

Synthese und Charakterisierung von Organometallverbindungen und -derivaten mit raumfüllenden Liganden - Neuartige Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl- und Dicyclohexylamidometallkomplexe

> 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

Okko Norbert Frey

geboren am 26.01.1982 in Leer (Ostfriesland)

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus am Institut für Reine und Angewandte Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit vom Mai 2008 bis Dezember 2011 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller Tag der Disputation: 27. Januar 2012

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus für die Stellung des interessanten Themas, seine außerordentlich gute Betreuung und die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. T. Müller danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Saak und Herrn Dipl.-Ing. Detlev Haase danke ich für die Durchführung und Lösung der Röntgenstrukturanalysen. Bei Herrn Dipl.-Ing. Francesco Fabretti möchte ich mich für die geduldige Betreuung und Einweisung am ESI-Massenspektrometer sowie der Ausführung der übrigen massenspektrometrischen Untersuchungen bedanken. Des Weiteren danke ich Frau Andrea Tschirne und Herrn Dieter Neemeyer für die Aufnahme der NMR-Spektren. Außerdem gilt mein Dank Dr. Mareike Ahlers und Katja Rieß aus dem Arbeitskreis

von Prof. Dr. M. Wickleder für die Aufnahme der Thermogravimetriekurven.

Frau Dipl.-Chem. Nadine Jacobs sei für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen gedankt.

Ich danke meinen ehemaligen Masterpraktikanten Matthias Bahlmann, Timo Stalling, Inka Plettenberg, Tobias Kruska und Denis Kröger für ihre Beiträge.

Ebenso danke ich allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Beckhaus. In diesem Zusammenhang sei besonders meinen Freunden Dr. Oliver "Olli" Theilmann, M.Sc. Christian "Eagle" Adler und Dipl.-Chem. Nicolai "Nico" Lauterbach für viele unterhaltsame Stunden sowie fachlich anspruchsvolle Debatten innerhalb unseres Kompetenzclusters "Knopix" gedankt.

Meinen Eltern, Barbara und Norbert Frey, danke ich vielmals für jedwede Unterstützung und die finanzielle Hilfe im Laufe meines Studiums.

Meiner Frau, Dr. Annika Frey, möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen. Sie war mir nicht nur eine "Lehrmeisterin der Schutzgastechnik" im "Love-Lab", sondern auch immer eine feste Stütze im Leben.

Abkürzungen und Symbole

Å	Ångström
Ad	Adamantyliden
Ar	Aryl
Bn	Benzylgruppe
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen
CI	chemische Ionisation (MS)
COSY	korrelierte NMR-Spektroskopie (Correlation Spectroscopy)
Ср	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Ct	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (Centroid)
Су	Cyclohexylgruppe
d	Tag(e) oder Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
E	Potential
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
ESI	Elektrosprayionisation (MS)
Et	Ethylgruppe
eV	Elektronenvolt
Fv	Pentafulven
h	Stunde(n)
<i>i</i> -Pr	iso-Propylgruppe
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen (NMR)
L	Ligand (allgemein)
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
М	Metall oder molar
MAO	Methylalumoxan
Ме	Methylgruppe
mp	Schmelzpunkt
MS	Massenspektrometrie
m/s	Mass/Ladungs-Verhältnis (MS)

<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butylgruppe
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
Ph	Phenylgruppe
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolylgruppe
Ру	Pyridin
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
S	Singulett (NMR), stark (IR)
SCE	gesättigte Kalomel-Elektrode (Satured Calomel Electrode)
Σ_{vdW}	Summe der van-der-Waals-Radien
Tbf	Tetrabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluorenyl
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> -Bu	tert-Butylgruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
ν	Wellenzahl
VS	sehr stark (IR)
W	Schwach (IR)
Z	Formeleinheit pro Elemtarzelle
Zers.	Zersetzung

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden metallorganische Komplexe mit den sterisch anspruchsvollen Ligandsystemen Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenid (Tbf) und Dicyclohexylamid (NCy₂) untersucht. So konnte die Reihe der bisher bekannten Tetrabenzo-[*a,c,g,i*]fluorenylkomplexe um Cobaltverbindungen erweitert werden. Ausgehend von [(Ph₃P)₃CoCl] wurden TbfCo(I)COD (COD = Cyclooctadien) sowie TbfCo(I)-Pentafulvenkomplexe des Typs (η^5 -Tbf)Co(I)(η^4 -C₅H₄=CR₂) (R = *p*-Tol, Ph; CR₂ = Ad) dargestellt und durch spektroskopische Methoden und Massenspektrometrie sowie exemplarisch durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und durch Cyclovoltammetrie charakterisiert. Zusätzlich wurden das Cobaltocenanalogon Tbf₂Co sowie die Cobaltoceniumderivate [Tbf₂Co]⁺X⁻ (X = CoCl₃-2THF, Cl) mit Tbf-Liganden strukturell untersucht.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Titankomplexe mit dem sterisch anspruchsvollen Dicyclohexylamidoliganden wurden ausgehend von $(Cy_2N)TiCl_3$ dargestellt. So wurde der Komplex (η^5 -Tbf)TiCl₂(NCy₂), der sowohl den Tbf- als auch den Cy₂N-Liganden enthält, sowie die korrespondierende Cp*-Verbindung (η^5 -Cp*)TiCl₂(NCy₂) erhalten. Mittels Transmetallierungsreaktionen wurden außerdem die Amidotitanchloride (Cy₂N)((Me₃Si)₂N)TiCl₂, (Cy₂N)(Ph₂N)₂TiCl, (Cy₂N)(*t*-BuNH)TiCl₂ und die Cyclopentadienylamidotitanchloride CpTiCl(NCy₂)(NPh₂), CpTiCl(NCy₂)(N(SiMe₃)₂) synthetisiert.

