sub>2</sub> = Adamantyl
<b>Ti8b:</b> R = <i>p</i> Tol	<b>Ti9b:</b> R = <i>p</i> Tol
<b>Ti8c:</b> R = Ph	<b>Ti9c:</b> R = Ph
<b>Ti8d:</b> R = <i>p</i> FPh	<b>Ti9d:</b> R = <i>p</i> FPh
R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = <i>p</i> Tol	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = Ph

**Abbildung 4-11:** Umsetzung der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a-d** mit symmetrisch bzw. unsymmetrisch substituierten Triazenen zu den Triazenidokomplexen **Ti8a-d** und **Ti9a-d**.

Die acht neuen Vertreter dieser Verbindungsklasse konnten mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen einwandfrei identifiziert werden. Weiterhin wurden von Verbindung **Ti9c** Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Hierbei zeigte sich das die Verbindung einem haptotropen Shift unterlag und nun in einem dianionischen  $\pi$ - $\eta^2$ : $\pi$ - $\eta^3$ -Koordinationsmodus vorliegt.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden Experimente zur Substitution des schwach koordinierenden THF-Liganden des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes (**2**) unternommen. Hierbei wurde der Komplex mit NHC, 2,6-Lutidin, Triphenylphosphanoxid und Triethylphosphanoxid umgesetzt. In allen Fällen fand wie gewünscht ein Austausch des THF-Liganden gegen das dementsprechende Substrat statt. Im Fall des 2,6-Lutidin-

Komplexes (**Zr4**) sowie beim Triethylphosphanoxid-Komplex (**Zr6**) wurde zusätzlich eine C–H-Aktivierung beobachtet (Abb.: 4-12).



**Abbildung 4-12:** Durch Ligandenaustauschreaktionen erhaltene Verbindungen.

Anschließend wurden mit dem NHC-Addukt (**Zr3**) sowie mit dem Triphenylphosphanoxid-Addukt (**Zr5a**) Thermolyse Experimente durchgeführt um zu überprüfen ob sich die thermische Stabilität dieser Verbindungen erhöht hat. Im Falle des NHC-Adduktes **Zr3** wurde eine Erhöhung der thermischen Stabilität verzeichnet. Im Falle des Triphenylphosphanoxid-Adduktes **Zr5a** wurde durch die Erhöhung der Temperatur eine C–H-Aktivierung induziert und die Verbindung **Zr5b** wurde erhalten. Alle Verbindungen konnten mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen zweifelsfrei identifiziert und charakterisiert werden. Von den Verbindungen **Zr3** sowie **Zr4** konnten zusätzlich Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit konnte die Palette der E–H Aktivierungsreaktionen deutlich erweitert werden. Es zeigt sich, dass die Pentafulvenkomplexe früher Übergangsmetalle dazu unter vergleichsweise milden Bedingungen geeignet sind.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Spezielle Arbeitstechniken und Analytik

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Dazu wurde die gängige Schlenktechnik verwendet. Alle Glasgeräte wurden zeitnah vor der Verwendung mehrmals im Hochvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff 5.0 (200 mbar Überdruck) gespült. Feststoffe wurden in einer Handschuhbox unter Argon Atmosphäre (8 mbar Überdruck) eingewogen. Flüssige Substanzen sowie Lösungsmittel wurden mithilfe von Einwegspritzen oder Teflonkanülen durch ein Septum zugegeben. Die verwendeten, halogenfreien Lösungsmittel wurden in Umlaufdestillen unter Stickstoff 5.0 Atmosphäre über einer Natrium/Kalium-Legierung getrocknet und destilliert. Als Indikator diente Benzophenon. Die verwendeten Chemikalien wurden durch die Arbeitsgruppe Beckhaus zur Verfügung gestellt, von gängigen Chemikalienhändlern bezogen oder wie in Kapitel 5.2 beschrieben, selbst dargestellt.

#### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker AVANCE 300 Spektrometer* (Messfrequenz:  $^1\text{H-NMR} = 300.1 \text{ MHz}$ ) oder einem *Bruker AVANCE 500 Spektrometer* (Messfrequenzen:  $^1\text{H-NMR} = 499.9 \text{ MHz}$ ;  $^{13}\text{C-NMR} = 125.7 \text{ MHz}$ ) gemessen. Als interner Standard wurden die Restprotonensignale ( $^1\text{H-NMR}$ ) bzw. die Kohlenstoffsignale ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) der deuterierten Lösungsmittel verwendet. Die chemische Verschiebung wird gegen Tetramethylsilan ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ ) angegeben. Zur genaueren Zuordnung der Signale wurden zweidimensionale  $^1\text{H}/^1\text{H-COSY}$ - sowie  $\text{HMQC}$ - und  $\text{HMBC}$ -Spektren gemessen. Oxidations- und Hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in einem NMR-Röhrchen mit Glasschliff und -stopfen gemessen.

#### Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker Tensor 27* mit MKII Golden Gate Signal Reflection Diamant ATR-System gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

#### Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristalle wurden mit einem polyfluorierten Inertöl an einer Kapillarnadel fixiert und unter Stickstoffkühlung vermessen. Die Gitterkonstanten und die

Reflexintensitäten wurden an einem *Bruker AXS D8 Venture Diffraktometer* gemessen. Als Röntgenquelle diente Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm).

### **Schmelzpunkt**

Der Schmelzpunkt wurde mit einem „Melt-Temp“-Gerät der Firma *Laboratory Devices, Cambridge* bestimmt. Der Messwert wurde nicht korrigiert.

### **Elementaranalyse (EA)**

Die Elementaranalyse wurde mit einem *EuroEA 3000 Elemental Analyser* durchgeführt. Aufgrund geringer Lösungsmittelrückstände in der Probe kann es dabei zu Abweichungen gegenüber dem berechneten Ergebnis kommen.

### **Massenspektrometrie (MS)**

Das Massenspektrum wurde mit einem Q-Tof-Premier der Firma *Waters* aufgenommen. Als Ionisationsmethode wurde die ESI (Elektrospray-Ionisation) verwendet. Es werden charakteristische Signale aufgeführt, deren Masse zu Ladungsverhältnis als dimensionslose Zahl angegeben wird. Die zu messenden Produkte wurden in Toluol gelöst und mit Methanol durch das Gerät geleitet.

## 5.2 Präparativer Teil

### 5.2.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

#### **TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>**

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>48</sup>

In einem 500 mL Dreihalskolben wurde 2.7 g (0.1 mol) zerkleinerte Aluminiumfolie vorgelegt. Nach Ausheizen der Apparatur wurden ca. 250 mL THF hinzugefügt und die Reaktionsmischung auf 0°C heruntergekühlt. Anschließend wurden 5 mL (44.81 mmol) Titan-tetrachlorid zu der Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Die hellblaue Suspension wurde auf ca. 65°C erwärmt wobei das Produkt in Lösung geht. Die warme Lösung wurde mittels Teflonkanüle vom verbliebenen Aluminium abgetrennt und über Nacht bei -20°C gelagert. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und die hellblauen Kristalle so oft mit wenig eiskaltem THF gewaschen bis die Waschlösung hellblau war. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 15.82 g (42.69 mmol, 95%)

#### **(AdFv)<sub>2</sub>Ti (1a), (pTol<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (1b), (Ph<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (1c), (pPh<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (1d)**

Die Synthesen erfolgten nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>20</sup>

54 mmol des entsprechenden Pentafulvens, 10 g (27 mmol) TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> und 984 mg (40.5 mmol) Magnesiumspäne wurden in THF bei RT gerührt bis das Magnesium verbraucht ist. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde mit dem gleichen Volumen ausgeheiztem Sand vermischt und mit 250 mL *n*-Hexan über eine „P3-Umlauffritte“ extrahiert. Die Mutterlauge wird dekantiert und der verbliebene Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion erhalten werden.

#### **(pTol<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Zr(thf) (2)<sup>21</sup>**

3.39 g (13.14 mmol) Di-*p*-tolylpentafulven, 2.5 g (6.57 mmol) frisch sublimiertes ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> und 3.02 g (26.17 mmol) Na/Hg (20%) wurden in 100 mL THF bei RT gerührt bis sich eine Hg-Kugel gebildet hat. Die Reaktionslösung wurde vom Quecksilber abgetrennt und anschließend filtriert (P4-Fritte/ Celite). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde mit dem gleichen Volumen

ausgeheiztem Sand vermischt und mit *n*-Pentan bei max. 50°C über eine „P3-Umlauffritte“ extrahiert. Die Mutterlauge wird dekantiert und der verbliebene Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion erhalten werden.

Ausbeute: 2.514 g (3.69 mmol, 56%)

### **Cp\*(AdFv)TiCl (3a)**<sup>95</sup>

686 mg (3.456 mmol) Adamantylidenpentafulven, 1 g (3.456 mmol) Cp\*TiCl<sub>3</sub> und 84 mg (3.456 mmol) Magnesiumspäne wurden in THF (100 mL) bei RT gerührt bis das Magnesium verbraucht ist. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das verbliebende Rohprodukt wurde in *n*-Hexan gelöst und filtriert (P4/Celite). Das *n*-Hexan wurde im Vakuum entfernt und der goldgelbe Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.143 g (2.742 mmol, 79%)

### **Cp\*(pTolFv)TiCl (3b)**<sup>25</sup>

893 mg (3.456 mmol) Di-*p*-Tolylpentafulven, 1 g (3.456 mmol) Cp\*TiCl<sub>3</sub> und 84 mg (3.456 mmol) Magnesiumspäne wurden in THF (100 mL) bei RT gerührt bis das Magnesium verbraucht ist. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das verbliebende Rohprodukt wurde in Toluol gelöst und filtriert (P4/Celite). Das Toluol wurde im Vakuum entfernt und der goldgelbe Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.382 g (2.897 mmol, 84%)

### **18a (IT39)**<sup>55</sup>

1 g (2.25 mmol) (AdFv)<sub>2</sub>Ti (**1a**) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt. 241 mg (2.25 mmol) *N*-Methylanilin wurde in wenigen mL *n*-Hexan gelöst und zu **1a** gegeben. Anschließend erfolgte die weitere Zugabe von ca. 15 mL *n*-Hexan. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei RT bildete sich ein gelber Feststoff. Nach dekantieren der Mutterlauge wurde der verbliebene Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 921 mg (1.67 mmol, 74%)

**18b** (IT40)<sup>55</sup>

2 g (4.48 mmol) (AdFv)<sub>2</sub>Ti (**1a**) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt. 632 mg (4.48 mmol) *p*-Chlor-*N*-Methylanilin wurde in wenigen mL *n*-Hexan gelöst und zu **1a** gegeben. Anschließend erfolgte die weitere Zugabe von ca. 20 mL *n*-Hexan. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei RT bildete sich ein gelber Feststoff. Nach dekantieren der Mutterlauge wurde der verbliebene Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 2.57 g (4.39 mmol, 98%)

**18c** (IT46)<sup>55</sup>

1 g (2.25 mmol) (AdFv)<sub>2</sub>Ti (**1a**) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt. 270 mg (2.25 mmol) *N*-Methyl-*p*-Toluidin wurde in wenigen mL *n*-Hexan gelöst und zu **1a** gegeben. Anschließend erfolgte die weitere Zugabe von ca. 15 mL *n*-Hexan. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei RT bildete sich ein gelber Feststoff. Nach dekantieren der Mutterlauge wurde der verbliebene Feststoff mit wenig *n*-Hexan gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.183 g (1.67 mmol, 94%)

**Methyl(phenyl)phosphan (30)** (IT61)

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>57</sup>

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 2.10 g (91 mmol) Natrium in 50 mL trockenem Et<sub>2</sub>O vorgelegt. Es erfolgte die Zugabe von 10 g Phenylphosphan unter Bildung einer gelben Suspension. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt bis das Natrium abreagiert war. Die Suspension wurde auf 0°C heruntergekühlt und mit 5.66 mL (91 mmol) Iodmethan versetzt (stark exotherme Reaktion). Es erfolgte ein Farbwechsel von Gelb nach Weiß. Das Gemisch wurde für weiter 45 min. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Gemisches wurde das Et<sub>2</sub>O im Vakuum entfernt und das Produkt destilliert (180°C, Normaldruck). Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = 1.08-1.10 (m, 3 H, P-Me-H), 3.92, 4.32 (q,  $J$  = 7.73 Hz, 1 H, P-H), 7.05-7.10 (m, 3 H, Ph-H), 7.33-7.36 (m, 2 H, Ph-H) ppm.

**<sup>31</sup>P NMR** (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = -70.8 ppm.

**1,2,3-Triphenylimidazolidin**<sup>96</sup>

In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 5.52 g (26 mmol) 1,2-Dianilinoethan vorgelegt und in 200 ml Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 5.52 g (52 mmol) Benzaldehyd mit einer Spritze hinzugegeben und anschließend wurde die Lösung für 13 h unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene Suspension wurde mit 5 ml 1 N NaOH behandelt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen bis der pH-Wert neutral wurde (ca. 300 ml). Anschließend wurde der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 6.24 g (20.8 mmol, 80%)

**Schmelzpunkt:** 135 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ = 3.78 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.92 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.03 (s, 1 H, CH), 6.70-6.74 (m, 6 H, Ph-H), 7.17-7.21 (m, 5 H, Ph-H), 7.27 (t, <sup>3</sup>J = 7.27 Hz, 2 H, Ph-H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.45 Hz, 2 H, Ph-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ = 46.31 (2x CH<sub>2</sub>), 77.33 (CH), 113.77 (Ph-CH), 117.91 (Ph-CH), 127.82 (Ph-CH), 128.13 (Ph-CH), 128.50 (Ph-CH), 129.19 (Ph-CH), 141.35 (Ph-C), 145.76 (Ph-C) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3007 (vw), 2861 (vw), 2816 (w), 1594 (m), 1498 (m), 1470 (m), 1455 (m), 1361 (m), 1326 (m), 1303 (m), 1273 (m), 1236 (m), 1207 (w), 1186 (m), 1157 (w), 1100 (w), 1082 (w), 1031(w), 996 (w), 982 (m), 905 (w), 863 (w), 842 (w), 823 (vw), 811 (vw), 796 (vw), 741 (s), 687 (s), 614 (m), 580 (m) cm<sup>-1</sup>.

**N-Benzyl-N,N'-diphenylethyldiamin (42)**<sup>97</sup>

In einem Schlenkkolben wurden 8.32 ml (8.32 mmol) einer 1 M Lösung von BH<sub>3</sub> in THF vorgelegt und mittels eines Eisbades auf 0° C gekühlt. 2.50 g (8.32 mmol) 1,2,3-Triphenylimidazolidin, gelöst in 10 ml THF, wurden mit einer Spritze hinzugegeben. Dann wurde das Eisbad entfernt und die Lösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 2 N HCl (ca. 10 ml) versetzt. Nach Verdünnen mit etwa 10 ml Wasser wurde 2 N NaOH (ca. 12 ml) hinzugegeben. Es wurde mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert (3x50 ml) und die organische Phase über

MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde in Vakuum entfernt und das Produkt als farblose hochviskose Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 2.28 g (7.54 mmol, 91%)

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ = 3.00 (t, *J* = 3.00 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.14 (breites s, 1 H, NH), 3.19 (t, *J* = 3.19 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.21 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.37 (d, *J* = 6.38 Hz, 2 H, Ph-H), 6.67 (d, *J* = 6.67 Hz, 2 H, Ph-H), 6.74 (q, *J* = 6.75 Hz, 2 H, Ph-H), 7.03 (t, *J* = 7.04 Hz, 3 H, Ph-H), 7.08-7.18 (m, 6 H, Ph-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ = 41.52 (CH<sub>2</sub>), 50.39 (CH<sub>2</sub>), 54.98 (CH<sub>2</sub>), 113.15 (CH, Ph-CH), 117.47 (CH, Ph-CH), 117.80 (CH, Ph-CH), 127.06 (CH, Ph-CH), 127.14 (CH, Ph-CH), 128.35 (CH, Ph-CH), 128.86 (CH, Ph-CH), 129.60 (CH, Ph-CH), 129.72 (CH, Ph-CH), 139.20 (C, Ph-C), 148.40 (C, Ph-C), 149.07 (C, Ph-C) ppm.

**MS** (ESI) C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>; berechnet: 302.1783 g·mol<sup>-1</sup>  
C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>; berechnet: 303.1856 g·mol<sup>-1</sup>  
gefunden: m/z (%): 303.1864 (100) [M+H]<sup>+</sup>

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3404 (vw), 3024 (w), 2960 (w), 2927 (w), 2867 (w), 2325 (vw), 1598 (s), 1503 (s), 1452 (m), 1431 (w), 1356 (w), 1323 (m), 1295 (w), 1295 (w), 1253 (m), 1217 (w), 1195 (w), 1168 (w), 1129 (w), 1073 (w), 1029 (w), 988 (w), 953 (w), 875 (w), 746 (s), 728 (m), 691 (s), 614 (vw), 574 (vw) cm<sup>-1</sup>.

#### Tetramethylimidazol-2(3H)-thion<sup>84</sup>

5.91 g (56.5 mmol) Dimethylthioharnstoff und 5 g (56.5 mmol) 3-Hydroxy-2-Butanon werden in 150 mL 1-Hexanol gelöst und für 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das 1-Hexanol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig H<sub>2</sub>O sowie Et<sub>2</sub>O gewaschen und in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1) umkristallisiert. Das Produkt wurde als farblose Nadeln erhalten.

Ausbeute: 971 mg (6.2 mmol, 11%)\*

\* Ausbeute hier sehr gering, da sich der Rest Produkt in der Waschlösung befindet.

**Tetramethylimidazol-2-yliden**<sup>84</sup>

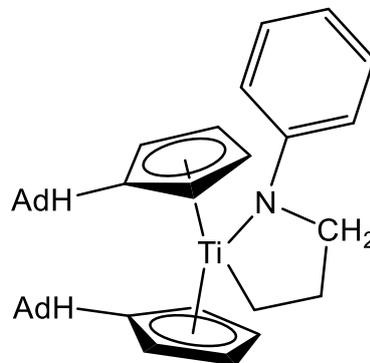
971 mg (6.2 mmol) Tetramethylimidazol-2(3H)-thion wurden in 100 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 607 mg (15.5 mmol) Kalium. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die Suspension über eine Umkehrfrittenkombination (P4) filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingengt und das Rohprodukt zur Aufreinigung 2x sublimiert (Ölbadtemperatur 90 – 95 °C).

Ausbeute: 180 mg (1.4 mmol, 23%) nach zweifacher Sublimation.

## 5.2.2 Einzelbeschreibung der Versuche

### Ti1a (IT45)

1 g (1.8 mmol) **18a** wurde in 2 mL *n*-Hexan suspendiert und in ein Young-Schlenkrohr gefüllt. Der Kolben mit dem Reaktionsgemisch wurde in flüssigen Stickstoff getaucht und nach Einfrieren der Suspension wurde der Kolben evakuiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit gasförmigem Ethylen versetzt (ca. 300 mbar Überdruck) und für 12h bei RT gerührt. Die gelbe Suspension färbte sich mit der Zeit dunkler. Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt im HV getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 813 mg (1.4 mmol, 78%)

**Schmelzpunkt:** 80 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305.2 K):  $\delta$  = 1.42-2.21 (m, 30H, Ad-H & Ti-CH<sub>2</sub>), 2.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.58 (s, 2H, C<sub>exo</sub>H), 3.12 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 5.36 (m, 2H, Cp-H), 5.73 (m, 2H, Ph-H), 5.99 (m, 2H, Cp-H), 6.03 (m, 2H, Cp-H), 6.36 (m, 2H, Cp-H), 6.74 (m, 1H, Ph-H), 7.13 (m, 2H, Ph-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = 28.2, 28.3 (CH, C-Ad), 30.8 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH, C-Ad), 32.4 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 32.5 (CH, C-Ad), 32.6 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 38.2 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 38.7 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 39.1 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 44.1 (C<sub>exo</sub>), 54.4 (N-CH<sub>2</sub>), 59.9 (Ti-CH<sub>2</sub>), 108.9 (CH, Cp), 113.1 (CH, Ph), 113.7 (CH, Cp), 114.7 (CH, Cp), 116.4 (CH, Ph), 116.6 (CH, Cp), 128.2 (CH, Ph), 135.4 (C<sub>ipso</sub>, Cp), 156.4 (C-N) ppm.

