

Bis(pentafulven)komplexe des Titans

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

von

Mira Diekmann

geboren am 23.02.1977 in Meppen

Oldenburg, Juli 2006

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* in der Zeit vom Juli 2002 bis zum Juni 2006 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Weidenbruch

Tag der Disputation: 13.10.2006

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft, Geduld und die Gewährung kreativen Freiraums.

Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Frau Marlies Rundshagen und Herrn Dieter Neemeyer danke ich für die Aufnahmen der NMR-Spektren, Herrn Dipl.-Ing. Francesco Fabbretti für die Aufnahmen der MS-Spektren.

Der Kristallographieabteilung mit Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Saak und Herrn Dipl.-Ing. Detlev Haase danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. Arne Lützen danke ich für die speziellen NMR-spektroskopischen Untersuchungen und deren akribischer Auswertung.

Frau Marion Friedemann, Herrn Matthias Macke, Herrn Kai Schwettmann und Frau Edith Hanuschek danke ich für die Hilfe bei der Synthese vieler Edukte.

Herrn Dr. Rainer Koch danke ich für die Durchführung der theoretischen Berechnungen.

Allen momentanen und ehemaligen Mitgliedern des AK Beckhaus danke ich für eine hervorragende und wohl einzigartige Arbeitsatmosphäre, verbunden mit zahllosen Diskussionen während und außerhalb der Arbeitszeit.

Vor allem danke ich meinen „Kellerkollegen“: Frau Dr. Susanne Kraft für die zusammen erlebte Laborzeit und damit verbundene Kuriositäten. Nach ihrem Weggang oft vermisst, sorgten viele Telefongespräche in Rotweinbegleitung für amüsante Abende. In der „Post-Susanne-Ära“ waren Herr Dipl.-Chem. Kai „Wo ist das Problem?“ Schröder und Herr Dipl.-Chem. Ingmar „Was denn, Mira?“ Piglosiewicz bei Kaffee- und Essenspausen und einigen

Feierabendbieren verantwortlich für viel Lachen und Momente, an die ich mindestens schmunzelnd zurückdenken werde. Vor allem in der Zeit, in der diese Arbeit verfasst wurde, sorgten sie zusammen mit Herrn Dipl. Chem. Markus Jordan, Herrn Dipl. Chem. Thomas Janssen und Herrn Dipl. Chem. Oliver Theilmann für Aufmunterung und halfen aus so mancher Schiefelage raus. Sie haben zudem gezeigt, dass eine Männer- und Nichtemsländerdominanz im Arbeitskreis auch äußerst angenehme Seiten haben kann. Und, nicht zu vergessen, Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Saak danke ich für seine wirklich unermüdliche Hilfe und Diskussionsbereitschaft rund um Kristallographie und Symmetrie und seinen ebensolchen Einsatz beim Kristallabfüllen und Strukturlösen. Ein großes Danke geht auch an die anderen Anorganiker im Hause, den AK Weidenbruch und AK Wickleder, für stets offene Türen und Ohren. Im besonderen an Frau Dipl.-Chem. Annika Schöpfer für Balkonpausen und damit verknüpfte Plaudereien über Frust, Fußball und Frauen. An Herrn Dipl.-Chem. Makram Ben Hamida als 3. Stock-Ersatzfluchtmöglichkeit. Herrn Dipl.-Oec. Stefan Schulte, der durch seine Nichtobjektivität einige Abende in diesem Frühjahr gerettet hat. Danke den cleveren Organikern Herrn Dr. Olli Haß, Herrn Dipl.-Chem. Eike Harlos sowie aus Über- und von der Ostsee Herrn Dr. Marko Hapke, für gemeinsames Kopfschütteln, Grübeln und Diskutieren, wenn meine Arbeit auf fast fachfremdes Terrain führte. Meiner Schwester Iris für gemeinsam verbrachte Wochenenden und lange Gespräche zu, oft wider besseren Wissens, den unmöglichsten Tages- und Nachtzeiten. Zum Schluss geht ein großer Dank an meine Eltern, für die finanzielle und jegliche andere Unterstützung während meines Studiums.

Abkürzungen und Symbole

2e,3z-Bindung	Zweielektronen-Dreizentrenbindung
Ad	Adamantyl
Bu	Butyl
CI	chemische Ionisation
COSY	korrelierte NMR-Spektroskopie (Correlation Spectroscopy)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
C _{quat}	quaternäres C-Atom
Ct	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (Centroid)
d	Tag(e)
δ	chemische Verschiebung
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eV	Elektronenvolt
Fv	Fulven
h	Stunde(n)
<i>i</i>	iso
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Connectivities
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
IR	Infrarot
L	Ligand (allgemein)
min	Minute(n)
M	Metall (allgemein)
M	Molmasse
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
RT	Raumtemperatur
<i>t</i>	tertiär
T	absolute Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
V	Zellvolumen
Z	Formeleinheit pro Zelle
Zers.	Zersetzung

Zusammenfassung

Pentafulvene sind aufgrund ihres partiell dipolaren Charakters ideale π -Akzeptorliganden, um Metallkomplexe der Gruppe IV in Oxidationsstufen kleiner als +2, für die es bisher nur wenige Beispiele gibt, zu stabilisieren.

Ausgehend von in 6-Position sterisch anspruchsvoll disubstituierten Pentafulvenen konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe neuer Bis(fulven)- und Bis(benzofulven)komplexe der Gruppe IV synthetisiert werden. Die Fulventitanverbindungen sind leicht zugänglich über die direkte reduktive Komplexierung der Fulvene an Titantrichlorid in Gegenwart von Magnesium. Diese C_2 - bzw. C_1 -symmetrischen Komplexe mit der formalen Oxidationsstufe M(0) stellen wertvolle Ausgangsverbindungen dar, deren Ligandensysteme für eine Vielzahl weiterer Modifizierungen prädestiniert erscheinen. Im allgemeinen resultiert das Reaktionsverhalten von Fulvenkomplexen des Titans aus dem nukleophilen Charakter des exocyclischen C6-Atoms und dem lewis-saurem Metallzentrum. Im Falle der Bis(fulven)komplexe konnte durch Umsetzungen mit Diketonen und der Lewis-Säure Trimethylaluminium gezeigt werden, dass der Reaktionsverlauf substratabhängig sein kann. So führte beispielsweise ein ausreichend hoher sterischer Anspruch der Substituenten in C6-Position des Fulvens zu neuen, dinuklearen O-funktionalisierten Chelatkomplexen, in denen jeweils ein Fulvenligand pro Titanzentrum nicht von einer Carbonylfunktion angegriffen wird. Überraschenderweise lieferte nur die Umsetzung des adamantylsubstituierten Bis(fulven)titanokomplexes mit Trimethylaluminium unter ambienten Bedingungen neben einem Dimethyltitanocenderivat eine Verbindung mit einem Clusterfragment der Formel $[\text{TiAl}_8(\text{CH}_3)_9(\mu_3\text{-CH}_2)_7(\mu_4\text{-CH})]$. Die Entstehung dieser Spezies ist ein eindrucksvolles Beispiel für die Befähigung einer elektronenarmen Titanverbindung schwach acide C-H-Bindungen zu aktivieren. Die Umsetzungen von Trimethylaluminium mit Distickstoffkomplexen des Typs $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2)\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ führten unter Verlust des N_2 -Ligandens zur Ausbildung zwitterionischer Verbindungen. Des Weiteren ist durch die Umsetzung der Bis(fulven)komplexe mit Wasserstoff ein einfacher Zugang zu substituierten Titanocen(III)hydridverbindungen möglich.

Das bisher bekannte Feld von Pentafulvenkomplexen der Gruppe IV konnte erweitert werden durch neue Strukturen und Reaktionsweisen. Die in dieser Arbeit aufgeführten Umsetzungen belegen die vielseitige Chemie von Pentafulventitankomplexen, die von einfachen Additionen und Insertionen bis zur Aktivierung von C-H- und H-H-Bindungen reicht.

Summary

Due to their partial dipolar character 6,6-disubstituted pentafulvenes are ideal candidates to stabilise group IV metal complexes in oxidation states lower than +2, a class of compounds which is still confined to rare examples.

Starting from in 6-position bulky disubstituted pentafulvenes, a series of new bis(fulvene) and bis(benzofulvene) group IV compounds was synthesized within the scope of this thesis. The titanium fulvene compounds are readily prepared by a direct reductive complexation of the fulvenes to titanium trihalide in the presence of magnesium.

These C_2 - or C_1 -symmetric complexes of the formal M(0) oxidation state are versatile substrates for a variety of further modifications of the ligand systems. Generally, the reaction behaviour of fulvene titanium compounds results from the nucleophilic character of the exocyclic C6 atom of the fulvenes and the Lewis acidic metal centre. In the case of the bis(fulvene) compounds, synthetic studies with diketones and the Lewis acid trimethylaluminum have indicated an apparent substrate dependence on the course of the reaction. In such a way, a sufficient rigidity and sterical approach of the fulvene's exocyclic substituents afford the formation of novel binuclear *O*-functionalised σ,π -chelate complexes, in which one fulvene ligand at each titanium centre remains untouched. Surprisingly, only the reaction of the adamantyl substituted bis(fulvene) titanium complex with trimethylaluminum under ambient conditions leads beside a dimethyltitanocene derivative to a compound with a cluster fragment of the formula $[\text{TiAl}_8(\text{CH}_3)_9(\mu_3\text{-CH}_2)_7(\mu_4\text{-CH})]$. The generation of this species is an impressive example for the ability of an electron deficient titanium compound to activate C–H bonds with low acidity. The conversion of trimethylaluminum with N_2 complexes of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2)\text{Ti}]_2(\mu_2,\eta^1,\eta^1\text{-N}_2)$ results under loss of the N_2 ligand in the formation of zwitterionic compounds.

In addition, conversion of the bis(fulvene) complexes with hydrogen permits facile entry to substituted titanocene(III)hydride compounds.

The known area of group IV pentafulvene compounds has been expanded with novel structures and reaction patterns. The reactions presented in this thesis confirm the miscellaneous chemistry of pentafulvene titanium complexes, which ranges from simple addition and insertion reactions to the activation of C–H and H–H bonds.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Pentafulvene	5
2.2 Fulventitankomplexe	8
2.3 Reaktionsverhalten von Fulventitankomplexen	13
3 Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Bis(fulven)komplexe	19
3.1.1 Synthese von Bis(fulven)titankomplex 4	19
3.1.2 Synthese von Bis(fulven)titankomplex 5	23
3.1.3 Synthese von Bis(fulven)zirconiumkomplex 6	28
3.1.4 Synthese von Bis(benzofulven)titankomplexe 9 und 11	31
3.1.5 Derivatisierung von Bis(fulven)titankomplex 9 zum Bis(indenyl)-titandichlorid 12	40
3.2 Stereochemie der Bis(fulven)titankomplexe	44
3.3 Synthese von Benzofulven 10 und Entstehung von Dibenzofulvalen 15	48
3.4 Umsetzung von Dibenzofulvalen 15	54
3.5 Versuche zur Synthese von Bispentafulvenen	59
3.6 Reaktionsverhalten der Fulventitankomplexe	64
3.6.1 Umsetzungen mit 1,4-Diketonen	64
3.6.1.1 Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex 2 mit 2,5-Hexandion	64
3.6.1.2 Umsetzungen von Bis(fulven)titankomplex 4 mit 2,5-Hexandion und 1,4-Cyclohexandion	69
3.6.2 Umsetzungen mit Trimethylaluminium	75
3.6.2.1 Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex 4 mit Trimethylaluminium	75
3.6.2.2 Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex 2 mit Trimethylaluminium	86
3.6.2.3 Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex 5 mit Trimethyl-	87

aluminium	
3.6.2.4 Umsetzungen der N ₂ -Fulventitankomplexe 33 und 34 mit Trimethylaluminium	91
3.6.2.5 Bemerkungen zum Reaktionsverhalten der Fulvenkomplexe gegenüber Trimethylaluminium	100
3.6.3 Umsetzungen der Bis(fulven)titankomplexe 2 und 4 mit Wasserstoff	103
4 Zusammenfassung und Ausblick	112
5 Experimenteller Teil	118
5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	118
5.2 Präparativer Teil	120
5.2.1 Ausgangsverbindungen	120
5.2.2 Einzelbeschreibungen der Versuche	122
6 Kristallographischer Anhang	153
7 Legende der nummerierten Verbindungen	163
8 Literaturverzeichnis	168

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit mehr als einem halben Jahrhundert spielen Gruppe IV-Metallocenverbindungen eine zentrale Rolle in der Organometallchemie, vor allem natürlich aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften in der Olefinpolymerisation.^[1]

Dominiert wird die Metallocenchemie dabei von Derivaten in der Oxidationsstufe +IV. Wenngleich es eine Vielzahl beeindruckender Anwendungsmöglichkeiten niedervalenter Spezies gibt,^[2-6] so ist die Anzahl isolierbarer Verbindungen mit Metallen in Oxidationsstufen von +II oder kleiner im Vergleich wesentlich geringer. Zurückzuführen ist dies auf den Elektronenmangel und der daraus erwachsenden sehr hohen Reaktivität der niedervalenten Metallzentren. So führen z.B. Versuche, Titanocen $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ zu synthetisieren stets zu einem verbrückten Titan(III)fulvalenhydrid $[(\text{CpTi})_2(\mu\text{-}\eta^5, \eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\mu\text{-H})_2]$.^[7,8]

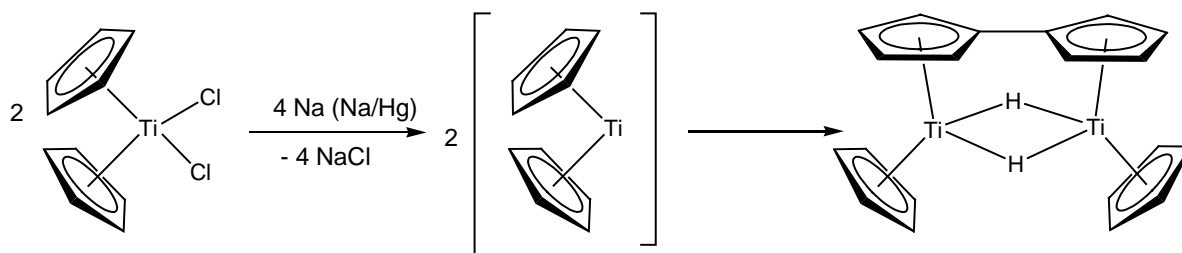


Abb. 1.1: Bildung von $[(\text{CpTi})_2(\mu\text{-}\eta^5, \eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\mu\text{-H})_2]$.

Es ist daher notwendig, das Titanocenfragment entweder durch π -Akzeptorliganden wie Acetylene,^[9] Kohlenmonoxid^[10] oder Phosphane^[11] zu stabilisieren oder alternativ das Metallzentrum durch hochsubstituierte Cyclopentadienylliganden sterisch abzuschirmen.^[12,13]

Green konnte 1985 ausgehend von einem Bis(aren)titan(0)komplex in einer Substitutionsreaktion mit dem im Vergleich zum Aren besseren π -Akzeptorliganden 6,6-Diphenylpentafulven den Bis(fulven)komplex $[(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)_2\text{Ti}]$ erhalten.^[14] Zumindest formal kann der Bis(fulven)komplex als eine Titan(0)verbindung, die seltene Vertreter in der metallorganischen Chemie der Gruppe IV sind,^[15] angesehen werden.

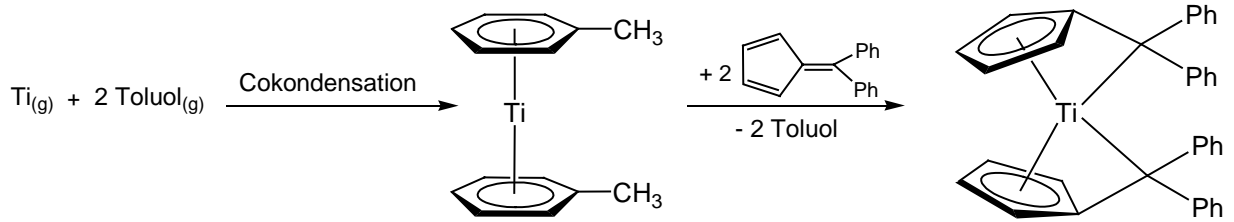


Abb. 1.2: Synthese von $[(C_5H_4=CPh_2)_2Ti]$.^[14]

Der Nachteil dieser Synthese ist, dass die Bis(toluol)titanverbindung nur über eine Cokondensation von Titanatomen und Toluol zugänglich ist.^[16,17]

In unserem Arbeitskreis gelang *Heinrichs*^[18] und *Bockstiegel*^[19] die Synthese von Bis(fulven)titanokomplexen unter Verwendung 6,6-diaryl-substituierter Pentafulvene auf einem reduktivem, präparativ weniger aufwendigen Syntheseweg. Neben der in Abb. 1.2 gezeigten di(*p*-tolyl)-substituierten Verbindung **2** sind auch die 6,6-Diphenyl- und 6,6-Di(*p*-fluor-phenyl)pentafulvenvarianten von **2** synthetisiert worden.

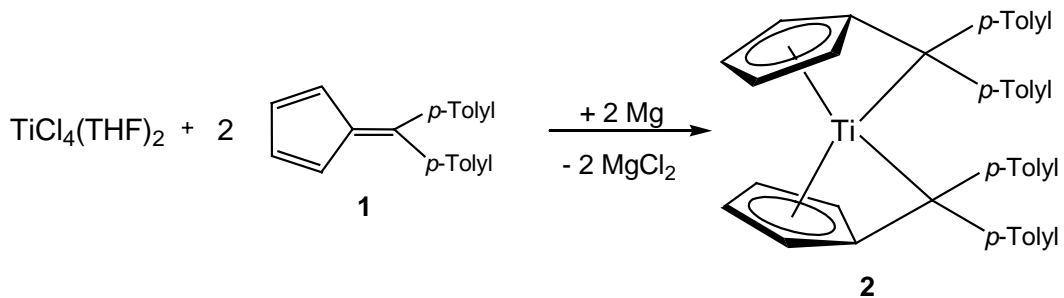


Abb. 1.3: Synthese von Bis(fulven)komplex **2**.^[18, 19]

Als erste Reaktion eines Bis(fulven)titanokomplexes wurde von *Green* die Umsetzung von $[(C_5H_4=CPh_2)_2Ti]$ mit Kohlenmonoxid beschrieben.^[14] Diese Reaktion ist reversibel und die resultierende Carbonylverbindung konnte *Green* IR- und NMR-spektroskopisch charakterisieren.

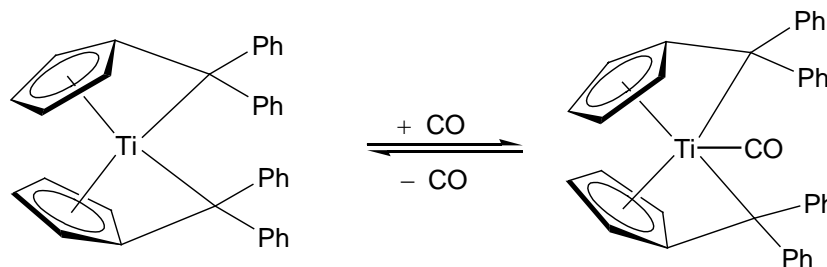


Abb. 1.4: Reaktion von $[(C_5H_4=CPh_2)_2Ti]$ mit Kohlenmonoxid.^[14]

Mit dem Bis(pentafulven)komplex **2** wurden bisher Reaktionen mit H-aciden Verbindungen (HCl und Alkohole) sowie Carbonylverbindungen (Ketone, Aldehyde und Nitrile) untersucht. Die Umsetzungen führten dabei in der bereits von Mono(fulven)komplexen bekannten Reaktionsweise zu den entsprechenden 1,2-Additions- bzw. 1,2-Insertionsprodukten.

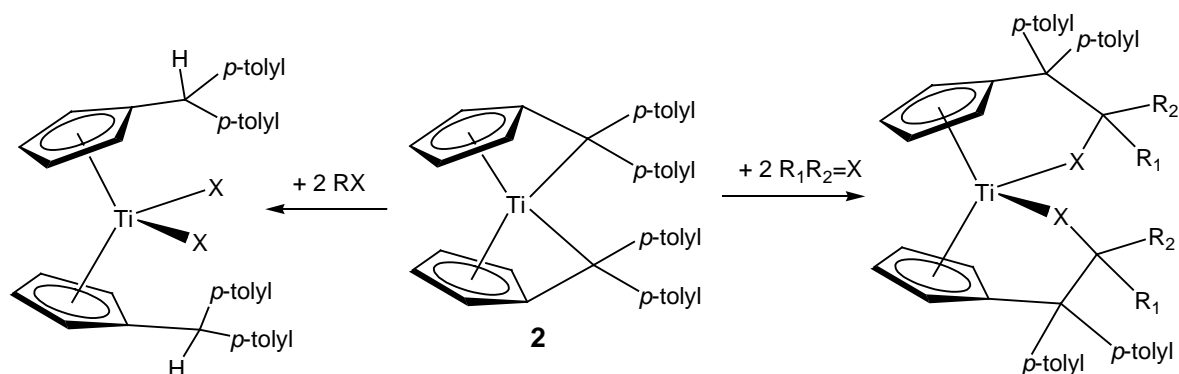


Abb. 1.5: Bereits durchgeführte Umsetzungen mit Bis(pentafulven)komplex **2**.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte im ersten Teil die Reihe der bisher bekannten Bis(pentafulven)komplexe um neue Vertreter erweitert werden. Ein wichtiger Aspekt dabei war die Auswahl des „richtigen“ Pentafulvens.¹ Die Substituenten am exocyclischen C-Atom müssen sterisch anspruchsvoll sein, da andernfalls unter den herrschenden reduktiven Synthesebedingungen eine Dimerisierung der beiden Fulvenliganden zu *ansa*-Metalloenderivaten bevorzugt wäre. Außerdem sollten, um C–H-Aktivierungsreaktionen zu vermeiden, die Substituenten in α -Position zum exocyclischen C-Atom keine abstrahierbaren H-Atome aufweisen.

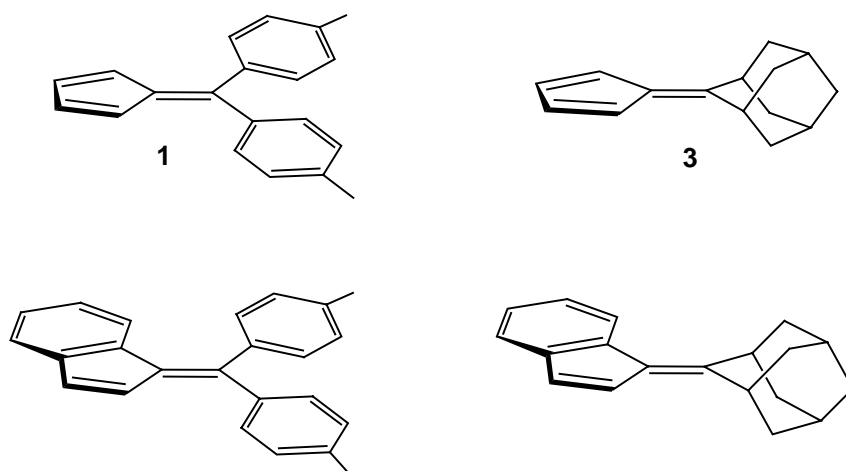


Abb. 1.6: Ausgewählte Fulvene und Benzofulvene zur Synthese von Bis(fulven)- und Bis(benzofulven)komplexen.

¹ Im weiteren Verlauf dieser Arbeit zur Vereinfachung auch nur „Fulven“ genannt.

Dies grenzt die Auswahl der einsetzbaren Fulvene ein. Neben den 6,6-diaryl-substituierten Fulvenen genügt das Fulven **3** (Abb. 1.6), in dem das exocyclische C-Atom Bestandteil des Adamantangerüsts ist, diesen Ansprüchen. Zum Einsatz kommen sollten zudem auch die prochiralen benzanellierten Analoga der Fulvene **1** und **3**.

Der zweite Teil der Aufgabe bestand darin, das bislang bekannte Reaktionsspektrum der Bis(fulven)titankomplexe zu erweitern. In ausgewählten Reaktionen sollte untersucht werden, ob unterschiedliche Substitutionsmuster am exocyclischen C-Atom des Fulvenligandens das Reaktionsverhalten der Bis(fulven)titankomplexe beeinflussen können.

2 Grundlagen

2.1 Pentafulvene

Das Pentafulven $C_5H_4=CH_2$, 1900 entdeckt und, entsprechend seiner Farbe („fulvus“ = gelb), benannt von Thiele,^[20] ist ein cyclisches Dien mit einem ungesättigten exocyclischen Substituenten und weist, anders als das isomere Benzol, ein kreuzkonjugiertes π -Elektronensystem auf. Inzwischen sind zahlreiche in der exocyclischen C6-Position mono- oder disubstituierte Derivate dieser Verbindungsklasse bekannt, die auf vielfältigen Wegen darstellbar sind.^[21,22] In den meisten Fällen basieren die Synthesen dabei auf basenkatalysierten oder -vermittelten Kondensationsreaktionen^[20,23,24] von Cyclopentadien und Ketonen bzw. Aldehyden. Die Bindungsverhältnisse in Pentafulvenen können durch die Überlagerung der mesomeren kovalenten Struktur **A** und einer dipolaren Struktur **B** qualitativ beschrieben werden (Abb. 2.1).

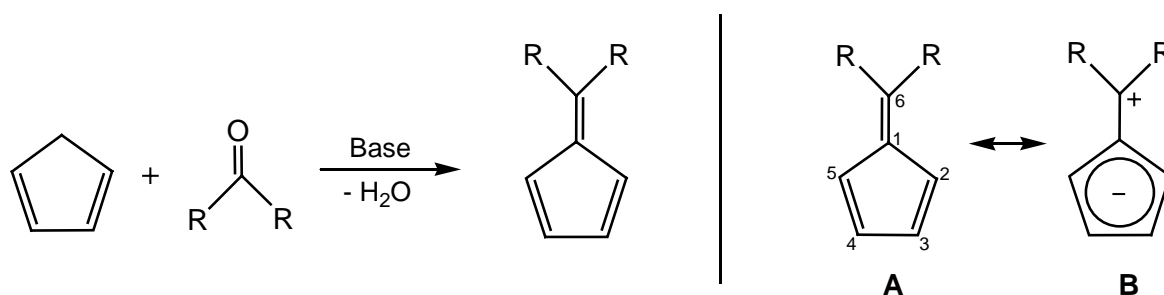


Abb. 2.1: Synthese und mesomere Grenzstrukturen von Pentafulvenen.

Der Anteil der dipolaren Grenzform kann anhand des Dipolmoments, der UV-Absorptionen und NMR-spektroskopisch bestimmt werden und beträgt für 6,6-disubstituierte Fulvene ca. 5 bis 10 %.^[25-27] Der Anteil der polaren Struktur ist dabei abhängig von der Art der Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom C6. Mit steigendem Elektronendonorcharakter der Substituenten erhöht sich der Beitrag der polaren Grenzstruktur zur Bindungssituation,^[25,28] da dadurch eine Stabilisierung des cyclischen Hückel-6 π -aromatischen System in **B** stattfindet. Durch eine geeignete Substituentenauswahl kann damit Einfluss auf die Aromatisierungstendenz des Pentafulvens genommen werden.

Die Resonanzstrukturen erklären auch das Reaktionsverhalten der Pentafulvene. Sie können z.B. in Diels-Alder-Cycloadditionen sowohl als Diene als auch Dienophile reagieren.^[21] In supersauren Medien kann eine zu Fulveniumionen führende Protonierung in C₂-Position des Fulvens beobachtet werden.^[28]

Die dipolaren Eigenschaften der Pentafulvene werden aber vor allem zur Synthese von unverbrückten Metallocenderivaten sowie von C₁- bzw. C₂-verbrückten *ansa*-Verbindungen ausgenutzt.

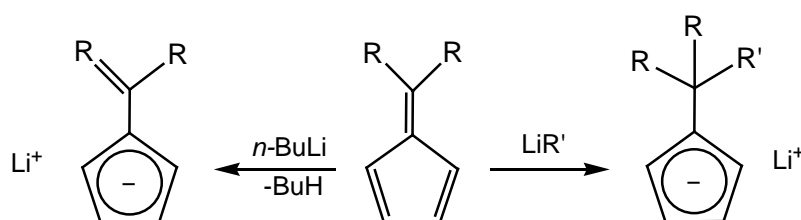


Abb. 2.2: Reaktionsmöglichkeiten von Pentafulvenen.

Starke Basen deprotonieren Pentafulvene, die in α -Position zum C_{exo}-Atom H-Atome aufweisen, zu Vinylcyclopentadienylanionen, die nachfolgend zur Synthese von Metallocenverbindungen genutzt werden können.^[29-32] Lithiumorganyle,^[32-36] Metallhydride^[33,37] und weitere nukleophile Reagenzien^[38] greifen an der exocyclischen Position von Pentafulvenen unter Ausbildung vielfältig substituierter Cyclopentadienylverbindungen an. Die nukleophile Addition von Alkylresten an das C_{exo}-Atom kann ausgehend von homoleptischen Gruppe IV-Tetraorganylen sogar intramolekular erfolgen.^[39]

Des Weiteren können Pentafulvene reaktiv zu C₂-verbrückten Bis(cyclopentadienid)-Ligandsystemen gekoppelt werden. Solche reaktiven Dimerisierungen sind für zahlreiche Metalle bekannt, wie z.B. Mg,^[40,41] Ca,^[42,43] Sn und Pb,^[44] Sm und Yb.^[41,45] Die Reaktionen werden entweder unter Cokondensationsbedingungen (M = Sn, Pb) oder mit Metallpulvern (M = Mg, Ca, Yb, Sm), die die Fulvene in Lösung reaktiv koppeln, durchgeführt.

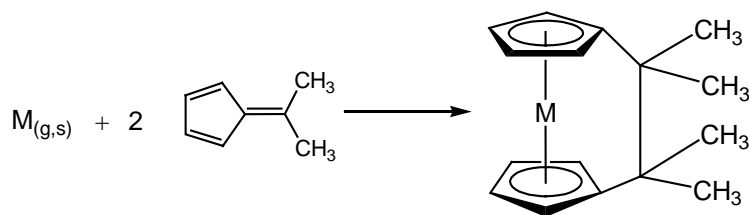


Abb. 2.3: Direkte reduktive Dimerisierung von Pentafulvenen zu *ansa*-Metallocenen.

In indirekter Weise, d.h. über Transmetallierungen und Metathesereaktionen, wird die reduktive Kopplung zur Synthese zahlreicher *ansa*-Metallocendichloride der Gruppe IV genutzt.^[46,47]

Mit Zirconium(II)- bzw. Titan(II)chloriden als Ausgangsverbindungen sind Gruppe IV-Metallocendichloride ausgehend von Fulvenen auch auf einem direkten Wege synthetisierbar.^[48,49]

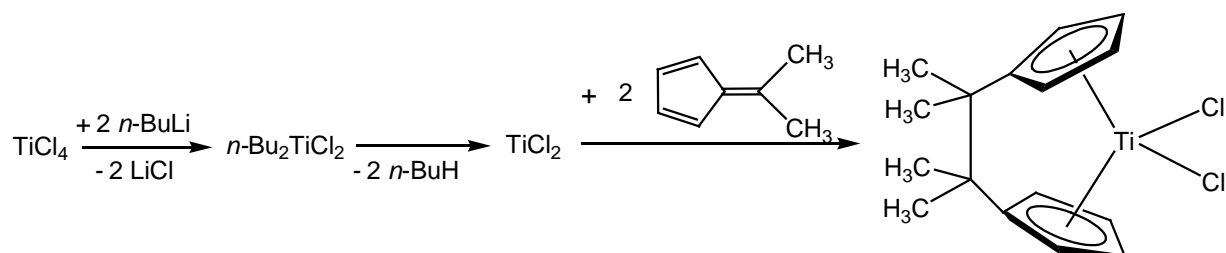


Abb. 2.4: Beispiel für die reduktive Dimerisierung eines Pentafulvens mit TiCl_2 .^[48]

Bei der reduktiven Dimerisierung wird neben der Bildung von *ansa*-Metallocenen auch die Entstehung unverbrückter, durch H-Abstraktion generierter, Bis(cyclopentadienyl)derivate^[50] beobachtet. Die Bildung verbrückter bzw. unverbrückter Verbindungen ist dabei abhängig von der Sterik der Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom. Die reduktive Kopplung von beispielsweise 6-Phenylpentafulven mit $[\text{ZrCl}_2]$ verläuft selektiv über ein Radikalanion, das ausschließlich das unverbrückte Metallocenderivat liefert.

2.2 Fulventitankomplexe

In der metallorganischen Chemie sind Pentafulvene als vielseitige Liganden bekannt, deren Koordinationsmodus vom Metallfragment sowie vom Substitutionsmuster des Fulvens abhängig ist und von η^2 über η^4 zu η^6 variieren kann.^[51,52] So finden sich im Bereich der späten Übergangsmetalle Beispiele für η^2 -^[53-55] und η^4 -^[56,57] -Koordinationsmodi. Der häufigste Modus für die Gruppen 4 bis 10, insbesondere für die frühen Übergangsmetalle, ist jedoch die η^6 -Koordinationsmodus. Aufgrund ihres partiell dipolaren Charakters sind Pentafulvene gute π -Akzeptorliganden und vermögen dadurch niedervalente Metallzentren zu stabilisieren.

In unserem Arbeitskreis wurde eine Syntheseroute entwickelt, die einen präparativ einfachen Zugang zu einer Reihe von Monofulvenkomplexen^[58-62] der Gruppe IV bietet (Abb. 2.5).

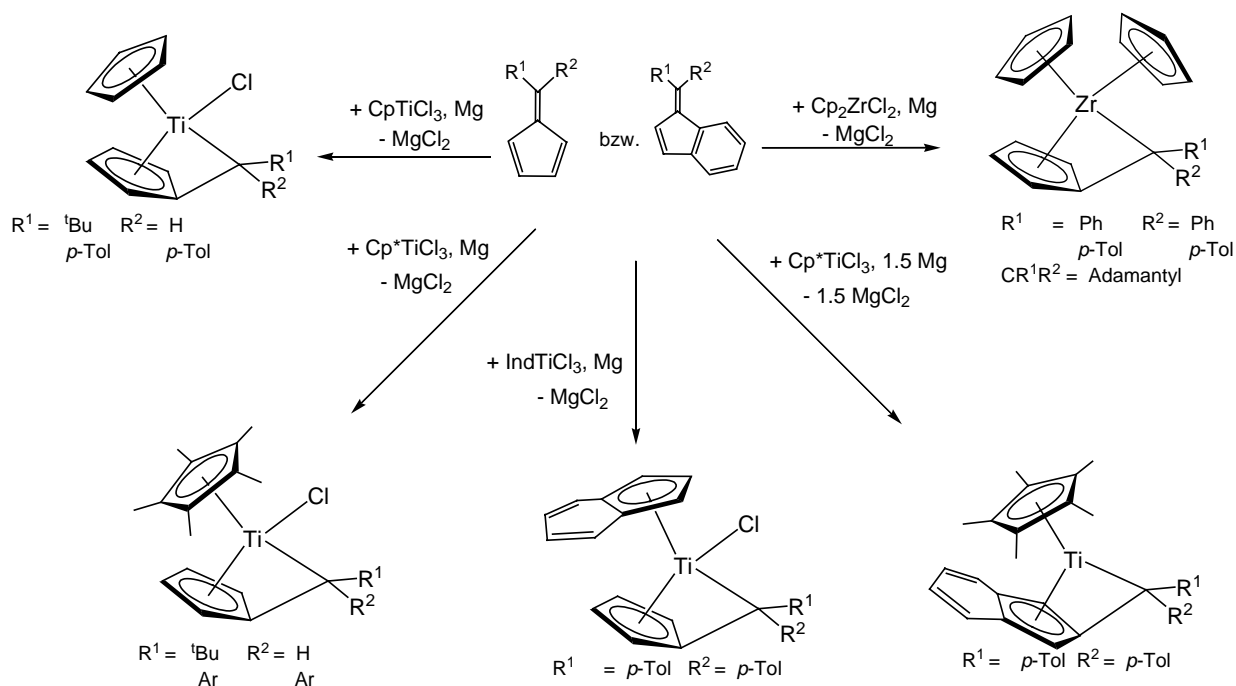


Abb. 2.5: Synthese von Gruppe IV-Monofulvenkomplexen.

Diese Verbindungen sind zugänglich durch die Umsetzung des entsprechenden Cyclopentadienylmetallhalogenids mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart des Pentafulvens. Der Spielraum der sich bietet, um modifizierte Varianten zu erhalten, ist dabei außerordentlich groß: So lassen sich Cp-, Cp*-, und Indenyl-Derivate darstellen, die sich in

der Art und Oxidationsstufe des Zentralmetalls, der Elektronenzahl und dem Substitutionsmuster des Fulvens unterscheiden. Auf diesem Weg wurde auch der erste Fulventitankomplex mit einem benzanellierten Fulvenliganden synthetisiert.^[61]

Benzofulvene waren bis dato nur in Verbindung mit Übergangsmetallen wie Mn (η^2 -),^[63] Cr (η^5 - und η^6 -),^[64,65] und Fe (μ_2 - η^1 , η^5 -Koordination)^[66] zum Einsatz gekommen.

Auf einem vergleichbaren Syntheseweg können auch distickstoffverbrückte Komplexe des Typs $[\{Cp^*Ti(\eta^6-C_5H_4=CR_2)\}_2(\mu^2-\eta^1, \eta^1-N_2)]$ (s. Abb. 2.6) synthetisiert werden. In diesem Fall ist allerdings Natriumamalgam das Reduktionsmittel der Wahl.^[61] Die N_2 -Komplexe lassen sich dabei in sehr guten Ausbeuten von 80 bis 90 % isolieren.

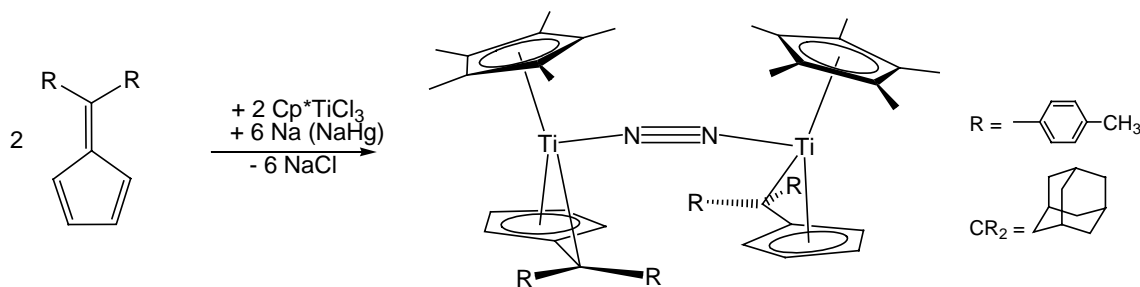


Abb. 2.6: Synthese von N_2 -Fulventitankomplexen.^[61]

Ebenso wie für die Pentafulvene im unkoordinierten Zustand werden in den Fulventitankomplexen für den Fulvenliganden üblicherweise zwei Grenzstrukturen formuliert, um die Bindungsverhältnisse qualitativ beschreiben zu können (s. Abb. 2.7). Diese nicht-klassischen mesomeren Koordinationsformen unterscheiden sich sowohl in ihrer Elektronenverteilung als auch in ihrem strukturellen Aufbau.

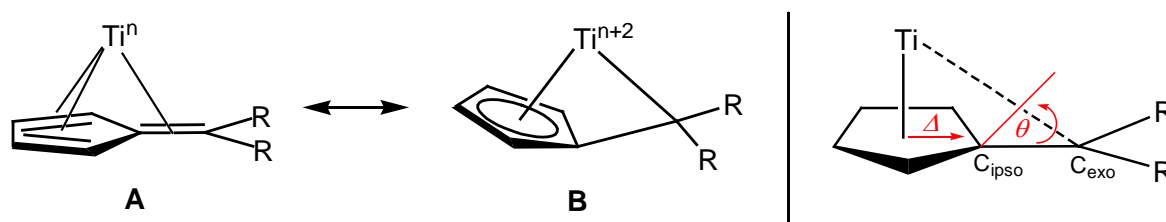


Abb. 2.7: Mesomere Koordinationsformen in Fulven-Titankomplexen.

In der Grenzstruktur **A** liegt dabei das Pentafulven als planarer $\pi\text{-}\eta^6$ -koordinierender Trienligand vor. Der durch die Rückbindung vom Metallzentrum dianionische $\pi\text{-}\eta^5$; $\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordinationsmodus **B** führt zu einer Aufhebung der Lokalisierung der Einfach- und Doppelbindungen im Fulven und zu einer Abwinklung θ der $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{exo}}$ -Bindung aus der Ebene des Fünfrings in Richtung Titanzentrum. Ein weiteres Merkmal der Grenzform **B** ist das Ringslippage, d.h. die Verschiebung der Ringnormalen aus dem Schwerpunkt des Fünfrings in Richtung des C_{ipso} -Atoms. Einem Bis(fulven)titanokomplex ist somit also in seinen Grenzstrukturen die Oxidationsstufe 0 bzw. als Dialkyltitanocenverbindung mit zwei $\text{Ti-C-}\sigma$ -Bindungen formuliert, die Oxidationsstufe +4 zuzuordnen.

Im Allgemeinen liefert der dianionische Koordinationsmodus den vergleichsweise höheren Beitrag zur Bindungssituation. Neueste DFT-Rechnungen (NBO und AIM-Populationsanalysen) von Koch und Bölder^[67] für eine Reihe von Monofulvenkomplexen des Typs $[\text{CpTi}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{R}_1\text{R}_2)\text{Cl}]$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_1\text{R}_2)\text{Cl}]$ mit $\text{R}_1 = \text{H}$, *p*-tolyl und $\text{R}_2 = t\text{-Bu}$, *i*-Pr, *p*-tolyl zeigten in Übereinstimmung zu den aus röntgenographischen Untersuchungen erhaltenen Daten, dass vor allem in Abhängigkeit von Substitutionsgrad und -art des Fulven- C_{exo} -Atoms ein nuancierter Bindungsmodus im Zwischenbereich von $\pi\text{-}\eta^5$: $\sigma\text{-}\eta^1$ - und $\pi\text{-}\eta^6$ -Koordination vorliegt, wobei der olefinische Charakter der Fulvenliganden mit zunehmenden sterischen Anspruch steigt. Für das exocyclische C-Atom wurden Hybridisierungen zwischen $\text{sp}^{2.11}$ und $\text{sp}^{2.39}$ berechnet. Weiterhin zeigten die Rechnungen, dass an diesem Atom deutlich eine negative Partialladung vorliegt.

In der Reihe der untersuchten Fulvenkomplexe wies die Titan-Fulven-Bindung in $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-tol})_2\}\text{Cl}]$ (Abb. 2.8) den höchsten olefinischen Anteil auf.

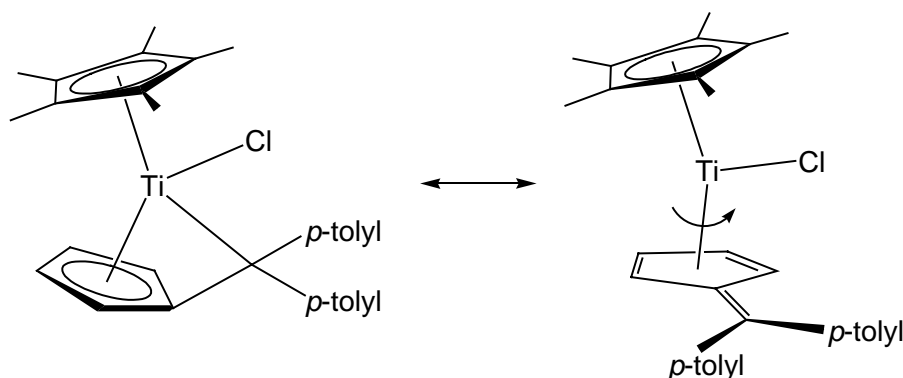


Abb. 2.8: Fluktuierendes Verhalten in $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(p\text{-tol})_2)\text{Cl}]$.^[59]

Die hier vorliegende, nur schwach ausgeprägte Koordination des exocyclischen C-Atoms an das Titanzentrum wurde schon zuvor durch NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt.^[59] Dabei konnte nachgewiesen werden, dass der Fulvenligand eine Rotation um die Ct-Ti-Achse zeigt.

Die von *Studz*^[68] durchgeführten schwingungsspektroskopischen Analysen (UV-vis- und Raman-Spektren) und theoretischen Untersuchungen der in Abb. 2.6 vorgestellten dinuklearen Distickstoffkomplexe $[\{Cp^*Ti(\eta^6-C_5H_4=CR_2)\}_2(\mu^2-\eta^1,\eta^1-N_2)]$, mit $R = p$ -tolyl bzw. $CR_2 =$ adamantyl] ergaben, dass hier Rückbindungen von den d_z^2 -Orbitalen der beiden Titanatome in π^* -Orbitale der Fulvenliganden vorliegen. Die Rückbindung ist dabei so ausgeprägt, dass den Fulvenliganden jeweils eine Ladung von -2 zugeteilt werden muss. Da somit pro Titanzentrum ein Elektron übrigbleibt, kann nur ein π^* -Orbital des N_2 -Liganden doppelt besetzt werden und es liegt nur eine moderate Aktivierung des N_2 -Liganden zu N_2^{2-} vor.

Die Synthese des ersten Fulventitankomplexes gelang *Bercaw*^[69] 1982: Durch die Thermolyse von $Cp^*_2TiMe_2$ erhielt er unter C–H-Aktivierung und subsequenter CH_4 -Abspaltung den Tetramethylfulvenkomplex $[Cp^*Ti(\eta^6-C_5H_5=CH_2)CH_3]$ (Abb. 2.9).

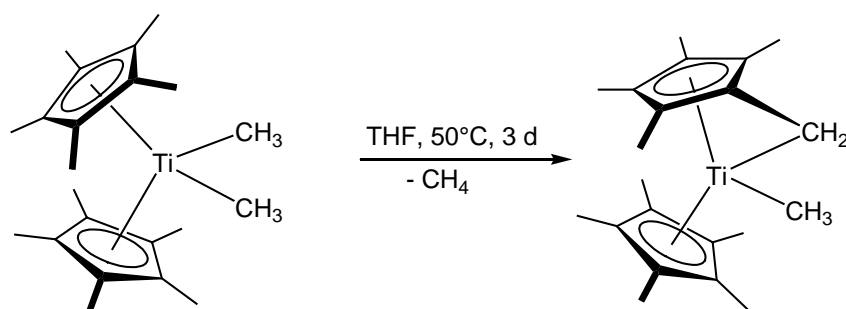


Abb. 2.9: Thermolysereaktion I von $Cp^*_2TiMe_2$.^[69]

Via Thermolysereaktionen wurden in der Folgezeit ausgehend von Titanocenalkylverbindungen noch weitere Fulventitankomplexe synthetisiert.^[70-73]

Im Gegensatz zu Monofulventitankomplexen lassen sich Bis(fulven)komplexe des Titans vom Typ [(Fulven)₂Ti] nicht thermisch generieren. Wird die in Abb. 2.9 vorgestellte Thermolyse von Cp*₂TiMe₂ unter drastischeren Bedingungen durchgeführt, so findet eine zweite C–H-Aktivierung an einer *ortho*-Methylgruppe statt, und es entsteht ein 1,2,3-Trimethyl-4,5-dimethylcyclopentenyl-Ligand (Abb. 2.10).^[74] Die Koordination dieses Liganden an das Titanzentrum wird besser als η^3 -allyl-, η^4 -dien- denn als π - η^5 , σ - η^2 -Modus beschrieben.

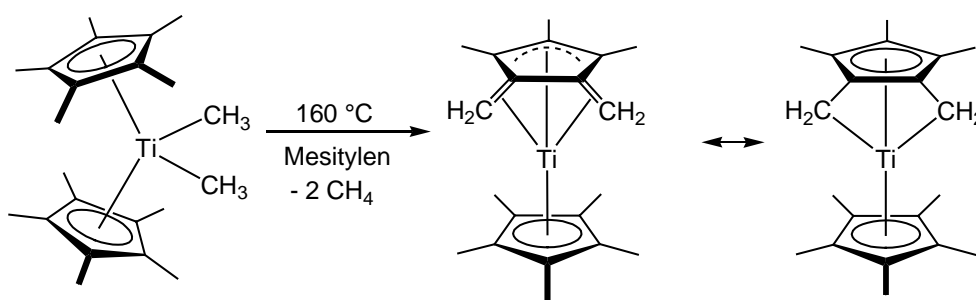


Abb. 2.10: Thermolysereaktion II von Cp*₂TiMe₂.^[74]

Neben den bereits vorgestellten Bis(fulven)komplexen des Typs [(C₅H₄=C(aryl))₂Ti] finden sich in der Literatur nur sehr wenige Beispiele für Metallkomplexe, die ausschließlich Pentafulvene als Liganden aufweisen. So wurden zwar schon von *E.O. Fischer*^[75,76] kationische Bis(6,6-diphenylfulven)komplexe von Cobalt, Rhodium und Iridium beschrieben, eine strukturelle Charakterisierung konnte aber, auch in späteren Arbeiten von *Behrens*,^[77] nicht durchgeführt werden.

Bis(fulven)komplexe werden allerdings als Intermediate bei der Synthese von Metallocenderivaten über die direkte Kopplung von Fulvenen postuliert. Bei der Reaktion der Metallatome mit zwei Molekülen Fulven entsteht zunächst ein Bis(fulven)metall(0)komplex, der durch jeweils einen Ein-Elektronentransfer zu jedem Ring die entsprechende *ansa*-Metalloccen- bzw. nach H-Abstraktion die unverbrückte Metalloccenverbindung liefert.

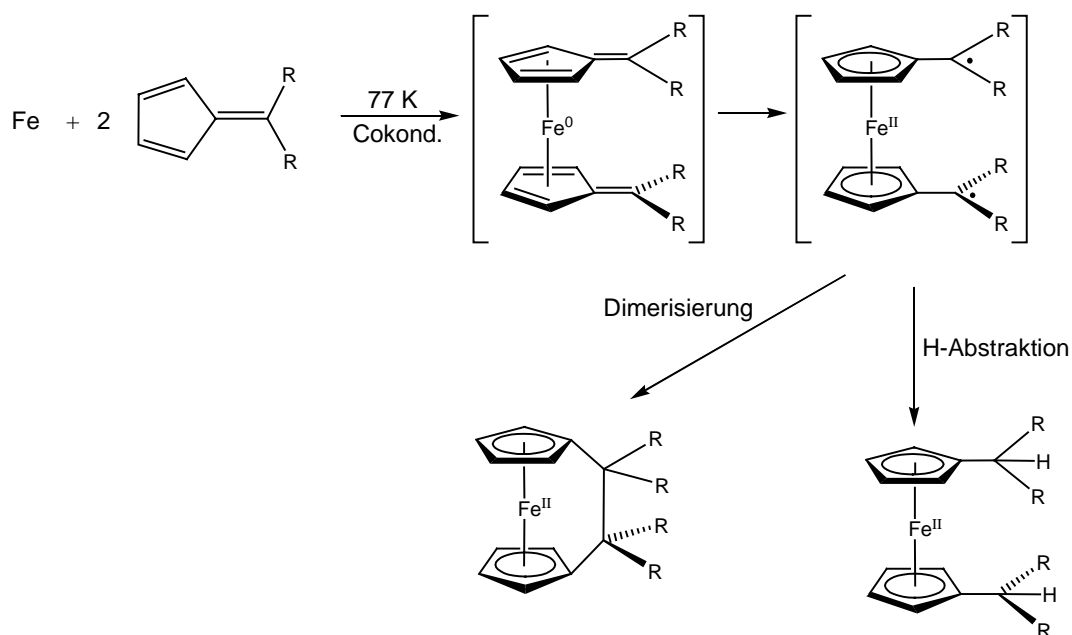


Abb. 2.11: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)_2]$ als „missing link“ bei der Synthese von unverbrückter und verbrückter Metallocene.^[78]

Tacke^[78] konnte diesen radikalischen Mechanismus bestätigen, indem ihm die Isolierung und strukturelle Untersuchung des „missing links“ $[(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)_2\text{Fe}]$ gelang. In $[(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)_2\text{Fe}]$ sind die Fulvenliganden nicht koplanaar angeordnet, der Ct-Fe-Ct-Winkel beträgt 150° . Die Koordination erfolgt hier nur über den Fulven-Fünfring und das C_{exo}-Atom zeigt keine Abwinklung. Die Haptizität des Fulvenligandens konnte zwar nicht exakt bestimmt werden, theoretische Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Verbindung eher als Bis(fulven)eisen(0)komplex denn als biradikalische Eisen(II)verbindung zu beschreiben ist.

2.3 Reaktionsverhalten von Fulventitankomplexen

Das Reaktionsverhalten von Fulventitankomplexen wird geprägt durch den dipolaren Charakter der Titan-Fulven-Bindung. Dementsprechend besitzt das exocyclische C-Atom einen nukleophilen Charakter und das Titanzentrum ist elektrophil. Reaktionen mit H-aciden Substraten, wie HCl oder Alkoholen, führen daher zur Protonierung des C_{exo}-Atoms und

gleichzeitiger Addition des anionischen Restes ans Titanatom.^[19,79,80] Durch die Umsetzung mit Verbindungen, die polare C-X-Doppelbindungen (X = N, O) aufweisen, wie Carbonylverbindungen^[81] oder Nitrile^[82] gelangt man zu dianionischen σ,π -Chelatliganden, die eine O- bzw. N-funktionalisierte Seitenkette aufweisen. Im Falle der Nitrilinsertionsprodukte zeigte sich, dass diese einer Imin-Enamin-Tautomerisierung unterliegen. Ebenfalls vermögen Chalkogene^[83] unter Ausbildung eines σ,π -Chelatligandens in die Titan-Fulven-Bindung zu insertieren.

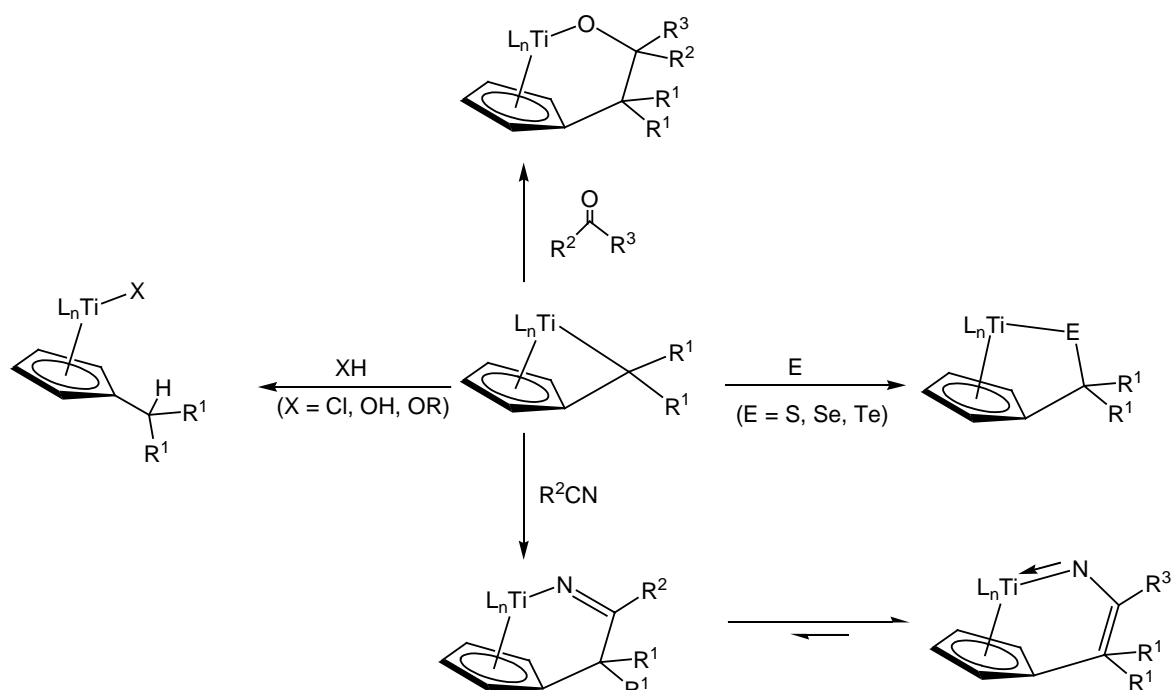


Abb. 2.12: Reaktionsmöglichkeiten von Fulventitankomplexen.

Die Umsetzungen mit Chalkogenen können aber auch einen gänzlich anderen Reaktionsverlauf einnehmen, wie *Scherer*^[84] zeigen konnte. So führten die Umsetzungen des N_2 -Fulventitankomplexes [$\{Cp^*Ti(\eta^6-C_5H_4=CR_2)\}_2(\mu^2-\eta^1, \eta^1-N_2)$, R = *p*-tolyl] mit Selen oder Tellur unter Verlust des N_2 -Ligandens überraschenderweise u.a. zu $[(Cp^*Ti)_6E_8]$ -Cluster-Verbindungen (Abb. 2.13).

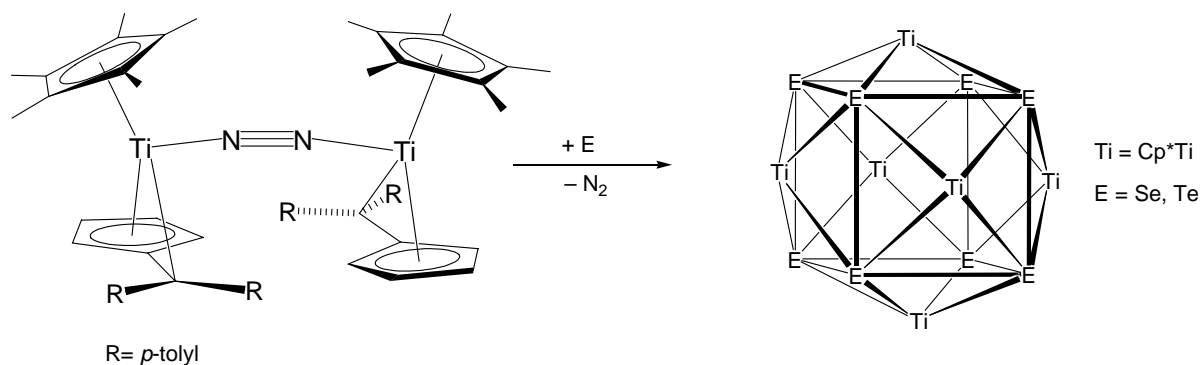


Abb. 2.13: Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2))_2(\mu^2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$, R = *p*-tolyl] mit Chalkogenen (Se, Te) zu $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_6\text{E}_8]$ -Cluster-Verbindungen.^[84]

Stroot^[58] untersuchte intensiv die stereochemischen Aspekte der Insertionsreaktionen mit Carbonylverbindungen. Am Beispiel des Fulventitankomplexes $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(\text{H})t\text{Bu}\}\text{Cl}]$, der als diastereomerenreine Verbindung gewonnen werden kann, konnte er zeigen, dass das Diastereomerenverhältnis der Insertionsprodukte steuerbar ist.

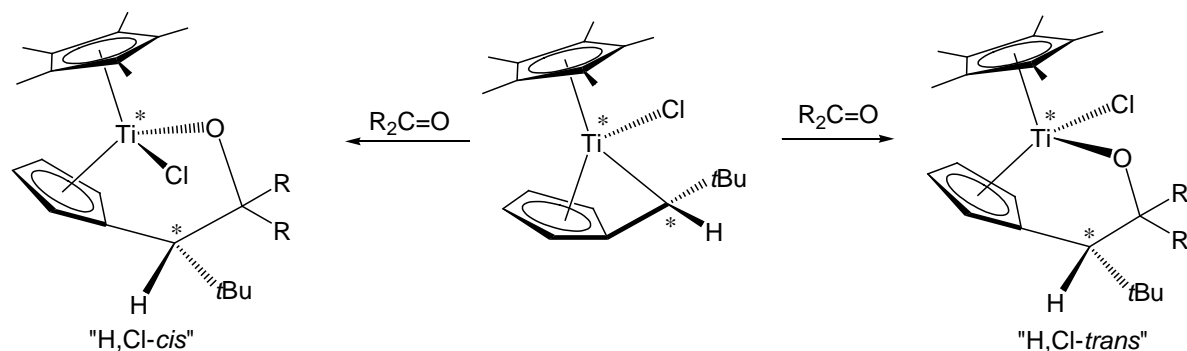


Abb. 2.14: Diastereoselektive Insertionen an $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{\text{C}_5\text{H}_4=\text{C}(\text{H})t\text{Bu}\}\text{Cl}]$.^[58]

In Abhängigkeit der sterischen und elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Carbonylverbindungen können die Insertionsprodukte entweder eine „H,Cl-*cis*“– bzw. „H,Cl-*trans*“-Konfiguration aufweisen (Abb. 2.14). Sterisch anspruchsvolle Substrate führen dabei bevorzugt zur Ausbildung des H,Cl-*cis*“-Diastereomers. Die systematische Untersuchung einer Reihe *para*-substituierter Benzophenonderivate zeigte, dass das H,Cl-*cis*“-Diastereomer ebenfalls von denjenigen Ketonen mit elektronenziehenden Substituenten mit Präferenz ausgebildet wird.

Ein beeindruckendes Reaktionsbeispiel, das für den niedervalenten Charakter des Bis(fulven)titankomplexes **2** spricht, konnte *Kraft*^[85] im Rahmen ihrer Dissertation erbringen. So führt die äquimolare Umsetzung von **2** mit 4,4'-Bipyridin zu einem tetranuklearen Komplex, in dem den Titanatomen die, zumindest formale, Oxidationsstufe +II zugeordnet werden kann (Abb. 2.15).

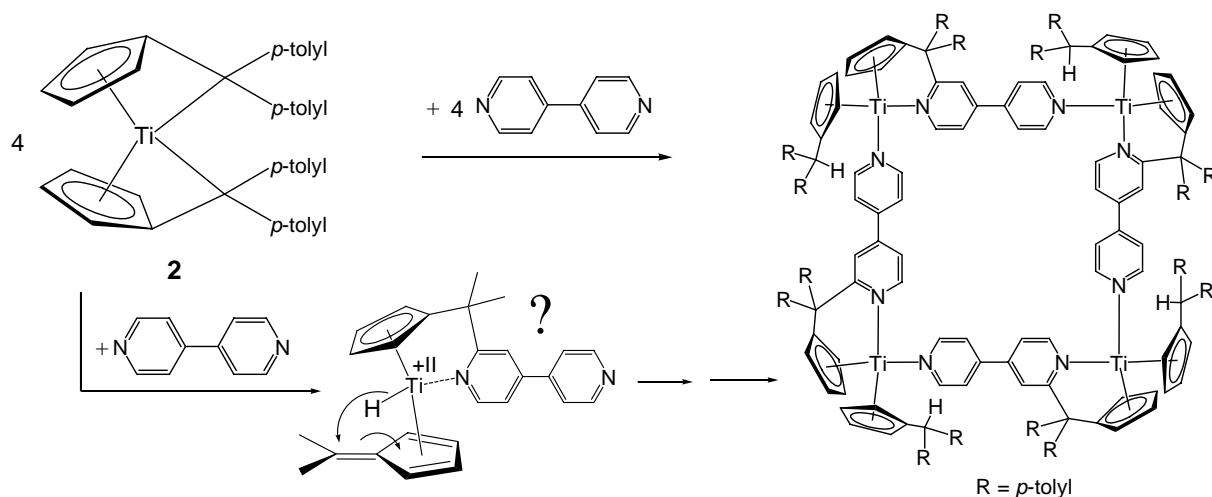


Abb. 2.15: Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **2** mit 4,4'-Bipyridin.^[85]

Um einen Reaktionsmechanismus für die Entstehung dieses „molekularen Quadrates“ zu formulieren, ist es notwendig, den Fulvenliganden in **2** als Neutralliganden zu betrachten. Verwendet man die dianionische Formulierung, so müsste man die Gesamtreaktion unsinnigerweise als Reduktion eines Titan(IV)komplexes durch 4,4'-Bipyridin auf die Oxidationsstufe +II beschreiben. Als primären Reaktionsschritt formuliert *Kraft* einen nukleophilen Angriff des exocyclischen C-Atoms des Fulvenligandens auf das α -C-Atom des *N*-Heterocyclus'. Infolgedessen bildet sich intermediär vermutlich ein terminaler Fulventitanhydridkomplex, der, nach einem anschließenden Hydridtransfer vom Titanzentrum zu dem zweiten Fulvenliganden, die freie Koordinationsstelle für einen weiteren 4,4'-Bipyridinliganden aufweist.

Eine Reaktion zwischen einem Fulventitankomplex und einem aromatischen *N*-Heterocyclus, die ebenfalls über einen H-Transfer und eine C,C-Knüpfungsreaktion abläuft, konnte *Teuben*^[86] beobachten (Abb. 2.16). Endprodukt der Reaktion ist ein terminaler Titanhydridkomplex.

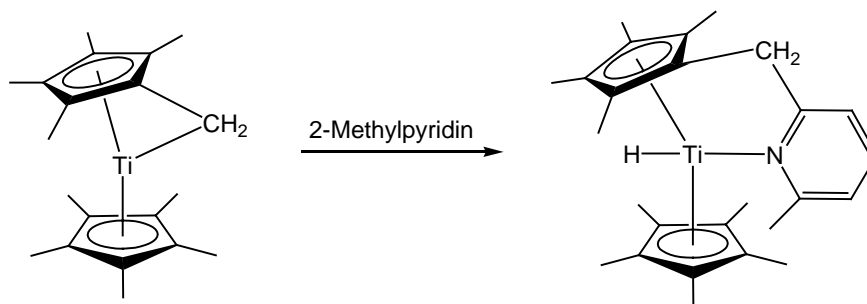


Abb. 2.16: Umsetzung eines Fulventitankomplexes mit 2-Methylpyridin.^[86]

Als letzte Reaktionsmöglichkeit von Fulventitankomplexen seien noch von Scherer^[84] durchgeführte Reaktionen zur Kationisierung des N_2 -Fulventitankomplexes $\{[Cp^*Ti(\eta^6-C_5H_4=CR_2)]_2(\mu^2-\eta^1, \eta^1-N_2)\}$, $CR_2 = \text{adamantyl}$] aufgeführt.

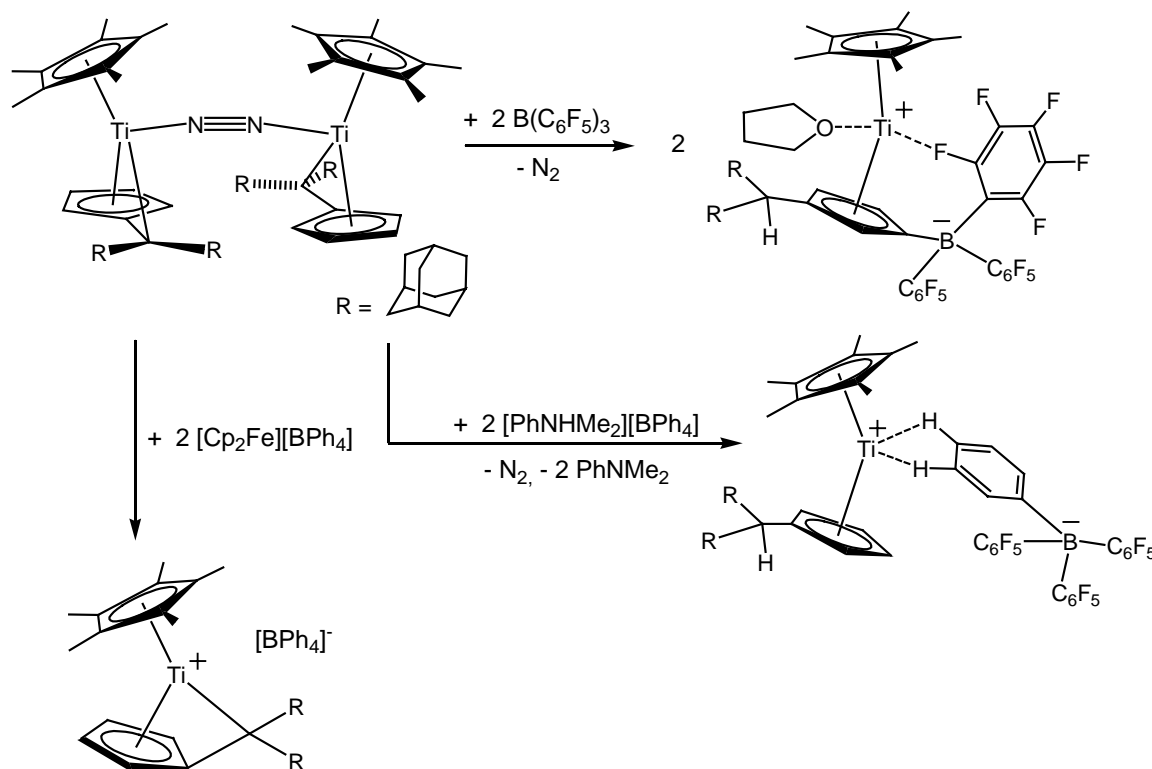


Abb. 2.17: Umsetzungen von $\{[Cp^*Ti(\eta^6-C_5H_4=CR_2)]_2(\mu^2-\eta^1, \eta^1-N_2)\}$, $CR_2 = \text{adamantyl}$] mit $[Cp_2Fe][BPh_4]$, $[PhNHMe_2][BPh_4]$ und $B(C_6F_5)_3$.^[84]

So ließen sich jeweils unter Verlust des N_2 -Ligandens durch Einelektronenoxidation mit $[Cp_2Fe][BPh_4]$ als auch durch eine direkte ($[PhNHMe_2][BPh_4]$) bzw. indirekte ($B(C_6F_5)_3$) Protonierung des exocyclischen C-Atoms die in Abb. 2.17 gezeigten kationischen Komplexe mit nicht bzw. schwach koordinierenden Anionen darstellen.

Einen zwitterionischen Zirconiumkomplex, in dem das Borat-Ion den Fulvenliganden allerdings am C_{exo}-Atom funktionalisiert, konnte bereits Piers^[87] durch die Reaktion eines Fulvenzirconiumkomplexes mit B(C₆F₅)₃ erhalten.

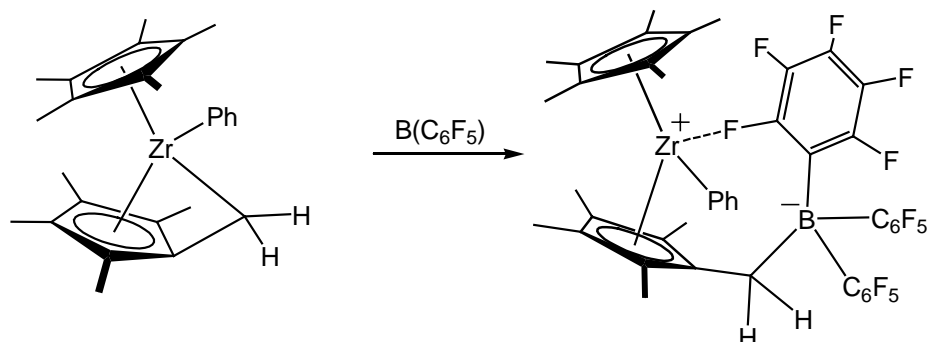


Abb. 2.18: Darstellung eines zwitterionischen Komplexes aus einem Fulvenzirconiumkomplex.^[87]

Wie in dem Zwitterion von Scherer koordiniert hier das B(C₆F₅)₃-Anion in der Molekülstruktur über eine unsymmetrische M-(μ₂-F)-Brücke schwach an das Metallzentrum.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bis(fulven)komplexe

3.1.1 Synthese von Bis(fulven)titankomplex 4

Die reduktiven Synthesebedingungen, unter denen es *Heinrichs*^[18] und *Bockstiegel*^[19] gelang, den di(*p*-tolyl)-substituierten Bis(fulven)titankomplex **2** darzustellen, lassen sich auch für die Darstellung des adamantylsubstituierten Bis(fulven)titankomplexes **4** anwenden (Abb. 3.1). Ausgehend von $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ erhält man durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Magnesium und zwei Äquivalenten Fulven **3** in THF nach einer Reaktionszeit von 6 h Verbindung **4**. Als Reinsubstanz kann **4** durch Extraktion des MgCl_2 -haltigen Rohprodukts mit heißem *n*-Hexan (65° C) isoliert werden.