Durch die Methylierung von $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)TiCl_2$ und $(Cy_2N)(Ph_2N)_2TiCl$ wurden die Verbindungen $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)Ti(CH_3)_2$ und $(Cy_2N)(Ph_2N)_2Ti(CH_3)$ dargestellt, die als Katalysatoren in der intramolekularen Hydroaminoalkylierung von (1-(Pent-4enyl)cyclohexyl)methanamin bereits bei moderaten Temperaturen hervorragende Aktivitäten zeigen.

Da sich die 8b*H*- und 17*H*-Isomere des polyaromatischen Kohlenwasserstoffs Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren zuvor als hervorragende Substrate für die Darstellung von wellenleitenden Nanoröhrchen durch Templatbenetzung erwiesen haben, wurden, mit dem Ziel neue potentielle Substrate zur Verfügung stellen zu können, organische Derivate dieser Verbindung zugänglich gemacht. Als Edukte für diese Derivatisierung von 17*H*-Tbf wurden Ammoniumtetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylverbindungen untersucht und darüber hinaus strukturell charakterisiert.

Summary

In the course of this work metalorganic complexes with the sterically demanding tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenide (Tbf) and dicyclohexylamide (NCy₂) ligand systems were investigated. Thereby the number of known tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenide complexes could be extended to cobalt compounds. With [(Ph₃P)₃CoCl] as starting material TbfCo(I)COD (COD = cyclooctadiene) and TbfCo(I) pentafulvene complexes of the general formula (η^5 -Tbf)Co(I)(η^4 -C₅H₄=CR₂) (R = *p*-Tol, Ph; CR₂ = Ad) were prepared and characterized by spectroscopic methods and mass spectrometry as well as partially by X-ray structure analysis and cyclovoltammetry. Additionally the cobaltocene analogue Tbf₂Co and the cobaltocenium derivatives [Tbf₂Co]⁺X⁻ (X = CoCl₃·2THF, Cl) bearing Tbf ligands were structurally investigated.

Titanium complexes with the sterically demanding dicyclohexylamide ligand were obtained from $(Cy_2)NTiCl_3$. Thus the complex $(\eta^5-Tbf)TiCl_2(NCy_2)$, incorporating both the Tbf and the Cy2N ligand, as well as the corresponding Cp* compound $(\eta^{5}-Cp^{*})TiCl_{2}(NCy_{2})$ were synthesized. Furthermore, syntheses of the amidotitanium chlorides $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)TiCl_2,$ $(Cy_2N)(Ph_2N)_2TiCI,$ $(Cy_2N)(t-BuNH)TiCl_2$ and the cyclopentadienidamidotitanium chlorides $CpTiCl(NCy_2)(NPh_2),$ CpTiCl(NCy₂)(N(SiMe₃)₂) were achieved via transmetallation. Methylation of $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)TiCl_2$ and (Cy₂N)(Ph₂N)₂TiCl vielded the compounds Cy₂N)((Me₃Si)₂N)Ti(CH₃)₂ and (Cy₂N)(Ph₂N)₂Ti(CH₃), which show excellent catalytic activities in the intramolecular hydroaminoalkylation of (1-(Pent-4-enyl)cyclohexyl)methanamine even at moderate temperatures.

Since the 8bH and 17*H* isomers of the polyaromatic hydrocarbon tetrabenzo[*a*,*c*,*g*,*i*]fluorene were shown to be excellent substrates for the preparation of wave-guiding nanotubes by template wetting, organic derivatives of this compound were synthesized with the goal to provide new potential substrates. As starting derivatizations ammoniumtetrabenzo[a,c,q,i]fluorenide materials for these compounds were investigated and structurally characterized.