**<sup>15</sup>N NMR** (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = 188.4 ppm.

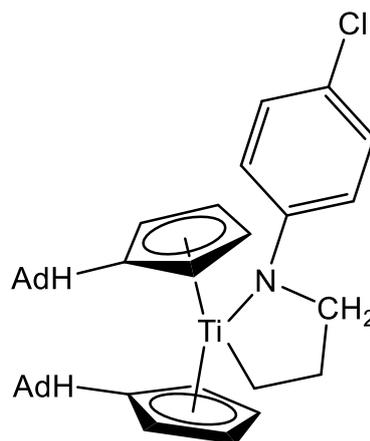
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2899 (vs), 2847 (s), 1601 (w), 1587 (w), 1504 (w), 1484 (w), 1467 (w), 1449 (w), 1353 (m), 1315 (vw), 1291 (vw), 1276 (w), 1261 (w), 1099 (m), 1079 (w), 1061 (w), 1045 (w), 1035 (w), 799 (s), 780 (m), 747 (s), 727 (m), 691 (s), 679 (w), 668 (w), 663 (w), 655 (w), 638 (w), 607 (w), 594 (w), 575 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 580 (37)  $[M+H]^+$ , 578 (0.9)  $[M-H]^+$ , 477 (100)  $[M-N\text{-Methylanilin-Ethylen}+CH_3O]^+$ , 136 (49)  $[M-AdH_2Fv_2Ti]^+$ .

**EA:** Ber. für  $C_{39}H_{49}NTi$  (%): C 81.81, H 8.52, N 2.42; Gef.: C 81.87, H 9.17, N 2.45.

**Ti1b** (IT47)

1 g (1.7 mmol) **18b** wurde in 8 mL *n*-Hexan suspendiert und in ein Young-Schlenkrohr gefüllt. Der Kolben mit dem Reaktionsgemisch wurde in flüssigen Stickstoff getaucht und nach Einfrieren der Suspension wurde der Kolben evakuiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit gasförmigem Ethylen versetzt (ca. 300 mbar Überdruck) und für 24h bei 65°C gerührt. Die gelbe Suspension färbte sich mit der Zeit dunkler. Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum



entfernt und das Produkt im HV getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einem Verdunstungsansatz einer Lösung des Produktes in *n*-Hexan mit wenigen Tropfen  $C_6D_6$  erhalten werden.

**Ausbeute:** 892 mg (1.45 mmol, 85%)

**Schmelzpunkt:** 90 °C.

**$^1H$  NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ , 305 K):  $\delta$  = 1.42-2.17 (m, 30H, Ad-H & Ti- $CH_2$ ), 2.38 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.49 (s, 2H,  $C_{exo}H$ ), 2.93 (m, 2H, N- $CH_2$ ), 5.29 (m, 2H, Cp-H), 5.46 (m, 2H, Ph-H), 5.95 (m, 4H, Cp-H), 6.30 (m, 2H, Cp-H), 7.09 (m, 2H, Ph-H) ppm.

**$^{13}C$  NMR** ( $C_6D_6$ , 125 MHz, 305 K):  $\delta$  = 28.2 (CH, C-Ad), 28.3 (CH, C-Ad), 30.5 ( $CH_2$ ), 32.3 (CH, C-Ad), 32.4 ( $CH_2$ , C-Ad), 32.5 (CH, C-Ad), 32.6 ( $CH_2$ , C-Ad), 38.1 ( $CH_2$ , C-Ad), 38.6 ( $CH_2$ , C-Ad), 39.0 ( $CH_2$ , C-Ad), 44.1 ( $C_{exo}$ ), 54.2 (N- $CH_2$ ), 60.4 (Ti- $CH_2$ ), 109.1 (CH, Cp), 113.7 (CH, Ph), 114.0 (CH, Cp), 115.0 (CH, Cp), 116.7 (CH, Cp), 120.2 (C-Cl), 128.0 (CH, Ph), 135.9 ( $C_{ipso}$ , Cp), 154.8 (C-N) ppm.

**$^{15}N$  NMR** ( $C_6D_6$ , 51 MHz, 305.1 K):  $\delta$  = 181.9 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2902 (m), 2847 (m), 2363 (w), 2356 (w), 2343 (w), 1599 (w), 1584 (w), 1797 (w), 1482 (m), 1467 (w), 1449 (m), 1354 (w), 1291 (m), 1263 (w), 1216 (w), 1176

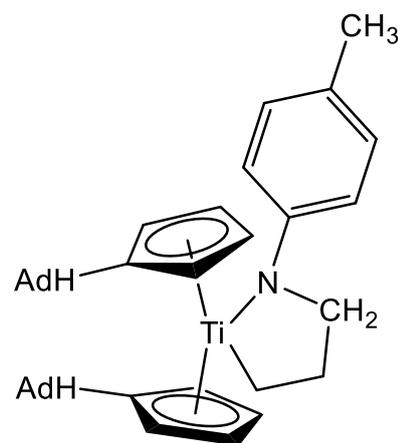
(w), 1110 (w), 1099 (m), 1061 (w), 1034 (w), 954 (w), 875 (w), 850 (w), 801 (vs), 779 (s), 727 (w), 693 (m), 676 (m), 669 (m), 656 (w), 642 (w), 579 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 614 (2.2)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 215 (100)  $[\text{M}-2\text{xAdHFv}]^+$ .

**EA**: Ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{ClNTi}$  (%): C 76.27, H 7.88, N 2.28; Gef.: C 76.77, H 7.75, N 2.39.

**Ti1c** (IT48)

1 g (1.77 mmol) **18c** wurde in 8 mL *n*-Hexan suspendiert und in ein Young-Schlenkrohr gefüllt. Der Kolben mit dem Reaktionsgemisch wurde in flüssigen Stickstoff getaucht und nach Einfrieren der Suspension wurde der Kolben evakuiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit gasförmigem Ethylen versetzt (ca. 300 mbar Überdruck) und für 24h bei RT gerührt. Die gelbe Suspension färbte sich mit der Zeit dunkler. Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt im HV getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 866 mg (1.46 mmol, 83%).

**Schmelzpunkt:** 90 °C.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta$  = 1.43-2.25 (m, 33H, Ad-H & Ti- $\text{CH}_2$  &  $\text{CH}_3$ ), 2.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$ ), 3.16 (m, 2H, N- $\text{CH}_2$ ), 5.36 (m, 2H, Cp-H), 5.73 (m, 2H, Ph-H), 6.00-6.03 (m, 4H, Cp-H), 6.36 (m, 2H, Cp-H), 6.96 (m, 2H, Ph-H) ppm.

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta$  = 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 28.2 (CH, C-Ad), 28.3 (CH, C-Ad), 30.8 ( $\text{CH}_2$ ), 32.3 (CH, C-Ad), 32.4 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 32.5 (CH, C-Ad), 32.6 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.2 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.7 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 39.1 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 44.1 ( $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 54.8 (N- $\text{CH}_2$ ), 59.4 (Ti- $\text{CH}_2$ ), 108.7 (CH, Cp), 113.3 (CH, Ph), 113.4 (CH, Cp), 114.4 (CH, Cp), 116.5 (CH, Cp), 125.1 (C- $\text{CH}_3$ ), 128.8 (CH, Ph), 135.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ , Cp), 154.3 (C-N) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2900 (s), 2846 (m), 1702 (w), 1654 (w), 1637 (w), 1609 (w), 1559 (w), 1519 (m), 1501 (s), 1466 (w), 1449 (m), 1420 (w), 1353 (w), 1319 (w), 1283 (w), 1270 (m),

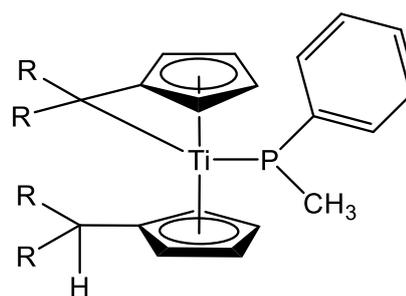
1217 (w), 1182 (w), 1113 (w), 1099 (m), 1087 (w), 1061 (w), 1035 (w), 799 (vs), 780 (m), 768 (m), 709 (w), 677 (w), 669 (w), 665 (w), 656 (w), 640 (w), 571 (m), 508 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 594  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 150 (100)  $[\text{M}+\text{H}-\text{AdH}_2\text{Fv}_2\text{Ti}]^+$ .

**EA**: Ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{NTi}$  (%): C 80.92, H 8.66, N 2.36; Gef.: C 85.00, H 8.74, N 2.55.

### Ti2 (IT63grün)

250 mg (0.56 mmol)  $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$  (**1a**) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 8 mL *n*-Hexan suspendiert. Es erfolgte die Zugabe von 100 mg (0.81 mmol) Methyl(phenyl)phosphan (**30**). Nach 0.5 h Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz auf  $-30^\circ\text{C}$  heruntergekühlt und gelagert bis sich ein grüner Feststoff gebildet hatte.



$\text{CR}_2 = \text{Adamantyliden}$

$\text{CHR}_2 = \text{Ad}$

**Ausbeute:** 300 mg (0.53 mmol, 95%)

**Schmelzpunkt:**  $180^\circ\text{C}$  (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 0.17$  (s, 1 H,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 1.25-1.29 (m, 3 H, P-Me), 1.32-1.35 (m, 1 H, Ad-H), 1.39-1.42 (m, 1 H, Ad-H), 1.53-1.57 (m, 2 H, Ad-H), 1.59-1.62 (m, 4 H, Ad-H), 1.68-1.70 (m, 4 H, Ad-H), 1.76-1.81 (m, 8 H, Ad-H), 1.95 (m, 1 H, Ad-H), 2.04-2.05 (m, 2 H, Ad-H), 2.10-2.13 (m, 1 H, Ad-H), 2.19 (m, 1 H, Ad-H), 2.39-2.41 (m, 1 H, Ad-H), 2.51-2.57 (m, 2 H, Ad-H), 3.93 (m, 1 H, Fv-H), 5.18 (m, 1 H, Fv-H), 5.35 (m, 1 H, Fv-H), 5.60 (m, 1 H, Fv-H), 6.32 (m, 1 H, Fv-H), 6.56 (m, 1 H, Fv-H), 6.87 (m, 1 H, Fv-H), 7.21 (m, 1 H, Ph-H), 7.30 (m, 4 H, Ph-H), 7.69 (m, 1 H, Fv-H) ppm.

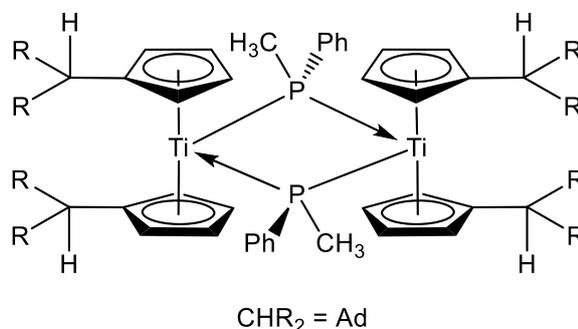
**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 27.9$  (CH, C-Ad), 28.2 (CH, C-Ad), 28.3 (CH, C-Ad), 28.6 (CH, C-Ad), 31.8 ( $\text{CH}_3$ , P-Me), 32.1 (CH, C-Ad), 32.2 (CH, C-Ad), 32.5 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 32.7 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 32.8 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.0 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.3 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.6 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.7 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.8 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.9 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 44.4 (CH,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 45.7 (CH, C-Ad), 112.2 (CH, C-Fv), 112.4 (CH, C-Fv), 114.3 (CH, C-Fv), 115.0 (CH, C-Fv), 116.4 (CH, C-Ph), 116.6 (CH, C-Ph), 119.0 (CH, C-Ph), 119.8 (CH, C-Ph), 126.1 (CH, C-Ph), 137.2 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Cp}}$ ), 139.3 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Fv}}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$  NMR** (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 295.6$  ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2926$  (w), 2900 (s), 2847 (m), 1449 (w), 1260 (s), 1096 (s), 1060 (s), 1016 (s), 955 (w), 864 (w), 794 (vs), 739 (s), 694 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Ti3a (IT63rot)

250 mg (0.56 mmol)  $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$  (**1a**) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 8 mL *n*-Hexan suspendiert. Es erfolgte die Zugabe von 100 mg (0.81 mmol) Methyl(phenyl)phosphan (**30**). Nach einer Reaktionszeit von 16 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



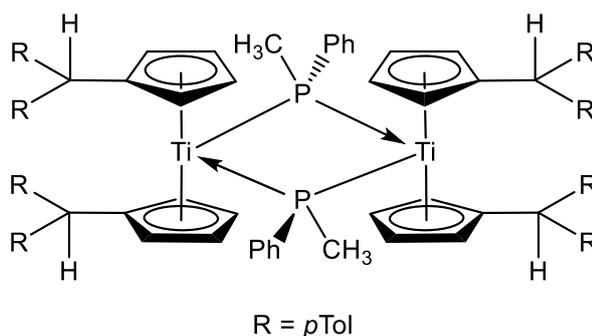
entfernt und der braune Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von 80 mg Produkt in 10 mL *n*-Hexan erhalten werden.

**Ausbeute:** 232 mg (0.20 mmol, 36%)

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K): Das Produkt zeigte ein paramagnetisches Verhalten und lieferte keine Auswertbaren Signale.

### Ti3b (IT64)

250 mg (0.44 mmol)  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$  (**1b**) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 8 mL *n*-Hexan suspendiert. Es erfolgte die Zugabe von 55 mg (0.44 mmol) Methyl(phenyl)phosphan (**30**), der Reaktionsansatz wurde direkt auf  $-30^\circ\text{C}$  heruntergekühlt und gelagert



bis sich ein blauer Feststoff gebildet hatte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus dem Reaktionsgemisch entnommen werden.

**Ausbeute:** 239 mg (0.17 mmol, 38%)

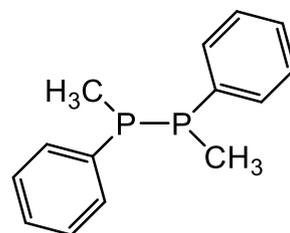
**Schmelzpunkt:** 100  $^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K): Das Produkt zeigte ein paramagnetisches Verhalten und lieferte keine Auswertbaren Signale.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (w), 1509 (w), 1433 (w), 1415 (w), 1260 (s), 1089 (s), 1017 (s), 867 (w), 795 (vs), 761 (s), 740 (m), 695 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 33 (IT67)

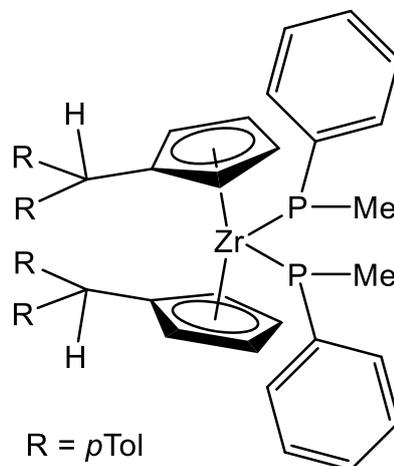
250 mg (0.56 mmol)  $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$  (**1a**) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 8 mL *n*-Hexan suspendiert. Es erfolgte die Zugabe von 75 mg (0.56 mmol) Methyl(phenyl)phosphan. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Während des Trocknungsprozesses resublimierte ein weißer, kristalliner Feststoff an der Kolbeninnenwand. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus dem Sublimat entnommen werden.



**Ausbeute:** nicht bestimmbar, da weitere Versuche zur gezielten Sublimation des Produktes nicht gelangen.

### Zr1 (IT89)

250 mg (0.37 mmol)  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) und 0.047 mL (46 mg, 0.37 mmol) Methyl(phenyl)phosphan (**30**) wurden im Schlenkrohr vorgelegt und in 8 mL *n*-Hexan gelöst und bei RT für 3 d gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Feststoff im HV getrocknet.



**Ausbeute:** 239 mg (0.28 mmol, 75%)

**Schmelzpunkt:** 140 °C (dec.)

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta$  = 1.83-1.84 (m, 6 H, P-Me), 2.06 (s, 12 H, *p*Tol-Me), 4.92 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{exo}}$ -H), 5.32 (m, 4 H, Cp-H), 5.89 (m, 4 H, Cp-H), 6.86 (d,  $J$  = 7.94 Hz, 8 H, *p*Tol-Ph), 6.98 (d,  $J$  = 8.05 Hz, 8 H, *p*Tol-Ph), 7.26 (d,  $J$  = 8.11 Hz, 4 H, P-Ph), 7.59 (t,  $J$  = 7.01 Hz, 6 H, P-Ph) ppm.

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta$  = 15.1 ( $\text{CH}_3$ , P-Me), 20.9 ( $\text{CH}_3$ , *p*Tol-Me), 51.8 (CH,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 107.9 (CH, C-Cp), 109.2 (CH, C-Cp), 125.2 (CH, P-Ph), 128.8 (CH, *p*Tol-Ph), 129.3

(CH, *p*Tol-Ph), 133.0, 133.2 (CH, P-Ph), 136.0 (C, *p*Tol-C<sub>exo</sub>), 142.3 (C, *p*Tol-C<sub>ipso</sub>), 151.0 (C, P-Ph-C<sub>ipso</sub>) ppm.

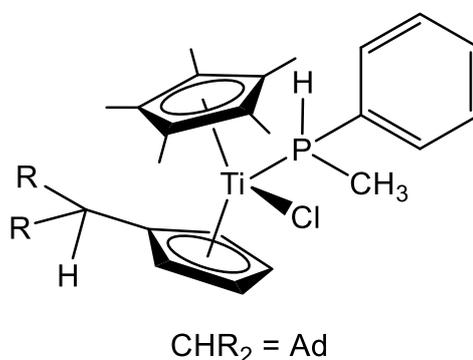
Das Signal von C<sub>ipso</sub>-Fv ist von dem C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> Signal überlagert.

<sup>31</sup>P NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = 87.5 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3047 (w), 3018 (w), 2963 (w), 2919 (w), 2864 (w), 1509 (m), 1477 (w), 1433 (w), 1415 (w), 1260 (s), 1186 (w), 1092 (s), 1019 (s), 869 (w), 796 (vs), 762 (s), 737 (s), 696 (s) cm<sup>-1</sup>.

#### Ti4 (IT73)

250 mg (0.60 mmol) Cp\*(AdFv)TiCl (**3a**) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 8 mL *n*-Hexan suspendiert. Es erfolgte die Zugabe von 74 mg (0.60 mmol) Methyl(phenyl)phosphan. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt als klebrige Substanz erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung aus *n*-Hexan erhalten werden.



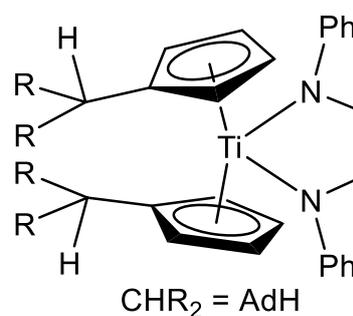
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): Das Produkt zeigte ein paramagnetisches Verhalten und lieferte keine Auswertbaren Signale.

<sup>31</sup>P NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = -40.1 & -36.5 ppm.

Aufgrund der klebrigen Beschaffenheit des Produktes entfällt weitere Analytik.

#### Ti5a (SB-BA-6)

1 g (2.24 mmol) (AdFv)<sub>2</sub>Ti (**1a**) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 472 mg (2.24 mmol) 1,2-Dianilinoethan (gelöst in 14 mL *n*-Hexan). Nach einer Reaktionszeit von 16 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das moosgrüne Produkt im HV getrocknet.