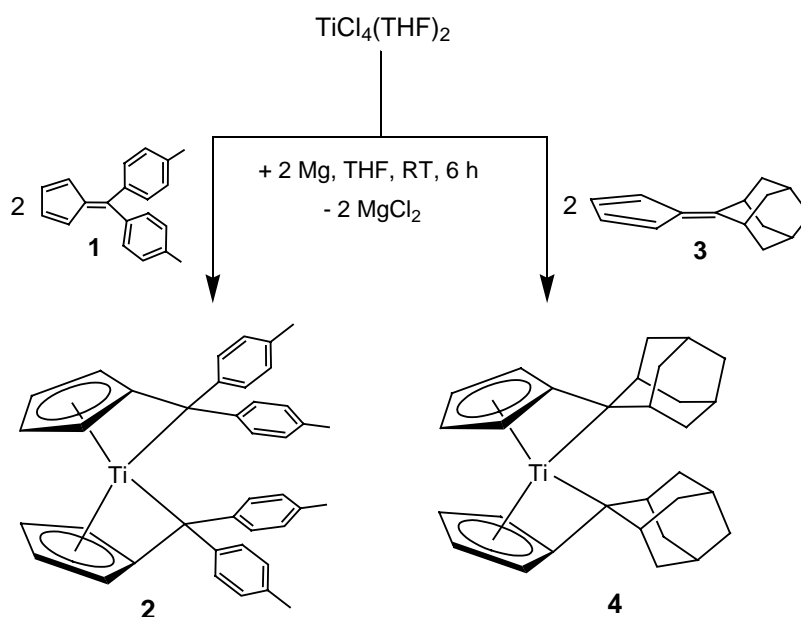


Abb. 3.1: Synthese der Bis(pentafulven)komplexe **2** und **4**.

Allerdings ist Verbindung **4** unter diesen Bedingungen nur in einer vergleichsweise deutlich geringeren und dazu variablen Ausbeute von 18 bis 35 % (**2**: 75 %) zugänglich. Eine Ausbeuteerhöhung kann erreicht werden, wenn anstelle des Titan(IV)chlorids $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ als Ausgangsverbindung verwendet wird. Der Bis(fulven)titankomplex **4** lässt sich in diesem Fall nach der entsprechenden Umsetzung mit 1.5 Äquivalenten Magnesium und 1.5 Äquivalenten Fulven in 70 %iger Ausbeute isolieren. Durch den Einsatz des im Vergleich zu $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$

weniger lewis-sauren $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ werden Nebenreaktionen, bei denen es sich vermutlich um Oligomerisierungen des Fulvens **3** handelt², vermieden. Solche Oligomerisierungen sind literaturbekannt^[21, 88] und finden u.a. Lewis-Säure katalysiert statt. Bei der Synthese von Bis(fulven)titanokomplex **2** hat die Art der Titanquelle keinen Einfluss auf die Ausbeute, da die (*p*-Tolyl)-Gruppen im Vergleich zum Adamantylsubstituenten elektronenaffiner sind und somit Fulven **3** im Vergleich zu Fulven **1** einen polarerer Charakter hat und damit reaktiver ist. Die Bis(fulven)verbindung **4** (Schmelzpunkt: 135° C) weist eine intensiv türkis-blaue Farbe ($\lambda_{\text{max}} = 648 \text{ nm}$) (**4**) auf und ist luftempfindlich. Unter Inertgasatmosphäre lässt sie sich jedoch wie **2** ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen lagern. **4** ist gut löslich Toluol und THF, mäßig löslich hingegen in *n*-Hexan. Eine ausreichende Löslichkeit kann jedoch in siedendem *n*-Hexan erreicht werden. In chlorierten Lösungsmitteln beobachtet man eine sofort einsetzende Zersetzung. Im Massenspektrum von **4** kann der $[\text{M}]^+$ -Peak bei $m/z = 444$ mit einer relativen Intensität von 25 % detektiert werden, wobei das Isotopenmuster mit der simulierten Isotopenverteilung für das Molekülkation übereinstimmt.

Einkristalle des Bis(fulven)titanokomplexes **4** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung in Form türkis-blauer, sehr dünner Nadeln erhalten werden. Verbindung **4** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$. Eines der unabhängigen Molekülen ist in Abb. 3.2 gezeigt.

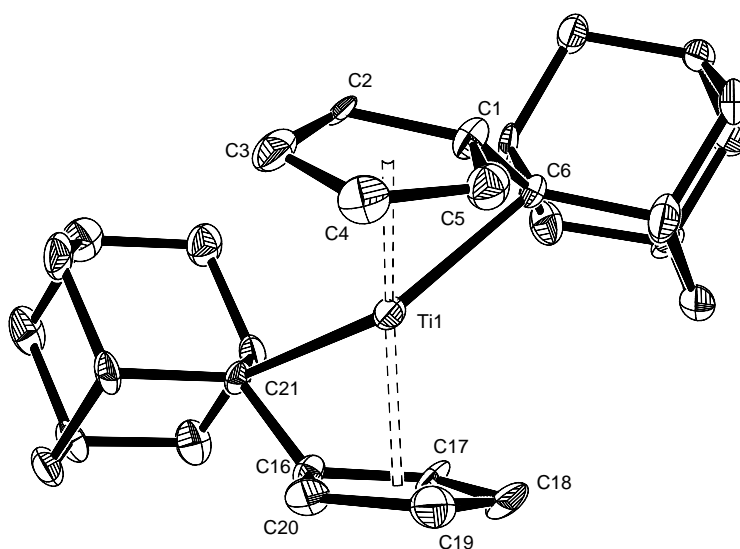


Abb. 3.2: Molekülstruktur von **4** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur ein unabhängiges Molekül gezeigt, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.126(10), Ti1–C2 2.297(9), Ti1–C3 2.424(10), Ti1–C4 2.412(10), Ti1–C5 2.278(10), Ti1–C6 2.325(9), C1–C2 1.464(12), C2–C3 1.406(15), C3–C4 1.421(15), C4–C5 1.400(14), C1–C5 1.436(14), C1–C6 1.455(13), Ti1–C16 2.158(9),

² Bei der Verwendung von $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ erhält man neben **4** einen in Kohlenwasserstoffen schwerlöslichen, annähernd schwarzen Feststoff.

Ti1–C17 2.297(9), Ti1–C18 2.448(11), Ti1–C19 2.380(11), Ti1–C20 2.275(10), Ti1–C21 2.309(8), C16–C17 1.477(12), C17–C18 1.404(14), C18–C19 1.410(15), C19–C20 1.402(14), C16–C20 1.470(12), C16–C21 1.462(13), Ti1–Ct1 1.97, Ti1–Ct2 1.96, Ct1–Ti1–Ct2 148.0, C6–Ti1–C21 121.5(3), Ct1–Ti1–C6 72.5, Ct2–Ti1–C21 73.1 (Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20) (nur das (*R*)-Enantiomer ist abgebildet).

Bedingt durch eine mäßige Qualität des Einkristalls konnte diese Struktur nur bis zu einem R_1 -Wert von 0.1352 bzw. ωR_1 -Wert von 0.3138 verfeinert werden. Kristallisationsversuche aus anderen Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, Methylcyclohexan, Cyclohexan und Fluorbenzol führten ebenfalls stets zu sehr dünnen Nadeln vergleichbarer Qualität. Die aus der Strukturanalyse erhaltenen Atomabstände und Winkel besitzen große Standardabweichungen, so dass diese Werte nicht aussagekräftig sind. Allerdings lässt sich der strukturelle Aufbau von **4** deutlich erkennen. Wie im di(*p*-tolyl)-substituierten Bis(fulven)titanokomplex **2**^[19] liegt ein typischer *bent*-Metallocen-Aufbau mit einem verzerrt-tetraedrisch koordinierten Titanzentrum vor. Ebenso wie **2** ist **4** eine chirale, im Festkörper annähernd C_2 -symmetrische Verbindung, die eine substantielle Bindung des exocyclischen C-Atoms zum Titanzentrum aufweist. Die C_2 -Achse in **4** (s. Abb. 3.3) liegt in der Ct–Ti–Ct-Ebene und halbiert den $C_{\text{exo}}\text{–Ti–}C_{\text{exo}}$ -Winkel. Eine ausführliche Diskussion zur Stereochemie der Bis(fulven)komplexe und Deskription der absoluten Konfiguration erfolgt in Kapitel 3.2.

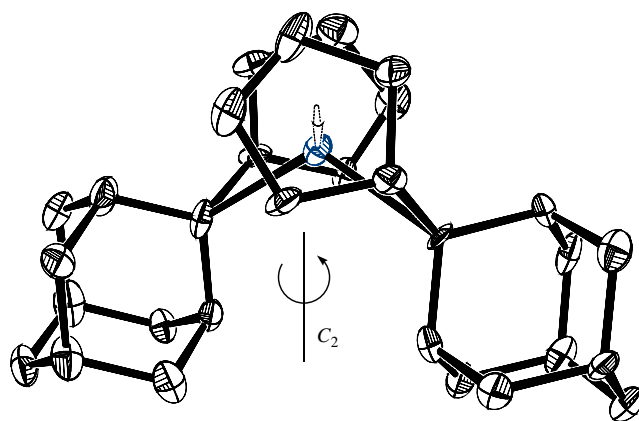


Abb. 3.3: Molekülstruktur von **4** im Kristall (Blick entlang der Ct–Ti–Ct-Bindungsachsen).

Mit dem Bis(fulven)titanokomplex **4** und zum Vergleich auch mit Verbindung **2** wurden detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Tab. 3.1 sind ausgewählte Verschiebungen der Komplexe **2** und **4** sowie der freien Fulvene **1** und **3** aufgeführt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (500.1/125.8 MHz, Benzol- d_6 , 300 K,) der Bis(fulven)komplexe weisen, der C_2 -Symmetrie entsprechend, für die zwei äquivalenten

Fulvenliganden einen Signalsatz auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.4) von **4** finden sich für die Fulvenring-Protonen H_a bis H_d vier separierte Multipletts mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.63$ (H_a), 4.84 (H_b), 6.06 (H_c) und 6.55 (H_d) ppm.

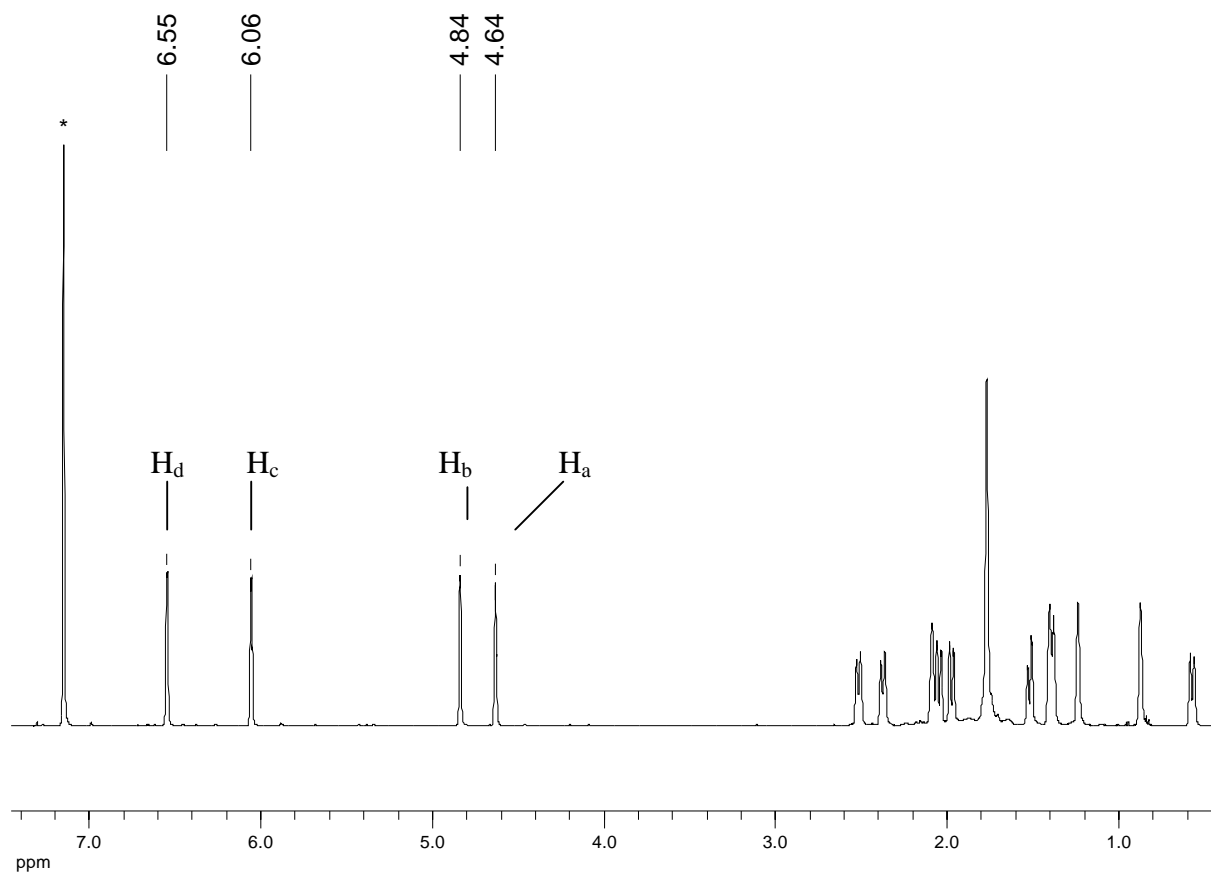
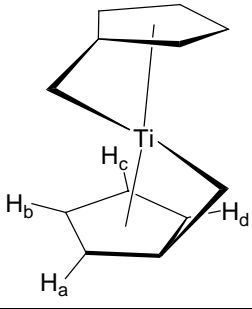
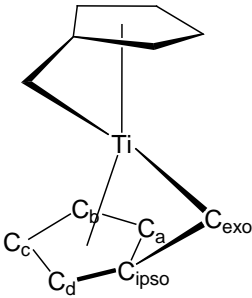


Abb. 3.4: $^1\text{H-NMR}$ (300 K, 500.1 MHz) von Bis(fulven)komplex **4** in Benzol- d_6 (* = Benzol).

Diese Signale sind, wie es bei Fulvenkomplexe des Titans üblicherweise beobachtet wird, im Vergleich zum freien Fulven **3** hochfeldverschoben. Die maximale Hochfeldverschiebung findet sich mit 2.03 ppm für das Proton H_a . Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen H_a bis H_d in **2** sind vergleichbar zu denjenigen von **4** und variieren mit Werten von $\delta = 4.20$ (H_b), 4.96 (H_a), 5.88 (H_c) und 6.53 (H_d) ppm über einen leicht weiteren Bereich. Die maximale Verschiebungsdifferenz im Vergleich zum unkoordinierten Fulven **1** zeigt H_b mit 2.45 ppm. In Analogie zu den $^1\text{H-NMR}$ -Daten erfahren auch die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Fulvenliganden in **2** und **4** eine signifikante Hochfeldverschiebung durch die Komplexierung an das Titanatom.

Tab. 3.1: Ausgewählte ^1H - (Benzol- d_6 , 500.1 MHz, 300 K) und ^{13}C -NMR-Daten (Benzol- d_6 , 125.8 MHz, 300 K) von **2** und **4** im Vergleich zu **1**^[59] und **3**^[61]

	1	2	3	4	
^1H NMR					
H _a	6.57	4.96	6.66	4.63	
H _b	6.65	4.20	6.61	4.84	
H _c	(= H _b)	5.88	(= H _b)	6.06	
H _d	(= H _a)	6.53	(= H _a)	6.55	
^{13}C NMR					
C _a	124.8	108.8	119.8	110.8	
C _b	132.4	110.0	131.0	111.9	
C _c	(= C _b)	121.7	(= C _b)	116.9	
C _d	(= C _a)	116.5	(= C _a)	115.0	
C _{ipso}	144.2	132.6	136.9	133.4	
C _{exo}	152.2	112.0	164.8	113.3	

Für **4** liegen die Resonanzen der Fulvenring-C-Atome bei $\delta = 110.8$ (C_a), 111.9 (C_b), 116.9 (C_c), 115.0 (C_d) und 113.4 (C_{ipso}) ppm (**2**: $\delta = 108.8$ (C_a), 110.0 (C_b), 121.7 (C_c), 116.5 (C_d) und 132.6 (C_{ipso}) ppm). Am stärksten ausgeprägt ist die Verschiebungsdifferenz $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fulven}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Komplex}}$ bei den exocyclischen C-Atomen mit 51.5 ppm (113.3 (**4**) vs. 164.8 (**3**) ppm) und 40.2 ppm (112.0 (**2**) vs. 152.2 (**1**) ppm). Der Grund für diese extremen Hochfeldverschiebungen ist die durch eine deutliche Rückbindung vom Titanzentrum hervorgerufene, erhöhte Elektronendichte an den C_{exo}-Atomen. Damit verbunden ist eine starke Abschirmung der Kerne und folglich eine Verschiebung zu höherem Feld.

3.1.2 Synthese von Bis(fulven)titanokomplex **5**

Analog der Synthesemethode zur Darstellung des Bis(fulven)titanokomplexes **4** lässt sich ein „gemischter“ Bis(fulven)titanokomplex **5** gewinnen, der unterschiedliche Fulvenliganden enthält (s. Abb. 3.5). So wird durch Reduktion von $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ mit 1.5 Äquivalenten

Magnesium in Gegenwart von jeweils einem Äquivalent der Fulvene **1** und **3** nach 9 h Reaktionszeit und Aufarbeitung Verbindung **5** in Form eines türkis-grünen Feststoffs erhalten.

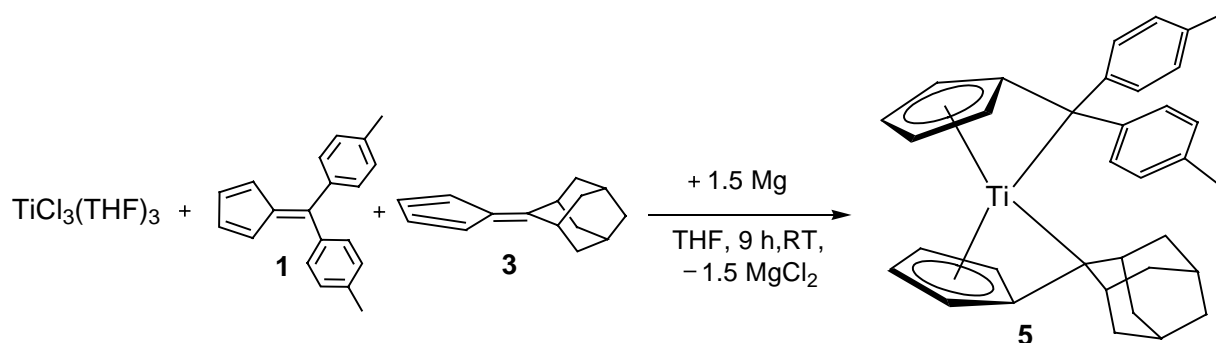


Abb. 3.5: Eintopfsynthese zur Darstellung von Bis(fulven)titankomplex **5**.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des noch MgCl_2 -haltigen Rohproduktes zeigte, dass sich der Bis(fulven)titankomplex **5** bei der Reaktion in einem annähernd statistischem Verhältnis von 2 : 1 : 1 (**5** : **2** : **4**) gebildet hatte. Komplex **5** kann durch Kristallisation von den zwei anderen Bis(fulven)titankomplexen getrennt werden. Aus den *n*-Hexan-Lösungen, mit denen das Rohprodukt extrahiert wurde, kristallisiert **5** dabei als erste der drei Verbindungen aus. Wird die Extraktion zweimal durchgeführt, so kann **5** in einer Ausbeute von 23 % isoliert werden. In den meisten Fällen war das Produkt, nachdem im Anschluss zusätzlich mit wenig *n*-Hexan gewaschen wurde, so rein, dass die Bis(fulven)titankomplexe **2** und **4** NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Neben dieser Eintopfsynthese kann der gemischte Bis(fulven)komplex **5** auch auf einem sukzessivem Syntheseweg, der zumindest theoretisch über ein $[(\text{Fulven})\text{TiCl}_2]$ -Intermediat verläuft, dargestellt werden (Abb. 3.6).

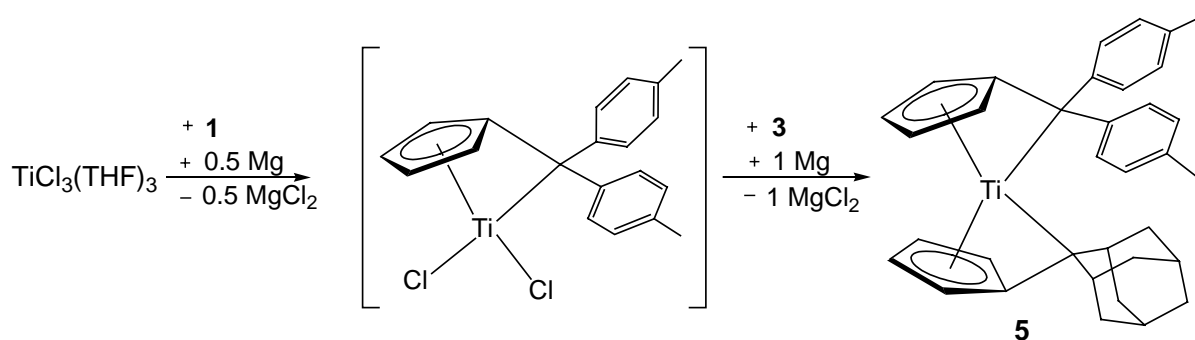


Abb. 3.6: Sukzessive Syntheseroute zur Darstellung von Bis(fulven)titankomplex **5**.

Dazu wurden zunächst zusammen mit dem $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ in THF nur ein Äquivalent Fulven **3** und 0.5 Äquivalente Magnesium vorgelegt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h war das Magnesium vollständig abreagiert und die grüne Lösung wurde zu einer Suspension, bestehend aus Fulven **3** und dem noch fehlenden Äquivalent Magnesium in THF, gegeben und für 24 h gerührt. Die Analyse des Rohprodukts ergab, dass sich wie bei der Eintopfsynthese die drei Spezies **2**, **4** und **5** gebildet hatten und zwar ebenfalls in einem annähernd statistischem Verhältnis. Um zu untersuchen, ob das statistische Verhältnis eventuell aus intermolekularen Austauschprozessen zwischen **2** und **4** bzw. **2** und **3** resultiert, wurden zwei Kreuzexperimente (Abb. 3.7 und Abb. 3.8) durchgeführt. In einem NMR-Versuch wurden die Bis(fulven)titan Komplexe **2** und **3** im Verhältnis 1:1 in Benzol- d_6 gelöst. Nach einem Zeitraum von 4 d hatte keine Umsetzung der Substrate stattgefunden, die Ti-Fulven-Bindungen in **2** und **4** scheinen nicht labil genug zu sein für einen Austausch der Fulvenliganden.

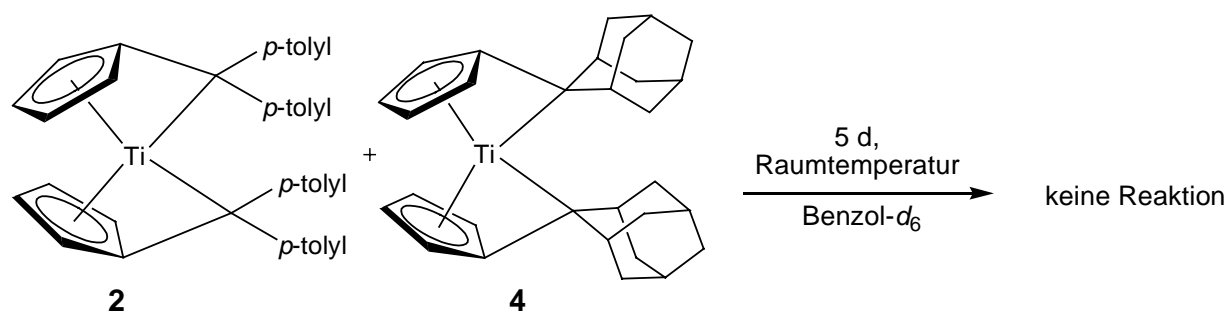


Abb. 3.7: Kreuzexperiment zwischen den Bis(fulven)titan Komplexen **2** und **4**.

Als zweites Kreuzexperiment im NMR-Maßstab wurde der Bis(fulven)titan Komplex **2** mit einer äquimolaren Menge Fulven **3** versetzt.

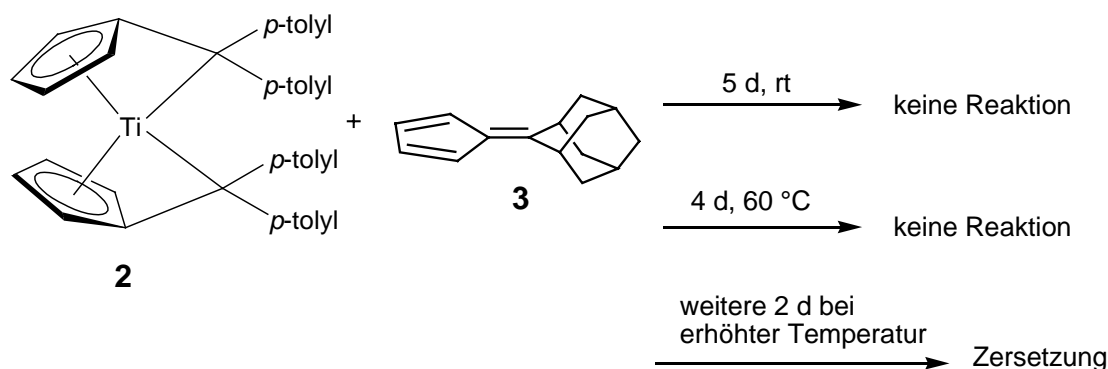


Abb. 3.8: Kreuzexperiment zwischen Bis(fulven)titan Komplex **2** und Fulven **3**.

Über einen Zeitraum von 5 d konnte bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden, auch ein viertägiges Erhitzen der Benzol- d_6 -Lösung auf 60° C führte zu keiner Umsetzung. Erst nach etwa 6 d bei erhöhter Temperatur wurde ein Farbwechsel von grün zu braun beobachtet und Verbindung **2** war vollständig abreagiert. Im resultierenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet sich allerdings nicht der Signalsatz des gemischten Bis(fulven)komplexes **5**. Zu welchem Produkt bzw. Produkten **2** reagierte konnte aus den Spektren nicht abgeleitet werden. Die beiden Kreuzexperimente konnten also keine Begründung für das statistische Verhältnis der Produkte bei der sukzessiven Synthesevariante liefern. Vermutlich ist das [(Fulven)TiCl₂]-Intermediat als solches entweder nicht existent oder aber äußerst labil, so dass an diesem die Austauschprozesse stattfinden.

Die Verbindung **5** weist im UV-vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum von 650 nm auf. Im Vergleich zu **4** ($\lambda_{\text{max}} = 660$ nm) ist die Lage des Absorptionsmaximums damit leicht hypsochrom verschoben und liegt zwischen dem von **4** und **2** ($\lambda_{\text{max}} = 648$ nm). Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) von **5** findet sich das Signal des Molekülkations bei einer Masse von $m/z = 504$ mit einer Intensität von 3 %.

Entsprechend der C_1 -Symmetrie des Bis(fulven)titankomplexes **5** (das tetradentate Titanzentrum weist vier unterschiedliche Substituenten auf) finden sich in den NMR-Spektren für die Fulvenliganden zwei Signalsätze. So zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol- d_6 , 500.1 MHz, 300 K) von **5** beispielweise für die Resonanzen der Ringprotonen des adamantyl-substituierten Fulvenligandens Signale bei $\delta = 4.45, 5.26, 5.95$ und 6.73 ppm, diejenigen des di(*p*-tolyl)-substituierten Fulvenligandens liegen bei $\delta = 4.45, 4.51, 5.85$ und 6.44 ppm. Diese chemischen Verschiebungen entsprechen damit zwar nicht exakt denjenigen der Komplexe mit identischen Fulvenliganden (**2**, **4**), sie liegen aber weitestgehend in einer vergleichbaren Größenordnung.

Bei Raumtemperatur konnten aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung Einkristalle des Bis(fulven)titankomplexes **5** in Form dünner, türkisfarbener Plättchen gezüchtet werden. Verbindung **5** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* und die asymmetrische Einheit enthält neben einem halben Molekül *n*-Hexan zwei sehr ähnliche unabhängige Moleküle **5** mit erwarteter Struktur. Eines davon ist in Abb. 3.9 gezeigt.

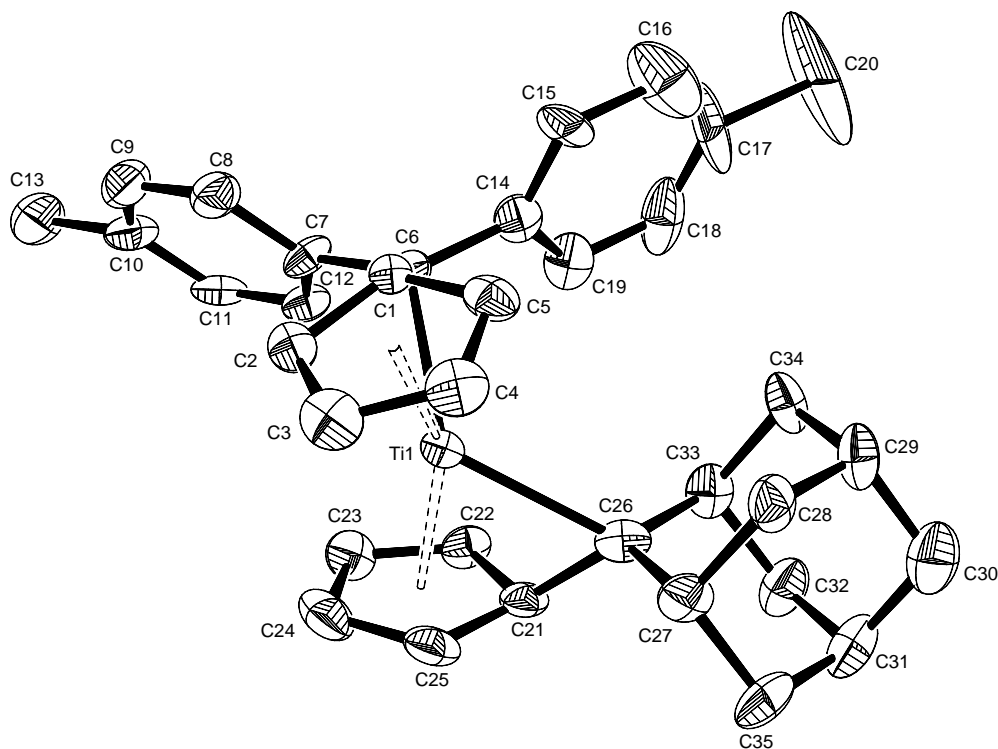


Abb. 3.9: Molekülstruktur von **5** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, nur ein unabhängiges Molekül ist gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.141(12), Ti1–C2 2.267(11), Ti1–C3 2.425(11), Ti1–C4 2.445(12), Ti1–C5 2.274(11), Ti1–C6 2.309(11), C1–C2 1.448(14), C2–C3 1.422(15), C3–C4 1.416(15), C4–C5 1.397(15), C1–C5 1.464(14), C1–C6 1.467(14), Ti1–C21 2.156(11), Ti1–C22 2.277(12), Ti1–C23 2.431(11), Ti1–C24 2.418(12), Ti1–C25 2.264(11), Ti1–C26 2.348(12), C21–C22 1.460(14), C22–C23, C23–C24 1.401(16), C24–C25 1.408(16), C21–C25 1.451(15), C21–C26 1.468(14), Ti1–Ct1 1.968, Ti1–Ct2 1.968, Ct1–Ti1–Ct2 147.0, C6–Ti1–C26 122.9(4), Ct1–Ti1–C6 73.1, Ct2–Ti1–C26 72.7 (Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C21–C25) (nur das (*R*)-Enantiomer ist abgebildet).

Leider war der erhaltene Datensatz der Röntgenstrukturanalyse sehr schwach für die gefundene relativ große Elementarzelle ($V = 11869.8(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$), so dass ein ungünstiges Reflex/Parameterzahl-Verhältnis resultierte. Trotz akzeptabler Werte für die R_1 (= 0.0650)- und ωR_2 (= 0.1347)-Faktoren finden sich für die Bindungslängen und -winkel zu hohe Standardabweichungen, um einen detaillierten Vergleich zwischen den beiden unterschiedlichen Fulvenliganden in **5** durchzuführen. So sind beispielsweise die Ti-Abstände zu den C_{exo} -Atomen in **5** mit 2.309(11) (C6) bzw. 2.348(12) Å (C26) Å und die Längen der exocyclischen Doppelbindungen mit 1.467(14) (C1–C6) bzw. 1.468(14) Å (C21–C26) im Rahmen der Standardabweichungen identisch. Im Vergleich zu Fulventitankomplexen, die eines der Fulvene **1** oder **3** als Liganden aufweisen, finden sich keine strukturellen Besonderheiten.

3.1.3 Synthese von Bis(fulven)zirconiumkomplex 6

Ausgehend von 6,6-Di(*p*-tolyl)fulven (**1**) wurden auch Experimente zur Synthese eines Bis(fulven)komplexes des Zirconiums durchgeführt. Dabei erwiesen sich die Reaktionsbedingungen zur Synthese der Titanverbindungen auf einen Bis(fulven)zirconiumkomplex als nicht übertragbar. Schwierigkeiten bereitete u.a. die Wahl des Reduktionsmittels für das im Vergleich zum Titan(IV)chlorid schwerer reduzierbare Zirconium(IV)chlorid. Da bei der Verwendung von Magnesium keine Umsetzung beobachtet werden konnte, wurde alternativ Natriumamalgame als Reduktionsmittel verwendet.

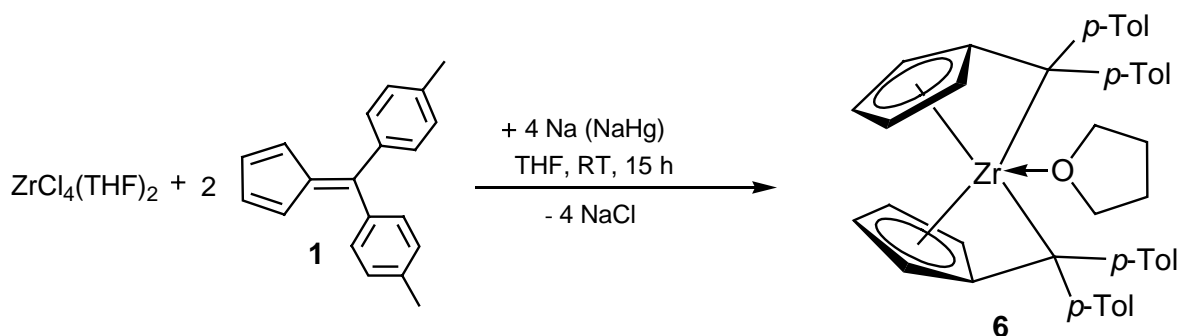


Abb. 3.10: Synthese von Bis(fulven)zirconiumkomplex **6**.

In diesem Fall konnte nach einer Reaktionszeit von 15 h und nach der Abtrennung von Quecksilber und NaCl ein dunkelrotbrauner Feststoff (Schmelzpunkt: 196°C (Zers.)) isoliert werden. Im Gegensatz zur analogen Titanverbindung scheint der Bis(*p*-tolyl)₂fulven)zirconiumkomplex eine koordinativ äußerst ungesättigte Verbindung zu sein. Versuche, die Verbindung zu kristallisieren waren stets von Zersetzungsprozessen begleitet und es wurden lediglich Fraktionen erhalten, die deutlich unreiner waren als das getrocknete, NaCl- und Hg-freie Rohprodukt.

Die Charakterisierung des Produkts aus den Umsetzungen gemäß Abb. 3.10 erfolgte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch. Beide Untersuchungsmethoden deuten daraufhin, dass die Koordinationssphäre des Zr-Atoms im Bis(fulven)komplex durch ein THF-Molekül abgesättigt wird.

Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) sprechen sowohl der Molekülpeak bei der zu erwartenden Masse m/z (%) = 678 (8) als auch das dazugehörige Isotopenverteilungsmuster für das

Vorliegen der THF-stabilisierten Bis(fulven)zirconiumverbindung **6**. Basispeak im MS-Spektrum ist der THF-freie Bis(fulven)komplex (m/z (%) = 606 (100)). Sowohl die THF-haltige (ber.: 678.2439, gef.: 678.2429) als auch die THF-freie Variante (ber.: 606.1860, gef.: 606.1847) von **6** können im hochaufgelösten MS-Spektrum nachgewiesen werden.

Für die Protonen des Fulvenrings finden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300.1 MHz, 300 K, Benzol- d_6) der C_2 -symmetrischen Verbindung **6** vier separierte Signale mit, zu denjenigen des Bis(fulven)titanokomplex **2** vergleichbaren, Verschiebungen von $\delta = 4.16, 4.39, 5.69$ und 6.41 ppm (**2**: $\delta = 4.20, 4.96, 5.88$ und 6.53 ppm). Die Resonanzen (75.5 MHz, 300 K, Benzol- d_6) der Fulvenring-CH-Atome liegen mit $\delta = 91.8, 98.7, 102.3$ und 114.3 ppm bei höherem Feld und über einen weiteren Bereich verteilt als diejenigen in **2** ($\delta = 108.8, 110.0, 121.7$ und 116.5 ppm). Für die quaternären C-Atome C_{exo} und C_{ipso} lassen sich Resonanzen bei $\delta = 103.1$ bzw. 135.8 ppm (**2**: $\delta = 112.0$ bzw. 132.6 ppm) zuordnen. Für den THF-Liganden können für die Protonen der nicht äquivalenten CH_2 -Gruppen mit $\delta = 0.42, 0.61, 2.53$ und 2.96 ppm vier breite, deutlich separierte Signale detektiert werden. Da die Resonanzen des THF-Liganden im $^1\text{H-NMR}$ stark verbreitert vorliegen und zudem stets Signale für unkoordiniertes THF ($\delta = 1.42$ und 3.52 ppm) zu finden sind, ist davon auszugehen, dass in Lösung Austauschprozesse der Solvensmoleküle stattfinden. Beim Versetzen einer Benzol- d_6 -Lösung mit THF- d_8 beobachtet man erwartungsgemäß ein Verschwinden der Signale für die Protonen des THF-Moleküls.

In einem NMR-Experiment wurde untersucht, ob der Solvensligand in **6**, wie in der Reaktion des Acetylenkomplexes des Zirconocens von *Rosenthal* [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$] mit Pyridin zu [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Pyridin})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$],^[89,90] ersetzt werden kann. Das nach einer Reaktionszeit von 24 h erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von **6** mit Pyridin bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 zeigte, dass ein THF/Pyridin-Austausch nicht stattgefunden hatte. Zwar sind keine Signale mehr für **6** detektierbar, die stark verbreiteten Signale bei $\delta = 2.1, 4.89, 5.12$ und $6.7-7.4$ ppm deuten auf Folgereaktionen zu einem paramagnetischen Produkt, vergleichbar zu der Reaktion von Bis(fulven)titanokomplex **2** mit 4,4'-Bipyridin von *Kraft* (s. Kapitel 2.3, Abb. 2.15), hin.

Der Bis(fulven)zirconiumkomplex **6** konnte in THF mit etherischer HCl-Lösung zu dem entsprechenden Zirconocenderivat **7** derivatisiert werden. Die Verbindung konnte als

hellgelber, luftstabiler Feststoff (Schmelzpunkt: 196° C) in einer Ausbeute von 87 % isoliert werden.

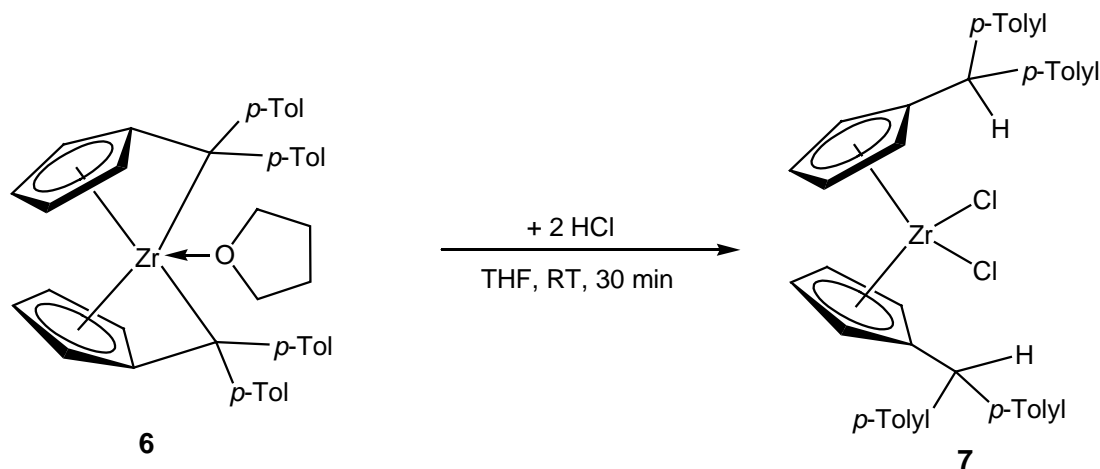


Abb. 3.11: Umsetzung von **6** mit HCl zum Zirconocenderivat **7**.

Das MS-Spektrum (EI, 70 eV) von **7** zeigt die charakteristischen Zerfallsprozesse für eine derartige Verbindung. Das Signal des Molekülkations kann bei einer Masse von $m/z = 678$ nur mit einer schwachen Intensität von 3 % detektiert werden und das Fragmentierungsmuster zeigt im ersten Schritt eine HCl-Eliminierung (m/z (%) = 642 (38)), wie es für Metallocendichloride typisch ist. Den Basispeak bildet das freie Pentafulven ($m/z = 421$).

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten (300.1 MHz, 300 K, Benzol- d_6) von **7** zeigen hohe Ähnlichkeiten zur analogen Titanverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}(p\text{-tolyl})_2)_2\text{TiCl}_2]$.^[19] Für die Protonen am substituierten Cyclopentadienyling finden sich zwei Signale bei $\delta = 5.61$ und 5.89 ppm (Ti-Verbindung: $\delta = 5.65$ und 6.01 ppm). Für das Proton am C_{exo} -Atom findet sich eine chemische Verschiebung von $\delta = 5.86$ ppm (Titanverbindung: $\delta = 5.98$ ppm), die entsprechende ^{13}C -Resonanz liegt bei $\delta = 51.3$ ppm (Titanverbindung: $\delta = 52.0$ ppm).

Obwohl für die Bis(fulven)zirconiumverbindung **6** bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten wurden, liegt es nahe auf Grund der Parallelen – sowohl in den NMR-spektroskopischen Daten als auch in den Eigenschaften – zur röntgenstrukturanalytisch charakterisierten, homologen Titanverbindung **2**, für **6** eine analoge Struktur, die als THF-Addukt stabilisiert wird, zu postulieren.

3.1.4 Synthese der Bis(benzofulven)titan Komplexe **9** und **11**

In Anlehnung an die Synthesen der Bis(fulven)titan Komplexe **2** und **4** sind die Bis(benzofulven)titan Komplexe **9** und **11** durch die Reduktion von $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ mit Magnesium in Gegenwart der entsprechenden Benzofulvene **10** bzw. **8** darstellbar (s. Abb. 3.12). Nach Aufarbeitung konnte Verbindung **9** in einer Ausbeute von 68 %, Verbindung **11** in einer Ausbeute von 45 % isoliert werden. Beide Produkte wurden dabei in diastereomerenreiner Form erhalten.

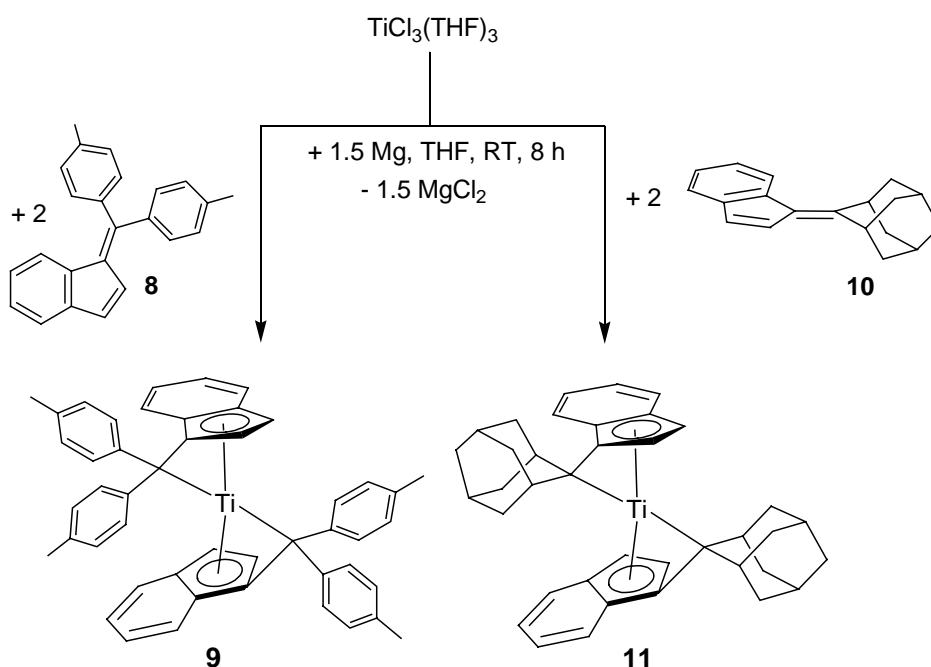


Abb. 3.12: Synthese der Bis(benzofulven)titan Komplexe **9** und **11**.

Die dunkelbraunen Bis(benzofulven)verbindungen weisen einen Schmelzpunkt von 139°C (**9**) bzw. 160°C (**11**) auf. Während **9** eine zu den Bis(fulven)titan Komplexen vergleichbare Luftempfindlichkeit zeigt, ist diese für die adamantylsubstituierte Verbindung **11** deutlich erhöht. So beobachtet man z.B. auch bei der Lagerung als Feststoff unter Inertgasatmosphäre eine langsame Zersetzung der Verbindung **11** zum Benzofulven **10** und einem unbekanntem Produkt. Die Löslichkeit der Bis(benzofulven)titanverbindungen ist in der Tendenz geringer als die der nicht-benzanellierten Derivate.

In den MS-Spektren (EI, 70 eV) kann das Signal des Molekülkations für **9** bei einer Masse von $m/z = 664$ mit einer relativen Intensität von 10 % und für **11** bei einer Masse von $m/z = 544$ mit gleicher Intensität detektiert werden.

Mit beiden Bis(benzofulven)titanokomplexen konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Geeignete Einkristalle von Verbindung **9** wurden in Form dunkelbrauner, fast schwarzer Blöcke aus einer gesättigten Lösung von **9** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die chirale Verbindung **9** kristallisiert als Konglomerat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Flack-Parameter: $-0.02(2)$). Die beiden Benzofulvenliganden in Verbindung **9** sind als optische Antipoden koordiniert, der vermessene Kristall konnte als (*S,pS,pR*)-**9** identifiziert werden (Abb. 3.13).

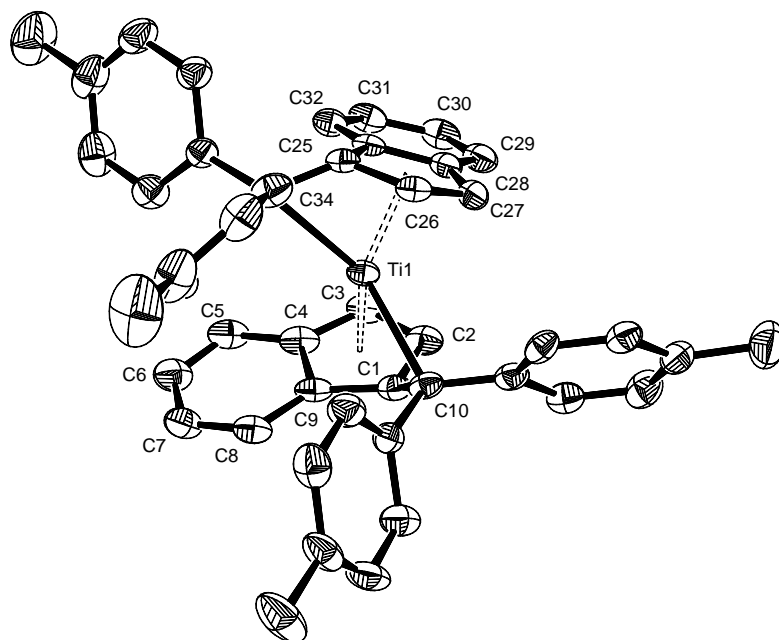


Abb. 3.13: Molekülstruktur von (*S,pS,pR*)-**9** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.155(3), Ti1–C2 2.225(3), Ti1–C3 2.342(3), Ti1–C4 2.488(3), Ti1–C9 2.365(3), Ti1–C10 2.400(2), C1–C2 1.445(4), C2–C3 1.407(5), C3–C4 1.420(5), C4–C9 1.440(4), C4–C5 1.414(5), C5–C6 1.354(5), C6–C7 1.424(4), C7–C8 1.362(4), C1–C9 1.457(4), C1–C10 1.456(4), Ti1–C25 2.146(3), Ti1–C26 2.235(3), Ti1–C27 2.409(3), Ti1–C28 2.497(3), Ti1–C33 2.328(3), Ti1–C34 2.410(3), C25–C26 1.449(4), C26–C27 1.379(5), C27–C28 1.420(4), C28–C33 1.420(4), C28–C29 1.419(4), C29–C30 1.359(4), C30–C31 1.397(5), C31–C32 1.369(4), C32–C33 1.429(4), C25–C34 1.425(4), Ti1–Ct1 1.972, Ti1–Ct2 1.983, Ct1–Ti1–Ct2 142.9, C10–Ti1–C34 126.64(9) (Ct1 = Schwerpunkt C1–C4 und C9, Ct2 = Schwerpunkt C25–C28 und C33).

Von Verbindung **11** wurden geeignete Einkristalle nach Umkristallisation in *n*-Hexan (-20°C) in Form dunkelbrauner Blöcke erhalten. Die ebenfalls C_1 -symmetrische Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Wie in **9** liegen die beiden

Benzofulvenliganden in Verbindung **11** als optische Antipoden koordiniert vor, die Molekülstruktur des (*S,pS,pR*)-Enantiomers ist in Abb. 3.14 gezeigt.

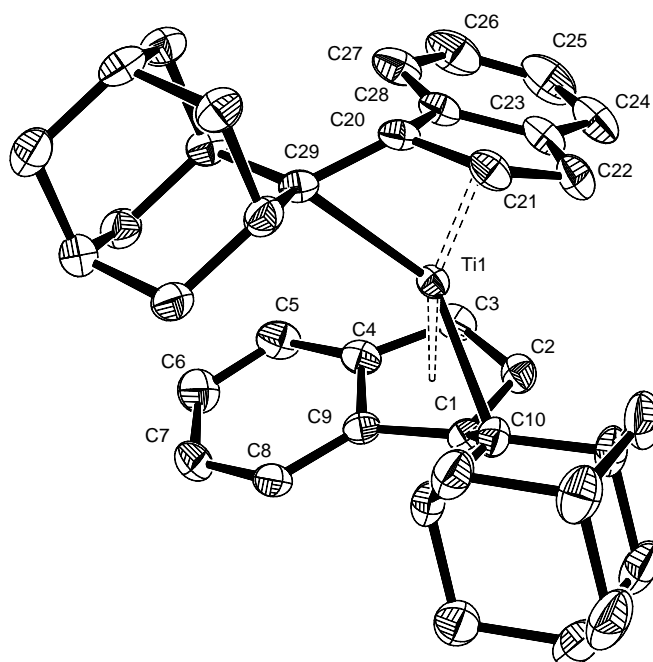


Abb. 3.14: Molekülstruktur von **11** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.146(2), Ti1–C2 2.233(2), Ti1–C3 2.257(2), Ti1–C4 2.529(2), Ti1–C9 2.415(2), Ti1–C10 2.341(2), C1–C2 1.449(3), C2–C3 1.400(3), C3–C4 1.429(3), C4–C9 1.436(3), C4–C5 1.420(3), C5–C6 1.372(3), C6–C7 1.412(3), C7–C8 1.374(3), C1–C9 1.479(3), Ti1–C20 2.138(2), Ti1–C21 2.259(2), Ti1–C22 2.411(2), Ti1–C23 2.4964(18), Ti1–C28 2.345(2), Ti1–C29 2.363(2), C20–C21 1.440(3), C21–C22 1.403(3), C22–C23 1.426(3), C23–C28 1.438(3), C23–C24 1.429(3), C24–C25 1.362(4), C25–C26 1.406(4), C26–C27 1.379(4), C27–C28 1.423(3), Ti1–Ct1 1.988, Ti1–Ct2 1.995, Ct1–Ti1–Ct2 143.2, C10–Ti1–C29 120.09(8) (Ct1 = Schwerpunkt C1–C4 und C9, Ct2 = Schwerpunkt C20–C23 und C28) (nur das (*S,pS,pR*)-Enantiomer ist gezeigt³).

Zum Vergleich der strukturellen Merkmale der Bis(benzofulven)titaniumkomplexe mit den Molekülstrukturen der freien Benzofulvene wurde zusätzlich das Benzofulven **10** röntgenographisch untersucht. Geeignete blockförmige, hellgelbe Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von **10** bei Raumtemperatur gezüchtet werden. Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Die Molekülstruktur von **10** weist keine strukturellen Besonderheiten auf, allerdings sind die Diederwinkel C9–C1–C10–C11 (1.71°) und C2–C1–C10–C15 (1.49°) deutlich kleiner als im di(*p*-tolyl)substituierten Benzofulven **8**^[61] mit durchschnittlich 16.63°. Die Koplanarität des Fulvengerüsts ist in **10** also nahezu erfüllt und das Benzofulven weist eine annähernde *C_s*-Symmetrie auf.

³ die absolute Konfiguration ist in der Reihenfolge (Ti1, oberer Benzofulvenligand, unterer Benzofulvenligand) angegeben.

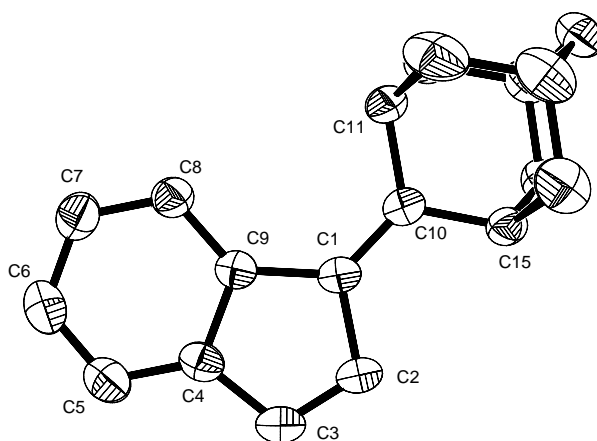


Abb. 3.15: Molekülstruktur von **10** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.479(2), C2–C3 1.340(2), C3–C4 1.457(3), C4–C9 1.417(2), C9–C1 1.494(2), C4–C5 1.384(2), C5–C6 1.379(3), C6–C7 1.393(3), C7–C8 1.389(2), C8–C9 1.393(2), C1–C10 1.361(2), C9–C1–C10–C11 1.71, C2–C1–C10–C15 1.49.

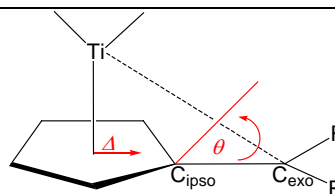
Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und Winkel der Bis(benzofulven)titan Komplexe **9** und **11** sowie zum Vergleich des Bis(fulven)titan Komplexes **2** ist in Tab. 3.2 abgebildet. Die strukturellen Parameter der beiden Bis(benzofulven)verbindungen sind einander sehr ähnlich und entsprechen den typischen strukturellen Merkmalen bekannter Fulventitan Komplexe. So sind die exocyclischen Doppelbindungen des Benzofulvens im komplexierten Zustand mit 1.456(4) und 1.425(4) Å (**9**) bzw. 1.447(3) und 1.458(3) Å (**11**) im Vergleich zu den freien Fulvenen **8**^[61] (1.359(2) Å) bzw. **10** (1.361(2) Å) signifikant aufgeweitet, liegen aber noch unter dem Wert einer klassischen C_{sp²}–C_{sp³}-Einfachbindung (1.51 Å).^[91] Eine leicht stärkere Aufweitung der exocyclischen Doppelbindung findet sich in dem Benzofulventitan Komplex [Cp*Ti(η^6 -C₉H₆=C(*p*-tol)₂)]^[61] mit 1.465(3) Å. Die Länge der C_{ipso}–C_{exo}-Bindung im Bis(fulven)titan Komplex **2** ist mit 1.453(3) quasi identisch mit denen der benzenellierten Verbindungen.

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Bis(benzofulven)titan Komplexe **9** und **11** sowie von Bis(fulven)titan Komplex **2**.^[19]

	9	11	2
Ti–Ct	1.972	1.988	1.964
	1.983	1.995	1.953
Ti–C _{ipso}	2.155(3)	2.146(2)	2.149(3)
	2.146(3)	2.138(2)	2.148(2)
Ti–C _{exo}	2.400(2)	2.341(2)	2.408(2)

	9	11	2
	2.410(3)	2.363(2)	2.392(2)
$C_{\text{ipso}}-C_{\text{exo}}$	1.456(4)	1.447(3)	1.453(3)
	1.425(4)	1.458(3)	1.453(3)
Ct1–Ti–Ct2	142.94	143.15	145.89
ϑ ¹⁾	34.6	35.4	34.1
	32.6	34.4	35.3
Δ ¹⁾	0.309	0.316	0.282
	0.346	0.375	0.267

¹⁾ Δ = Abstand zwischen dem Schwerpunkt und der Ringnormalen der Fünfringebene; ϑ = Abknickwinkel von C_{exo} aus der Fünfringebene, s. auch nebenstehendes Schema



Infolge des hohen dianionischen Charakters der Ti–Benzofulven-Bindung sind die exocyclischen C-Atome in **9** um einen Winkel ϑ von durchschnittlich 33.6° und in **11** um $\vartheta = 34.9^\circ$ aus der Ebene des Benzofulven-Fünfrings in Richtung Titanzentrum abgewinkelt. Als weiteres charakteristisches Merkmal weisen die Bis(benzofulven)titan Komplexe ein Ringslippage Δ in Richtung C_{ipso} -Atom von durchschnittlich 0.327 (**9**) bzw. 0.345 Å (**11**) auf, im Fulventitan Komplex **2** ist das Ringslippage mit durchschnittlich 0.275 Å weniger stark ausgeprägt. Die Ti– C_{exo} -Abstände sind in den beiden di(p-tolyl)-substituierten Verbindungen mit $2.400(2) / 2.410(3)$ Å (**9**) und $2.408(2) / 2.392(2)$ Å (**2**) nahezu identisch und etwas länger als in **11** ($2.341(2) / 2.363(2)$ Å). Aufgrund des erhöhten aromatischen Charakters des Benzofulven-Fünfrings kommt es in den anellierten Sechsringen von **9** und **11** zu einer stärkeren Lokalisierung der Doppel- und Einfachbindungen; so verkürzen sich jeweils die beiden Doppelbindungen, die nicht an den Fünfring grenzen, um durchschnittlich 0.03 Å.

In den ^1H und ^{13}C -NMR Spektren weisen die Bis(benzofulven)titan Komplexe **9** und **11** entsprechend ihrer C_1 -Symmetrie separierte Signalsätze für jeden einzelnen

Benzofulvenliganden auf. Die detaillierten NMR-Untersuchungen von Verbindung **9** wurden aufgrund einer starken Signalüberlappung in Benzol- d_6 in THF- d_8 durchgeführt.

Charakteristisches Merkmal sind wiederum die chemischen Verschiebungen für die Kerne des Fulvengerüsts, insbesondere die ^1H -NMR-Signale variieren über einen sehr weiten Bereich. Für **9** (s. Abb. 3.16) liegen diese bei $\delta = 5.17$ (H_a), 7.28 (H'_a), 2.94 (H_b) und 4.19 (H'_b) ppm als Dubletts mit einer jeweiligen Kopplungskonstante $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz vor. Mit $\delta = 5.27$ (H_a), 7.52 (H'_a), 2.97 (H_b) und 4.47 ppm (H'_b) werden Verschiebungen in einer vergleichbaren Größenordnung für Benzol- d_6 -Lösungen von **9** gefunden.

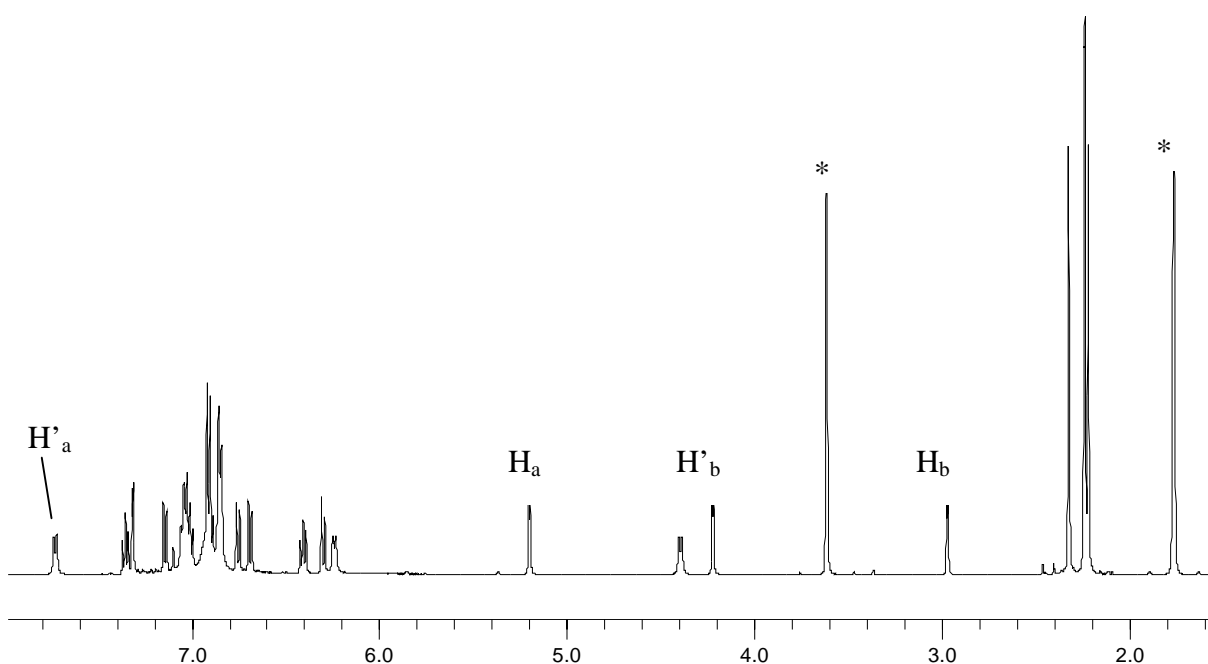


Abb. 3.16: ^1H -NMR-Spektrum (275 K, 500.1 MHz) von **9** in THF- d_8 (* = THF).

Für den Bis(benzofulven)titanokomplex **11** finden sich die entsprechenden Resonanzen bei $\delta = 4.81$ (H_a), 7.13 (H'_a), 3.07 (H_b) und 5.37 (H'_b) ppm als Multipletts, allerdings mit einer nicht auflösbaren $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante. Die bei beiden Verbindungen **9** und **11** auftretende exponierte Signallage des Fulvenring-Protons H_b (2.94 (**9**) und 3.07 ppm (**11**)) ist damit erklärbar, dass auch in Lösung ein Molekulaufbau mit vergleichbarer Konformation wie im Festkörper vorliegt.

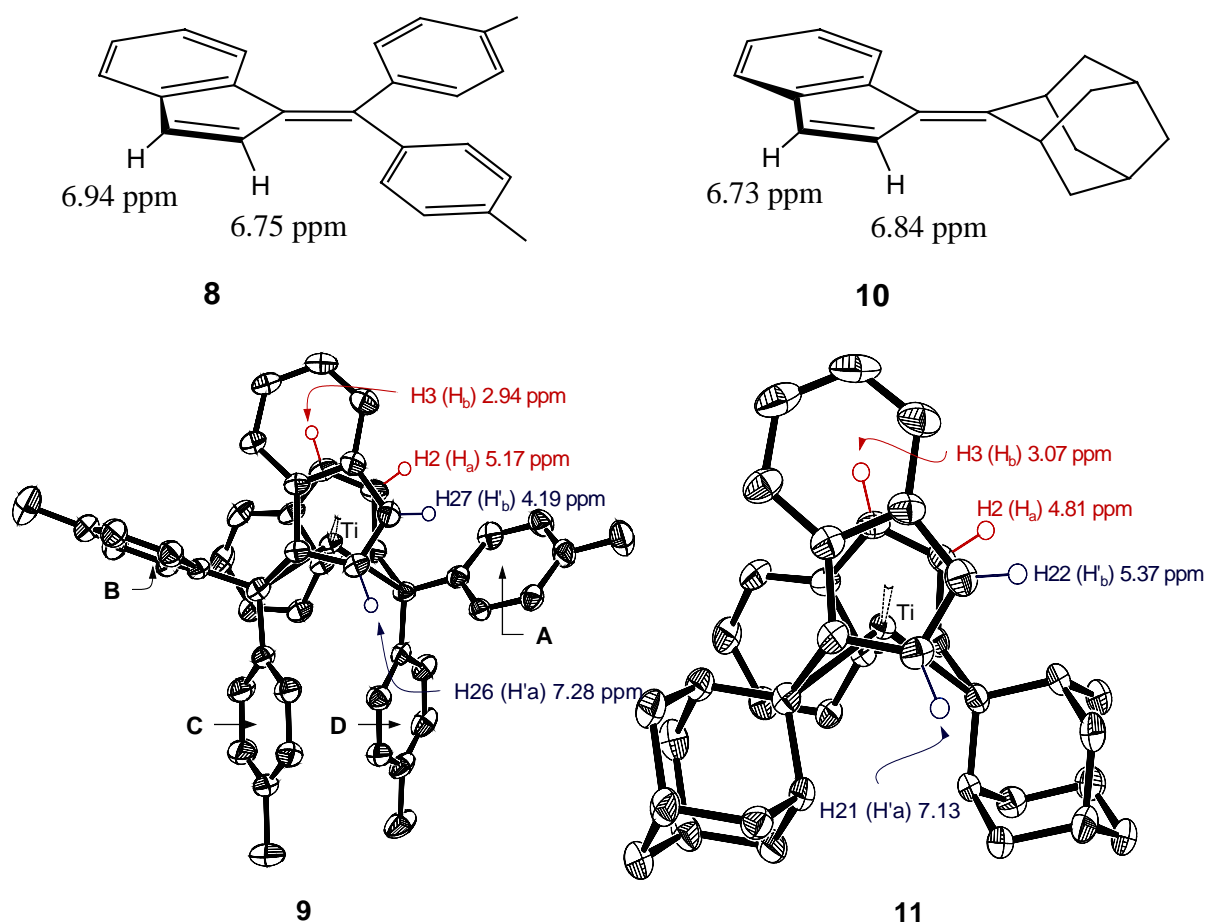


Abb. 3.17: Ausgewählte ¹H-NMR Verschiebungen (500.1 MHz, 300 K) in **9** (THF-*d*₈) und **11** (Benzol-*d*₆) und den unkoordinierten Benzofulvenen **8** und **10** (beide in Benzol-*d*₆).

In beiden Molekülstrukturen (Abb. 3.17) findet sich ein Proton (H_b) direkt über dem anellierten Arenring des gegenüberliegenden Benzofulvenliganden orientiert (H_b = H3 in den Molekülstrukturen) und das somit dem Einfluss des Anisotropiekegels dieses Arenrings unterliegt. Infolgedessen erfährt das Proton H_b eine starke Abschirmung und die Verschiebung findet sich extrem hochfeldverschoben. Vice versa können die am stärksten entschirmten Signale bei $\delta = 7.28$ für **9** und $\delta = 7.13$ ppm für **11** den koordinativ am wenigsten beeinflussten Protonen H26 (**9**) und H21 (**11**) zugeordnet werden.

NMR-Messungen bei variabler Temperatur (213 – 303 K) und NOE-Experimente von Verbindung **9** ergaben, dass nur drei der vier *p*-Tolylringe (A, B und C, s. Abb. 3.17) auf der Zeitskala des NMR-Experiments bei 275 K einer schnellen Rotation unterliegen. Für die entsprechenden *ortho* und *meta* positionierten Kerne der *p*-Tolylringe finden sich daher nur

gemittelte Signale. Die Ringrotation der *p*-Tolylgruppe D ist hingegen schon so eingeschränkt, dass sie NMR-spektroskopisch detektiert werden kann und separierte Signale für die entsprechenden Protonen und Kohlenstoffatome gefunden werden ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.36$, 6.20 , 6.96 - 7.02 und 7.69 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 134.3$, 133.0 , 128.6 , 141.7 , 128.5 und 129.1 ppm).

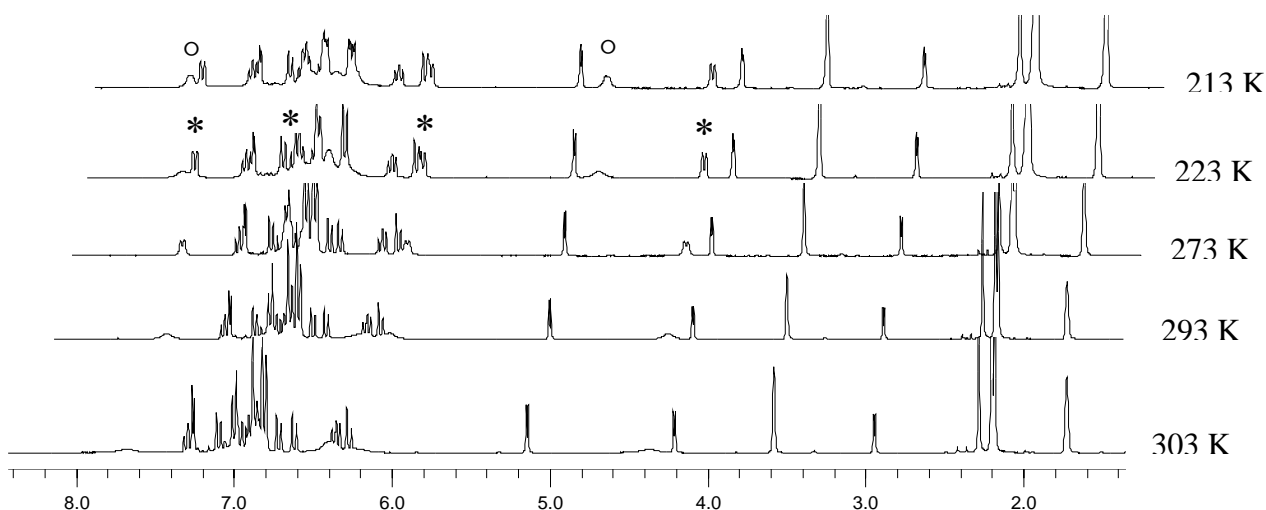
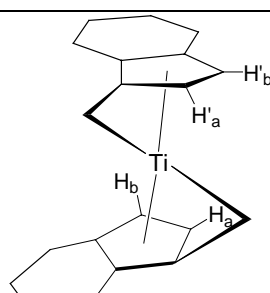
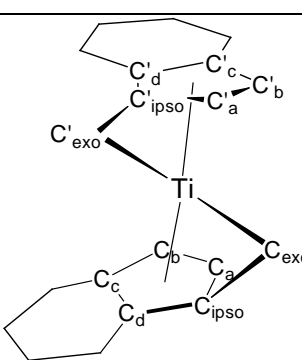


Abb. 3.18: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **9** in $\text{THF-}d_8$ (300.1 MHz) bei variabler Temperatur (* = Protonen des *p*-Tolylrings D; o = Protonen des *p*-Tolylrings C, von denen zwei vom Aromatenbereich überlappt werden).

Wie in Abb. 3.18 gezeigt, sind diese $^1\text{H-NMR}$ Resonanzen bei einer Temperatur von 303 K stark verbreitert und verschärfen sich erwartungsgemäß bei tieferen Temperaturen. Zusätzlich beobachtet man, dass ab einer Temperatur von ca. 213 K auch die Rotation eines zweiten *p*-Tolylrings (Ring C in Abb. 3.17) eingeschränkt wird.