Inhaltsverzeichnis

1		Ein	Einleitung und Aufgabenstellung				
2		Gru	undla	agen	6		
	2.	.1	Сус	clopentadienylmetallverbindungen	6		
	2.	.2	Der	Kohlenwasserstoff Tetrabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluoren	10		
		2.2	.1	Tetrabenzo[a,c,g,i]fluoren als Substrat für Kohlenstoffnanoröhrchen	11		
	2.	.3	Cob	paltkatalysatoren	12		
	2.	.4	Tita	namide	14		
3		Erg	jebn	isse und Reaktionen	22		
	3.	.1	Tet	rabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluoren	22		
		3.1	.1	Kristallstruktur des Bisphenanthren-9-yl-methanol	23		
		3.1	.2	Thermisches Verhalten von 8bH- und 17H-Tetrabenzo[a,c,g,i]fluoren.	24		
	3.	2	Мо	difikation von Tetrabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluoren	27		
		3.2	.1	Oxidation von 8b <i>H</i> -Tbf zum Tetrabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluorenon	27		
		3.2	.2	Ionische Verbindungen mit Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenylanion	30		
		3.2	.3	Neuartige Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenderivate	39		
	3.	.3	Tet	rabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluorenylcobaltverbindungen	46		
		3.3	.1	Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenylcobalt(I)verbindungen	47		
		3.3	.2	Kristallstruktur des Cobaltocenderivates (η^5 -Tbf) ₂ Co(II)	65		
		3.3	.3	Eine neue Festkörpermodifikation von CoCl ₂ ·1.5THF	66		
		3.3	.4	Cobaltoceniumderivate des Typs $[(\eta^5 \text{Tbf})_2 \text{Co}(\text{III})]^+ X^-$	69		
3	3.	.4	Tet	rabenzyltitan als Katalysator in der Hydroaminoalkylierung von			
			Alke	enen	74		
	3.	.5	Neu	uartige Tetrabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluorenyltitan(IV)verbindungen	75		
	3.	.6	Neu	uartige Titan(IV)komplexe mit Dicyclohexylamidoligand	80		
		3.6	.1	Dicyclohexylamidotitandichloridkomplexe mit sterisch anspruchsvollen	0.4		
				Liganden vom Cyclopentadlenyltyp	81		

	3.6	.2	Titanamidochloride vom Typ (R ₂ N)(Cy ₂ N) _n TiCl _(3-n) als Precursor- verbindungen	4
	3.6	.3	Umsetzung von (Cy ₂ N)((Me ₃ Si) ₂ N)TiCl ₂ , (Cy ₂ N)(Ph ₂ N)TiCl ₂ und (Cy ₂ N)(<i>t</i> -BuNH)TiCl ₂ mit Natriumcyclopentadienid	2
	3.6	.4	Strukturvergleich der dargestellten Chlorotitanamide 10	0
	3.6.5		Darstellung des neuartigen Imidonitridokomplexes [(Py ₃ TiCl-(μ^2 -NSiMe ₃)-TiCl ₂) ₂ (μ^3 -N) ₂]10	1
	3.6	.6	Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren $(Ph_2N)_2(Cy_2N)TiCH_3$ und $((Me_3Si)_2N)(Cy_2N)Ti(CH_3)_2$	5
3	8.7	Tita Alko	analkylverbindungen als Katalysatoren in der Hydroaminoalkylierung von enen	2
4	Zu	sam	menfassung und Ausblick11	5
5	Ex	oerir	nenteller Teil 12	1
5	5.1	Bes	sondere Arbeitstechniken 12	1
5	5.2	Lös	sungsmittel und Reagenzien 12	1
5	5.3	Ver	wendete Analysenmethoden und Geräte 12	1
5	5.4	Prä	parativer Teil	3
	5.4	.1	Ausgangsverbindungen 12	3
	5.4	.2	Einzelbeschreibung der Versuche 12	5
6	Kri	stalle	ographischer Anhang15	3
7	Leę	genc	de der nummerierten Verbindungen16	9
8	Lite	eratu	ırverzeichnis	9

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Für die Entwicklung der metallorganischen Komplexkatalyse wirkte die Entdeckung der Niederdruckpolymerisation von Ethen durch metallorganische Mischkatalysatoren von Ziegler 1953 wie eine Initialzündung. Die homogene Katalyse durch Metallkomplexe hat sich in den darauf folgenden Jahrzehnten zu einem der bedeutendsten und innovativsten Wissenschaftsgebiete in der Chemie entwickelt.^[1] Neben den klassischen Niederdruckpolyolefinen, wie Polyethylen oder verschiedene Polypropylentypen, haben in der Industrie inzwischen zahlreiche Spezialpolymere Bedeutung erlangt. In diesem Zusammenhang erwies sich die Entwicklung von maßgeschneiderten Katalysatoren für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol, unter Verwendung von Titanhalbsandwichkomplexen des Typs (η^5 -Cp)TiCl₃, als äußerst effektiv. Werden statt dem Cyclopentadienylanion stärker raumfüllende Liganden verwendet, lassen sich sowohl der Grad an Taktizität des produzierten Polystyrols als auch die erzielten Katalysatoraktivitäten weiter verbessern. So fanden der Firma Dow Central beispielsweise bei Germany die 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrofluorenyl-, 2-Methylbenz[e]-indenylund 2-Phenylcyclopenta[/]phenanthrenylsysteme als Liganden in Präkatalysatoren erfolgreich Verwendung. Darüber hinaus führt auch die Substitution der Chloro- gegen Alkoxy- oder Aryloxyliganden zu einer substantiellen Veränderung in der Aktivität der titanbasierten Katalysatorsysteme.^[2, 3]