**Ausbeute:** 1.458 g (2.22 mmol, 99%)

**Schmelzpunkt:** 98 °C (dec.)

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = 1.32-1.91 (m, 28 H, Ad-H), 2.99 (s, 2 H, C<sub>exo</sub>-H), 3.86 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 5.94 (t,  $J$  = 2.53 Hz, 4 H, Cp-H), 6.17-6.19 (m, 8 H, Cp-H, Ph-H), 6.81 (t,  $J$  = 7.18 Hz, 2 H, Ph-H), 7.20 (t,  $J$  = 7.58 Hz, 4 H, Ph-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = 28.2 (CH), 32.2 (CH), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 38.1 (CH<sub>2</sub>), 38.8 (CH<sub>2</sub>), 43.8 (CH), 58.0 (CH<sub>2</sub>), 111.2 (CH), 113.3 (CH), 113.7 (CH), 115.9 (CH), 117.8 (CH), 118.0 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 129.6 (CH), 143.3 (C), 158.4 (C) ppm.

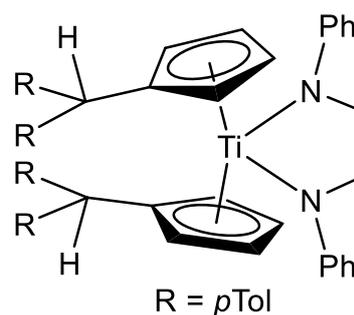
**<sup>15</sup>N NMR** (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = 205.5 ppm.

**MS (ESI)** C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>Ti; berechnet: 656.3610 g·mol<sup>-1</sup>  
 C<sub>44</sub>H<sub>53</sub>N<sub>2</sub>Ti<sup>+</sup>; berechnet: 657.3683 g·mol<sup>-1</sup>  
 gefunden: m/z (%): 657.3679 (100) [M+H]<sup>+</sup>

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2895 (w), 2848 (w), 2810 (w), 2789 (w), 1585 (m), 1556 (w), 1488 (w), 1478 (w), 1448 (w), 1307 (w), 1291 (w), 1234 (m), 1194 (w), 1184 (w), 1176 (w), 1100 (w), 1089 (w), 1073 (w), 1062 (w), 1041 (w), 1026 (w), 993 (w), 982 (w), 932 (w), 850 (w), 840 (w), 831 (w), 820 (m), 782 (w), 775 (w), 756 (w), 744 (m), 702 (w), 692 (m), 657 (w), 642 (w), 635 (w), 627 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### Ti5b (SB-BA-12)

1 g (1.77 mmol) (pTol<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1b**) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 376 mg (1.77 mmol) 1,2-Dianilinoethan (gelöst in 14 mL *n*-Hexan). Nach einer Reaktionszeit von 16 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das orangebraune Produkt im HV getrocknet.



**Ausbeute:** 1.236 g (1.59 mmol, 90%)

**Schmelzpunkt:** 82 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = 2.06 (s, 12 H, Me-H), 3.66 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>-H), 5.21 (s, 2 H, C<sub>exo</sub>-H), 5.94 (t,  $J$  = 2.58 Hz, 4 H, Cp-H), 6.04 (t,  $J$  = 2.48 Hz, 4 H, Cp-H),

6.12 (d,  $J = 7.90$  Hz, 4 H, Ph-H), 6.82 (t,  $J = 7.21$  Hz, 2 H, Ph-H), 6.88 (d,  $J = 7.87$  Hz, 8 H, Ph-H), 7.05 (d,  $J = 7.98$  Hz, 8 H, Ph-H), 7.12-7.15 (m, 4 H, Ph-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 21.0$  ( $\text{CH}_3$ , C-Me), 43.2 ( $\text{CH}_2$ , C-N), 52.4 (CH), 56.2 ( $\text{CH}_2$ , C-N), 112.4 (CH-Cp), 113.3 (CH-Cp), 115.9 (CH-Cp), 116.3 (CH-Cp), 118.1 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 135.8 (C), 142.7 (C), 143.0 (C), 158.5 (C) ppm.

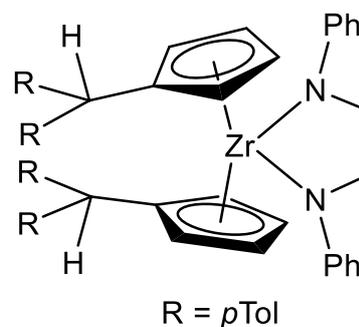
$^{15}\text{N}$  NMR (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 208.5$  ppm.

**MS (ESI)**  $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Ti}$ ; berechnet:  $776.3610$  g·mol $^{-1}$   
 $\text{C}_{54}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{Ti}^+$ ; berechnet:  $777.3693$  g·mol $^{-1}$   
 gefunden:  $m/z$  (%):  $777.3673$  (1)  $[\text{M}+\text{H}]^+$

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3048$  (w), 3017 (w), 2962 (m), 2927 (w), 2867 (w), 1601 (w), 1586 (m), 1558 (w), 1507 (m), 1479 (w), 1457 (w), 1419 (w), 1382 (w), 1361 (w), 1265 (m), 1213 (w), 1183 (w), 1154 (w), 1102 (w), 1070 (w), 1057 (w), 1022 (w), 986 (w), 938 (w), 875 (w), 806 (m), 762 (w), 747 (m), 692 (w), 651 (w), 574 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Zr2 (IT84)

250 mg (0.37 mmol)  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) und 78 mg (0.37 mmol) Dianilinoethan wurden im Schlenkrohr vorgelegt, in 8 mL *n*-Hexan gelöst und bei RT für 16 h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das dunkelrote Produkt im HV getrocknet.



**Ausbeute:** 261 mg (0.32 mmol, 86%)

**Schmelzpunkt:** 90 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 2.06$  (s, 12 H, Me-H), 3.27 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ -H), 5.38 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{exo}}$ -H), 5.94 (m, 4 H, Cp-H), 6.01 (m, 4 H, Cp-H), 6.21 (d,  $J = 7.70$  Hz, 4 H, Anilin-H) 6.83 (t,  $J = 7.23$  Hz, 3 H, Anilin-H), 6.87 (d,  $J = 7.90$  Hz, 8 H, Ph-H), 7.03 (d,  $J = 8.06$  Hz, 8 H, Ph-H), 7.20 (dd,  $J = 8.43$  Hz,  $J = 7.32$  Hz, 5 H, Ph-H)\* ppm.

\* 2 H's zu viel da das Signal von Eduktsignalen überlagert wird.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 20.9$  ( $\text{CH}_3$ , C-Me), 48.5 ( $\text{CH}_2$ , C-N), 51.8 (CH,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 110.9 (CH, C-Cp), 114.7 (CH, C-Cp), 115.0 (CH, C-Cp), 117.4 (CH, C-Cp), 129.2 (CH, C-Ph), 129.3 (CH, C-Ph), 129.6 (CH, C-Anilin), 135.8 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ), 139.7 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Cp}}$ ), 142.7 (C, C-Me), 155.9 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Anilin}}$ ) ppm.

**$^{15}\text{N}$  NMR** (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 151.6$  (N- $\text{CH}_2$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3020$  (w), 2963 (w), 2918 (w), 2861 (w), 1600 (m), 1590 (m), 1565 (w), 1507 (m), 1485 (m), 1453 (w), 1292 (m), 1260 (s), 1216 (w), 1180 (w), 1092 (s), 1020 (s), 988 (m), 951 (w), 932 (w), 863 (w), 797 (vs), 763 (s), 748 (s), 692 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

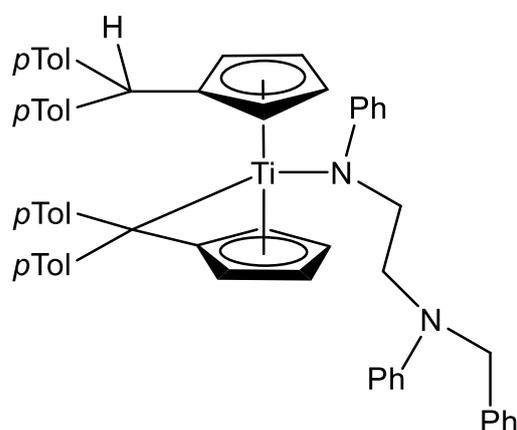
### Ti6 (Sb-BA-40)

146 mg (0.258 mmol) des  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$  (**1b**) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt.

Anschließend wurde eine Lösung von 39 mg (0.129 mmol)

$N$ -Benzyl- $N,N'$ -diphenylethyldiamin (**42**) in Toluol (8 ml) hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag von dunkelgrün zu braun zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als goldbrauner Feststoff erhalten.



Eine Ausbeute konnte nicht berechnet werden, da ein Produktgemisch erhalten wurde.

**$^1\text{H}$  NMR** (499.9 MHz, Benzol- $d_6$ , 305.0 K):  $\delta = 2.12$  (s, 6 H,  $p\text{TolCH}_3$ ), 2.16 (s, 6 H,  $p\text{TolCH}_3$ ), 2.96 (t,  $J = 7.80$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.30 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.76 (m, 1 H, Fv-H), 4.16-4.19 (m, 1 H, Bn- $\text{CH}_2$ ), 4.24 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.34-4.37 (m, 1 H, Bn- $\text{CH}_2$ ), 4.44 (m, 1 H, Cp-H), 4.58 (m, 1 H, Fv-H), 4.63 (m, 1 H, Cp-H), 5.01 (s, 1 H,  $\text{C}_{\text{exo-H}}$ ), 5.03 (m, 1 H, Cp-H), 5.76 (m, 2 H, Fv-H), 5.83 (m, 1 H, Cp-H), 5.89, 6.52-7.48 (31x Ph-H)\* ppm.

\*Die Signale der 15 Phenylprotonen des Amidoliganden, sowie der 16 Phenylprotonen der  $p\text{Tol}$ -Reste konnten nicht zugeordnet werden.

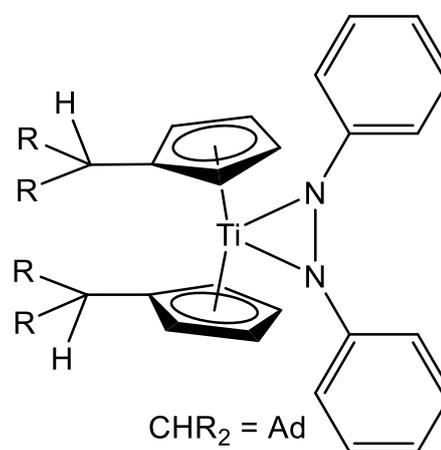
**$^{13}\text{C}$  NMR** (125.7 MHz, Benzol- $d_6$ , 305.0 K):  $\delta$  = 20.9, (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>), 52.5 (CH), 55.2 (CH<sub>2</sub>), 61.2 (CH<sub>2</sub>), 108.0 (CH), 108.9 (CH), 111.6 (CH), 113.8 (CH), 115.1 (CH), 121.8 (CH), 125.5 (CH), 142.6 (C), 149.2 (C) ppm.

Die restlichen  $^{13}\text{C}$  NMR Signale konnten nicht zugeordnet werden.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3022 (vw), 2918 (vw), 2859 (vw), 1598 (w), 1505 (m), 1479 (w), 1452 (w), 1358 (w), 1323 (w), 1293 (w), 1257 (w), 1188 (w), 1164 (w), 1110 (w), 1056 (w), 1036 (w), 1021 (w), 951 (w), 806 (m), 760 (m), 745 (s), 727 (m), 692 (m), 573 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Ti7a (IT2)

1 g (2.2 mmol) (AdFv)<sub>2</sub>Ti (**1a**) und 414.4 mg (2.2 mmol) 1,2-Diphenylhydrazin wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 20 mL *n*-Hexan versetzt. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich von Blau zu Braun. Nach einer Reaktionszeit von 1d wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von 80 mg Produkt in 10 mL *n*-Hexan erhalten werden.



**Ausbeute:** 1.34 g (2.1 mmol, 95%)

**Schmelzpunkt:** 150 °C (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz, Toluol- $d_8$ , 373 K):  $\delta$  = 1.38-1.88 (m, 28 H, Ad-H), 2.44 (s, 2 H, 1-H), 6.00 (m, 4 H, Cp-H), 6.04 (m, 4 H, Cp-H), 6.45 (m, 4 H, Ph-H), 6.73 (m, 2 H, 8-H), 7.17 (m, 4 H, Ph-H) ppm.

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz, Toluol- $d_8$ , 233 K):  $\delta$  = 1.34-2.05 (m, 28 H, Ad-H), 2.30 (s, 2 H, 1-H), 5.46 (m, 2 H, Cp-H), 5.95 (m, 2 H, Cp-H), 6.03 (m, 2 H, Cp-H), 6.41-6.44 (m, 4 H, Cp-H, Ph-H), 6.71-6.73 (m, 2 H, Ph-H), 6.90-6.92 (m, 2 H, Ph-H), 7.11-7.13 (m, 2 H, Ph-H), 7.39-7.43 (m, 2 H, Ph-H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz, Toluol- $d_8$ , 373 K):  $\delta$  = 28.7 (CH, C-Ad), 32.8 (CH, C-Ad), 32.9 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 38.5 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 39.5 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 45.4 (CH, C<sub>exo</sub>), 111.0 (CH, C-Cp), 114.9

(CH, C-Ph), 115.6 (CH, C-Cp), 121.7 (CH, C-Ph), 129.0 (CH, C-Ph), 137.1 (C, C<sub>ipso</sub>), 160.2 (C, C-N) ppm.

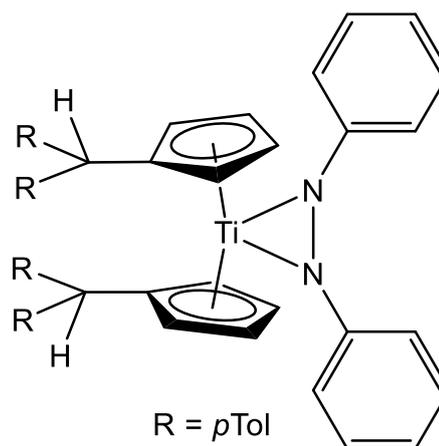
**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 233 K):  $\delta$  = 27.8 (CH, C-Ad), 27.9 (CH, C-Ad), 30.7 (CH, C-Ad), 31.9 (CH, C-Ad), 32.0 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 37.7 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 38.4 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 38.6 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 44.2 (CH, C<sub>exo</sub>), 109.0 (CH, C-Cp), 109.4 (CH, C-Cp), 110.2 (CH, C-Cp), 113.4 (CH, C-Cp), 117.6 (CH, C-Ph), 120.2 (CH, C-Ph), 121.3 (CH, C-Ph), 128.8 (CH, C-Ph), 129.1 (CH, C-Ph), 129.2 (CH, C-Ph), 137.7 (C, C<sub>ipso</sub>), 160.7 (C, C-N) ppm.

**<sup>15</sup>N HMBC:** kein Signal

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2899 (m), 2872 (w), 2846 (m), 1586 (m), 1479 (m), 1447 (m), 1306 (w), 1293 (w), 1272 (m), 1250 (m), 1215 (w), 1161 (w), 1099 (w), 1060 (w), 1034 (w), 880 (w), 867 (w), 817 (w), 798 (s), 775 (w), 742 (vs) cm<sup>-1</sup>.

#### Ti7b (OO3)

1.00 g (1.77 mmol) des (*p*Tol<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1b**) und 326 mg (1.77 mmol) 1,2-Diphenylhydrazin wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit 15 mL *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 1.232 g (1.64 mmol, 93%)

**Schmelzpunkt:** 132 °C (dec.)

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 233 K):  $\delta$  = 2.03 (s, 6 H, *p*Tol CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6 H, *p*Tol CH<sub>3</sub>), 4.87 (s, 2 H, C<sub>exo</sub>), 5.25 (m, 2 H, Cp-H), 5.37 (m, 2 H, Cp-H), 6.17 (m, 2 H, Cp-H), 6.28-6.29 (m, 2 H, Cp-H), 6.39 (m, 2H, Ph-H), 6.78-6.79 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.86-6.87 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.93-6.94 (m, 4 H, *p*Tol CH; m, 2H, Ph-H), 7.02-7.03 (m, 2H, Ph-H), 7.05-7.07 (m, 4 H, *p*Tol CH), 7.24-7.25 (m, 2H, Ph-H), 7.53-7.56 (m, 2H, Ph-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 233 K):  $\delta$  = 21.36 (2x *p*-Tol CH<sub>3</sub>), 21.45 (2x *p*-Tol CH<sub>3</sub>), 51.74 (2x C<sub>exo</sub>H), 110.76 (2x Cp-C CH), 112.26 (2x Cp-C CH), 112.36 (2x N-Ph *p*CH),

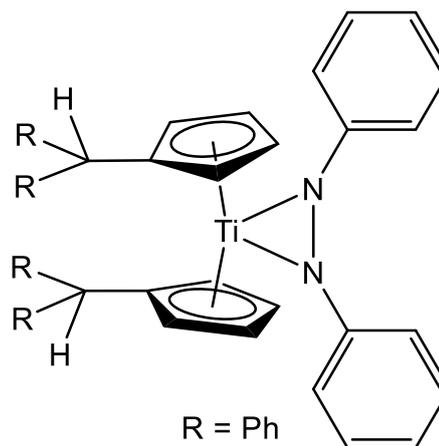
113.46 (Cp-C CH), 119.49 (2x N-Ph *m*CH), 120.13 (Cp-C CH), 121.62 (2x N-Ph *m*CH), 128.70 (2x N-Ph *o*CH), 129.12 (2x N-Ph *o*CH), 129.52 (2x *p*-Tol CH), 129.62 (2x *p*-Tol CH), 129.66 (2x *p*-Tol CH), 129.75 (2x *p*-Tol CH), 135.64 (2x C<sub>ipso</sub>), 135.98 (2x *p*-Tol 4°-CH<sub>3</sub>), 136.43 (2x *p*-Tol 4°-CH<sub>3</sub>), 141.76 (2x *p*-Tol 4°-C<sub>exo</sub>), 142.41 (2x *p*-Tol 4°-C<sub>exo</sub>), 159.86 (Ph 4°-N) ppm.

**MS (ESI)** m/z (%): 761 (100) [M]<sup>+</sup>

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3020 (vw), 2919 (vw), 1586 (m), 1510 (m), 1478 (s), 1448 (w), 1377 (vw), 1302 (w), 1272 (m), 1245 (m), 1187 (w), 1179 (vw), 1160 (w), 1147 (vw), 1108 (w), 1071 (w), 1053 (w), 1039 (w), 1022 (m), 992 (m), 947 (w), 874 (w), 867 (w), 855 (w), 848 (w), 813 (w), 759 (vs), 742 (s), 690 (vs), 658 (s), 619 (w), 598 (w), 577 (m), 536 (w), 500 (m), 483 (m), 433 (s), 394 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Ti7c** (IT36)

250 mg (0.49 mmol) (Ph<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1c**) und 91 mg (0.49 mmol) 1,2-Diphenylhydrazin wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 8 mL *n*-Hexan sowie 2 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2d bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit 4 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 320 mg (0.46 mmol, 94%)

**Schmelzpunkt:** 85 °C (dec.)

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 333 K):  $\delta$  = 4.88 (s, 2 H, C<sub>exo</sub>-H), 5.75 (m, 4 H, Cp-H), 5.83 (m, 4 H, Cp-H), 6.54 (m, 4 H, Ph-H), 6.76 (m, 4 H, Ph-H), 6.95-7.18 (m, Ph-H), 7.91 (d, J = 7.62 Hz, 2 H, Ph-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 333 K):  $\delta$  = 52.8 (CH, C<sub>exo</sub>), 111.1 (CH, C-Cp), 115.3 (CH, C-Ph), 116.2 (CH, C-Cp), 121.9 (CH, 123.4 (CH, C-Ph), 126.5 (CH, C-Ph), 126.6 (CH, C-Ph), 126.7 (CH, C-Ph), 128.6 (CH, C-Ph), 129.1 (CH, C-Ph), 129.2 (CH, C-Ph), 129.3

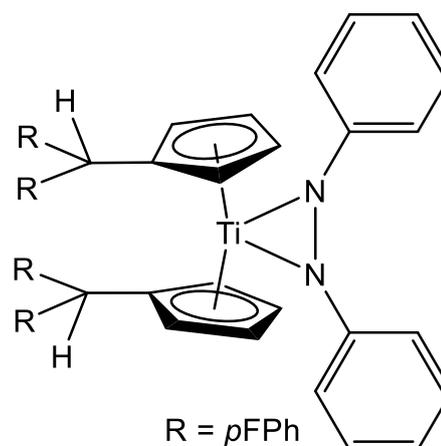
(CH, C-Ph), 130.7 (CH, C-Ph), 130.9 (CH, C-Ph), 132.4 (CH, C-Ph), 133.8 (C, C<sub>ipso</sub>-Cp), 144.7 (C, C-Ph), 158.7 (C, C-Ph) ppm.