Die Bis(benzofulven)titanverbindungen **9** und **11** weisen in ihren $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren Verschiebungen vergleichbar zu den nicht-benzanellierten Komplexen **2** und **4** auf. Die Verschiebungen der tertiären Kohlenstoff-Atome C_a / C'_a und C_b / C'_b finden sich bei $\delta = 121.9 / 116.4$ und $109.4 / 110.6$ ppm für **9** bzw. bei $\delta = 122.5 / 116.6$ und $107.3 / 106.2$ ppm für **11**. Wie für die Bis(fulven)titan Komplexe **2** und **4** schon beobachtet wurde, zeigen sie eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den freien Liganden. Die quaternären C_c / C'_c - und C_d / C'_d -Atome zeigen eine fast identische Verschiebung von gemittelten 126 ppm. Ebenso finden sich für die $\text{C}_{\text{ipso}} / \text{C}'_{\text{ipso}}$ -Atome Verschiebungen in einer vergleichbaren Größenordnung ($\delta = 131.7 / 125.6$ ppm (**9**) und $\delta = 133.4 / 127.1$ ppm (**11**)).

Tab. 3.3: Ausgewählte ^1H - (500.1 MHz, 300 K) und ^{13}C -NMR (125.8 MHz, 300 K) Verschiebungen der Bis(benzofulven)titanokomplexe **9** und **11** im Vergleich zu den Benzofulvenen **8**^[61] und **10** (bis auf **9** (THF- d_8) alle in Benzol- d_6).

	8	9	10	11	
^1H NMR					
H _a	6.75	5.17	6.84	4.81	
H' _a	-	7.28	-	7.13	
H _b	6.94	2.94	6.73	3.07	
H' _b	-	4.19	-	5.37	
^{13}C NMR					
C _a	130.7	121.9	127.0	122.5	
C' _a	-	116.4	-	116.6	
C _b	130.7	109.4	128.5	107.3	
C' _b	-	110.6	-	106.2	
C _c	136.0	123.3	145.4	124.0	
C' _c	-	127.9	-	126.6	
C _d	138.2	126.6	136.6	126.5	
C' _d	-	125.6	-	126.6	
C _{ipso}	144.2	131.7	131.3	133.4	
C' _{ipso}	-	125.6	-	127.1	
C _{exo}	147.3	114.3	159.9	126.6	
C' _{exo}	-	114.6	-	120.4	

Für die beiden C_{exo}-Atome in **9** finden sich nahezu identische Resonanzen bei $\delta = 114.3$ und 114.6 ppm, die entsprechenden Verschiebungen für **11** liegen mit $\delta = 126.6$ und 120.4 ppm bei leicht höherem Feld. Sie zeigen im Hinblick zu den Verschiebungen der unkoordinierten Fulvene, entsprechend des stark zugenommenen sp^3 -Charakter beträchtliche Verschiebungsdifferenzen um bis zu 39.5 ppm.

Mit Hilfe von Sättigungstransfer-Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass die Benzofulvenliganden in Verbindung **9** ihre Positionen austauschen. Dieser Austausch findet auch bei tiefen Temperaturen noch im beträchtlichen Ausmaß statt. Ein vergleichbares fluxionales Verhalten kann für **11** nicht beobachtet werden. Welcher Art dieser Austausch ist, konnte allerdings nicht ermittelt werden. Eine Rotation des Fulvenligandens um die Ti–Ct-Achse, wie es Stroot für den Fulventitankomplex $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=C}(p\text{-tol})_2\}\text{Cl}]$ ^[59] beobachten konnte, kann jedoch ausgeschlossen werden.

3.1.5 Derivatisierung von Bis(benzofulven)titanokomplex **9** zum Bis(indenyl)titandichlorid **12**

Der Bis(benzofulven)titanokomplex **9** wurde, analog zur bekannten Reaktion von Bis(fulven)titanokomplex **2**, mit HCl umgesetzt. **9** reagierte mit HCl, die als etherische Lösung eingesetzt wurde, in einer schnellen Reaktion zu dem Bis(indenyl)titandichloridderivat **12**, das in 51 %iger Ausbeute isoliert werden konnte. Die Verbindung weist einen Schmelzpunkt von 147-149 °C auf.

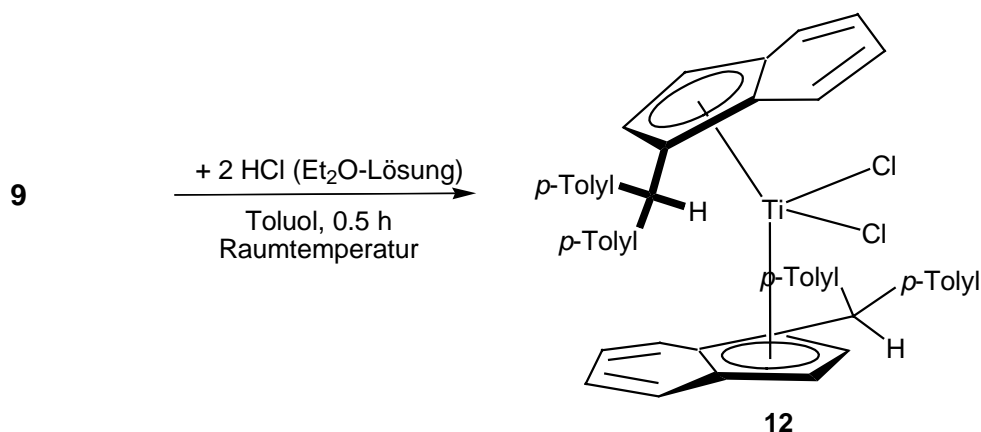


Abb. 3.19: Umsetzung von Bis(benzofulven)komplex **9** mit HCl zum Bis(indenyl)titandichlorid **12**.

Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) von **12** ist der $[\text{M}]^+$ -Peak nicht detektierbar, bei einer Masse von $m/z = 601$ findet sich aber mit einer relativen Intensität von 40 % das für Titanocendichloride charakteristische $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ -Fragment. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500.1 MHz, Benzol- d_6 , 300

K) von **12** zeigt wie erwartet für die beiden äquivalenten Indenylliganden einen einzigen Signalsatz.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **12** konnten aus einer Toluol/*n*-Hexan-Lösung in Form dunkelroter Nadeln gewonnen werden. Das Dichlorid **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Toluol-Molekül pro Molekül **12**. Erwartungsgemäß sind die Indenylliganden in **12** wie die Benzofulvene in der Ausgangsverbindung **9** als optische Antipoden koordiniert, so dass es sich bei **12** um eine *meso*-Verbindung handelt.

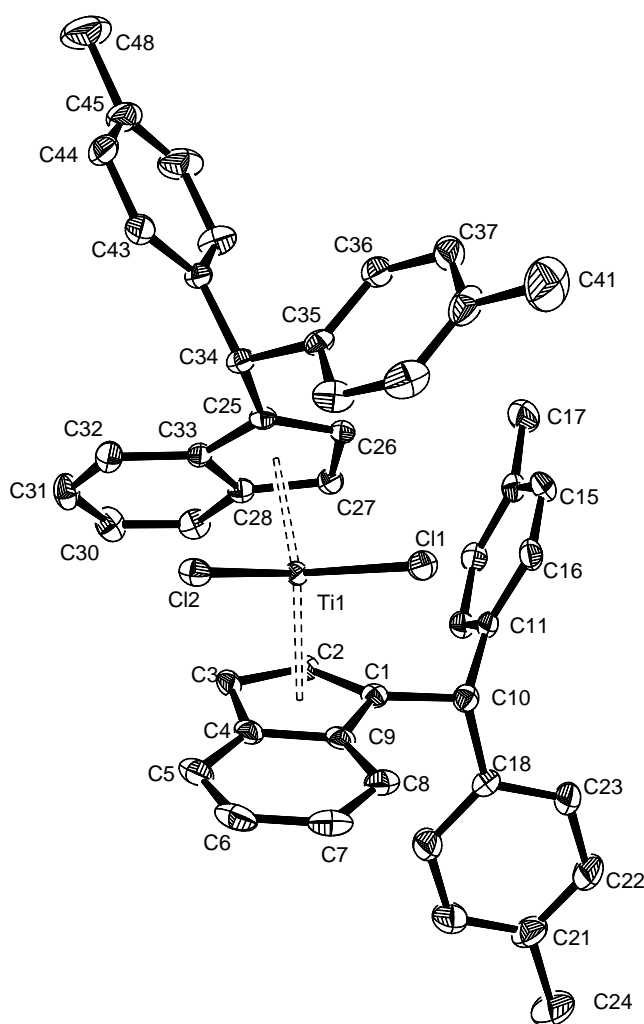


Abb. 3.20: Molekülstruktur von **12** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.493(2), Ti1–C2 2.355(2), Ti1–C3 2.308(2), Ti1–C4 2.552(2), Ti1–C9 2.626(2), Ti1–C25 2.450(2), Ti1–C26 2.373(2), Ti1–C28 2.494(2), Ti1–C33 2.521(2), C1–C10 1.512(3), C25–C34 1.508(3), Ti1–C11 2.3026(6), Ti1–C12 2.3192(6), Ti1–Ct1 2.153, Ti1–Ct2 2.111, C11–Ti–Cl2 97.61(3), Ct1–Ti–Ct2 131.7 (Ct1 = Schwerpunkt C1–C4 und C9, Ct2 = Schwerpunkt C25–C28 und C33); nur das (*pS,pR*)-Isomer ist abgebildet.⁴

⁴ die Konfiguration in Abb. 3.20 ist in der Reihenfolge (oberer, unterer Indenylligand) angegeben.

Die terminalen Ti-Cl-Bindungslängen von 2.3026(6) und 2.3192(6) Å sind vergleichbar mit denen der analogen Cyclopentadienylverbindung $[\{(C_5H_4-CH(p\text{-tolyl})_2)_2TiCl_2\}]$ (Ti-Cl: 2.3506(5) / 2.3397(5) Å)^[19] und anderen bekannten Titanocendichloriden wie z.B. Cp_2TiCl_2 (Ti-Cl: 2.364(3) Å).^[92] Auch die mit Winkeln von 131.69° (Ct–Ti–Ct) und 97.61(3)° (Cl–Ti–Cl) verzerrt tetraedrische Koordination des Titanzentrums findet sich bei $[\{(C_5H_4-CH(p\text{-tolyl})_2)_2TiCl_2\}]$ mit 132.6° (Ct–Ti–Ct) und 95.32° (Cl–Ti–Cl) und zahlreichen anderen Metallocendichloridderivaten^[93] wieder. Um die Konformation der substituierten Indenylliganden in **12** zu beschreiben, kann vereinfacht der Diederwinkel C2–Ct1–Ct2–C26 von 104.9° betrachtet werden. Diese Anordnung erlaubt ausreichende Abstände zwischen den sterisch anspruchsvoll substituierten Liganden, vergleichbare Diederwinkel sind bekannt von substituierten Bis(indenyl)zirconiumderivaten.^[94]

Aus einer Umsetzung von **9** mit zwei Äquivalenten HCl konnte neben **12** ein zweites Produkt isoliert und charakterisiert werden. Aus einem *n*-Hexan-Extrakt des Rohprodukts wurde eine Fraktion hellgelber, blockförmiger Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich bei der Verbindung um das titanfreie Indenderivat **13** (s. Abb. 3.21) handelt.

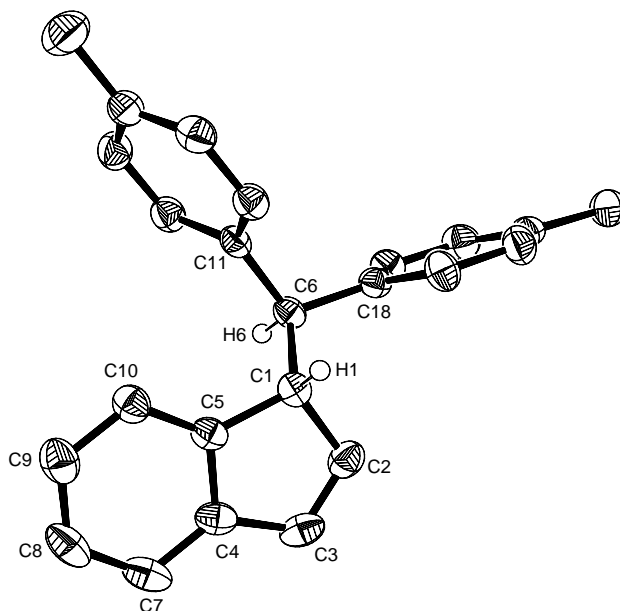


Abb. 3.21: Molekülstruktur von **13** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, von den H-Atomen nur H1 und H6 gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.5149(18), C1–C5 1.5165(18), C1–C6 1.5546(17), C2–C3 1.333(2), C3–C4 1.465(2), C4–C5 1.4090(19), C4–C7 1.391(2), C5–C10 1.3830(18), C7–C8 1.387(2), C8–C9 1.385(2), C9–C10 1.397(2); nur das (*S*)-Enantiomer ist abgebildet.

Formal stellt **13** ein Hydrierungsprodukt von Benzofulven **8** dar. Bei der Reaktion mit HCl wurde nicht nur das C_{exo} -Atom protoniert, sondern zusätzlich ein zweites Proton an das C_{ipso} -

Atom des dianionischen Fulvenliganden angelagert. Neben **13** muss sich bei diesem Reaktionsansatz folglich zusätzlich ein TiCl_3 - oder TiCl_4 -Derivat gebildet haben.

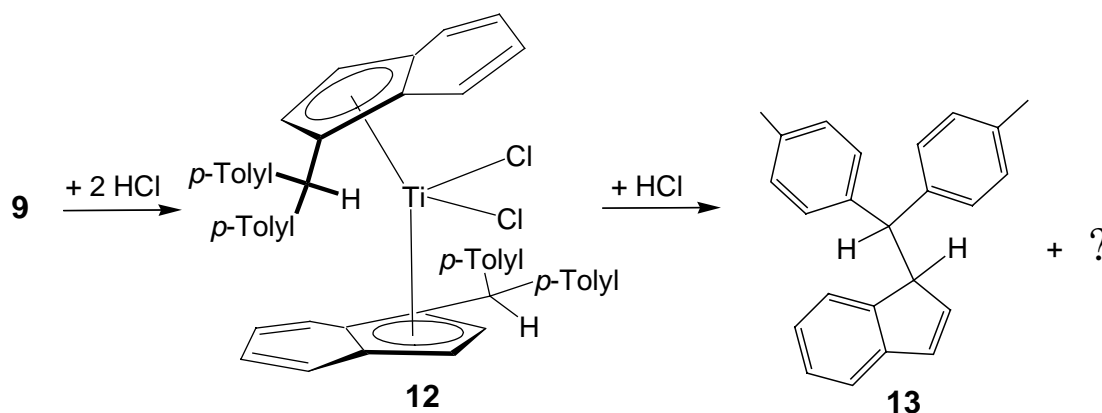


Abb. 3.22: Nichtstöchiometrische Umsetzung von Bis(benzofulven)komplex **9** mit HCl zum Indenylderivat **12**.

Verbindung **13** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Im Vergleich zur Molekülstruktur des Benzofulvens **8**^[61] beobachtet man erwartungsgemäß eine Verlängerung der C1–C6-Bindung und zwar von 1.359(2) auf 1.5546(17) Å. In dem planaren Indenylsystem liegen die vom C1-Atom ausgehenden endocyclischen C–C-Einfachbindungen mit 1.5149(18) und 1.5165(18) Å durch die Umhybridisierung im Bereich einer klassischen $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--}\text{C}_{\text{sp}^3}$ -Bindung (1.53 Å).^[91] Die Bildung von **13** zeigt die allgemein höhere Reaktivität von Indenylkomplexen im Vergleich zu Cyclopentadienylderivaten auf. Letztere, wie z.B. Cp_2TiCl_2 oder $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$, erweisen sich als stabil gegenüber HCl.

3.2 Stereochemie der Bis(fulven)titankomplexe

Im Allgemeinen gibt es drei Möglichkeiten, auf denen die Chiralität von Gruppe-4-Metallocenen basieren kann: a) es liegt ein stereogenes Metallzentrum mit vier unterschiedlichen Liganden vor oder b) an das Metallzentrum wird ein chiraler oder prochiraler Ligand koordiniert oder c) durch die Koordination achiraler Liganden. Während die ersten beiden Möglichkeiten zwangsweise immer zu chiralen Verbindungen führen, ist dies für die dritte Variante nur in Sonderfällen zutreffend. In diese dritte Kategorie fällt auch die Chiralität der Bis(pentafulven)titankomplexe **2** und **4**. Hier wird durch die Chelatisierung via des exocyclischen C-Atoms der zwei achiralen Fulvenliganden ein stereogenes Zentrum am Titanatom induziert.⁵ Ein vergleichbarer molekularer Aufbau und eine analoge Stereochemie finden sich in der „klassischen“ organischen Chemie bei entsprechend substituierten spirocyclischen Verbindungen. In einer vereinfachten Sichtweise kann der Aufbau der Bis(fulven)komplexe als ein gedehntes Tetraeder, dessen Ecken jeweils von den Centroiden und C_{exo}-Atomen der beiden Fulvenliganden besetzt sind, betrachtet werden.

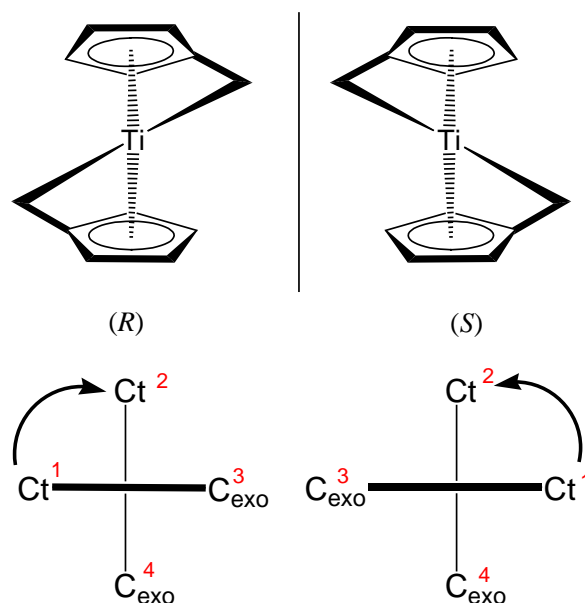


Abb. 3.23: Stereochemie der Bis(pentafulven)komplexe (oben: Blick entlang der C₂-Achse; unten: Blickrichtung entlang der Ct–C_{exo}-, „Kante“ des oberen Fulvenligandens, Ranghöhe der Bezifferung: 1 > 2 > 3 > 4).

⁵ Nicht nur Verbindungen des Typs [M(AB)₂], dem die Bis(fulven)komplexe zuzuordnen sind, können chiral sein. Auch bei tetrakoordinierten Bis(chelat)komplexen mit einer [M(AA)₂]-Zusammensetzung kann in Abhängigkeit vom strukturellen Aufbau Chiralität beobachtet werden ((AA) und (AB) repräsentieren bidentate Chelatliganden mit jeweils gleichen bzw. verschiedenartigen Donorfunktionalitäten).^[95,96]

Die stereochemische Deskription der Bis(fulven)titan Komplexe kann entsprechend zur derjenigen der Spirane⁶ erfolgen: Einem Fulvenliganden wird dazu willkürlich die höhere Präferenz zugeteilt und entsprechend den *Cahn-Ingold-Prelog-Regeln*^[91] kann die Prioritätenrangfolge der „Tetraedereckpunkte“ bestimmt werden. Im Falle des Fulvenligandens wird dabei dem Centroiden die höhere Priorität vor dem exocyclischen C-Atom zugeteilt, da η^5 -koordinierte Cp-Liganden als monodentate Liganden mit stets höchster Priorität^[100] betrachtet werden. Der äquivalente Centroid des zweiten Ligandens erhält die Priorität 2. Die dritthöchste Priorität wird dem C_{exo}-Atom, das zum selben Liganden wie der ranghöchste Centroid gehört, verliehen. Für das letzte C_{exo}-Atom verbleibt zwangsläufig die niedrigste Priorität 4. Nun kann, wie bei einem klassischen stereogenem Zentrum, eine (*R*)- bzw. (*S*)-Konfiguration zugeordnet werden (s. Abb. 3.23). Beispiele für eine vergleichbare spiranartige Molekülgestalt durch die Koordination von zwei bidentaten Chelatliganden an ein Metallzentrum finden sich in der Literatur für Bis(cyclopentadienylalkoxid)^[101] und Bis(indenylphenoxid)^[102]-Gruppe-4-Verbindungen sowie in weiteren Metallocen-Chelatsystemen.^[31,38,103-105]

Die Beschreibung des stereochemische Aufbaus der benzanellierten Derivate ist im Vergleich zu den Bis(fulven)titanverbindungen komplexer, da die in 1-Position monosubstituierten Benzofulvene **8** und **10** enantiotope Flächen aufweisen.

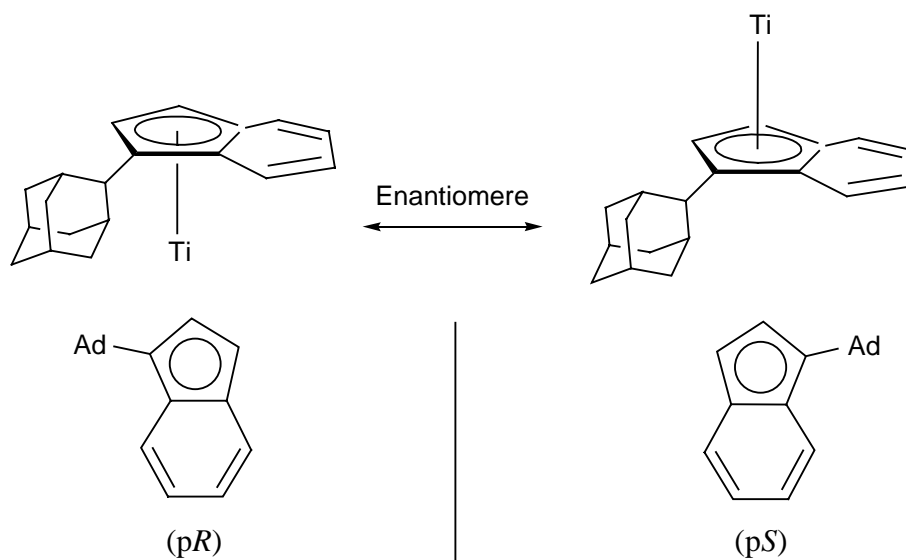


Abb. 3.24: Planare Chiralität am Beispiel von Benzofulven **10**.

⁶ In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele, in denen zur Deskription chiraler Spirane nicht genau zwischen stereogenen Achsen und stereogenen Zentren unterschieden wird. Verwirrenderweise führen die unterschiedlichen Betrachtungsweisen zu entgegengesetzten Konfigurationen, d.h. *aR* entspricht *S* und *aS* entspricht *R*. Entsprechend einer IUPAC-Übersicht^[97,98] sowie nach Nicolaou^[99] sollten stereogene Achsen allerdings nur dann verwendet werden, wenn eine Beschreibung durch stereogene Atome nicht ausreichend ist („a“, „p“: Präfixe für „axis“ bzw. „plane“).

Hier bestimmen also die bidentate $\pi\text{-}\eta^5;\sigma\text{-}\eta^1$ -Koordination und die Koordination zweier prochiraler Liganden die Stereochemie. In der Summe ergibt sich somit für einen Bis(benzofulven)titankomplex eine Anzahl von drei stereogenen Elementen und folglich sind $2^3 = 8$ stereoisomere Anordnungen möglich. Die $(R,pR,pS)/(S,pS,pR)$ - und $(R,pS,pR)/(S,pR,pS)$ -Isomere stehen allerdings in einer *meso*-Relation zueinander und sind somit identisch. Damit reduziert sich Anzahl der möglichen Isomere auf drei racemische Diastereomere mit $(S,pR,pS)/(R,pS,pR)$ -, $(S,pS,pS)/(R,pR,pR)$ -, und $(S,pR,pR)/(R,pS,pS)$ -Konfiguration (Abb. 3.25).

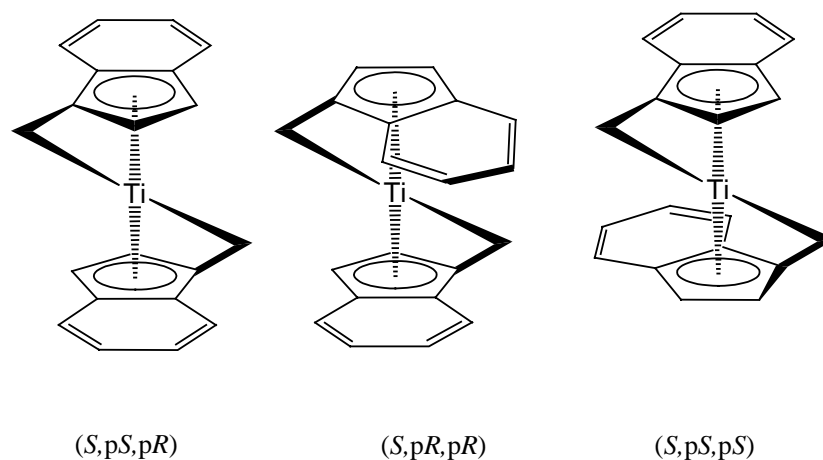


Abb. 3.25: Mögliche Stereoisomere eines Bis(benzofulven)komplexes (jeweils ein Enantiomer ist gezeigt; die absolute Konfiguration ist in der Reihenfolge Ti-Atom, oberer Fulvenligand, unterer Fulvenligand angegeben).

Die Spezifizierung der planaren Chiralität eines η^5 -Metallocenligandens erfolgt dadurch, dass die Konfiguration des π -gebundenen Atoms mit der ranghöchsten Priorität bestimmt wird. Die π -gebundenen Atome des Liganden werden dazu so betrachtet, als binde jedes individuell an das Metallzentrum. Das π -gebundene Atom höchster Priorität im Benzofulvenliganden ist in dem in Abb. 3.26 gezeigten Beispiel das mit C1 bezifferte Atom.

Nun wird die Prioritätenrangfolge der vier Substituenten am C1-Atom bestimmt. In diesem Fall muss, aufgrund der höheren Ordnungszahl, dem Ti-Atom die höchste Priorität zugeordnet werden. Es folgen dann, entsprechend ihres abnehmenden Substitutionsgrads, das C₅-, C_{exo}- und das C₂-Atom.

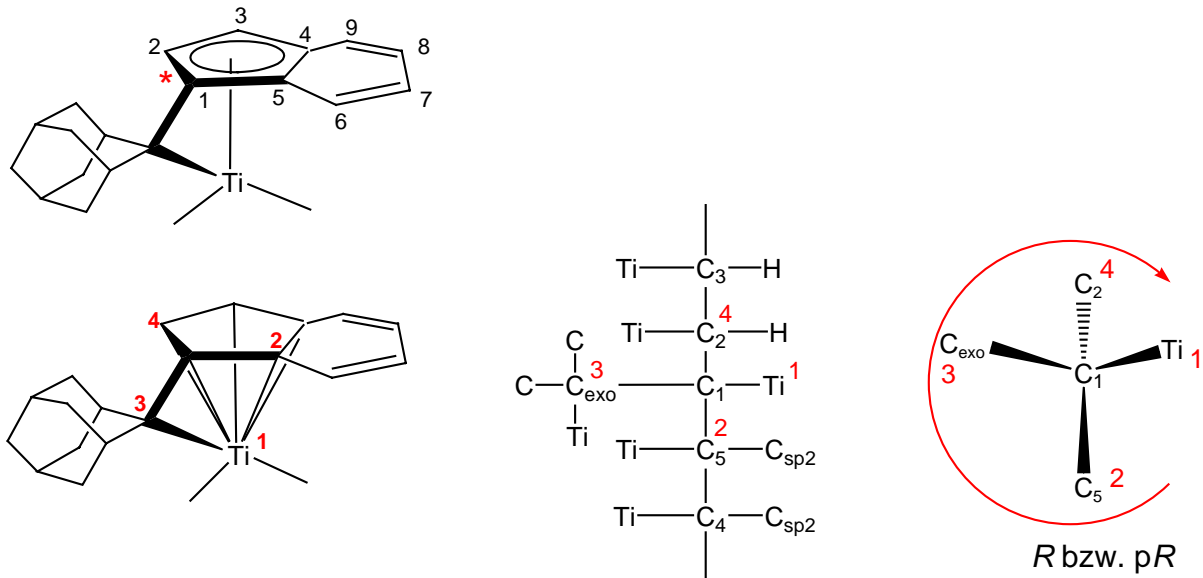


Abb. 3.26: Zuordnung der Deskriptoren zur Beschreibung der absoluten Konfiguration einer Chiralitätsebene (links: Bestimmung des Pilotatoms; Mitte: Fischer-Projektion; rechts: Zuordnung des Chiralitätsinns; adaptiert nach^[47]).

Ausgehend von diesem C1-Atom wird nun eine Fischer-Projektion der Koordinationssphäre erstellt. Zur Bestimmung des Chiralitätsinns wird wie üblich das Molekül so gedreht, dass der rangniedrigste Substituent vom Betrachter wegzeigt. Nun kann, je nach Anordnung der verbleibenden drei Substituenten, dem C1-Atom eine *R*- bzw. *S*-Konfiguration zugeordnet werden. Obwohl das Atom C1 eigentlich ein zwar nicht-tetraedrisches, aber tetradentates stereogenes Zentrum ist, wird, um zu betonen das eine planare Chiralität beschrieben wird, üblicherweise die Präfix „p“ verwendet.

3.3 Synthese von Benzofulven **10** und Entstehung von Dibenzofulvalen **15**

Bei der Darstellung des adamantylsubstituierten Benzofulvens **10** (Abb. 3.27) fiel auf, dass im Vergleich zur Synthese der di(*p*-tolyl)-substituierten Variante **8** die Umsetzung des entsprechenden Ketons mit Lithiumindenid eine deutlich längere Reaktionszeit (8 d für **10** (49 % Ausbeute) vs. 14 h für **8** (75 % Ausbeute)) erforderte.

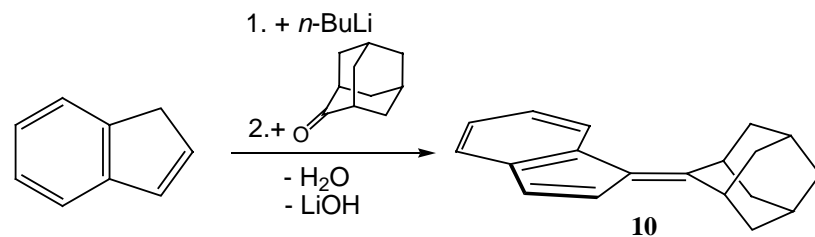


Abb. 3.27: Synthese von Benzofulven **10**.

Im Gegensatz zur Synthese des di(*p*-tolyl)-substituierten Benzofulvens fiel während der Reaktion ein farbloser Feststoff aus, der in einem Fall nach einer Reaktionszeit von 14 h aufgearbeitet und isoliert wurde. Aus einer gesättigten Et₂O-Lösung konnten bei Raumtemperatur Einkristalle dieses Produkts in Form farbloser, dicker Nadeln gewonnen werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich bei der isolierten Verbindung um den Alkohol **14** (s. Abb. 3.28) handelt. Verbindung **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c*.

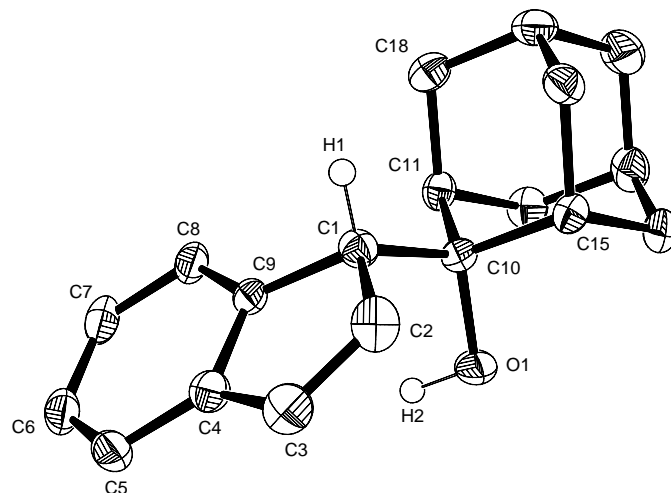


Abb. 3.28: Molekülstruktur von **14** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, von den H-Atome nur diejenigen an O1 und C1 abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.516(4), C2–C3 1.335(4), C3–C4 1.465(4), C4–C5 1.395(4), C5–C6 1.389(4), C6–C7 1.388(4), C7–C8 1.389(4), C8–C9 1.391(4), C4–C9

1.410(3), C1–C9 1.517(3), C1–C10 1.567(3), O1–C10 1.437(3), C2–C1–C10–O1 56.9(3), C9–C1–C10–O1 – 59.2(3) (nur das *R*-Enantiomer ist gezeigt).

Die Molekülstruktur von **14** zeigt keine Besonderheiten, so dass auf eine detaillierte Diskussion verzichtet werden kann. Das Signal des OH-Protons in **14** ist NMR-spektroskopisch detektierbar und findet sich als ungewöhnlich scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.00$ ppm (Chloroform-*d*₁, 300 K). Offenbar verhindert der voluminöse Adamantylsubstituent sowohl Austauschprozesse des OH-Protons als auch die Ausbildung wasserstoffverbrückter Assoziate. Im IR-Spektrum von **14** liegt bei $\tilde{\nu} = 3577$ cm⁻¹ eine starke, ebenfalls scharfe Absorptionsbande, wie es nur für schwach assoziierte OH-Gruppe typisch ist.

Bei dem während der Reaktion ausgefallenen Feststoff handelt es sich also um das Lithiumalkoholat von **14**. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dieser Reaktion ist vermutlich die Dehydratisierung des Alkohols **14** zum Benzofulven **10**, die bedingt durch die Schwerlöslichkeit des Lithiumalkoholats und die starke sterische Abschirmung der Alkoholfunktion, im Vergleich zur Synthese von Benzofulven **8** deutlich langsamer abläuft. Versuche, die Dehydratisierung ausgehend vom isolierten Alkohol **14** durch *p*-Toluolsulfonsäure katalysiert durchzuführen, führten zu einem erwartungsgemäß zum Benzofulven **10** sowie zu einem leuchtend orangefarbenen Produkt, das während der Reaktion ausfiel. Beim langsamen Abkühlen einer siedenden Toluol-Reaktionslösung auf Raumtemperatur konnten Einkristalle dieser Verbindung in Form oranger, im Durchlicht gelber, Plättchen isoliert werden. Die röntgenographische Untersuchung eines Kristalls ergab, dass es sich bei dem isolierten Produkt überraschender Weise um das Dibenzofulvalen **15** handelt, in dem die beiden substituierten Inden-Einheiten in einer *trans*-Konfiguration vorliegen.

Ein denkbarer Reaktionsmechanismus für die Entstehung von **15** ist in Abb. 3.29 gezeigt. Auf die Deprotonierung des Indens mittels *n*-BuLi erfolgt ein nukleophiler Angriff auf das Carbonyl-C-Atom des 2-Adamantons unter Ausbildung des entsprechenden Alkoholats, bzw. nach dessen Hydrolyse, des Alkohols **14**. Dieser wird von der *p*-Toluolsulfonsäure protoniert und die anschließende Abspaltung von H₂O führt zu dem Carbeniumion **I**, das sich in einer 1,2-Hydrid-Verschiebung zu einem, durch die Benzylposition resonanzstabilisierten, Carbeniumion **II** umlagert. Carbeniumion **II** steht in Resonanz mit der mesomeren Grenzform **III**.

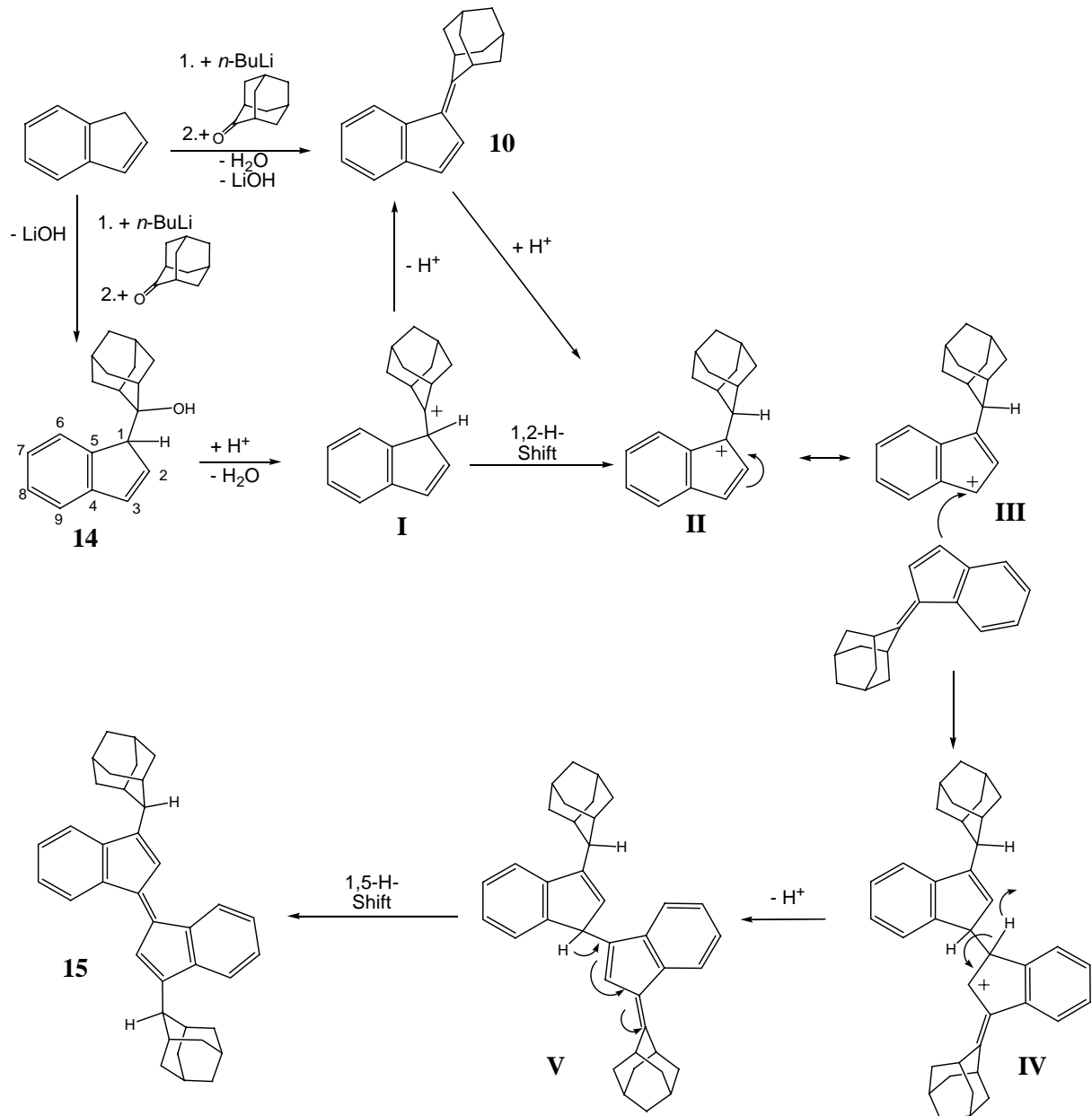


Abb. 3.29: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung des Fulvalens **15** ausgehend vom Alkohol **14** bzw. vom Benzofulven **10**.

In der Lösung ebenfalls vorhandenes Benzofulven **10** greift nun von diesen beiden Resonanzformen ausschließlich Form **III** nukleophil am C3-Atom an. Hervorgerufen wird diese Regioselektivität vermutlich durch den hohen sterischen Anspruch des Adamantylsubstituenten, der die C1-Position des Ringsystems für einen nukleophilen Angriff blockiert. Das resultierende Kopplungsprodukt **IV** lagert sich unter H^+ -Abspaltung zu dem vinylogenen System **V** um. Ein abschließender 1,5-H-Shift liefert das Endprodukt **15**. Triebkraft für diesen Reaktionsschritt könnte der Gewinn an Energie sein, der mit dem Übergang in ein resonanzstabilisiertes System verbunden ist. Zu einer erhöhten Bildungstendenz trägt

sicherlich zusätzlich die Schwerlöslichkeit von **15** bei. Auch ausgehend von Benzofulven **10** ist *p*-Toluolsulfonsäure-katalysiert die Synthese des Dibenzofulvalens **15** möglich, wenn auch in geringerer Ausbeute (5 %). Das Dibenzofulvalen **15** bildet sich ebenfalls im Massenspektrometer, wenn die Ionisation unter chemischen Bedingungen (*iso*-Butan) erfolgt, und kann im MS-Spektrum des Alkohols **14** bei einer Masse von m/z (%) = 497 (15) ($[\mathbf{15H}]^+$) detektiert werden.

In Abb. 3.30 ist die Molekülstruktur von Dibenzofulvalen **15** gezeigt. **15** kristallisiert mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Dibenzofulvalen **15** besitzt kristallographische C_1 -Symmetrie, das Inversionszentrum liegt in der Mitte der interplanaren Doppelbindung C3–C3a.

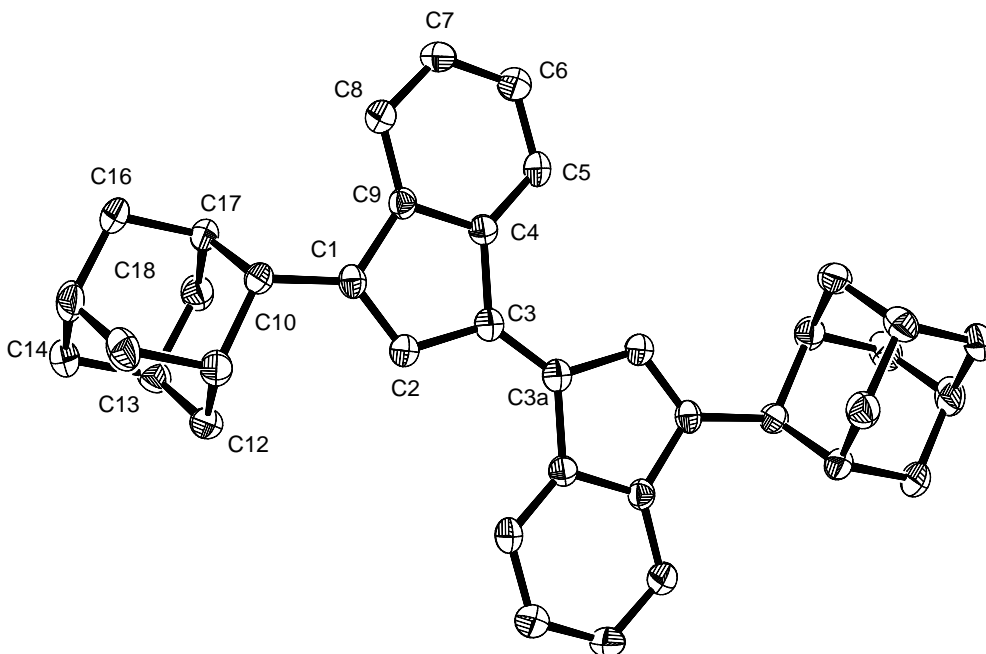


Abb. 3.30: Molekülstruktur von **15** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.351(3), C2–C3 1.474(3), C3–C3a 1.361(5), C3–C4 1.501(3), C4–C5 1.394(3), C5–C6 1.390(4), C6–C7 1.388(4), C7–C8 1.392(4), C8–C9 1.386(3), C4–C9 1.414(3), C1–C9 1.484(3), C1–C10 1.507(3), C9–C1–C10 123.0(2), C2–C1–C10 129.0(2), C1–C2–C3 111.5(2), C2–C3–C4 104.38(18), C3–C4–C9 107.40(19), C4–C9–C1 108.5(2), C2–C3–C3a 127.2(3), C4–C3–C3a 128.3(3), C2–C3–C3a–C4a 4.6(4), C2–C3–C3a–C2a 180.0(2) (Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) – x, – y, – z).

Die beiden Inden-Segmente in Verbindung **15** sind koplanar angeordnet. Die Bindungslängen in **15** zeigen, dass eine deutliche Lokalisierung der Einfach- und Doppelbindungen im Fulvalengerüst vorliegt. So finden sich für die Einfachbindungen Werte von 1.474(3) (C2–C3), 1.501(3) (C3–4) und 1.484(3) (C1–C9) Å (klassische C_{sp^2} – C_{sp^2} -Einfachbindungen: 1.48 Å).^[91] Die Doppelbindung zwischen C4–C9 beträgt 1.414(3) Å und ist leicht aufgeweitet

im Vergleich zu den Doppelbindungen C1–C2 und C3–C3a, die Längen von 1.351(3) bzw. 1.361(5) Å aufweisen. Die Doppelbindungen sind somit etwas länger als man es für eine typische C_{sp^2} – C_{sp^2} -Doppelbindung (1.32 Å)^[91] erwarten würde. Vergleichbare Werte finden sich in *trans*-1,1'-Bis(indenyliden),^[106] die Abstände der endocyclischen Doppelbindungen im Fünfring betragen hier 1.347(3) und 1.409(3) Å, die der exocyclischen Doppelbindung 1.342(4) Å. Die π -Elektronen in den benzoiden Teilen von Dibenzofulvalen **15** sind weitestgehend delokalisiert, erkennbar an den relativ einheitlichen C–C-Bindungslängen von 1.386(3) bis 1.414(3) Å. Das thermisch sehr stabile Dibenzofulvalen **15** (Schmelzpunkt: > 250 °C) ist, vermutlich aufgrund seiner Rigidität und der voluminösen Substituenten nahezu unlöslich, sowohl in unpolaren als auch in polaren Medien.⁷ Aufgrund dieser Schwerlöslichkeit konnte kein auswertbares ¹³C-NMR-Spektrum von **15** erhalten werden. Im ¹H-NMR-NMR (500.1 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K) finden sich für die Resonanzen der CH-Protonen der Fünfringe ein Singulett bei $\delta = 7.31$ ppm, die Signale der CH-Sechsring-Protonen liegen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 7.00, 7.23, 7.65$ und 8.19 ppm.

Der vorgestellte Syntheseweg zur Darstellung des Dibenzofulvalens **15** ist bisher nicht bekannt. Bei den literaturbekannten Synthesen für die, wie Pentafulvene, kreuzkonjugierten Pentafulvalene handelt es sich oftmals um oxidative oder reduktive Dimerisierungen in denen ein schrittweiser Aufbau der interplanaren Doppelbindung erfolgt.^[107,108] Das unsubstituierte Pentafulvalen **16** konnte von *von Doering*^[109] durch eine oxidative Kopplung von Cyclopentadienid zum Dihydrofulvalen, Deprotonierung zum Dianion und abschließender Oxidation dargestellt werden (Abb. 3.30).

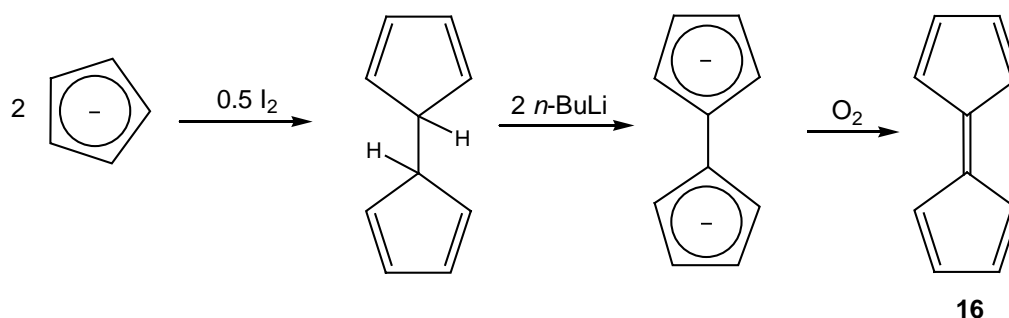


Abb. 3.31: Synthese I von Fulvalen **16**.^[109]

⁷ Die Säuberung von mit **15** verunreinigten Fritten gelingt nur mit frischer heißer Caroscher Säure, in der sich **15** unter Blaufärbung löst, beim Abkühlen allerdings wieder ausfällt. In diluierter Form ist **15** allerdings relativ gut löslich in THF und Toluol.

Die Darstellung von **16** gelingt ebenfalls über eine in einer Tieftemperaturmatrix durchgeführten Photolyse von Diazocyclopentadien (Abb. 3.32).^[110]

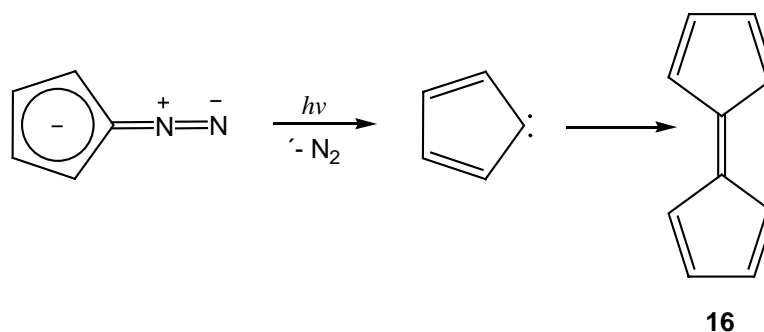


Abb. 3.32: Synthese II von Fulvalen **16**.^[110]

Im Gegensatz zum Dibenzofulvalenderivat **15** ist Fulvalen **16** eine sehr reaktive Verbindung und nur bei tiefen Temperaturen in verdünnter Lösung synthetisier- und haltbar. Aufgrund der hohen Reaktivität gegenüber Sauerstoff und der Tendenz zu dimerisieren, ist die hoch ungesättigte Verbindung nicht isolierbar. Das Pentafulven vermag aber als dianionischer Ligand in stabilen Übergangsmetallkomplexen zu fungieren,^[111,112] bekanntestes Beispiel hierfür ist sicherlich das dimere „Titanocen“ $[(\text{CpTi})_2(\mu\text{-}\eta^5, \eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\mu\text{-H})_2]$.^[7]

Vergleichbar zu den Fulvenen erhöhen sich die Stabilität und Inertheit der Fulvalene mit steigendem Substitutionsgrad. Bekannte Synthesen für *trans*-1,1'-Bis(indenyliden) beruhen auf zu Abb. 3.31 vergleichbaren Synthesesequenzen,^[113,114] auch die Darstellung auf photolytischem Weg ist möglich.^[106]

Elegante Synthesemöglichkeiten für benzanellierte Pentafulvalene wurden in jüngster Zeit beschrieben, wie die „Domino-Heck-type“-Tandemcyclisierung von (*Z,Z*)-Diaryldieninen^[115] oder die reduktive „Bergman-type“-Cyclisierung^[116,117] kreuz-konjugierter Endiine zu Fulvalenanionen bzw. nach deren Oxidation zu Fulvalenen.

3.4 Umsetzung von Dibenzofulvalen **15**

Da Fulvalene und insbesondere dibenzanellierte Fulvalene aufgrund ihrer rigiden, planaren Struktur und eines oftmals zentrosymmetrischen Aufbaus als Liganden für organometallische Komplexe mit ungewöhnlichen magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Interesse sind, wurde versucht, ausgehend von Dibenzofulvalen **15** eine homobimetallische Bis(fulvalen)titanverbindung zu synthetisieren. Der Reiz, Fulvalene direkt als Liganden einzusetzen, liegt darin, dass sie die Möglichkeit bieten, zwei Metallfragmente in naher Umgebung anzuordnen. Diese nahe räumliche Anordnung ebnet möglicherweise den Weg zu Interaktionen und kooperativen Effekten zwischen den beiden Metallzentren und damit verbundenen interessanten Eigenschaften im Vergleich zu mononuklearen Komplexen.

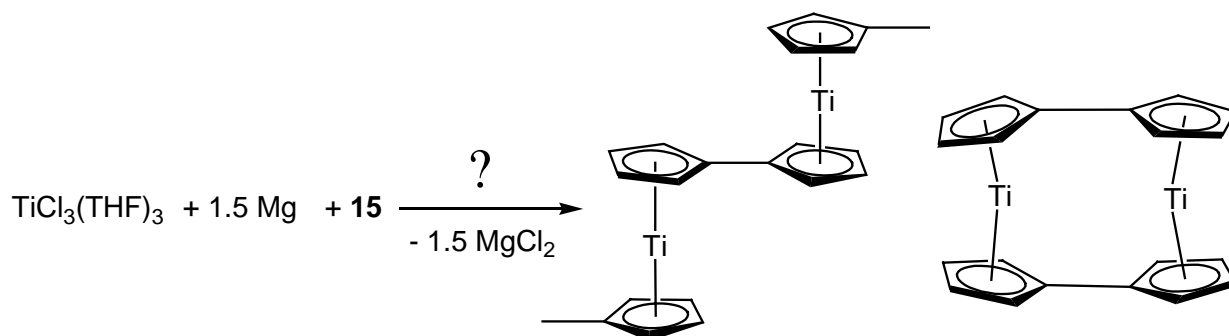


Abb. 3.33: Mögliche cis- und transoide Koordinationsmöglichkeiten von Fulvalen an Titanatome.

Zur Synthese einer Bis(fulvalen)dititan-Verbindung wurden Umsetzungen durchgeführt, in denen $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ als Titanquelle genutzt und unter reduktiven Bedingungen mit einem Äquivalent Dibenzofulvalen **15** in THF eingesetzt wurde. Nach einer Reaktionszeit von wenigen Stunden war das eingesetzte Magnesium verbraucht und es resultierte eine dunkelgrüne Lösung. Aus dieser Lösung kristallisierte zunächst eine geringe Menge einer bisher nicht identifizierten hellgrünen, mikrokristallinen Substanz aus.

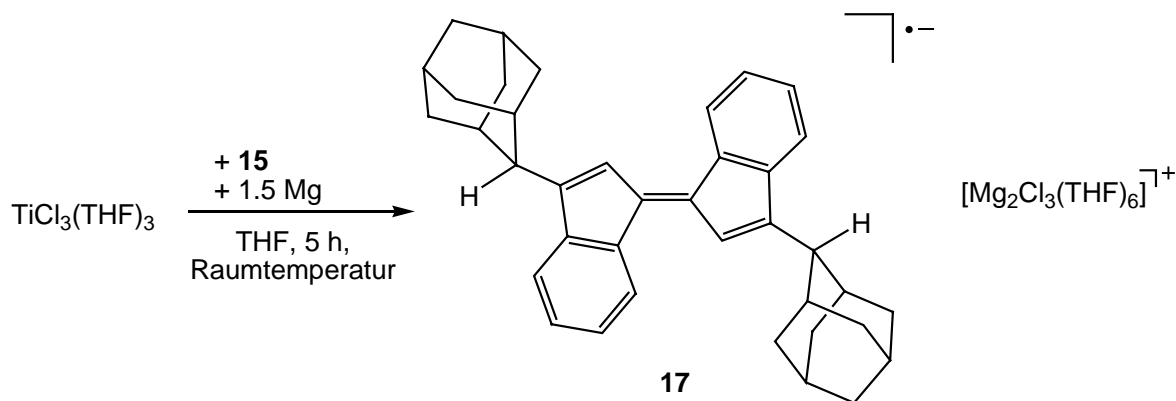


Abb. 3.34: Umsetzung von Dibenzofulvalen **15** zur Fulvalenidverbindung **17**.

Nach Abtrennung dieser konnten aus dem Filtrat Kristalle in Form dunkelgrüner, metallisch schimmernder Blöcke, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, gewonnen werden. Mittels der röntgenographische Untersuchung konnte die isolierte Substanz als die titanfreie Fulvalenidverbindung **17** (Abb. 3.35) identifiziert werden.⁸ Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Pro Formeleinheit findet sich zusätzlich ein fehlgeordnetes, nicht-koordinierendes Molekül THF.

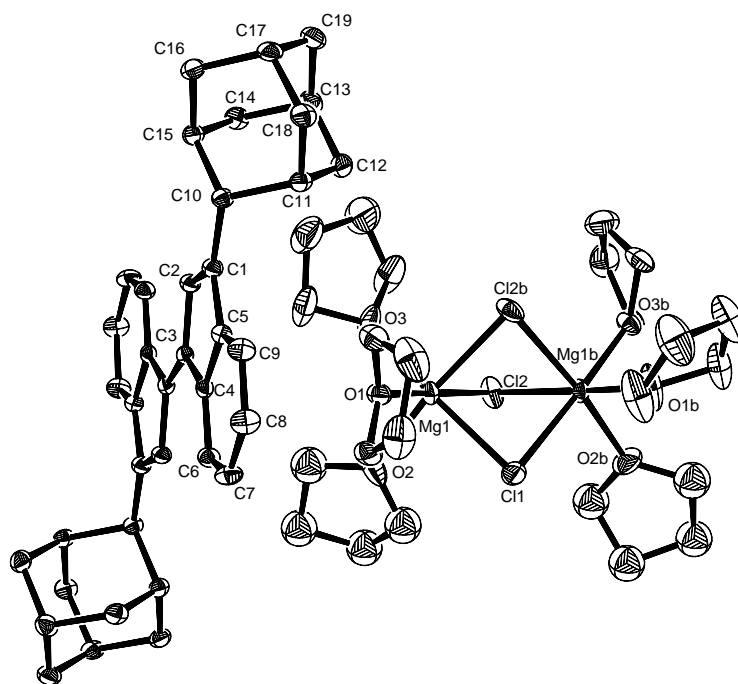


Abb. 3.35: Molekülstruktur von **17** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, ohne nicht-koordinierendes THF-Molekül). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_6]^{7+}$ -Kations: Mg1–Mg1b 3.1550(17), Mg1–Cl1 2.4901(11), Mg1–Cl2 2.5212(12), Mg–Cl2b 2.5007(11), Mg1–O1 2.060(2), Mg1–O2 2.084(2), Mg1–O3 2.099(2), Mg1–Cl1–Mg1b 78.62(3), Mg1–Cl2–Mg1b 77.84(3)

⁸ Aus einem Reaktionsansatz konnten dunkelgrüne Kristalle isoliert werden, die ebenfalls röntgenographisch untersucht wurden. In diesem Fall handelte es sich um eine dinukleare titanhaltige Spezies, in der die Ti-Atome in cisoider Anordnung über zwei Fulvalenliganden verbrückt vorlagen. Die Struktur konnte allerdings nicht vollständig gelöst werden und eine Reproduktion der Kristalle gelang nicht.

(Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$, b) $-x + 1, y, -z + 1/2$).

Die planare Fulvalenid-Einheit in **17** weist ebenso wie das neutrale Fulvalen **15** kristallographische C_i -Symmetrie auf. Das Inversionszentrum liegt wiederum in der Mitte der interplanaren C3–C3a-Bindung, so dass wie im neutralen Molekül die beiden Hälften zueinander *trans*-konfiguriert sind.

Im Kristallgitter liegt **17** in separierten Ionen vor. Die Koordinationssphäre der hexakoordinierten Magnesiumatome wird durch jeweils drei THF-Solvensmoleküle vervollständigt. Jeweils eines der THF-Moleküle an den Magnesiumatomen ist fehlgeordnet und wurde auf zwei Lagen verfeinert. Die homobimetallische $[Mg_2Cl_3(THF)_6]^-$ -Einheit ist bereits literaturbekannt und findet sich zum Beispiel in den Verbindungen $[Mg_2Cl_3(THF)_6][anthracenid]^{[118]}$ und $[Mg_2Cl_3(THF)_6][TiCl_5(THF)]^{[119]}$.

Mit Verbindung **17** konnte erstmalig ein monoanionisches Fulvalenderivat strukturell charakterisiert werden. In der Literatur findet sich für vergleichbare Spezies bisher nur ein Beispiel. *Davies*^[120] konnte das Radikalanion des unsubstituierten Fulvalens **16** über eine Autoxidation von Dilithiumfulvalendienid synthetisieren und in situ ESR-spektroskopisch nachweisen. Dieses Fulvalenradikalanion ist ebenfalls ausgehend von Fulvalen **16** durch eine Reduktion mit Natrium unter photolytischen Reaktionsbedingungen oder durch elektrolytische Reduktion zugänglich. Hinweise, dass das ungepaarte Elektron im Radikalanion von **16** in einem der Ringe lokalisiert vorliegt, konnte *Davies* nicht erbringen.

Ebenso wie die Farbe der Verbindung deuten die Bindungslängen im koplanaren Fulvalenid-Gerüst von **17** darauf hin, dass das ungepaarte Elektron über das Fulvalengerüst delokalisiert vorliegt. Die Alternanz der Einfach- und Doppelbindungen im Radikalanion von **17** ist moderater als in **15**, d.h. die Bindungsordnungen der Doppelbindungen erniedrigen sich und die der Einfachbindungen erhöhen sich, da das ungepaarte Elektron ein antibindendes Orbital besetzen muss.

Tab. 3.4: Übersicht ausgewählter Bindungslängen [Å] im Dibenzofulvalen **15** und im Radikalanion von **17**.

	15	17		15	17
C2–C3	1.474(3)	1.441(3)	C5–C6	1.390(4)	1.390(4)
C3–C3a	1.361(5)	1.414(5)	C6–C7	1.388(4)	1.394(4)
C3–C4	1.501(3)	1.464(3)	C7–C8	1.392(4)	1.388(4)
C4–C9	1.414(3)	1.427(3)	C8–C9	1.386(3)	1.401(4)
C4–C5	1.394(3)	1.404(4)	C5–C6	1.390(4)	1.390(4)

Am stärksten ist dieser Effekt bei der interplanaren Bindung C3–C3a zu beobachten. So ist die C3–C3a-Bindung in **17** mit 1.414(5) Å signifikant länger im Vergleich zur C–C-Doppelbindung im neutralen Fulvalen **15** mit 1.361(5) Å und liegt deutlich über dem Wert einer typischen C_{sp²}–C_{sp²}-Doppelbindung (1.32 Å).^[91]

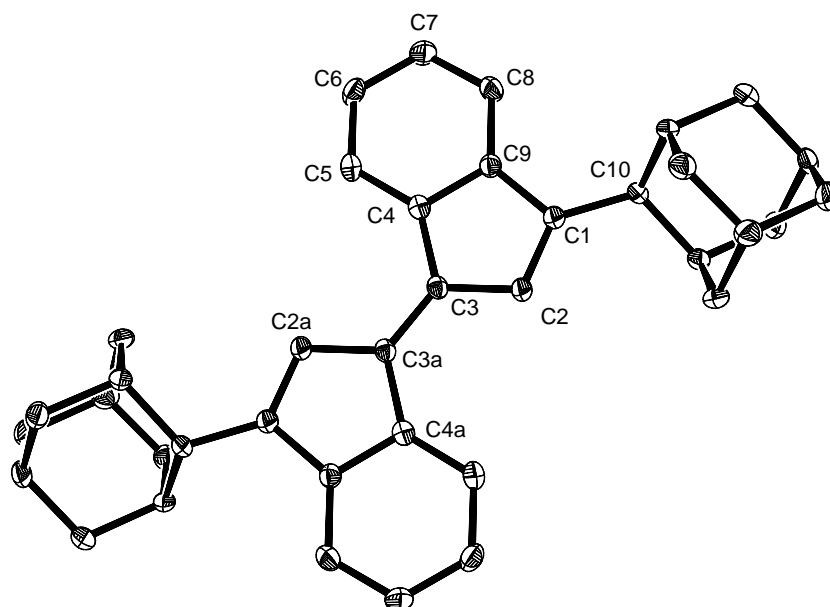


Abb. 3.36: Molekülstruktur von **17** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit; ohne H-Atome, [Mg₂Cl₃(THF)₆]-Kation und THF-Molekül). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.381(4), C2–C3 1.441(3), C3–C4 1.464(3), C3–C3a 1.414(5), C4–C9 1.427(3), C4–C5 1.404(4), C5–C6 1.390(4), C6–C7 1.394(4), C7–C8 1.388(4), C8–C9 1.401(4), C1–C9 1.445(3), C1–C10 1.502(3), C9–C1–C10 122.3(2), C2–C1–C10 130.5(2), C1–C2–C3 111.6(2), C2–C3–C4 105.0(2), C3–C4–C9 107.8(2), C4–C9–C1 108.5(2), C2–C3–C3a 126.4(3), C4–C3–C3a 126.6(3), C2–C3–C3a–C4a -0.4(4), C2–C3–C3a–C2a -180.0(2) (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$).

Die Entstehung des Radikalanions erwies sich als reproduzierbar und bei wiederholten Reaktionsansätzen konnten weitere einkristalline Fraktionen gewonnen werden, die röntgenographisch untersucht wurden und mit **17** übereinstimmende Gitterkonstanten aufwiesen. Allerdings bereitete es Schwierigkeiten, die sehr reaktive Verbindung als Reinsubstanz zu isolieren. So wurde beim Abfiltrieren und Trocknen der Kristallfraktionen

stets beobachtet, dass sich zum Teil wieder das, optisch leicht erkennbare, Dibenzofulvalen **15** zurückbildet, so dass **17** nicht vollständig charakterisiert werden konnte.

Der Versuch, das Dibenzofulvalen **15** durch eine direkte Umsetzung mit Magnesium in THF (Abb. 3.37) zum Radikalanion zu reduzieren, misslang.

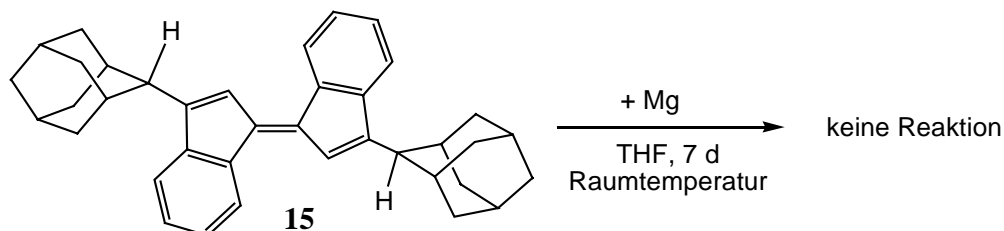


Abb. 3.37: Versuchte direkte Umsetzung von Dibenzofulvalen **15** mit Magnesium.

Bei Raumtemperatur konnte keine Umsetzung der Substrate beobachtet werden. Vermutlich ist für eine erfolgreiche Reaktionsdurchführung die Anwesenheit einer niedervalenten Titanspezies als Elektronentransferreagenz, wie bei der Synthese der radikal-anionischen Verbindung **17** mit einem Titanhalogenid gezeigt, erforderlich.

3.5 Versuche zur Synthese von Bispentafulvenen

Neben den Monofulvenen **3**, **8** und **10** wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, Bispentafulvene als Ausgangsubstanzen für einen Bis(fulven)titanokomplex zu nutzen. In einem derartigen Bis(fulven)komplex würden die miteinander verbundenen Fulven-Einheiten dazu führen, dass das Titanzentrum von nur einem einzigen, vierzähligen Liganden umgeben ist. Insbesondere im Hinblick auf die Folgechemie ist die Synthese einer solchen Verbindung von Interesse.

Die Anzahl hierzu prädestinierter Bisfulvene ist jedoch begrenzt. Das liegt zum einen daran, dass literaturbekannte Bisfulvene wie 2,5-Bis(2,4-cyclopentadien-1-yliden)hexan^[121] oder 1,5-Bis(2,4-cyclopentadien-1-yliden)cyclooctan^[121] äußerst reaktive Verbindungen sind, ihr Substitutionsgrad zur Synthese eines Bis(fulven)titanokomplexes vermutlich nicht hoch genug ist und zudem in α -Position zu den C_{exo} -Atomen abstrahierbare H-Atome vorliegen. Der zweite, die Auswahl limitierende Faktor ist die räumliche Anordnung der beiden Fulven-Segmente zueinander. So liegt z.B. das relativ gut zugängliche 1,4-Bis(2,4-cyclopentadien-1-yliden)cyclohexan^[122] in einer äußerst ungünstigen Sesselkonformation vor.

Aufgrund des Aufbaus erscheint die in 2,4-Position Fulveneinheiten aufweisende Adamantanverbindung **18** zur Synthese eines Bis(fulven)komplexes ein ideales Edukt zu sein. Das Bisfulven **18** ist literaturbekannt und kann über die in Abb. 3.38 gezeigte mehrstufige Synthese dargestellt werden.^[123]

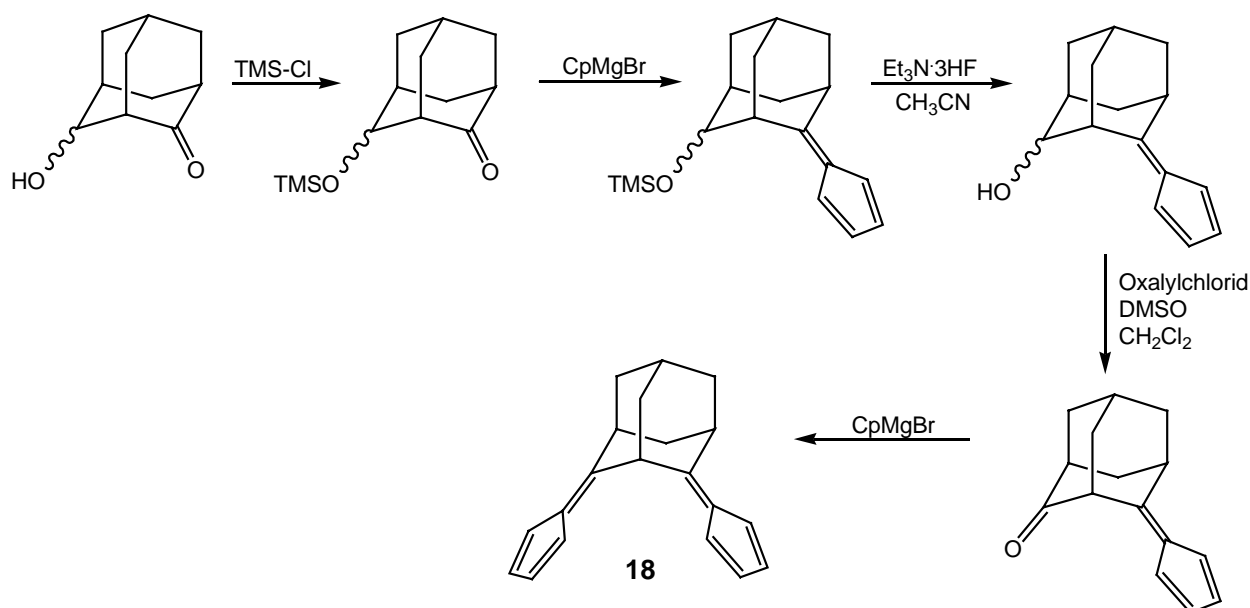


Abb. 3.38: Literaturbekannte Synthese von Bisfulven **18**.^[123]

Das 2,4-Hydroxyketon, das als Substrat für diese Synthesesequenz benötigt wird, ist ausgehend von 2-Adamantanon in einer zweistufigen Synthese^[114] zugänglich.

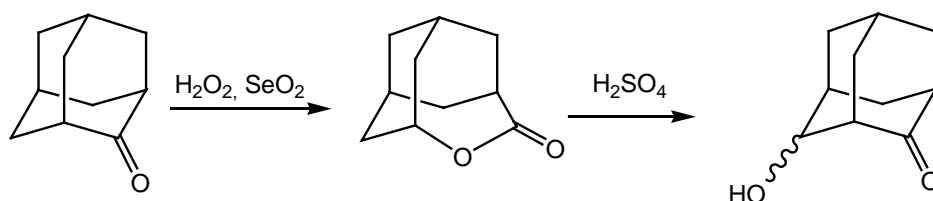


Abb. 3.39: Synthese von 2,4-Adamantandion.^[114]

Leider gelang es nicht, das Bisfulven **18** in ausreichender Reinheit und handhabbaren Substanzmengen zu synthetisieren. Verhindert wurde dies u.a. dadurch, dass das nach der Swern-Oxidation erhaltene 2,4-Ketofulven keine stabile Verbindung ist, und nicht in der angegebenen Literaturliteraturausbeute isoliert werden konnte.