Abbildung 1-1: Oben: Schematische Darstellung der Polymerisation von Styrol zu syndiotaktischen Polystyrol. Unten: Eine Auswahl an Titanhalbsandwichkomplexen mit sterisch anspruchsvollen Ligandsystemen, die in der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol Anwendung finden: 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrofluorenyltitantrimethoxid (1), 2-Methylbenz[*e*]indenyltitantrichlorid (2) und 2-Phenylcyclopenta[/]phenanthrenyltitantrichlorid (3).

In Kooperation mit *Dow Central Germany* führte *Schröder* im Arbeitskreis *Beckhaus* in diesem Zusammenhang das Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylanion in die metallorganische Chemie ein und stellte eine Reihe von Titankomplexen dar, die neben Alkoholat- und/oder Chloroliganden auch dieses sterisch anspruchsvolle Ligandsystem beinhalteten.^[4-6]



Abbildung 1-2: Allgemeine Form der von Schröder synthetisierten Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyltitankomplexe.

Die untersuchten Komplexverbindungen erwiesen sich als hervorragende Präkatalysatoren in der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol, was neben dem hohen Raumbedarf des gewählten *spectator ligands* auch dessen elektronischer Situation geschuldet ist. Da die Aromatizität des zentralen Fünfringes nicht in unmittelbare Konkurrenz mit einer Resonanzstabilisierung der benachbarten Sechsringe tritt, wird ein Haptizitätsshift vermieden und der η^5 -Bindungsmodus stabilisiert.

Dralle die Synthese In fortführenden Arbeiten gelang und strukturelle Charakterisierung weiterer Tetrabenzo[a,c,q,i]fluorenylkomplexe mit späten Übergangsmetallen. So stellen das Ferrocenderivat 4 und der Manganhalbsandwichkomplex 5 Analoga zu prominenten Cyclopentadienylmetallverbindungen dar.^[7]



Abbildung 1-3: Bis(η^5 -tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenyl)eisen (**4**) und Tricarbonyl(η^5 -tetrabenzo[a,c,g,i]-fluorenyl)mangan (**5**).

Neben der Klasse der Cyclopentadienylderivate spielen bei der Stabilisierung früher, elektronenarmer Übergangsmetalle in mittleren und hohen Oxidationsstufen auch Alkoxy- und Amidoliganden eine an Bedeutung gewinnende Rolle.^[8]



Abbildung 1-4: Die drei relevantesten Ligandspezies zur Stabilisierung früher Übergangsmetalle in mittleren und hohen Oxidationsstufen.^[8]

So konnte Bekurdts zeigen, dass titanbasierte Katalysatorsysteme mit dem sterisch anspruchsvollen Dicyclohexylamidoliganden statt einem Cyclopentadienylsystem durchaus als Alternativen in der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol Anwendung finden können, auch wenn die Aktivitäten verwendeter Standardkatalysatoren bislang nicht erreicht werden konnten.^[9-11]

Generell ist die Verwendung von raumfüllenden Liganden bei der Gestaltung von Übergangsmetallkomplexen zum Erzielen kleiner Koordinationszahlen vorteilhaft. Besonders in katalytischen Anwendungen lassen sich so nachteilige Aggregationen verhindern.

Neben der Nutzung des Tetrabenzo[a.c.g.i]fluorenvlanions als Komplexligand eignet sich der korrespondierende Kohlenwasserstoff, das Tetrabenzo[a,c,q,i]fluoren, hervorragend als Substrat in der Fertigung von Nanoröhrchen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher die Bandbreite an Derivaten dieser Verbindung erweitert werden, wobei im Hinblick auf eine mögliche Funktionalisierung der Nanoröhrchen auch modifizierte Systeme mit funktionellen Gruppen wie Hydroxyoder Carboxyresten berücksichtigt werden sollten. Um die Verwendung von Schutzgruppen an den eingesetzten funktionalisierten Halogenkohlenwasserstoffen (Abbildung 1-5) zu vermeiden, wurde zusätzlich die Synthese von neuartigen ionischen Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenylverbindungen, die eine gewisse Resistenz gegenüber protischen Substraten besitzen, in Erwägung gezogen. Nach Berichten aus der Arbeitsgruppe Ramage könnte dies bei Ammoniumsalzen der Fall sein.^[12]



Abbildung 1-5: Möglicher einstufiger Zugang zu Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylderivaten funktionellen Gruppen ausgehend von Ammoniumsalzen.

mit

Einleitung und Aufgabenstellung

Darüber hinaus könnte ein Strukturvergleich zwischen solchen Ammoniumverbindungen und den bekannten ionischen Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylverbindungen von Hauptgruppenmetallen^[13] aufschlussreich sein.