<sup>15</sup>N HMBC: kein Signal

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (vw), 3025 (vw), 1589 (m), 1484 (m), 1450 (m), 1261 (m), 1154 (w), 1076 (m), 1029 (m), 895 (w), 853 (w), 800 (m), 745 (s), 692 (vs), 632 (m), 587 (m) cm<sup>-1</sup>.

### Ti7d (IT37)

250 mg (0.43 mmol) (*p*FPh<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1d**) und 79 mg (0.43 mmol) 1,2-Diphenylhydrazin wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 8 mL *n*-Hexan sowie 2 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2d bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit 4 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 295 mg (0.39 mmol, 91%)

**Schmelzpunkt:** 85 °C (dec.)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 373 K):  $\delta$  = 4.75 (s, 2 H, C<sub>exo</sub>-H), 5.64 (m, 4 H, Cp-H), 5.82 (m, 4 H, Cp-H), 6.19 (m, 2 H, Ph-H), 6.39 (m, 3 H, Ph-H), 6.51 (m, 3 H, Ph-H), 6.54 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 6.68 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 6.70 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 6.73 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 6.74 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 6.78 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 6.90 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 6.96 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 6.98 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 7.06 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 7.15 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 7.20 (m, Ph-H)<sup>#</sup>, 7.87 (d, J = 6.87 Hz, 1 H, Ph-H) ppm.

<sup>#</sup> Integration nicht möglich, da die Signale von den Lösungsmittelsignalen überlagert werden.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 373 K):  $\delta$  = 51.5 (CH, C<sub>exo</sub>), 110.3 (CH, C-Cp), 115.1 (CH, C-Ph), 115.3 (CH, C-Ph), 115.5 (CH, C-Ph), 115.6 (CH, C-Ph), 115.8 (CH, C-Cp), 123.4 (CH, C-Ph), 124.6 (CH, C-Ph), 130.6 (CH, C-Ph), 130.7 (CH, C-Ph), 133.2 (CH, C-Ph), 134.0 (CH, C-Ph), 134.1 (CH, C-Ph), 140.4 (C, C-Ph), 148.9 (C, C-Ph), 161.4 (C, C-F), 163.3 (C, C-F) ppm.

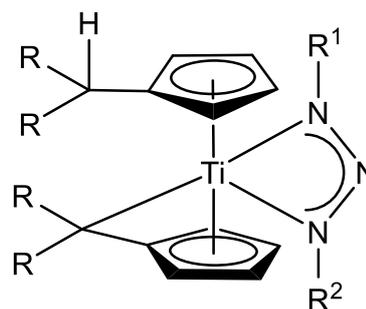
**$^{15}\text{N}$  HMBC:** kein Signal

**$^{19}\text{F}$  NMR** (Toluol- $d_8$ , 373 K): -112.4, -115.9 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3064 (vw), 2963 (vw), 1600 (m), 1504 (s), 1481 (m), 1261 (m), 1221 (s), 1156 (m), 1096 (m), 1015 (m), 821 (s), 775 (s), 750 (s), 691 (s), 592 (m), 572 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Ti8a** (IT6)

250 mg (0.56 mmol)  $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$  (**1a**) und 84 mg (0.56 mmol) 3-Methyl-1-*p*-Tolyl-Triazen wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 8 mL *n*-Hexan versetzt. Es erfolgte eine Farbänderung von Blau zu Rotbraun. Das Reaktionsgemisch wurde 16h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die überstehende Lösung dekantiert und das Produkt mit *n*-Hexan gewaschen (5 x 4 mL). Das Produkt wurde im HV getrocknet und als hellbrauner Feststoff erhalten.



$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = p\text{Tol}$

$\text{CR}_2 = \text{Ad}$ ,  $\text{CHR}_2 = \text{Ad}$

**Ausbeute:** 262.4 mg (0.44 mmol, 79%)

**Schmelzpunkt:** 140 °C (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305.1 K):  $\delta$  = 1.40-2.77 (m, 28 H, Ad-H), 2.25 (s, 3 H,  $\text{Me}_{p\text{Tol}}$ -H), 3.43 (s, 1 H,  $\text{C}_{\text{exo}}$ -H), 3.84 (s, 3 H, NMe-H), 5.02 (m, 1 H, Fv-H), 5.52 (m, 1 H, Cp-H), 5.58 (m, 1 H, Fv-H), 5.63 (m, 1 H, Cp-H), 5.80 (m, 1 H, Cp-H), 6.16 (d,  $J = 8.16$  Hz, 2 H, Ar-H), 6.18 (m, 2 H, Cp-H/Fv-H), 6.23 (m, 1 H, Fv-H), 7.00 (d,  $J = 8.03$  Hz, 2 H, Ph-H) ppm.

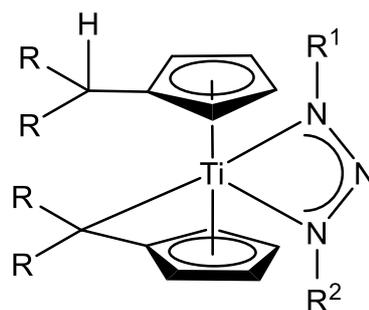
**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta$  = 21.01 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_{p\text{Tol}}$ ), 27.36 (CH, C-Ad), 28.67 (CH, C-Ad), 28.69 (CH, C-Ad), 28.76 (CH, C-Ad), 32.77 (CH, C-Ad), 33.13 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 33.27 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 33.41 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 33.49 (CH, C-Ad), 33.87 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 34.64 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 35.91 (CH, C-Ad), 37.12 (CH, C-Ad), 38.30 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 38.57 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 39.28 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 39.36 ( $\text{CH}_2$ , C-Ad), 44.83 (CH,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 62.73 ( $\text{CH}_3$ , C-N), 80.72 (C,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 102.80 (CH, C-Cp), 103.46 (CH, C-Cp), 105.55 (CH, C-Cp), 106.92 (CH, C-Fv), 107.19 (CH, C-Fv), 109.28 (CH, C-Fv), 110.11 (CH, C-Fv), 112.73 (CH, C-Cp), 114.37 (CH, C-Ph), 125.23 (C, C-Ph), 129.29 (CH, C-Ph), 136.46 (C,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Cp), 139.43 (C,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Fv), 162.26 (C, C-Ph) ppm.

$^{15}\text{N}$  HMBC (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 51.4$  (NCH<sub>3</sub>), 118.6 (NPh), 206.8 (NNN) ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2902$  (m), 2849 (w), 1594 (w), 1483 (vs), 1467 (w), 1448 (w), 1307 (s), 1255 (w), 1170 (w), 1100 (m), 920 (m), 892 (w), 846 (w), 808 (s), 794 (vs), 780 (s), 747 (m), 676 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Ti8b (OO2)

1.00 g (1.77 mmol) des  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$  (**1b**) und 264 mg (1.77 mmol) 3-Methyl-1-*p*-Tolyl-Triazen wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit 15 mL *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelblauer Feststoff erhalten.



$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{Tol}$

**Ausbeute:** 1.07 g (1.50 mmol, 85%)

**Schmelzpunkt:** 87 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 1.97$  (s, 3 H, *p*Tol CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3 H, *p*Tol CH<sub>3</sub>), 2.12 (m, 3 H, *p*Tol CH<sub>3</sub>), 2.18 (m, 3 H, *p*Tol CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, N-*p*Tol CH<sub>3</sub>), 2.69 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 4.54 (m, 1 H, Cp/Fv-H), 4.69 (m, 1 H, Cp/Fv-H), 4.73 (s, 1 H, C<sub>exo</sub>-H), 4.96 (m, 1 H, Cp/Fv-H), 5.24 (m, 1 H, Cp/Fv-H), 5.32 (m, 1 H, Cp/Fv-H), 5.56 (m, 1 H, Cp/Fv-H), 5.95 (m, 1 H, Cp/Fv-H), 6.17 (m, 1 H, Cp/Fv-H), 6.75-6.76 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.81-6.83 (m, 2 H, N-*p*Tol CH), 6.88-6.89 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.93-6.98 (m, 2 H, N-*p*Tol CH; m, 2 H, *p*Tol CH), 7.04-7.06 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.12 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.34-7.36 (m, 2 H, *p*Tol CH), 7.42 (m, 2 H, *p*Tol CH) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 20.89$  (2x *p*-Tol CH<sub>3</sub>), 20.95 (2x *p*-Tol CH<sub>3</sub>), 21.01 (N-*p*-Tol CH<sub>3</sub>), 44.53 (N-CH<sub>3</sub>), 52.93 (C<sub>exo</sub>H), 100.75 (Fv-C CH), 102.21 (Fv-C CH), 105.14 (Cp-C CH), 105.41 (Cp-C CH), 106.55 (Fv-C CH), 107.70 (Cp-C CH), 109.17 (Cp-C CH), 115.60 (2x N-*p*-Tol CH), 121.94 (C<sub>exo</sub>), 125.78 (Fv-C CH), 128.61 (N-*p*-Tol CH), 128.74 (N-*p*-Tol CH), 128.98 (4x *p*-Tol CH), 129.16 (4x *p*-Tol CH), 129.51 (4x *p*-Tol CH), 129.61 (4x *p*-Tol CH), 129.65 (Cp C<sub>ipso</sub>)<sup>#</sup>, 130.66 (*p*-Tol 4°-CH<sub>3</sub>), 135.38 (2x *p*-Tol 4°-CH<sub>3</sub>), 135.91 (2x *p*-Tol 4°-CH<sub>3</sub>), 142.35 (2x *p*-Tol 4°-C<sub>exo</sub>), 143.33 (2x *p*-Tol 4°-C<sub>exo</sub>), 148.25 (*p*-Tol 4°-N) ppm.

# Das zweite  $C_{\text{ipso}}$  konnte nicht zugeordnet werden.

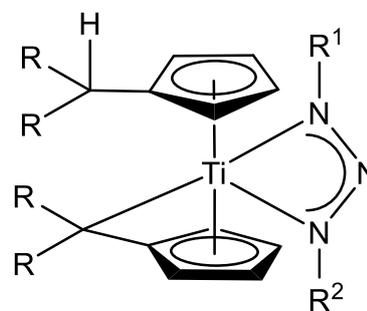
Ein Signal bei 131.56 ppm konnte nicht zugeordnet werden.

$^{15}\text{N}$  NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 277.0, 253.7, 104.3$  ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3020$  (vw), 2919 (w), 2860 (vw), 1538 (s), 1505 (w), 1455 (w), 1411 (w), 1362 (w), 1299 (m), 1282 (m), 1247 (w), 1211 (w), 1187 (w), 1109 (w), 1039 (w), 1021 (w), 806 (s), 762 (vs), 726 (w), 711 (w), 668 (vw), 647 (vw), 589 (m), 575 (w), 562 (w), 543 (vw), 508 (m), 485 (w), 443 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Ti8c (IT34)

250 mg (0.49 mmol)  $(\text{Ph}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$  (**1c**) und 73 mg (0.49 mmol) 3-Methyl-1-*p*Tolyl-Triazen wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 8 mL *n*-Hexan versetzt. Es erfolgte eine sofortige Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches. Das Reaktionsgemisch wurde 16h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde im HV getrocknet und als dunkler Feststoff erhalten.



$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = p\text{Tol}$

$R = \text{Ph}$

**Ausbeute:** 287 mg (0.44 mmol, 90%)

**Schmelzpunkt:** 110 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305.1 K):  $\delta = 2.20$  (s, 3H, Ph- $\text{CH}_3$ ), 2.58 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 4.47 (m, 1H, Fv-H), 4.64 (m, 1H, Fv-H), 4.74 (s, 1H,  $\text{C}_{\text{exo}}$ -H), 4.85 (m, 1H, Fv-H), 5.18 (m, 1H, Fv-H), 5.20 (m, 1H, Fv-H), 5.49 (m, 1H, Fv-H), 5.92 (m, 1H, Fv-H), 6.11 (m, 1H, Fv-H), 6.79 (d,  $J = 8.12$  Hz, 2H, Ph-H), 6.83 (m, 2H, Ph-H), 6.90 (t,  $J = 7.45$  Hz, 3H, Ph-H), 6.94 (d,  $J = 8.08$  Hz, 2H, Ph-H), 6.99-7.06 (m, 7H, Ph-H), 7.09-7.13 (m, 6H, Ph-H), 7.39 (d,  $J = 7.49$  Hz, 2H, Ph-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 20.9$  ( $\text{CH}_3$ , Ph- $\text{CH}_3$ ), 44.4 ( $\text{CH}_3$ , N- $\text{CH}_3$ ), 53.6 (CH,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 87.6 (C,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 102.2 (CH, Fv-CH), 105.3 (CH, Fv-CH), 105.4 (CH, Fv-CH), 106.3 (CH, Fv-CH), 107.7 (CH, Fv-CH), 109.2 (CH, Fv-CH), 115.6 (CH, Fv-CH), 126.3 (CH, Fv-CH), 126.8 (CH, Ph-CH), 128.5 (CH, Ph-CH), 128.8 (CH, Ph-CH), 129.1 (CH, Ph-

CH), 129.6 (CH, Ph-CH), 129.7 (CH, Ph-CH), 129.9 (C, Ph-C), 130.9 (C, N-C), 131.6 (C, Ph-C), 144.9 (C, C<sub>ipso</sub>), 145.8 (C, C<sub>ipso</sub>), 148.1 (C, C-CH<sub>3</sub>) ppm.

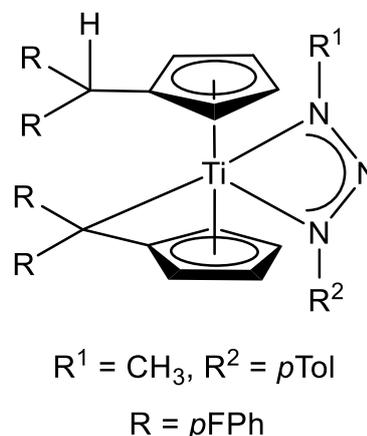
<sup>15</sup>N HMBC (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = 104.5 (NCH<sub>3</sub>), 252.9 (NPh), 276.9 (NNN) ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (vw), 3024 (vw), 2963 (vw), 2917 (vw), 1596 (vw), 1504 (m), 1450 (w), 1362 (vw), 1299 (m), 1280 (m), 1261 (m), 1078 (m), 1030 (m), 806 (s), 747 (m), 698 (vs), 621 (m), 589 (m), 563 (m) cm<sup>-1</sup>.

EA: Ber. für C<sub>44</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>Ti (%): C 80.36, H 5.98, N 6.39; Gef.: C 80.55, H 6.55, N 6.49.

### Ti8d (IT35)

250 mg (0.43 mmol) (pFPh<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1d**) und 64 mg (0.43 mmol) 3-Methyl-1-pTolyl-Triazen wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 8 mL *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16h bei RT gerührt. Es erfolgte eine Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als graubrauner Feststoff erhalten.



**Ausbeute:** 284 mg (0.39 mmol, 91%)

**Schmelzpunkt:** 85 °C (dec.)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305.1 K): δ = 2.19 (s, 3H, Ph-CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.30 (m, 1H, Fv-H), 4.59 (s, 1H, C<sub>exo</sub>-H), 4.61 (m, 1H, Fv-H), 4.65 (m, 1H, Fv-H), 5.07 (m, 1H, Fv-H), 5.14 (m, 1H, Fv-H), 5.26 (m, 1H, Fv-H), 5.83 (m, 1H, Fv-H), 5.90 (m, 1H, Fv-H), 6.58 (t, J = 8.57 Hz, 2H, Ph-H), 6.70-6.75 (m, 7H, Ph-H), 6.79-6.83 (m, 6H, Ph-H), 6.94 (d, J = 8.10 Hz, 2H, Ph-H), 7.10-7.12 (m, 3H, Ph-H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = 20.8 (CH<sub>3</sub>, Ph-CH<sub>3</sub>), 44.5 (CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>3</sub>), 51.9 (CH, C<sub>exo</sub>), 87.6 (C, C<sub>exo</sub>), 102.1 (CH, Fv-CH), 104.8 (CH, Fv-CH), 105.4 (CH, Fv-CH), 105.7 (CH, Fv-CH), 107.4 (CH, Fv-CH), 108.6 (CH, Fv-CH), 114.8 (CH, Ph-CH), 115.0 (CH, Ph-CH), 115.2 (CH, Ph-CH), 115.3 (CH, Ph-CH), 115.5 (CH, Ph-CH), 115.6 (CH, Ph-CH), 115.8 (CH, Ph-CH), 121.4 (CH, Ph-CH), 122.1 (C, 4°), 124.5 (CH, Fv-CH), 129.6

(CH, Ph-CH), 129.7 (C, 4°), 130.5 (CH, Ph-CH), 130.6 (CH, Ph-CH), 130.9 (CH, Ph-CH), 131.0 (CH, Ph-CH), 131.6 (C, 4°), 140.70 (C, 4°), 140.72 (C, 4°), 140.93 (C, 4°), 140.95 (C, 4°), 147.7 (C, C-CH<sub>3</sub>), 160.8 (C, C-F), 161.1 (C, C-F), 162.8 (C, C-F), 163.1 (C, C-F) ppm.

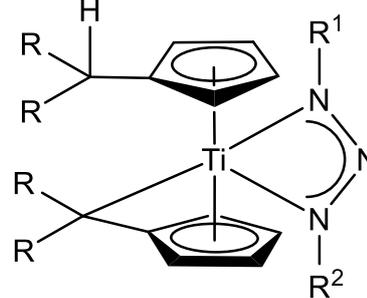
<sup>15</sup>N HMBC (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = 104.0 (NCH<sub>3</sub>), 253.9 (NPh), 275.2 (NNN) ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3044 (vw), 2962 (vw), 2918 (vw), 1603 (w), 1503 (vs), 1303 (m), 1284 (m), 1221 (s), 1156 (s), 1098 (m), 1046 (w), 1014 (w), 819 (s), 801 (vs), 776 (m), 727 (w), 711 (w), 590 (m), 571 (s), 559 (m) cm<sup>-1</sup>.

EA: Ber. für C<sub>44</sub>H<sub>35</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Ti (%): C 72.43, H 4.84, N 5.76 Gef.: C 69.64, H 4.98, N 4.74.

#### Ti9a (IT16)

1 g (2.24 mmol) (AdFv)<sub>2</sub>Ti (**1a**) und 444 mg (2.24 mmol) 1,3-Diphenyltriazen wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 30 mL *n*-Hexan versetzt. Es erfolgte eine Farbänderung von Blau zu Rotbraun. Das Reaktionsgemisch wurde 16h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die überstehende Lösung dekantiert und das Produkt mit *n*-Hexan gewaschen (5 x 4 mL). Das Produkt wurde im HV getrocknet und als hellbrauner Feststoff erhalten.