Als Alternative zu der literaturbekannten Synthese, wurde versucht das Bisfulven **18** in einer einstufigen Synthese ausgehend von 2,4-Adamantandion darzustellen. Das nicht kommerziell erhältliche 2,4-Adamantandion wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisiert: So kann entweder das 2,4-Hydroxyketon aus Abb. 3.39 durch CrO_3 zum 2,4-Diketon oxidiert werden oder die Oxidation erfolgt von 2-Adamantanon direkt zu 2,4-Adamantandion.^[125]

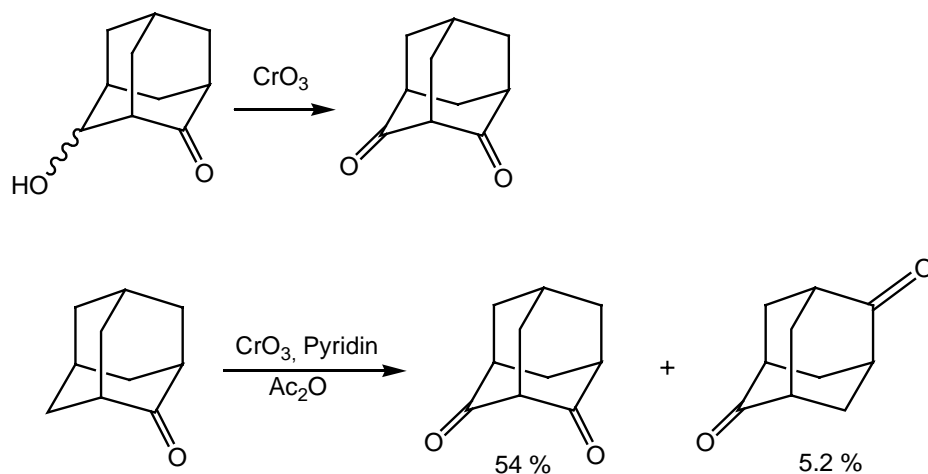


Abb. 3.40: Synthese von 2,4-Adamantandion durch Oxidation des Hydroxyketons^[124] (oben) bzw. direkt durch Oxidation von 2-Adamantanon^[125] (unten).

Bei der direkten CrO_3 -Oxidation bereitete es Schwierigkeiten, dass sich das 2,4-Adamantandion insbesondere bei größeren Ansätzen als in der Literaturvorschrift sich nicht

mit konstanter Selektivität bildete. Neben dem 2,4-Diketon entsteht u.a. auch stets 2,6-Adamantandion.

In Anlehnung an die Synthese des adamantylsubstituierten Fulvens **3**^[126,127] wurde 2,4-Adamantandion mit zwei Äquivalenten Cyclopentadien in Methanol mit Pyrrolidin als Base zum 2,4-Bisfulven eingesetzt. Ebenso wurde, in Anlehnung an die Darstellung von **1**,^[128] Natriummethanolat als Base verwendet. Die Übertragung dieser Standardsynthesebedingungen für Monopentafulvene war nur zum Teil möglich für das Bisfulven **18**. Die Verbindung konnte nach Aufarbeitung zwar in beiden Fällen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, in beiden Fällen allerdings nicht als Reinsubstanz isoliert werden. Säulenchromatographische Techniken und Kristallisationsversuche führten nicht zur Isolierung der reinen Verbindung **18**. Diese scheiterte zum einen wiederum an den begrenzten Substanzmengen, zum anderen sind die Triensysteme im Bisfulven **18** deutlich reaktiver als im Monofulven **3**. Dies führte in diesem Fall vermutlich zu unerwünschten Oligomerisierungen und schlecht charakterisierbaren Produkten. Auch verläuft die Kondensationsreaktion vermutlich nur unvollständig zu **18**.

Bei einer Umsetzung des bei der einstufigen Synthesevariante von 2,4-Adamantandion stets als Nebenprodukt anfallenden 2,6-Adamantandions (s. Abb. 3.41) mit zwei Äquivalenten Cyclopentadien und Natriummethanolat in Methanol konnte jedoch nach einer Reaktionszeit das in 2,6-Position zwei Fulveinheiten aufweisende Bisfulven **19** isoliert werden. Nach Umkristallisation in Diethylether konnten Kristalle in Form hellgelber Nadeln erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

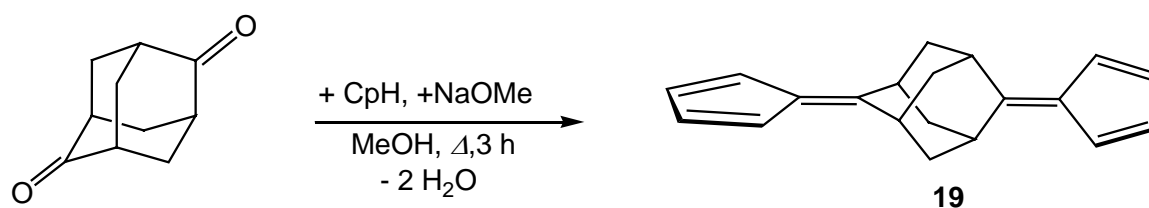


Abb. 3.41: Umsetzung von 2,6-Adamantandion zu Bisfulven **19**.

Verbindung **19** kristallisiert in der hochsymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von **19** weist im Festkörper eine kristallographische D_2 -Symmetrie auf, die drei C_2 -Achsen laufen durch jeweils zwei Brücken-C-Atome des Adamantangerüsts (C1 und C1a, C2 und C2b sowie C4

und C4a). In diesem Tricyclus liegen die Atome C1 und C2 auf speziellen Lagen, nur das Atom C3 liegt auf einer allgemeinen Lage. Die 222-Punktlage, Schnittpunkt der drei C_2 -Achsen, liegt im Zentrum des Adamantangerüsts. Hinzu kommen zwei annähernde, nicht-kristallographische Spiegelebenen, die von den Ebenen der Fulveinheiten gebildet werden. Das die Spiegelsymmetrie im Festkörper nicht exakt erfüllt wird, ist deutlich am interplanaren Winkel der beiden Fulvensegmente zu erkennen. Der Winkel zwischen diesen Ebenen ist nicht exakt rechtwinklig, sondern beträgt $83.7(1)^\circ$. Im annähernd planaren Triensystem (Diederwinkel $C4-C5-C6-C7 = 179.56(16)^\circ$) sind die Bindungslängen der Doppelbindungen im Fünfring ($1.354(4) \text{ \AA}$) und der exocyclischen $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Bindung ($1.352(5) \text{ \AA}$) innerhalb der Standardabweichungen identisch und leicht aufgeweitet gegenüber klassischen sp^2-sp^2 -Doppelbindungen (1.32 \AA).^[91] Vergleichsweise etwas kürzer als für eine sp^2-sp^2 -Einfachbindung (1.48 \AA)^[91] erwartet sind mit $1.464(4)$ (C5–C6) und $1.433(7) \text{ \AA}$ (C7–C7c) die Einfachbindungen im Ringsystem.

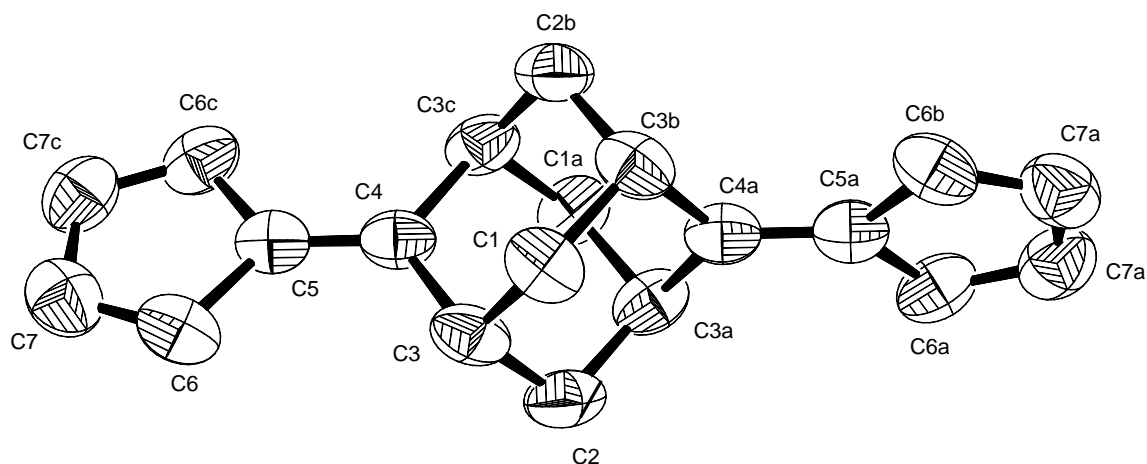


Abb. 3.42: Molekülstruktur von **19** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$]: C3–C4 1.505(3), C4–C5 1.352(5), C5–C6 1.464(4), C6–C7 1.354(4), C7–C7c 1.433(7), C3–C4–C5 124.22(17), C3–C4–C3c 111.6(3), C4–C5–C6 127.74(17), C5–C6–C7 108.73), C3–C4–C5–C6 2.9(2), C4–C5–C6–C7 179.56(16) (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $x, -y + 1/4, -z + 1/4$, b) $-x + 1/4, -y + 1/4, z$, c) $-x + 1/4, y, -z + 1/4$).

Das Bisfulven **19** konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert werden. Literaturbekannt ist **19** bisher nur als Modellverbindung^[129] in einer Studie über Symmetrieeffekte intramolekularer Elektronentransfer-Reaktionen bei einer Reihe rigider Donor-Akzeptor-Radikationen. Die theoretische Berechnungen zu den Radikalkationen bzw. -anionen von **19** ergaben für den höchstsymmetrischen Molekülaufbau die Punktgruppe D_{2d} . Eine D_{2d} -Symmetrie kann bei der Molekülstruktur von **19** raumgruppenbedingt nicht erfüllt

werden, notwendig wäre dazu eine $\bar{4}$ -Punktlage und damit ein tetragonales oder kubisches Kristallsystem.

Als alternative 1,3-Dicarbonylverbindung wurde versucht, ausgehend von 3,5,7-Trimethyl-1-azaadamantan-4,6-dion^[130] ein entsprechendes Bisfulven zu synthetisieren. Das C_{3v} -symmetrische 3,5,7-Trimethyl-1-azaadamantan-4,6-dion ist vergleichsweise leicht aus einfachen Edukten in einer zweistufigen Synthese (s. Abb. 3.43) über eine dreifache Mannichcyclisierung und im Vergleich zum 2,4-Adamantandion problemlos in großen Substanzmengen (> 10 g) zugänglich. Die Aza-Gruppe im Adamantangerüst sollte aufgrund ihrer nur äußerst geringen Nucleophilie weder bei der Synthese des entsprechenden Bisfulvens noch bei den folgenden Komplezierungen an Titan einen störenden Einfluss haben.

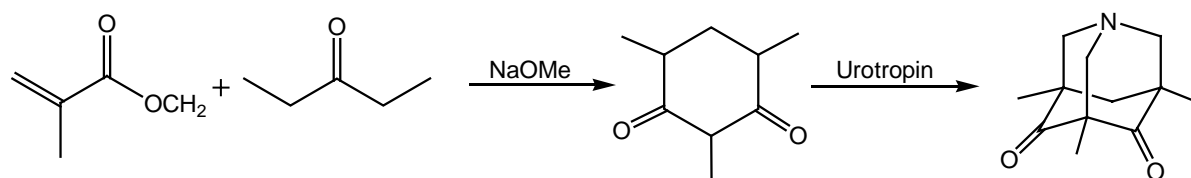


Abb. 3.43: Synthese von 3,5,7-Trimethyl-1-azaadamantan-4,6-dion.^[130]

Allerdings scheiterten alle Versuche dass 3,5,7-Trimethyl-1-azaadamantan-4,6-dion mit Cyclopentadien umzusetzen scheiterten.

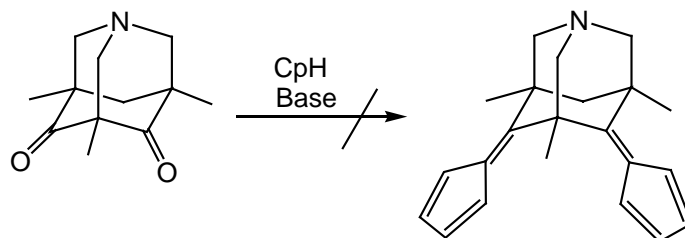


Abb. 3.44: Versuchte Umsetzung von 3,5,7-Trimethyl-1-azaadamantan-4,6-dion zu einem Bisfulven.

In keinem der Syntheseveruche gelang es die Ketogruppen des Tricyclus' zu modifizieren. Bei den isolierten Substanzen handelte es sich stets um das eingesetzte Diketon, deutlich identifizierbar an den intensiven IR-Banden bei $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 1736$ und 1688 cm^{-1} .

Die drei Methylgruppen des 3,5,7-Trimethyl-1-azaadamantan-4,6-dions insbesondere die Methylgruppe in 5-Position, verhindern vermutlich durch eine starke sterische Abschirmung einen elektrophilen Angriff auf das 1,3-Dicarbonylsystem.

3.6 Reaktionsverhalten der Fulventitankomplexe

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen die Versuche mit den Bis(fulven)titankomplexen **2** und **4** vorgestellt werden, die durchgeführt wurden, um ihr Reaktionsverhalten und mögliche Differenzen in diesem zu untersuchen. Als Substrate wurden dazu Diketone, Trimethylaluminium sowie Wasserstoff eingesetzt. Während Reaktionen mit Trimethylaluminium und Wasserstoff bisher gar nicht bzw. kaum untersucht worden sind, sind Umsetzungen mit Ketonen in unserem Arbeitskreis bereits intensiv untersucht worden.^[18,60,81] Die Insertionsreaktionen, die zu *O*- σ,π -Chelatkomplexen des Titans führen, laufen oftmals unter stereochemischer Kontrolle ab. Von *Bockstiegel*^[19] wurden mit dem Bis(fulven)titankomplex **2** Umsetzungen mit den Ketonen Aceton, Cyclobutanon und -hexanon durchgeführt.

3.6.1 Umsetzungen mit 1,4-Diketonen

3.6.1.1 Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **2** mit 2,5-Hexandion

Wird eine THF-Lösung des Bis(fulven)komplexes **2** mit 2,5-Hexandion versetzt, so beobachtet man innerhalb weniger Minuten einen Farbwechsel der Lösung von grün zu braun. Aus dieser Lösung konnte nach Reduktion des Lösungsmittelvolumens und Versetzen mit *n*-Hexan der *O*- σ,π -Bis(chelat)komplex **20** in einer Ausbeute von 59 % isoliert werden. Die erhaltene Titan(IV)verbindung ist luftstabil und weist einen Schmelzpunkt von 165° C (Zers.) auf.

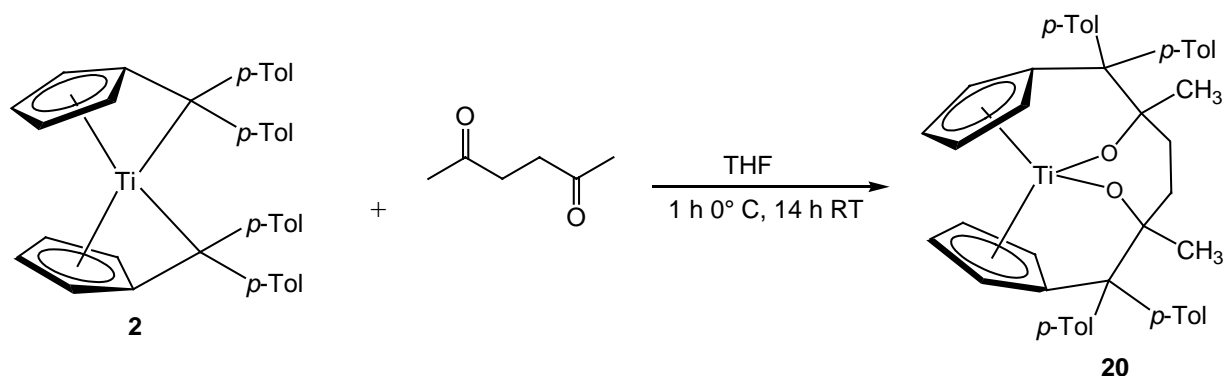


Abb. 3.45: Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **2** mit 2,5-Hexandion zu **20**.

Einkristalle von **20** konnten aus einem bei Raumtemperatur für mehrere Tage gelagerten verdünnten Reaktionsansatz als hellgelbe Antiprismen gewonnen werden. Verbindung **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Raumgruppe $Pna2_1$ ist polar und azentrisch, aufgrund der vorhandenen Gleitspiegelebene finden sich aber beide Enantiomere von **20** in der Elementarzelle (Fleck-Parameter: $-0.015(17)$). In Abb. 3.45 ist die Molekülstruktur des (*R,R,R*)-Enantiomers von **20** gezeigt.

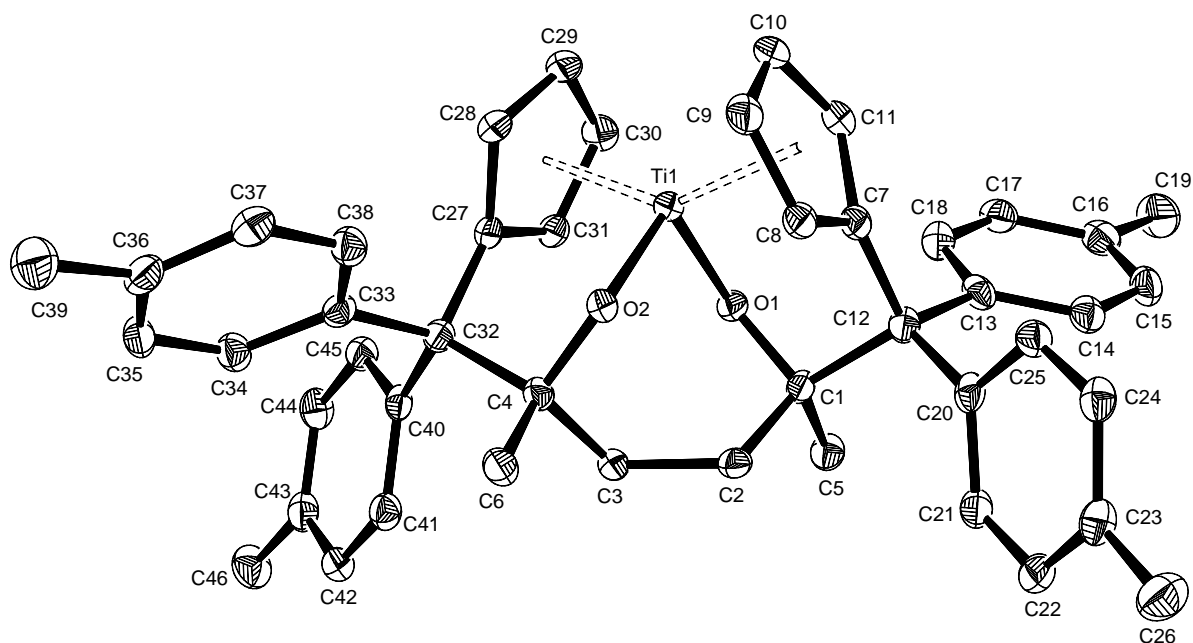


Abb. 3.46: Molekülstruktur von **20** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 1.8962(14), Ti1–O2 1.8964(13), O1–C1 1.411(2), O2–C4 1.409(2), C1–C2 1.567(3), C2–C3 1.552(3), C3–C4 1.555(3), C1–C5 1.536(3), C4–C6 1.535(3), C1–C12 1.630(3), C4–C32 1.641(3), C7–C12 1.537(3), C27–C32 1.536(3), Ti1–Ct1 2.052, Ti1–Ct2 2.047, Ct1–Ti1–Ct2 141.7, Ti1–O1–C1 120.15(12), Ti1–O2–C4 119.85(12), O1–Ti1–O2 99.67(6), Ct1–Ti1–O1 102.4, Ct1–Ti1–O2 102.4, Ct2–Ti1–O1 101.8, Ct2–Ti1–O1 102.2. Ct1 = Schwerpunkt C7–C11, Ct2 = Schwerpunkt C27–C31 (nur das (*R,R,R*)-Enantiomer ist abgebildet).⁹

Näherungsweise weist **20** als einziges Symmetrieelement eine nicht-kristallographische C_2 -Achse auf, die durch das Titanzentrum und die Mitte der C2–C3-Bindung führt. In Lösung ist die C_2 -Symmetrie erfüllt und dementsprechend findet sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **20** nur ein halber Signalsatz für den Bis(chelat)liganden.

Durch die Insertion der beiden Carbonylfunktionen des 1,4-Diketons entsteht ein C_2 -symmetrischer tetradentater Bis(cyclopentadienyl)ligand. Aufgrund der Bis(chelatisierung) zeigt **20** wie die Bis(pentafulven)komplexe **2** und **4** einen spiranartigen Aufbau. Zusätzlich

⁹ die absolute Konfiguration ist in der Reihenfolge (Ti-Atom, C1, C4) angegeben

zum chiralen Titanatom werden durch die Insertion des unsymmetrisch substituierten Ketons zwei weitere stereogene Zentren mit identischem Substitutionsmuster (in Abb. 3.46 mit C1 und C4 nummeriert) gebildet, so dass für **20** 2^3 mögliche Stereoisomere formuliert werden können.

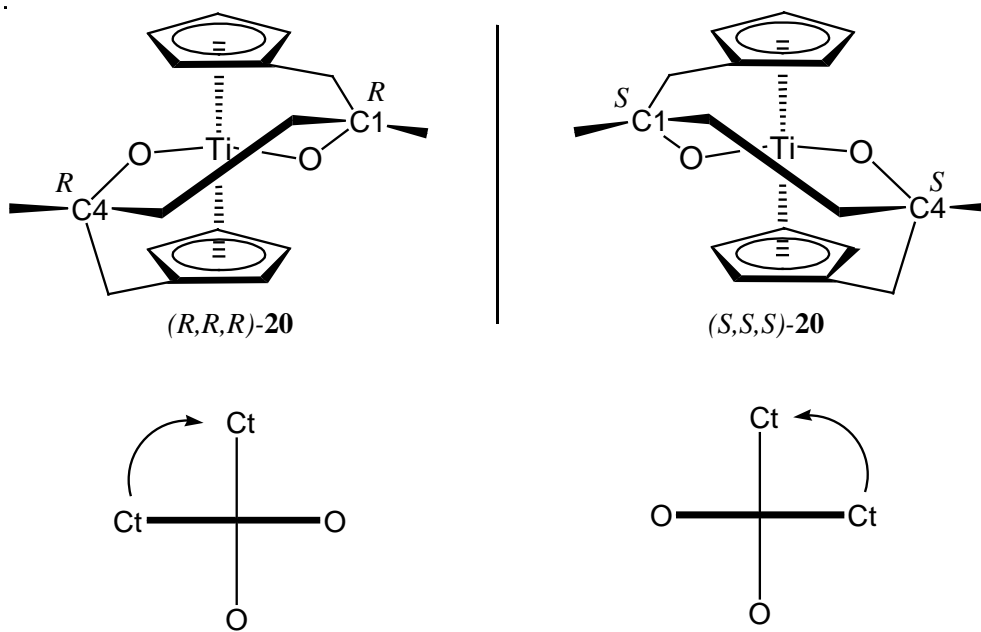


Abb. 3.47: Stereochemie von Verbindung **20** (oben: Blick entlang der C_2 -Achse; unten Blick von oben entlang der „imaginären“ Ct-O-Verbindungskante; die absolute Konfiguration ist in der Reihenfolge Ti-Atom, C1, C4 angegeben).

Von den $2^3 = 8$ Stereoisomeren stehen wiederum die $(R,R,S)/(R,S,R)$ - und $(S,S,R)/(S,R,S)$ -konfigurierten Stereoisomere in einer *meso*-Beziehung zueinander, was folglich die Zahl der potentiellen Anordnungen auf drei zueinander diastereomere Paare von Enantiomeren reduziert ($(R,R,R)/(S,S,S)$ -, $(R,S,S)/(S,R,R)$ - und $(R,R,S)/(S,S,R)$ -Konfiguration). Da die röntgenographische Untersuchung ergab, dass die Umsetzung von **2** mit 2,5-Hexandion ausschließlich zur homochiralen, also $(R,R,R)/(S,S,S)$ -konfigurierten Verbindung führte, und in den NMR-Spektren des Rohprodukts bzw. der Mutterlaugen sich keine Hinweise für die Entstehung eines zweiten Diastereomers finden, verläuft die Reaktion mit 100 %iger Diastereoselektivität.

Wie in der Aufsicht (Abb. 3.48) der Molekülstruktur von **20** zu sehen ist, liegen die funktionalisierten Cyclopentadienylringe in einer nahezu ekliptischen Konformation vor.

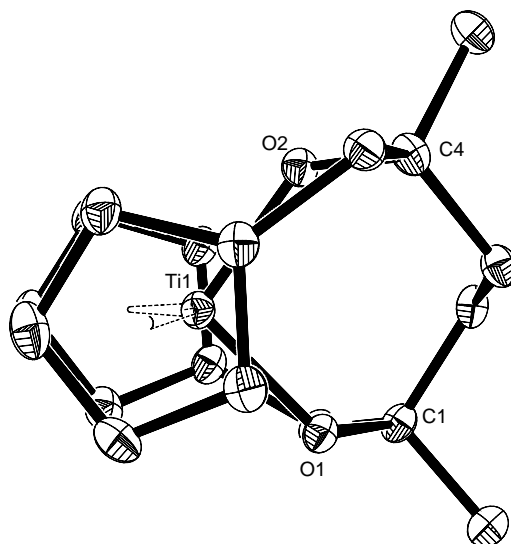


Abb. 3.48: Aufsicht der Molekülstruktur von **20** (die *p*-Tolyl-Substituenten sind der Übersicht halber nicht abgebildet).

Diese Stellung wird durch die Verbrückung der insertierten Carbonylfunktionen erzwungen, da in dem bereits von *Bockstiegel*^[19] synthetisierten, ebenfalls annähernd C_2 -symmetrischen, Insertionsprodukt **21** aus **2** und zwei Äquivalenten Aceton (s. Abb. 3.49) im Gegensatz zu **20** die Fünfringe eine gestaffelte Anordnung aufweisen.

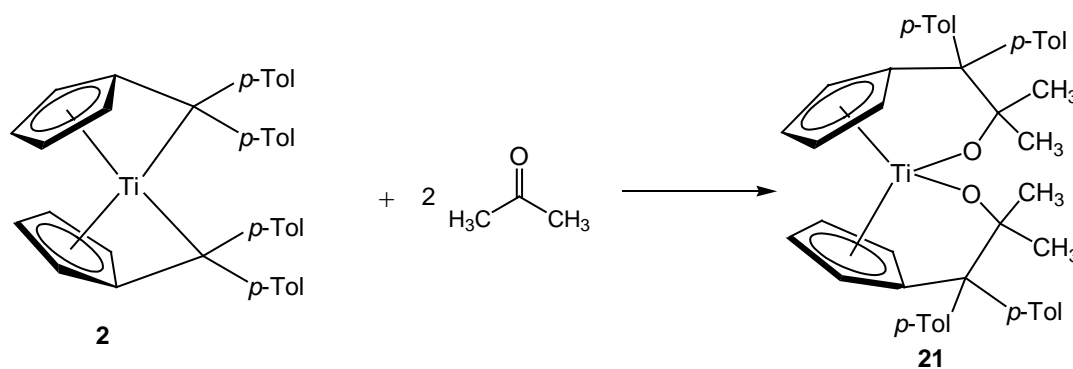


Abb. 3.49: Umsetzung von Bis(fulven)titaniumkomplex **2** mit Aceton zu **21**.^[19]

Abgesehen von der Konformation der $(C_5H_4C(p\text{-tolyl})_2)$ -Ringe sind auffallende Unterschiede in den strukturellen Parameter zwischen **20** und **21** (s. Tab. 3.5) nur für den Ct–Ti–Ct-Winkel zu finden. Dieser ist mit 141.7° in **20** um etwa 9° weiter als in **21** (133.8°). Das verzerrtetetraedrisch umgebene Ti-Atom in **20** weist zu den O-Atomen Abstände von 1.886(14) und 1.8964(13) Å auf. Die Ti–O–C_{keto}-Winkel sind in **20** mit $120.15(12)$ und $119.85(12)^\circ$ etwas spitzer als in **21** ($127.77(9)$ und $127.77(9)^\circ$).

Tab. 3.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **20** und **21**^[19] und **2**^[19] (C_{keto} = ehemaliges Carbonylkohlenstoffatom des Insertionssubstrats).

	20	21	2
Ti–O	1.886(14)	1.8949(11)	
	1.8964(13)	1.9095(10)	
Ti–Ct	2.052	2.077	
	2.047	2.093	
O–C _{keto}	1.411(2)	1.423(2)	
	1.409(2)	1.4313(18)	
C _{keto} –C _{exo}	1.630(3)	1.6276(19)	
	1.641(3)	1.613(2)	
C _{ipso} –C _{exo}	1.537(3)	1.529(2)	1.453(3)
	1.536(3)	1.545(2)	
Ct–Ti–Ct	141.7	133.8	1.964
			1.953
O–Ti–O	99.67(6)	103.83(5)	145.89
Ti–O–C _{keto}	120.15(12)	127.77(9)	
	119.85(12)		

Die O–C_{keto}-Bindungen betragen 1.411(2) und 1.409(2) Å und entsprechen damit ungefähr einer typischen O–C_{sp3}-Einfachbindung (1.43 Å)^[91] Die ehemaligen exocyclischen Doppelbindungen (1.453(3) in **2** liegen mit Werten von 1.537(3) und 1.536(3) Å in **21** nun erwartungsgemäß als C_{sp3}–C_{sp3}-Einfachbindung (1.53 Å) vor. Deutlich länger als eine C_{sp3}–C_{sp3}-Einfachbindung ist die neugeknüpfte C_{keto}–C_{exo}-Bindung 1.630(3) bzw. 1.641(3) Å. Der Grund für diese starke Aufweitung, die auch im Bis(aceton)insertionsprodukt **21** (C_{keto}–C_{exo}: 1.6276(19) und 1.613(2) Å) beobachtet werden kann, ist darauf zurückzuführen, dass durch die drei Metallacyclen Verbindung **20** äußerst rigide ist und starke Ringspannungen vorliegen.

3.6.1.2 Umsetzungen von Bis(fulven)titankomplex **4** mit 2,5-Hexandion und 1,4-Cyclohexandion

Beim Versetzen einer Toluol-Lösung des adamantylsubstituierten Bis(fulven)komplexes **4** mit einer äquimolaren Menge 2,5-Hexandion beobachtete man eine direkt erfolgende Farbänderung von türkis-blau zu dunkelrotbraun. Aus dieser Lösung schieden sich nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur dunkelrot-violette Kristalle ab, die in einer Ausbeute von 61 % isoliert werden können. Der erhaltene Feststoff (Schmelzpunkt: 211° C) war nahezu unlöslich in gängigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie etherischen Lösungsmitteln (THF, Et₂O), so dass eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht erfolgen konnte. In chlorierten Lösungsmitteln, Alkoholen, DMSO, Acetonitril und Aceton sowie an der Luft konnte eine Zersetzung beobachtet werden, die allerdings im Vergleich zum eingesetzten Bis(fulven)komplex **4** relativ langsam verläuft.

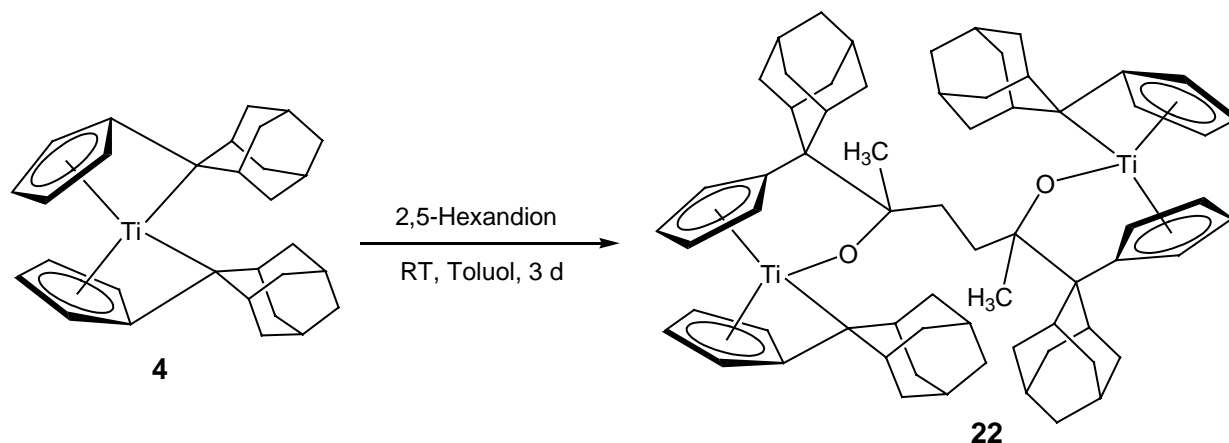


Abb. 3.50: Umsetzung von **4** mit 2,5-Hexandion zu **22**.

Direkt aus der Reaktionslösung konnten Einkristalle in Form rotvioletter Nadeln isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass entsprechend der Eigenschaften der Substanz, sich nicht wie erwartet ein einkerniger, zu **20** analoger, Titan(IV)bis(*O*- σ , π -chelate)komplex gebildet hat. Vielmehr wurden in **22** zwei Fulvenliganden durch die Insertion eines Moleküls 2,5-Hexandion zu einem Bis(cyclopentadienyl)liganden verknüpft, der durch seine Alkoxidsubstituenten als intramolekularer *O*-Donor zwei Titanzentren verbrückt. Der

sterische Anspruch des Adamantylsubstituenten verhindert eine Insertion in die Titan–C_{exo}-Bindung des zweiten Fulvenligandens.

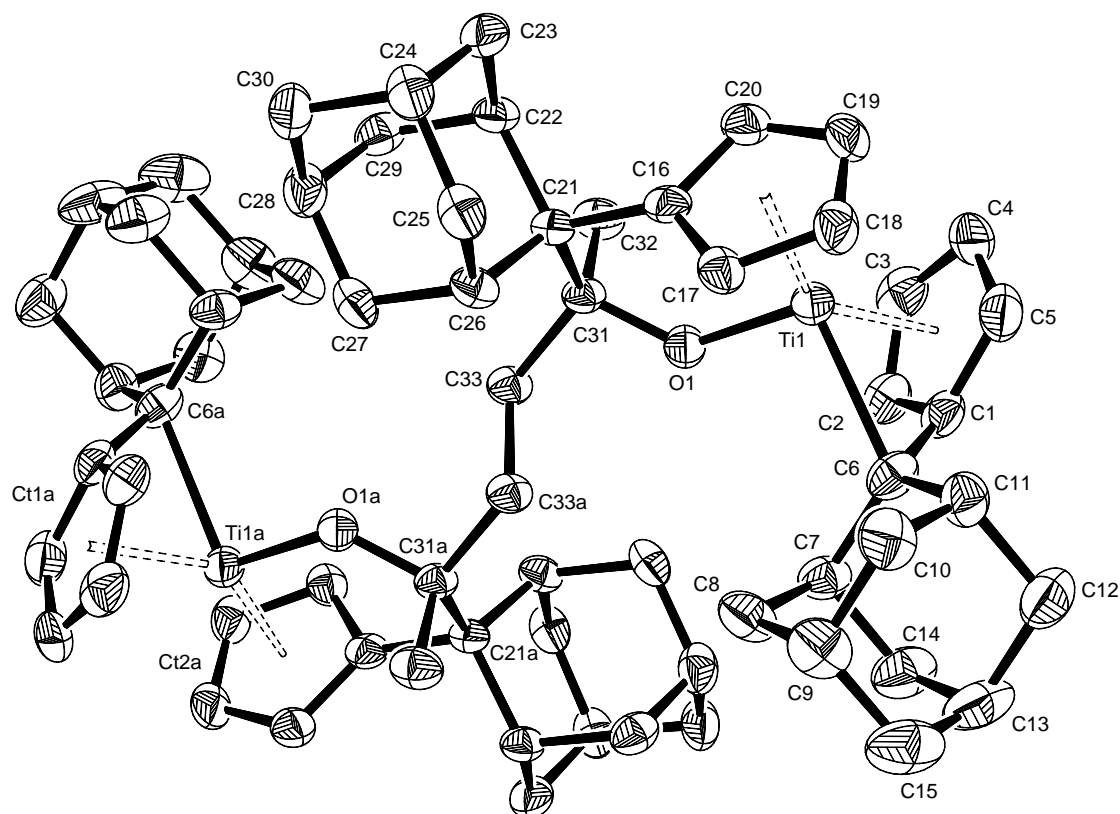


Abb. 3.51: Molekülstruktur von **22** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, ohne Lösungsmittel). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 1.856(3), O1–C31 1.425(5), C21–C31 1.646(6), C31–C33 1.568(6), C33–C33a 1.521(8), C16–C21 1.544(6), Ti1–C1 2.146(5), Ti1–C2 2.295(5), Ti1–C3 2.460(5), Ti1–C4 2.481(4), Ti1–C5 2.319(5), Ti1–C6 2.354(5), C1–C6 1.453(7), C1–C2 1.438(7), C2–C3 1.404(7), C3–C4 1.417(7), C4–C5 1.400(7), C1–C5 1.433(7), Ti1–Ct1 2.010, Ti1–Ct2 2.032, Ct1–Ti1–Ct2 138.9, O1–Ti1–C6 102.84(15), Ct1–Ti1–C6 71.6, Ct2–Ti1–O1 103.7, Ti1–O1–C31 131.9(3). Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20, Ct1a = Schwerpunkt C1a–C5a, Ct2a = Schwerpunkt C16a–C20a; Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-x, -y, -z + 1$ (nur das (R,S,S,R)-Isomer ist abgebildet).¹⁰

Die Verbindung **22** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das halbe Molekül wird komplettiert durch eine *C_i*-Symmetrieoperation. Die pro Molekül **22** vorhandenen zwei Moleküle Toluol sind fehlgeordnet und wurden auf zwei Lagen verfeinert. Das Inversionszentrum in **22** liegt in der Mitte der C33–C33a-Bindung. Die Verbindung **22** besitzt vier stereogene Zentren, sowohl die Titanatome als auch die Atome C31 und C31a weisen jeweils vier unterschiedliche Substituenten auf. Durch die *C_i*-Symmetrie werden jedoch zwei konstitutionell identische, aber zueinander enantiomere Fragmente miteinander verknüpft, so dass **22** als *meso*-Verbindung bezeichnet werden kann.

¹⁰ die Konfiguration ist in der Reihenfolge (Ti1, C31, Ti1a, C31a) angegeben.

Eine Umsetzung von **4** mit nur 0.5 Äquivalenten 2,5-Hexandion führte zu keinen signifikanten Änderungen in der Höhe der Ausbeute. Die Schwerlöslichkeit von **22** (Schmelzpunkt: 160° C (Zers.)) wird vermutlich durch die starren Chelatanordnungen bedingt. Die erhöhte Inertheit von **22** im Vergleich zu bekannten Fulventitankomplexen wird wahrscheinlich ebenfalls durch die sterische Überfrachtung der Substituenten an den Fulven- bzw. Cyclopentadienylliganden hervorgerufen. Im MS-Spektrum (EI, 70 eV) von **22** lässt sich das Signal des Molekülkations bei einer Masse von $m/z = 1003$ nur mit einer äußerst schwachen Intensität von 1 % detektieren.

Ein zu **22** analoger bis(alkoxid)verbrückter dinuklearer Komplex **23** konnte durch die Umsetzung von **4** mit 1,4-Cyclohexandion¹¹ in THF in einer Ausbeute von 68 % erhalten werden (Abb. 3.51). Die Verbindung **23** weist einen Schmelzpunkt von 230° C (Zers.) auf, das Verhalten gegenüber Luft und halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie die Löslichkeit entsprechen derjenigen von **22**. Das MS-Spektrum (EI, 70 eV) von **23** zeigt das Signal des Molekülkations bei einer Masse von $m/z = 1000$ ebenfalls mit einer relativen Intensität von 1 %.

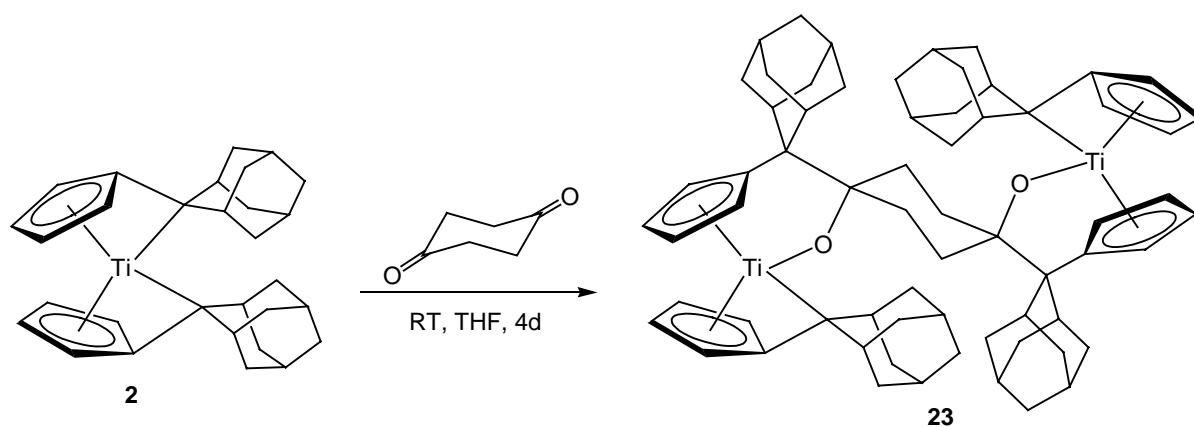


Abb. 3.52: Umsetzung von **4** mit 1,4-Cyclohexandion zu **23**.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **23** wurden bei Raumtemperatur direkt aus einem Reaktionsansatz in Form rotvioletter Plättchen erhalten. Die Verbindung **23** kristallisiert mit zwei unabhängigen halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, pro Formeleinheit finden sich zusätzlich zwei Moleküle Toluol. Die beiden halben Moleküle werden durch ein Symmetriezentrum, das jeweils im Zentrum

¹¹ Die Umsetzung von **2** mit 1,4-Cyclohexandion führt zu einem annähernd farblosen, schwerlöslichen Feststoff, bei dem es sich vermutlich um ein polymeres Produkt handelt.

des Cyclohexanringes liegt, vervollständigt. Die beiden unabhängigen Moleküle, von denen eines in Abb. 3.52 gezeigt ist, sind innerhalb der Messgenauigkeit in ihrem Aufbau nahezu identisch.

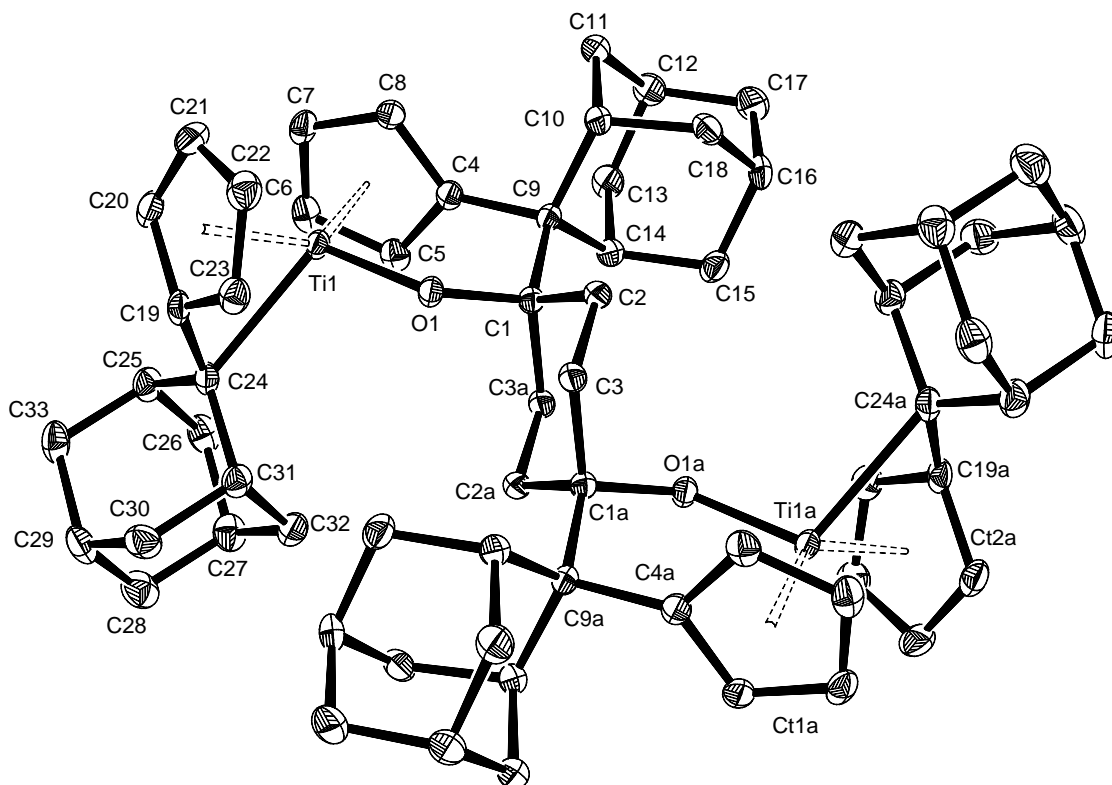


Abb. 3.53: Molekülstruktur von **23** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, ohne Lösungsmittelmoleküle, nur ein unabhängiges Molekül gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 1.886(14), O1–C1 1.436(2), C1–C9 1.638(3), C1–C2 1.533(3), C1–C3a 1.549(3), C2–C3 1.529(3), C4–C9 1.528(3), Ti1–C19 2.167(2), Ti1–C20 2.338(2), Ti1–C21 2.479(2), Ti1–C22 2.457(2), Ti1–C23 2.289(2), Ti1–C24 2.418(2), C19–C24 1.444(3), C19–C20 1.443(3), C20–C21 1.405(4), C21–C22 1.407(3), C22–C23 1.401(3), C19–C23 1.445(3), Ti1–Ct1 2.024, Ti1–Ct2 2.015, Ct1–Ti1–Ct2 137.7, O1–Ti1–C24 108.36(7), Ct1–Ti1–O1 103.7, Ct2–Ti1–C24 70.3, Ti1–O1–C1 134.03(12). Ct1 = Schwerpunkt C4–C8, Ct2 = Schwerpunkt C19–C23, Ct1a = Schwerpunkt C4a–C8a, Ct2a = Schwerpunkt C19a–C23a, (Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) – x, – y, – z); nur das (*S,R*)-Isomer ist abgebildet).¹²

Die zentrosymmetrische, heterochirale Verbindung weist, da das Insertionssubstrat symmetrisch ist, im Gegensatz zu **22** nur zwei stereogene Zentren auf.

Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen **22** und **23** sind einander sehr ähnlich und werden im folgenden gemeinsam diskutiert. Die Ti-Abstände zu den C_{exo}-Atomen der Fulvenliganden liegen mit 2.354(5) (**22**) und 2.418(2) (**23**) Å im mittleren Bereich bekannter Ti–C_{exo}-Bindungen in Fulvenkomplexen, die von bis 2.281(14) Å in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\eta^6\text{-$

¹² die Konfiguration ist in der Reihenfolge (Ti1, Ti1a) angegeben.

$C_5Me_4=CH_2$]^[131] bis zu 2,61 Å in [$\{Cp^*Ti(\eta^6-C_5H_4=CR_2)\}_2(\mu^2,\eta^1,\eta^1-N_2)$, $CR_2 = \text{adamantyl}$]^[61] variieren. Für die exocyclische $C_{\text{ipso}}-C_{\text{exo}}$ -Bindung finden sich mit 1.453(7) (**22**) und 1.444(3) Å (**23**) Werte, die im Vergleich zum unkoordinierten Fulven **3** (1.342(2) Å)^[132] zwar deutlich länger sind, aber noch im Bereich zwischen klassischen $C_{\text{sp}^3}-C_{\text{sp}^2}$ -Einfach- und $C_{\text{sp}^2}-C_{\text{sp}^2}$ -Doppelbindungen (1.51 bzw. 1.32 Å)^[91] liegen.

Tab. 3.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **20**, **22** und **23** (Δ = Abstand zwischen dem Schwerpunkt und der Ringnormalen der Fünfringebene; ϑ = Abknickwinkel von C_{exo} aus der Fünfringebene; (C_{keto} = ehemaliges Carbonylkohlenstoffatom des Insertionssubstrats).

	20	21	22
Ti–O	1.886(14) 1.8964(13)	1.856(3)	1.886(14)
O– C_{keto}	1.411(2) 1.409(2)	1.425(5)	1.436(2)
$C_{\text{keto}}-C_{\text{exo}}$	1.630(3) 1.641(3)	1.646(6)	1.638(3)
$C_{\text{ipso}}-C_{\text{exo}}$	1.537(3) 1.536(3)	1.544(6)	1.528(3)
$C_{\text{ipso(fv)}}-C_{\text{exo(fv)}}$	-	1.453(7)	1.444(3)
Ti– $C_{\text{exo(fv)}}$	-	2.354(5)	2.418(2)
Ti–Ct	2.052 2.047	2.032	2.024
Ti–Ct _(fv)	-	2.010	2.015
Ct–Ti–Ct	141.7	138.9	137.7
Ti–O– C_{keto}	120.15(12) 119.85(12)	131.9(3)	134.03(12)
O–Ti– $C_{\text{exo(fv)}}$	-	102.84(15)	108.36(7)
Δ	-	0.337	0.323
ϑ	-	34.2	32.5

Dementsprechend ist durch den hohen Anteil des $\pi-\eta^5,\sigma-\eta^2$ -Koordinationsmodus die Alternanz zwischen Einfach- und Doppelbindungen im Fulvenring vergleichsweise weniger stark ausgeprägt: Variieren diese im freien Fulven von 1.327(3) bis 1.459(2) Å,^[132] so beträgt im Fulvenliganden von **22** die kürzeste „Doppel“-bindung 1.400(7) (3) Å (C4–C5) (**23**: 1.401(3) Å (C22–C23)) und die längste „Einfach“-bindung 1.438(7) Å (C1–C2) (**22**: 1.443(3) Å (C19–C23)). Die Abwinklung ϑ der exocyclischen Bindung in Richtung Metallzentrum beträgt 34.2° (**22**) bzw. 32.5° (**23**). Die Normale vom Titanzentrum auf die Fünfringebene des Fulvenliganden ist um 0.337 (**22**) bzw. 0.323 Å (**23**) aus dem Schwerpunkt der Ringatome in Richtung des C_{ipso} -Atoms verschoben. Auch die O-Donor-funktionalisierten Ligandsegmente

in **22** und **23** weisen im Vergleich zu verwandten Insertionsprodukten nur geringe strukturelle Unterschiede auf. Es finden sich mit Ti–O-Abständen von 1.856(3) (**22**) und 1.886(14) Å (**22**) Werte, die z.B. vergleichbar sind zum einkernigen Bis(insertionsprodukt) **20** (1.886(14) und 1.8964(13) Å). Ebenso finden sich zu **20** (1.630(3) und 1.641(3) Å) vergleichbar stark aufgeweitete C_{keto}–C_{exo}-Bindungen in **22** (1.646(6) Å) und **23** (1.638(3) Å). Um über 10° größer als im einkernigen Produkt **20** (120.15(12), 119.85(12)°) sind allerdings die Ti–O–C_{keto}-Winkel mit 131.9(3)° in **22** und 134.03(12)° in **23**. Die Ct–Ti–Ct-Koordinationswinkel liegen mit 138.9° (**22**) und 137.7° (**23**) im typischen Bereich von *bent*-Titanocenderivaten, wie die folgenden Beispiele zeigen: Cp*₂TiCl₂ (137.4(1)°),^[133] [(η⁵-C₅Me₅)Ti{η⁶-C₅Me₄=C(*p*-tolyl)₂}Cl] (138.3°),^[59] [(η⁵-C₅H₅)Ti{η⁶-C₅Me₄=C(H)*t*-Bu}(Cl)] (136.8°)^[58]).

Eine selektive Monoinserterion einer Carbonylverbindung, bei der eine zweite Fulveneinheit intakt bleibt, konnte Teuben^[74] bereits beobachten (s. Abb. 3.54). Allerdings finden sich in der Literaturstelle keine Angaben zur Stöchiometrie, in der die Reaktion mit Acetophenon, die diastereoselektiv zu dem Insertionsprodukt **24** führt, durchgeführt wurde.

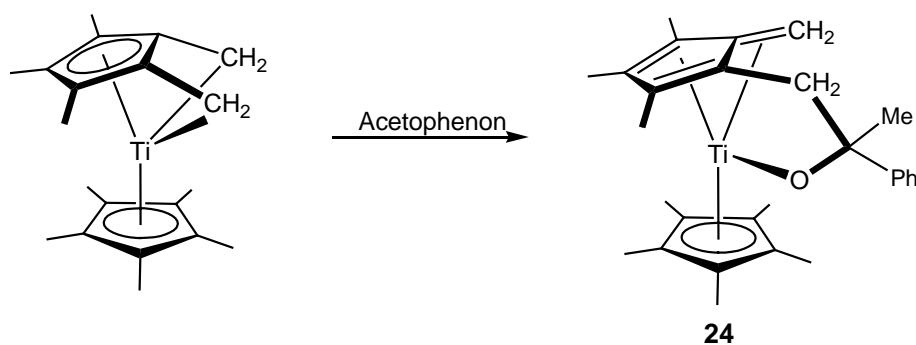


Abb. 3.54: Monoinserterion von Acetophenon zum Fulventitankomplex **24**.^[74]

3.6.2 Umsetzungen mit Trimethylaluminium

3.6.2.1 Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **4** mit Trimethylaluminium

Aus der Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **4** mit zwei Äquivalenten AlMe_3 in Toluol konnten zwei Reaktionsprodukte isoliert werden. Aus der Reaktionslösung, die einen langsam verlaufenden Farbwechsel von türkis-blau zu braun-rot zeigte, kristallisierte als erstes das Dimethyltitanocenderivat **25** aus. Dieses wurde abfiltriert, und aus der konzentrierten, mit *n*-Hexan versetzten Lösung wurde eine zweite Kristallfraktion erhalten, die neben den gelben Blöcken von **26** hellorange, rautenförmige Plättchen enthielt.

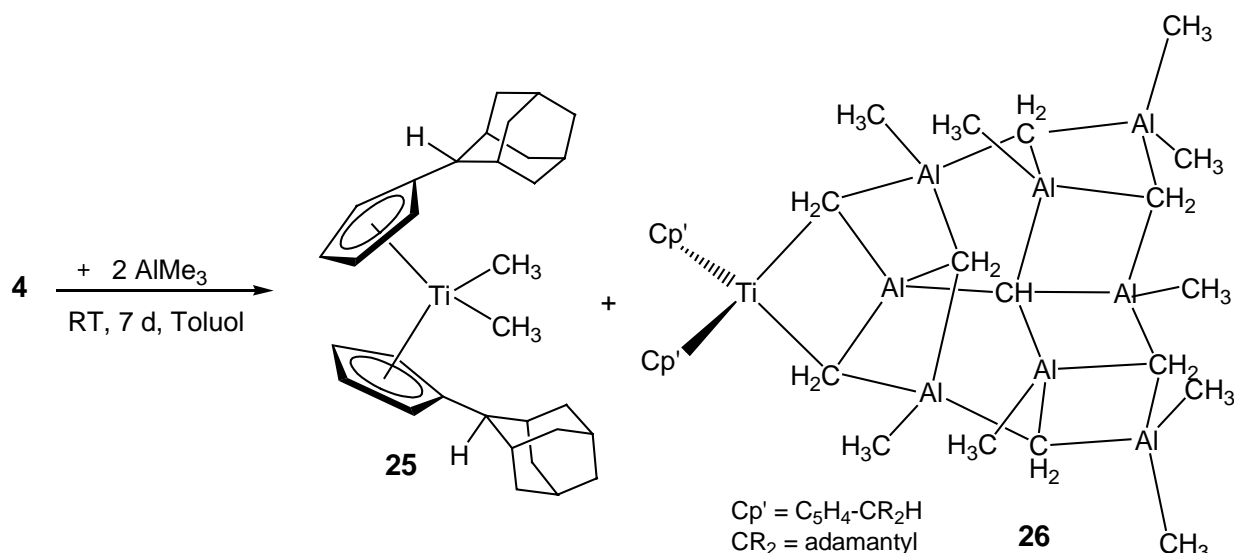


Abb. 3.55: Umsetzung von **4** mit zwei Äquivalenten AlMe_3 zu **25** und **26**.

Die röntgenographische Untersuchung dieser Kristalle zeigte, dass es sich bei der Verbindung um das „Titanocen“-substituierte Carbaalanderivat **26** handelte. Wie in **25** erfolgte also eine Protonierung der exocyclischen C-Atome der Fulvenliganden, das Carbaalanfragment hat die Zusammensetzung $[\text{TiAl}_8(\text{CH}_3)_9(\mu_3\text{-CH}_2)_7(\mu_4\text{-CH})]$. Die isolierten Ausbeuten der Verbindungen betragen 55 % für **25** und 4 % für **26**.

Das Dimethyltitanocenderivat **25** stellt formal ein zweifaches „ CH_4 -Additionsprodukt“ des Bis(fulven)titanokomplexes **4** dar. Im Gegensatz zum Dimethyltitanocen Cp_2TiMe_2 , das als Reagenz für C–C- und C–N-Knüpfungsreaktionen bekannt ist^[134,135] und bei Raumtemperatur

einen heftigen autokatalytischen Zerfall zeigen kann,^[136] ist **25** bei Raumtemperatur stabil und zersetzt sich im Festkörper bei 149° C. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das halbe Molekül wird durch eine Spiegelung komplettiert, die Spiegelebene wird von den Atome Ti1, C1 und C2 erzeugt. Die substituierten Cyclopentadienylringe liegen damit in einer exakten ekliptischen Konformation vor. Die Adamantylsubstituenten führen im Vergleich zu Cp_2TiMe_2 , das ebenfalls eine ekliptische Konformation und eine annähernde C_{2v} -Symmetrie aufweist, zu keinen nennenswerten Änderungen der Bindungslängen und -winkel. So liegen die Titan-CH₃-Abstände in Verbindung **25** (2.1580(19)/ 2.1625(19) Å) und Cp_2TiMe_2 (2.170(2)/ 2.181(2) Å)^[137] in einer Größenordnung.

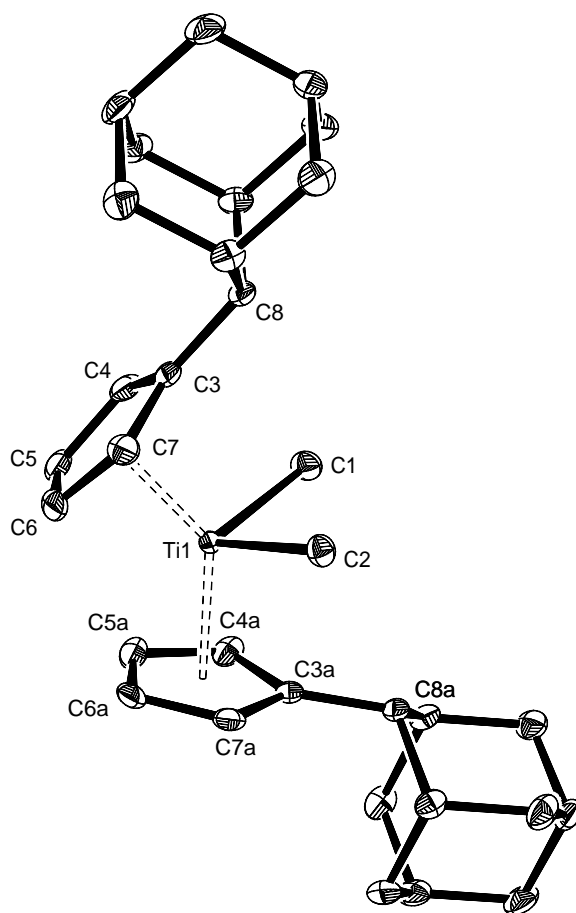


Abb. 3.56: Molekülstruktur von **25** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.1580(19), Ti1–C2 2.1625(19), C3–C8 1.5083(18), Ti1–Ct1 2.084, Ti1–Ct2 2.091, Ct1–Ti1–Ct1a 135.2, Ct1–Ti1–C1 105.2, Ct1–Ti1–C2 105.3, C1–Ti1–C2 92.59(8). Ct1 = Schwerpunkt C3–C7, Ct1a = C3a–C7a (Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $x, -y + 1/2, z$).

Gleiches gilt für die Ti–Centroid-Abstände (**25**: 2.091 Å; Cp₂TiMe₂: 2.104(2)/ 2.094(2) Å) sowie für die Centroid–Ti–Centroid-Winkel (**25**: 135.2°; Cp₂TiMe₂: 134.5°) und CH₃–Ti–CH₃-Winkel (**25**: 92.59(8)°; Cp₂TiMe₂: 91.3°).

Für die Protonen der CH₃-Gruppen findet sich im ¹H-NMR (300.1 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K) von **25** ein Singulett bei $\delta = -0.48$ ppm, die entsprechende ¹³C-Resonanz (75.5 MHz) liegt bei 42.5 ppm. Die Hochfeldverschiebung im ¹H-NMR ist für terminale Ti–CH₃-Bindungen typisch und vergleichbare Werte finden sich z.B. für Cp₂TiMe₂ (¹H-NMR: $\delta = -0.83$ ppm in Chloroform-*d*₁)^[138] oder (C₅H₂Me₃)₂TiMe₂ (¹H- /¹³C-NMR: $\delta = -0.31 / 46.0$ ppm in Benzol-*d*₆)^[73]

Die luftempfindliche Carbaalanverbindung **26** weist einen Schmelzpunkt von 116 °C (Zers.) auf. In dem MS-Spektrum (EI, 70 eV) von **26** ist kein [M]⁺-Peak beobachtbar, bei einer relativen Masse von $m/z = 446$ (40) kann das [Ti(C₅H₄CHAd)₂]⁺-Fragment als höchstmolekulare Spezies detektiert werden. Da **26** in aromatischen Lösungsmitteln schwerlöslich ist und sich in etherischen Solventien zersetzt, wurden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (500.1 MHz, 300 K) in Chloroform-*d*₁ durchgeführt. Da aber auch in diesem Fall eine langsame Zersetzung u.a. zu **25** stattfindet und der, aufgrund der C₁-Symmetrie von **26** bedingten, Signalanzahl und -vielfalt konnte durch 2D-Techniken bisher keine zweifelsfreie Zuordnung im Hochfeldbereich des Spektrums erfolgen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für die CH-Protonen der magnetisch nicht äquivalenten Cyclopentadienyl-Ringe jeweils zwei Multipletts bei einer Verschiebung von $\delta = 6.37$ und 6.51 ppm bzw. 6.42 und 6.81 ppm. Dem Methin-H-Atom kann ein Singulett bei $\delta = 7.39$ ppm zugeordnet werden. Derartige Tieffeldverschiebungen sind für Al- μ -Methylidengruppen bekannt, so finden sich beispielsweise Werte von 5.87 ppm^[139] bis 7.48 ppm.^[140] Ebenfalls stark entschirmt sind die Ti- μ -CH₂-Protonen, deren Verschiebungen als doppelte Dubletts bei $\delta = 7.19$ und 7.28 ppm (²J_{H,H} = 12.2 Hz, ³J_{H,H} = 7.0 Hz) vorliegen. Auch dies sind im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen mit Ti- μ -CH₂-Brücken erwartbare Werte.^[141-142] Die Verschiebungen der Protonen der restlichen Al- μ -CH₂-Gruppen und der terminalen CH₃-Gruppen liegen im Bereich von -1.4 bis -0.38 ppm.

Verbindung **26** (Abb. 3.57) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, pro Formeleinheit findet sich zusätzlich ein Molekül Toluol. Die Kristallstrukturanalyse von **26** war von solch ausreichender Qualität, dass alle H-

Atome der verbrückenden CH- und CH₂-Gruppen des Carbaalanfragments lokalisiert und frei verfeinert werden konnten. Betrachtet man nur das Carbaalanfragment, so erkennt man einen systematischen, relativ symmetrischen Aufbau, der näherungsweise eine Spiegelebene aufweist. Die helle Farbe und die nicht außergewöhnliche Luftempfindlichkeit der Ti(IV)-Verbindung sprechen dafür, dass die Elektronen im Aluminiumcluster lokalisiert vorliegen. Die Ti–Ct-Abstände mit 2.084 Å (Ti1–Ct1) und 2.091 Å (Ti1–Ct2) und der Ct–Ti–Ct-Winkel von 131.7° entsprechen typischen *bent*-Titanocenderivaten.

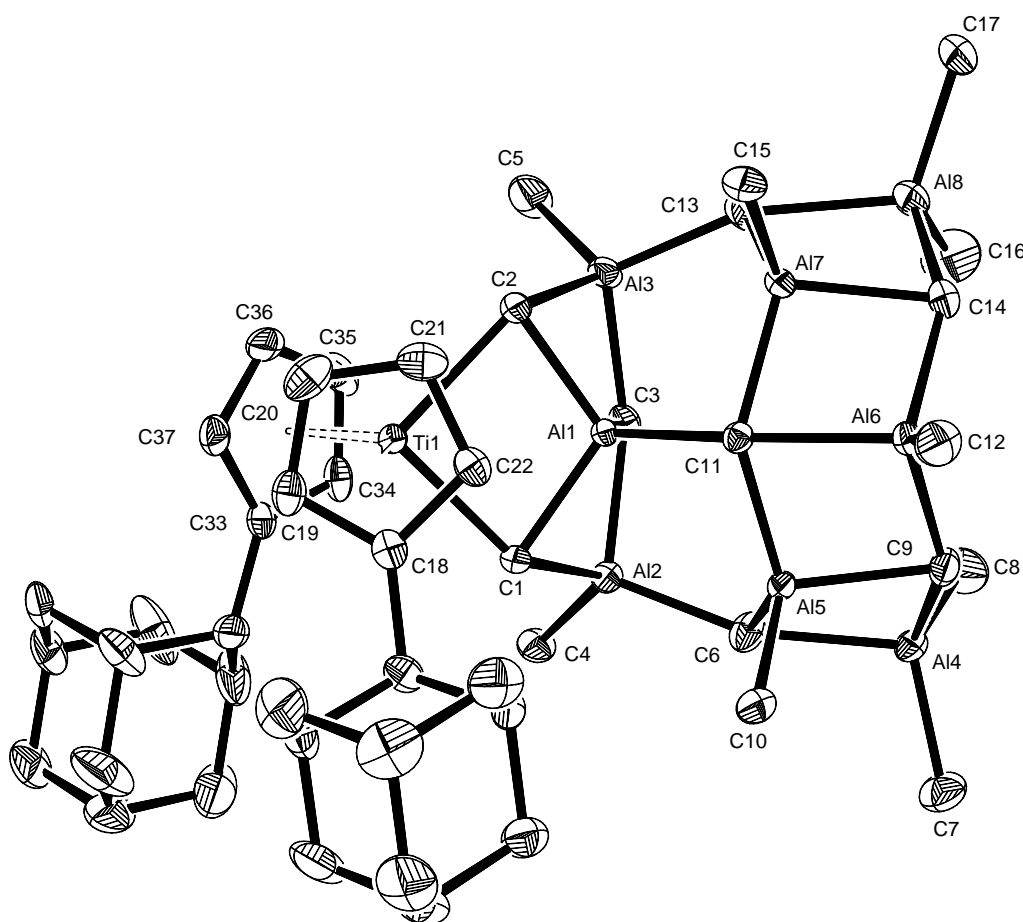


Abb. 3.57: Molekülstruktur von **26** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, ohne Lösungsmittelmolekül). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti1–C1 2.310(3), Ti1–C2 2.346(3), Al1–C1 2.005(3), Al1–C2 1.996(4), Al1–C3 2.041(4), Al1–C11 1.960(4), Al2–C1 2.211(3), Al2–C3 2.110(4), Al2–C4 1.961(4), Al2–C6 2.020(4), Al3–C2 2.196(4), Al3–C3 2.090(4), Al3–C5 1.957(4), Al3–C13 2.034(4), Al4–C6 2.175(4), Al4–C7 1.975(4), Al4–C8 1.978(4), Al4–C9 2.084(4), Al5–C6 2.025(4), Al5–C9 2.086(4), Al5–C10 1.966(4), Al5–C11 2.045(3), Al6–C9 2.038(4), Al6–C11 2.157(3), Al6–C12 1.961(4), Al6–C14 2.048(4), Al7–C11 2.051(3), Al7–C13 2.031(4), Al7–C14 2.086(4), Al7–C15 1.976(4), Al8–C13 2.191(4), Al8–C14 2.073(4), Al8–C16 1.984(5), Al8–C17 1.973(4), Ti1–Ct1 2.084, Ti1–Ct2 2.091, Ct1–Ti1–Ct2 131.7, Ct1–Ti1–C1 107.3, Ct1–Ti1–C2 107.3, Ct2–Ti1–C1 107.3, Ct2–Ti1–C2 106.4, C1–Ti1–C2 88.18(12), Ti1–C1–Al1 81.89(12), Ti1–C2–Al1 81.18(12) (Ct1 = Schwerpunkt C18–C22, Ct2 = Schwerpunkt C33–C37).

Die Verbrückung zum Titanocenfragment erfolgt über zwei μ_3 -CH₂-Gruppen mit Ti–C-Abständen von 2.310(3) und 2.346(3) Å. Die bekannteste Verbindung, in der Ti- und Al-Atome über eine Methylengruppe verbrückt vorliegen, ist das Tebbe-Reagenz (**27**),^[136] das

zur Olefinierung von Carbonylverbindungen eingesetzt werden kann.^[143-145] Die Darstellung des Tebbe-Reagenzes ist das erste Beispiel für eine C–H-Aktivierung von AlMe_3 durch eine Übergangsmetallverbindung. Durch eine basenkatalysierte Eliminierung von AlMe_2Cl bildet sich intermediär aus dem Tebbe-Reagenz das nukleophile Schrockcarben $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ (Abb. 3.58).

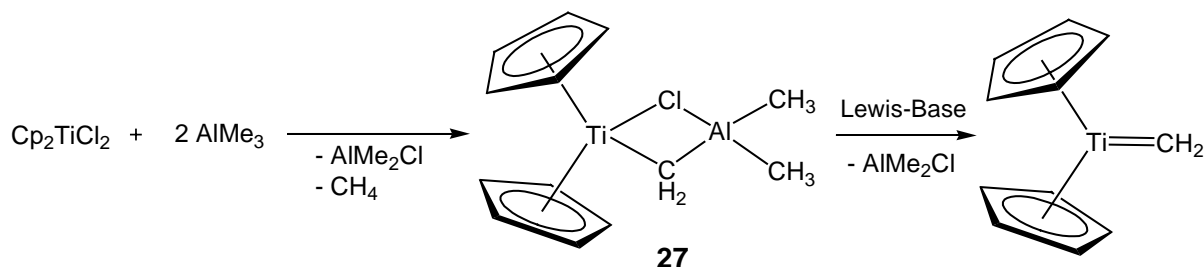


Abb. 3.58: Bildung Tebbe-Reagenz (27) und der reaktiven Spezies $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$.

Bis heute gelang allerdings keine strukturelle Charakterisierung dieser Verbindung, ebenso wenig die der dinuklearen homologen Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-CH}_2)]_2$ ^[146] In den bekannten, strukturell charakterisierten methylenverbrückten Verbindungen $[(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\mu_2\text{-CH}_2)]_2$ (2.020(5) und 2.016(5) Å),^[147] $[\text{Cp}_2\text{TiRh}(\text{COD})(\mu_2\text{-CH}_2)(\mu_2\text{-}p\text{-NMe}_2\text{Ph})]$ (2.076(4) Å)^[148] und $[\text{Cp}_2\text{TiRh}(\text{COD})(\mu_2\text{-CH}_2)(\mu_2\text{-CH}_3)]$ (2.147(5) Å)^[149] sind die Ti- μ_2 -CH₃-Abstände um ca. 0.2 bis 0.3 Å signifikant kürzer als in **26**. Auch in $[(t\text{Bu}_3\text{PN})\text{Ti}(\mu_2\text{-}t\text{Bu}_3\text{PN})(\mu_3\text{-CH}_2)_2(\mu_2\text{-AlMe}_2)_2(\text{AlMe}_3)]$ ^[139] (s. Verbindung **30** in Abb. 3.65) weisen die Ti- μ_3 -Methylen-Abstände mit 2.013(7) und 2.125(6) Å deutlich geringere Werte auf.¹³

Die $[\text{TiAl}_8(\mu_3\text{-CH}_2)_7(\mu_4\text{-CH})]$ -Einheit in **26** bildet ein offenes Gerüst, in dem alle Aluminium-Atome vierfach koordiniert in einer verzerrt tetraedrischen Koordination vorliegen.¹⁴ Die Molekülstruktur von **26** weist insgesamt sieben μ_3 -verbrückende CH_2 -Gruppen und eine μ_4 -verbrückende CH-Gruppe auf. Die Al2 / Al3- und Al4 / Al8-Atome koordinieren an drei bzw. zwei μ_3 -CH₂-Gruppen, ihre Koordinationssphäre wird durch jeweils eine bzw. zwei terminale Methylgruppen aufgefüllt. Über jeweils eine Methylgruppe, zwei μ_3 -CH₂- und eine μ_4 -CH-

¹³ Ein sehr langer Ti–C-Abstand (2.615(4) Å) findet sich in $[\{\text{Ti}(\mu_2\text{-CH}_3)_5(\mu_2\text{-CH}_2)\}\{(\text{tmeda})\text{Li}\}_3]$,^[150] allerdings erfolgt hier die Bindung der Methylen- und Methylgruppen, zwischen denen in der Struktur nicht differenziert werden konnte, an das Ti-Atom vermutlich über H-Atome.