Als weiteres Ziel dieser Arbeit wurde die fortführende Erforschung von Komplexen später Übergangsmetalle mit Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylligand angestrebt. Da eine große Vielzahl von Cyclopentadienylcobaltkomplexen in den Oxidationsstufen I bis III literaturbekannt ist, sollte die Zugänglichkeit artverwandter Verbindungen mit dem polycyclischen Ligandsystem überprüft werden. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylcobalt(I)verbindungen mit zusätzlichen η^4 -koordinierenden diolefinischen Liganden gelegt, um eine sehr schlechte Löslichkeit, wie sie bei den Verbindungen **4** und **5** gefunden wurde, kompensieren zu können.



Abbildung 1-6: Hypothetische Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylcobaltverbindungen in den Oxidationsstufen I, II und III.

In einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit sollten in Anlehnung an erfolgreich in der katalytischen Hydroaminoalkylierung von Alkenen verwendete neutrale Titan(IV)katalysatoren, wie Tetrakis(dimethylamido)titan ((TiNMe₂)₄) und Bis(η^5 -indenyl)titandimethyl (Ind₂TiMe₂), alternative Titan(IV)komplexe synthetisiert und für katalytische Untersuchungen im Arbeitskreis Doye zur Verfügung gestellt werden. In diesem Kontext stellt das hochgradig luftund feuchtigkeitsempfindliche Tetrabenzyltitan (6) eine vielversprechende Verbindung dar, da bei einer initialen Abspaltung eines Liganden durch Protonierung lediglich Toluol freigesetzt wird, das standardmäßig als Lösungsmittel bei der katalytischen Hydroaminoalkylierung von Alkenen in der Doye-Gruppe Anwendung findet.



Abbildung 1-7: Potentielle Katalysatorsysteme für die Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Neben **6** sollten ebenfalls neutrale Systeme mit den sperrigen Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl- und Dicyclohexylamidoliganden entwickelt, charakterisiert und auf Aktivität überprüft werden. Bei der Entwicklung eines Titan(IV)komplexes mit Tetrabenzo-[*a,c,g,i*]fluorenylligand **7** in Anlehnung an Ind₂TiMe₂ scheint es dabei sinnvoll, zunächst ein Cyclopentadienylanion als zweiten η^5 -koordinierten Liganden zu wählen, um einer sterischen Überfrachtung entgegen zu wirken.

In Fortführung der Arbeiten zur Katalysatoroptimierung mit sperrigen Amidoliganden stellen auch die Komplexe vom Typ 8 eine interessante Basis dar. Die unmittelbar an das zentrale Titanatom gebundenen Methylreste stellen sehr gute Abgangsgruppen dar. Außerdem besitzt der sperrige Dicyclohexylamidoligand an den Kohlenstoffatomen in α -Position zum N-Atom Protonen, so dass eine C–H-Aktivierung an dieser Position denkbar ist. Nach aktuellem Kenntnisstand ist eine solche C-H-N-gebundenen Aktivierung an einem Substrat unter Ausbildung eines Metallaaziridins der Einstiegsschritt in den Katalysecyclus der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung von Alkenen.^[14] Als weitere Liganden werden Amide gewählt, die keine α -H-Atome tragen und somit einer solchen Aktivierung gegenüber resistent sind.

2.1 Cyclopentadienylmetallverbindungen

Als *Kealy* und *Pauson* beim Versuch einer Fulvalensynthese im Jahr 1951 die neuartige Verbindung **9** der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Fe$ entdeckten, hielten sie das Produkt zunächst für das in **Abbildung 2-1** gezeigte Dicyclopentadienyleisen [Fe(σ -C₅H₅)₂].^[15]



Abbildung 2-1: Strukturvorschlag der Autoren für das von *Kealy* und *Pauson* entdeckte C₁₀H₁₀Fe.^[15] Bereits im folgenden Jahr gelang die Strukturaufklärung durch *Fischer*, *Wilkinson* und *Woodward* mit verschiedenen analytischen Methoden.^[16-18] Es wurde gezeigt, dass Verbindung **9** eine Sandwichstruktur besitzt, die durch einen bis dahin unbekannten Bindungstyp zustande kommt. Die planaren Cyclopentadienylliganden (Cp) liegen parallel zueinander und sind durch starke kovalente η^5 -Bindungen an das zentrale Eisenatom koordiniert.