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph

CR<sub>2</sub> = Ad, CHR<sub>2</sub> = Ad

**Ausbeute:** 1.357 g (0.44 mmol, 79%)

**Schmelzpunkt:** 150 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305.1 K): δ = 1.44- 2.64 (m, 28 H, Ad-H), 3.36 (s, 1 H, 1-H), 5.16 (m, 1 H, Fv-H), 5.35 (m, 1 H, Cp-H), 5.50 (m, 1 H, Cp-H), 5.59 (m, 1 H, Fv-H), 5.61 (m, 1 H, Cp-H), 5.67 (m, 1 H, Cp-H), 6.24 (m, 1 H, Fv-H), 6.34 (d, *J* = 7.58 Hz, 2 H, Ph-H), 6.49 (m, 1 H, Fv-H), 6.69 (t, *J* = 7.26 Hz, 1 H, Ph-H), 6.99 (m, 3 H, Ph-H), 7.22 (t, *J* = 7.72 Hz, 2 H, Ph-H), 7.72 (d, *J* = 6.74 Hz, 2 H, Ph-H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = 27.3 (CH, C-Ad), 28.6 (CH, C-Ad), 28.7 (CH, C-Ad), 28.7 (CH, C-Ad), 32.3 (CH, C-Ad), 33.1 (CH, C-Ad), 33.2 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 33.3 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 33.5 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 33.8 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 33.9 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 34.4 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 36.0

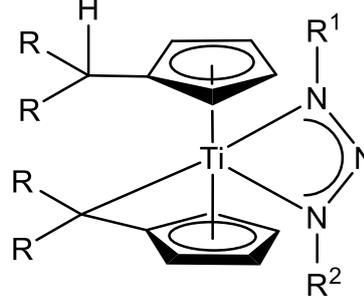
(CH, C-Ad), 37.9 (CH, C-Ad), 38.3 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 38.6 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 39.2 (CH<sub>2</sub>, C-Ad), 44.8 (CH, C<sub>exo</sub>), 81.7 (C, C<sub>exo</sub>), 101.6 (CH, C-Cp), 103.9 (CH, C-Cp), 105.5 (CH, C-Fv), 105.8 (CH, C-Fv), 107.5 (CH, C-Fv), 108.1 (CH, C-Fv), 113.1 (CH, C-Cp), 113.9 (CH, C-Cp), 114.4 (CH, C-Ph), 116.8 (CH, C-Ph), 124.3 (CH, C-Ph), 128.5 (CH, C-Ph), 128.9 (CH, C-Ph), 130.1 (CH, C-Ph), 136.6 (C, C<sub>ipso</sub>-Cp), 138.9 (C, C<sub>ipso</sub>-Fv), 157.7 (C, C-Ar), 164.5 (C, C-Ar) ppm.

<sup>15</sup>N HMBC (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = 55.5 ppm, 130.8 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3058 (vw), 2899 (m), 2847 (m), 1574 (m), 1558 (vw), 1463 (vs), 1449 (m), 1353 (m), 1302 (s), 1259 (m), 1216 (vw), 1164 (w), 1115 (vw), 1099 (vw), 1063 (vw), 1035 (w), 1020 (w), 984 (w), 933 (w), 920 (w), 848 (m), 801 (s), 768 (s) cm<sup>-1</sup>.

### Ti9b (OO11)

1.00 g (1.77 mmol) des (pTol<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1b**) und 349 mg (1.77 mmol) 1,3-Diphenyltriazen wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit 15 mL *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als grüner Feststoff erhalten.



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph

R = *p*Tol

**Ausbeute:** 1.31 g (17.2 mmol, 97%)

**Schmelzpunkt:** 62 °C (dec.)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = 2.00 (s, 6 H, *p*Tol CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6 H, *p*Tol CH<sub>3</sub>), 4.74 (s, 1 H, C<sub>exo</sub>-H), 5.20 (m, 2 H, Cp-H), 5.30 (m, 2 H, Cp-H), 5.44 (m, 2 H, Fv-H), 5.77 (m, 2 H, Fv-H), 6.78-6.79 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.82-6.83 (m, 4 H, *p*Tol CH), 6.86-6.89 (m, 2 H, *p*Tol CH), 6.96-6.98 (m, 4 H, *p*Tol CH; m, 3 H, N-Ph), 7.01-7.04 (m, 5 H, N-Ph), 7.06-7.07 (m, 4 H, *p*Tol CH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K): δ = 20.69 (2x CH<sub>3</sub>), 20.92 (2x CH<sub>3</sub>), 52.56 (C<sub>exo</sub>H), 105.84 (2x Fv-C CH)<sup>#</sup>, 106.17 (2x Cp-C CH), 109.40 (2x Cp-C CH), 117.86 (4x N-Ph), 123.59 (4x N-Ph), 128.16 (4x *p*-Tol CH), 128.79 (4x *p*-Tol CH), 129.16 (4x *p*-Tol CH), 129.24 (4x *p*-Tol CH), 129.31(N-Ph), 129.45 (N-Ph), 130.12 (Cp C<sub>ipso</sub>)<sup>#</sup>, 135.53

(2x *p*-Tol 4°-CH<sub>3</sub>), 136.66 (2x *p*-Tol 4°-CH<sub>3</sub>), 142.44 (2x *p*-Tol 4°-C<sub>exo</sub>)<sup>#</sup>, 148.80 (2x Ph 4°-N) ppm.

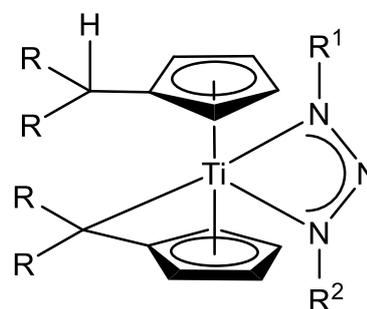
<sup>#</sup>Das zweite Signal der Fulven-Kohlenstoffatome, das C<sub>exo/ipsa</sub> des Fulvens und zwei *p*-Tol 4°-C<sub>exo</sub> konnten nicht zugeordnet werden.

<sup>15</sup>N NMR (50.7 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>, 305.1 K): δ = 277.02 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3023 (vw), 2949 (w), 2920 (w), 2858 (vw), 1594 (m), 1508 (m), 1498 (s), 1481 (m), 1458 (vw), 1413 (vw), 1354 (w), 1326 (s), 1300 (vs), 1278 (m), 1239 (w), 1190 (w), 1182 (m), 1163 (w), 1151 (m), 1112 (m), 1084 (w), 1073 (m), 1057 (m), 1043 (m), 1020 (vw), 997 (vw), 974 (vw), 927 (vw), 897 (w), 883 (vw), 857 (w), 830 (m), 807 (s), 792 (m), 784 (s), 771 (s), 763 (m), 757 (s), 723 (vs), 713 (m), 691 (w), 669 (s), 650 (s), 614 (w), 605 (w), 594 (w), 575 (m), 562 (m), 556 (m), 540 (m), 516 (m), 508, 485, 451, 412, 403 cm<sup>-1</sup>.

### Ti9c (IT32)

250 mg (0.49 mmol) (Ph<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Ti (**1c**) und 97 mg (0.49 mmol) 1,3-Diphenyltriazen wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 8 mL *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde im HV getrocknet und als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus



R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph

einer Lösung des Produktes in Toluol, in die langsam *n*-Hexan hinein diffundierte, erhalten werden.

**Ausbeute:** 328 mg (0.46 mmol, 94%)

**Schmelzpunkt:** 160 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305.1 K): δ = 4.74 (s, 1H, C<sub>exo</sub>-H), 5.16 (m, 2H, Fv-H), 5.26 (m, 2H, Fv-H), 5.33 (m, 2H, Cp-H), 5.69 (m, 2H, Cp-H), 6.70-6.72 (m, 2H, Ph-H), 6.85-6.88 (m, 4H, Ph-H), 6.92-6.98 (m, 13H, Ph-H), 7.00-7.05 (m, 10H, Ph-H), 7.10 (d, J = 7.38 Hz, 4H, Ph-H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 53.3$  (CH,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 105.6 (CH, Fv-H), 106.2 (CH, Fv-H), 109.4 (CH, Fv-H), 117.8 (CH, Ph-CH), 123.9 (CH, Ph-CH), 126.5 (CH, Ph-CH), 127.0 (CH, Ph-CH), 127.6 (CH, Ph-CH), 128.6 (CH, Ph-CH), 128.9 (CH, Ph-CH), 129.3 (CH, Ph-CH), 130.2 (C, Cp-C), 144.9 (C,  $4^\circ$ ), 148.6 (C, N-C) ppm.

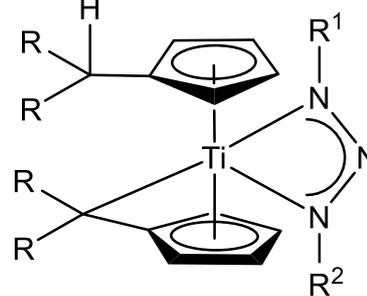
Ein Cp-Signal fehlt. Signal des Fv- $\text{C}_{\text{exo}}$  fehlt.

**$^{15}\text{N}$  HMBC** (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 277.2$  (NPh) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3059$  (vw), 3026 (vw), 2962 (vw), 1592 (m), 1482 (m), 1450 (w), 1355 (w), 1272 (s), 1230 (m), 1165 (s), 1073 (m), 1029 (m), 840 (m), 819 (m), 760 (m), 749 (s), 734 (s), 693 (vs), 667(m), 644 (m), 565 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Ti9d (IT33)

1 g (1.72 mmol)  $(p\text{FPh}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$  (**1d**) und 340 mg (1.72 mmol) 1,3-Diphenyltriazen wurden im Schlenkrohr vorgelegt und mit 15 mL *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als olivgrüner Feststoff erhalten.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$

$\text{R} = p\text{FPh}$

**Ausbeute:** 1.23 g (1.58 mmol, 92%)

**Schmelzpunkt:** 170 °C (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305.1 K):  $\delta = 4.64$  (s, 1H,  $\text{C}_{\text{exo}}\text{-H}$ ), 5.02 (m, 2H, Fv-H), 5.10 (m, 4H, Cp-/Fv-H), 5.63 (m, 2H, Cp-H), 6.57-6.63 (m, 8H, Ph-H), 6.75-6.77 (m, Ph-H), 6.80-6.88 (m, 10H, Ph-H), 6.98-7.01 (m, 4H, Ph-H) ppm.

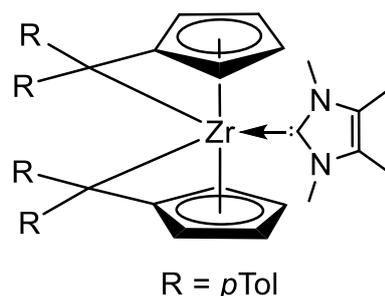
**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 51.6$  (CH,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 105.1 (CH, Fv-CH), 105.4 (CH, Fv-CH), 109.2 (CH, Cp-CH), 114.6 (CH, Ph-CH), 114.7 (CH, Ph-CH), 115.3 (CH, Ph-CH), 115.4 (CH, Ph-CH), 117.6 (CH, Ph-CH), 124.3 (CH, Ph-CH), 128.9 (CH, Ph-CH), 130.60 (CH, Ph-CH), 130.63 (C, Cp-C), 130.66 (CH, Ph-CH), 132.4 (CH, Ph-CH), 140.35 (C, Ph-C), 140.37 (C, Ph-C), 148.3 (C, N-C), 160.9 (C, F-C), 162.8 (C, F-C) ppm.

**$^{15}\text{N}$  HMBC** (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 276.4$  (NPh) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3061$  (vw), 3044 (vw), 2963 (vw), 1594 (m), 1503 (s), 1480 (m), 1416 (w), 1353 (w), 1323 (w), 1297 (w), 1272 (vs), 1230 (s), 1158 (m), 1099 (m), 1048 (m), 1014 (m), 862 (s), 819 (s), 777 (m), 755 (s), 726 (m), 690 (s), 667 (m), 641 (m), 613 (m), 594 (m), 573 (s), 558 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Zr3** (IT109)

250 mg (0.37 mmol)  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) und 46 mg (0.37 mmol) Tetramethylimidazol-2-yliden wurden im Schlenkrohr vorgelegt und in 6 mL *n*-Hexan gelöst und bei RT für 6 d gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Feststoff im HV getrocknet.



**Ausbeute:** 294 mg (quantitativ)

**Schmelzpunkt:** 120 °C (dec.)

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 299 K):  $\delta = 1.23$  (s, 6 H, N-C-Me), 2.03 (s, 6 H, Ph-Me), 2.24 (s, 6 H, Ph-Me), 2.94 (s, 6 H, N-Me), 4.25 (m, 2 H, Fv-H), 4.76 (m, 2 H, Fv-H), 5.91 (m, 2 H, Fv-H), 6.33 (m, 2 H, Fv-H), 6.51 (d,  $J = 8.23$  Hz, 4 H, Ph-H), 6.91 (d,  $J = 8.41$  Hz, 4 H, Ph-H), 7.07 (d,  $J = 7.79$  Hz, 4 H, Ph-H), 7.43 (d,  $J = 8.00$  Hz, 4 H, Ph-H) ppm.

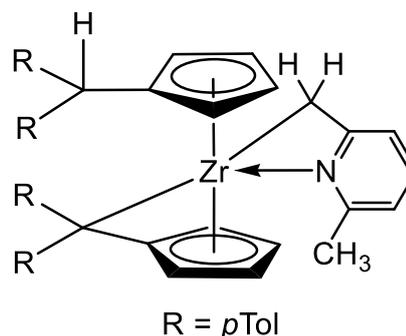
**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 8.4$  ( $\text{CH}_3$ , N-C-Me), 20.7 ( $\text{CH}_3$ , Ph-Me), 21.2 ( $\text{CH}_3$ , Ph-Me), 35.0 ( $\text{CH}_3$ , N-Me), 91.1 (CH, C-Fv), 96.3 (CH, C-Fv), 99.1 (CH, C-Fv), 100.3 (C,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 112.2 (CH, C-Fv), 124.5 (C, N-C-Me), 124.9 (CH, C-Ph), 127.3 (CH, C-Ph), 128.7 (CH, C-Ph), 129.2 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Fv}}$ ), 129.3 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Fv}}$ ), 133.7 (CH, C-Ph), 134.2 (C,  $\text{C}_{\text{exo-Ph}}$ ), 143.9 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ), 144.3 (C,  $\text{C}_{\text{ipso-Fv}}$ ), 188.2 (C, N-C-N) ppm.

**$^{15}\text{N}$  NMR** (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 299 K):  $\delta = 182.1$  ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3017$  (w), 2963 (w), 2918 (w), 2865 (w), 1607 (w), 1556 (w), 1504 (m), 1450 (m), 1414 (w), 1367 (w), 1292 (w), 1260 (s), 1153 (w), 1081 (s), 1016 (s), 864 (w), 794 (vs), 729 (m), 703 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Zr4** (IT131)

250 mg (0.36 mmol) (*p*Tol<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Zr(thf) (**2**) wurden im Schlenkrohr vorgelegt und in 4 mL Toluol gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0.043 mL (0.36 mmol) 2,6-Lutidin. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei 50°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der goldbraune Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



**Ausbeute:** 216 mg (0.30 mmol, 83%)

**Schmelzpunkt:** 130 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): δ = 1.06-1.07 (m, 1 H, Lut-CH<sub>2</sub>), 1.69 (s, 3 H, Lut-Me), 2.04 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 2.11 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 2.12 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 2.21 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 2.29 (m, 1 H, Lut-CH<sub>2</sub>), 4.31 (m, 1 H, Fv-H), 4.58 (m, 1 H, Fv-H), 4.76 (m, 1 H, Cp-H), 4.94 (m, 1 H, Fv-H), 5.16 (s, 1 H, C<sub>exo</sub>-H), 5.17 (m, 1 H, Cp-H), 5.45 (m, 1 H, Fv-H), 5.49 (m, 1 H, Cp-H), 5.82 (d, *J* = 7.09 Hz, 1 H, Lut-Ph-H), 5.96 (d, *J* = 8.14 Hz, 1 H, Lut-Ph-H), 5.99 (m, 1 H, Cp-H), 6.64 (t, *J* = 7.69 Hz, 1 H, Lut-Ph-H), 6.82 (d, *J* = 7.83 Hz, 2 H, *p*Tol-Ph-H), 7.04-7.06 (m, 5 H, *p*Tol-Ph-H), 7.32 (d, *J* = 7.78 Hz, 2 H, *p*Tol-Ph-H), 7.39 (m, 1 H, *p*Tol-Ph-H), 7.60 (d, *J* = 8.02 Hz, *p*Tol-Ph-H), 7.62-7.63 (m, *p*Tol-Ph-H) ppm.

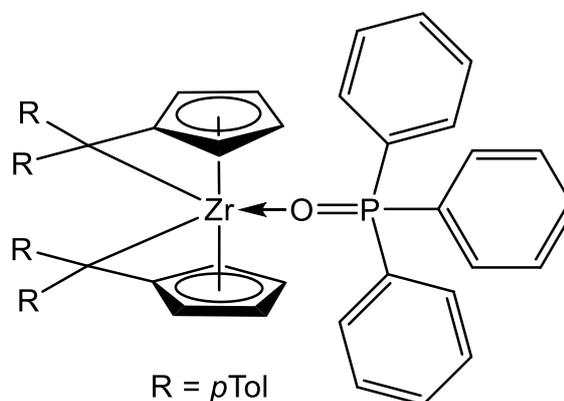
**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): δ = 20.9 (CH<sub>3</sub>, *p*Tol-Me), 21.0 (CH<sub>3</sub>, *p*Tol-Me), 21.0 (CH<sub>3</sub>, *p*Tol-Me), 21.1 (CH<sub>3</sub>, *p*Tol-Me), 22.8 (CH<sub>3</sub>, Lut-Me), 34.0 (CH<sub>2</sub>, C-Lut), 52.7 (CH, C<sub>exo</sub>), 94.9 (CH, C-Fv), 100.0 (CH, C-Fv), 102.8 (CH, C-Fv), 102.9 (C, C<sub>exo</sub>-Fv), 104.7 (CH, C-Cp), 105.8 (CH, C-Cp), 107.3 (CH, C-Cp), 109.5 (CH, C-Cp), 112.9 (CH, C<sub>Lut</sub>-Ph), 116.8 (CH, C<sub>Lut</sub>-Ph), 119.9 (CH, C<sub>*p*Tol</sub>-Ph), 120.8 (CH, C-Fv), 125.7 (C, C<sub>ipso</sub>-Fv), 125.9 (C, C<sub>ipso</sub>-Fv), 128.4 (CH, C-Ph), 128.6 (CH, C-Ph), 128.8 (CH, C-Ph), 129.1 (CH, C-Ph), 129.2 (CH, C-Ph), 129.3 (C, C-Ph), 129.4 (CH, C-Ph), 129.5 (CH, C-Ph), 129.6 (C, C-Ph), 131.1 (CH, C-Ph), 133.1 (C, C-Ph), 135.6 (CH, C-Ph), 136.0 (C, C-Ph), 136.1 (CH, C-Ph), 138.3 (CH, C<sub>Lut</sub>-Ph), 143.1 (C, C-Ph), 143.4 (C, C-Ph), 145.1 (C, C-Ph), 158.1 (C, C-Ph), 159.2 (C, C<sub>Lut</sub>-Ph-Me), 163.4 (C, C<sub>Lut</sub>-Ph-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>15</sup>N NMR** (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): δ = 228.8 ppm.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3017 (w), 2962 (w), 2917 (w), 2859 (w), 1596 (w), 1507 (m), 1453 (m), 1413 (w), 1373 (w), 1260 (m), 1186 (w), 1158 (w), 1095 (m), 1035 (m), 1020 (s), 801 (vs), 763 (s), 743 (s), 728 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Zr5a (IT138)**

250 mg (0.36 mmol)  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) wurden im Schlenkrohr vorgelegt und in 15 mL *n*-Pentan suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 100 mg (0.36 mmol) Triphenylphosphanoxid (gelöst in 5 ml Toluol). Es erfolgte ein sofortiger Farbwechsel von Rot nach Grün. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Vakuum entfernt und der grüne Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



**Ausbeute:** 243 mg (0.27 mmol, 75%)

**Schmelzpunkt:** 130 °C

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta$  = 2.14 (s, 6 H, *p*Tol-Me), 2.27 (s, 6 H, *p*Tol-Me), 4.96 (m, 2 H, Fv-H), 5.16 (m, 2 H, Fv-H), 5.47 (m, 2 H, Fv-H), 6.06 (m, 2 H, Fv-H), 6.60 (m, 6 H, Ph-H), 6.82-6.87 (m, 9 H, Ph-H), 7.04-7.06 (m, 5 H, Ph-H), 7.11 (m, 2 H, Ph-H), 7.38-7.40 (m, 2 H, Ph-H), 7.57 (m, 4 H, Ph-H), 7.76 (m, 6 H, Ph-H) ppm.