¹⁴ Aufgrund dieses „offenen“ Aufbaus lassen sich die Wade-Regeln,^[151] die zur strukturellen Beschreibung polyedrischer Borane und auch Carbaalane erfolgreich angewendet werden können, auf **26** nicht übertragen.

Gruppe erfolgt die Koordination der Atome Al5, Al6 und Al7. Das Al1-Atom weist keine Methylgruppen auf, sondern mit drei μ_3 -CH₂-Gruppen und einer μ_4 -CH-Gruppe lediglich verbrückende Alkylgruppen.

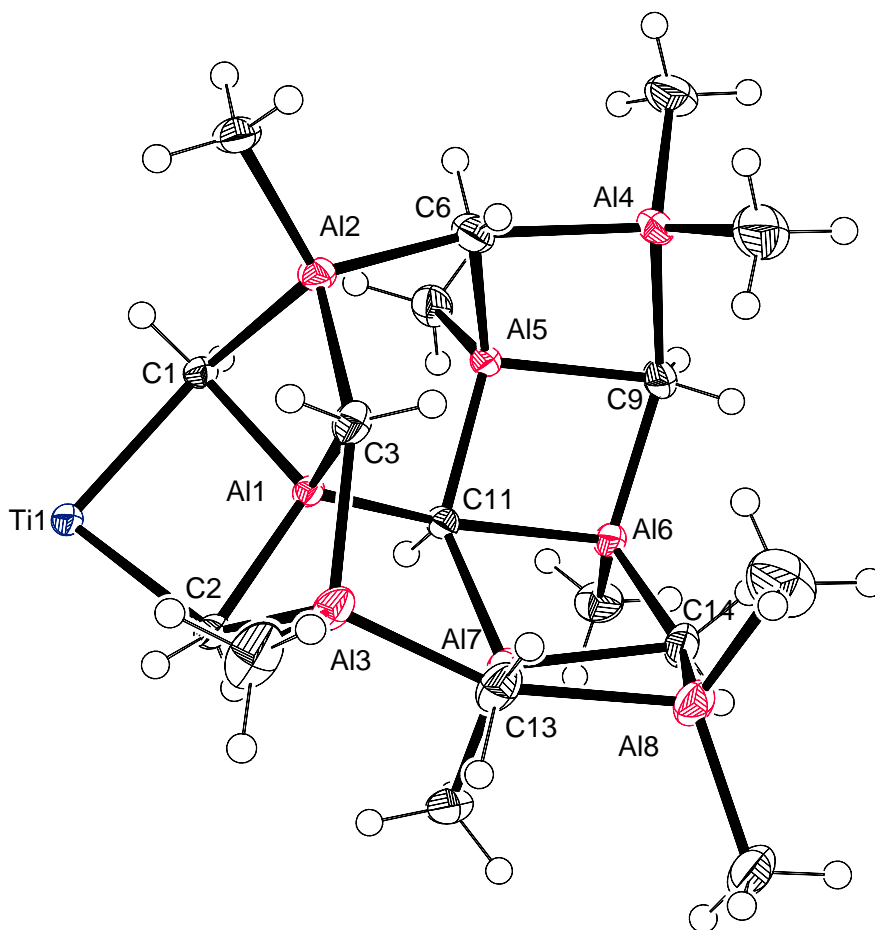


Abb. 3.59: TiAl₈(CH₃)₉(μ_3 -CH₂)₇(μ_4 -CH)-Fragment in **26**.

Die Methylengruppen in **26** sind an jeweils drei Metallzentren koordiniert. Da aber angenommen werden kann, dass diese Koordination via 2e,3z-Bindungen stattfindet, zeigen die Methylen-C-Atome einen tetraedrischen Aufbau. Dieser liegt auch für das Methin-Kohlenstoffatom C11 vor, wenn man eine Al-C-2e,2z-Bindung zwischen den Atomen C11 und Al1 sowie zwei Mehrzentrenbindungen zu den benachbarten drei Al-Atomen Al5, Al6 und Al7 annimmt.

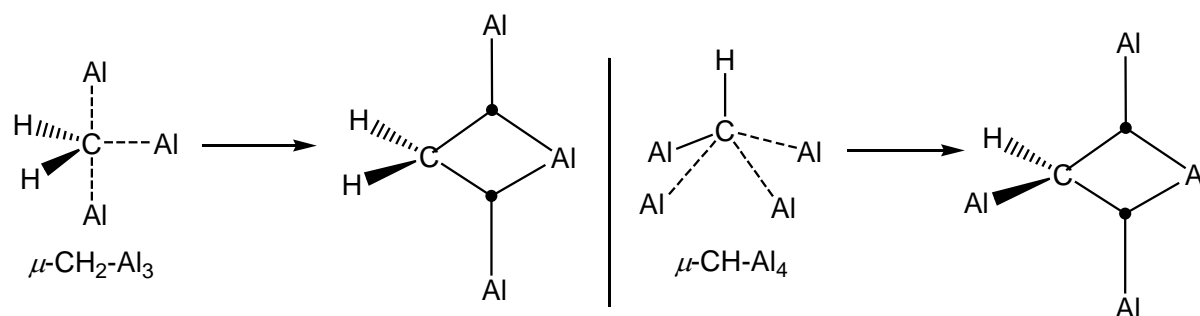


Abb. 3.60: Schematische Präsentation der Dreizentrenbindungen an den μ_3 -CH₂- und μ_4 -CH-Gruppen in **26**.

Dafür spricht die C11–Al1-Bindungslänge von 1.960(4) Å, die vergleichbar ist zu den terminalen Al–CH₃-Abständen (ca. 1.98 Å) und signifikant kürzer ist als die Abstände zu den via 2e,3z-Bindungen koordinierten Al-Atomen mit 2.045(3) (C11–Al5), 2.157(3) (C11–Al6) und 2.051(3) (C11–Al7) Å. Widersprüchlich bleibt allerdings bei dieser Betrachtungsweise, dass der Abstand vom C11-Atom zum Al6-Atom, das in zwei vom C11-Atom ausgehende Mehrzentrenbindungen involviert sein sollte, um etwa 0.1 Å länger ist als die C11–Al5- bzw. C11–Al7-Abstände. Die Al– μ -CH₂-Abstände in **26** variieren von 2.005(3) (Al1–C1) bis zu 2.211(3) (Al2–C1) Å.

Tab. 3.7: Ausgewählte interatomare Abstände zwischen den Metallatomen in **26** in Å.

M···M		M···M	
Ti1···Al1	2.8377(12)	Al6···Al7	2.6367(15)
Al1···Al2	2.5597(14)	Al6···Al7	2.6335(15)
Al1···Al3	2.5632(16)	Al7···Al8	2.6645(16)
Al4···Al5	2.6473(15)		

Die kürzesten Al···Al-Abstände im Carbaalanfragment (s. Tab. 3.7) finden sich zwischen den Atomen Al1 und Al2, Al1 und Al3 (2.56 Å im Mittel) sowie für die Al4/Al5-, Al5/Al6-, Al6/Al7- und Al7/Al8-Kontakten (2.64 Å im Mittel). Die Al1···Al2- und Al1···Al3-Abstände sind damit deutlich kürzer als der Al–Al-Abstand des im Festkörper dimer vorliegenden AlMe₃ (2.61 Å)^[152] oder als in Dialanen R₂Al–AlR₂, die für die Al–Al-Einfachbindung Abstände von ca. 2.65–2.66 Å^[153-155] aufweisen.

Die [Al₈(CH₃)₉(μ_3 -CH₂)₇(μ_4 -CH)]-Einheit kann ebenso als Addukt zweier AlR₄-Stränge angesehen werden (Abb. 3.61). Die AlR₄-Tetraeder bilden dabei kantenverknüpft die Stränge,

die wiederum über die Atome C6, C11 und C13 über Ecken verknüpft sind.

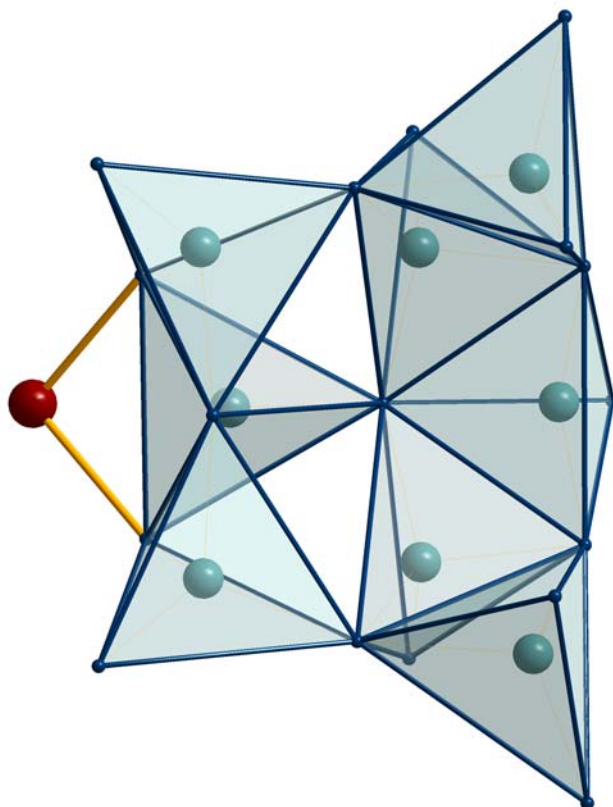


Abb. 3.61: $[\text{TiAl}_8(\text{CH}_3)_9(\mu_3\text{-CH}_2)_7(\mu_4\text{-CH})]$ -Einheit in **26**.

Um die Bindungssituation in **26** theoretisch zu untersuchen, wurden von *Koch* DFT-Rechnungen durchgeführt. Dabei stimmte die erhaltene Gleichgewichtsgeometrie sehr gut, inklusive der Positionen der verbrückenden CH- und CH_2 -Gruppen, mit den röntgenographisch erhaltenen Daten überein. Allerdings lieferten die NBO-Analysen, die durchgeführt wurden, um die Bindungssituation im Carbaalanfragment und insbesondere am C11-Atom zu analysieren, bisher keine schlüssigen Ergebnisse.¹⁵

Für die Bildung der beiden Reaktionsprodukte **25** und **26** sind ambiente Reaktionsbedingungen notwendig. Im Gegensatz zur Reaktion von **4** mit AlMe_3 bei Raumtemperatur, liefert die Umsetzung in Toluol bei erhöhter Temperatur (60°C) einen amorphen, rot-violettfarbenen, pyrophoren Feststoff.

¹⁵ B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen wurden mit Gaussian 03, die Populationsanalyse wurde mit dem darin integrierten NBO 3.1 durchgeführt.

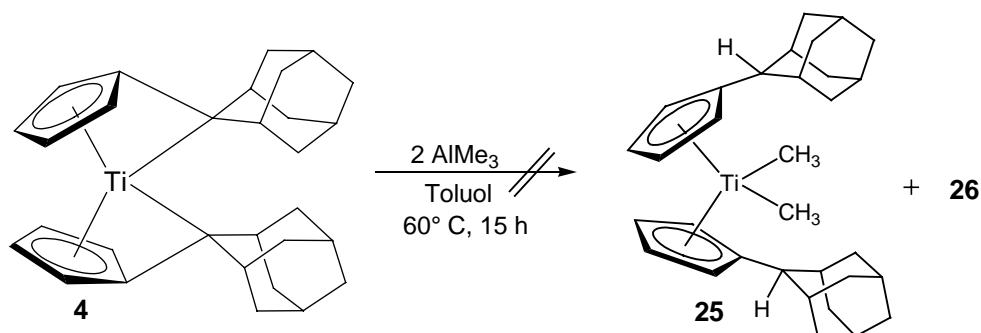


Abb. 3.62: Umsetzung von **4** mit AlMe_3 bei erhöhter Temperatur.

Dieser Feststoff konnte, da er nur in amorpher oder mikrokristalliner Form anfiel und in den NMR-Spektren paramagnetisches Verhalten zeigte, nicht charakterisiert werden. Weder das Dimethyltitanocenderivat **25** noch das Carbaalan **26** konnten im Rohprodukt der Umsetzung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Vermutlich überwiegen bei erhöhter Temperatur Carbenbildungsprozesse von Verbindung **25**.

Das Dimethyltitanocenderivat **25** verhält sich in verdünnten Lösungen unter ambienten Bedingungen inert gegenüber AlMe_3 . Erst bei sehr hohen AlMe_3 -Konzentrationen konnte eine langsame Umsetzung beobachtet werden.

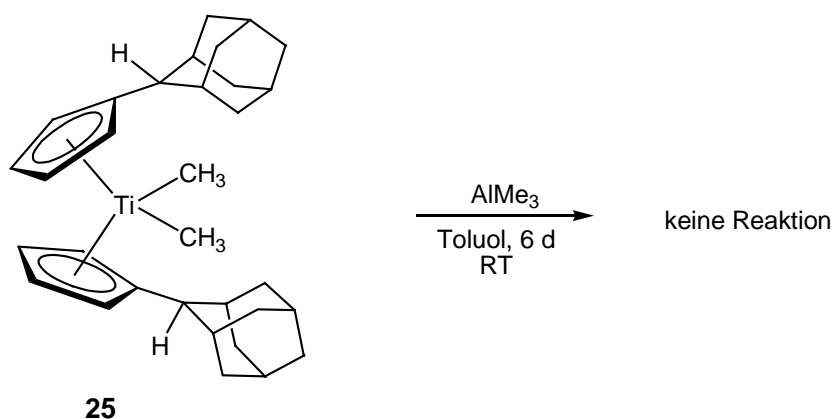


Abb. 3.63: Versuchte Umsetzung von **25** mit AlMe_3 .

Auch in diesem Falle führte die Umsetzung zu einem ebenfalls rotvioletten Produkt, das paramagnetische Eigenschaften aufwies und sich somit einer NMR-spektroskopischen Untersuchung entzog.

Ein Grund für die Entstehung von **26** könnte die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung sein, die somit den vermutlich komplexen und reversiblen Reaktionsgleichgewichten in der Lösung entzogen wird. Dafür spricht, dass auch aus der Umsetzung von Bis(fulven)komplex **4** mit nur einem Äquivalent AlMe_3 **26** in einkristalliner Form isoliert werden konnte.

Triebkraft der Reaktion ist daher vermutlich die Bildung des Dimethyltitanocenderivats **25**. Da Verbindung **4** aufgrund ihrer Zusammensetzung keine Metathesereaktionen mit der Lewis-Säure eingehen kann, bilden die nach der CH_3 -Abspaltung und C–H-Aktivierung¹⁶ verbleibenden Reste des Trimethylaluminiums um ihren Elektronenmangel auszugleichen die Clusterverbindung **26**.

Klassischerweise werden Carbaalane überwiegend durch die Hydroaluminierung von Alkinen oder Aluminiumalkyniden hergestellt.^[158-159] In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele, die über einen vergleichbaren Reaktionsverlauf wie in Abb. 3.55 zu Al-C-Clusterverbindungen führen.

So gelang *Roessky*^[140,160] ebenfalls über eine mehrfache C–H-Aktivierung von AlMe_3 die Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{M})_3\text{Al}_6\text{Me}_8(\text{CH}_2)_2\text{CH}]_5$ -Clustern **28** ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) (Abb. 3.64).

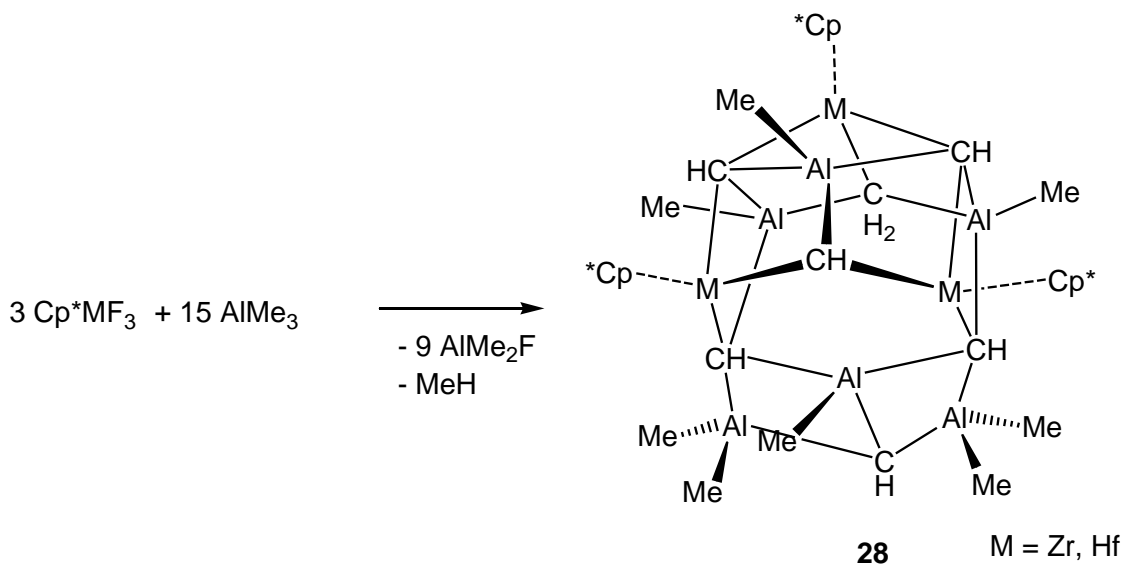


Abb. 3.64: Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{M})_3\text{Al}_6\text{Me}_8(\text{CH}_2)_2\text{CH}]_5$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)-Clustern **28**.^[140,160]

Stephan erhielt aus der Umsetzung eines Phosphinimidtitankomplexes die in Abb. 3.65 gezeigten Verbindungen **29** und **30** mit $[\text{TiAl}(\text{C})\text{CH}_3]$ - bzw. $[\text{TiAl}(\text{CH}_2)_2]$ -

¹⁶ „Echte“ C–H-Aktivierungen von Methan bzw. Benzol sind bekannt für die Imido-Zirconiumkomplexe $[(t\text{BuSiNH})_2\text{Zr}=\text{NSi}t\text{Bu}_3]$ ^[156] und $[\text{CpZr}=\text{NCMe}_3]$.^[157]

Metallacyclen.^[139,161] Zur Entstehung von Verbindung **29** muss sogar eine dreifache C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des Alans erfolgen.

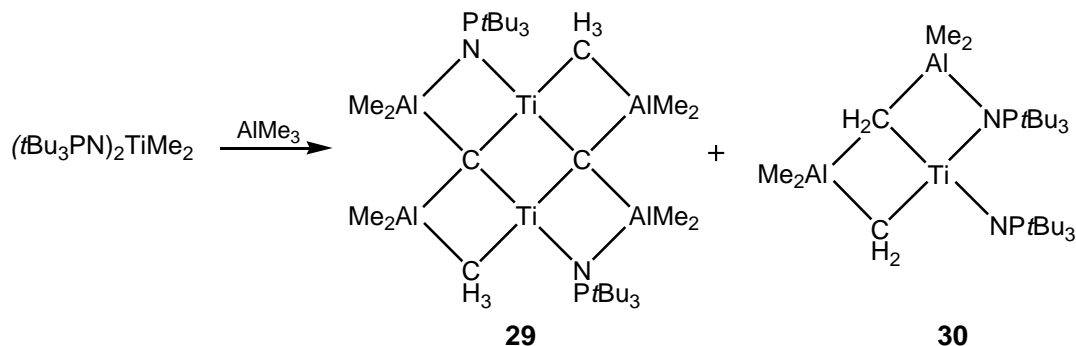


Abb. 3.65: Umsetzung von Phosphinimidtitankomplex $[(t\text{BuPN})_2\text{TiMe}_2]$ zu **29** und **30**.^[139,161]

Durchgeführte kinetische Studien zu dieser Reaktion zeigten, dass die Entstehung von **29** und **30** über einen sehr komplexen, kompetitiven Reaktionsmechanismus von Methyl-Phosphinimid-Metathese und C–H-Aktivierungen führt.

Auch die Umsetzung mit dem Phosphinimidtitankomplex $[\text{Cp}(i\text{PrPN})\text{TiMe}_2]$ verläuft u.a. über eine dreifache C–H-Aktivierung zu Verbindung **31**.^[162] Verbindung **31**, die ein vergleichbares Strukturmotiv zu **30** besitzt, weist ein Carbid-C-Atom mit einer sehr verzerrt tetraedrischen Struktur auf. Wird Trimethylaluminium im Überschuss eingesetzt, so vermag **31** ein weiteres Molekül AlMe_3 unter Ausbildung der Spezies **32** anzulagern, wobei die beiden Verbindungen **31** und **32** in einem Gleichgewicht vorliegen. Verbindung **32** zeigt als strukturelle Besonderheit ein fünffach koordiniertes, pseudo-trigonal-bipyramidales Carbidzentrum

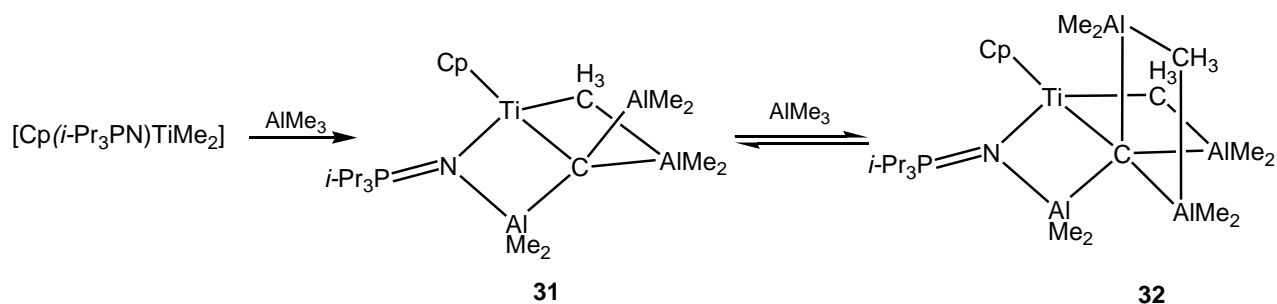


Abb. 3.66: Umsetzung von Phosphinimidtitankomplex $[\text{Cp}(i\text{PrPN})\text{TiMe}_2]$ zu **30** und **31**.^[162]

Desweiteren konnte *Stephan* auch ausgehend von der Bis(thiolat)titanverbindung $[\text{Cp}(\text{NiPr}_3\text{P})\text{Ti}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2]$ einen Aluminium- μ_4 -Carbido-Komplex^[163] erhalten.

Neben diesen Beispielen für die Gruppe IV führt auch die Et_2O -induzierte Spaltung von Yttrium-Tetraaluminaten über multiple C–H-Aktivierungen zu Yttrium-Aluminium-Methinclustern $[\text{Cp}^*_4\text{Y}_4(\mu_2\text{-CH}_3)_2\{(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)_2\}_4(\mu_4\text{-CH})_2]$.^[164] Die Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{HNP-}i\text{Pr}_3)\text{Cl}_2$ mit AlMe_3 liefert u.a. die Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_4(\mu\text{-Cl})_3(\mu_2\text{-CH}_2)_3\text{AlMe}][(\text{Me}_2\text{Al})_2(\mu_4\text{-CH})(\text{AlCl}_2\text{Me})_2]$, die ein Aluminium-Methincluster als Anion aufweist.^[165]

3.6.2.2 Umsetzung von Bis(fulven)titancomplex 2 mit Trimethylaluminium

Versetzte man bei Raumtemperatur eine Toluollösung des Bis(fulven)titancomplexes **2** mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium, so konnte selbst über einen Zeitraum von 14 d keine Farbveränderung der Lösung beobachtet werden.

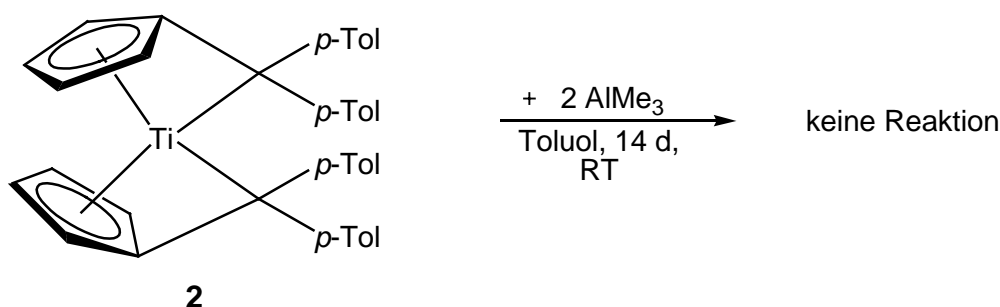


Abb. 3.67: Versuchte Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten AlMe_3 .

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der primären grünen, öligen Reaktionsmischung ergab, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte. Im ^1H -NMR-Spektrum ($\text{Benzol-}d_6$) finden sich lediglich Signale für den Bis(fulven)titancomplex **2**, sowie für die Resonanzen der

Protonen der Methylgruppen des nicht umgesetzten AlMe_3 ein Singulett bei $\delta = -0.39$ ppm.¹⁷ Das im Gegensatz zur AlMe_3 -Umsetzung des Bis(fulven)titankomplexes **4** in diesem Fall keine Reaktion stattfand, war, da sich die beiden Ausgangsverbindungen zwar in ihrem Substitutionsmuster am exocyclischen C-Atom unterscheiden, ansonsten aber vergleichbare strukturelle Parameter aufweisen, ein äußerst überraschendes Ergebnis. Anders als im Fall der Umsetzungen der Bis(pentafulven)titankomplexe mit den 1,4-Diketonen (s. Kapitel 3.6.1), erscheint es unwahrscheinlich, dass die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der C_{exo} -Substituenten in **4** und **2** die Reaktion von **2** mit AlMe_3 gänzlich verhindern.

3.6.2.3 Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **5** mit Trimethylaluminium

Da unerwarteter Weise der Bis(fulven)titankomplex **2** keine Umsetzung mit AlMe_3 zeigte, wurden Reaktionen des gemischten Bis(fulven)titankomplexes **5** mit AlMe_3 durchgeführt.

Nach dem Versetzen einer Toluol-Lösung von **5** mit der doppelten molaren Menge AlMe_3 konnte ein langsam verlaufender Farbwechsel der Lösung von grün zu rotbraun beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von 7 d wurde die Reaktionslösung vollständig eingeeengt und aus einem *n*-Hexan-Extrakt des Rohproduktes konnte ein roter, sehr luftempfindlicher Feststoff isoliert werden.

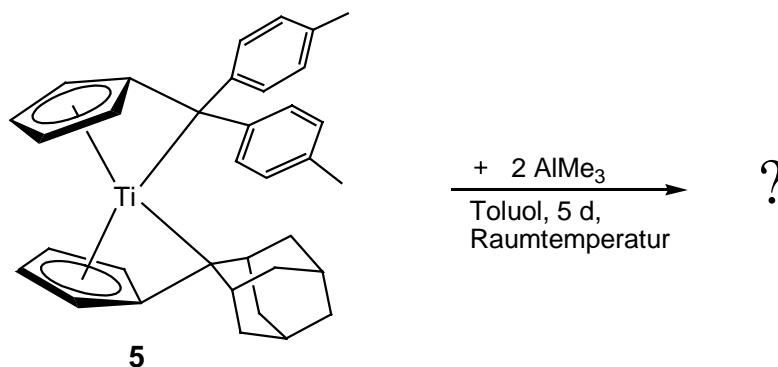


Abb. 3.68: Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **5** mit zwei Äquivalenten AlMe_3 .

¹⁷ Literaturwert: $\delta = -0.37$ ppm^[166]

Das in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln (in Donor-Solventien wie THF und Et₂O erfolgt Zersetzung) sehr gut lösliche, rote Produkt zeigte leider keinerlei Tendenzen zur Kristallisation und konnte nur in amorpher Form isoliert werden. Da von diesem Produkt (Schmelzpunkt: 90–94° C (Zers.)) bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten wurden, bleibt der strukturelle Aufbau ungeklärt. Ein Strukturvorschlag für das Reaktionsprodukt kann nur anhand der NMR-spektroskopischen Untersuchungen formuliert werden. Das dazugehörige komplexe ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 3.69) lässt diesbezüglich einige Aussagen zu.

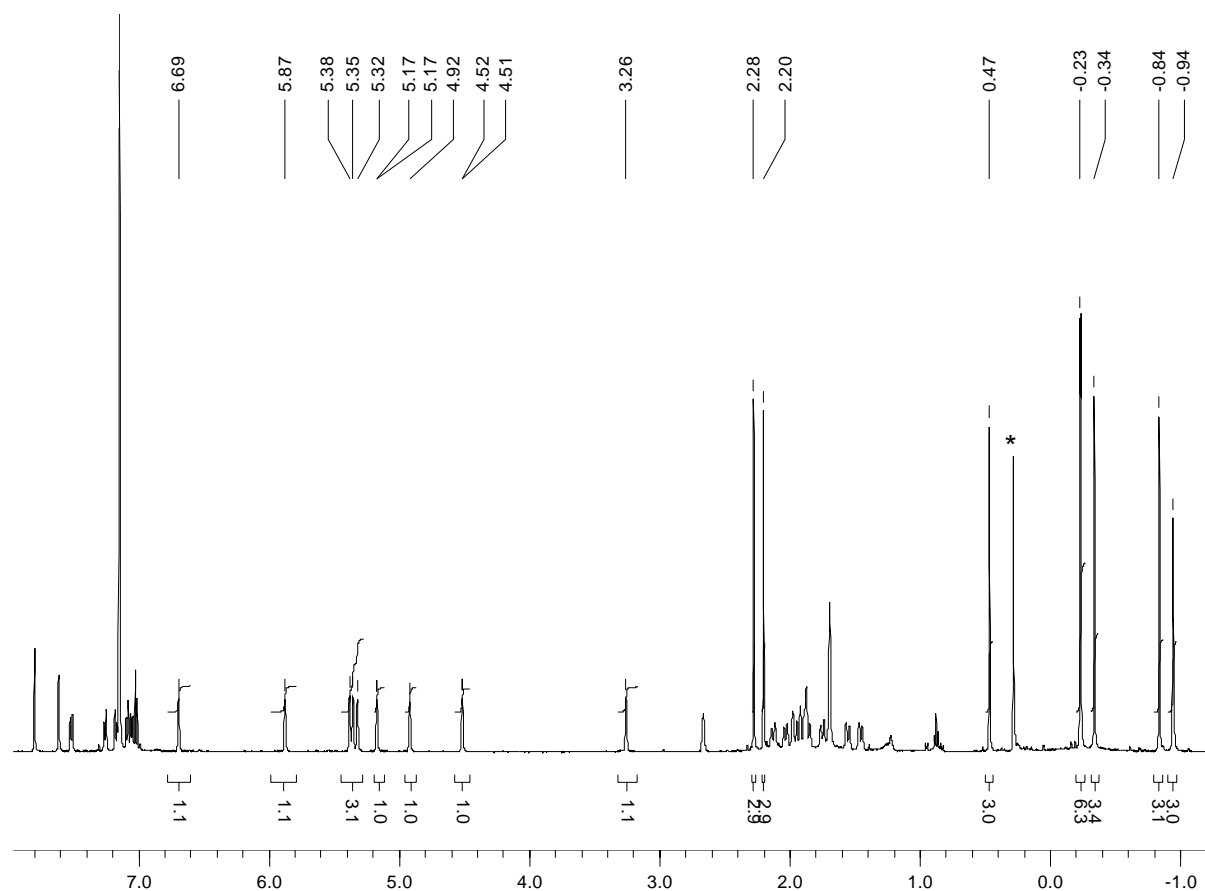


Abb. 3.69: ¹H-NMR (500.1 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K) des isolierten Produktes aus der Umsetzung von **5** mit zwei Äquivalenten AlMe₃ (* = Schliff fett).

Die ehemaligen Fulvenliganden liegen im isolierten Produkt als substituierte Cyclopentadienylringe vor, die, da sich jeweils vier Multiplets für die Ringprotonen ($\delta = 4.51$, 5.17, 5.38 und 5.88 ppm für den (*p*-tolyl)₂-substituierten Cp-Ring; 4.92, 5.32, 5.36 und 6.69

ppm für den adamantyl-substituierten Cp-Ring) finden, beide nicht um die Ti–Ct-Bindungsachse frei drehbar sind. Das C_{exo}-Atom des adamantyl-substituierten Cp-Ringes ist protoniert worden, die entsprechenden Resonanz findet sich bei $\delta = 3.26$ ppm (¹H) bzw. 43.0 ppm (¹³C) (**25**: $\delta = 2.66$ bzw. 44.8 ppm). Dass dieser Cyclopentadienylring keine freie Drehbarkeit zeigt, ist vermutlich auf sterische Ursachen zurückzuführen. Im Gegensatz dazu weist das C_{exo}-Atom des (*p*-tolyl)₂-substituierten Cp-Ringes kein Proton auf. Da für die Kerne der zwei *p*-Tolyl-Substituenten, anders als im Substrat **5**, jeweils einzelne, separierte Signale gefunden werden und dies generell nur beobachtet wird, wenn der Fulven- bzw. Cyclopentadienylligand chelatisierend koordiniert, liegt es nahe, dass eine AlMe₃-Einheit das Ti- und C_{exo}-Atom verbrückt. Bei $\delta = -0.94, -0.84, -0.34, -0.23$ (2 x) und 0.46 ppm liegen sechs Singulets, die aufgrund ihrer Hochfeldlage und Signalintensitäten CH₃-Gruppen, die in irgendeiner Form an Aluminium- bzw. Titanatome koordinieren, zugeordnet werden müssen. Die restlichen Signale entsprechen in ihren Signalverhältnissen exakt den Protonen der Adamantyl- und *p*-Tolyl-Substituenten. Demnach hat das isolierte Produkt eine andere Zusammensetzung, nämlich plus ein zusätzliches H-Atom, als es der eingesetzten 2 : 1 (AlMe₃ : **2**)-Stöchiometrie entspräche.

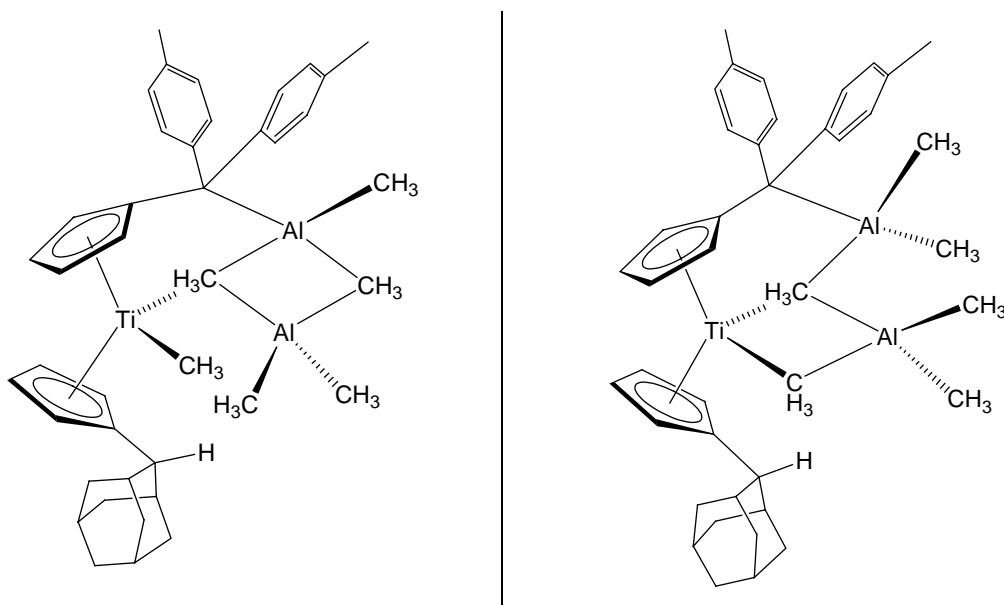


Abb. 3.70: Strukturvorschläge **A** (links) und **B** (rechts) für das isolierte Produkt aus der Umsetzung von **5** mit zwei Äquivalenten AlMe₃.

Ein weiterer Aspekt ist, dass die Signale der CH₃-Gruppen als scharfe Singulets vorliegen, und damit eine fluktuierende Struktur der AlMe₃-Einheit unwahrscheinlich ist. Anhand dieser Überlegungen lassen sich zwei Strukturvorschläge **A** und **B** formulieren (s. Abb. 3.70). Beide

weisen zwei Alanat-Einheiten auf, von denen jeweils eine über eine 2e,3z-Bindung den (*p*-tolyl)₂-substituierten Cp-Liganden mit dem Titanzentrum verbrückt. Das Titan(IV)zentrum in **A** weist eine terminale Methylgruppe und eine μ_2 -CH₃-Gruppe auf, während in **B** eine zweifache Ti(IV)- μ_2 -CH₃-Koordination vorliegt. Wenn man davon ausgeht, dass die Al-Atome erwartungsgemäß vierfach koordiniert sind, ergeben sich für die restlichen Methylgruppen zwangsläufig die in Abb. 3.70 gezeigten Anordnungen. Massenspektrometrisch konnten keine Hinweise gefunden werden, die Aufschluss über die Struktur der isolierten Verbindung geben. Im EI-Spektrum kann lediglich als einziges identifizierbares Fragment bei einer Masse von m/z (%) = 678 (8) das [**5** - H]⁺-Fragment detektiert werden.

3.6.2.4 Umsetzungen der N₂-Fulventitankomplexe **33** und **34** mit Trimethylaluminium

Um Hinweise für die unterschiedlichen Reaktivitäten der Bis(fulven)titankomplexe **2** und **4** gegenüber Trimethylaluminium zu erhalten, wurden ebenfalls Umsetzungen mit den von Scherer^[61] synthetisierten Distickstofftitankomplexen, die sowohl in der di(*p*-tolyl)- (**33**) als auch in der adamantyl- (**34**) substituierten Fulvenvariante bekannt sind, durchgeführt.

Die bei Raumtemperatur in Toluol unter Argonatmosphäre erfolgten Umsetzungen mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium verliefen jedoch im Gegensatz zu der Reaktion bzw. „Nichtreaktion“ der Bis(fulven)titankomplexe **2** und **4** weitestgehend analog (Abb. 3.71).

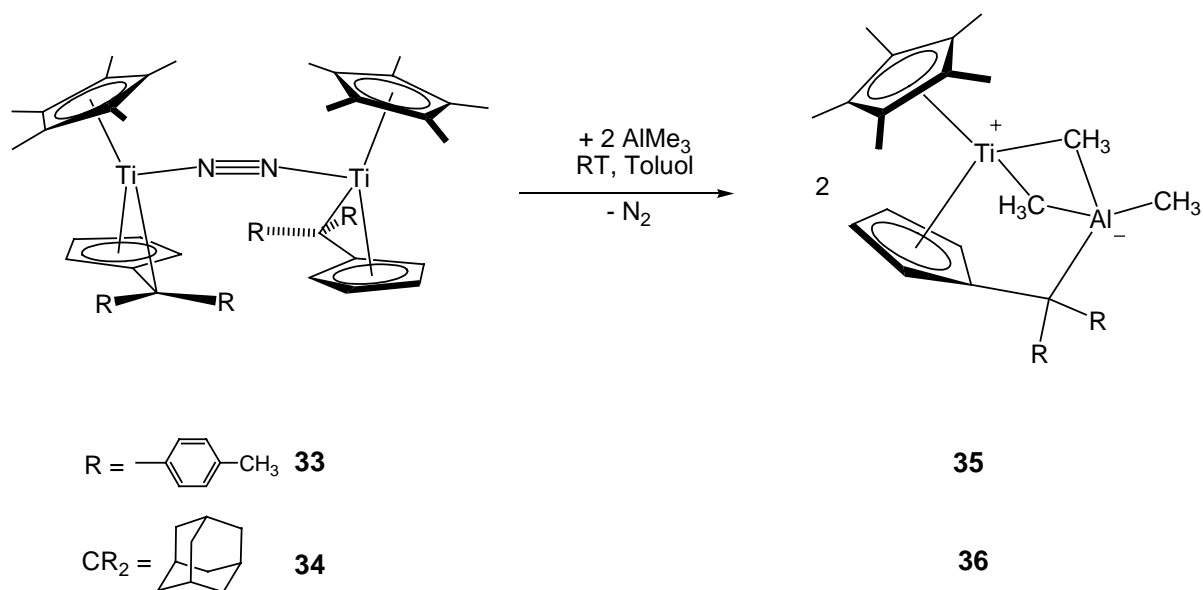


Abb. 3.71: Umsetzung der N₂-Fulventitankomplexe **33** und **34** mit AlMe₃ zu den Betainen **35** und **36**.

Der di(*p*-tolyl)-substituierte N₂-Fulventitankomplex **33** reagierte in gleicher Weise wie die adamantylsubstituierte Variante **34** mit AlMe₃ unter Ausbildung eines zwitterionischen heterodinuklearen Komplexes **35** bzw. **36**. Am Aluminiumatom ist die negative Ladung lokalisiert, das kationische Titanatom liegt in der Oxidationsstufe +3 vor. Unter N₂-

Freisetzung¹⁸ erfolgte ein Angriff des lewis-sauren Aluminiumatoms an das nukleophile exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenligandens. Im Vergleich zum elektronendefizienten Titanzentrum ist Trimethylaluminium also elektronenärmer und die stärkere Lewis-Säure. Geht man davon aus, dass die Verbrückung durch die Ausbildung von zwei stabilisierend wirkenden 2e,3z-Methylbrücken zwischen den Al- und Ti-Atomen erfolgt, so sind die Verbindungen **35** und **36** 17-Elektronen-Komplexe. Zwitterionische Verbindungen sind für Ti- und Zr-Metallocenderivate bekannt,^[168-171] allerdings sind bisher nur wenige boratfreie Verbindungen synthetisiert worden.

In den Reaktionsverläufen zu **35** und **36** konnten leichte Differenzen beobachtet werden. Beim Versetzen einer Toluollösung des Distickstoffkomplexes **33** mit AlMe₃ beobachtete man eine schnelle Reaktion, deutlich erkennbar an der sofortigen Freisetzung von N₂ und einem Farbwechsel der Reaktionslösung von dunkelgrün zu einem helleren Grün geringerer Intensität. Bei der Umsetzung von Verbindung **34** in vergleichbarer Konzentration konnte hingegen nach der AlMe₃-Zugabe keine sofortige Gasentwicklung beobachtet werden und erst im Verlauf einiger Stunden fand ein langsamer Farbwechsel von dunkelblau zu grün statt. Die Betaine konnten in Ausbeuten von 38 % (**35**) bzw. 43 % (**36**) isoliert werden. Beide Verbindungen sind luftempfindlich und weisen einen Schmelzpunkt von 146-150° C (Zers.) (**35**) bzw. 160° C (Zers.) (**36**) auf. Auswertbare NMR-Spektren konnten von **35** und **36** nicht erhalten werden, entsprechend ihrer Oxidationsstufe von +3 zeigen die zwitterionischen Komplexe ein paramagnetisches Verhalten.

Im MS-Spektrum der zwitterionischen Verbindung **35** ist das [M]⁺-Ion nicht detektierbar, dem Signal bei m/z = 439 (100) kann das [M – AlMe₃ – H₂]⁺-Fragment zugeordnet werden. Im MS-Spektrum von **36** hingegen kann das Molkülkation bei m/z = 453 mit einer relativen Intensität von 5 % beobachtet werden. Basispeak bildet bei m/z = 396 das [M – AlMe₂]⁺-Fragment.

Während die N₂-Koordinationsverbindungen **33** und **34** also ein ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber AlMe₃ aufweisen, konnte jedoch bei den entsprechenden Betainen **35** und **36** ein Unterschied in der Reaktivität beobachtet werden (s. Abb 3.77).

So wurde beim Versetzen einer Toluol-Lösung von Betain **36** bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre mit einem Überschuss THF keine Reaktion beobachtet. Hingegen fand bei der

¹⁸ In der Literatur findet sich ein Beispiel für eine AlMe₃-Umsetzung mit einem dinuklearen Ta-N₂-Komplex in der keine Freisetzung von N₂ sondern eine AlMe₃-Addukt-Bildung mit dem (μ_2 - η^1, η^2)-koordinierten N₂-Liganden erfolgt.^[167]

Umsetzung einer Toluol-Lösung des di(*p*-tolyl)-substituierten Betains **35** mit THF unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen eine sofortige Farbintensivierung der grünen Reaktionslösung statt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts dieser Umsetzung ergab, dass die Lewis-Base THF eine Abspaltung des Trimethylaluminiums bewirkt und sich der Distickstoffkomplex **33** zurückbildet hatte.

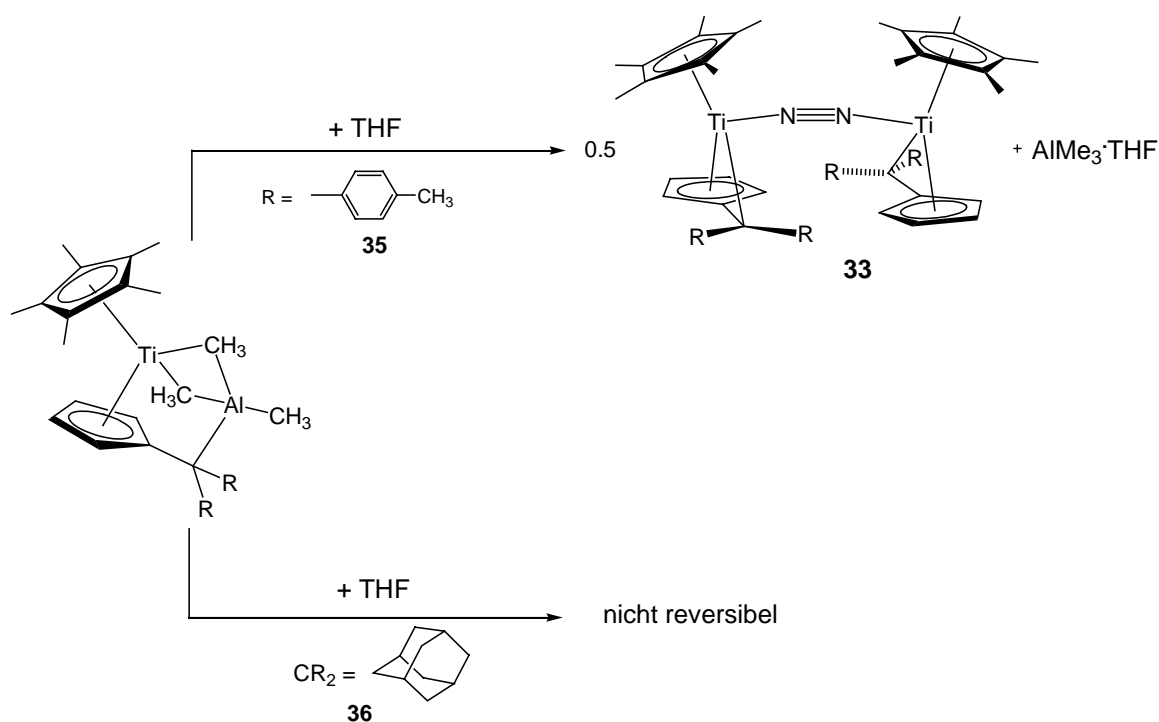


Abb. 3.72: Reaktionsverhalten der Betaine **35** und **36** gegenüber THF.

Das AlMe₃-THF-Addukt als Nebenprodukt der Spaltreaktion konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (300.1 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K) nachgewiesen werden: Für die Protonen der Al-CH₃-Gruppen findet sich ein scharfes Singulett bei einer Verschiebung von $\delta = -0.41$ ppm, die CH₂-Protonen des koordinierenden THF-Moleküls ergeben zwei stark verbreitete Signale bei $\delta = 1.04$ und 3.37 ppm.¹⁹

Derartige Donor-induzierte Spaltungen von Tetraalkylaluminaten sind literaturbekannt, und werden z.B. bei (Tetramethylalanat)yttrium- sowie (Tetramethylalanat)lutetiumkomplexen^[164,174] oder auch bei Bis(trimethylsilylfluorenyl)lanthanidderivaten^[175] beobachtet.

¹⁹ Zum Vergleich: AlMe₃(THF) in THF-*d*₈: $\delta = -1.07$ ppm;^[172,166] unkoordiniertes THF (Benzol-*d*₆) $\delta = 1.40$ und 3.57 ppm.^[173]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35** konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluol-Reaktionslösung in Form grasgrüner Plättchen gewonnen werden. Die Verbindung **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Einkristalle von Verbindung **36** entstanden bei Raumtemperatur durch Überschichten einer konzentrierten Toluol-Reaktionslösung mit *n*-Hexan als pleochroistische, grün-gelbbraune Plättchen. **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In beiden Strukturen konnten die H-Atome der verbrückenden Methylgruppen lokalisiert und frei verfeinert werden. Die Molekülstrukturen von **35** und **36** sind in den Abb. 3.73 und Abb. 3.74 dargestellt.

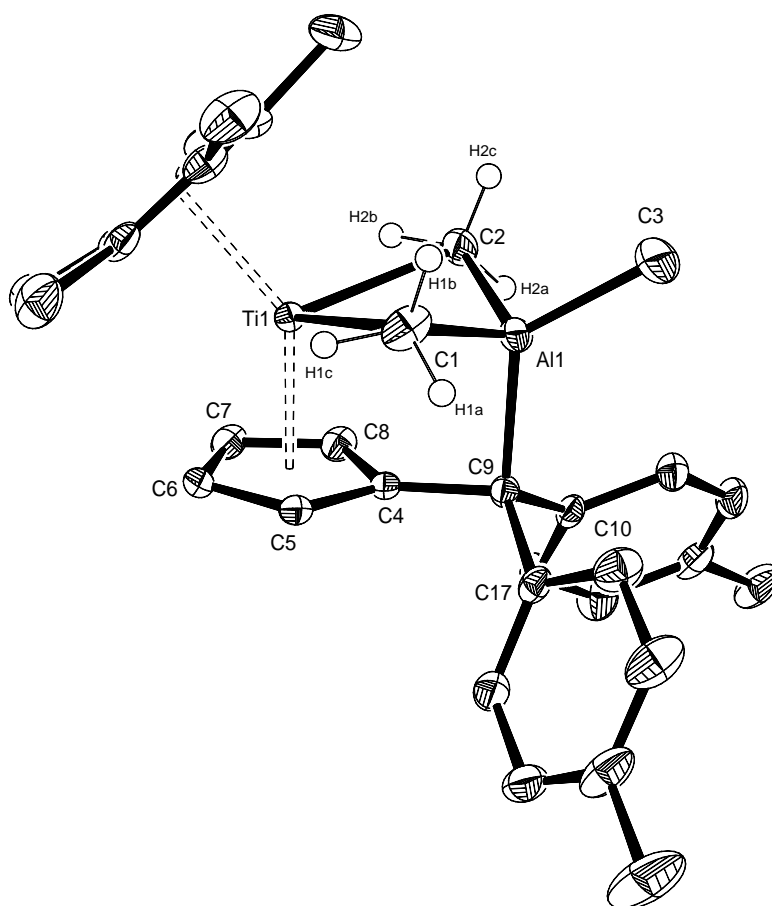


Abb. 3.73: Molekülstruktur von **35** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur frei verfeinerte H-Atome sind gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.5204(18), Ti1–C2 2.5251(17), Al1–C1 2.047(2), Al1–C2 2.0399(18), Al1–C3 1.977(2), Al1–C9 2.0363(18), C4–C9 1.514(2), C1–H1a 0.96(2), C1–H1b 0.99(3), C1–H1c 0.98(3), C2–H2a 1.01(3), C2–H2b 1.00(2), C2–H2c 0.98(3), Ti1–H1c 2.27(3), Ti1–H2b 2.24(2), Ti1–Ct1 2.075, Ti1–Ct2 2.054, Ct1–Ti1–Ct2 137.7, C1–Ti1–C2 83.97(6) (Ct1 = Schwerpunkt C4–C8, Ct2 = Schwerpunkt C₅Me₅-Ring).

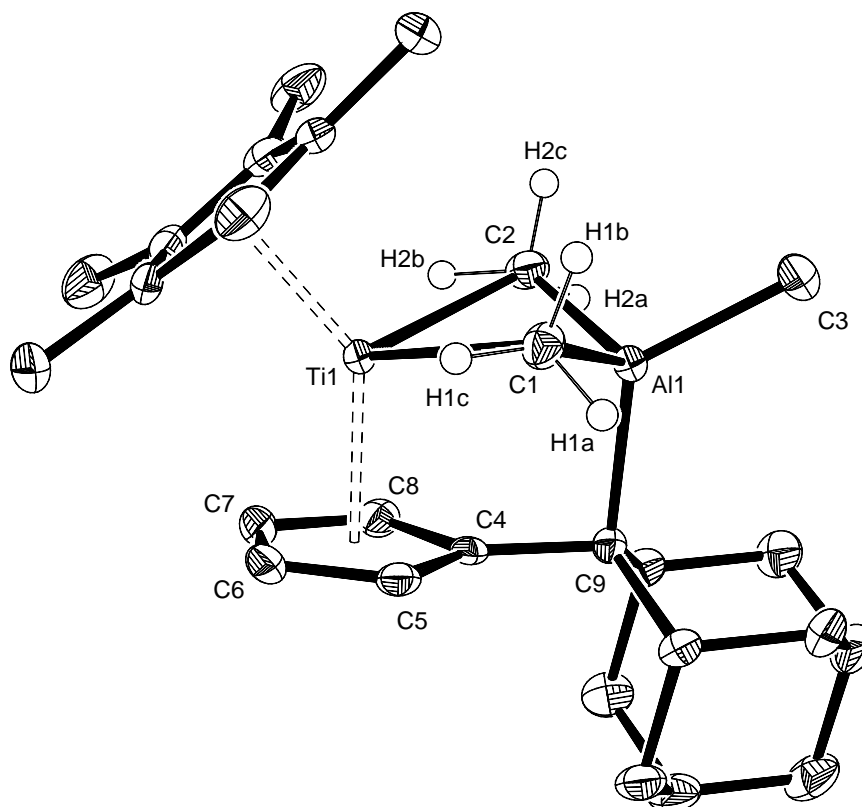


Abb 3.74: Molekülstruktur von **36** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur frei verfeinerte H-Atome sind gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C1 2.507(2), Ti1–C2 2.545(2), Al1–C1 2.048(2), Al1–C2 2.029(2), Al1–C3 1.971(2), Al1–C9 2.0297(19), C4–C9 1.506(3), C1–H1a 0.98(3), C1–H1b 0.96(3), C1–H1c 0.96(3), C2–H2a 0.98(3), C2–H2b 0.99(3), C2–H2c 0.96(3), Ti1–H1c 2.28(3), Ti1–H2b 2.26(2); Ti1–Ct1 2.059, Ti1–Ct2 2.082, Ct1–Ti1–Ct2 137.5, C1–Ti1–C2 82.2(3) (Ct1 = Schwerpunkt C4–C8, Ct2 = Schwerpunkt C₅Me₅-Ring).

Beide Molekülstrukturen weisen eine hohe strukturelle Ähnlichkeit auf, eine vergleichende Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel findet sich in Tabelle 3.8. Die Alanat-Einheit in den zwitterionischen Verbindungen **35** und **36** koordiniert μ_2 -verbrückend in einem η^2 -Modus an das Titanzentrum. Die Umgebung der tetrakoordinierten Aluminiumatome weist dabei, vermutlich aufgrund des Einbaus in den Metallacyclus, Abweichungen von der idealen Tetraederstruktur auf.

Tab. 3.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **35** und **36**.

	35	36
Ti1···Al1	2.8133(6)	2.8408(7)
Ti1–C1	2.5204(18)	2.507(2)
Ti1–C2	2.5251(17)	2.545(2)
C4–C9	1.514(2)	1.506(3)
Al1–C1	2.047(2)	2.048(2)
Al1–C2	2.0399(18)	2.029(2)

Al1–C3	1.977(2)	1.971(2)
Al1–C9	2.0363(18)	2.0297(19)
Ti1–Ct1	2.075	2.059
Ti1–Ct2	2.054	2.082
C4–C9–Al1	95.0	95.7
Ti1–C1–Al1	75.25(6)	76.43(7)
Ti1–C2–Al1	75.25(5)	75.86(7)
Ct1–Ti1–Ct2	137.7	137.5
C1–Ti1–C2	83.97(6)	82.2(3)

Die stärkste Verzerrung findet sich beim Winkel zwischen C_{exo}-, Al-Atom und der terminalen CH₃-Gruppe (C9–Al1–C3) mit 123.58(9)° in **35** und 124.42(9)° in **36**. Durch die Koordination des Trimethylaluminiums wird die C_{ipso}–C_{exo}-Bindung zu einer sp²-sp³-Einfachbindung (1.514(2) (**35**) vs. 1.436(4)/1.435(4) Å (**33**)) und (1.506(3) (**36**) vs. 1.441(6)/1.427(8) Å (**34**)). Die Koordination der Alanat-Einheit an das Titanatom kann, wie bereits erwähnt, mit 2e,3z-Bindungen beschrieben werden, vergleichbar zur Bindungssituation des im Festkörper dimer vorliegenden Trimethylaluminiums.

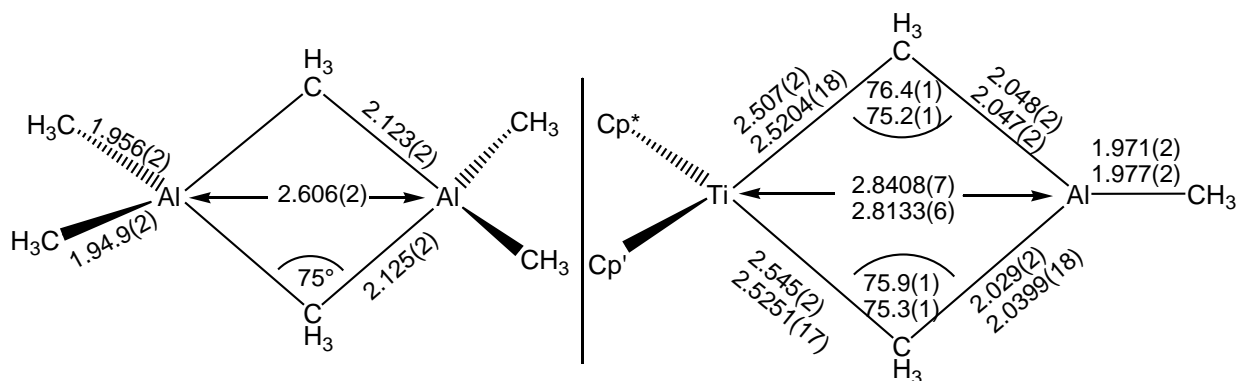


Abb. 3.75: Übersicht ausgewählter Strukturparameter von Al₂(Me)₆^[152] (links) und der Betaine **35** und **36** (rechts; obere Werte: **36**, untere Werte: **35**).

Die [Ti(μ₂-CH₃)₂Al]-Einheit in **35** und **36** weicht allerdings im Gegensatz zur (AlMe₃)₂-Struktur^[152] mit einem Diederwinkel C2–Al1–C1–Ti1 von 32.76(9)° (**35**) und 35.57(9)° (**36**) deutlich von der Planarität ab. Die Bindungen zwischen den verbrückenden, pyramidal aufgebauten CH₃-Gruppen und dem Aluminiumatom (C1–Al1 / C2–Al1) betragen 2.047(2) /

2.0399(18) Å in **35** und 2.048(2) / 2.029(2) Å in **36** und sind erwartungsgemäß signifikant länger als die Bindung vom Aluminiumatom zur terminalen Methylgruppe (1.977(2) Å (**35**) bzw. (1.971(2) (**36**)). Die Differenzen zur Al–C9-2e,2z-Bindung (2.0363(18) (**35**), 2.0297(19) (**36**)) sind jedoch nur geringfügig. Im Vergleich zur (AlMe₃)₂-Molekülstruktur sind die Al–μ₂-CH₃-Bindungen allerdings um fast 0.1 Å aufgeweitet. Mit 75.25(6) / 75.25(5)° (**35**) und 76.43(7) / 75.86(7)° (**36**) sind die Ti–μ₂-CH₃-Al-Winkel in den beiden Betainen vergleichbar spitz wie der Al–μ₂-CH₃-Al-Winkel mit 74.7° in (AlMe₃)₂. Die Ti–μ-CH₃-Abstände Ti1–C1 und Ti1–C2 sind mit 2.5204(18) / 2.5251(17) Å in **35** und 2.507(2) / 2.5454(2) Å in **36** erwartungsgemäß deutlich verlängert gegenüber terminalen Ti–CH₃-Bindungen wie z. B. in Cp₂TiMe₂ (2.170(2) und 2.181(2) Å)^[137] oder dem Dimethyltitanocenderivat **25** (2.1580(19) / 2.1625(19) Å).

Auch im Vergleich mit den wenigen literaturbekannten Ti–μ₂-CH₃-Bindungen (Abb. 3.76) sind dies sehr lange Abstände: Unter diesen Verbindungen weist **37**, ein AlMe₃-Addukt eines Imido-Titankations,^[176] in dem wie in **35** und **36** eine η²,μ₂-Koordination der AlR₄-Einheit vorliegt, mit Ti–μ₂-CH₃-Abständen von 2.344(2) und 2.335(2) Å Werte auf, die den Bindungslängen in **35** und **36** am nächsten kommen.

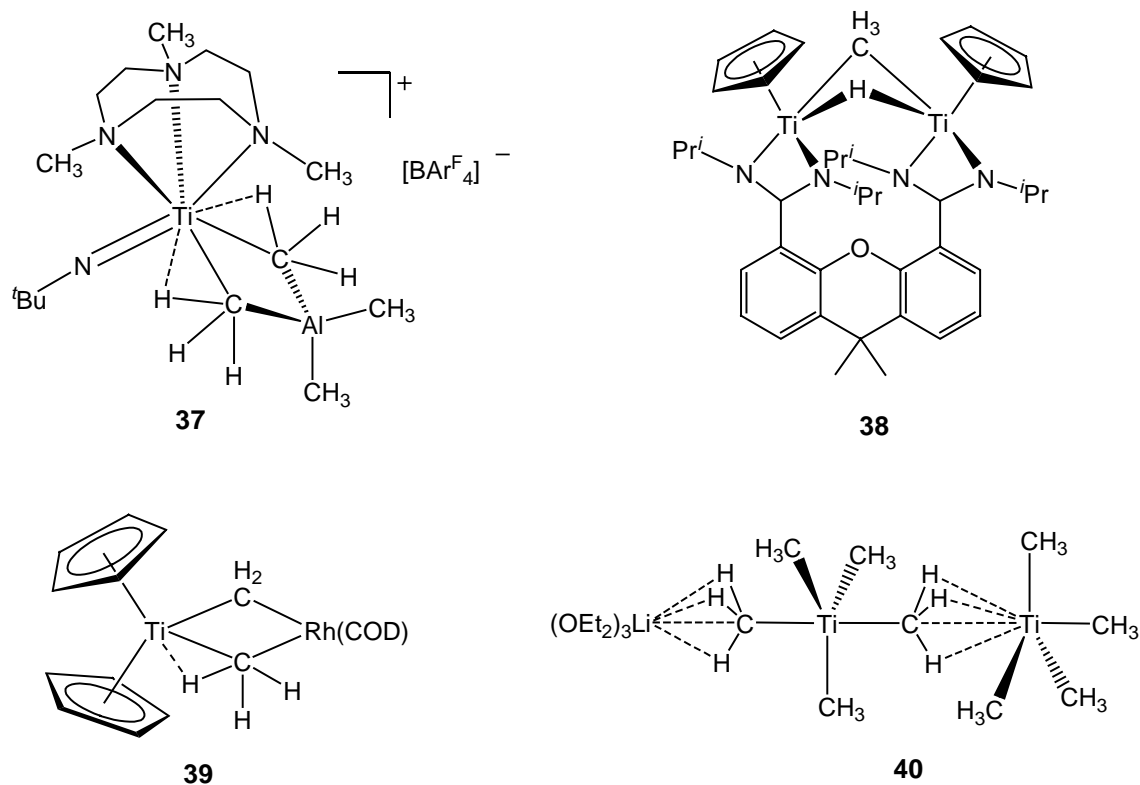


Abb. 3.76: Bekannte Titankomplexe mit μ₂-CH₃-Gruppen.

In dem Bis(amidinat)komplex **38**,^[177] in dem eine pyramidale CH₃-Gruppe zwei Titanzentren verbrückt, betragen die Ti- μ_2 -CH₃-Bindungslängen 2.270(3) und 2.277(3) Å. Die heterobimetallische Verbindung **39**^[149] weist mit 2.294(6) Å einen ähnlichen Ti- μ_2 -CH₃-Abstand auf. Im [Ti₂(CH₃)₉]-Anion von Verbindung **40**,^[178] das als ein Addukt aus Ti(CH₄)₄ und [Ti(CH₃)₅]⁻ angesehen werden kann, beträgt der Ti- μ_2 -CH₃-Abstand in der unsymmetrischen, linearen μ_2 -CH₃-Brücke 2.237(4) Å bzw. 2.233(3) Å. Der Kontakt der μ_2 -Methylgruppe zum Titanatom der Ti(CH₄)₄-Einheit, die über agostische Wechselwirkungen der C-H-Bindungen der μ_2 -Methylgruppe miterfolgt und nur bedingt mit der Bindungssituation in **35** und **36** vergleichbar ist, weist allerdings mit 2.465(4) bzw. 2.482(3) Å einen deutlich höheren Wert auf. Auch in der bereits vorgestellten Verbindung **29** (s. Abb. 3.64) sind die Ti- μ_2 -CH₃-Abstände (2.237(7) / 2.223(7) Å)^[139] stark verkürzt gegenüber **35** und **36**.

Agostische Wechselwirkungen des Titanzentrums zu den H-Atomen der Methylgruppe, wie sie für die Verbindungen **37** (Ti-H: 2.17(3) / 2.17(3) Å), **39** (Ti-H: 2.02(5) Å) und **40** (Ti-H: keine Angabe) beschrieben werden, liegen in **35** und **36** vermutlich auch in einer nicht vernachlässigbaren Größenordnung vor. In beiden Molekülstrukturen ist jeweils ein H-Atom der μ_2 -Methylgruppe in Richtung Metallzentrum ausgerichtet. Die kürzesten Ti-H-Abstände betragen 2.27(3) / 2.24(2) Å in **35** und 2.28(3) / 2.26(2) Å in **36**, innerhalb der C-H-Abstände der Methylgruppen sind allerdings keine signifikanten Differenzen zu beobachten. Dass die Ti- μ_2 -CH₃-Abstände in **35** und **36** im Vergleich zu der relativ ähnlichen Verbindung **37** deutlich verlängert sind, muss zum einem wohl auf die unterschiedlichen Oxidationsstufen der Metallzentren zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu den Betainen **35** und **36** liegt mit **37** eine Titan(IV)verbindung vor. Zusätzlich kommt die Verzerrung durch den metallacyclischen Aufbau hinzu. So sind trotz der Unterschiede in den Ti-CH₃-Abstände in **35** / **36** und Verbindung **37**, die Ti-Al-Abstände fast identisch (2.8133(6) Å (**35**), 2.8408(7) Å (**36**), 2.839(1) Å (**37**)). Der entscheidende Unterschied liegt darin, dass die [Ti(μ_2 -CH₃)₂Al]-Einheit in **37** im Vergleich zu **35** und **36** mit einem Diederwinkel von 10.2° wesentlich planarer aufgebaut ist.

Verbindung **37**, die von *Mountford*^[176] durch die Umsetzung eines Imidotitankomplexes mit AlMe_3 und Trityl-tetrakis(perfluorophenyl)borat dargestellt werden konnte (Abb. 3.77), ist auch im Hinblick auf die Olefinpolymerisation von Interesse.

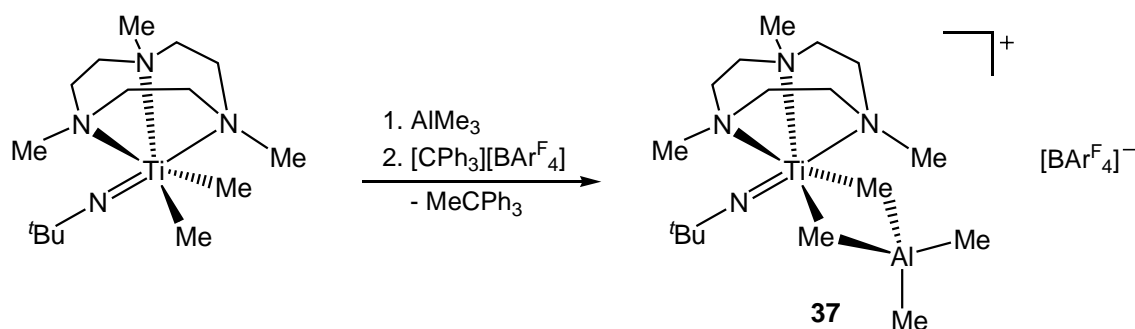


Abb. 3.77: Synthese des AlMe_3 -Addukts **37** eines Imido-Titankations.^[176]

Für Katalysatorsysteme, in denen MAO als Aktivator eingesetzt wird, werden kationische, bimetallische Spezies des Typs $[\text{L}_n\text{M}(\mu\text{-R})_2\text{AlR}_2]^+$ ($\text{R} = \text{alkyl}$) als „catalytic resting state“ postuliert.^[179] Diese können sich bilden, da das kommerziell erhältliche MAO stets mit bis zu 15 Gew.-% AlMe_3 ²⁰ „verunreinigt“ ist. Die Anwesenheit von AlMe_3 kann sich daher für bestimmte Katalysatorsysteme auf den Kettentransfer und die Molekulargewichtsverteilung des Polymers auswirken. Die Verbindung **37** ist das erste strukturell charakterisierte Beispiel einer $[\text{L}_n\text{M}(\mu\text{-R})_2\text{AlR}_2]^+$ -Spezies.

Auch die Umsetzungen von *Stephans*, die zu den Verbindungen **29** bis **32** führten, stellen Modellreaktionen dar, und zwar für die durch Phospinimidtitankomplexe katalysierte Polymerisation von Ethylen.^[161] So zeigten die mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ aktivierten Katalysatoren im Vergleich zu den MAO-aktivierten Systemen wesentlich höhere Aktivitäten. Die beobachteten C–H-Aktivierungen von AlMe_3 sind demnach ein möglicher Weg der Deaktivierung von Phospinimidtitan-Katalysatoren.

²⁰ Es finden sich auch Angaben über höhere Anteile von bis zu 25 Gew.-%.^[180]

3.6.2.5 Bemerkungen zum Reaktionsverhalten der Fulvenkomplexe gegenüber Trimethylaluminium

Auf den ersten Blick erscheint es paradox, dass überhaupt Reaktionen zwischen Fulventitankomplexen und AlMe_3 stattfinden, da die Fulvenkomplexe, zumindest in der dianionischen Grenzform formuliert, selbst starke Lewis-Säuren sind. Im Gegensatz zu den Titanzentren in den Verbindungen ist jedoch das C_{exo} -Atom durch die Rückbindung vom Metall äußerst elektronenreich und kann elektrophil angegriffen werden.