Für **9** etablierte sich schnell die Bezeichnung Ferrocen und dieses wird oft als Geburtsverbindung für die Verselbstständigung der Organometallchemie angesehen.^[19] In Anlehnung an das Ferrocen setzte sich für die gesamte Klasse der Bis(cyclopentadienyl)metallverbindungen der Begriff Metallocene durch.

Bis zum heutigen Tag wurden mannigfaltige Cyclopentadienylreagenzien mit nahezu jedem Element bzw. Verbindungen nahezu jeden Elementes zur Reaktion gebracht, was in einer enormen Zahl nun bekannter (η^5 -C₅H₅)-Metallkomplexe gipfelte. Dabei werden symmetrische Komplexe vom Typ [(η^5 -C₅H₅)₂M] mit klassischer Sandwichstruktur von den *bent*-Metallocenen [(η^5 -C₅H₅)₂ML_x], die gegeneinander verkippte Cp-Liganden sowie weitere Liganden L mit variabler Haptizität besitzen, unterschieden. Eine weitere Erscheinungsform sind Halbsandwichkomplexe vom Typ

 $[(\eta^5-C_5H_5)ML_x]$, welche lediglich über einen Cp-Liganden sowie weitere Liganden L verfügen und einen wesentlichen Anteil dieser Verbindungsklasse repräsentieren.^[20] Als Derivat des Cp-Anions hat vor allem das Pentamethylcyclopentadienylanion (Cp*, **10**) als Ligand in Metallocenen und Halbsandwichkomplexen Berühmtheit erlangt. Die Substitution aller Wasserstoffatome mit Methylgruppen führt dazu, dass sich sowohl der sterische als auch der elektronische Einfluss des Cp-Ringes verändert und sich neben dem erhöhten sterischen Anspruch auch die Löslichkeit, die Stabilität und der Elektronendonorcharakter ändern.^[21] Als Folge resultieren unterschiedliche Reaktivitäten und spektrale Eigenschaften von C₅Me₅-Metallkomplexen und korrespondierenden C₅H₅-Verbindungen.^[22] Im Zuge der rasanten Entwicklung von homogenen Metallocenkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen kommt darüber hinaus den benzannelierten Derivaten des Cp-Anions, dem Indenyl- (**11**) und Fluorenylanion (**12**), außerordentliche Bedeutung zu.^[19]



Abbildung 2-3: Das Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp*, 10), Indenyl (Ind, 11) und Fluorenylanion (Flu, 12).

Besonderes Gewicht fällt diesen Derivaten als Bestandteilen von Ligandensystemen in *ansa*-Metallocenen zu. Zirconiumdichloridkomplexe dieses Typs gehören nach Aktivierung mit Methylalumoxan (MAO) zu den effektivsten *single-site* Katalysatoren in der Olefinpolymerisation und die Symmetrie dieser Verbindungen steuert die Mikrostruktur des erzeugten Polyolefins. So produziert beispielsweise der C_2 -symmetrische Komplex **13**^[23] vorwiegend isotaktisches Polypropylen aus Propen, während der C_s -symmetrische Komplex **14**^[24] in der gleichen Reaktion primär syndiotaktisches Polypropylen liefert.^[1]

Ferner haben Metallocenanaloga, die aus *ansa*-Cyclopentadienylamidokatalysatoren **15** der Gruppe 4 bestehen und sowohl von der Firma *Dow* als auch *Exxon* entwickelt wurden, großes kommerzielles Interesse hervorgerufen. Diese Katalysatoren leiten sich von einem Ligandendesign ab, dass zuerst von *Bercaw*^[25] entwickelt wurde und auf Organoscandiumkatalysatoren für die Olefinpolymerisation angewendet wurde.^[26]



Abbildung 2-4: Oben: *ansa*-Zirconocenkomplexe **13** und **14** sowie die allgemeine Form von *ansa*-Cyclopentadienylamidokomplexen **15**; unten: Schematische Darstellung von isotaktischem und syndiotaktischem Polypropylen.

Im Rahmen seiner Dissertation synthetisierte und charakterisierte Schröder im Arbeitskreis Beckhaus Titanhalbsandwichkomplexe, die in Kooperation mit der Firma Dow Central Germany in Hinblick auf die syndiotaktische Polymerisation von Styrol untersucht wurden. Als Zuschauerligand sollte ein sterisch möglichst anspruchsvolles Cyclopentadienylsystem und dabei ebenes verwendet werden. während unterschiedliche Alkoholate als Hilfsliganden eingesetzt wurden. Als Cp-System wurde das Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylanion (Tbf, **16**) gewählt, das bis dato nahezu keine Verwendung in der metallorganischen Chemie gefunden hatte.^[4] Entgegen vorheriger Annahmen zeigte sich, dass das Tbf-Anion (16) nicht vollständig planar vorliegt, da die intramolekulare Abstoßung zweier Protonen (Abbildung 2-5) zu einer helikalen Verdrillung führt, wodurch 16 eine axiale Chiralität erhält und ein P- und M-lsomer unterschieden werden können.