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta$  = 21.0 ( $\text{CH}_3$ , *p*Tol-Me), 21.4 ( $\text{CH}_3$ , *p*Tol-Me), 89.5 (CH, C-Fv), 101.5 (CH, C-Fv), 103.8 (CH, C-Fv), 104.6 (C,  $\text{C}_{\text{exo}}$ -Fv), 115.7 (CH, C-Fv), 126.9 (C,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Fv), 127.2 (CH, C-Ph), 128.5 (CH, C-Ph), 128.8 (CH, C-Ph), 128.9 (CH, C-Ph), 131.0 (CH, C-Ph), 131.5 (CH, C-Ph), 131.8 (C,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Phosphanoxid), 132.4 (CH, C-Ph), 132.5 (CH, C-Ph), 132.8 (CH, C-Ph), 132.9 (CH, C-Ph), 133.0 (CH, C-Ph), 145.1 (C, *p*Tol-C) ppm.

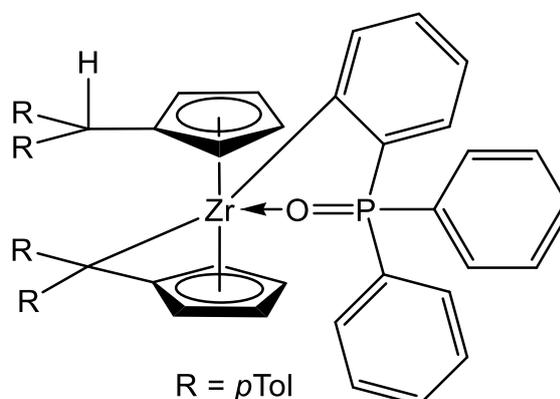
**$^{31}\text{P NMR}$**  (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta$  = 46.4 ppm.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3051 (w), 3020 (w), 2963 (w), 2918 (w), 2859 (w), 1604 (w), 1590 (w), 1508 (m), 1477 (w), 1437 (m), 1407 (w), 1377 (w), 1362 (w), 1312 (w), 1292 (w), 1261

(m), 1182 (m), 1157 (m), 1118 (s), 1082 (s), 1021 (s), 935 (w), 920 (w), 852 (w), 804 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Zr5b (IT138-80)

Das Thermolyseexperiment wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. 50 mg **Zr5a** wurde in 0.7 mL Toluol- $\text{d}_8$  gelöst und für 1 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt.



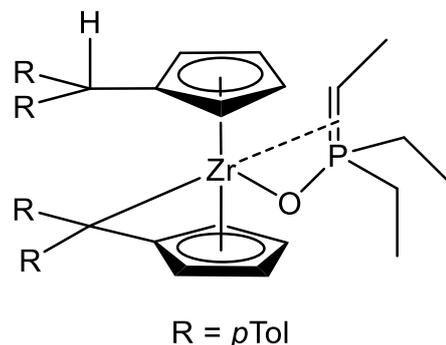
**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ , 305 K):  $\delta$  = 2.07 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 2.16 (s, 6 H, *p*Tol-Me), 2.18 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 4.38 (m, 1 H, Cp-H), 4.84 (s, 1 H,  $\text{C}_{\text{exo}}$ -H), 5.09 (m, 1 H, Cp-H), 5.30 (m, 1 H, Cp-H), 5.32 (m, 1 H, Cp-H), 5.42 (m, 1 H, Cp-H), 5.58 (m, 1 H, Cp-H), 5.67 (m, 1 H, Cp-H), 5.84 (m, 1 H, Cp-H), 6.54-6.58 (m, Ph-H), 6.78-6.83 (m, Ph-H), 6.88-6.90 (d,  $J = 8.08$  Hz, 3 H, Ph-H), 6.49-7.18 (m, Ph-H)\*, 7.31-7.32 (d,  $J = 8.01$  Hz, 1 H, Ph-H), 7.53-7.56 (m, 2 H, Ph-H), 7.57-7.59 (d,  $J = 8.05$  Hz, 2 H, Ph-H), 7.66-7.67 (d,  $J = 7.28$  Hz, 2 H, Ph-H), 7.72-7.74 (d,  $J = 8.07$  Hz, 2 H, Ph-H) ppm.

\* Überlagerung mit Toluol- $\text{d}_8$  Signalen.

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ , 305 K):  $\delta$  = 20.9 ( $\text{CH}_3$ , *p*Tol-Me), 21.0 ( $\text{CH}_3$ , *p*Tol-Me), 21.0 ( $\text{CH}_3$ , *p*Tol-Me), 21.2 ( $\text{CH}_3$ , *p*Tol-Me), 51.7 (CH,  $\text{C}_{\text{exo}}$ ), 93.1 (CH, C-Cp), 96.3 (CH, C-Cp), 102.4 ( $4^\circ$ ), 102.5 (CH, C-Cp), 103.7 (CH, C-Cp), 106.2 (CH, C-Cp), 108.4 (CH, C-Cp), 111.5 (CH, C-Cp), 123.9 (CH, C-Ph), 124.1 (CH, C-Ph), 125.6 ( $4^\circ$ ), 126.0 (CH, C-Cp), 127.3 ( $4^\circ$ ), 128.2 (CH, C-Ph), 128.3 (CH, C-Ph), 128.4 (CH, C-Ph), 128.4 (CH, C-Ph), 128.5 (CH, C-Ph), 128.5 (CH, C-Ph), 128.5 (CH, C-Ph), 128.6 (CH, C-Ph), 128.7 (CH, C-Ph), 128.8 (CH, C-Ph), 128.9 (CH, C-Ph), 128.9 (CH, C-Ph), 129.0 (CH, C-Ph), 129.1 (CH, C-Ph), 129.1 (CH, C-Ph), 129.3 ( $4^\circ$ ), 129.6 (CH, C-Ph), 130.1 (CH, C-Ph), 130.7 (CH, C-Ph), 131.5 (CH, C-Ph), 131.6 (CH, C-Ph), 131.6 (CH, C-Ph), 131.7 (CH, C-Ph), 131.9 (CH, C-Ph), 132.3 (CH, C-Ph), 132.4 (CH, C-Ph), 132.5 (CH, C-Ph), 132.5 (CH, C-Ph), 132.6 (CH, C-Ph), 132.7 ( $4^\circ$ ), 132.8 ( $4^\circ$ ), 133.6 ( $4^\circ$ ), 135.1 ( $4^\circ$ ), 135.4 ( $4^\circ$ ), 135.5 ( $4^\circ$ ), 136.5 ( $4^\circ$ ), 142.9 ( $4^\circ$ ), 143.2 (CH, C-Ph), 143.4 (CH, C-Ph), 143.9 ( $4^\circ$ ), 145.1 ( $4^\circ$ ), 145.2 ( $4^\circ$ ) ppm.

**Zr6 (IT141)**

200 mg (0.28 mmol)  $(p\text{Tol}_2\text{Fv})_2\text{Zr}(\text{thf})$  (**2**) wurden im Schlenkrohr vorgelegt. Es erfolgte die Zugabe von 39.4 mg (0.25 mmol) Triethylphosphanoxid (gelöst in 1 mL *n*-Hexan). Anschließend erfolgte die Zugabe von 10 mL *n*-Pentan. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



**Ausbeute:** 172 mg (0.23 mmol, 82%)

**Schmelzpunkt:** 130 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = -0.20 (qd,  $J$  = 7.28 Hz,  $J$  = 3.68 Hz, 1 H, P=CH-CH<sub>3</sub>), 0.46 (dt,  $J$  = 15.69 Hz,  $J$  = 7.68 Hz, 3 H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.64 (dt,  $J$  = 15.40 Hz,  $J$  = 7.67 Hz, 3 H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.87 (m, 1 H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.00 (dt,  $J$  = 13.37 Hz,  $J$  = 7.61 Hz, 1 H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.11 (dt,  $J$  = 15.40 Hz,  $J$  = 7.71 Hz, 1 H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.44 (dq,  $J$  = 15.01 Hz,  $J$  = 7.62 Hz, 1 H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.55 (dd,  $J$  = 19.95 Hz,  $J$  = 7.34 Hz, 3 H, P=CH-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 2.15 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 2.16 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 2.19 (s, 3 H, *p*Tol-Me), 3.81 (m, 1 H, Cp-H), 4.38 (m, 1 H, Fv-H), 4.95 (m, 1 H, Fv-H), 4.97 (m, 1 H, Cp-H), 5.40 (s, 1 H, C<sub>exo</sub>-H), 5.49 (m, 1 H, Fv-H), 5.75 (m, 1 H, Fv-H), 6.12 (m, 1 H, Cp-H), 6.56 (m, 1 H, Cp-H), 7.00 (m, Ph-H)\*, 7.01-7.02 (m, Ph-H)\*, 7.03-7.04 (m, Ph-H)\*, 7.05 (m, Ph-H)\*, 7.24 (d,  $J$  = 7.97 Hz, Ph-H)\*, 7.31 (d,  $J$  = 7.98 Hz, Ph-H)\*, 7.39 (d,  $J$  = 7.87 Hz, Ph-H)\*, 7.64 (d,  $J$  = 8.08 Hz, Ph-H)\*, 7.88 (d,  $J$  = 8.17 Hz, Ph-H)\* ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 305 K):  $\delta$  = 5.5 (CH<sub>3</sub>, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.7 (CH<sub>3</sub>, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 7.5, 7.9 (CH, P=CH-CH<sub>3</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>, P=CH-CH<sub>3</sub>), 17.4, 17.8 (CH<sub>2</sub>, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.0 (4 x CH<sub>3</sub>, *p*Tol-Me), 21.5 (CH<sub>2</sub>, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 50.1 (CH, C<sub>exo</sub>), 96.7 (CH, C-Fv), 99.3 (CH, C-Fv), 103.4 (CH, C-Cp), 104.4 (CH, C-Fv), 108.8 (CH, C-Cp), 110.5 (CH, C-Cp), 111.2 (CH, C-Cp), 126.4 (CH, C-Fv), 128.4 (CH, C-Ph), 128.5 (CH, C-Ph), 128.6 (CH, C-Ph), 128.8 (CH, C-Ph), 129.3 (CH, C-Ph), 129.5 (CH, C-Ph), 130.0 (CH, C-Ph), 130.3 (CH, C-Ph), 131.7 (C, C<sub>ipso</sub>-Cp), 132.6 (C-Ph), 133.0 (C-Ph), 133.4 (C-Ph), 135.7 (C-Ph), 135.9 (C-Ph), 136.0 (C-Ph), 141.8 (C, C<sub>tolyl</sub>), 143.6 (C, C<sub>tolyl</sub>), 145.0 (C, C<sub>tolyl</sub>), 145.3 (C, C<sub>tolyl</sub>) ppm.

**$^{31}\text{P}$  NMR** (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 305 K):  $\delta = 78.0$  ppm

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3018$  (w), 2964 (w), 2919 (w), 1509 (m), 1455 (w), 1411 (w), 1260 (s), 1092 (s), 1019 (s), 952 (w), 860 (w), 795 (vs), 762 (s), 723 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

\* Da hier **(pTol<sub>2</sub>Fv)<sub>2</sub>Zr(thf)** im leichten Überschuss eingesetzt wurde, kommt es zu Signalüberlagerungen die eine sinnvolle Integration nicht zulassen.

**6 Kristallographischer Anhang****Ti1b (IT47)**

Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> CINTi	
Molmasse [g/mol]	614.13	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.130 x 0.070 x 0.020	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.3599(5)	α = 04.3010(19)
	b = 13.2250(7)	β = 90.9140(18)
	c = 21.4067(11)	γ = 92.5654(18)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3112.0(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.311	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.390	
F(000)	1312	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.650 bis 30.031	
Anzahl der gemessenen Reflexe	171273	
Unabhängige Reflexe	18188 (R(int) = 0.0651)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	15718	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.;min.)	1.0000 und 0.9480	
Verwendete Daten/ Restraints/		
Parameterzahl	18188 / 0 / 757	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.165	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1423	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1475	
Restelektronendichte		
(max.;min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1.379 und -0.837	

**Ti3a** (IT63rot)

Summenformel	C <sub>92</sub> H <sub>134</sub> P <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	
Molmasse [g/mol]	1397.72	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.120 x 0.100 x 0.090	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.6895(13) Å	α = 109.371(3)°.
	b = 22.991(2) Å	β = 97.695(4)°.
	c = 29.542(3) Å	γ = 101.104(4)°.
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	7794.4(14)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.191	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.292	
F(000)	3040	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.427 bis 28.700	
Anzahl der gemessenen Reflexe	366652	
Unabhängige Reflexe	40293 (R(int) = 0.0749)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	32583	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.;min.)	1.0000 und 0.8546	
Verwendete Daten/ Restraints/		
Parameterzahl	40293 / 0 / 1854	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.105	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0600, wR2 = 0.1305	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1386	
Restelektronendichte		
(max.;min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1.028 und -0.502	

**Ti3b** (IT64)

Summenformel	C <sub>94</sub> H <sub>92</sub> P <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	
Molmasse [g/mol]	1379.41	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.150 x 0.050 x 0.030	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 16.8251(4)	α = 90
	b = 38.5756(9)	β = 99.4863(10)
	c = 11.4762(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	7346.6(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.247	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.617	
F(000)	2920	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.291 bis 74.495	
Anzahl der gemessenen Reflexe	163937	
Unabhängige Reflexe	15001 (R(int) = 0.0457)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	13682	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000 und 0.8452	
Verwendete Daten/ Restraints/		
Parameterzahl	15001 / 0 / 893	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.015	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0737	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0763	
Restelektronendichte		
(max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0.335 und -0.293	

## 33 (IT67)

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> P <sub>2</sub>	
Molmasse [g/mol]	246.21	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.150 x 0.025 x 0.020	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.9692(7)	α = 90
	b = 5.5242(4)	β = 95.732(3)
	c = 12.7856(10)	γ = 90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	630.33(8)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.297	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.314	
F(000)	260	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.654 bis 34.964	
Anzahl der gemessenen Reflexe	44511	
Unabhängige Reflexe	2756 (R(int) = 0.0555)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	2428	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.;min.)	1.0000 und 0.9398	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	2756 / 0 / 74	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.105	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0813	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0847	
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0.589 und -0.248 e.Å <sup>-3</sup>	

**Ti4** (IT73)

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>43</sub> ClPTi	
Molmasse [g/mol]	541.98	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.110 x 0.100 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.7443(12)	α = 90
	b = 33.360(3)	β = 90.990(3)
	c = 22.9317(18)	γ = 90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	11277.8(15)	
Z	16	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.277	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.474	
F(000)	4624	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.221 bis 34.972	
Anzahl der gemessenen Reflexe	690150	
Unabhängige Reflexe	49556 (R(int) = 0.0745)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	40955	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.;min.)	1.0000 und 0.9539	
Verwendete Daten/ Restraints/		
Parameterzahl	49556 / 0 / 1301	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.103	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0958	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1013	
Restelektronendichte		
(max.;min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0.574 und -0.443	

**Ti5a** (ITBA1 / SB-BA-6)

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> Ti	
Molmasse [g/mol]	656.77	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.300 x 0.150 x 0.030	
Kristallsystem / Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.2040(4)	α = 71.9661(12)
	b = 13.6073(5)	β = 80.4410(13)
	c = 13.6073(5)	γ = 86.0641(14)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1659.38(11)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.314	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.294	
F(000)	704	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.592 bis 34.969	
Anzahl der gemessenen Reflexe	86824	
Unabhängige Reflexe	14579 (R(int) = 0.0646)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	10750	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.;min.)	1.0000 und 0.9603	
Verwendete Daten / Restraints /		
Parameterzahl	14579 / 0 / 424	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0925	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0704, wR2 = 0.1042	
Restelektronendichte		
(max.; min.) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.557 und -0.338	

**Ti5b** (SB-BA-12)

Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> Ti	
Molmasse [g/mol]	776.87	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.300 x 0.300 x 0.050	
Kristallsystem / Raumgruppe	monoklin, <i>I</i> 2/a	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 21.2710(14)	α = 90
	b = 12.4962(8)	β = 93.9227(17)
	c = 31.205(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	8275.1(11)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.247	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.247	
F(000)	3296	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.756 bis 30.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	125777	
Unabhängige Reflexe	12106 (R(int) = 0.0696)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	8823	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000 und 0.9338	
Verwendete Daten / Restraints /		
Parameterzahl	12106 / 0 / 527	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0964	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0718, wR2 = 0.1089	
Restelektronendichte		
(max.; min.) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.404 und -0.430	

**Ti7a (IT2)**

Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> Ti	
Molmasse [g/mol]	628.72	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.300 x 0.150 x 0.100	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>Pbca</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.1686(2)	α = 90
	b = 16.9214(3)	β = 90
	c = 34.0077(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6427.1(2)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.300	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.300	
F(000)	2688	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.182 bis 33.728	
Anzahl der gemessenen Reflexe	214076	
Unabhängige Reflexe	12842 (R(int) = 0.0759)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	10022	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.;min.)	1.0000 und 0.9673	
Verwendete Daten/ Restraints/		
Parameterzahl	12842 / 0 / 406	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.005	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0914	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1018	
Restelektronendichte		
(max.;min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0.508 und -0.394	

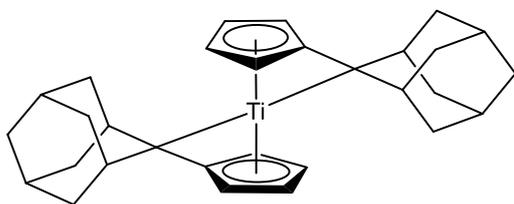
**Ti9c** (IT32)

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> Ti	
Molmasse [g/mol]	705.72	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.350 x 0.300 x 0.200	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.9446(3)	α = 90
	b = 15.9303(5)	β = 90
	c = 20.4429(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3564.24(18)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.315	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.280	
F(000)	1480	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.621 bis 36.318	
Anzahl der gemessenen Reflexe	191363	
Unabhängige Reflexe	17286 (R(int) = 0.0353)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	16340	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.;min.)	0.9556 und 0.9196	
Verwendete Daten/ Restraints/		
Parameterzahl	17286 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.114	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0731	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0750	
Restelektronendichte		
(max.;min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0.443 und -0.183	

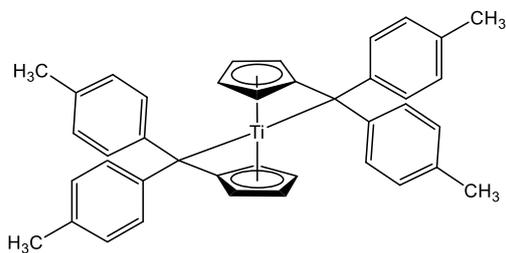
**Zr3** (IT109)

Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> Zr	
Molmasse [g/mol]	732.09	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.060 x 0.505 x 0.030	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>I</i> 2	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 17.0809(15)	α = 90
	b = 11.5017(10)	β = 97.583(2)
	c = 18.887(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3678.1(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.322	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.708	
F(000)	1536	
Gemessener θ-Bereich [°]	3.280 bis 74.492	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30448	
Unabhängige Reflexe	7440 (R(int) = 0.0233)	
Beobachtet Reflexe (I > 2σ(I))	7354	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
Transmission (max.;min.)	1.0000 und 0.9330	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7440 / 1 / 461	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0189, wR2 = 0.0496	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0193, wR2 = 0.0499	
Restelektronendichte (max.;min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0.347 und -0.283	

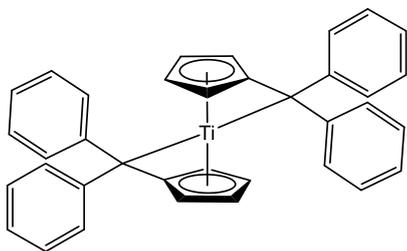
7 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