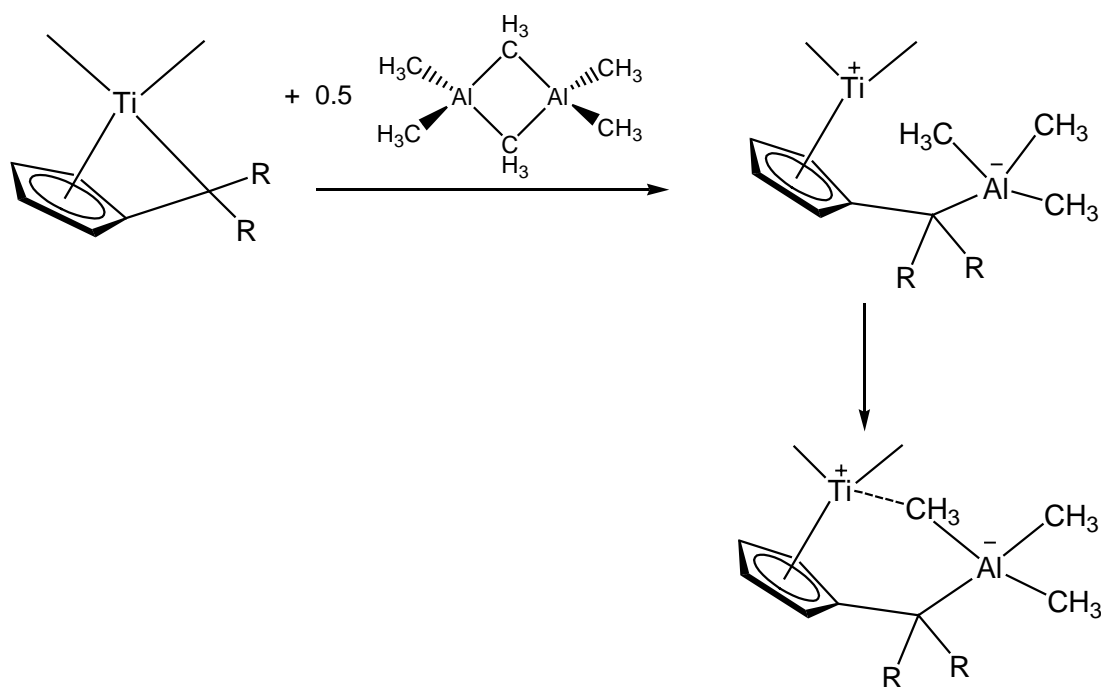


Abb. 3.78: Elektrophiler Angriff von Trimethylaluminium auf das C_{exo} -Atom des Fulvenligandens.

Darauf folgt vermutlich eine Stabilisierung des Titanzentrums über eine Methylgruppe des Trimethylaluminiums. In welcher Weise dann der Methylgruppen-Transfer und die H-Abstraktion erfolgen ist nicht eindeutig erklärbar. Wahrscheinlich laufen diese Schritte zumindest teilweise intramolekular ab, da bei den Reaktionen der N_2 -Komplexe, die nur einen Fulvenliganden pro Titanzentrum aufweisen, nur eine Adduktbildung des Alans beobachtet wird.

Im Fall von Bis(fulven)titankomplex **3** scheint die Basizität des C_{exo} -Atoms zu gering zu sein. Dass sterische Aspekte bei dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten einen entscheidenden Einfluss haben ist unwahrscheinlich, da der Adamantyl-Substituent aufgrund seiner Rigidität eher benachteiligt sein sollte.

Die beiden Fulvene **1** und **3** weisen allerdings unterschiedliche elektronische Eigenschaften auf. So üben die *p*-Tolyl-Substituenten einen $-I$ -Effekt und der Adamantyl-Substituent einen $+I$ -Effekt aus. Sehr gut deutlich wird dies in den ^{13}C -NMR-Spektren der Fulvene **1** und **3**.

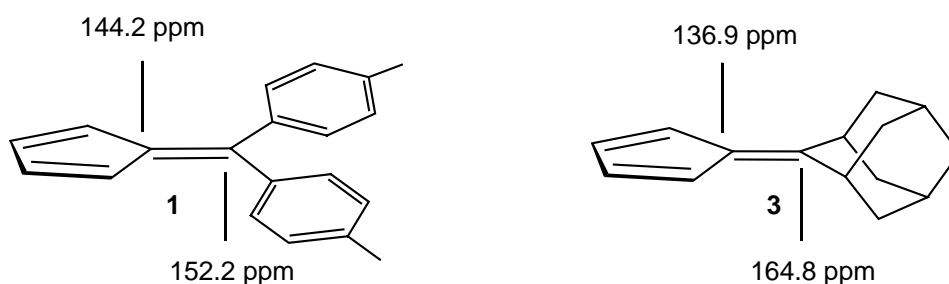


Abb. 3.79: ^{13}C -NMR-Resonanzen (500.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) der C_{exo} - und C_{ipso} -Atome in den Fulvenen **1**^[59] und **3**^[61].

So liegt die Verschiebung des C_{exo} -Atoms im adamantyl-substituierten Fulven **3** bei deutlich tieferem Feld als im Fulven **1** und, noch prägnanter, ist die Verschiebungsdifferenz $\delta C_{\text{exo}} - \delta C_{\text{ipso}}$ in **3** mit 27.9 ppm wesentlich stärker ausgeprägt als in **1** mit 8 ppm, so dass der Anteil der dipolaren Grenzform im Fulven **3** wesentlich größer sein muss als in **1**. In den Bis(fulven)titankomplexen selber unterscheiden sich die Verschiebungen der $C_{\text{exo}}/C_{\text{ipso}}$ -Atome allerdings nur marginal (**2**: $\delta = 132.6 / 112.0$ ppm; **4**: $\delta = 133.4 / 113.3$ ppm). Unter Einbezug des postulierten Produktes aus der Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **5** mit Trimethylaluminium, hat es den Anschein, dass nur der adamantyl-substituierte Fulvenligand zur H-Abstraktion in der Lage ist. Eine befriedigende Erklärung hierfür, kann anhand der bisher durchgeführten Umsetzungen noch nicht gemacht werden.

Die Beobachtung, dass beide N_2 -Fulventitankomplexe mit Trimethylaluminium reagieren, ist wohl darauf zurückzuführen, dass sie mit dem labilen N_2 -Liganden eine höhere Reaktivität und eine latente Koordinationsstelle aufweisen.

Die Umsetzungen der Betaine **35** und **36** mit THF wiederum zeigten, dass der Substituent in der exocyclischen Position entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität haben kann. Die THF-Umsetzung, die im Fall von **35** zur Rückbildung des dinuklearen N₂-Titankomplexes führte, belegt die verringerte Kapazität des *p*-tolyl-substituierten C-Atoms als Elektronendonator. Im Betain **36** ist die C_{exo}-Al-Bindung, auch wenn dies nicht signifikant in den Bindungslängen deutlich wird, „stärker“. In diesem Fall ist das adamantylsubstituierte C_{exo}-Atom im Vergleich zum THF die stärkere Lewis-Base. Zusätzlich wird das Betain durch den raumerfüllenden Adamantyl-Substituenten eventuell kinetisch stabilisiert.

3.6.3 Umsetzungen der Bis(fulven)titankomplexe **2** und **4** mit Wasserstoff

Zur Durchführung der Reaktion nach Abb. 3.80 wurde der Bis(fulven)titankomplex **2** in *n*-Hexan gelöst und bis zu einem deutlichen Farbwechsel von grün zu grünbraun wurde Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Aus der konzentrierten Reaktionslösung konnte das dimere Titan(III)hydrid **41** in einer Ausbeute von 28 % isoliert werden.

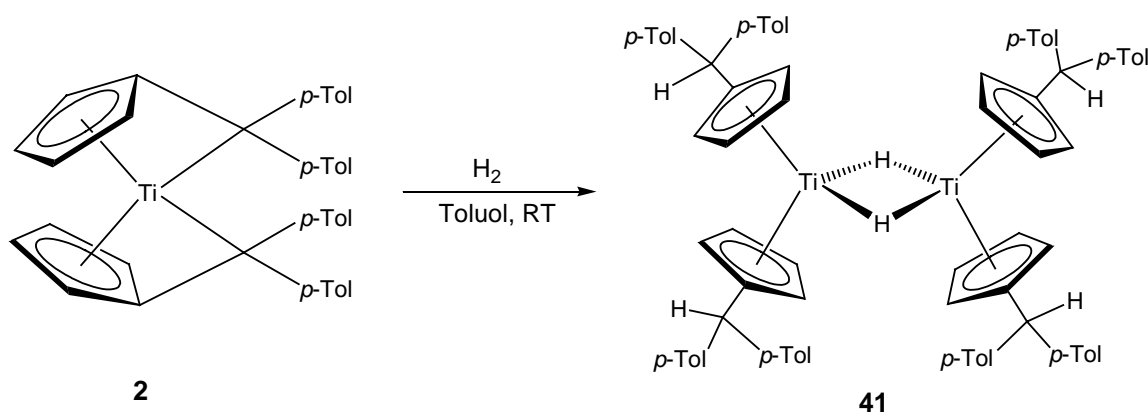


Abb. 3.80: Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **2** mit H_2 zu **41**.

Die luftempfindliche Verbindung **41** weist einen Schmelzpunkt von 195-198° C (Zers.) auf.

Im 1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) zeigt die Verbindung ein paramagnetisches Verhalten, es finden sich lediglich zwei stark verbreitete Signale bei 2.25 und 4.0 ppm.

Zu einem zu **41** analogen Reaktionsprodukt **42** führte die Umsetzung von Bis(fulven)titankomplex **4** mit Wasserstoff (Abb. 3.81). Ließ man den Wasserstoff während der Reaktionsdurchführung in eine Lösung von **4** diffundieren, so fiel **42** als kristalliner Feststoff an. Die Verbindung (Schmelzpunkt: 250° C (Zers.)) konnte im Vergleich zu **41** in einer wesentlich höheren Ausbeute von 87 % isoliert werden. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die deutlich geringere Löslichkeit des adamantylsubstituierten Derivats im Vergleich zu **41**. Diese Schwerlöslichkeit verhinderte auch die Aufnahme von NMR-Spektren, wobei auch für **42** ein paramagnetisches Verhalten vermutet werden kann. In den MS-Spektren (EI, 70 eV) findet sich das Signal des Molekülkations für Verbindung **41** bei einer Masse von $m/z = 1135$ mit einer Intensität von 20 % bzw. für Verbindung **42** bei einer Masse von $m/z = 895$ mit einer Intensität von 4 %.

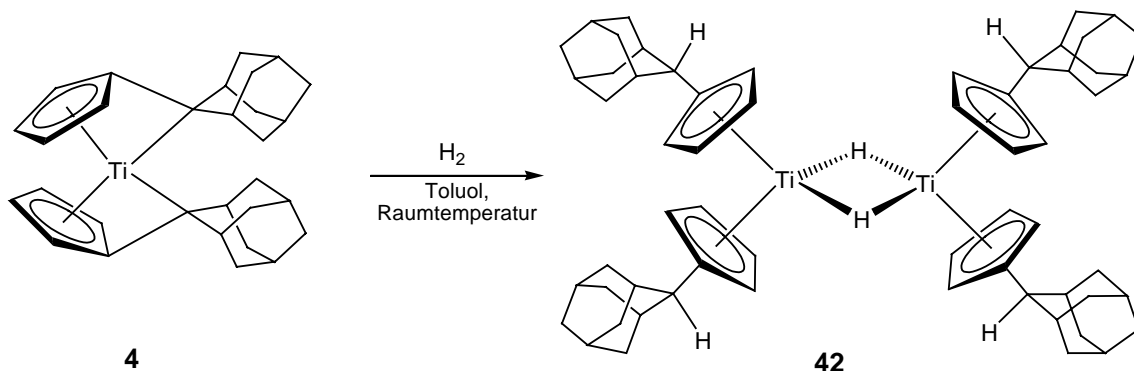


Abb. 3.81: Umsetzung von Bis(fulven)titaniumkomplex **4** mit H_2 zu **42**.

Eine ähnliche Reaktion konnte Scherer bei der Umsetzung des Distickstoffkomplexes **36** mit Wasserstoff beobachten.^[84] Als ein Produkt wurde dabei der binukleare, η^5, η^5 -fulvalenverbrückte Titan(III)hydridkomplex **43**, der zusammen mit einer $\mu_2-\eta^2, \eta^2-N_2$ -Verbindung als Cokristallat anfiel, identifiziert (s. Abb. 3.82).

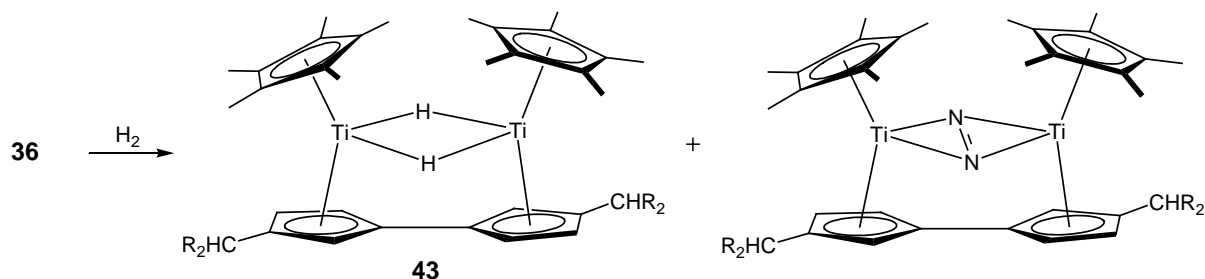


Abb. 3.82: Umsetzung des N_2 -Fulventitaniumkomplexes **36** mit H_2 zum dinuklearen Titan(III)hydrid **43**.^[84]

Den Reaktionsverlauf zu **43** führte Scherer darauf zurück, dass während der Reaktion ein $[\{\pi-\eta^5, \sigma-\eta^1-(C_5Me_4-CH_2)\}TiH\{\eta^5-(C_5H_4-CHR_2)\}]$ -Intermediat zur C–H-Aktivierung und Kopplung zum Fulvalen führt.

Für die Bis(fulven)titanverbindungen ist es möglich, ausgehend von beiden Grenzstrukturen der Titan–Fulven-Bindung die Entstehung der Hydridverbindungen **41** und **42** zu erklären (Abb. 3.83). Formuliert man den Bis(fulven)komplex als Titan(IV)verbindung, so führt die σ -Bindungsmetathese der Hydrogenolyse zur C_{exo} -Ti-Bindungsspaltung unter Reduktion des Metallzentrums zu einem instabilen Titanocenderivat. Dieses aktiviert ein weiteres Molekül

H₂ unter Ausbildung eines Titan(III)hydrids, das zur Stabilisierung unter Ausbildung von 2e,3z-Bindungen zur dinuklearen Verbindung dimerisiert.

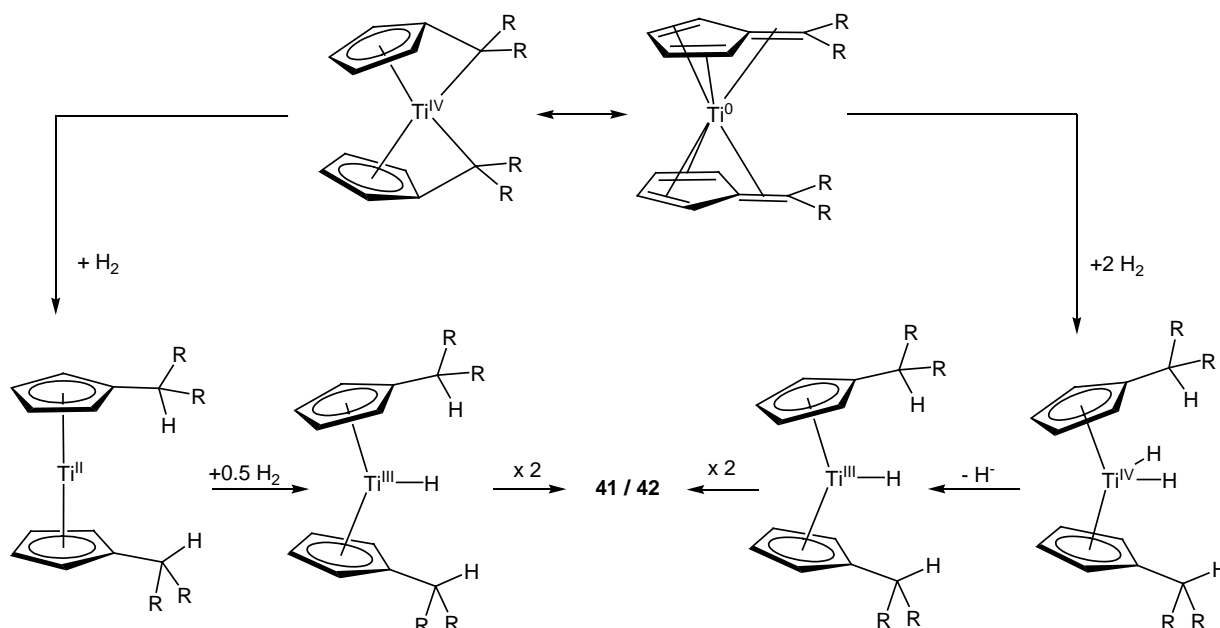


Abb. 3.83: Mögliche Mechanismen zur Bildung der Titan(III)hydridkomplexe **41** und **42**.

Ebenso denkbar ist, dass eine oxidative Addition von zwei Molekülen Wasserstoff an den Titan(0)komplex intermediär zu einem Titanocen(IV)dihydrid führt. Dieses ist instabil und bildet unter Hydrid-Abspaltung die Titan(III)verbindung.

Chirik^[181] konnte durch die Hydrierung von η^9, η^5 -Bis(indenyl)zirconiumkomplexen in einer oxidativen Addition die entsprechenden Zirconocen(IV)dihydride erhalten (Abb. 3.84).

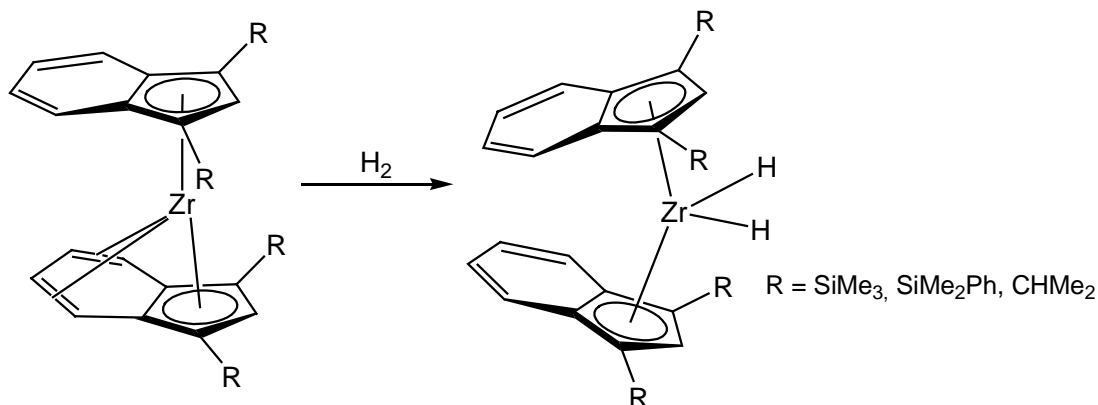


Abb. 3.84: Synthese von Zirconium(IV)dihydriden durch die oxidative Addition von H_2 .^[181]

Diese Reaktion ist zumindest partiell vergleichbar zu den Umsetzungen der Bis(fulven)titanokomplexe, die eingesetzten η^9, η^5 -Bis(indenyl)zirconiumkomplexe sind Vertreter der selten zu findenden Zirkonocenverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen.

In vielen Fällen erfolgt die Darstellung von Gruppe IV-Hydriden, die aufgrund ihrer Nutzung in katalytischen^[182] und stöchiometrischen^[183-185] Reaktionen und in ihrer Rolle als Intermediate in Olefinhydrierungs-^[186] und Olefinpolymerisationsreaktionen^[187] von Interesse sind, über die Hydrogenolyse der entsprechenden Alkylmetallocenderivate.

Das einfachste Titanocenhydrid Cp_2TiH , das von *Bercaw* und *Brintzinger*^[188-190] durch die H_2 -Umsetzung von Cp_2TiMe_2 unter Methanfreisetzung synthetisiert und intensiv untersucht wurde, ist strukturell noch nicht charakterisiert worden. Es existiert vermutlich sowohl in einer sehr reaktiven, violetten, dimeren Form $[\text{Cp}_2\text{TiH}]_2$ mit symmetrischen $[\text{Ti}_2(\mu_2\text{-H})_2]$ -Brückenbindungen, als auch in einer stabileren, grünen Form, die vermutlich einen polymeren Aufbau hat.

Um die Ausbildung der stabilisierend wirkenden 2e,3z-Brückenbindungen zu unterdrücken, müssen die verwendeten Cyclopentadienylliganden einen hohen sterischen Anspruch aufweisen. So gelang *Teuben*^[191] 1995 mit $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Ph})_2\text{TiH}]$ die strukturelle Charakterisierung des ersten monomeren Titanocen(III)hydrids.

Einkristalle von Verbindung **41** konnten direkt aus einem Reaktionsansatz in *n*-Hexan bei Raumtemperatur in Form hellgrüner Blöcke gewonnen werden. **41** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/n$ mit einem halben Molekül in der Elementarzelle, pro Formeleinheiten sind zusätzlich drei fehlgeordnete Moleküle *n*-Hexan mit im Kristall enthalten. Das halbe Molekül wird durch eine C_2 -Symmetrieoperation komplettiert, die C_2 -Achse verläuft senkrecht zur Ti–Ti-Verbindungsline durch das Zentrum der $[\text{Ti}_2\text{H}_2]$ -Einheit.

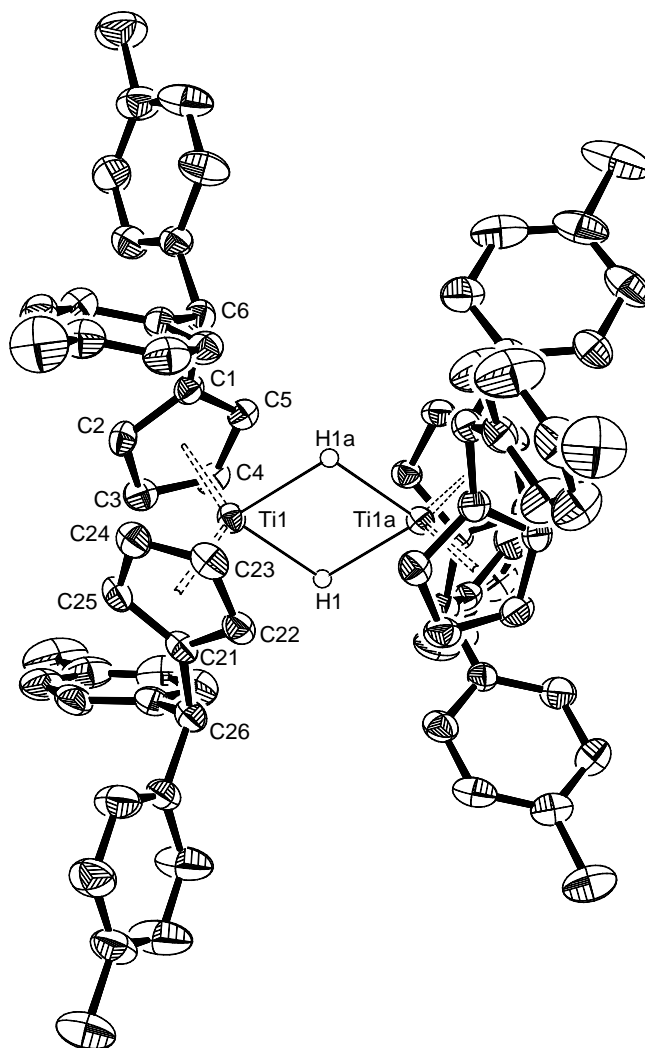


Abb. 3.85: Molekülstruktur von **41** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur verbrückende H-Atome sind gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–H1 2.00(3), Ti1–H1a 2.05(3) Ti1···Ti1a 3.2028(13), H1–H1a 2.48(5), Ti1–Ct1 2.067, Ti1–Ct2 2.071, Ct1–Ti1–Ct2 129.3, H1–Ti1–H1a 75.6(13), Ti1–H1–Ti1 104.4(15) (Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C21–C25; Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-x + 3/2, y, -z + 1/2$).

Einkristalle von **42** konnten in Form dünner, hellolivgrüner Nadeln aus einem Diffusionsansatz in Toluol gewonnen werden. Die Verbindung **42** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Monomer in der asymmetrischen Einheit und weist kristallographische C_i -Symmetrie auf. Das Inversionszentrum liegt dabei zentral in der $[\text{Ti}_2\text{H}_2]$ -Einheit. Die verbrückenden Wasserstoffatome konnten in beiden Strukturen lokalisiert und frei verfeinert werden.

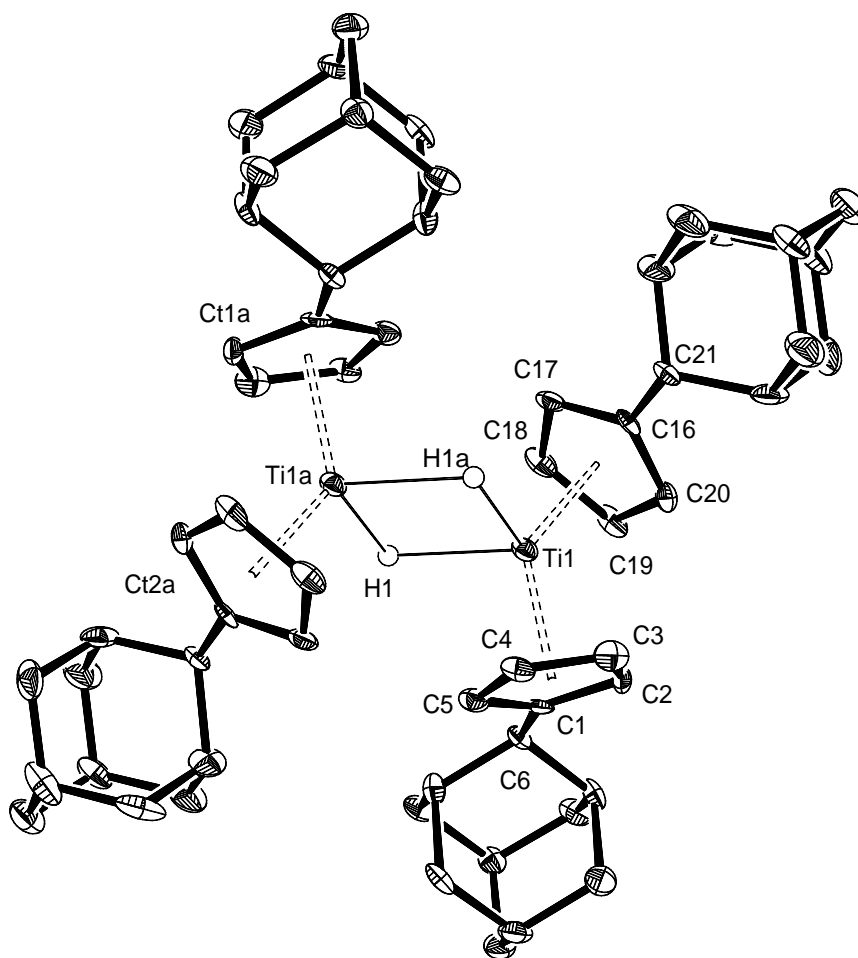


Abb 3.86: Molekülstruktur von **42** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, nur verbrückende H-Atome sind gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–H1 2.14(5), Ti1–H1a 2.28(5), Ti1···Ti1a 3.228(3), H1–H1a 3.03(7), Ti1–Ct1 2.065, Ti1–Ct2 2.099, Ct1–Ti1–Ct2 129.2, H1–Ti1–H1a 86.4(12), Ti1–H1a–Ti1a 93.6(22). (Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20; Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$).

Die einander ähnelnden Molekülstrukturen von **41** und **42** weisen eine zentrale $[\text{Ti}_2\text{H}_2]$ -Einheit auf, die in **41**, bedingt durch die C_2 -Achse, bzw. in **42**, bedingt durch das Symmetriezentrum, jeweils einen planaren Aufbau besitzen. Die Hydridliganden verbrücken mit Ti–H-Bindungslängen von 2.00(3) und 2.05(3) Å in **41** bzw. 2.14(5) und 2.28(5) Å in **42** die beiden Titanoceneinheiten jeweils annähernd symmetrisch. In den Titanoceneinheiten liegen die $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{R})_2]$ -Ringe in einer gestaffelten Anordnung vor, in der sich die Substituenten an den Cyclopentadienylringen jeweils in einer annähernden *anti*-Position zueinander befinden.

Tab. 3.9: Vergleichende Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel (in Å bzw. °) in **41** und **42**.

	41	42
Ti1–H1	2.00(3)	2.13(5)
Ti1–H1a	2.05(3)	2.28(5)
Ti1···Ti1a	3.2028(13)	3.228(3)
Ti1–Ct1	2.067	2.065
Ti1–Ct2	2.071	2.099
Ct1–Ti1–Ct2	129.3	129.2
H1–Ti1–H1a	75.6(13)	86.4(12)
Ti1–H1–Ti1a	104.4(15)	93.6(22)

Die unterschiedlichen Substituenten haben keinen Einfluss auf die Ti···Ti-Abstände, die mit 3.2028(13) Å in **41** und 3.228(3) Å in **42** keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Wesentlich größer ist die Separierung der Metallzentren im analog zu **41** substituierten dimeren Titanocen(III)chlorid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}(p\text{-tolyl})_2)_2\text{TiCl}]_2$ ^[19] mit 3.9518(7) Å. Dies ist zurückführbar auf den kleineren Kovalenzradius und die geringere Elektronegativität des Hydrid- im Vergleich zum Chloridliganden. Hinzukommt, dass in dem Titanocen(III)chlorid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}(p\text{-tolyl})_2)_2\text{TiCl}]_2$ die Verbrückung über 2e,2z-Bindungen erfolgen kann, während bei den Hydridbrücken 2e,3z-Bindungen vorliegen. Die Ti···Ti-Abstände sprechen für eine höchstens schwache intramolekulare Ti(d¹)-Ti(d¹)-Wechselwirkung in den Hydridverbindungen **41** und **42**. Ti–Ti-Bindungen werden erst für wesentlich geringere Abstände diskutiert, wie sie beispielsweise in $[(\eta^5:\eta^5\text{-1,4-(SiMe}_3)_2\text{COT})_2\text{Ti}]$ (2.326(2) Å)^[192] und $[(t\text{-Bu}_3\text{SiNH})\text{Ti}]_2(\mu_2\text{-NSi}t\text{-Bu}_3)_2$ (2.442(1) Å)^[193] gefunden wurden. Entgegen der Erwartung ist allerdings der Ti–Cl–Ti-Winkel in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}(p\text{-tolyl})_2)_2\text{TiCl}]_2$ mit 101.4(3)° im Vergleich zum Ti–H–Ti-Winkel in **41** (104.4(15)°) leicht spitzer. Auffallend sind zudem die deutlich verschiedenen Diederwinkel zwischen den zwei Ebenen, die jeweils vom Titanatom und den beiden Ringcentroiden gebildet werden. Dieser beträgt 17.4° in **41** und jeweils 0° in den C_i-symmetrischen Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}(p\text{-tolyl})_2)_2\text{TiCl}]_2$ und **42**. Die Verdrillung ist vermutlich auf Packungseffekte in der Struktur von **41** zurückzuführen. Die H-Atome liegen, wie für Liganden, die an *bent*-Metalloccenfragmente koordinieren üblich, in der Ebene, die den Ct1–M–Ct2-Winkel halbiert.

Im Vergleich zu bekannten Titanhydridkomplexen (s. Tab. 3.10) sind die Ti–H-Abstände von 2.00(3) / 2.05(3) Å und, etwas aufgeweitet, 2.13(5) / 2.28(5) Å in den Verbindungen **41** und **42** natürlich deutlich länger als terminale Ti–H-Bindungen (ca. 1.75 Å). Die bekannten μ_2 -verbrückten Hydride weisen Ti–H-Bindungslängen auf, die, teilweise hervorgerufen durch

zusätzliche Liganden in Brückenfunktionen, stark variieren, aber allesamt kürzer als 2 Å sind. Ausnahme ist der Hydridkomplex **43** von *Scherer* mit Werten von 2.027(7) bis 2.280(7) Å.

Tab. 3.10: Übersicht struktureller Parameter ausgewählter monomerer sowie ein- zwei- und dreifach μ_2 -H-verbrückter Titankomplexe (Werte in Å bzw. °).

Verbindung	Ti–H	Ti···Ti	Ti–H–Ti	Lit.
(C ₅ Me ₄ Ph) ₂ TiH	1.768(15)	-	-	[191]
Cp* ₂ TiH	1.69(5)	-	-	[194]
[Cp*{ η^5, η^1 -C ₅ Me ₄ CH(C ₅ H ₃ MeN)}TiH]	1.84(4)	-	-	[86]
[Cp*{ η^5, η^1 -C ₅ Me ₄ CH(C ₅ H ₃ MeN)}TiH]	1.70(4)	-	-	[86]
[Bis(amidinat)Ti ₂ Cp ₂ (μ -CH ₃)(μ -H)] ^{*1)}	1.81(4)	2.9788(6)	106.9(18)	[177]
[(Cp ₂ Ti) ₂ (μ - η^1, η^1 -py)(μ -H)]	1.89(4)			
[(Cp ₂ Ti) ₂ (μ - η^1, η^1 -py)(μ -H)]	1.92(2)	3.602(2)	k. A. ^{*2)}	[195]
[(CpTi) ₂ (μ - η^5, η^5 -C ₁₀ H ₈)(μ - η^1, η^1 -py)(μ -H) ₂]	1.91(2)			
[(CpTi) ₂ (μ - η^5, η^5 -C ₁₀ H ₈)(μ - η^1, η^1 -py)(μ -H) ₂]	1.85(3)	3.324	131.64°	[196]
<i>rac</i> -[(EBTHI)Ti(μ -H)] ₂	1.79(3)			
<i>rac</i> -[(EBTHI)Ti(μ -H)] ₂	1.90(3)	3.2288(18)	113.9(14)	[197]
[(CpTi) ₂ (μ - η^5, η^5 -C ₁₀ H ₈)(μ -H) ₂] ^{*3)}	1.67(4) /	2.989(1)	120	[7]
[(CpTi) ₂ (μ - η^5, η^5 -C ₁₀ H ₈)(μ -H) ₂] ^{*3)}	1.76(4)			
[(CpTi) ₂ (μ - η^5, η^5 -C ₁₀ H ₈)(μ -H) ₂] ^{*3)}	1.71(4)/			
[(CpTi) ₂ (μ - η^5, η^5 -C ₁₀ H ₈)(μ -H) ₂] ^{*3)}	1.76(4)			
[K(C(Me)CHC(Me)NAr)Ti(NAr)(μ -H)] ₂	1.824(3)	3.0872(16)	115.9(3)	[198]
[K(C(Me)CHC(Me)NAr)Ti(NAr)(μ -H)] ₂	1.818(3)			
[{(Me ₃ SiNCH ₂ CH ₂) ₂ NSiMe ₃ }Ti ₂ (μ -H)] ₂	1.77(3)	2.931(3)	107(2)	[199]
[{(Me ₃ SiNCH ₂ CH ₂) ₂ NSiMe ₃ }Ti ₂ (μ -H)] ₂	1.88(3)			
[μ -C ₅ H(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂][(η^5 -C ₅ HMe ₄)Ti(μ -H)] ₂	1.79(3)	2.732(1)	98(2)	[200]
[μ -C ₅ H(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂][(η^5 -C ₅ HMe ₄)Ti(μ -H)] ₂	1.82(3)			
43	2.169(7)	3.559(3)	109.12(4)	[84]
43	2.200(7)		111.34(4)	
43	2.027(7)			
43	2.280(7)			
41	2.00(3)	3.2028(13)	104.4(15)	
41	2.05(3)			
42	2.13(5)	3.228(3)	93.6(22)	
42	2.28(5)			
Li ₃ [(Ti(<i>t</i> BuC ₆ H ₂ O(C ₆ H ₂ CH ₂ (<i>t</i> Bu)MeO) ₂)) ₂](μ -H) ₃]	1.94(3)	2.6210(10)	84.8(15) bis	[201]
Li ₃ [(Ti(<i>t</i> BuC ₆ H ₂ O(C ₆ H ₂ CH ₂ (<i>t</i> Bu)MeO) ₂)) ₂](μ -H) ₃]	1.92(3)		86.3(16)	
Li ₃ [(Ti(<i>t</i> BuC ₆ H ₂ O(C ₆ H ₂ CH ₂ (<i>t</i> Bu)MeO) ₂)) ₂](μ -H) ₃]	1.94(3)			

*¹⁾ Verbindung **38** in Abb. 3.75, *²⁾ keine Angabe, *³⁾ Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen

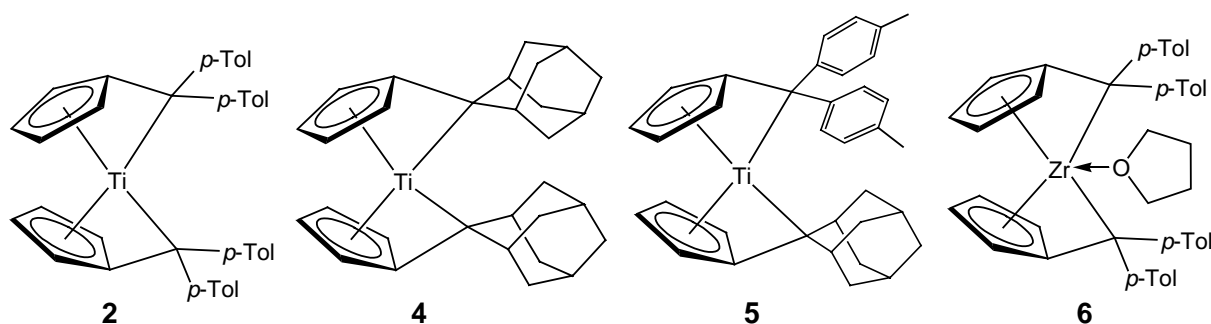
In **41** und **42** sind die Ti–H–Ti-Winkel spitzer als in den meisten Literaturverbindungen, in denen der maximale Wert bei 131.64° und der Minimumwert bei 98.2° bzw. im Fall des einzigen bekannten dreifach verbrückten μ_2 -H-Komplexes, bei 84.8(15)° liegt. Die

Separierung der Metallzentren in **41** und **42** ist hingegen im Vergleich relativ stark ausgeprägt. Ein detaillierter Vergleich verbietet sich aber, da das Spektrum der zusätzlichen Liganden in den Literaturverbindungen weit gefächert ist.

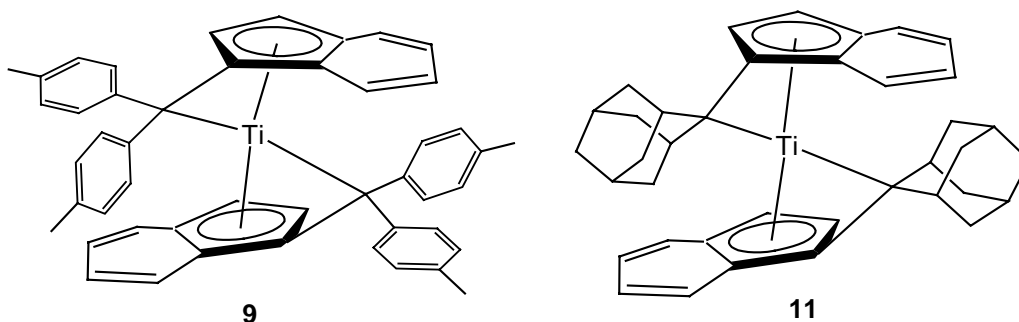
4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Synthese und die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Bis(fulven)komplexen der Gruppe IV.

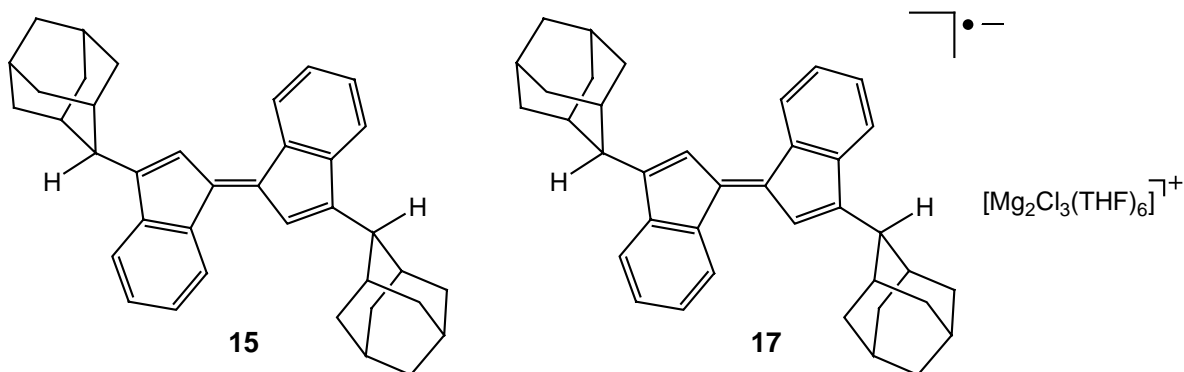
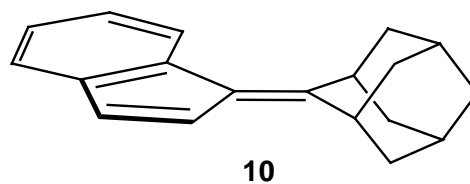
Mit den Bis(fulven)verbindungen **4**, **5** und **6** konnten dem bekannten Bis(fulven)titanokomplex **2** drei neue Vertreter dieser Verbindungsklasse zur Seite gestellt werden. Die Bis(fulven)verbindungen verfügen, bedingt durch ihren spirocyclischen Aufbau, über eine spezifische Stereochemie.



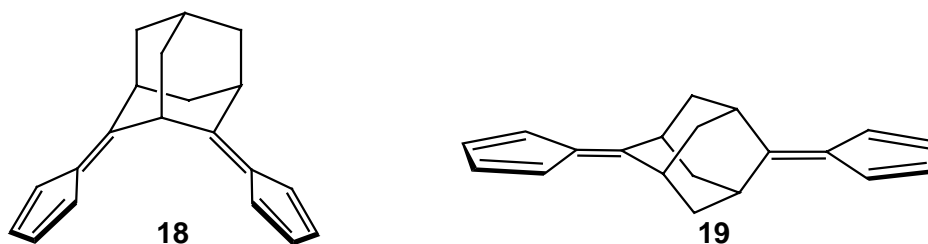
Mit den Verbindungen **9** und **11** konnten die benzanellierte C_1 -symmetrischen Analoga der Bis(fulven)titanokomplexe **2** und **4** dargestellt werden. Die Bis(benzofulven)titanokomplexe sind beide in diastereomerenreiner Form als (*S,pS,pR*)/(*R,pR,pS*)-Isomere zugänglich. Die Darstellung der Verbindungen erfolgte dabei über den bekannten reduktiven Syntheseweg. Es stellte sich dabei für die titanhaltigen Komplexe als vorteilhaft heraus, ein Titan(III)chlorid anstelle des üblicherweise genutzten Titan(IV)chlorids als Substrat zu nutzen.



Als Ausgangssubstanz für Verbindung **11** diene das Benzofulven **10**, das nach einer literaturbekannten Methode dargestellt wurde. Bei einer leichten Variation der Synthese wurde die überraschende Bildung von Dibenzopentafulvalen **15** beobachtet. Zwar misslangen die Versuche, ausgehend von **15** eine titanhaltige Verbindung zu synthetisieren, mit Verbindung **17** konnte jedoch erstmalig ein Radikalanion eines Fulvalens strukturell charakterisiert werden.

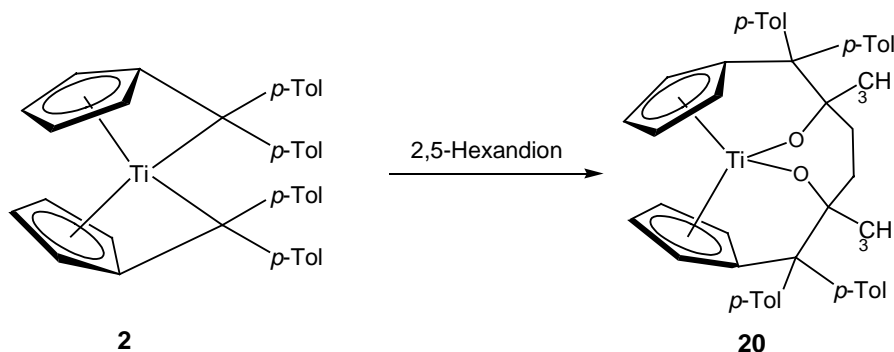


Ebenfalls als „Zufallsprodukt“ wurde bei Versuchen, das Bisfulven **18** zu synthetisieren, die zu **18** isomere Verbindung **19** gewonnen und erstmalig charakterisiert.

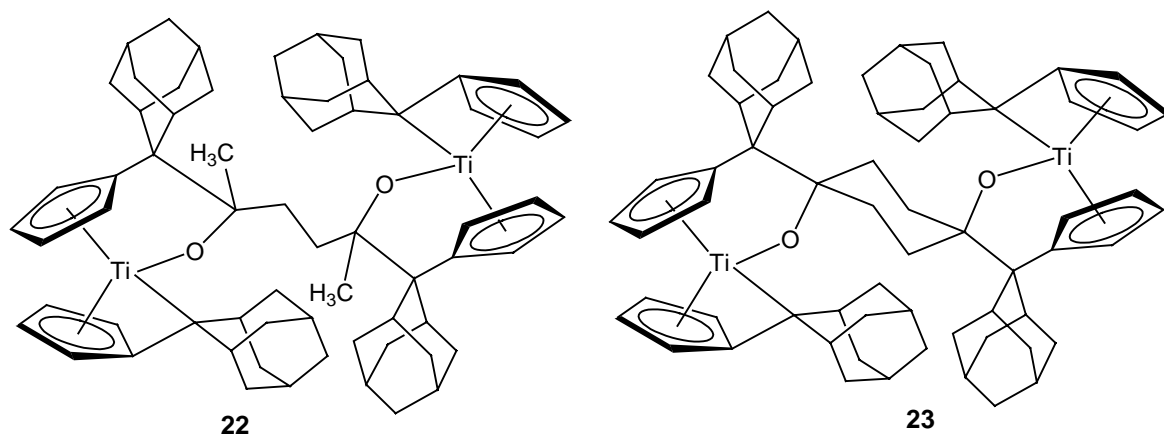


Nach erfolgreicher Synthese der Bis(pentafulven)komplexe **4**, **5** und **6** sowie der benzannelierten Derivate **9** und **11**, wurde das Reaktionsverhalten von Verbindung **4** in ausgewählten Reaktionen untersucht. Als Substrate dienten dazu Diketone, Trimethylaluminium sowie elementarer Wasserstoff. Vergleichende Umsetzungen wurden dazu mit dem Bis(fulven)titan-komplex **2** durchgeführt. Die Reaktionen zeigten, dass die Substituenten am C_{exo} -Atoms des Fulvenligandens den Reaktionsablauf in beträchtlichem Ausmaß beeinflussen können.

Die Umsetzung von **2** mit 2,5-Hexandion führte zu dem erwarteten, annähernd C_2 -symmetrischen O - σ,π -Bis(chelat)komplex **20**.



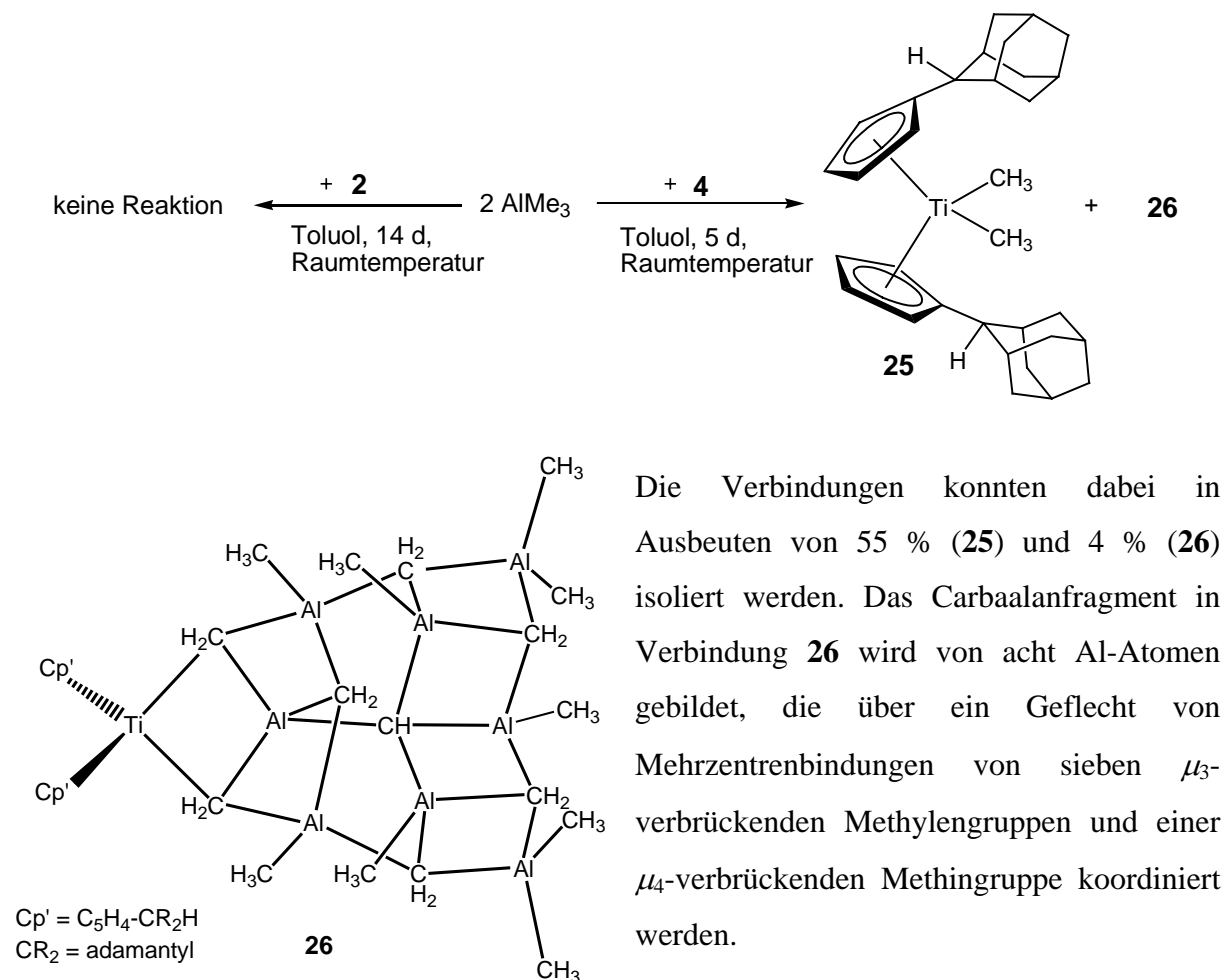
Im Unterschied dazu erfolgte in den Reaktionen von Bis(fulven)titankomplex **4** mit 2,5-Hexandion und 1,4-Cyclohexandion eine intermolekulare Verknüpfung zweier Fulvenliganden zu den dinuklearen Insertionsprodukten **22** und **23**.



In den beiden C_1 -symmetrischen Verbindungen sind die zwei Metallzentren über einen σ,π -Bis(cyclopentadienyl)liganden mit zwei O -Donor-Seitenarmen verbrückt und weisen jeweils noch einen unfunktionalisierten Pentafulvenliganden auf. Die gefundenen Synthesemöglichkeiten für die O - σ,π -Chelatkomplexe **20**, **22** und **23** verlaufen hoch diastereoselektiv.

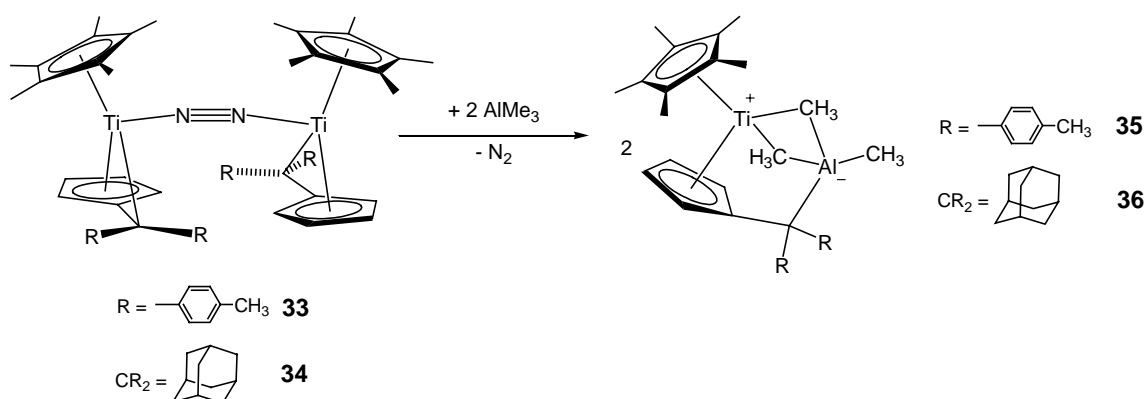
Während für den Bis(fulven)titankomplex **2** unter ambienten Bedingungen keine Reaktion mit Trimethylaluminium beobachtet werden konnte, führte die Umsetzung von Verbindung **4** mit Trimethylaluminium unter Methylgruppentransfer-Reaktionen und multiple C-H-Aktivierungen zu zwei Produkten.

Neben dem Dimethyltitanocenderivat **25**, dem formal oxidativen „CH₄“-Additionsprodukt von Verbindung **4**, konnte das „Titanocen“-substituierte Carbaalan **26** gewonnen werden.



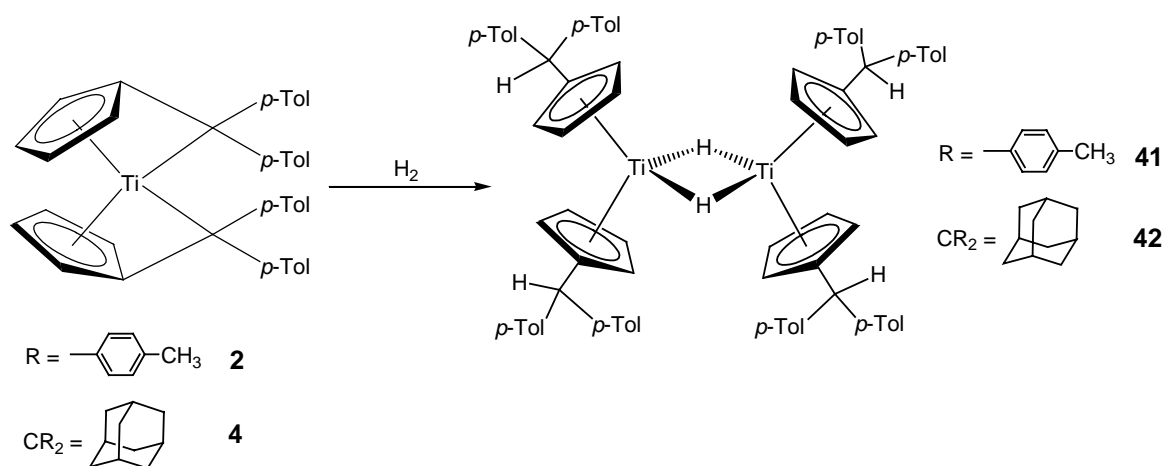
Umsetzungen des gemischt substituierten Bis(fulven)titanokomplex **5** mit Trimethylaluminium, die Aufschluss über die unterschiedlichen Reaktivitäten von **2** und **4** gegenüber der Lewis-Säure geben sollten, führten bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Die N₂-Fulventitanokomplexe **33** und **34** zeigten ein einstimmiges Reaktionsverhalten gegenüber Trimethylaluminium. Aus den Umsetzungen konnten die zwitterionischen Verbindungen **35** und **36** erhalten werden. Unter Freisetzung des N₂-Ligandens erfolgte in diesem Fall durch den Angriff des lewis-sauren Aluminiumatoms auf das nukleophile exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenligandens quasi eine Adduktbildung des [Cp*Ti(Fulven)]-Fragments mit AlMe₃. Im Falle von Betain **35** konnte durch Zugabe der Lewis-Base THF dieses Addukt unter Rückbildung des N₂-Fulventitanokomplexes **33** wieder gespalten werden. Die paramagnetischen Betaine **35** und **36** weisen mit jeweils zwei Ti- μ_2 -CH₃-Al-Mehrzentrenbindungen ein seltenes Strukturmotiv auf.



Solche heterobimetallischen Tetraalkylaluminiumderivate sind von Interesse um Erkenntnisse über die Rolle und Funktion von aluminiumorganischen Cokatalysatoren zu gewinnen.

Dass Fulventitankomplexe auch mit Substraten, die unpolare Bindungen aufweisen, Reaktionen eingehen können, zeigten die Reaktionen mit Wasserstoff. Ausgehend von **2** und **4** war so ein synthetischer Zugang zu Titanocenhydridderivaten möglich. Die Titan(III)hydride **41** und **42** liegen im Festkörper als dimere Verbindungen vor.



Die hier aufgezeigten Ergebnisse machen deutlich, dass Fulvenkomplexe des Titans ein breites Reaktionsspektrum aufweisen. Insbesondere die Umsetzungen mit Trimethylaluminium belegen, wie vielfältig und teils unerwartet diese Reaktionen zu definierten Verbindungen verlaufen können.

Für zukünftige Untersuchungen wäre es vor allem interessant, das Reaktionsverhalten der bisher kaum zum Einsatz gekommenen Bis(benzofulven)komplexe zu untersuchen. Der mögliche Einbezug der Sechsring-Elektronen in die Koordination eröffnet hier zusätzliche

Perspektiven, ebenso wie die C_1 -Symmetrie der Komplexe. Wünschenswert wäre in dieser Hinsicht natürlich ein Einsatz optisch aktiver Fulvenliganden. Auch auf ihr katalytisches Potential hin sollten die Verbindungen untersucht werden. Erste in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Doye an der Universität Heidelberg durchgeführte Versuche mit **9** und **11** zur intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen zeigten bereits erfolgsversprechende Ergebnisse.

5 Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle Umsetzungen und Messungen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit Schlenk- oder Handschuhboxtechniken in einer Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium bzw. Natrium/Kalium getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Alle verwendeten Chemikalien haben, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, die Qualität „rein“ oder eine vergleichbare; sie wurden über den üblichen Chemikalienhandel bezogen.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* aufgenommen (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 500.1 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 125.8 MHz) oder auf einem *Bruker 300 AVANCE Spektrometer* aufgenommen (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 300.1 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 75.5 MHz). Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösemittels ($^1\text{H-NMR}$) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels ($^{13}\text{C-NMR}$) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale erfolgte mittels der $^1\text{H-NMR}$ und der H,H-COSY-Daten, die der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale mittels der $^{13}\text{C-NMR}$ und der C,H-COSY-Daten. Die NMR-Daten der Verbindungen **2**, **4**, **10**, und **11** wurden mittels H,H-COSY-, HMQC-, HMBC-, sel-1D-NOESY-Spektren ermittelt. Für Verbindung **9** erfolgte die Zuordnung zusätzlich über 2D-ROESY-Spektren.

Die Signale werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett vom Dublett, m = Multiplett, p = pseudo, br = verbreitertes Signal. Sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden im abgeschmolzenen NMR-Rohr vermessen.

UV-Vis-Spektroskopie

Die Spektren wurden auf einem *Specord 200* (Analytik Jena) aufgenommen. Die zu messenden Lösungen wurden in Quarzglasküvetten (Durchmesser 1 cm) gefüllt.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden auf einem *Finnigan-MAT 212*, wobei die Methoden der Elektronenstoß- (EI) und der chemischen Ionisation verwendet wurden. Die Proben wurden als Feststoff zugeführt. Es werden nur besonders charakteristische Signale aufgeführt und deren Masse-zu-Ladungsverhältnis als dimensionslose Zahlen angegeben.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem *BIO-RAD FTS-7 Spektrometer* bzw. einem *Bruker Vektor-22 Spektrometer* (Wellenzahlbereich: 4000 bis 400 cm^{-1}) aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge vermessen. Die Bandenintensitäten werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurden für die Strukturbestimmungen in Markröhrchen eingeschlossen. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) als Röntgenquelle. Die Messungen wurden bei 193(2) bzw 153(2) K durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97),^[202] die Verfeinerung gegen F^2 .

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

Elementaranalyse

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

Schmelzpunktbestimmung

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

5.2 Präparativer Teil

5.2.1 Ausgangsverbindungen

Pentamethylcyclopentadien Cp*H:

Darstellung aus Diethylketon und Acetaldehyd in einer dreistufigen Synthese.^[203]

Cp*TiCl₃:

Darstellung aus Cp*H und TiCl₄ in einer dreistufigen Synthese.^[204]

TiCl₄(THF)₂:

Darstellung aus TiCl₄ und THF in Dichlormethan.^[205]

TiCl₃(THF)₃:

Darstellung durch Reduktion von TiCl₄ mit Aluminium in THF.^[206]

ZrCl₄(THF)₂:

Darstellung aus ZrCl₄ und THF in Dichlormethan.^[205]

6,6-Di-*p*-tolylfulven (1):

Darstellung aus Cyclopentadien und 4,4'-Dimethylbenzophenon in Ethanol mit Natriumethanolat als Base.^[128]

Adamantylidencyclopentadien (3):

Darstellung aus Cyclopentadien und 2-Adamantanon in Methanol mit Pyrrolidin als Base.^[126,127]

10,10-Di-*para*-tolylbenzofulven (8):

Darstellung aus Inden und 4,4'-Dimethylbenzophenon in THF mit *n*-Butyllithium als Base.^[61]

2,4-Adamantandion:

Die Darstellung erfolgte durch eine CrO₃-Oxidation von 2-Adamantanon zum 2,4-Diketon.^[125] Dabei wurde auf eine basische Aufarbeitung verzichtet, da das dabei entstehende schwerlösliche NaHCO₃ die Isolierung des 2,4-Adamantandion mittels Extraktion erschwert. Stattdessen wurde die essigsäure Lösung mit Dichlormethan extrahiert und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigsäureethylester: 7/3). Die isolierten Ausbeuten waren nicht immer konstant, außerdem bildete sich das Nebenprodukt 2,6-Adamantandion teilweise in höheren Anteilen als in der Vorschrift angegeben.

Alternativ zu dieser Eintopfreaktion wurde 2,4-Adamantandion durch eine dreistufige Synthesesequenz über das Lacton,^[114] Hydrolyse zum 5-Hydroxyadamantan-2-on^[114] und anschließender Oxidation^[124] zum 2,4-Adamantandion hergestellt.

2,6-Adamantandion:

Siehe Synthese von 2,4-Adamantandion.^[125]

3,5,7-Trimethyl-1-Azaadamantan-2,4-dion:

Darstellung durch eine Mannich-Reaktion von 2,4,6-Trimethyl-1,3-cyclohexandion mit Hexamethylentetramin.^[130] Zur Reinigung wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert.

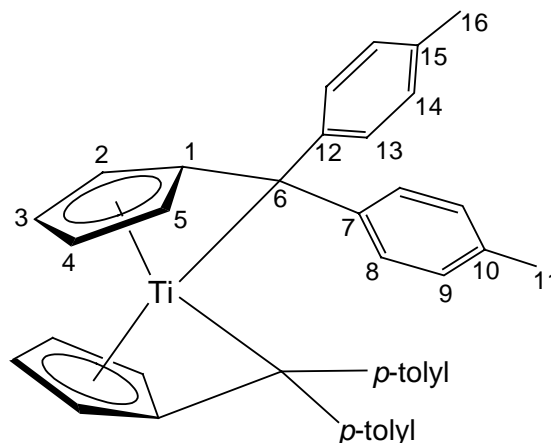
$[\{\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2)\}_2(\mu^2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$ mit R = *p*-tolyl (**33**) bzw. CR₂ = adamantyl (**34**):

Darstellung aus Cp*TiCl₃, dem entsprechenden Fulven **1** bzw. **3** und Natriumamalgam in THF.^[61]

5.2.2 Einzelbeschreibungen der Versuche

Darstellung von 2

Der Bis(fulven)komplex **2** wurde nach der Vorschrift von *Bockstiegel*^[19] synthetisiert. Im Gegensatz zur Synthese des Bis(fulven)titanokomplexes **4** führt der Einsatz von $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ als Titanquelle nicht zu höheren Ausbeuten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des MgCl_2 -haltigen Rohprodukts zeigten, dass sich Verbindung **2** quantitativ bildet. Die Ausbeute von 75 % ist auf eine unvollständige Extraktion des Rohprodukts zurückzuführen.



Schmelzpunkt: 154 °C

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 2.09$ (m, 6 H, H11), 2.09 (m, 6 H, H16), 4.20 (m, 2 H, H4), 4.96 (m, 2 H, H5), 5.88 (m, 2 H, H3), 6.53 (m, 2 H, H2), 6.53 (m, 4 H, H8), 6.62 (m, 4 H, H9), 6.84 (m, 4 H, H14), 7.31 (m, 4 H, H13)

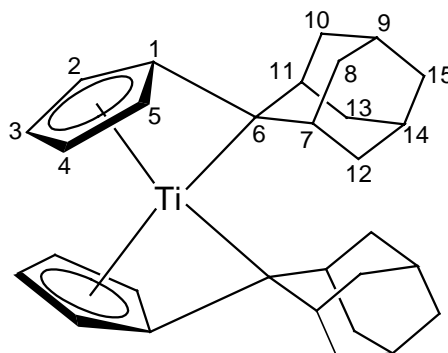
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 20.9$ (C16), 21.0 (C11), 108.8 (C5), 110.7 (C4), 112.0 (C6), 116.5 (C2), 121.7 (C3), 127.5 (C13), 128.5 (C14), 128.8 (C8), 129.8 (C9), 132.6 (C1), 133.9 (C12), 134.9 (C7), 140.3 (C10), 143.0 (C15)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3016$ (m), 2916 (m), 2861 (w), 1504 (s), 1437 (m), 1186 (w), 1110 (m), 1019 (m), 807 (s), 760 (m), 573 (s)

UV-vis (*n*-Hexan) $\lambda_{\text{max}} = 660$ nm

Darstellung von 4

In einem Schlenkcolben wurden 0.535 g (2.698 mmol) Fulven **3**, 0.5 g $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1.349 mmol) und 0.049 g Magnesiumspäne (2.024 mmol) vorgelegt und mit 30 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das



Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit 75 mL heißem *n*-Hexan (65 °C) extrahiert. Um das MgCl₂ abzutrennen, wurde über eine P4-Fritte filtriert und der Extrakt im Vakuum vollständig eingengt. Man erhält die luftempfindliche Verbindung **4** als türkis-blauen Feststoff. Bei geringeren Ausbeuten muss die Extraktion gegebenenfalls wiederholt werden.

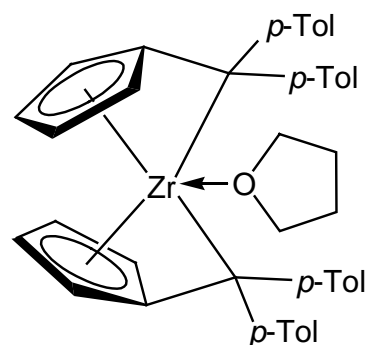
In analoger Weise ist die Synthese von **4** ausgehend von TiCl₄(THF)₂ möglich, allerdings kann **4** in diesem Fall nur in deutlich geringeren und variablen Ausbeuten von 18-35 % isoliert werden. Als in Kohlenwasserstoffen schwerlösliches Nebenprodukt, das nicht näher charakterisiert werden konnte, entstand dabei ein schwarzer Feststoff.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse von **4** konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung in Form türkis-blauer sehr dünner Nadeln mäßiger Qualität erhalten werden. Kristallisationsversuche aus anderen Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, Methylcyclohexan, Cyclohexan und Fluorbenzol führten ebenfalls stets zu sehr dünnen Nadeln vergleichbarer Qualität.

Ausbeute:	417 mg (70 %)
Schmelzpunkt:	135 °C
NMR:	¹ H-NMR (500.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 0.57 (m, 2 H, H8), 0.87 (m, 2 H, H11), 1.24 (m, 2 H, H7), 1.39 (m, 2 H, H8), 1.39 (m, 2 H, H10), 1.52 (m, 2 H, H10'), 1.77 (m, 2 H, H9), 1.77 (m, 2 H, H15), 1.97 (m, 2 H, H13'), 2.05 (m, 2 H, H12'), 2.09 (m, 2 H, H14), 2.37 (m, 2 H, H13), 2.52 (m, 2 H, H12), 4.63 (m, 2 H, H5), 4.84 (m, 2 H, H4), 6.06 (m, 2 H, H3), 6.55 (m, 2 H, H2) ¹³ C-NMR (125.8 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 28.4 (C9), 30.3 (C14), 32.0 (C11), 33.2 (C7), 37.0 (C10), 37.2 (C8), 38.5 (C15), 43.6 (C12), 43.9 (C13), 110.8 (C5), 111.9 (C4), 113.3 (C6), 115.0 (C2), 116.9 (C3), 133.4 (C1)
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2897 (s), 2842 (m), 1441 (m), 1262 (m), 1096 (s), 1044 (m), 943 (w), 799 (m), 779 (s), 690 (m), 582 (w)
UV-vis (<i>n</i> -Hexan)s	λ_{max} = 648 nm
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 444 (25) [M] ⁺ , 198 (100) [adamantylfv] ⁺
MS (CI, iso-Butan):	<i>m/z</i> (%): 446 (100) [MH + H] ⁺ , 200(33) [FvH + H] ⁺ .
HRMS (EI, 70 eV):	ber.: 444.2296 gef.: 444.2297
C, H-Analyse:	C ₃₀ H ₃₆ Ti: % ber.: C 81.07, H 8.16; gef.: C 80.93, H 8.32

Darstellung von **5**

2.478 g $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (6.568 mmol), 3.394 g 6,6-Di-*p*-tolylfulven (**1**) (13.136 mmol) und 3.020 g 20 %iges Natriumamalgam (26.171 mmol) wurden mit 100 mL THF versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 h war das Natrium abreagiert und die dunkelrotbraune Suspension wurde zunächst, um vom Quecksilber abzutrennen mit Hilfe einer Filterkanüle dekantiert. Im Anschluss wurde über eine



P4-Fritte filtriert, das Filtrat im Vakuum vollständig eingeeengt und **5** als dunkelrotbrauner amorpher Feststoff erhalten. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung wurde auf weitere Reinigungsschritte verzichtet. Aus Versuchen **5** umzukristallisieren oder zu waschen wurden lediglich Fraktionen erhalten, die deutlich unreiner waren als das getrocknete Hg- und NaCl-freie Rohprodukt.

Schmelzpunkt: 196°C (Zersetzung)

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) [ppm]: δ = 0.42 (m, breit, 2 H, koord. THF), 0.61 (m, breit, 2 H, koord. THF- CH_2), 1.42 (m, ca. 4 H, unkoord. THF- CH_2), 2.10 (s, 6 H, CH_3), 2.22 (s, 6 H, CH_3), 2.53 (m, breit, 2 H, koord. THF- CH_2), 2.96 (m, breit, 2 H, koord. THF- CH_2), 3.52 (m, ca. 4 H, unkoord. THF- CH_2), 4.16 (m, 2 H, Fv- CH), 4.39 (m, 2 H, Fv- CH), 5.69 (m, 2 H, Fv- CH), 6.41 (m, 2 H, Fv- CH), 6.82 (m, 4 H, *p*-tolyl- CH), 7.02 (m, 4 H, *p*-tolyl- CH), 7.48 (m, 4 H, *p*-tolyl- CH), 7.59 (m, 4 H, *p*-tolyl- CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) [ppm]: δ = 20.8 (CH_3), 21.1 (CH_3), 91.8 (Fv- CH), 98.7 (Fv- CH), 102.3 (Fv- CH), 103.1 (Fv- C_{exo}), 114.3 (Fv- CH), 126.8 (*p*-tolyl- CH), 128.9 (*p*-tolyl- CH), 131.7 (*p*-tolyl- C_{ipso}), 132.7 (*p*-tolyl- CH), 133.9 (*p*-tolyl- CH), 135.8 (Fv- C_{ipso}), 143.7 (*p*-tolyl- C_{ipso}), 144.6 (*p*-tolyl- C_{ipso})

Die Resonanz für das vierte tolyl- C_{ipso} -Atom liegt unter dem Signal des Lösungsmittels; für das koordinierende THF-Molekül finden sich vermutlich aufgrund der Austauschprozesse im $^{13}\text{C-NMR}$ keine Signale, sondern lediglich für diejenigen des freien THFs (δ = 25.7 und 67.8 ppm), ebenso zeigen die THF- CH_2 -Resonanzen im C,H-COSY-Spektrum keine Kopplungen.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3018 (w), 2918 (m), 2858 (m), 1508 (s), 1447 (m), 1291 (m), 1261 (m), 1156 (s), 1038 (m), 763 (s), 744 (m), 575 (w) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 678 (8) $[\text{M}]^+$, 606 (100) $[\text{M} - \text{THF}]^+$, 438 (70), 422 (40), 260 (35) $[\text{p-tolyl}_2\text{Fv} + 2\text{H}]^+$.