Abbildung 2-5: Das rechtsdrehende *P*- und das linksdrehende *M*-Isomer des axial chiralen Tbf-Liganden (16).

Anders als das Indenyl- (11) bzw. Fluorenylanion (12) tendiert der Tbf-Ligand (16) in metallorganischen Komplexverbindungen nicht zum Haptizitätsshift. Damit das Indenylanion (11) über den Fünfring η^5 -koordiniert an ein Metallatom vorliegen kann, muss die Bindungsenergie den Verlust der Resonanzenergie im benachbarten

Sechsring kompensieren bzw. übersteigen. In einer Vielzahl von Indenylkomplexen kommt es jedoch zum *ring-slipping*, dem Wechsel von der η^5 - in die η^3 -Koordination, weshalb dieses Phänomen auch unter der Bezeichnung Indenyleffekt bekannt ist.^[27]



Abbildung 2-6: Koordinationsmodi vom Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenyl- und Tetrabenzo-[*a*,*c*,*g*,*i*]fluorenylliganden in Metallkomplexen.

Dieser Effekt ist bei der Verwendung von Fluorenylliganden (**12**) noch ausgeprägter und zumeist überwiegt die Resonanzstabilisierung der beiden Benzolringe die Energie der η^5 -Bindung des Liganden an ein Metallion erheblich. Daher ist die Zahl der bekannten η^5 -Fluorenylkomplexe, die unter Normalbedingungen stabil sind, eher gering. Eine der Ausnahmen stellt der Mangankomplex (η^5 -Flu)Mn(CO)₃, von dem *Decken et al.* berichteten, dar.^[28] Im Regelfall koordiniert **12** jedoch unverbrückt η^1 an ein Metallzentrum. Wird **12** an den Seiten *a*, *c*, *g* und *i* formal benzanneliert, resultiert **16**. Hier ist die Aromatizität in den äußeren vier Benzolringen sowie dem zentralen Fünfring konzentriert, so dass bei einer η^5 -Koordination an ein Metallfragment die Resonanzstabilisierung der beiden dem Fünfring benachbarten Sechsringe nicht verletzt werden muss und kein *ring-slippage* zu erwarten ist.^[5]

Die Synthesen der angestrebten (η^5 -Tbf)-Titankomplexe gelangen über Transmetallierungsreaktionen, wobei eine Route die Umsetzung von Chlorotitantrialkoholaten mit der Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyllithiumverbindung **17** darstellte. Eine zweite Route bestand in der Reaktion von (η^5 -Tbf)-Titantrichlorid (**18**) mit Lithiumaryloxysalzen (**Abbildung 2-7**).^[4-6]



Abbildung 2-7: Von *Schröder* verwendete Syntheserouten zur Darstellung von (η^5 -Tbf)-Titan-komplexen.

Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der so erhaltenen Präkatalysatoren in der Polymerisation von Styrol belegten, dass sehr gute Umsätze erreicht wurden, wobei ausschließlich syndiotaktisches Polystyrol produziert wurde.

2.2 Der Kohlenwasserstoff Tetrabenzo[a,c,g,i]fluoren

Das Tbf-Anion (**16**) wird durch Deprotonierung des Kohlenwasserstoffes Tetrabenzo-[a,c,g,i]fluoren, von dem die zwei Isomere **19a** und **19b** bekannt sind^[12] und die sich lediglich durch die Position eines sp³-hybridisierten Kohlenstoffatoms unterscheiden, generiert. Das kinetisch gebildete 8b*H*-Isomer **19a** kann leicht in Lösung durch Zugabe einer Base vollständig und irreversibel in das thermodynamisch stabilere 17*H*-Isomer **19b** überführt werden.^[4]



Abbildung 2-8: Links: Überführung des kinetisch bevorzugten 8b*H*-Tbf Isomers (**19a**) in das thermodynamisch begünstigte 17*H*-Tbf Isomer (**19b**) mit Hilfe einer Base.^[4] Rechts: Nummerierung des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorengrundgerüstes nach IUPAC.^[29]

Die Nummerierung des Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorengrundgerüstes nach der IUPAC-Nomenklatur ist in **Abbildung 2-8** gezeigt und wird im Folgenden bei der Diskussion von NMR-Spektren der untersuchten Tbf-Verbindungen herangezogen. Aufgrund der C_2 -Symmetrie des 17*H*-Isomers **19b** liefert dieses im Vergleich zum 8b*H*-Isomer **19a** in NMR-Spektren lediglich den halben Signalsatz.