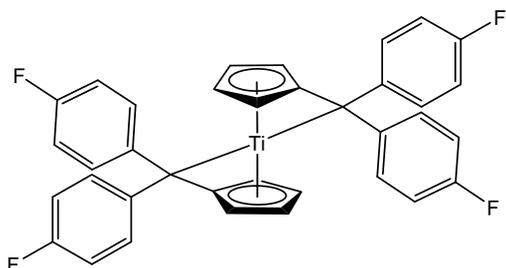
1a



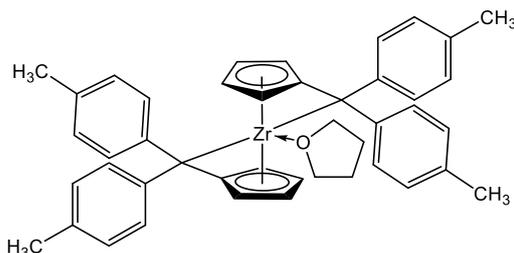
1b



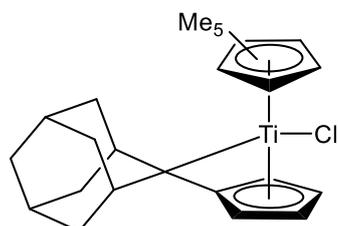
1c



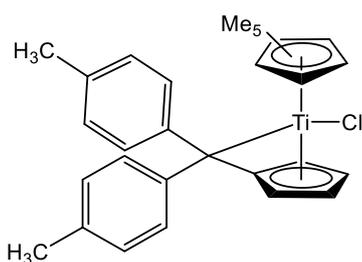
1d



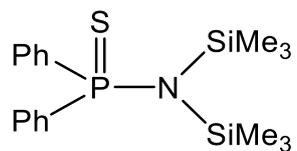
2



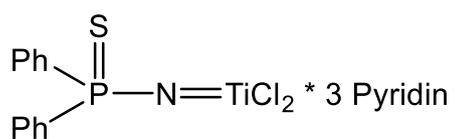
3a



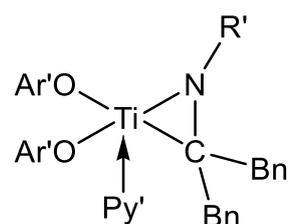
3b



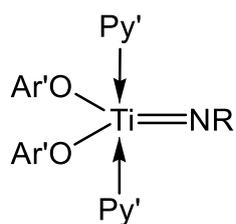
4



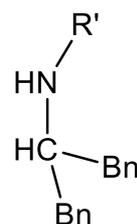
5



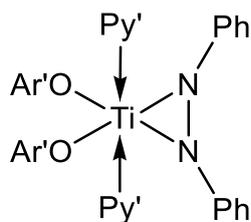
6



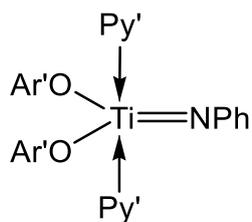
7



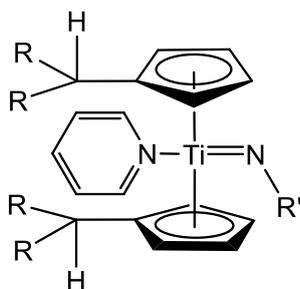
8



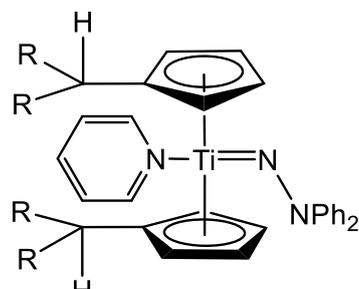
9



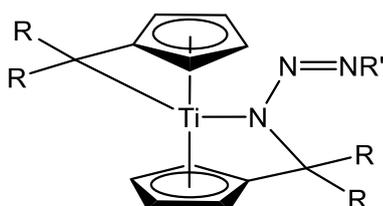
10



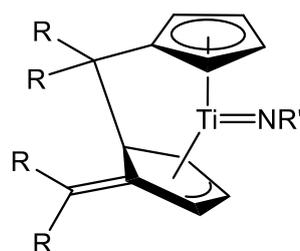
11a: R = 2,6-diisopropylphenyl  
11b: R = *tert*Butyl



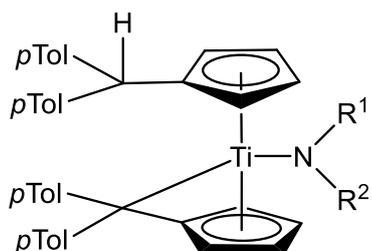
12



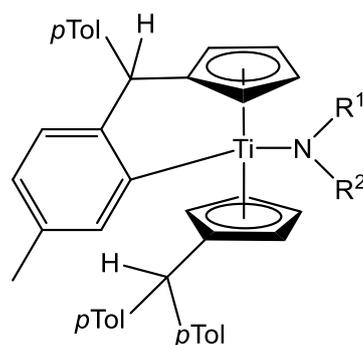
13a: R = Ad  
13b: R = *p*Tol



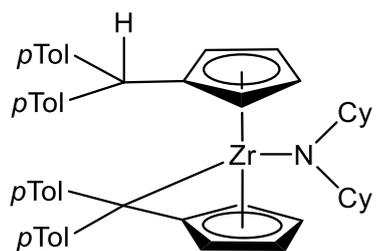
14: CR<sub>2</sub> = Ad, R' = 2,6-Dimesitylphenyl



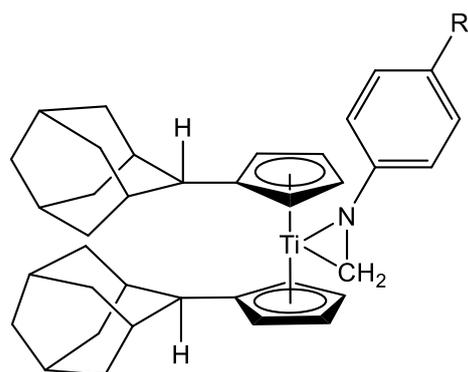
15: R<sup>1</sup> = Me, Bn; R<sup>2</sup> = Ph, *p*Tol, Bn, Cy



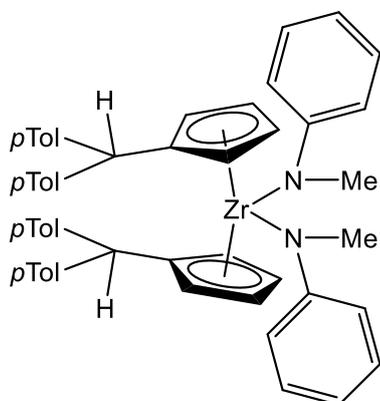
16: R<sup>1</sup> = Me, Bn; R<sup>2</sup> = Ph, *p*Tol, Bn, Cy



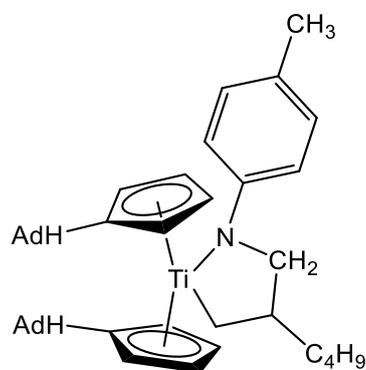
17



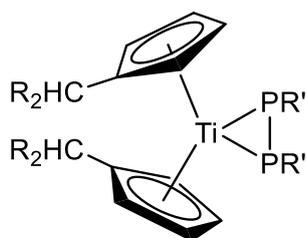
18a: R = H  
18b: R = Cl  
18c: R = CH<sub>3</sub>



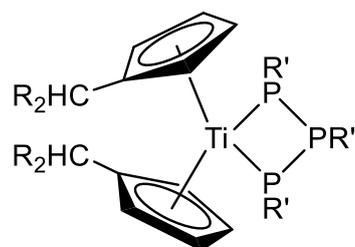
19



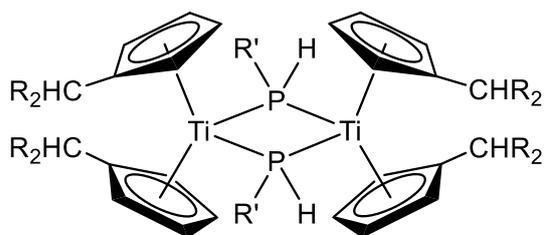
20



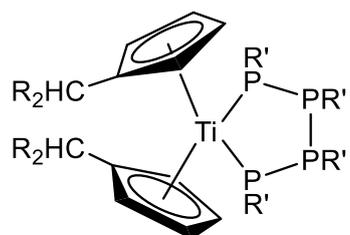
21a: CHR<sub>2</sub> = Ad  
21b: R = pTol  
R' = Cy, Bn



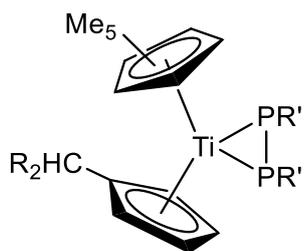
22: CHR<sub>2</sub> = Ad, R' = Ph



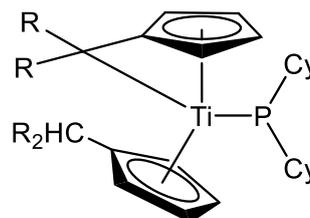
23a: CHR<sub>2</sub> = Ad  
23b: R = pTol  
R' = Cy, Bn



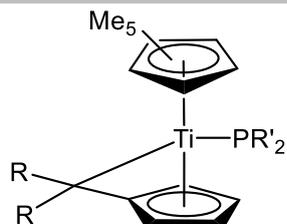
24: CHR<sub>2</sub> = Ad, R' = Cy



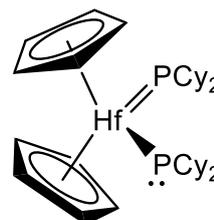
**25:** CHR<sub>2</sub> = Ad, R' = Ph



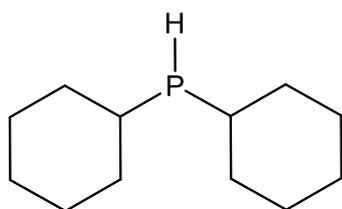
**26a:** CHR<sub>2</sub> = Ad, CR<sub>2</sub> = Adamantyliden  
**26b:** R = *p*Tol



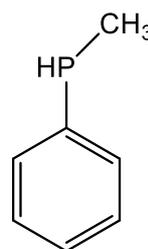
**27a:** CR<sub>2</sub> = Ad  
**27b:** R = *p*Tol  
R' = Ph, Cy, Bn



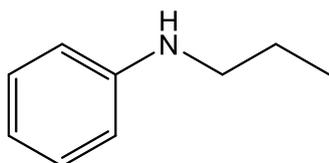
**28**



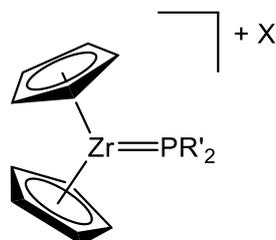
**29**



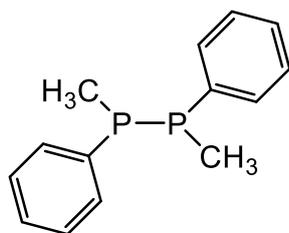
**30**



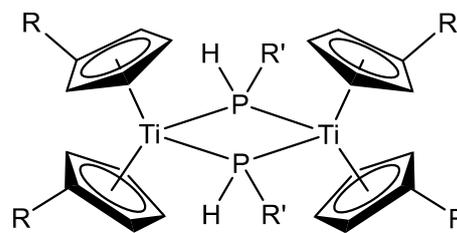
**31**



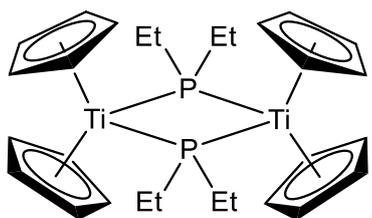
**32a:** R' = Cy  
**32b:** R' = Mes  
X<sup>-</sup> = MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>



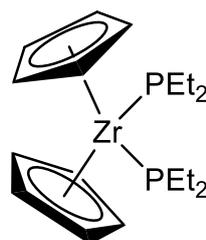
**33**



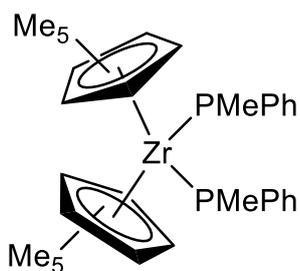
**34a:** R = *p*Tol<sub>2</sub>H, R' = Ph  
**34b:** R = AdH, R' = Cy  
**34c:** R = AdH, R' = Ph



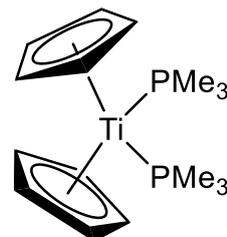
35



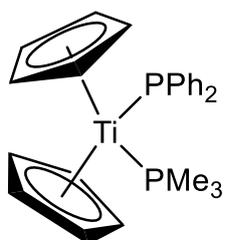
36



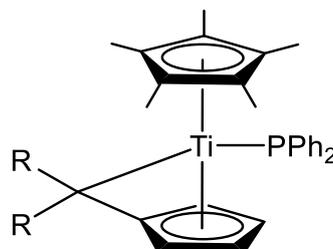
37



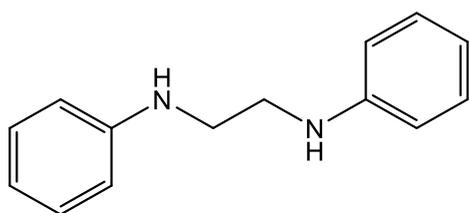
38



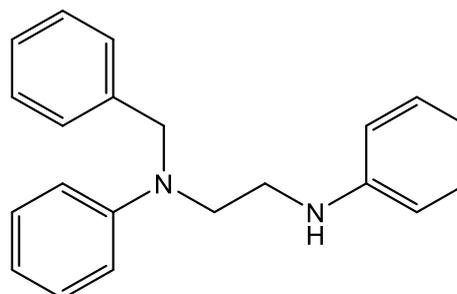
39



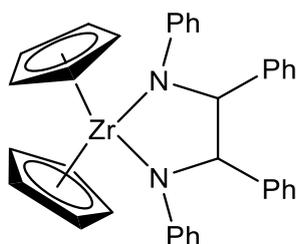
40a: CR<sub>2</sub> = Ad  
40b: R = pTol



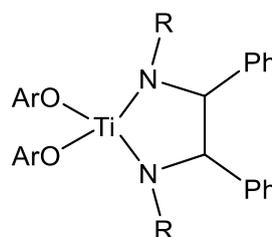
41



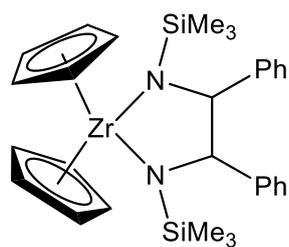
42



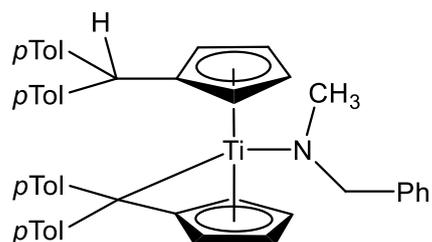
43



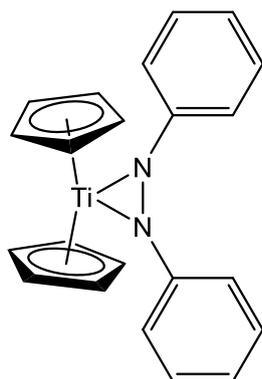
44a: R = Ph  
44b: R = Bn



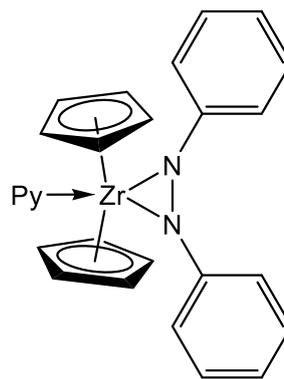
45



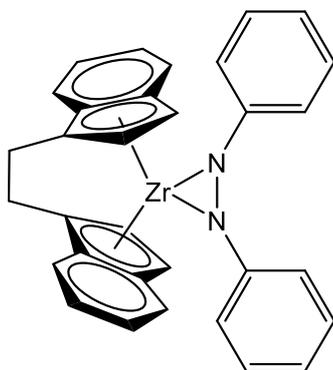
46



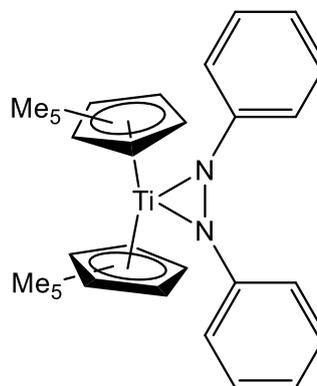
47



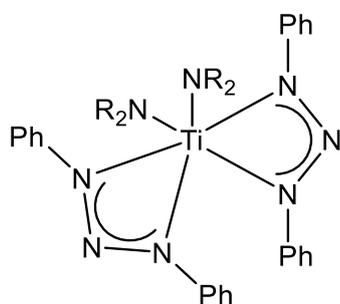
48



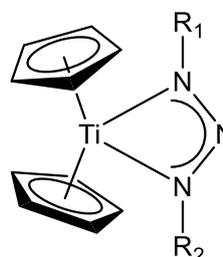
49



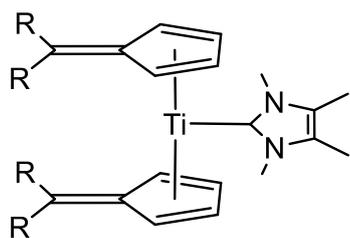
50



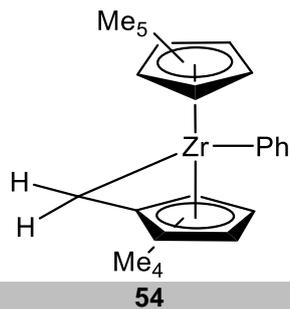
51a: R = Me  
51b: R = Et



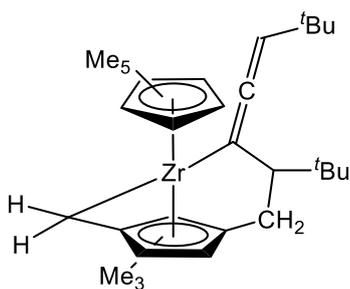
52a: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Ph  
52b: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Dipp  
52c: R<sub>1</sub> = Ter, R<sub>2</sub> = *m*Tol



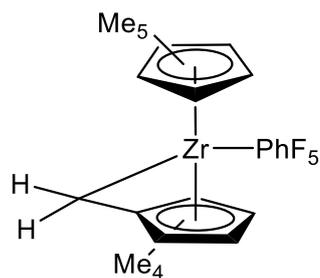
**53a:** R = Ph  
**53b:** CHR<sub>2</sub> = Ad  
**53c:** R = pTol



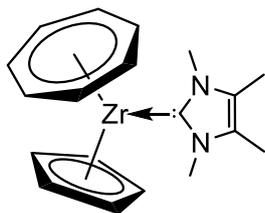
**54**



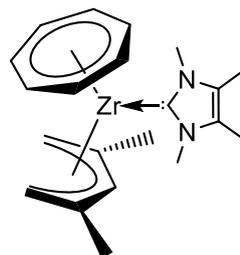
**55**



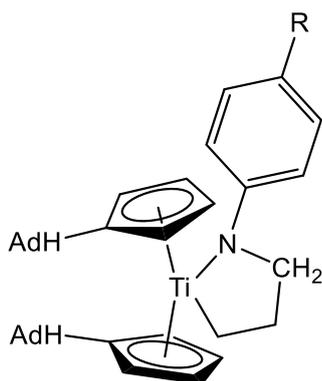
**56**



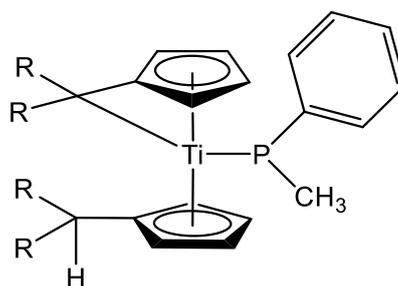
**57**



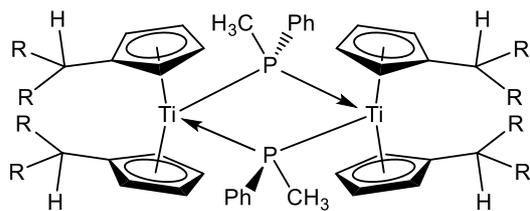
**58**



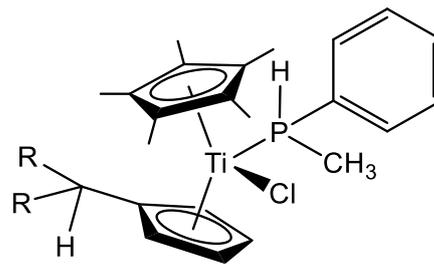
**Ti1a:** R = H  
**Ti1b:** R = Cl  
**Ti1c:** R = CH<sub>3</sub>