MS (CI, iso-Butan): m/z (%): 60 7(3) $[\text{MH} - \text{THF}]^+$, 261 (100) $[\text{p-tolyl}_2\text{FvH} + 2\text{H}]^+$, 73 (5) $[(\text{THF})\text{H}]^+$.

HRMS (EI, 70 eV): THF-frei: ber.: 606.1860 gef.: 606.1847

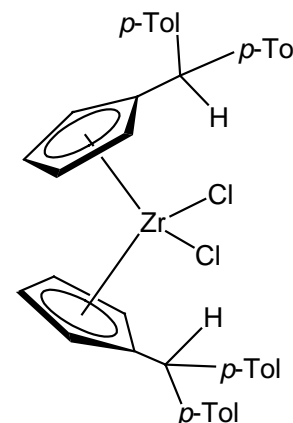
THF-haltig: ber.: 678.2439 gef.: 678.2429

Versuchter Austausch THF/Pyridin in **5**

Es wurden 20 mg Bis(fulven)zirconiumkomplex **5** in 0.6 ml Benzol- d_6 gelöst. Zu dieser Lösung wurde ein Tropfen Pyridin gegeben. Eine signifikante Farbänderung konnte innerhalb eines Zeitraumes von 24 h nicht beobachtet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der dunkelrotbraunen Lösung sind keine Signale mehr für **5** detektierbar, allerdings kann aufgrund des paramagnetischen Charakters des Produktes (stark verbreitete Signale bei $\delta = 2.1, 4.89, 5.12$ und $6.7\text{-}7.4$ ppm) darauf geschlossen werden, dass kein THF/Pyridin-Austausch stattgefunden hat.

Darstellung von **6**

In 10 mL THF wurden 400 mg **5** (0.588 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur wurden 1.2 mL einer 1.0 molaren HCl/Diethylether-Lösung (1.2 mmol) unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei hellorange und nach 30 min wurde die nun hellgelbe Lösung vollständig eingeeengt. Der resultierende amorphe hellgelbe Feststoff wurde mit wenig *n*-Hexan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Versuche zur Einkristallzüchtung der luftstabilen Verbindung **6** aus *n*-Hexan, Dichlormethan und *n*-Hexan/Toluol-, THF/*n*-Hexan -Gemischen misslingen. Sowohl in CH_2Cl_2 - als auch in Benzol-Lösungen von **6** findet eine Farbänderung zu hellgrün innerhalb weniger Stunden (CH_2Cl_2) bzw. Tage (Benzol) statt.

Ausbeute: 350 mg (87 %)

Schmelzpunkt: 112°C

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 2.07$ (s, 12 H, CH_3), 5.61 (m, 4 H, C_5H_4), 5.86 (s, 2 H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$); 5.89 (m, 4 H, C_5H_4), 6.91 (m, 8 H, *p*-tolyl-CH), 7.11 (m, 8 H, *p*-tolyl-CH)

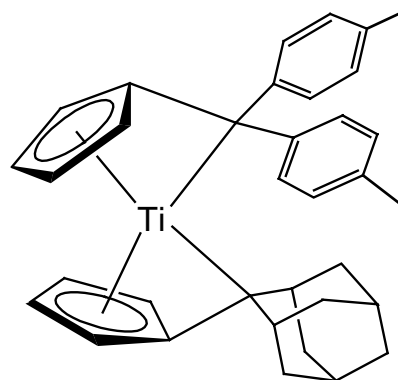
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) [ppm]: $\delta = 20.9$ (CH_3), 51.3 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 114.5 (C_5H_4), 116.6 (C_5H_4), 129.3 (*p*-tolyl-CH), 129.4 (*p*-tolyl-CH), 136.1 (*p*-

	tolyl- C_{ipso}), 136.8 ($C_5H_4-C_{ipso}$), 141.5 (p -tolyl- C_{ipso})
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3019 (m), 2961 (w), 2919 (m), 2861 (w), 1509 (s), 1449 (w), 1261 (m), 1109 (m), 1039 (m), 1020 (m), 807 (s), 762 (s), 575 (w), 509 (w), 484 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 678 (3) $[M]^+$, 642 (38) $[M - HCl]^+$, 421 (100) $[M - (p\text{-tolyl})_2fv]^+$, 384 (20) $[M - (p\text{-tolyl})_2fv - HCl]^+$
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 315 (50), 261 (100) $[(p\text{-Tol})_2fvH]^+$

Darstellung von 7

a) Eintopfsynthese

2.500 g 6,6-Di-*p*-tolylfulven (**1**) (9.676 mmol), 1.919 g Adamantylfulven (**3**) (9.676 mmol) sowie 3.586 g $TiCl_3(THF)_3$ (9.676 mmol) und 0.353 g Magnesium (14.515 mmol) wurden zusammen vorgelegt und mit 50 mL THF versetzt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 h konnte ein Farbwechsel nach tiefdunkelgrün beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch ließ man weitere 8 h rühren und engte dann zur Trockne eingengt. Das dunkelgrüne Rohprodukt wurde mit 80 mL *n*-Hexan versetzt, aufgekocht und heiß über eine P4-Fritte filtriert. Nach Abkühlen des Extraktes auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittelvolumen auf die Hälfte reduziert und Verbindung **7** begann als türkis-grüner mikrokristalliner, luftempfindlicher Feststoff auszukristallisieren. Nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur wurde das Produkt abfiltriert, im Vakuum getrocknet und mit 2 x 3 mL *n*-Hexan gewaschen. Durch eine wiederholte Extraktion mit *n*-Hexan konnte eine zweite Fraktion **7** gewonnen werden.



Gegebenfalls ist es notwendig, Verbindung **7** zur Reinigung nochmals in *n*-Hexan umzukristallisieren.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung von Verbindung **7** in Form dünner, türkisfarbener Plättchen erhalten werden.

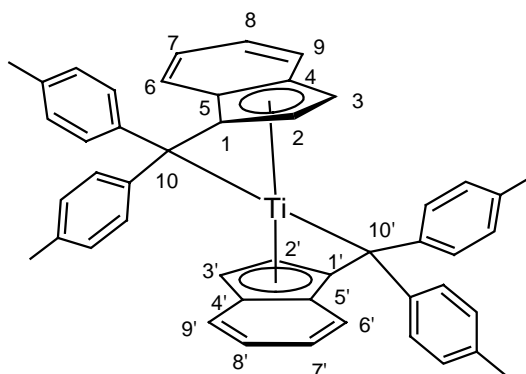
Ausbeute:	1. Fraktion: 830 mg (17 %) 2. Fraktion: 270 mg (6 %)
Schmelzpunkt:	ab 122° C (Zersetzung, ab 135° C dunkelbraune Schmelze)
NMR:	¹ H-NMR (500.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = -0.07 (m, 1 H, adamantyl-CH/CH ₂), 1.07-2.61 (m, 13 H, adamantyl-CH/CH ₂), 2.03 (s, 3 H, <i>p</i> -tolyl-CH ₃), 2.11 (s, 3 H, <i>p</i> -tolyl-CH ₃), 4.45 (m, 1 H, <i>p</i> -tolyl ₂ -Fv-CH), 4.45 (m, 1 H, ad-Fv-CH), 4.51 (m, 1 H, <i>p</i> -tolyl ₂ -Fv-CH), 5.26 (m, 1 H, ad-Fv-CH), 5.85 (m, 1 H, <i>p</i> -tolyl ₂ -Fv-CH), 5.95 (m, 1 H, ad-Fv-CH), 6.44 (m, 1 H, <i>p</i> -tolyl ₂ -Fv-CH), 6.73 (m, 1 H, ad-Fv-CH), 6.47 (pd, ³ J _{H,H} = 8.0 Hz, 2 H, <i>p</i> -tolyl-CH), 6.77 (pd, ³ J _{H,H} = 7.9 Hz, <i>p</i> -tolyl-CH), 6.89 (pd, ³ J _{H,H} = 7.9 Hz, 2 H, <i>p</i> -tolyl-CH), 7.37 (pd, ³ J _{H,H} = 8.0 Hz, 2 H, <i>p</i> -tolyl-CH). ¹³ C-NMR (125.8 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 20.9 (CH ₃), 20.9 (CH ₃), 28.2, 30.0, 33.4, 34.1, 36.1, 37.1, 38.4, 44.1, 44.6 (alle adamantyl-CH/CH ₂), 108.5 (C _{quat}), 108.8 (<i>p</i> -tolyl ₂ -Fv-CH), 111.0 (ad-Fv-CH), 111.7 (ad-Fv-CH), 111.9 (<i>p</i> -tolyl ₂ -Fv-CH), 114.4 (<i>p</i> -tolyl ₂ -Fv-CH), 115.6 (ad-Fv-CH), 116.1 (C _{exo}), 116.2 (ad-Fv-CH), 121.8 (<i>p</i> -tolyl ₂ -Fv-CH), 127.6 (<i>p</i> -tolyl-CH), 128.3 (<i>p</i> -tolyl-CH), 128.6 (<i>p</i> -tolyl-CH), 129.5 (<i>p</i> -tolyl-CH), 132.1 (C _{quat}), 133.8 (C _{quat}), 134.1 (C _{quat}), 135.2 (C _{quat}), 140.3 (C _{quat}), 143.1 (C _{quat}) Ein <i>p</i> -tolyl-CH-Signal liegt unter dem Signal des Lösungsmittels.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3017 (w), 2901 (s), 2844 (m), 1506 (m), 1445 (m), 1097 (m), 1044 (m), 799 (s), 764 (s), 711 (m), 677 (m), 575 (s)
UV-vis (<i>n</i> -Hexan) :	λ_{\max} = 650 nm
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 504 (17) [M – H] ⁺ , 258 (100) [(<i>p</i> -tolyl) ₂ f _v] ⁺ , 228 (35) [adf _v] ⁺
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	<i>m/z</i> (%): 503 (100) [MH – H ₂] ⁺
HRMS (EI, 70 eV):	ber.: 504.2297 gef.: 504.2296
C, H-Analyse:	C ₃₅ H ₃₆ Ti: % ber.: C 83.32, H 7.19; gef.: C 82.83, H 7.88

b) Sukzessive Synthese:

0.717 g TiCl₃(THF)₃ (1.935 mmol), 0.500 g 6,6-Di-*p*-tolylfulven (**1**) (1.935 mmol) sowie 0.024 g Magnesium (0.968 mmol) wurden mit 20 mL THF versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Stunden konnte ein deutlicher Farbwechsel der Suspension von braun zu grün zu beobachtet werden. Nachdem insgesamt 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung zu einer Suspension, bestehend aus 0.384 g Fulven **3** (1.935 mmol) und 0.047 g Magnesium (1.935 mmol) in 20 mL THF gegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die inzwischen dunkelgrüne Lösung vollständig eingeeengt und der resultierende Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Wie bei der Eintopfsynthese bildeten sich die Bis(fulven)komplexe **7**, **2** und **4** in einem annähernd statistischen Verhältnis.

Darstellung von 9

In einem Schlenkkolben wurden 0.832 g Benzofulven **8** (2.698 mmol), 0.5 g $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1.349 mmol) und 0.049 g Magnesium (2.024 mmol) vorgelegt und mit 30 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 8 h gerührt, dann war das Magnesium verbraucht. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit 60 mL Toluol extrahiert. Nach Filtration über eine P4-Fritte und Entfernung des Lösungsmittels, wurde das Produkt mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Man erhält Verbindung **9** nach Trocknung im Vakuum als dunkelbraunen luftempfindlichen Feststoff.



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des MgCl_2 -haltigen Rohprodukts zeigten, dass sich Verbindung **8** quantitativ und diastereomerenrein bildet. Die Ausbeute von 68 % ist auf eine unvollständige Extraktion des Rohprodukts zurückzuführen.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete dunkelbraun-schwarze blockförmige Einkristalle von **9** wurden nach dem langsamen Abkühlen einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von 40 °C auf Raumtemperatur erhalten.

Ausbeute: 610 mg (68 %)

Schmelzpunkt: 139° C

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF-d_8 , 275 K) [ppm]: δ = 2.20 (s, 3 H, CH_3), 2.21 (s, 3 H, CH_3), 2.18 (s, 3 H, CH_3), 2.29 (s, 3 H, CH_3), 2.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, H3'), 4.19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, H3), 4.36 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 5.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, H2), 6.20 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 6.26 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1 H, H6'), 6.37 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ und 6.7 Hz, 1 H, H7'), 6.65 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, H9'), 6.72 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1 H, H6), 6.81 (m, 4 H, *p*-tolyl-CH), 6.87 (m, 6 H, *p*-tolyl-CH), 6.87 (m, 6 H, H8'), 6.96-7.02 (m, 2 H, H7), 6.96-7.02 (m, 2 H, *p*-tolyl-CH), 7.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, H9), 7.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 1 H, H2'), 7.32 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ und 7.3 Hz, H8), 7.69 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH)

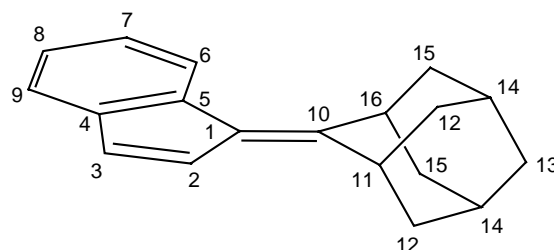
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, Benzol-d_6 , 300 K) [ppm]: δ = 2.08 (s, 9 H, CH_3), 2.16 (s, 3 H, CH_3), 2.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1 H, C_5H_2), 4.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1 H, C_5H_2), 4.75 (m (br), 1 H, *p*-tolyl-CH), 4.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1 H, C_5H_2), 6.02 (m, 2 H, aryl-CH), 6.50 (m, 1 H, aryl-CH), 6.67-7.36 (m, 19 H, aryl-CH), 7.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1 H, C_5H_2), 8.07 (m (br), 1 H, *p*-tolyl-CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, THF-d_8 , 300 K) [ppm]: δ = 20.0 (CH_3), 20.1 (CH_3), 20.2 (CH_3), 20.2 (CH_3), 109.4 (C3), 110.6 (C3'), 114.3 (C10), 114.6 (C10'), 116.4 (C2'), 120.7 (C7'), 121.9 (C2), 123.0 (C9'), 123.3 (C4), 124.2 (C7),

	125.6 (C1'), 125.6 (C5'), 125.7 (C9), 126.6 (C5), 126.6 (C8'), 127.0 (C8), 127.9 (6 x <i>p</i> -tolyl-CH), 127.9 (C4'), 128.3 (2 x <i>p</i> -tolyl-CH), 128.5 (<i>p</i> -tolyl-CH), 128.6 (<i>p</i> -tolyl-CH), 128.9 (4 x <i>p</i> -tolyl-CH), 129.1 (<i>p</i> -tolyl-CH), 130.6 (C6'), 131.7 (C1), 133.0 (<i>p</i> -tolyl-CH), 133.1 (<i>p</i> -tolyl-C), 133.1 (C6), 133.1 (<i>p</i> -tolyl-CH), 133.6 (<i>p</i> -tolyl-C), 134.3 (<i>p</i> -tolyl-C), 134.6 (<i>p</i> -tolyl-C), 140.4 (<i>p</i> -tolyl-C), 141.7 (<i>p</i> -tolyl-C), 143.2 (<i>p</i> -tolyl-C), 143.8 (<i>p</i> -tolyl-C)
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3011 (m), 2909 (m), 2857 (w), 1603 (w), 1503 (s), 1422 (m), 793 (s), 766 (s), 735 (s), 567 (s)
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 664 (10) [M] ⁺ , 308 (100) [(<i>p</i> -tolyl ₂)benzofv] ⁺
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	<i>m/z</i> (%): 665 (53) [MH] ⁺ , 309 (100) [(<i>p</i> -tolyl ₂)benzofvH] ⁺
HRMS (EI, 70 eV):	ber.: 664.2609 gef.: 664.2611
C, H-Analyse:	C ₄₈ H ₄₀ Ti: % ber.: C 86.73, H 6.07; gef.: C 85.99, H 6.72

Darstellung von 10

In 150 mL THF wurden 9.8 mL (0.082 mol) frisch destilliertes Inden gelöst und bei 0 °C wurden 52.25 mL *n*-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan, 0.082 mol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf -78 °C



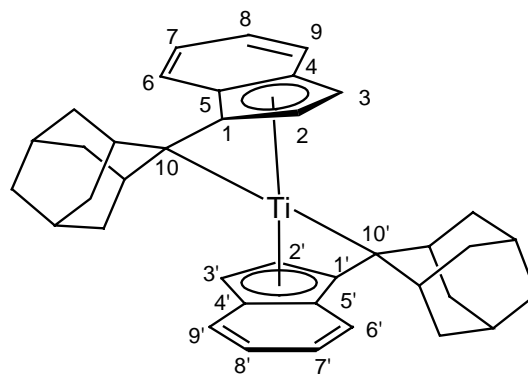
gekühlt und 12.32 g (0.082 mol) 2-Adamantanon, gelöst in 120 mL THF, wurden zugetropft. Nach 8 d Rühren bei Raumtemperatur wurde die resultierende Suspension mit H₂O gequench und anschließend mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 200 mL *n*-Hexan gelöst und **10** konnte mit flüssigem N₂ ausgefroren werden. Reines **10** (GC: > 99 %) konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/ Silicagel) und anschließender Trocknung im Vakuum als hellgelber, mikrokristalliner Feststoff erhalten werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete blockförmige, hellgelbe Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von **10** bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Ausbeute:	9.99 g (49 %)
Schmelzpunkt:	117-118 °C
NMR:	¹ H-NMR (500.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 1.71 (m, 2 H, H13), 1.71 (m, 2 H, H14), 1.78 (m, 1 H, H14), 1.80 (m, 4 H, H12), 1.82 (m, 4 H, H15), 3.15 (m, 1 H, H11), 3.89 (m, 1 H, H16), 6.73 (m, ³ J _{H2,H3} = 5.5 Hz, 1 H, H3), 6.84 (m, ³ J _{H2,H3} = 5.5 Hz, 1 H, H6), 7.12 (m, ³ J _{H7,H8} = ³ J _{H7,H6} = 7.3 Hz, ³ J _{H7,H9} = 1.1 Hz, 1 H, H8), 7.16 (m, ³ J _{H8,H7} = ³ J _{H8,H9} = 7.3 Hz, ³ J _{H8,H6} = 1.1 Hz, 1 H, H7), 7.31 (m, ³ J _{H9,H8} = 7.3 Hz, ³ J _{H9,H7} = 1.1 Hz, 1 H, H9), 7.81 (m, ³ J _{H6,H7} = 7.3 Hz, ³ J _{6,8} = 1.1 Hz, 1 H, H3) ¹³ C-NMR (125.8 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 28.3 (C14), 35.1 (C16), 37.0 (C13), 37.4 (C11), 39.4 (C15), 40.2 (C12), 121.4 (C9), 124.0 (C6), 125.0 (C7), 126.2 (C8), 127.0 (C2), 128.5 (C3), 131.3 (C1), 136.6 (C5), 145.5 (C4), 159.9 (C10)
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 3059 (w), 3031 (w), 2962 (w), 2912 (s, b), 2847 (s), 1620 (s), 1450 (s), 1344 (m), 1182 (m), 1085 (m), 1021 (m), 951 (m), 896 (m), 744 (s), 725 (s) cm ⁻¹
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 248 (100) [M] ⁺
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	<i>m/z</i> (%): 249 (100) [MH] ⁺

Darstellung von 11

In einem Schlenk Kolben wurden 0.670 g (2.698 mmol) Benzofulven **10**, 0.5 g TiCl₃(THF)₃ (1.349 mmol) und 0.049 g Magnesiumspäne (2.024 mmol) vorgelegt und mit 30 mL versetzt und die Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 8 h Reaktionszeit war das Magnesium



vollständig verbraucht und die dunkelbraune Lösung wurde vollständig eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde mit 80 mL *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration (P4-Fritte) wurde die Lösung auf ca. 15 mL eingeeengt und **11** begann auszukristallisieren. Nach 7 d Lagerung bei -20° C wurde die sehr luftempfindliche Verbindung **11** abfiltriert, mit einem Minimum *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

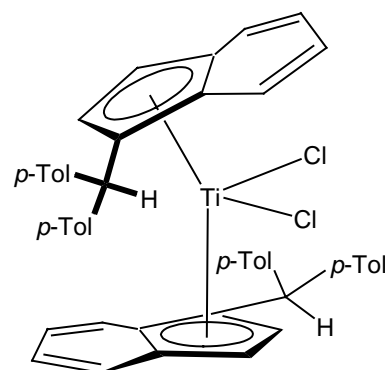
Die ¹H-NMR-Spektren des MgCl₂-haltigen Rohprodukts zeigten, dass sich neben dem Bis(benzofulven)komplex **11** stets ein zweites Produkt bildete. Dieses entstand allerdings nur in geringer Menge und konnte nicht isoliert werden. Ob es sich bei dem zweiten Produkt um ein weiteres Distereomer von **11** handelt, konnte nicht bestimmt werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **11** konnten nach Umkristallisation in *n*-Hexan (-20 °C) in Form dunkelbrauner Blöcke erhalten werden.

Ausbeute:	330 mg (45 %)
Schmelzpunkt:	160 °C
NMR:	¹ H-NMR (500.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = -0.15 - 2.79 (m, 28 H, adamantyl CH/CH ₂), 3.07 (m, 1 H, H3), 4.81 (m, 1 H, H2), 5.37 (m, 1 H, H3'), 6.48 (m, 1 H, H7'), 6.61 (m, 1 H, H9'), 6.69 (m, 1 H, H8'), 6.79 (m, 1 H, H8), 6.80 (m, 1 H, H9), 6.84 (m, 1 H, H7), 7.13 (m, 1 H, H2'), 7.43 (m, 1 H, H6'), 7.92 (m, 1 H, H6)
	¹³ C-NMR (125.8 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 27.8, 28.1, 30.0, 30.2, 32.3, 33.2, 34.3, 34.8, 35.6, 36.2, 36.8, 37.7, 38.4, 38.5, 43.8, 44.2, 44.6, 45.2 (alle adamantyl CH/CH ₂), 106.2 (C3'), 107.3 (C3), 116.6 (C2'), 117.3 (C10), 120.4 (C10'), 121.2 (C7'), 122.5 (C2), 123.8 (C9'), 124.0 (C4), 125.8 (C8'), 126.5 (C5*), 126.6 (C4'*), 126.6 (C5'*), 127.1 (C7), 124.6 (C8*), 124.6 (C9*), 127.1 (C1'), 130.8 (C6'), 133.4 (C1), 133.7 (C6) (* = Signal könnte vertauscht sein)
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 3030 (w), 2898 (s), 2842 (m), 1442 (s), 1416 (m), 1338 (m), 1213 (m), 1096 (m), 1045 (m), 952 (m), 839 (m), 776 (s), 740 (m)
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 544 (10) [M] ⁺ , 248 (100) [adbenzofv] ⁺
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	<i>m/z</i> (%): 545 (80) [MH] ⁺ , 497(40) [(adbenzofv) ₂ H] ⁺ , 249 (100) [adbenzofvH] ⁺ ,
HRMS (EI, 70 eV):	ber.: 544.2609 gef.: 544.2612
C, H-Analyse:	C ₃₈ H ₄₀ Ti: % ber.: C 83.81, H 7.40; gef.: C 83.41, H 7.59

Darstellung von 12

Zu einer Lösung von 0.150 g **9** (0.226 mmol) in 15 mL Toluol wurden bei Raumtemperatur 0.45 mL einer 1 M HCl/Diethylether-Lösung (0.451 mmol) getropft. Nach einer Reaktionszeit von 0.5 h wurde die dunkelrote Lösung auf 8 mL eingengt und mit einem gleichen Volumen *n*-Hexan überschichtet. Nach 3 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur konnte Verbindung **12** in Form luftstabiler, dunkelroter Nadeln isoliert werden.



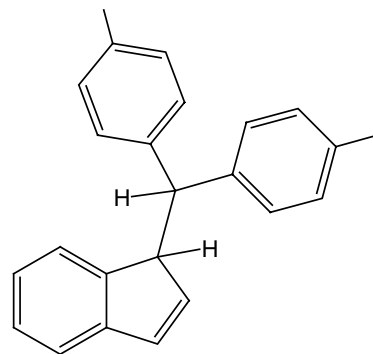
Die nach der obigen Prozedur gewonnenen Kristalle waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	0.085 g (51 %)
Schmelzpunkt:	147-149 °C
NMR:	¹ H-NMR (500.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 1.97 (s, 6 H, CH ₃), 2.08 (s, 6 H, CH ₃), 4.34 (m, 2 H, C ₅ H ₂ -), 6.23 (m, 2 H, C ₅ H ₂ -), 6.55 (s, 2 H, C ₅ H ₂ -CH(<i>p</i> -tolyl) ₂), 6.76 (m, 6 H, aryl-CH), 6.82 (m, 4 H, aryl-CH), 6.98 (m, 8 H, aryl-CH), 7.40 (m, 4 H, aryl-CH), 7.48 (m, 2 H, aryl-CH) ¹³ C-NMR (125.8 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 20.8 (CH ₃), 21.0 (CH ₃), 50.9 (C ₅ H ₂ -CH(<i>p</i> -tolyl) ₂), 106.4 (C ₅ H ₂ -), 122.1 (C ₅ H ₂ -), 126.5 (aryl-CH), 126.6 (aryl-CH), 128.9 (aryl-CH), 129.3 (aryl-CH), 129.4 (aryl-CH), 130.4 (aryl-CH), 135.1, 135.8, 135.4, 139.4, 141.6 (5 x C _{quat})
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2915 (m), 2857 (w), 1509 (s), 1435 (w), 1261 (w), 1211 (m), 1188 (w), 1110 (m), 1201 (m), 822 (m), 800 (s), 786 (m), 765 (m), 733 (m), 574 (m), 488 (m)
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 700 (40) [M – HCl] ⁺ , 392 (10) [M – HCl – (<i>p</i> -tolyl) ₂ benzofv] ⁺ , 309 (100) [(<i>p</i> -tolyl) ₂ benzofv + H] ⁺ , 195 (65) [(<i>p</i> -tolyl) ₂ CH] ⁺
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	<i>m/z</i> (%): 701 (3) [MH – HCl] ⁺ , 619 (70) [(<i>p</i> -tolyl) ₂ benzofv ₂ + 2H] ⁺ , 426 (100) [(<i>p</i> -tolyl) ₂ benzofvTiCl ₂ + H] ⁺ , 311 (70) [(<i>p</i> -tolyl) ₂ benzofvH + 2 H] ⁺ .
C, H-Analyse:	C ₄₈ H ₄₂ Cl ₂ Ti: % ber.: C 78.16, H 5.74; gef.: C 77.99, H 5.66

Darstellung von 13

Das Indenderivat **13** konnte nach einer Umsetzung von Verbindung **9** mit etherischer HCl isoliert werden.

Aus einem *n*-Hexan-Extrakt des Rohprodukts kristallisierte eine geringe Menge **13** bei Raumtemperatur in Form hellgelber Blöcke, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Schmelzpunkt: 115° C

NMR: ¹H-NMR (500.1 MHz, Chloroform-*d*₁, 300 K) [ppm]: δ = 2.35 (s, 3 H, CH₃), 2.29 (s, 3 H, CH₃), 3.70 (m, 1 H, C_{exo}H), 4.32 (d, 1 H, C_{ipso}H), 6.75 (m, 1 H, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 5-Ring-CH_{sp2}), 6.53 (m, 1 H, 5-Ring-CH_{sp2}), 6.76 (m, 1 H, ³J_{H,H} = 5.6 Hz benzo-CH), 6.93 (m, 1 H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz benzo-CH), 7.06 (m, 1 H, benzo-CH), 7.07 (m, 2 H, *p*-tolyl-CH), 7.12 (m, 2 H, *p*-tolyl-CH), 7.16-7.22 (m, 4 H, *p*-tolyl-CH), 7.30 (m, 1 H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz benzo-CH)

¹³C-NMR (125.8 MHz, Chloroform-*d*₁, 300 K) [ppm]: δ = 21.0 (CH₃), 21.1 (CH₃), 53.4 (C_{exo}H), 54.4 (C_{ipso}H), 121.0 (benzo-CH), 124.3 (benzo-CH), 124.3 (5-Ring-CH_{sp2}), 126.6 (C_{quat}), 127.5 (*p*-tolyl-CH), 128.2 (*p*-tolyl-CH), 128.9 (*p*-tolyl-CH), 129.0 (benzo-CH), 129.1 (C_{quat}), 129.2 (*p*-tolyl-CH), 131.1 (benzo-CH), 136.1 (C_{quat}), 139.0 (5-Ring-CH_{sp2}), 141.3 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat})

Eine C_{quat} -Resonanz liegt vermutlich unter dem Lösungsmittelsignal oder wird von anderen Signalen im Aromatenbereich überlagert.

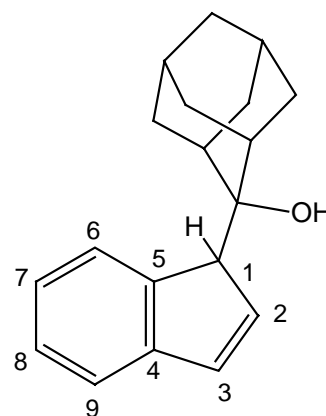
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3020$ (w), 2963 8 (m), 2914 (w), 2856 (w), 1507 (w), 1261 (s), 1106 (s), 1019 (s), 804 (s), 575 (m) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 310 (8) $[M]^+$, 308 (12) $[M - 2 H]^+$, 195 (100) $[\text{CH}(p\text{-tolyl})_2]^+$, 115 (15) $[M - \text{CH}(p\text{-tolyl})_2]^+$

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 310.1722 gef.: 310.1725

Darstellung von 14

In 80 mL THF wurden 6.57 g frisch destilliertes Inden (56.6 mmol) gelöst und bei 0 °C 35.4 mL *n*-BuLi (1.6 M Lösung in *n*-Hexan, 56.6 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde für 30 min dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde auf –78 °C gekühlt und 8.50 g (56.6 mmol) 2-Adamantanon, gelöst in 70 mL THF, wurden zugetropft. Währendessen begann das Alkoholat von **14** als farbloser Feststoff auszufallen. Man ließ die Suspension auf RT erwärmen und rührte für 14 h. Die



Suspension wurde mit 80 mL H_2O gequench und die erhaltene Lösung wurde mit Diethylether ausgeschüttelt (3 x ca 125 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O neutral gewaschen, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf 30 mL eingengt. Zu dieser hellgelben Lösung wurden 50 mL *n*-Hexan gegeben und mit flüssigem Stickstoff konnte **14** als annähernd farbloser Feststoff (laut GC: 82 %ige Reinheit, neben **14** wird das Benzofulven **10** detektiert) ausgefroren werden. Als Reinsubstanz kann Verbindung **14** nach Umkristallisation in Et_2O gewonnen werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **14** konnten aus einer gesättigten Et_2O -Lösung bei Raumtemperatur in Form farbloser, dicker Nadeln gewonnen werden.

Ausbeute: 7.07 g (46.9 %)

Schmelzpunkt: 122° C

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Chloroform- d_1 , 300 K) [ppm]: $\delta = 1.00$ (s, 1 H, OH), 1.60 – 2.45 (m, 14 H, adamantyl-CH/CH₂), 4.32 (m, 1 H, H1), 6.60 (pdd, $^3J_{\text{H,H}}$)

= 5.7 und $^3J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1 H, H2), 6.92 (pdd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ und $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H3), 7.16 (pt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, H8), 7.27 (pt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1 H, H7), 7.35 (pd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1 H, H6), 7.41 (pd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, H9)

^{13}C -NMR (125.8 MHz, Chloroform- d_1 , 300 K) [ppm]: $\delta = 26.9, 27.3, 33.0, 33.1, 34.6, 34.8, 36.1, 38.3, 38.4$ (alle adamantyl-CH/CH₂); 55.0 (C1); 76.7 (C-OH); 121.4 (C6), 124.6 (C8), 125.2 (C9), 127.1 (C7), 133.6 (C2), 135.5 (C1); 143.3, 145.8 (C4 und C5)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3577$ (s (scharf), OH-Bande), 3057 (m), 2897 (s), 2856 (s), 1455 (s), 1300 (m), 1280 (w), 1261 (w), 1235 (w), 1167 (m), 1099 (m), 1044 (s), 986 (m), 932 (m), 873 (m), 809 (m), 769 (s), 724 (m)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 266 (1) [M]⁺, 248 (10) [M – H₂O]⁺, 151 (100) [2-Adamantanon]⁺, 115 (25) [Inden – H]⁺

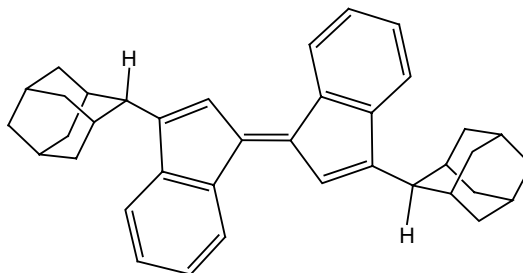
MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 497 (15) [FulvalenH]⁺, 267 (0) [MH]⁺, 249 (100) [MH – H₂O]⁺

HRMS (EI, 70 eV): ber.: 266.1671 gef.: 266.1673

Darstellung von 15

a) Synthese ausgehend vom Alkohol **14**:

Es wurden 6.59 g (24.7 mmol) **14** in 100 mL Toluol gelöst und 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (2.63 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h zum Rückfluss



erhitzt, währenddessen begann das Produkt mikrokristallin aus der orangefarbenen Reaktionslösung auszufallen. Die Suspension ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und im Anschluss wurde der leuchtend-orangefarbene Feststoff abfiltriert, mit MeOH (2 x 5 mL) und THF (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine zweite Fraktion von **14** konnte nach dem Einengen des Filtrats auf ca. die Hälfte des Volumens und Hinzufügen von *n*-Hexan erhalten werden. Die Mutterlauge enthielt laut gaschromatographischer Analyse noch größere Mengen von Benzofulven **10** (das Dibenzofulvalen **15** kann im GC nicht detektiert werden), das säulenchromatographisch gereinigt werden kann.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **15** konnten nach langsamem Abkühlen einer siedenden Toluol-Reaktionslösung auf Raumtemperatur in Form oranger, im Durchlicht gelber, Plättchen gewonnen werden.

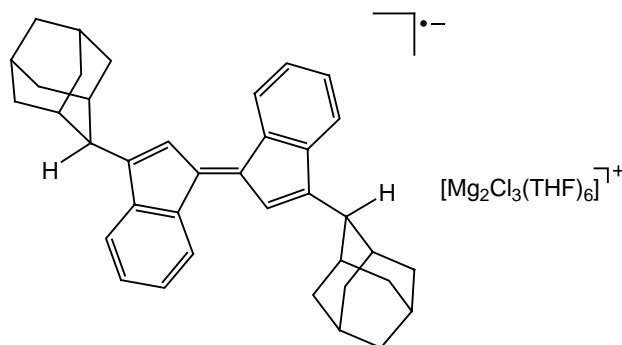
Ausbeute:	1. Fraktion: 1.30 g (21 %) 2. Fraktion: 0.34 g (5 %)
Schmelzpunkt:	> 250 °C
NMR:	¹ H-NMR (500.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 1.55–3.03 (m, 30 H, adamantyl-CH und CH ₂), 7.00 (m, 2 H, C ₆ H ₄), 7.23 (m, 2 H, C ₆ H ₄), 7.31 (s, 2 H, C ₅ H ₄), 7.65 (m, 2 H, C ₆ H ₄), 8.19 (m, 2 H, C ₆ H ₄) Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 15 konnte kein auswertbares ¹³ C-NMR erhalten werden)
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2897 (s), 2841 (m), 1651 (w), 1559 (w), 1449 (m), 1317 (w), 745 (m) cm ⁻¹
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 496 (100) [M] ⁺ , 361 (30) [M – Adamantan] ⁺ , 248 (20) [M – Adbenzofulven] ⁺
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	<i>m/z</i> (%): 497 (100) [MH] ⁺ , 249 (17) [M – Adbenzofulven] ⁺
HRMS (EI, 70 eV):	C ₃₈ H ₄₀ ber.: 496.3130 gef.: 496.3112

b) Synthese ausgehend vom Benzofulven **10**:

Es wurden 0.65 g Benzofulven **10** (2.596 mmol) und 0.05 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.263 mmol) mit 15 mL Toluol versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Nach 20 min zeigte die Reaktionslösung eine orange Farbe und das Dibenzofulvalen **15** begann auszufallen. Nach insgesamt 5 h Stunden in der Siedehitze ließ man die Suspension abkühlen und lagerte diese bei – 20° C für 2 d. Dann wurde das Dibenzofulvalen **15** abfiltriert, mit MeOH und THF frei von *p*-Toluolsulfonsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 35 mg (5 %)).

Darstellung von **17**

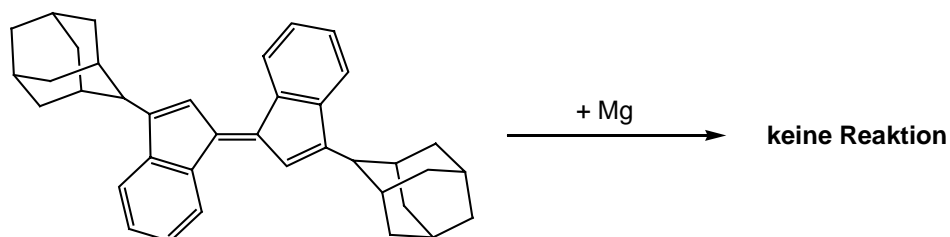
In einem Schlenkkolben wurden 300 mg **15** (0.604 mmol), 224 mg TiCl₃(THF)₃ (0.604 mmol) und 55 mg Magnesiumspäne (2.265 mmol) vorgelegt und mit 30 mL THF versetzt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Verbrauch des Magnesiums gerührt (5 h). Während der Reaktion fiel in geringen Mengen ein hellgrüner,



mikrokristalliner Feststoff aus der dunkelgrünen Reaktionslösung aus, der abfiltriert wurde. Der luftempfindliche hellgrüne Feststoff zeigte in den NMR-Spektren ein paramagnetisches Verhalten und konnte nicht näher charakterisiert werden. Das dunkelgrüne Filtrat wurde auf 10 mL eingengt und bei Raumtemperatur kristallisierte **17** innerhalb von 3 d in Form dunkelgrüner, metallisch schimmernder Blöcke aus, die zu Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Verbindung **17** erwies sich als sehr reaktiv und konnte nicht als Reinsubstanz isoliert werden. Die abfiltrierten und im Vakuum getrockneten Kristallfraktionen waren stets mit dem orangefarbenen Fulvalen verunreinigt. Vermutlich werden im Vakuum die Solvensmoleküle entfernt und eine teilweise Zersetzung des Komplexes ist dabei nicht zu verhindern, so dass **17** nur röntgenographisch charakterisiert wurde.

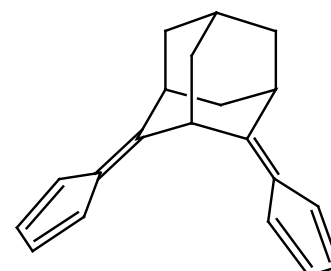
Versuchte, direkte Umsetzung von **15** mit Magnesium



Es wurden 200 mg Fulvalen **15** (0.400 mmol) und 10 mg Magnesium (0.412 mmol) mit 10 mL THF versetzt. Die Suspension wurde für 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Nach Filtration des Reaktionsgemisches konnten eingesetztes **15** und Magnesium zurückgewonnen werden, das resultierende Filtrat war nahezu farblos.

Versuchte Darstellung von **18** und Darstellung von **19**

Es wurde versucht, das Bisfulven **18** anhand einer Literaturvorschrift^[123] darzustellen. Allerdings konnte das Bisfulven **18** nur NMR-spektroskopisch (Literaturdaten: ¹H-NMR (300 MHz, Chloroform-*d*₁): δ = 2.04-2.18 (m, 9 H), 3.38 (bs, 2 H), 6.48-6.55

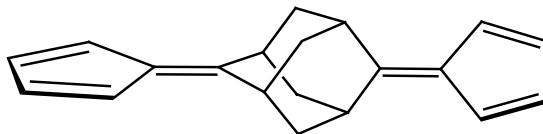


(m, 6 H), 6.55 (m, 2 H) ppm; ^{13}C -NMR $\delta = 28.3, 36.7, 39.3, 40.8, 43.0, 45.9, 119.2, 119.9, 131.3, 131.5, 136.7, 161.7$ ppm) nachgewiesen werden, eine Isolierung in Reinsubstanz gelang nicht. Bereits die Isolierung der Vorstufe zu **18**, das nicht stabile Ketofulvenderivat, bereitete große Schwierigkeiten. Infolge konnte Verbindung **18** nur in geringen Substanzmengen synthetisiert werden, eine Reinigung mittels Umkristallisation oder Säulenchromatographie gelang nicht.

Daher wurde versucht, Bisfulven **18** auf direktem Weg durch die Umsetzung von 2,4-Adamantandion und zwei Äquivalenten Cyclopentadien in Anlehnung an bekannte Vorschriften für Monofulvene^[126,127] zu synthetisieren:

a) In 30 mL Methanol wurden 1.66 mg 2,4-Adamantandion (10.1 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur wurden 2.01 mg Cyclopentadien (30.3 mmol) sowie 1.44 g Pyrrolidin (20.2 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die gelb-orange Lösung mit ca. 20 mL destilliertem Wasser verdünnt, dabei fiel ein gelber Feststoff aus. Es wurde mit verdünnter Essigsäure vorsichtig neutralisiert und mit Et₂O (3 x 70 mL) und nachfolgend mit CH₂Cl₂ (1 x 50 mL) extrahiert. Die beiden organischen Extrakte wurden nach Trocknung (Na₂SO₄) und vollständigem Einengen gaschromatographisch untersucht. Der Et₂O-Rückstand (gelbes Öl) bestand aus einem Gemisch von mehreren Produkten, darunter befand sich mit einem Anteil von 22 % das Bisfulven **18**. Das IR-Spektrum des Et₂O-Rückstandes zeigte, dass die CO-Banden ($\tilde{\nu} = 1736$ und 1703 cm^{-1}) des eingesetzten Diketons nicht mehr vorhanden sind. Der CH₂Cl₂-Rückstand (oranger, harzartiger Feststoff) konnte weder gereinigt noch identifiziert werden.

b) In 25 mL EtOH wurden 208 mg Natrium (9.038 mmol) aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden nacheinander bei Raumtemperatur 0.921 g



Cyclopentadien (10.393 mmol) und 742 mg Adamantandion (4.519 mmol) gegeben. Das Adamantandion wurde als Isomerengemisch eingesetzt (2,4- und 2,6-Isomer im Verhältnis von etwa 9 : 1). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die inzwischen orange Lösung für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Währenddessen fiel ein gelber, amorpher Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert (159 mg) und die luftempfindliche Substanz wurde IR-spektroskopisch untersucht. Die Carbonylbanden des 2,4-Adamantandions ($\tilde{\nu} = 1736$ (s) und 1703 (s) cm^{-1}) ließen sich zwar nicht mehr detektieren, allerdings zeigte das Spektrum bei

3387 cm^{-1} eine starke, breite Bande. Bei dem Produkt handelte es sich vermutlich um nicht vollständig dehydratisiertes Bisfulven **18** oder **19**. Das orange Filtrat wurde mit 25 mL destilliertem Wasser verdünnt und mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Im Anschluss wurde die Lösung mit Et_2O (3 x 40 mL) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und auf ca. 4 mL eingengt. Die konzentrierte Lösung wurde bei 0° C aufbewahrt und nach 3 d konnte ein gelber Feststoff abfiltriert und getrocknet werden (340 mg). Eine GC-Analyse dieses Feststoffes zeigte, dass kein Reinstoff vorlag. Neben Cyclopentadien und weiteren Verunreinigungen beinhaltete das Produktgemisch 71 % Bisfulven **18** und 13 % Bisfulven **19**. Nach zwei weiteren Umkristallisationen aus Diethylether konnte lediglich das lufstabile Bisfulven **19** als Reinsubstanz in Form hellgelber Nadeln isoliert werden (28 mg). Eine säulenchromatographische Reinigung von Bisfulven **18** scheiterte, da sich die Verbindung an Kieselgel zersetzt.

Die aus der Umkristallisation erhaltenen Kristalle von **19** waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Schmelzpunkt:	ab 72° C (Zers.; Substanz wird langsam orange, bei 200° C dunkelbrauner Feststoff)
NMR:	^1H -NMR (500.1 MHz, Chloroform- d_1 , 300 K) [ppm]: δ = 2.25 (ps, 8 H, adamantyl- CH_2), 3.39 (ps, 4 H, adamantyl- CH), 6.56 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 4.2 und $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.3 Hz, 4 H, Fv- CH), 6.60 (dd, $^3J_{\text{H,H}}$ = 4.2 und $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.3 Hz, 4 H, Fv- CH). ^{13}C -NMR (125.1 MHz, Chloroform- d_1 , 300 K) [ppm]: δ = 36.7 (adamantyl- CH), 42.0 (adamantyl- CH_2), 119.5 (Fv- CH), 131.2 (Fv- CH), 144.6 (C_{quat}), 136.6 (C_{quat}).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 3059 (w), 2918 (s), 2852 (m), 1634 (m), 1618 (m), 1343 (m), 1088 (m), 1032 (w), 774 (m), 723 (m), 629 (w), 581 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 260 (100) $[\text{M}]^+$, 195 (25) $[\text{M}-\text{Cp}-\text{H}]^+$
HRMS (EI, 70 eV):	ber.: 260.1565 gef.: 260.1506

Versuchte Umsetzungen von 3,5,7-Trimethyl-1-Azaadamantan-2,4-dion

a) 2.00 g 3,5,7-Trimethyl-1-Azaadamantan-2,4-dion (9.65 mmol), 1.28 g frisch destilliertes Cyclopentadien (19.29 mmol) und 0.69 g Pyrrolidin (0.81 mL, 9.65 mmol) wurden mit 120 mL MeOH versetzt und bei Raumtemperatur wurde die Suspension für 48 h gerührt. Dann

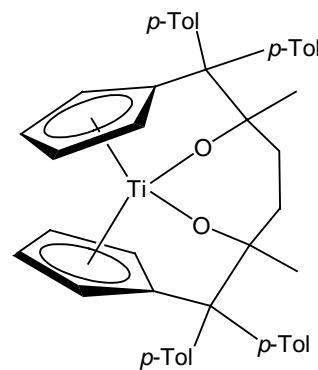
wurde das gelbe Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser gequenchet, mit Eisessig neutralisiert und mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und vollständig eingengt. NMR- und IR-Spektren des erhaltenen annähernd farblosen Feststoffes zeigten, dass sich das 3,5,7-Trimethyl-1-Azaadamantan-2,4-dion nicht umgesetzt hatte.

b) In 20 mL Ethanol wurden 0.50 g Natrium (21.75 mmol) aufgelöst. Zu dieser Ethanolatlösung wurden 1.50 g Cyclopentadien (22.69 mmol) und 2.25 g des Diketons (10.87 mmol) gegeben und es wurde für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung (wie in a)) des Reaktionsgemisches konnte wiederum nur nicht umgesetztes Diketon sowie Cyclopentadien bzw. Dicyclopentadien isoliert werden.

c) Zu einer Lösung von 0.79 g Cyclopentadien (12.6 mmol) in 15 mL THF wurden bei -78°C 8.04 mL *n*-Buli (1.5 M Lsg. in Pentan, 12.1 mmol) getropft. Die Lösung ließ man langsam auf 0°C erwärmen und bei dieser Temperatur wurde noch 1 h gerührt. Anschließend wurde wieder auf -78°C gekühlt und eine Suspension aus 1 g 3,5,7-Trimethyl-1-Azaadamantan-2,4-dion (4.83 mmol) und 50 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man wieder auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 7 d Rühren wurde die Suspension aufgearbeitet (Zugabe von Wasser, Phasentrennung, Neutralisation und Trocknung) und der erhaltene Feststoff NMR- und IR-spektroskopisch untersucht. Wiederum handelte es sich bei dem isolierten Feststoff um 3,5,7-Trimethyl-1-Azaadamantan-2,4-dion.

Darstellung von **20**

Zu einer Lösung von 1.500 g **2** (2.659 mmol) in 30 mL THF wurden bei 0°C 0.303 g 2,5-Hexandion (2.659 mmol), gelöst in 5 mL THF, zugegeben. Innerhalb weniger Minuten war ein deutlicher Farbwechsel von grün zu braun beobachtbar. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde die hellbraune Lösung auf ca. ein Drittel ihres Volumens eingengt. Es wurden 50 mL *n*-Hexan zugefügt und die Lösung bei -20°C gelagert. Nach 4 d wurde **20** als hellgelber, amorpher Feststoff



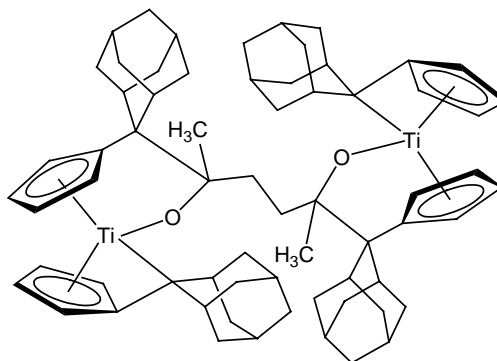
abfiltriert, mit jeweils 5 mL Toluol und THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (825 mg (46%)). Verbindung **20** ist luftstabil. Eine zweite Fraktion **20** (231 mg (13%)) konnte erhalten werden, nachdem die Mutterlauge für weitere 14 d bei -20°C gelagert wurde.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **20** konnten aus einem verdünnten Reaktionsansatz in *n*-Hexan erhalten werden. Dazu wurden 300 mg **2** (0.532 mmol) in 120 mL *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur wurden 61 mg 2,5-Hexandion (0.532 mmol) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur belassen und nach 14 d konnten hellgelbe einkristalline Antiprismen von **20** isoliert werden.

Ausbeute:	1.056 mg (59 %)
Schmelzpunkt:	165° C (Zers.)
NMR:	<p>$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Benzol-d_6, 300 K) [ppm]: $\delta = 1.33$ (s, 6 H, O-C-CH_3), 1.88 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 13.1$ Hz, 2 H, CH_2), 2.10 (s, 6 H, <i>p</i>-tolyl-CH_3), 2.16 (s, 6 H, <i>p</i>-tolyl-CH_3), 2.35 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 13.1$ Hz, 2 H, CH_2), 5.42 (m, 2 H, C_5H_4), 5.64 (m, 2 H, C_5H_4), 6.00 (m, 2 H, C_5H_4), 6.95 (m, 4 H, <i>p</i>-tolyl-CH), 7.05 (m, 4 H, <i>p</i>-tolyl-CH), 7.13 (m, 2 H, C_5H_4), 7.18 (m, 4 H, <i>p</i>-tolyl-CH), 7.49 (m, 2 H, <i>p</i>-tolyl-CH), 7.85 (m, 2 H, <i>p</i>-tolyl-CH)</p> <p>$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, Benzol-d_6, 300 K) [ppm]: $\delta = 20.8$ (<i>p</i>-tolyl-CH_3), 20.9 (<i>p</i>-tolyl-CH_3), 33.3 (O-C-CH_3), 36.8 (CH_2), 101.0 (O-C-CH_3), 103.3 (C_5H_4), 107.1 (C_5H_4), 110.8 (C_5H_4), 127.8 (<i>p</i>-tolyl-CH), 128.7 (<i>p</i>-tolyl-CH), 129.1 (C_{quat}), 130.1 (<i>p</i>-tolyl-CH); 131.3 (<i>p</i>-tolyl-CH), 133.7 (<i>p</i>-tolyl-CH), 133.9 (C_5H_4), 135.3 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 144.2 (C_{quat}), 144.5 (C_{quat})</p> <p>Die <i>p</i>-tolyl-CH-Signale bei 128.7, 131.3 und 127.8 ppm entsprechen jeweils vier C-Atomen.</p>
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3003$ (w), 2949 (w), 2923 (m), 1510 (s), 1371 (m), 1194 (m), 1103 (s), 1059 (s), 941 (m), 894 (s), 856 (s), 841 (s), 637 (s), 569 (m), 513 (w), 452 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 678 (3) $[\text{M}]^+$, 420 (30) $[\text{M} - (\textit{p}\text{-Tolyl})_2\text{fulven}]^+$, 258 (100) $[(\textit{p}\text{-Tolyl})_2\text{fulven}]^+$, 243 (55) $[(\textit{p}\text{-Tolyl})_2\text{fulven} - \text{CH}_3]^+$, 228 (33) $[(\textit{p}\text{-Tolyl})_2\text{fulven} - 2 \text{CH}_3]^+$
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 679 (10) $[\text{MH}]^+$, 259 (100) $[(\textit{p}\text{-Tolyl})_2\text{fulvenH}]^+$, 115 (25) $[2,5\text{-HexandionH}]^+$
C, H-Analyse:	$\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Ti}$: % ber.: C 81.40, H 6.83; gef.: C 80.68, H 5.93

Darstellung von **22**

Zu einer Lösung von 103 mg 2,5-Hexandion (0.900 mmol) in 10 mL Toluol wurden bei Raumtemperatur 400 mg **4** (0.900 mmol), gelöst in 40 mL Toluol, zuge tropft. Dabei fand ein sofortiger Farbwechsel von türkisblau zu dunkelrot-braun statt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur belassen und **22**



kristallisierte aus dieser in Form rotvioletter Nadeln aus. Nach 3 d wurde das Produkt **22** abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Verbindung **22** zersetzt sich an der Luft erst innerhalb einiger Minuten und ist schwerlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in etherischen Lösungsmitteln, Alkoholen und Acetonitril. In halogenierten Kohlenwasserstoffen und Aceton ist **22** ebenfalls schwerlöslich und zersetzt sich langsam unter Gelbfärbung.

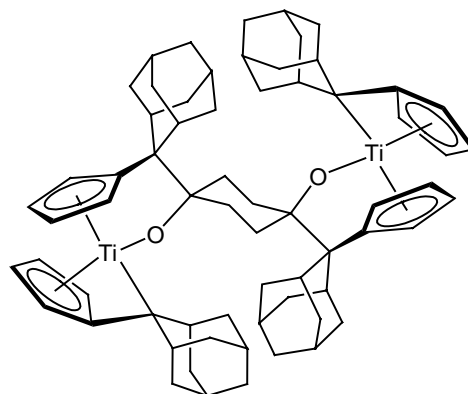
In der Mutterlauge konnte nicht umgesetztes 2,5-Hexandion NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, die Umsetzung in einer der Produktzusammensetzung angepassten 2:1-Stöchiometrie führte zu keiner signifikant höheren Ausbeute.

Die nach obiger Prozedur aus der Reaktionslösung gewonnenen Kristalle von **22** waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	275 mg (61 %)
Schmelzpunkt:	160 °C (Zers.)
NMR:	Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 22 konnten keine NMR-Spektren erhalten werden.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2897 (vs), 2843 (s), 1445 (w), 1260 (m), 1096 (s), 1053 (m), 1020 (m), 1020 (m) 797 (s)
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 1003 (1) $[M]^+$, 444 (30) $[\text{Adfv}_2\text{Ti}]^+$, 198 (100) $[\text{Adfv}]^+$
MS (CI, iso-Butan):	m/z (%): 255 (50) $[\text{Fv} + \text{iso-Buten}]^+$, 199 (100) $[\text{AdfvH}]^+$.
C, H-Analyse:	$\text{Ti}_2\text{O}_2\text{C}_{66}\text{H}_{82}$: % ber.: C 79.03, H 8.24; gef.: C 80.93, H 8.32

Darstellung von **23**

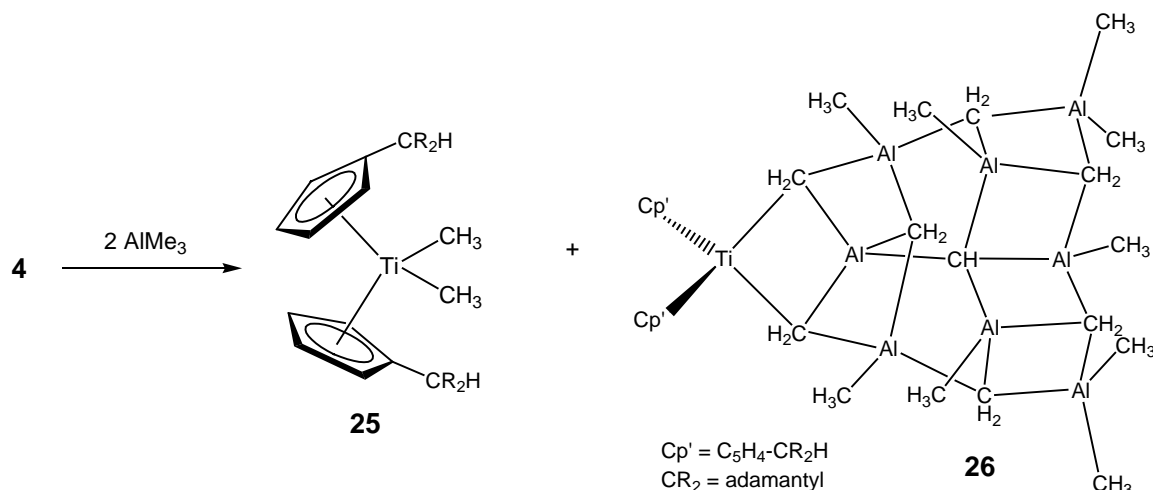
Zu einer Lösung von 400 mg **4** (0.900 mmol) in 35 mL THF wurden bei Raumtemperatur 101 mg 1,4-Cyclohexandion (0.900 mmol), gelöst in 15 mL THF, getropft. Dabei fand ein Farbwechsel der Lösung von blautürkis zu dunkelrotbraun statt. Nach wenigen Minuten begann das Insertionsprodukt **23** in



mikrokristalliner Form auszufallen. Zur Vervollständigung der Fällung wurde die Suspension nach 3 d bei Raumtemperatur für 24 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Das Produkt wurde abfiltriert, mit wenig *n*-Hexan (2 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (203 mg, 46 %). Eine zweite Fraktion konnte nach Einengen der Mutterlauge auf ca. 10 mL und Versetzen mit 15 mL *n*-Hexan bei Raumtemperatur gewonnen werden (99 mg, 22 %). Verbindung **23** weist eine zu **21** ähnliche Löslichkeit und Luftempfindlichkeit auf. Bei Umsetzungen von **4** mit 0.5 Äquivalenten 1,4-Cyclohexandion kann **23** in einer vergleichbaren Ausbeute isoliert werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einem Reaktionsansatz in Toluol gewonnen werden: Eine Lösung von 0.066 g 1,4-Cyclohexandion (0.585 mmol) in 15 mL Toluol wurde zu einer Lösung von 0.260 g **23** (0.585 mmol) in 30 mL Toluol getropft. Innerhalb von 3 d bildeten sich bei Raumtemperatur dunkelrot-violette Einkristalle von **23**.

Ausbeute:	302 mg (68 %)
Schmelzpunkt:	ab $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)
NMR:	Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 23 konnten keine NMR-Spektren erhalten werden.
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 2899$ (s), 2844 (m), 1635 (w), 1444 (w), 1428 (w), 1261 (w), 1067 (m), 1038 (m), 993 (m), 771 (vs), 724 (m), 560 (m) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 1000 (1) $[\text{M}]^+$, 738 (10) $[\text{M} - \text{FvTiO}]^+$, 198 (100) $[\text{Fulven}]^+$
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 255 (50) $[\text{Fv} + \textit{iso}\text{-Buten}]^+$, 199 (100) $[\text{FulvenH}]^+$
C, H-Analyse:	$\text{Ti}_2\text{O}_2\text{C}_{66}\text{H}_{80}$: % ber.: C 79.19, H 8.05; gef.: C 79.93, H 7.42

Umsetzung von **4** mit 2 Äquivalenten AlMe_3 zu **25** und **26**

0.6 g Bis(fulven)titaniumkomplex **4** (1.35 mmol) wurden in 20 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur wurden 1.35 mL einer 2 M AlMe_3 /Toluol-Lösung (2.70 mmol) zugefügt. Der Reaktionsansatz wurde für 7 d bei Raumtemperatur aufbewahrt. Über diesen Zeitraum ließ sich ein langsamer Farbwechsel von türkis-blau über grün zu braun-rot beobachten und die gelbe Dimethyltitanocenverbindung **25** kristallisierte aus. Die Kristalle von **25** wurden abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 2 mL) und im Vakuum getrocknet (325 mg (47 %)). Das rote Filtrat wurde auf ca. 10 mL eingeeengt und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach 3 d hatten sich neben einer weiteren Kristallfraktion von **25** orangefarbene Kristalle der Carbaalanverbindung **26** gebildet. Die gesamte Kristallfraktion wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Da Verbindung **25** dazu neigt, zum Teil sehr große Kristalle zu bilden, wurden diese per Hand aussortiert, mit wenig *n*-Hexan gewaschen und getrocknet (56 mg (8 %)). Aus dem übriggebliebenen Kristallgemisch wurde restliches **25** mit kleinen Portionen Toluol (4 x ca. 3 mL) herausgewaschen und der Rückstand (Verbindung **26**) wurde getrocknet (37 mg (4 %)). Auf die Isolierung von **25** aus den Waschtoluollösungen wurde verzichtet.

Die direkt aus der Reaktionslösung gewonnenen Kristalle von **25** in Form großer, gelber Blöcke waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Die durch Überschichtung mit *n*-Hexan gewonnenen Kristalle von **26** in Form oranger, rautenförmiger Plättchen waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

25:

Ausbeute:	381 mg (55 %)
Schmelzpunkt:	149° C (Zersetzung)
NMR:	¹ H-NMR (300.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = -0.05 (s, 6 H, CH ₃), 1.57 (m, 4 H, ad-CH/CH ₂), 1.70-1.94 (m, 16 H, ad-CH/CH ₂), 2.15 (m, 4 H, ad-CH/CH ₂), 2.27 (m, 4 H, ad-CH/CH ₂), 2.66 (ps, 2 H, C _{exo} H), 5.49 (m, 4 H C ₅ H ₄), 5.92 (m, 4 H C ₅ H ₄) ¹³ C-NMR (75.5 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: δ = 28.3, 28.4, 32.5, 32.6, 38.3, 38.9 (adamantyl-CH und CH ₂), 42.5 (CH ₃), 44.8 (C _{exo} H), 110.3 (C ₅ H ₄), 114.2 (C ₅ H ₄), 131.3 (C ₅ H ₄ -C _{ipso})
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3116 (w), 3093 (w), 2901 (vs), 2849 (s), 1445 (m), 1101 (m), 1059 (m), 878 (m), 850 (m), 824 (s), 466 (m)
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 908 (100) [(C ₅ H ₄ CHAd) ₂ Ti] ₂ CH ₃ ⁺ , 446 (65) [(C ₅ H ₄ CHAd) ₂ Ti] ⁺ , 200 (35) [(C ₅ H ₄ CHAd) ₂ H] ⁺
C, H-Analyse:	C ₃₂ H ₄₄ Ti: % ber.: C 80.65, H 9.31; gef.: C 80.48, H 9.11

26:

Ausbeute:	37 mg (4 %)
Schmelzpunkt:	116° C (Zersetzung)
NMR:	Toluol und Benzol sind als Lösungsmittel aufgrund der unzureichenden Löslichkeit von 26 ungeeignet. In Chloroform ist die Löslichkeit besser, allerdings beobachtet man eine Zersetzung von 26 u. a. zu 25 , so dass die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten (dies gilt insbesondere für die ¹³ C-NMR-Spektren) unvollständig sind. ¹ H-NMR (500.1 MHz, Chloroform- <i>d</i> ₁ , 300 K) [ppm]: δ = -1.40 (d, 1 H, <i>J</i> = 8.6 Hz, Al-CH ₂), -1.16 (ps (b), 1 H, Al-CH ₂), -1.05 (d, 1 H, <i>J</i> = 8.6 Hz, Al-CH ₂), -0.69 (ps, 6 H, Al-CH ₂ /-CH ₃), -0.66 (ps, 6 H, Al-CH ₂ /-CH ₃), -0.56 (ps (br), 1 H, Al-CH ₂), -0.54 (ps (br), 1 H, Al-CH ₂), -0.52 - -0.45 (m bzw. mehrere Signale überlagert, 14 H, Al-CH ₂ /-CH ₃), -0.38 (s, 6 H, Al-CH ₃), 1.35 - 2.72 (m, 30 H ad-CH und CH ₂), 6.37 (m, 2 H, C ₅ H ₄), 6.42 (m, 2 H, C ₅ H ₄ '), 6.51 (m, 2 H, C ₅ H ₄), 6.81 (m, 2 H, C ₅ H ₄ '), 7.19 (dd, ² <i>J</i> _{H,H} = 12.2 Hz und ³ <i>J</i> _{H,H} = 7.0 Hz, 2 H, Ti-CH ₂), 7.28 (dd, ² <i>J</i> _{H,H} = 12.2 Hz und ³ <i>J</i> _{H,H} = 7.0 Hz, 2 H, Ti-CH ₂), 7.39 (s, 1 H, Al-CH) ¹³ C-NMR (125.8 MHz, Chloroform- <i>d</i> ₁ , 300 K) [ppm]: δ = -6.9, -10.6, -5.9, -3.4, -3.3, -3.2 (alle Al-CH ₂ /-CH ₃), 27.3, 27.4, 27.4, 27.5, 31.9, 32.0, 32.4, 38.2, 38.4, 44.5, 44.8 (alle adamantyl-CH/CH ₂), 114.4 (C ₅ H ₄), 115.7 (C ₅ H ₄), 115.9 (C ₅ H ₄ '), 117.9 (C ₅ H ₄ '), 134.0 (C _{ipso}), 137.1 (C _{ipso})
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2903 (s), 2849 (m), 1484 (w), 1468 (w), 1354 (w), 1327 (w), 1449 (m), 1261 (m), 1185 (m), 1100 (m), 1060 (m), 1034 (m), 824 (s), 725 (s), 670 (s), 550 (w), 528 (m), 464 (w) cm ⁻¹
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 446 (40) [Ti(C ₅ H ₄ CHAd) ₂] ⁺ , 199 (100) [AdFvH] ⁺
C, H-Analyse:	C ₄₇ H ₈₀ Al ₈ Ti: % ber.: C 62.11, H 8.87; gef.: C 61.59, H 8.15

Umsetzung von **4** mit 2 Äquivalenten AlMe_3 bei erhöhter Temperatur

Zu einer Lösung von 0.400 g **4** (0.900 mmol) in 15 mL Toluol wurden 0.9 ml einer 2 M AlMe_3 -Toluollösung (1.800 mmol) gegeben und die Lösung wurde auf 60° C erhitzt. Nach 15 h hatte ein Farbwechsel zu dunkelrot-violett stattgefunden. Nach insgesamt 30 h bei erhöhter Temperatur ließ man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und das Lösungsmittelvolumen wurde auf 5 mL reduziert. Es wurden 10 mL *n*-Hexan zugefügt und die Lösung wurde bei -20° C aufbewahrt. Nach 3 d konnte ein rot-violetter Feststoff abfiltriert werden, der im Vakuum getrocknet wurde (102 mg). Der extrem luftempfindliche, in etherischen Lösungsmitteln nicht haltbare Feststoff konnte nicht charakterisiert werden. Die erhaltenen MS-Spektren waren nicht aussagekräftig, die NMR-Spektren deuten auf ein paramagnetisches Produkt hin.

Umsetzung von **4** mit 1 Äquivalent AlMe_3

Zu einer Lösung von 0.500 g **4** (1.126 mmol) in 15 mL Toluol wurden bei Raumtemperatur 0.56 ml einer 2 M AlMe_3 -Toluollösung (1.126 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur gelagert und es erfolgte im Verlauf mehrerer Tage ein Farbwechsel von grün über braun zu rot. Nach etwa 14 d hatten sich sowohl Kristalle der Dimethyltitanocenverbindung **25** sowie des Carbaalans **26** (eine röntgenographische Untersuchung ergab übereinstimmende Gitterkonstanten) gebildet. Beide Kristallsorten wurden gemeinsam abfiltriert und mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Um die beiden Produkte zu trennen wurde der Rückstand wiederholt mit Toluol (3 mL-Portionen) bei Raumtemperatur extrahiert. Aus den vereinigten Toluolextrakten konnten 156 mg (24 % bezogen auf eingesetztes **4**) **25** gewonnen werden; die Menge an **26** war zu gering, um bestimmt zu werden.

Umsetzung von **25** mit AlMe_3

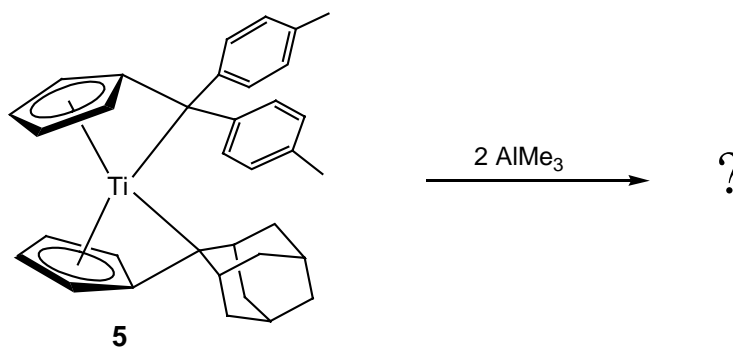
Eine Lösung von 90 mg **25** (0.189 mmol) in 6 mL Toluol wurde bei Raumtemperatur mit einem Überschuss 0.5 mL AlMe_3 (2 M-Lösung in Toluol, 1.00 mmol) versetzt. Während eines Zeitraumes von 5 d konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Versetzte man allerdings **25** direkt mit einem Überschuss AlMe_3 -Lösung, so fand über einen Zeitraum von 6 d eine Reaktion zu einem pyrophoren, äußerst luftempfindlichen rot-violetten Produkt statt. Von diesem Produkt konnten keine verwertbaren ^1H -NMR-Spektren dieses Produktes erhalten werden, vermutlich weist es einen paramagnetischen Charakter auf.

Umsetzung von **2** mit 2 Äquivalenten AlMe_3

Zu einer Lösung von 470 mg Bis(fulven)titankomplex **2** (0.832 mmol) in 15 mL Toluol wurden bei Raumtemperatur 0.83 ml einer 2 M AlMe_3 /Toluol-Lösung (1.664 mmol) getropft und die Lösung wurde für 14 d bei Raumtemperatur belassen. Während dieses Zeitraumes konnte kein Farbänderung der Lösung beobachtet werden. Die grüne Lösung wurde zur Trockne eingengt und der erhaltene grüne, ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es hatte keine Umsetzung stattgefunden, im ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) fanden sich lediglich Signale für den Bis(fulven)komplex **2** und AlMe_3 ($\delta = -0.39$ ppm).

Umsetzung von **5** mit 2 Äquivalenten AlMe_3



Zu einer Lösung von 300 mg Bis(fulven)titankomplex **5** (0.595 mmol) in 10 mL Toluol wurden bei Raumtemperatur 0.59 mL (1.19 mmol) einer 2 M AlMe_3 /Toluol-Lösung gegeben.

Nach 48 h war die Lösung grünbraun, nach weiteren 5 d wurde die nunmehr rotbraune Lösung vollständig eingengt. Der braune Rückstand wurde mit 15 mL *n*-Hexan extrahiert und das erhaltene rote Filtrat auf 4 mL eingengt und bei 0° C aufbewahrt. Nach 3 d konnte ein amorpher, roter Feststoff abfiltriert werden, der mit *n*-Hexan (1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde (90 mg).

Das luftempfindliche Produkt, das sich in etherischen Lösungen zersetzte, konnte nicht vollständig charakterisiert werden. Die erhaltenen MS-Spektren waren nicht aufschlussreich. Die NMR-Spektren deuten aber darauf hin, dass ein Reinstoff isoliert wurde. Versuche zur Einkristallzüchtung in Toluol, *n*-Hexan und Methylcyclohexan misslangen; das in diesen Lösungsmitteln erstaunlich gut lösliche Produkt konnte nur als Öl bzw. amorpher Feststoff isoliert werden.

Schmelzpunkt: 94° C (Zers.)

NMR: ¹H-NMR (500.1 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K [ppm]: δ = -0.94 (s, 3 H, Al-CH₃), -0.84 (s, 3 H, Al-CH₃), -0.34 (s, 3 H, Al-CH₃), -0.23 (s, 3 H, Al-CH₃), -0.23 (s, 3 H, Al-CH₃), 0.46 (s, 3 H, Al-CH₃), 1.45-2.14 (m, 13 H, ad-CH und CH₂), 2.20 (s, 3 H, *p*-tolyl-CH₃), 2.28 (s, 3 H, *p*-tolyl-CH₃), 2.67 (m, 1 H, ad-CH), 3.26 (m, 1 H, ad-C₅H₄-C_{exo}H), 4.51 (m, 1 H, *p*-tolyl₂-C₅H₄), 4.92 (m, 1 H, ad-C₅H₄), 5.17 (m, 1 H, *p*-tolyl₂-C₅H₄), 5.32 (m, 1 H, ad-C₅H₄), 5.36 (m, 1 H, ad-C₅H₄ ad-C₅H₄), 5.38 (m, 1 H, *p*-tolyl₂-C₅H₄), 5.88 (m, 1 H, *p*-tolyl₂-C₅H₄), 6.69 (m, 1 H, ad-C₅H₄), 7.02 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 7.06 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 7.09 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 7.17 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 7.26 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 7.52 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 7.61 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH), 7.80 (m, 1 H, *p*-tolyl-CH)

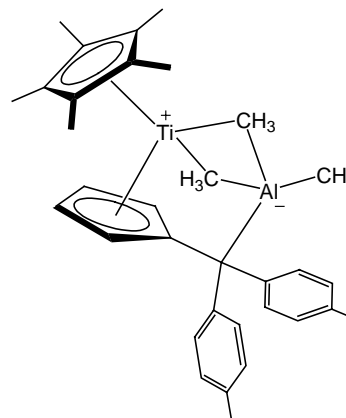
¹³C-NMR (125.8 MHz, Benzol-*d*₆, 300 K) [ppm]: δ = -12.9 (Al-CH₃), -4.5 (Al-CH₃), -3.2 (Al-CH₃), -1.7 (Al-CH₃), -1.1 (Al-CH₃), 21.0 (tolyl-CH₃), 21.4 (tolyl-CH₃), 27.9, 28.0, 31.9, 32.2, 33.1, 37.9, 38.2, 38.3 (alle ad-CH/CH₂), 43.0 (C₅H₄-C_{exo}H-ad), 101.1 (*p*-tolyl₂-C₅H₄), 107.3 (ad-C₅H₄), 109.5 (*p*-tolyl₂-C₅H₄), 109.5 (ad-C₅H₄), 111.0 (*p*-tolyl₂-C₅H₄), 115.8 (ad-C₅H₄), 116.9 (ad-C₅H₄), 121.6 (*p*-tolyl₂-C₅H₄), 126.3 (*p*-tolyl-CH), 127.5 (*p*-tolyl-CH), 127.8 (C_{quat}), 129.8 (*p*-tolyl-CH), 129.8 (*p*-tolyl-CH), 130.0 (*p*-tolyl-CH), 131.0 (tolyl-CH), 132.7 (C_{quat}), 132.8 (C_{quat}), 133.5 (C_{quat}), 137.3 (*p*-tolyl-CH), 143.3 (tolyl-CH), 146.2 (C_{quat}), 154.6 (C_{quat}), 155.4 (C_{quat})

Für das Al-CH₃-Signal bei -0.94 ppm kann im C,H-COSY-Spektrum keine Kopplung beobachtet werden; die ¹³C-Resonanzen bei -12.9, -4.5, -3.2 und -1.1 ppm sind für primäre C-Atome äußerst schwach.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 503 (70) [5 - H]⁺, 318 (60), 303 (100), 207 (65)

Darstellung von **35**

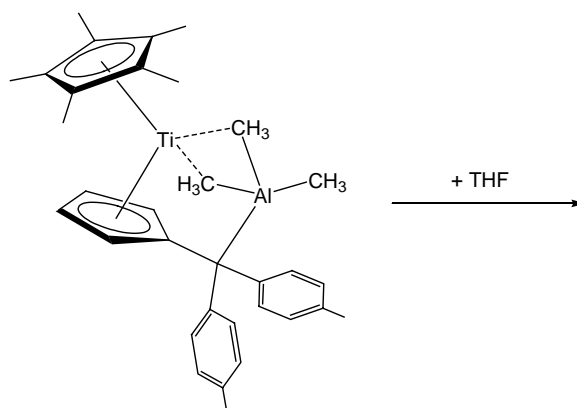
In 35 mL Toluol wurden 600 mg $[\{\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\}_2(\mu^2,\eta^1,\eta^1\text{-N}_2), \text{R} = p\text{-tolyl}]$ (**33**) (0.659 mmol) gelöst. Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre 0.66 mL einer 2 M AlMe_3 /Toluol-Lösung (1.317 mmol) zugegeben. Es fand eine sofortige Reaktion statt, deutlich erkennbar an einer starken Gasentwicklung infolge der N_2 -Freisetzung. Dabei fand ein Farbwechsel zu einer grünen Lösung deutlich geringer Intensität statt. Nach 24 h wurde die Lösung auf ca. 7 mL eingengt. Verbindung **35** begann bei Raumtemperatur über Nacht in Form grasgrüner, luftempfindlicher Plättchen auszukristallisieren. Nach 48 h wurde das Produkt abfiltriert, mit wenig *n*-Hexan (2 x 2 mL) gewaschen und in Vakuum getrocknet. Zur Vervollständigung der Fällung wurde das Filtrat mit ca. 7 mL *n*-Hexan überschichtet und nach 7 d Lagerung bei -20°C konnte eine zweite Fraktion **35** isoliert werden.



Umsetzungen von Verbindung **33** mit vier Äquivalenten AlMe_3 lieferten ebenfalls das Betain **35**.

Die aus dem Reaktionsansatz gewonnenen blockförmigen, grünen Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	1. Fraktion: 185 mg (27 %) 2. Fraktion: 72 mg (11 %).
Schmelzpunkt:	146-150° C (Zersetzung unter Gasfreisetzung)
NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) [ppm]: Die Substanz zeigt ein paramagnetisches Verhalten und liefert lediglich stark verbreitete Signale bei $\delta = 2.71$ und 7.41 ppm
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 2936$ (m), 2910 (s), 2858 (w), 1504 (s), 1456 (s), 1431 (m), 1376 (m), 1189 (s), 1021 (s), 876 (m), 799 (vs), 774 (m), 698 (m), 657 (s), 611 (m), 565 (m), 518 (m)
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 439 (100) $[\text{M} - \text{AlMe}_3 - \text{H}_2]^+$, 315 (27) $[\text{M} - \text{Cp}^*\text{TiCH}_3]^+$, 258 (55) $[(p\text{-Tolyl})_2\text{fulven}]^+$
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 499 (7) $[\text{MH} - \text{CH}_3]^+$, 439 (100) $[\text{MH} - \text{AlMe}_3 - 3 \text{H}]^+$, 315 (47) $[\text{MH} - \text{Cp}^*\text{TiCH}_3]^+$, 259 (55) $[(p\text{-Tolyl})_2\text{fulvenH}]^+$
C, H-Analyse:	$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{AlTi}$: % ber.: C 77.18, H 8.24; gef.: C 76.89, H 7.70

Umsetzung von **35** mit THF

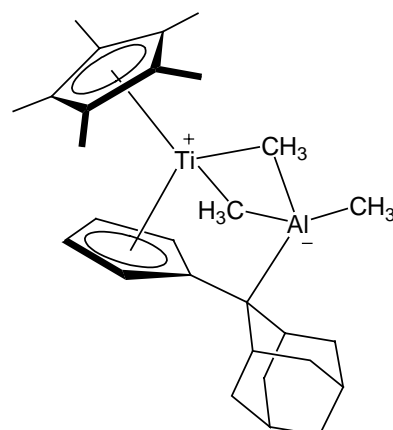
65 mg (0.127 mmol) **35** wurden in ca. 5 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur und unter N_2 -Atmosphäre wurden 0.5 mL THF zugegeben. Die grüne Farbe der Lösung wird sofort deutlich intensiver. Nach 15 min wurde die Lösung vollständig eingeeengt und der erhaltene dunkelgrüne Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht.

Die THF-Zugabe führte zur Freisetzung von $AlMe_3$ unter Rückbildung des N_2 -Komplexes **33**. Das Trimethylaluminium liegt als THF-Addukt vor ($AlMe_3 : THF = 1 : 1$). Nach erneuter Zugabe von 3 mL Toluol fand bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h keine Rückreaktion zu **35** statt.

NMR: 1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) [ppm]: Neben den Signalen für den N_2 -Komplex **33** finden sich für das $AlMe_3$ -THF-Addukt Resonanzen bei $\delta = -0.41$ (s, 9 H, CH_3), 1.04 (m (br), 4 H, THF- CH_2), 3.37 (m (br), 4 H, THF- CH_2)

Darstellung von **36**

Eine Lösung von 500 mg [$\{Cp^*Ti(\eta^6-C_5H_4=CR_2)\}_2(\mu^2,\eta^1,\eta^1-N_2)$, $CR_2 = \text{adamantyl}$] (**34**) (0.632 mmol) in 20 mL Toluol wurde bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre mit 0.65 mL einer 2 M $AlMe_3$ /Toluol-Lösung (1.300 mmol) versetzt. Im Verlauf von ca. 4 h konnte einen langsamer Farbwechsel von dunkelblau nach grün beobachtet werden. Nach 48 h wurde die Lösung auf ca. 5 mL eingeeengt und mit



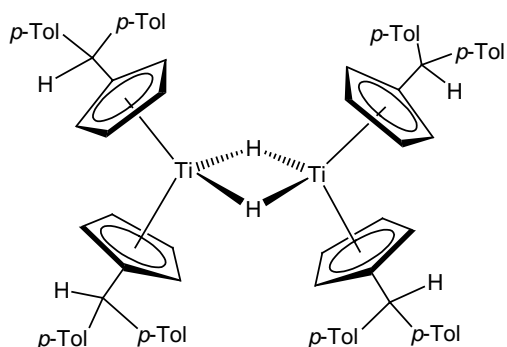
5 mL *n*-Hexan versetzt. Bei Raumtemperatur begann **36** innerhalb weniger Stunden auszukristallisieren. Nach 48 h wurde Verbindung **36** abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Verbindung **36** ist luftempfindlich und im Gegensatz zu **35** findet beim Versetzen einer Toluollösung von **36** unter N₂-Atmosphäre (Raumtemperatur, 48 h) mit einem Überschuss THF keine Rückreaktion zum Distickstoffkomplex **34** statt.

Die aus der mit *n*-Hexan überschichteten Reaktionslösung in Form grün-gelbbrauner Plättchen gewonnenen Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	246 mg (43 %)
Schmelzpunkt:	ab 160° C (langsame Zersetzung; die Substanz färbt sich braun und schmilzt bei 178° C unter Gasfreisetzung)
NMR:	¹ H-NMR (300.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K [ppm]): Die Substanz zeigt ein paramagnetisches Verhalten und liefert lediglich ein stark verbreitetes Signal bei δ = 1.50–2.9 ppm
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2899 (s), 2839 (m), 1460 (w), 1379 (w), 1262 (w), 1206 (m), 1097 (m), 1024 (m), 807 (s), 693 (m), 667 (m), 607 (w), 552 (w), 414 (w)
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 453 (5) [M] ⁺ ; 438 (10) [M – CH ₃] ⁺ , 396 (100) [M – AlMe ₂] ⁺ , 381 (80) [M – AlMe ₃] ⁺ , 198 (20) [AdFv] ⁺
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	<i>m/z</i> (%): 454 (30) [MH] ⁺ , 381 (23) [MH – AlMe ₂ – CH ₄] ⁺ , 255 (57) [MH – Cp*TiCH ₃] ⁺ , 199 (100) [AdFv] ⁺
HRMS (EI, 70 eV):	ber.: 453.2581 gef.: 453.2581
C, H-Analyse:	C ₂₈ H ₄₂ AlTi: % ber.: C 74.16, H 9.34; gef.: C 74.39, H 7.88

Darstellung von **41**

In 15 mL Toluol wurden 300 mg **2** (0.531 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur wurde bis zum Farbwechsel von grün nach grünbraun Wasserstoff durch die Lösung geleitet (ca. 1 min). Nach 30 min wurde die Lösung auf ca. 4 mL eingengt und **41** begann bei Raumtemperatur über Nacht in Form grüner Nadeln auszukristallisieren. Der Ansatz wurde für 3 d bei 0° C aufbewahrt, dann



wurde die luftempfindliche Verbindung **41** abfiltriert, mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

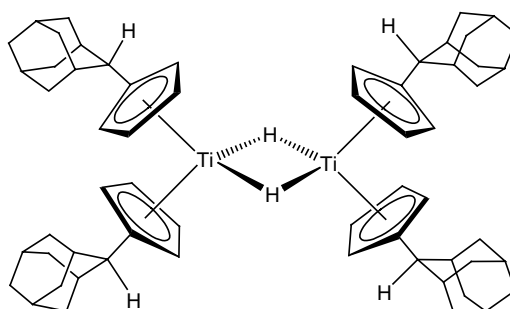
Beim Abkühlen der Mutterlauge mit flüssigem Stickstoff und Begasen mit N₂ konnte ein Farbwechsel der Lösung zu einem intensivem Grün beobachtet werden. Vermutlich vermag Verbindung **41** N₂ zu aktivieren. Ebenfalls wurde in einigen Fällen in geringen Mengen die Bildung eines mikrokristallinen, hellvioletten Feststoffs beobachtet. Dieser konnte allerdings nicht charakterisiert werden, das dazugehörige ¹H-NMR war vergleichbar zu dem von Verbindung **41**.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **41** konnten in Form hellgrüner Blöcke aus einem Reaktionsansatz in *n*-Hexan gewonnen werden.

Ausbeute:	85 mg (28 %)
Schmelzpunkt:	195-198 °C (Zersetzung)
NMR:	¹ H-NMR (300.1 MHz, Benzol- <i>d</i> ₆ , 300 K) [ppm]: Die Substanz zeigt ein paramagnetisches Verhalten und liefert lediglich stark verbreitete Signale bei $\delta = 2.25$ und 4.0 ppm
IR (KBr):	Verbindung 42 reagierte vermutlich mit dem KBr, obwohl optisch keine Farbveränderung beobachtet wurde. Zudem wurde auch in den nach einigen Stunden wiederholten Spektren desselben Presslings keine Veränderungen sichtbar.
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 1135 (20) [M] ⁺ , 566 (57) [Ti(C ₅ H ₄ CH(<i>p</i> -Tolyl) ₂) ₂] ⁺ , 259 (100) [M] ⁺ , 259 (100) [(<i>p</i> -Tolyl) ₂ fulvenH] ⁺
C, H-Analyse:	C ₈₀ H ₇₈ Ti ₂ : % ber.: C 84.64, H 6.93; gef.: C 84.43, H 6.57

Darstellung von **42**

In einem Schlenkcolben wurden 200 mg **4** (0.450 mmol) in 30 mL Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur ließ man Wasserstoff aus einem zweiten Schlenkcolben in die Lösung diffundieren. Nach ca. 30 min hatte ein Farbwechsel von blau-türkis zu braun stattgefunden. Der Diffusionsansatz wurde bei Raumtemperatur belassen und über Nacht begann der Zweikernkomplex **42** in Form



hellolivgrüner Kristalle auszufallen. Nach fünf Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurde die Lösung dekantiert, das kristalline Produkt wurde mit Toluol (2 x 2 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Nach Einengen des Filtrats auf 5 mL konnte bei Raumtemperatur eine weitere Fraktion **42** gewonnen werden. Die Verbindung ist luftempfindlich.

Die durch den Diffusionsansatz gewonnenen Kristalle in Form dünner, hellolivgrüner Nadeln waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	1. Fraktion: 155 mg (77%) 2. Fraktion: 20 mg (10 %)
Schmelzpunkt:	> 250 °C (Zersetzung, bei 255° C schwarze Schmelze)
NMR:	Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 42 konnten keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden
IR (KBr):	Verbindung 42 reagierte vermutlich mit dem KBr, obwohl optisch keine Farbveränderung des KBr-Presslings beobachtet wurde. Das IR-Spektrum von deuterio- 42 war nahezu identisch und wies keine dem Isotopeneffekt entsprechende Bande für die asymmetrische Ti–H-Streckschwingung auf. Die Banden der wohl zersetzten Verbindung liegen bei: $\tilde{\nu}$ = 2902 (vs), 2847 (s), 1467 (w), 1448 (m), 1141 (s), 1097 (s), 1060 (m), 1033 (m), 866 (m), 780 (s)
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 895 (4) $[M]^+$, 446 (100) $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHAd})_2]^+$, 200 (35) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHAd})_2\text{H}]^+$
HRMS (CI, <i>iso</i> -Butan):	$\text{C}_{60}\text{H}_{79}\text{Ti}_2$: ber.: 895.5141 gef.: 895.5166
C, H-Analyse:	$\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{Ti}_2$: % ber.: C 80.52, H 8.78; gef.: C 81.03, H 8.10

6 Kristallographischer Anhang

Tab. 6.1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **4**

Bezeichnung	AdFvTiW	
Summenformel	C ₃₀ H ₃₆ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	444.49	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.70 x 0.07 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.9146(2)	α = 90
	b = 20.2531(10)	β = 91.512(5)
	c = 28.7663(12)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	4609.5(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.281	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.387	
F(000)	1904	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.13 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37859	
Unabhängige Reflexe	8552 [R(int) = 0.1389]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5131	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9847, 0.7736	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8552 / 0 / 559	
Goodness-of-fit an F ²	1.142	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.1352, wR2 = 0.3138	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1845, wR2 = 0.3342	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	1.732, -0.551	

Tab. 6.2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **5**

Bezeichnung	MixBfv	
Summenformel	C _{36.50} H _{39.50} Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	526.08	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pccn	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.4774(7)	α = 90
	b = 29.431(2)	β = 90
	c = 29.925(2)	γ = 90
Z	16	
Zellvolumen [Å ³]	11869.8(14)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.178	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.311	
F(000)	4488	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.03 bis 26.09	
Anzahl der gemessenen Reflexe	91477	
Unabhängige Reflexe	11710 [R(int) = 0.8156]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	1893	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9907, 0.8858	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11710 / 18 / 639	
Goodness-of-fit an F ²	0.575	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1347	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.3291, wR2 = 0.2843	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.417, -0.254	

Tab. 6.3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **9**

Bezeichnung	DtBfTi	
Summenformel	C ₄₈ H ₄₀ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	664.70	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.25 x 0.25	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.1107(7)	α = 90
	b = 11.2973(6)	β = 109.870(7)
	c = 14.1304(9)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	1818.10(18)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.214	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.268	
F(000)	700	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.54 bis 25.96	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19323	
Unabhängige Reflexe	6821 [R(int) = 0.0767]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5215	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9360, 0.9003	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6821/ 1 / 442	
Goodness-of-fit an F ²	0.913	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0867	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0591, wR2 = 0.0917	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.382, -0.4496	
Flack-Parameter	-0.02(2)	

Tab. 6.4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **10**

Bezeichnung	AdaBfv	
Summenformel	C ₁₉ H ₂₀	
Molmasse [g mol ⁻¹]	248.35	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.22 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.9376(13)	α = 90
	b = 6.8725(3)	β = 103.008(9)
	c = 21.8990(16)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [Å ³]	2777.0(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.188	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.067	
F(000)	1072	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.21 bis 26.04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11875	
Unabhängige Reflexe	2618 [R(int) = 0.0765]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	1462	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9980, 0.9707	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2618 / 0 / 172	
Goodness-of-fit an F ²	0.829	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0762	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0842, wR2 = 0.0870	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.124, -0.140	

Tab. 6.5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **11**

Bezeichnung	MDKBW	
Summenformel	C ₃₈ H ₄₀ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	544.60	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.13 x 0.09	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.9273(3)	α = 90
	b = 12.9692(5)	β = 93.293(3)
	c = 21.7517(7)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	2795.89(16)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.294	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.332	
F(000)	1160	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.45 bis 26.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23431	
Unabhängige Reflexe	5159 [R(int) = 0.0773]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3186	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9707, 0.8786	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5159 / 0 / 352	
Goodness-of-fit an F ²	0.841	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0633	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0741, wR2 = 0.0706	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.215, -0.256	

Tab. 6.6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **12**

Bezeichnung	BBoCITi	
Summenformel	C ₅₅ H ₅₀ Cl ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	829.75	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.83 x 0.15 x 0.09	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.1551(3)	α = 90
	b = 15.8776(7)	β = 93.593(5)
	c = 34.2942(14)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	4431.8(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.244	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.350	
F(000)	1744	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.20 bis 26.02	
Anzahl der gemessenen Reflexe	36443	
Unabhängige Reflexe	8209 [R(int) = 0.0669]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5832	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9692, 0.7598	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8209 / 0 / 523	
Goodness-of-fit an F ²	0.951	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0891	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0672, wR2 = 0.0973	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.315, -0.318	

Tab. 6.7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **13**

Bezeichnung	BboCl ₂	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	310.42	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.70 x 0.16 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 5.8553(4)	α = 97.879(10)
	b = 7.4887(7)	β = 92.383(9)
	c = 20.5047(17)	γ = 90.419(9)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	889.77(13)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.159	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	
F(000)	332	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.75 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11148	
Unabhängige Reflexe	3274 [R(int) = 0.0453]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2228	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9974, 0.9558	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	3274 / 0 / 305	
Goodness-of-fit an F ²	0.895	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0791	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0565, wR2 = 0.0857	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.152, -0.154	

Tab. 6.8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **14**

Bezeichnung	FvH ₂ O	
Summenformel	C ₁₉ H ₂₂ O	
Molmasse [g mol ⁻¹]	266.37	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.27 x 0.25	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.5901(7)	α = 90
	b = 10.4853(5)	β = 95.053(8)
	c = 13.8464(8)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	1386.91(15)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.276	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.076	
F(000)	576	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.13 bis 26.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14442	
Unabhängige Reflexe	2600 [R(int) = 0.0592]	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2001	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9812, 0.9665	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2600 / 0 / 269	
Goodness-of-fit an F ²	1.117	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1570	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0767, wR2 = 0.1621	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.306, -0.253	

Tab. 6.9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **15**

Bezeichnung	ADBFVDI	
Summenformel	C ₃₈ H ₄₀	
Molmasse [g mol ⁻¹]	496.70	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.18 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 6.6400(9)	α = 74.357(15)
	b = 10.1047(11)	β = 83.902(17)
	c = 10.5553(15)	γ = 74.631(15)
Z	1	
Zellvolumen [Å ³]	657.13(15)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.255	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.070	
F(000)	268	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.16 bis 26.12	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8355	
Unabhängige Reflexe	2407 [R(int) = 0.1181]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	1031	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9958, 0.9758	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2407 / 0 / 252	
Goodness-of-fit an F ²	0.742	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0566	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1338, wR2 = 0.0709	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.143, -0.170	

Tab. 6.10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **17**

Bezeichnung	FuvaB	
Summenformel	C ₆₆ H ₉₆ Cl ₃ Mg ₂ O ₇	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1156.40	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.70 x 0.38 x 0.20	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 23.8499(13)	α = 90
	b = 20.6178(9)	β = 96.696(6)
	c = 12.5687(6)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	6138.3(5)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.251	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.222	
F(000)	2492	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.56 bis 26.06	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31432	
Unabhängige Reflexe	6012 [R(int) = 0.0574]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4452	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9569, 0.8600	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6012/ 21 / 336	
Goodness-of-fit an F ²	1.045	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0605, wR2 = 0.1547	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0823, wR2 = 0.1665	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.795, -1.126	

Tab. 6.11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19**

Bezeichnung	AdFv2	
Summenformel	C ₂₀ H ₂₀	
Molmasse [g mol ⁻¹]	260.36	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.42 x 0.13 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Fddd	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.260(2)	α = 90
	b = 14.6835(17)	β = 90
	c = 17.01345(16)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [Å ³]	2816.3(7)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.228	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.069	
F(000)	1120	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.57 bis 26.04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	6053	
Unabhängige Reflexe	667 [R(int) = 0.1544]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	312	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9973, 0.9716	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	667 / 0 / 68	
Goodness-of-fit an F ²	0.653	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1027	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1100, wR2 = 0.1395	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.089, -0.172	

Tab. 6.12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **20**

Bezeichnung	Bo4z	
Summenformel	C ₄₆ H ₄₆ O ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	678.73	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.19 x 0.17 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pna2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.4498(4)	α = 90
	b = 20.3726(9)	β = 90
	c = 14.7533(6)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	3441.4(2)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.310	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.289	
F(000)	1440	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.46 bis 26.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	27684	
Unabhängige Reflexe	6707 [R(int) = 0.0523]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5615	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9553, 0.9472	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6707 / 1 / 442	
Goodness-of-fit an F ²	0.933	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0639	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0661	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.196, -0.252	
Flack-Parameter	-0.015(17)	

Tab. 6.13: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **22**

Bezeichnung	Ada4z	
Summenformel	$C_{80}H_{98}O_2Ti_2$	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1187.38	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.07 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbca	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.1804(4)	$\alpha = 90$
	b = 19.8093(7)	$\beta = 90$
	c = 23.6015(12)	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	6162.2(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.280	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.309	
F(000)	2552	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.05 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	49151	
Unabhängige Reflexe	5907 [R(int) = 0.1818]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2792	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9847, 0.8607	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5907 / 0 / 348	
Goodness-of-fit an F^2	0.943	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0706, wR2 = 0.1399	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1505, wR2 = 0.1623	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.459, -0.335	

Tab. 6.14: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **23**

Bezeichnung	AdTiCHD	
Summenformel	$C_{80}H_{96}O_2Ti_2$	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1185.37	
Temperatur [K]	193(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.11 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.5357(5)	$\alpha = 105.180(4)$
	b = 14.0178(5)	$\beta = 102.729(4)$
	c = 18.5782(5)	$\gamma = 109.785(4)$
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	3010.24(17)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.308	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.317	
F(000)	1272	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.16 bis 25.98	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37511	
Unabhängige Reflexe	10981 [R(int) = 0.0659]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7061	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9690, 0.8838	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10981 / 0 / 757	
Goodness-of-fit an F^2	0.856	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0781	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0735, wR2 = 0.0860	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.670, -0.323	

Tab. 6.15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **25**

Bezeichnung	BfvTMA	
Summenformel	C ₃₂ H ₄₄ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	476.57	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	1.20 x 0.34 x 0.31	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /m	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 6.5503(3)	α = 90
	b = 30.5967(2)	β = 113.910(5)
	c = 6.7759(3)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	1241.47(10)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.275	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.363	
F(000)	516	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.66 bis 26.02	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10869	
Unabhängige Reflexe	2305 [R(int) = 0.0374]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2131	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8957, 0.6696	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2305 / 0 / 244	
Goodness-of-fit an F ²	1.007	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0767	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0781	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.331, -0.218	

Tab. 6.16: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **26**

Bezeichnung	BfvTMA2	
Summenformel	C ₄₅ H ₈₈ Al ₈ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1000.98	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.13 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.5496(15)	α = 80.70(2)
	b = 15.375(2)	β = 74.46(2)
	c = 16.428(4)	γ = 89.230(16)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2809.9(8)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.183	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.311	
F(000)	1076	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.32 bis 25.94	
Anzahl der gemessenen Reflexe	34673	
Unabhängige Reflexe	10226 [R(int) = 0.0910]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5487	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9816, 0.9125	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10226 / 0 / 570	
Goodness-of-fit an F ²	0.629	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1011	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1006, wR2 = 0.1275	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.760, -0.773	

Tab. 6.17: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **35**

Bezeichnung	N2TMA	
Summenformel	C ₃₃ H ₄₂ AlTi	
Molmasse [g mol ⁻¹]	513.55	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.55 x 0.32 x 0.21	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 29.4041(9)	α = 90
	b = 8.9056(2)	β = 90.020(4)
	c = 21.7713(8)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [Å ³]	5701.1(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.197	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.350	
F(000)	2200	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.33 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	29672	
Unabhängige Reflexe	5279 [R(int) = 0.0381]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4338	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9301, 0.8308	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5279 / 0 / 343	
Goodness-of-fit an F ²	1.024	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0911	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0949	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.367, -0.299	

Tab. 6.18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **36**

Bezeichnung	AdNTMAW	
Summenformel	C ₂₈ H ₄₂ AlTi	
Molmasse [g mol ⁻¹]	453.50	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.55 x 0.18 x 0.11	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.1618(5)	α = 90
	b = 19.8355(8)	β = 91.417(6)
	c = 10.0403(6)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	2421.3(2)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.244	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.403	
F(000)	980	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.27 bis 26.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24794	
Unabhängige Reflexe	4571 [R(int) = 0.0675]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3200	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9571, 0.8089	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4571 / 0 / 289	
Goodness-of-fit an F ²	0.612	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0814	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0554, wR2 = 0.0944	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.381, -0.253	

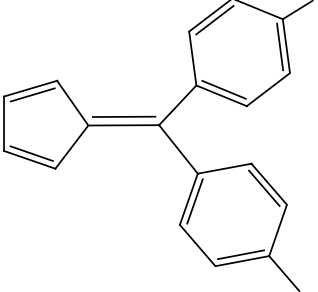
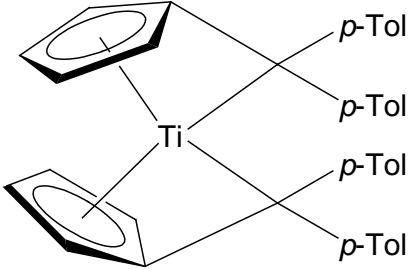
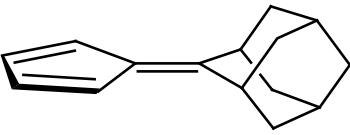
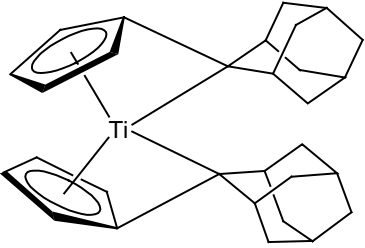
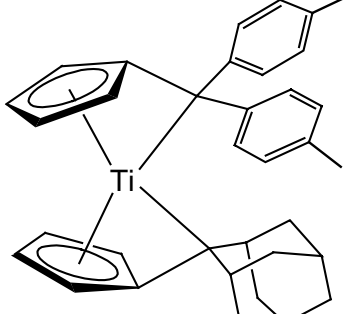
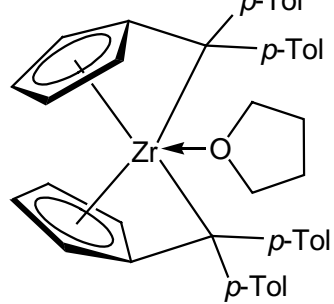
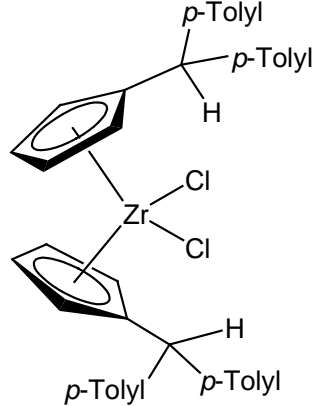
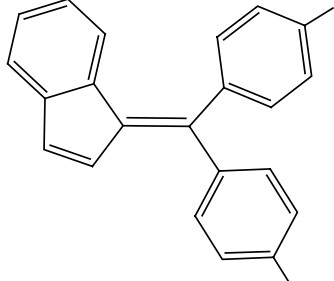
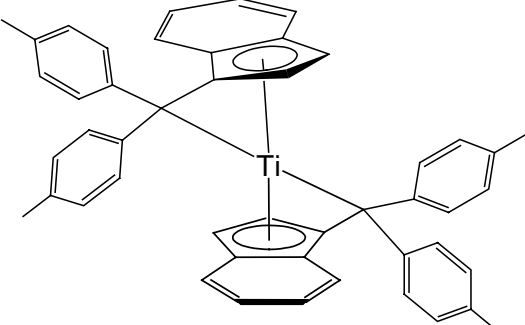
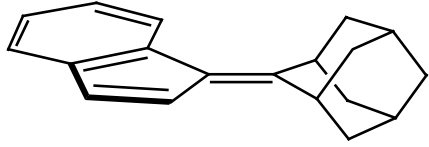
Tab. 6.19: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **41**

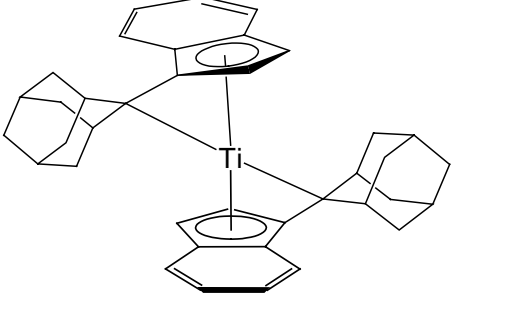
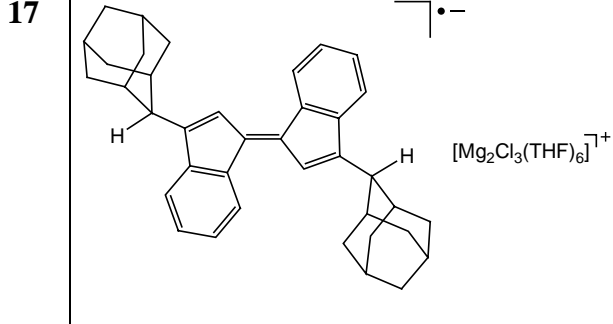
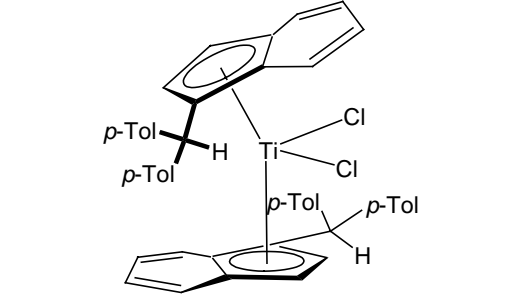
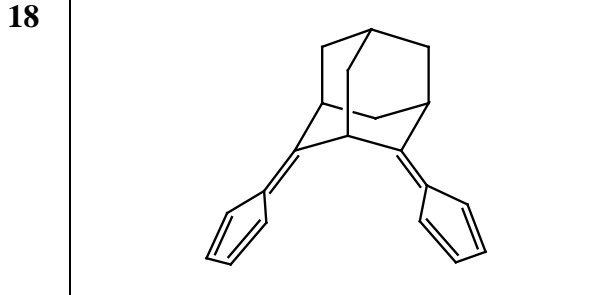
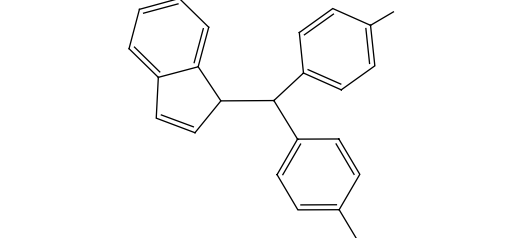
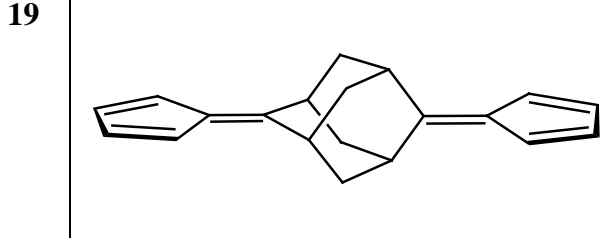
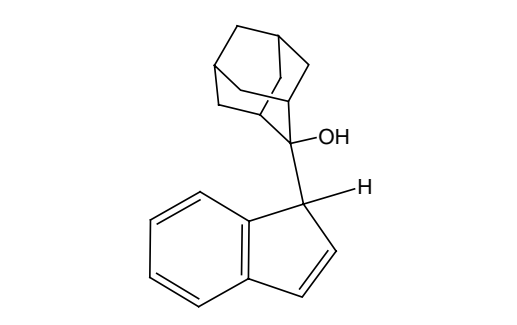
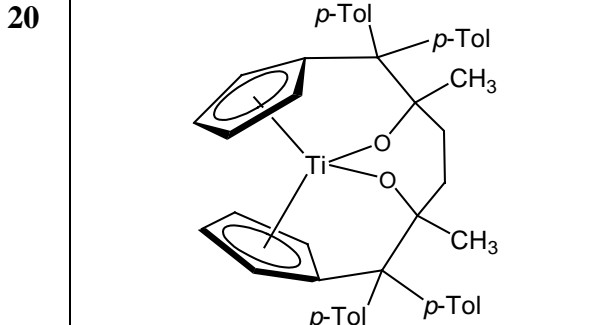
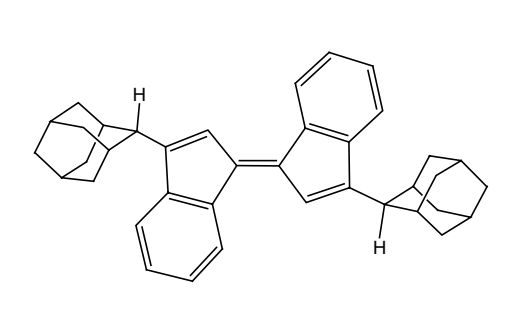
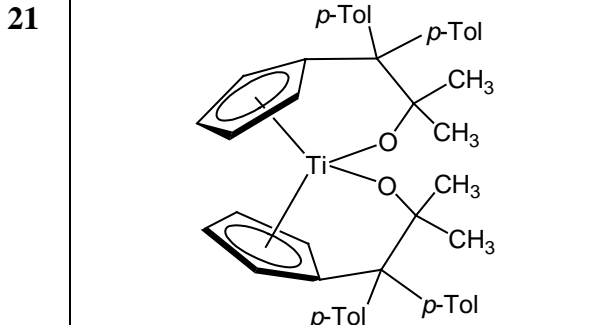
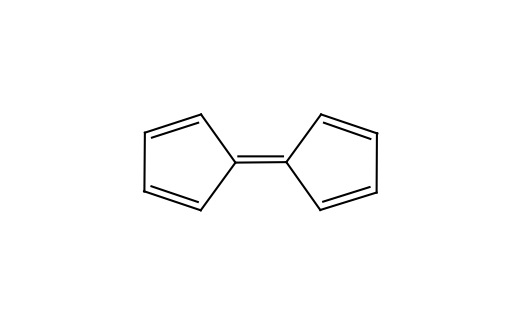
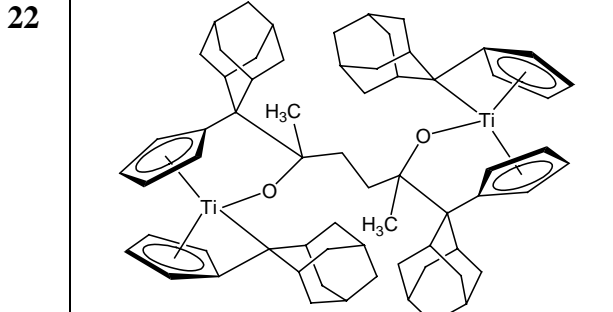
Bezeichnung	BoH2	
Summenformel	C ₉₈ H ₁₂₀ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1393.74	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.21 x 0.11	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2/n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 17.0845(9)	α = 90
	b = 13.9420(8)	β = 99.074(6)
	c = 17.2972(8)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	4068.5(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.138	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.242	
F(000)	1504	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.34 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	36614	
Unabhängige Reflexe	7538 [R(int) = 0.1164]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3632	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9739, 0.9094	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7538 / 27 / 431	
Goodness-of-fit an F ²	0.812	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1226	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1244, wR2 = 0.1426	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.621, -0.421	

Tab. 6.20: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **42**

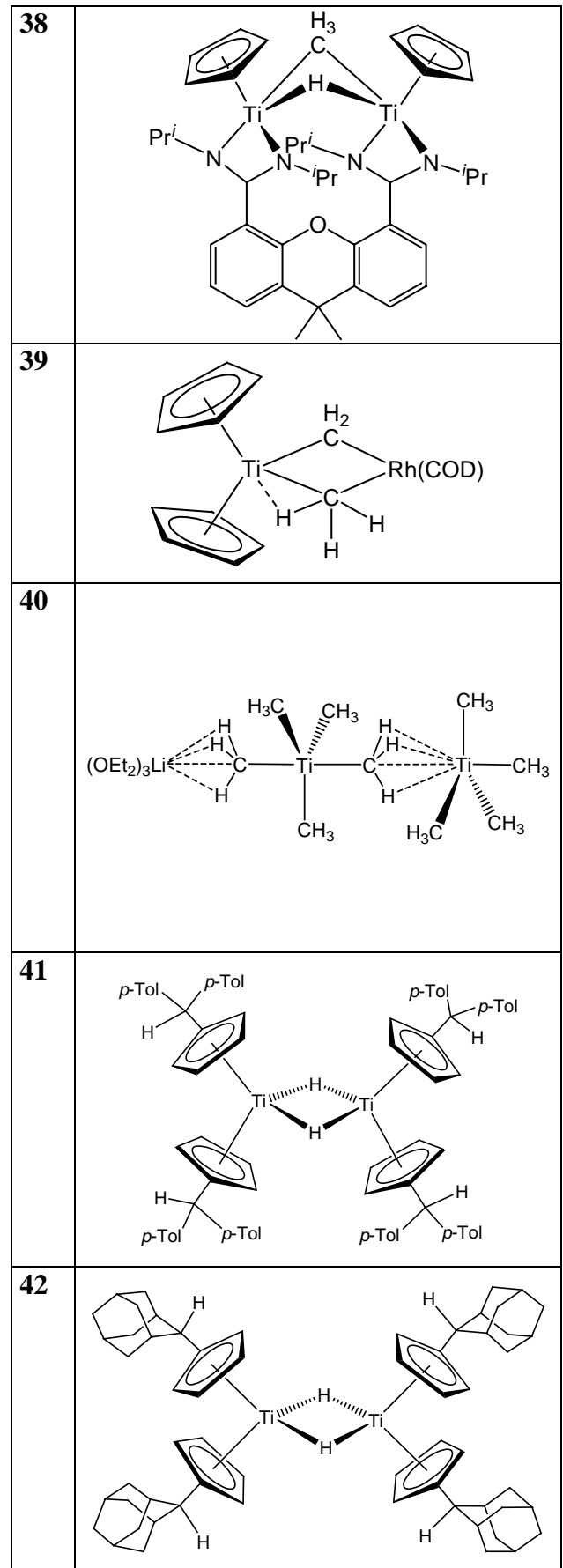
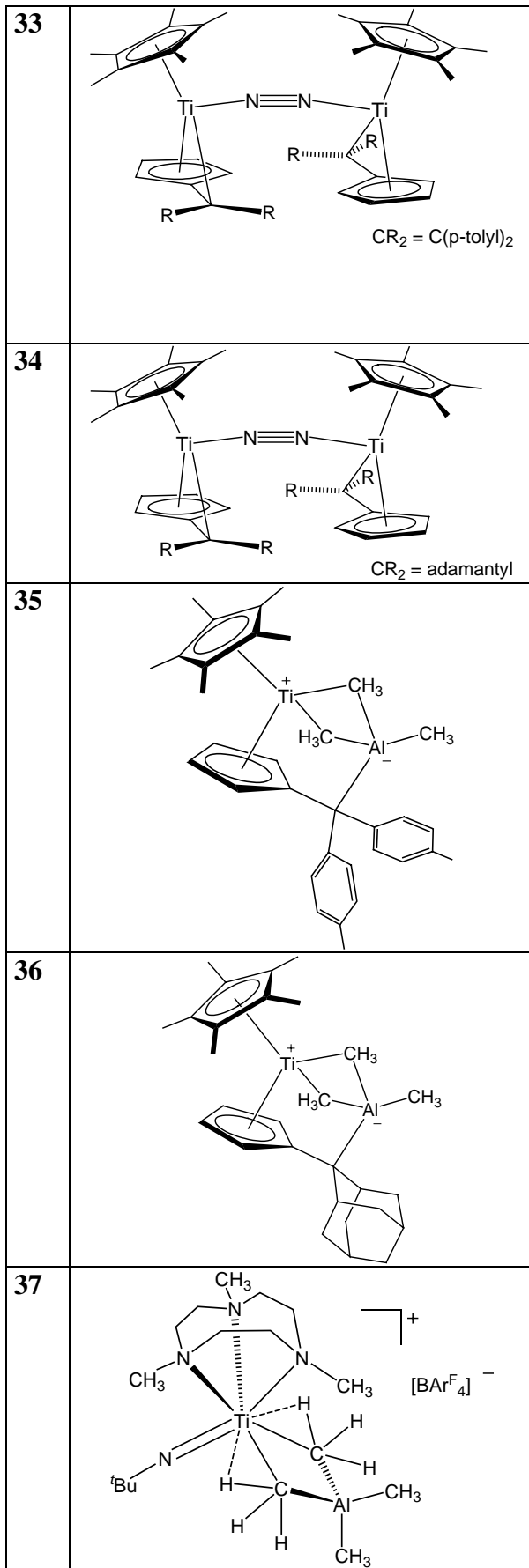
Bezeichnung	AdFvH2	
Summenformel	C ₆₀ H ₇₈ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	895.02	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.03 x 0.02	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 6.6858(12)	α = 77.73(3)
	b = 11.821(3)	β = 89.11(2)
	c = 14.774(3)	γ = 86.95(3)
Z	1	
Zellvolumen [Å ³]	1139.4(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.304	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.391	
F(000)	482	
Gemessener θ -Bereich [°]	2.01 bis 26.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14104	
Unabhängige Reflexe	4171 [R(int) = 0.2683]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	1373	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9922, 0.8284	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4171 / 0 / 283	
Goodness-of-fit an F ²	0.616	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0545, wR2 = 0.0779	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1899, wR2 = 0.1180	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.310, -0.293	

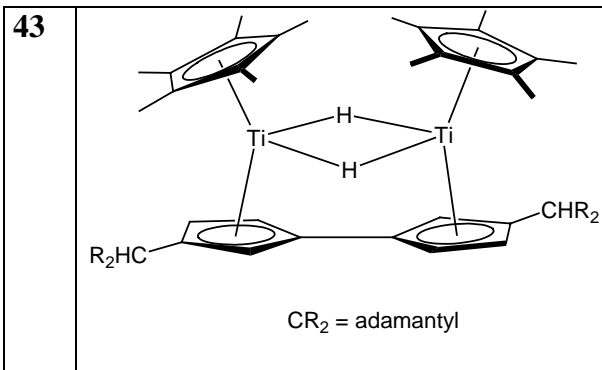
7 Legende der nummerierten Verbindungen

1	
2	
3	
	
5	
6	
7	
8	
9	
10	

11		17	
12		18	
13		19	
14		20	
15		21	
16		22	

<p>23</p>	
<p>24</p>	
<p>25</p>	
<p>26</p>	<p>Cp' = C₅H₄-CR₂H CR₂ = adamantyl</p>
<p>27</p>	
<p>28</p>	<p>M = Zr, Hf</p>
<p>29</p>	
<p>30</p>	
<p>31</p>	
<p>32</p>	





8 Literaturverzeichnis

- (1) Janiak, C. *Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization in Metallocenes*; A. Togni, R. L. Halterman, Hrsg.; Wiley VCH: Weinheim, **1998**; Vol. 2, Kap. 9; 547-623.
- (2) Rosenthal, U.; Burlakov, V. V. *Organometallic Chemistry of Titanocene and Zirconocene Complexes with Bis(trimethylsilyl)acetylene as the Basis for Applications in Organic Synthesis in Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*; I. Marek, Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, Kap. 10; 355-390.
- (3) Sato, F.; Urabe, H. *Titanium(II) Alkoxides in Organic Synthesis In Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*; I. Marek, Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, Kap. 9; 319-354.
- (4) Rosenthal, U.; Pellny, P.-M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 119-129.
- (5) Piglosiewicz, I.; Beckhaus, R.; Saak, W.; Haase, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14190-14191.
- (6) Kraft, S.; Beckhaus, R.; Haase, D.; Saak, W. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1609-1614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1583-1587.
- (7) Troyanov, S. I.; Antropiusova, H.; Mach, K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 49-55.
- (8) Brintzinger, H. H.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6182-6185.
- (9) Rosenthal, U.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A. *Organometallics* **2003**, 22, 884-900.
- (10) Sikora, D. J.; Moriarty, K. J.; Rausch, M. D.; Bulls, A. R.; Bercaw, J. E.; Patel, V. D.; Carty, A. J. *Inorg. Synth.* **1986**, 24, 147-157.
- (11) Girolami, G. S.; Wilkinson, G.; Thornton-Pett, M.; Hoursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2347-2350.
- (12) Hitchcock, P. B.; Kerton, F. M.; Lawless, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10264-10265.
- (13) Horacek, M.; Kupfer, V.; Thewalt, U.; Stepnicka, P.; Polasek, M.; Mach, K. *Organometallics* **1999**, 18, 3572-3578.

- (14) Bandy, J. A.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K.; Green, J. C.; Davies, C. E.; Green, M. L. H.; Hazel, N. J.; Izquierdo, A.; Martin-Polo, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037-2049.
- (15) Cloke, F. G. N. *Comprehensive Organometallic Chemistry II; Titanium Complexes in Oxidation States Zero and Below in Comprehensive Organometallic Chemistry II*; E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Hrsg.; Pergamon Elsevier Science Ltd: Oxford, **1995**; Vol. 4; 213-219.
- (16) 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 Met. Chem.* **1982**, 7, 189-190.
- (17) Benfield, F. W. S.; Green, M. L. H.; Ogden, J. S.; Young, D. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 866-867.
- (18) Heinrichs, J. *Dissertation, RWTH Aachen* **1999**, 1-215.
- (19) Bockstiegel, G. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2003**, 1-125.
- (20) Thiele, J. *Chem. Ber.* **1900**, 33, 666-673.
- (21) Neuenschwander, M. *Chapter 16. Fulvenes In The Chemistry of double-bonded functional groups*; S. Patai, Hrsg.; John Wiley Sons Ltd: Chichester, **1989**; Vol. 2; 1131-1268.
- (22) Zeller, K.-P. *Pentafulvene In Methoden der Organischen Chemie (HOUBEN-WEYL)*; T. Asao, G. Becker, H. Blaschke, H. Kolshorn, H. J. Lindner, M. Oda, M. Sauerbier, G. Use, K.-P. Zeller, Hrsg.; Thieme: Stuttgart, **1985**; Vol. V/2c; 504-695.
- (23) Stone, F. G. A. *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85-96; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 89-99.
- (24) Stone, K. J.; Little, R. D. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849-1853.
- (25) Hafner, K.; Häfner, K. H.; König, C.; Kreuder, M.; Ploss, G.; Schulz, G.; Sturm, E.; Vöpel, K. H. *Angew. Chem.* **1963**, 75, 35-46; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 123-133.
- (26) Wheland, G. W.; Mann, D. E. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 264-268.
- (27) Scott, A. P.; Agrant, I.; Biedermann, P. U.; Riggs, N.I V.; Radom, L. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2026-2038.
- (28) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Liang, G. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 661-666.

- (29) Macomber, D. W.; Hart, W. P.; Rausch, M. D.; Priester, R. D.; Pittman, C. U. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 884-886.
- (30) Erker, G.; Wilker, S.; Krüger, C.; Nolte, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 2140-2151.
- (31) Duda, L.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Zippel, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153-1162.
- (32) Quindt, V.; Wallasch, M.; Wolmershäuser, G.; Sitzmann, H. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 338-342.
- (33) Gansäuer, A.; Rinker, B.; Barchuk, A.; Nieger, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 1168-1171.
- (34) Suzuka, T.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3355-3359.
- (35) Green, M. L. H.; Popham, N. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1049-1060.
- (36) Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 153-181.
- (37) Sweeney, N. J.; Mendoza, O.; Müller-Bunz, H.; Pampillón, C.; Rehmann, F.-J. K.; Strohfeldt, K.; Tacke, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4537-4544.
- (38) Bosch, B. E.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Organometallics* **1997**, *16*, 5449-5456.
- (39) Rogers, J. S.; Lachicotte, R. J.; Bazan, G. C. *Organometallics* **1999**, *18*, 3976-3980.
- (40) Collins, S.; Hong, Y.; Taylor, N. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 2695-2703.
- (41) Weber, F.; Sitzmann, H.; Schultz, M.; Sofield, C. D.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 3139-3146.
- (42) Sinnema, P.-J.; Höhn, B.; Hubbard, R. L.; Shapiro, P. J.; Twamley, B.; Blumenfeld, A.; Vij, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 182-191.
- (43) Shapiro, P. J.; Kane, K. M.; Vij, A.; Stelck, D.; Matare, G. J.; Hubbard, R. L.; Caron, B. *Organometallics* **1999**, *18*, 3468-3473.
- (44) Tacke, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 4124-4125.
- (45) Recknagel, A.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 720-721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 693-694.
- (46) McGrath, D. V.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3611-3613.

- (47) Halterman, R. L. *Synthesis of Chiral Titanocene and Zirconocene Dichlorides in Metallocenes*; R. L. Halterman, A. Togni, Hrsg.; Wiley VCH: Weinheim, **1998**, Chapter 8; 455-544.
- (48) Eisch, J. J.; Shi, X.; Owuor, F. A. *Organometallics* **1998**, *17*, 5219-5221.
- (49) Eisch, J. J. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1325-1339.
- (50) Eisch, J. J.; Owuor, F. A.; Shi, X. *Organometallics* **1999**, *18*, 1583-1585.
- (51) Kerber, R. C.; Ehntholt, D. J. *Synthesis* **1970**, 449-465.
- (52) Kreindlin, A. Z.; Rybinskaya, M. I. *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 417-432.
- (53) Werner, H.; Crisp, G. T.; Jolly, P. W.; Kraus, H.-J.; Krüger, C. *Organometallics* **1983**, *2*, 1369-1377.
- (54) Altman, J.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1964**, 5654-5658.
- (55) Christofides, A.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 279-292.
- (56) Edelmann, F.; Lubke, B.; Behrens, U. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1325-1331.
- (57) Wadepohl, H.; Pritzkow, H. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 2061-2063.
- (58) Beckhaus, R.; Lützen, A.; Haase, D.; Saak, W.; Stroot, J.; Becke, S.; Heinrichs, J. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2112-2115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2056-2058.
- (59) Stroot, J.; Friedemann, M.; Lützen, A.; Saak, W.; Beckhaus, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 797-802.
- (60) Küppers, W. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2003**, 1-126.
- (61) Scherer, A.; Kollak, K.; Lützen, A.; Friedeman, M.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1003-1010; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1991.
- (62) Penkhues, M. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2001**, 1-161.
- (63) Edelmann, F.; Jens, K.-J.; Behrens, U. *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2895-2900.
- (64) Strunin, B. N.; Bakhmutov, V. I.; Vayukova, N. I.; Trembovler, V. N.; Setkina, V. N.; Kursanov, D. N. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 169-176.
- (65) Edelmann, F.; Koch, O.; Behrens, U. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 111-123.
- (66) Moriarty, R. M.; Chen, K.-N.; Flippen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6489-6490.
- (67) Koch, R.; Bölter, E.; Stroot, J.; Beckhaus, R. *J. Organomet. Chem.* **2006**, im Druck.

- (68) Studt, F.; Lehnert, N.; Wiesler, B. E.; Scherer, A.; Beckhaus, R.; Tuzcek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 291-297.
- (69) McDade, C.; Green, J. C.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1982**, *1*, 1629-1634.
- (70) Luinstra, G. A.; Teuben, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3361-3367.
- (71) Luinstra, G. A.; Brinkmann, P. H.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 125-131.
- (72) Lee, H.; Bonanno, J. B.; Hascall, T.; Cordaro, J.; Hahan, J. M.; Parkin, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1365-1368.
- (73) Mach, K.; Varga, V.; Hanus, V.; Sedmera, P. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 87-95.
- (74) Pattiasina, J. W.; Hissink, C. E.; de Boer, J. L.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Spek, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7758-7759.
- (75) Fischer, E. O.; Weimann, B. *J. Z. Naturforsch.* **1966**, *21b*, 84-85.
- (76) Fischer, E. O.; Weimann, B. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 535-541.
- (77) Koch, O.; Edelmann, F.; Behrens, U. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1305-1312.
- (78) Teuber, R.; Köppe, R.; Linti, G.; Tacke, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 105-110.
- (79) Stroot, J.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R. *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, *217*, 49-50.
- (80) Stroot, J. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2001**, 1-210.
- (81) Stroot, J.; Beckhaus, R.; Saak, W.; Haase, D.; Lützen, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1729-1737.
- (82) Stroot, J.; Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 755-761.
- (83) Diekmann, M. *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2002**, 1-72.
- (84) Scherer, A. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2005**, 1-198.
- (85) Kraft, S. *Dissertation, Universität Oldenburg* **2004**, 1-190.
- (86) Pattiasina, J. W.; van Bolhuis, F.; Teuben, J. H. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 342-343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 330-331.
- (87) Sun, Y.; Spence, R. E. v. H.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Yap, G. P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132-5143.

- (88) Rentsch, C.; Slongo, M.; Schönholzer, S.; Neuenschwander, M. *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 19-29.
- (89) Lefeber, C.; Ohff, A.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Burlakov, V. V.; Rosenthal, U. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 189-194.
- (90) Rosenthal, U.; Ohff, A.; Baumann, W.; Tillack, A.; Görls, H.; Burlakov, V. V.; Shur, V. B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77-83.
- (91) March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4. Auflage; John Wiley & Sons: New York, **1992**; 1-1495.
- (92) McKenzie, T. C.; Sanner, R. D.; Bercaw, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 457-466.
- (93) Cozak, D.; Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *14*, 53-99.
- (94) Bradley, C. A.; Flores-Torres, S.; Lobkovsky, E.; Abruña, H. D.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 5332-5346.
- (95) Alvarez, S.; Alemany, P.; Avnir, D. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 313-326.
- (96) Alvarez, S.; Avnir, D. *Dalton Trans.* **2003**, 562-569.
- (97) Bünzli-Trepp, U. *Handbuch für die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie, Metallorganischen Chemie und Koordinationschemie*; Logos Verlag: Berlin, **2001**, Kap. A.6.4; 498-508.
- (98) Bünzli-Trepp, U. *Handbuch für die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie, Metallorganischen Chemie und Koordinationschemie*; Logos Verlag: Berlin, **2001**, Kap. A.6.2; 477-498.
- (99) Nicolaou, K. C.; Boddy, C. N. C.; Siegel, J. S. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 723-726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 701-704.
- (100) International Union of Pure and Applied Chemistry / Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry *Nomenclature of Inorganic Chemistry*; G. H. Leigh, Hrsg.; Blackwell: Oxford, **1990**; 182.
- (101) Christoffers, J.; Bergman, R. G. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2423-2425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2266-2267.
- (102) Turner, L. E.; Thorn, M. G.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 1576-1593.

- (103) Herrmann, W. A.; Morawietz, M. J. A.; Priermeier, T. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2025-2028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1946-1949.
- (104) du Plooy, K. E.; Moll, U.; Wocadlo, S.; Massa, W.; Okuda, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3129-3131.
- (105) Chen, Y.-X.; Fu, P.-F.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5958-5963.
- (106) Capparelli, M. V.; Machado, R.; De Sanctis, Y.; Arce, A. J. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 947-949.
- (107) Halton, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3391-3414.
- (108) Hopf, H. *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**, Kap. 11.3; 269-277.
- (109) Doering, W. v. E.; Matzner, E. A. *Theoretical Organic Chemistry - Papers Presented to the Kekulé Symposium on Theoretical Organic Chemistry*, **1958**; 35-48.
- (110) DeMore, W. B.; Pritchard, H. O.; Davidson, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5874-5879.
- (111) Royo, P.; Ryan, E. *Group 5 and Group 6 Metallocenes in Metallocenes*; R. L. Halterman, A. Togni, Hrsg.; Wiley VCH: Weinheim, 1998, Kap. 6; 321-414.
- (112) de Azevedo, C. G.; Vollhardt, K. P. *Synlett* **2002**, 1019-1042.
- (113) Kerber, R. C.; Waldbaum, B. *Organometallics* **1995**, *14*, 4742-4754.
- (114) *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644-1654.
- (115) Rahman, S. M. A.; Sonoda, M.; Itahashi, K.; Tobe, Y. *Organic Letters* **2003**, *5*, 3411-3414.
- (116) Treitel, N.; Eshdat, L.; Sheradsky, T.; Donovan, P. M.; Tykwinski, R. R.; Scott, L. T.; Hopf, H.; Rabinovitz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4703-4709.
- (117) Eshdat, L.; Berger, H.; Hopf, H.; Rabinovitz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3822-3823.
- (118) Bogdanovic, B.; Janke, N.; Krüger, C.; Mynott, R.; Schlichte, K.; Westeppe, U. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 972-974.
- (119) Sobota, P.; Utko, J.; Lis, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2077-2079.

- (120) Davies, A. G.; Giles, J. R. M.; Luszytk, J. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1981**, 747-750.
- (121) Erickson, M. S.; Cronan, J. M. Jr.; Garcia, G. J.; McLaughlin, M. L. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2504-2508.
- (122) McLaughlin, M. L.; Cronan Jr., J. M.; Fronczek, F. R. *Acta Cryst.* **1988**, C44, 1747-1749.
- (123) Jacobs, S. J.; Shultz, D. A.; Jain, R.; Novak, J.; Dougherty, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1744-1753.
- (124) Gilbert, R. E. *Synthetic Communications* **1985**, 15 (1), 53-56.
- (125) Bobek, M.M.; Brinker, U.H. *Synthetic Communications* **1999**, 29 (18), 3221-3225.
- (126) Abrams, M. B.; Yoder, J. C.; Loeber, C.; Day, M. W.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1999**, 18, 1389-1401.
- (127) Miller, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2002**, 21, 934-945.
- (128) Jeffery, J.; Probitts, E. J.; Mawby, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2423-2427.
- (129) Jones, G. A.; Michael N. Paddon-Row, M. N.; Carpenter, B. K.; Piotrowiak, P. J. *Phys. Chem. A* **2002**, 106, 5011-5021.
- (130) Risch, N.; Billerbeck, U.; Krieger, E. *Chem. Ber.* **1992**, 125 (2), 459-465.
- (131) Fischer, J. M.; Piers, W. E.; Young, V. G. Jr. *Organometallics* **1996**, 15, 2410-2412.
- (132) Garcia, J. G.; McLaughlin, M. L.; Fronczek, F. R. *Acta Cryst.* **1989**, C45, 1099-1100.
- (133) Rogers, R. D.; Benning, M. M.; Kurihara, L. K.; Moriarty, K. J.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 51-60.
- (134) Siebeneicher, H.; Doye, S. *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 102-106.
- (135) Petasis, N. A.; Lu, S. P.; Bzowej, E. I.; Fu, D. K.; Staszewski, J. P.; Akritopoulou, Z. I.; Patane, M. A.; Hu, Y. H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 667-670.
- (136) Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611-3613.
- (137) Thewalt, U.; Wöhrle, T. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, C17-C19.
- (138) Samuel, E.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6263-6267.

- (139) Kickham, J. E.; Guérin, F.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11486-11494.
- (140) Herzog, A.; Roesky, H. W.; Jäger, F.; Steiner, A.; Noltemeyer, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 909-917.
- (141) Fun, H.-K.; Raj, S. S. S.; Xiong, R.-G.; Zuo, J.-L.; Yu, Z.; Zhu, X.-L.; You, X.-Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999** (11), 1711-1712.
- (142) Beckhaus, R. *Titanocenes in Metallocenes*; R. L. Halterman, A. Togni, Ed.; VCH: Weinheim, **1998**, Kap. 4; 153-239.
- (143) Brown-Wensley, K. A.; Buchwald, S. L.; Cannizzo, L. F.; Clawson, L.; Ho, S.; Meinhardt, D.; Stille, J. R.; Straus, D. A.; Grubbs, R. H. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733-1744.
- (144) Grubbs, R. H.; Pine, R. H. *Comprehensive Organic Synthesis; Alkene Metathesis and Related Reactions in Comprehensive Organic Synthesis*; B. M. Trost, Hrsg.; Pergamon: New York, **1991**; Vol. 5, Kap. 9.3; 1115-1127.
- (145) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2005**, *60*, 7117-7140.
- (146) Ott, K. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5922-5923.
- (147) Wache, S.; Herrmann, W. A.; Artus, G.; Nuyken, O.; Wolf, D. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 181-188.
- (148) Park, J. W.; Henling, L. M.; Schaefer, W. P.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 171-175.
- (149) Park, J. W.; Mackenzie, P. B.; Schaefer, W. P.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6402-6404.
- (150) Berno, P.; Jenkins, H.; Gambarotta, S.; Blixt, J.; Facey, G. A.; Detellier, C. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2457-2458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2264-2266.
- (151) Elschenbroich, C. *Organometallchemie*, 4 Auflage.; B. G. Teubner: Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2003**; 1-756.
- (152) Vranka, R. G.; Amma, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121-3126.
- (153) Uhl, W. Z. *Naturforsch.* **1988**, *B43*, 1113.
- (154) Wehmschulte, R. J.; Ruhlandt-Senge, K.; Olmstead, M. M.; Hope, H.; Sturgeon, B. E.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983-2984.

- (155) Wiberg, N.; Amelunxen, K.; Blank, T.; Nöth, H.; Knizek, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 5431-5433.
- (156) Cummins, C. C.; Baxter, S. M.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731-8733.
- (157) Walsh, P. J.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729-8731.
- (158) Uhl, W. *Carbaalanes - A New Class of Compounds Containng Clusters of Aluminium and Carbon Atoms in Inorganic Chemistry Highlights*; G. Meyer, D. Naumann, Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, Kap. 14; 229-243.
- (159) Kumar, S. S.; Roesky, H. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 3927-3937.
- (160) Herzog, A.; Roesky, H. W.; Zak, Z.; Noltemeyer, M. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1035-1037; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 967-969.
- (161) Stephan, D. W. *Organometallics* **2005**, *24*, 2548-2560.
- (162) Kickham, J. E.; Guérin, F.; Stewart, J. C.; Stephan, D. W. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3406-3409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3263-3266.
- (163) Guérin, F.; Stephan, D. W. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3910-3914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3698-3702.
- (164) Dietrich, H. M.; Grove, H.; Törnroos, K. W.; Anwander, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1458-1459.
- (165) Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2003**, 1992-1994.
- (166) Imhoff, D. W.; Simeral, L. S.; Sangokoya, S. A.; Peel, J. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 1941-1945.
- (167) Studt, F.; MacKay, B. A.; Johnson, S. A.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D.; Tucek, F. *Chem. Eur. J.* **2005**, 604-618.
- (168) Bochmann, M. *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 9-22.
- (169) Piers, W. E.; Sun, Y. M.; Lee, L. W. M. *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 133-143.
- (170) Piers, W. E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13-18.
- (171) Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- (172) Tossell, J. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 4523-4527.

- (173) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- (174) Dietrich, H. M.; Raudaschl-Sieber, G.; Anwander, R. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437-5440.
- (175) Nakamura, H.; Nakayama, Y.; Yasuda, H.; Maruo, T.; Kanehisa, N.; Kai, Y. *Organometallics* **2000**, *19*, 5392-5399.
- (176) Bolton, P. D.; Clot, E.; Cowley, A. R.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2005**, 3313-3315.
- (177) Hagadorn, J. R.; McNevin, M. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 609-611.
- (178) Kleinhenz, S.; Seppelt, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3573-3580 .
- (179) Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715-1718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1634-1637.
- (180) Resconi, L.; Bossi, S.; Abis, L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489-4491.
- (181) Bradley, C. A.; Lobkovsky, E.; Keresztes, I.; Chirk, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6454-6467.
- (182) Tilley, T. D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22-29.
- (183) Kraft, B. M.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10973-10979.
- (184) Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2241-2251.
- (185) Chirik, P. J.; Henling, L. M.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2001**, *20*, 534-544.
- (186) Waymouth, R.; Pino, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4911.
- (187) Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387.
- (188) Bercaw, J. E.; Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7301-7306.
- (189) Bercaw, J. E.; Marvich, R. H.; Bell, L. G.; Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219-1238.
- (190) Brintzinger, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6871-6877.
- (191) de Wolf, J. M.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 5466-5468.
- (192) Horacek, M.; Kupfer, V.; Thewalt, U.; Stepnicka, P.; Polasek, M.; Mach, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 286-292.

- (193) Cummins, C. C.; Schaller, C. P.; Van Duyne, G. D.; Wolczanski, P. T.; Chan, A. W. E.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985-2994.
- (194) Lukens, W. W.; Matsunaga, P. T.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1998**, *17*, 5240-5247.
- (195) Hao, L.; Harrod, J. F.; Lebuis, A.-M.; Mu, Y.; Shu, R.; Samuel, E.; Woo, H.-G. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3314-3318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3126-3129.
- (196) Piglosiewicz, I. M.; Kraft, S.; Beckhaus, R.; Haase, W.; Saak, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 938-945.
- (197) Xin, S.; Harrod, J. F.; Samuel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11562-11563.
- (198) Bai, G.; Wei, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2006**, *25*, 2649-2655.
- (199) Love, J. B.; Clark, H. C. S.; Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Hitchcock, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6843-6849.
- (200) Troyanov, S. I.; Mach, K.; Varga, V. *Organometallics* **1993**, *12*, 3387-3389.
- (201) Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 5379-5381.
- (202) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.
- (203) Kohl, F. X.; Jutzi, P. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119-121.
- (204) Hidalgo, G.; Mena, M.; Palacios, F.; Royo, P.; Serrano, R. *(Pentamethylcyclopentadienyl)titanium, -zirconium, and -hafnium Trihalides in Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*; W. A. Herrmann, Hrsg.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1996**; Vol. 1; 95-97.
- (205) Manzer, L. E. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135-141.
- (206) Wagner, M. *Dissertation, Universität Oldenburg* **1999**, 1-121.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig 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 zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Veröffentlichungen

Zeitschriften:

Diekmann, M.; Bockstiegel, G.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R.: Chiral Bis($\eta^5:\eta^1$ -Pentafulvene) Titanium Complexes, *Organometallics* **2006**, 25, 339-348

Poster:

M. Diekmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus: Benzofulvene Complexes of Titanium; *GDCh-JCF Frühjahrssymposium* Euregionale 2004, Heidelberg.

M. Diekmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus: Pentafulvenkomplexe des Titans – Reaktionen mit AlMe_3 ; *GDCh-JCF Frühjahrssymposium* 2005, Berlin.

M. Diekmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus: Pentafulvenkomplexe des Titans – Reaktionen mit AlMe_3 ; 8. *Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, Warnemünde, 2005.

Vorträge:

M. Diekmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus: Bis(pentafulven)komplexe des Titans; 7. *Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, Hamburg, 2004.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Mira Diekmann
Geburtsdatum/-ort: 23.02.1977 in Meppen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schul- und Hochschulausbildung

08/87 – 05/96 Bischöfliches Gymnasium Marianum (Meppen), Abitur: 21.05.1996
10/1996 – 03/1997 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Studiengang Chemie und Mathematik Sekundarstufe II/I
04/1997 – 04/2002 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Studiengang Diplom Chemie, Vordiplom: 10. Dezember 1998, Diplom: 15. April 2002
09/1999 – 02/2000 Auslandsaufenthalt in Reims, Frankreich, an der Université de Reims Champagne-Ardenne im Arbeitskreis von Prof. J. Muzart und Prof. F. Hélin
11/2001 – 04/2002 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Beckhaus mit dem Thema „Stereoselektive Synthesen zur Gewinnung von Komplexverbindungen des Titans mit σ,π -Chelatliganden“
seit 05/2002 Promotion im Fach Chemie an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Praktische Tätigkeiten

06/1999 – 08/1999 Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von apl. Prof. Dr. J. Metzger im Fachbereich Chemie der Carl-von-Ossietzky Universität
11/2000 – 06/2001 Wissenschaftliche Hilfskraft bei der DDBST GmbH, Oldenburg
02/2002 – 04/2002 Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Beckhaus im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität
seit 05/2002 Wissenschaftliche Angestellte der Universität Oldenburg