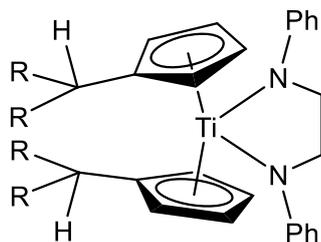
**Ti2:** R = Ad



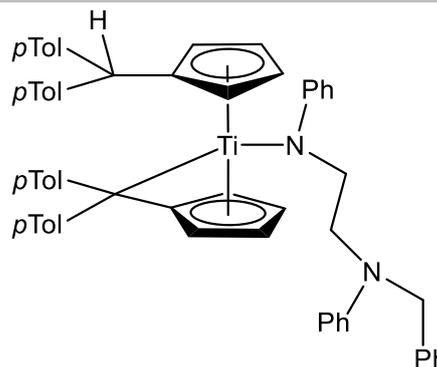
**Ti3a:** CHR<sub>2</sub> = Ad  
**Ti3b:** R = *p*Tol



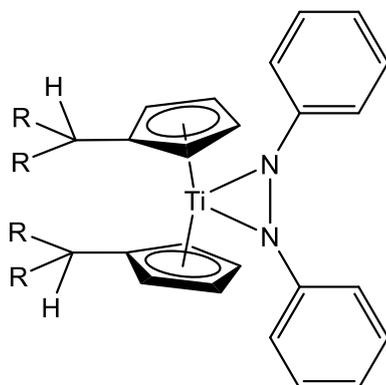
**Ti4:** R = Ad



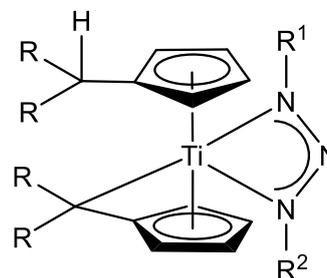
**Ti5a:** CR<sub>2</sub> = Ad  
**Ti5b:** R = *p*Tol



**Ti6**

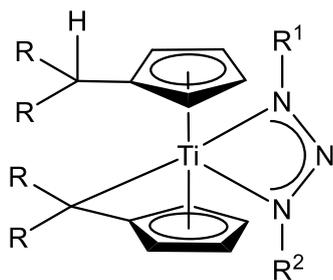


**Ti7a:** CHR<sub>2</sub> = Ad  
**Ti7b:** R = *p*Tol  
**Ti7c:** R = Ph  
**Ti7d:** R = *p*FPh

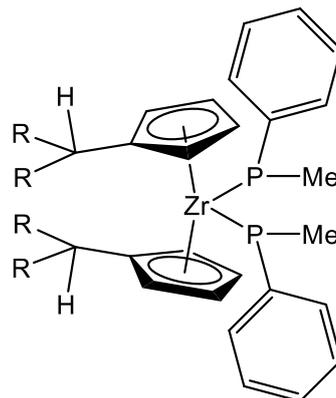


R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *p*Tol

**Ti8a:** CHR<sub>2</sub> = Ad  
**Ti8b:** R = *p*Tol  
**Ti8c:** R = Ph  
**Ti8d:** R = *p*FPh

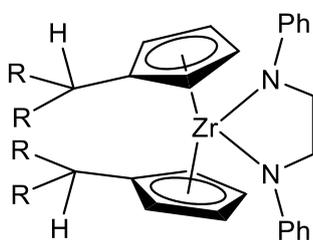


$R^1, R^2 = \text{Ph}$

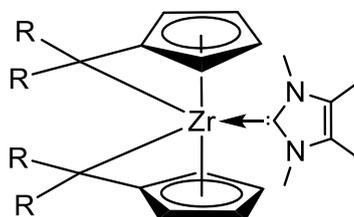


**Zr1:**  $R = p\text{Tol}$

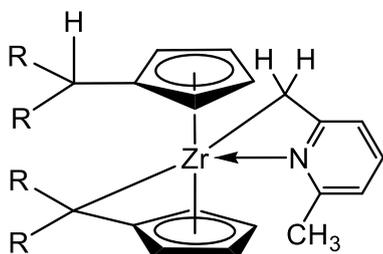
**Ti9a:**  $\text{CHR}_2 = \text{Ad}$   
**Ti9b:**  $R = p\text{Tol}$   
**Ti9c:**  $R = \text{Ph}$   
**Ti9d:**  $R = p\text{FPh}$



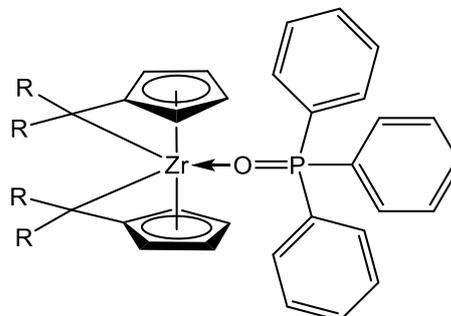
**Zr2:**  $R = p\text{Tol}$



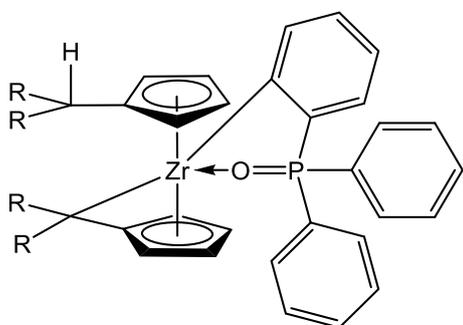
**Zr3:**  $R = p\text{Tol}$



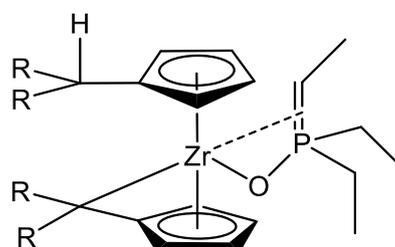
**Zr4:**  $R = p\text{Tol}$



**Zr5a:**  $R = p\text{Tol}$



**Zr5b:**  $R = p\text{Tol}$



**Zr6:**  $R = p\text{Tol}$

**8 Literaturverzeichnis**

1. David R. Lide, e., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, InternetVersion 2005*, <<http://www.hbcnpnetbase.com>>. CRC Press: Boca Raton, FL, 2005; Vol. 85.
2. Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B., *Chem. Rev.* **1997**, 97 (8), 2879-2932.
3. Dimroth, O., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, 31 (2), 2154-2156.
4. Chatt, J.; Davidson, J. M., *J. Che. Soc. (Resumed)* **1965**, (0), 843-855.
5. Siebeneicher, H.; Doye, S., *Journal für praktische Chemie* **2000**, 342 (1), 102-106.
6. Rosien, M.; Töben, I.; Schmidtman, M.; Beckhaus, R.; Doye, S., *Chem. Eur. J.* **2020**, 26 (10), 2138-2142.
7. Beckhaus, R., *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 376, 467-477.
8. Manßen, M.; Weimer, I.; Adler, C.; Fischer, M.; Schmidtman, M.; Beckhaus, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018 (2), 131-136.
9. Manßen, M.; de Graaff, S.; Meyer, M.-F.; Schmidtman, M.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2018**, 37 (23), 4506-4514.
10. Manßen, M.; Meyer, M.-F.; Schmidtman, M.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2018**, 37 (23), 4515-4520.
11. Thiele, J., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1900**, 33 (1), 666-673.
12. Day, J. H., *Chem. Rev.* **1953**, 53 (2), 167-189.
13. Koch, R.; Bölter, E.; Stroot, J.; Beckhaus, R., *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691 (21), 4539-4544.
14. Bercaw, J. E.; Marvich, R. H.; Bell, L. G.; Brintzinger, H. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (4), 1219-1238.
15. McDade, C.; Green, J. C.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1982**, 1 (12), 1629-1634.
16. Pattiasina, J. W.; Hissink, C. E.; De Boer, J. L.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Spek, A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (25), 7758-7759.
17. Bandy, J. A.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K.; Green, J. C.; Davies, C. E.; Green, M. L. H.; Hazel, N. J.; Izquierdo, A.; Martin-Polo, J. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, (10), 2037-2049.
18. Benfield, F. W. S.; Green, M. L. H.; Ogden, J. S.; Young, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, (22), 866-867.

19. Tairova, G. G.; Krasochka, O. N.; Ponomaryov, V. I.; Kvashina, E. F.; Shvetsov, Y. A.; Lisetsky, E. M.; Kiryukhin, D. P.; Atovmyan, L. O.; Borod'ko, Y. G., *Transition Metal Chemistry* **1982**, 7 (3), 189-190.
20. Diekmann, M.; Bockstiegel, G.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2006**, 25 (2), 339-348.
21. Ebert, H.; Timmermann, V.; Oswald, T.; Saak, W.; Schmidtman, M.; Friedemann, M.; Haase, D.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2014**, 33 (6), 1440-1452.
22. Diekmann, M., *Bis(pentafulven)komplexe des Titans*, Universität Oldenburg, Oldenburg, **2006**.
23. Eisch, J. J.; Shi, X.; Owuor, F. A., *Organometallics* **1998**, 17 (24), 5219-5221.
24. Gutmann, S.; Burger, P.; Hund, H.-U.; Hofmann, J.; Brintzinger, H.-H., *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369 (3), 343-357.
25. Stroot, J.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Saak, W.; Beckhaus, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, 628 (4), 797-802.
26. Fischer, M.; Oswald, T.; Ebert, H.; Schmidtman, M.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2018**, 37 (3), 415-421.
27. Beckhaus, R.; Lützen, A.; Haase, D.; Saak, W.; Stroot, J.; Becke, S.; Heinrichs, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (11), 2056-2058.
28. Dilworth, J. R., *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 53-94.
29. Sutton, D., *Chem. Rev.* **1993**, 93 (3), 995-1022.
30. Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bedin, M.; Castro, J.; Garcia-Fontán, S., *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (9), 3816-3825.
31. Hillhouse, G. L.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1982**, 1 (8), 1025-1029.
32. Chiu, K. W.; Wilkinson, G.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B., *Polyhedron* **1984**, 3 (1), 79-85.
33. Guzei, I. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Winter, C. H., *Polyhedron* **1997**, 16 (23), 4017-4022.
34. Brinckman, F. E.; Haiss, H. S.; Robb, R. A., *Inorg. Chem.* **1965**, 4 (7), 936-942.
35. Hazari, N.; Mountford, P., *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38 (11), 839-849.
36. Bolton, P. D.; Mountford, P., *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347 (2-3), 355.
37. Roesky, H. W.; Voelker, H.; Witt, M.; Noltemeyer, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29 (6), 669-670.
38. Hill, J. E.; Profilet, R. D.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29 (6), 664-665.
39. Gilbert, Z. W.; Hue, R. J.; Tonks, I. A., *Nat. Chem.* **2016**, 8 (1), 63-68.

40. Manßen, M.; Lauterbach, N.; Woriescheck, T.; Schmidtmann, M.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2017**, 36 (4), 867-876.
41. Ebert, H., *Dissertation*, Universität Oldenburg, Oldenburg, **2014**.
42. Verardo, G.; Cauci, S.; Giumanini, A. G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, (24), 1787-1788.
43. Nugent, W. A.; Ovenall, D. W.; Holmes, S. J., *Organometallics* **1983**, 2 (1), 161-162.
44. Prochnow, I.; Zark, P.; Müller, T.; Doye, S., *Angew. Chem.* **2011**, 123 (28), 6525-6529.
45. Herzon, S. B.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (21), 6690-6691.
46. Herzon, S. B.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (45), 14940-14941.
47. Jean Michel P. Lauzon, L. L. S., *Dalton Trans* **2012**, 41, 11539–11550.
48. Lauterbach, N., *Dissertation*, Universität Oldenburg, Oldenburg, **2014**.
49. Manßen, M.; Lauterbach, N.; Dörfler, J.; Schmidtmann, M.; Saak, W.; Doye, S.; Beckhaus, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (14), 4383-4387.
50. Oswald, T., *Dissertation*, Universität Oldenburg, Oldenburg, **2018**.
51. Rogers, J. R.; Wagner, T. P. S.; Marynick, D. S., *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (14), 3104-3110.
52. Rosenberg, L., *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (5), 606-626.
53. Loose, F.; Schmidtmann, M.; Saak, W.; Beckhaus, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (31), 5171-5187.
54. Loose, F., *Dissertation*, Universität Oldenburg, Oldenburg, **2016**.
55. Manßen, M.; Lauterbach, N.; Dörfler, J.; Schmidtmann, M.; Saak, W.; Doye, S.; Beckhaus, R., *Angew. Chem.* **2015**, 127 (14), 4458-4462.
56. Zippel, T.; Arndt, P.; Ohff, A.; Spannenberg, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U., *Organometallics* **1998**, 17 (20), 4429-4437.
57. Sondenecker, A.; Cvengroš, J.; Aardoom, R.; Togni, A., *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011 (1), 78-87.
58. Normand, A. T.; Daniliuc, C. G.; Wibbeling, B.; Kehr, G.; Le Gendre, P.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (33), 10796-10808.
59. Baker, R. T.; Whitney, J. F.; Wreford, S. S., *Organometallics* **1983**, 2 (8), 1049-1051.
60. Dick, D. G.; Stephan, D. W., *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 1146-1152.
61. Ghebreab, M. B.; Newsham, D. K.; Waterman, R., *Dalton Trans.s* **2011**, 40 (30), 7683-7685.
62. Cozak, D.; Melnik, M., *Coord. Chem. Rev.* **1986**, 74, 53-99.
63. Pyykkö, P.; Atsumi, M., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (1), 186-197.

- 
64. Kool, L. B.; Rausch, M. D.; Alt, H. G.; Herberhold, M.; Thewalt, U.; Wolf, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24* (5), 394-401.
65. Dick, D. G.; Stephan, D. W., *Organometallics* **1991**, *10* (8), 2811-2816.
66. Lefeber, C.; Arndt, P.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Burlakov, V. V.; *Organometallics* **1995**, *14* (6), 3090-3093.
67. Thorn, M. G.; Hill, J. E.; Waratuke, S. A.; Johnson, E. S.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (37), 8630-8641.
68. Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Wannamaker, M. W.; Dewan, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (12), 4486-4494.
69. Ostendorf, O, *Bachelorarbeit*, Oldenburg, **2018**.
70. Floriani, C.; Fochi, G.; Giunchi, G.; Bart, J. C. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1515-1521.
71. Walsh, P. J.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G., *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428* (1), 13-47.
72. Kaleta, K.; Arndt, P.; Beweries, T.; Spannenberg, A.; Theilmann, O.; Rosenthal, U., *Organometallics* **2010**, *29* (11), 2604-2609.
73. Retboell, M.; Joergensen, K. A., *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (26), 6403-6405.
74. Dwyer, F. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (1), 78-81.
75. Corbett, M.; Hoskins, B. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (6), 1530-1532.
76. Knoth, W. H., *Inorg. Chem.* **1973**, *12* (1), 38-44.
77. Latham, I. A.; Leigh, G. J.; Huttner, G.; Jibril, I., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, (2), 377-383.
78. Beweries, T.; Reiß, F.; Rothe, J.; Schulz, A.; Villinger, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019* (14), 1993-1998.
79. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 7 ed.; Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, **2005**.
80. Bockstiegel, G., *Dissertation*, Universität Oldenburg, Oldenburg, **2003**.
81. Janssen, T., *Dissertation*, Universität Oldenburg, Oldenburg, **2010**.
82. Rosenthal, U.; Ohff, A.; Michalik, M.; Görls, H.; Burlakov, V. V.; Shur, V. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32* (8), 1193-1195.
83. Rosenthal, U.; Ohff, A.; Baumann, W.; Tillack, A.; Görls, H.; Burlakov, V. V.; Shur, V. B., *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621* (1), 77-83.
84. Kuhn, N.; Kratz, T., *Synthesis* **1992**, 561-562.
85. Manßen, M.; Adler, C.; Beckhaus, R., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (13), 4405-4407.
86. Baker, R. J.; Bannenberg, T.; Kunst, A.; Randoll, S.; Tamm, M., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359* (15), 4797-4801.

- 
87. Glöckner, A.; Arif, A. M.; Ernst, R. D.; Bannenberg, T.; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M., *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364* (1), 23-29.
  88. Schock, L. E.; Brock, C. P.; Marks, T. J., *Organometallics* **1987**, *6* (2), 232-241.
  89. Pellny, P.-M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6* (1), 81-90.
  90. Kraft, B. M.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D., *Organometallics* **2002**, *21* (4), 727-731.
  91. Novarino, E.; Guerrero Rios, I.; van der Veer, S.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Bouwkamp, M. W., *Organometallics* **2011**, *30* (1), 92-99.
  92. Fischer, M.; Wolff, M. C.; del Horno, E.; Schmidtman, M.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2020**, *39* (17), 3232-3239.
  93. Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W., *Monatsh. Chem. / Chemical Monthly* **1975**, *106* (6), 1235-1257.
  94. Beckett, M. A.; Strickland, G. C.; Holland, J. R.; Sukumar Varma, K., *Polymer* **1996**, *37* (20), 4629-4631.
  95. Scherer, A.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R.; Meetsma, A.; Bouwkamp, M. W., *Organometallics* **2009**, *28* (24), 6969-6974.
  96. Lambert, J. B.; Huseland, D. E.; Wang, G.-t., *Synthesis* **1986**, *8*, 657-658.
  97. Northrop, R. C.; Russ, P. L., *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (5), 558-559.

**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

M. Rosien, I. Töben, M. Schmidtman, R. Beckhaus, S. Doye, Titanium-Catalyzed Hydroaminoalkylation of Ethylene. *Chemistry – A European Journal* **2020**, 26 (10), 2138-2142.

### Poster

„Synthese und Reaktivität dimerer Titan(III)hydridkomplexe“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), TU Braunschweig, **2018**.

„Synthesis and Characterization of Novel Titanaazacycles“, Symposium on Chemical Bond Activation, Universität Oldenburg, **2019**.

„Titanaazacyclopentane – formed by Ethylene Insertion“, Future Perspectives in Catalysis, Bremerhaven, **2019**.

„Titanaazacyclopentane – formed by Ethylene Insertion“, Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Oldenburg, **2019**.

„Titanaazacyclopentane – formed by Ethylene Insertion“, 2nd Symposium on Chemical Bond Activation, Universität Oldenburg, **2020**.

„Element–H activation reactions – Nitrogen vs Phosphorus“, 3rd Symposium on Chemical Bond Activation, Universität Oldenburg, Online Veranstaltung, **2021**.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Iris Töben  
Geburtsdatum/ -ort: 17.03.1980 in Westerstede  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

---

### Studium und Schulbildung

03/2018-07/2018 Doktorarbeit an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Anleitung: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus  
10/2015-02/2018 Masterstudium im Fach Chemie an der Carl von Ossietzky Universität  
Oldenburg  
Abschluss: Master  
10/2011-09/2015 Bachelorstudium im Fach Chemie an der Carl von Ossietzky  
Universität Oldenburg  
Abschluss: Bachelor  
08/2008-06/2011 Oldenburg-Kolleg  
Abschluss: Abitur

---

### Praktische Tätigkeiten

03/2018-05/2021 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Carl von Ossietzky Universität  
Oldenburg  
03/2017-04/2017 Studentische Hilfskraft an der Carl von Ossietzky Universität  
Oldenburg  
02/2016-05/2016 Studentische Hilfskraft an der Carl von Ossietzky Universität  
Oldenburg