2.2.1 Tetrabenzo[*a*,*c*,*g*,*i*]fluoren als Substrat für Kohlenstoffnanoröhrchen

Die Entdeckung von Kohlenstoffnanoröhrchen hat das Verständnis für die Nanotechnologie grundlegend erweitert, sowie eine Vielzahl potentieller Anwendungen von Nanomaterialien in unterschiedlichen Formen und Größen in diversen Bereichen ermöglicht.^[30] Steinhart et al. berichteten 2002 von einer neuartigen Methode der Templatbenetzung zur Darstellung von Nanoröhrchen aus Polymeren wie Polytetrafluoroethylen (PTFE).^[31] Hierzu wird ein poröses Templat (z.B. Aluminiumoxid),^[32, 33] das Poren definierter Größe besitzt, mit einer Polymerschmelze oder -lösung benetzt. Es bildet sich schnell ein wenige Nanometer bis wenige zehn Nanometer dicker Film an den Porenwänden aus und das Polymer wird durch Erkalten oder Verdampfen des Lösungsmittels in Form von Nanoröhrchen verglast bzw. kristallisiert.[34, 35]



Abbildung 2-9: Templatbenetzung zur Bildung von Polymernanoröhrchen nach *Steinhart et al.* a) Eine Polymerlösung oder -schmelze in Kontakt mit einem porösen Templat. b) Ein dünner Film benetzt die Porenwände. c) Eine vollständige Füllung der Poren mit der eingesetzten Lösung oder Schmelze.^[35]

Eine schematische Darstellung des Prozesses der Templatbenetzung ist in **Abbildung 2-9** gezeigt. Aufgrund der starken Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeit und Porenwand findet die Ausbildung eines mesoskopischen Films (b) deutlich schneller statt als die vollständige Befüllung der Poren (c), so dass durch zeitnahes Abbrechen des Prozesses Nanoröhrchen anstelle von -fasern erhalten werden.^[34]

Neben Polymeren können auch andere Materialien als Substrat bei der Templatbenetzung Anwendung finden. *Redmond et al.* verwendeten beispielsweise Pentacen (**20**), um über eine Schmelze Nanoröhrchen mit guter Gleichförmigkeit, also einheitlicher Röhrchenlänge, äußerem Durchmesser und Wanddicke, zu erhalten.^[36] *Rastedt* untersuchte im Arbeitskreis *Al-Shamery* die Darstellbarkeit von Nanoröhrchen über Templatbenetzung unter Verwendung von **19b** als Basismodul, da sich dieses durch hervorragende Kristallisationseigenschaften sowie Fluoreszenz

im Einkristall auszeichnet. Weiterführend wurden auch **19a** und **20** unter analogen Bedingungen eingesetzt.^[37, 38]



Abbildung 2-10: 17*H*-Tbf-Nanoröhrchen. Links: FIB (Focused Ion Beam) Aufnahme. Mitte: REM (Rasterelektronenmikroskop) Aufnahme. Rechts: TEM (Transmissionselektronenmikroskop) Aufnahme.

Es zeigte sich, dass unter den gewählten Bedingungen **19a** und **19b** sehr gute Substrate darstellen, während die Verwendung von **20** keineswegs unproblematisch ist.

2.3 Cobaltkatalysatoren

Roelen gelang 1938 bei der *Ruhrchemie* im Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Synthese die Umsetzung von Ethen mit Synthesegas (CO/H₂) in Anwesenheit eines heterogenen Cobalt-Thorium-Katalysators zu Propionaldehyd. Das seither als Hydroformylierung bezeichnete Verfahren konnte nachfolgend zur technischen Reife weiterentwickelt werden. In der Folgezeit hat sich für die Hydroformylierung umgangssprachlich der Begriff "Oxo-Synthese" etabliert. Ende der 40er Jahre konnte gezeigt werden, dass aus dem eingesetzten heterogenen Katalysator *in situ* Octacarbonyldicobalt (Co₂(CO)₈) gebildet wird und es sich somit um ein homogen katalysiertes Verfahren handelt.^[1]



Abbildung 2-11: Hydroformylierung von Ethen nach Roelen.

Heck und *Breslow* konnten anschließend bei grundlegenden Untersuchungen zum Mechanismus der Hydroformylierung Anfang der 60er Jahre belegen, dass unter Einwirkung von H₂ das $Co_2(CO)_8$ zum Präkatalysator $HCo(CO)_4$ umgesetzt wird, welcher dann unter CO-Abgabe die katalytisch aktive Spezies $HCo(CO)_3$ bildet.^[1] Seither finden cobaltbasierte homogene und heterogene Katalysatoren breit gestreuten Einsatz. Eine sehr spezielle Anwendung finden Cyclopentadienylcobalt(I)-

Komplexe in übergangsmetallkatalysierten [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen (**Abbildung 2-12**) zur Darstellung von Benzol-, Pyridin- und Cyclohexadienderivaten ausgehend von Alkinen, Nitrilen und Alkenen, wo sie ein hohes Maß an Chemo-, Regio- und Diastereoselektivität liefern.^[39]



Abbildung 2-12: Mechanistischer Cyclus der [2+2+2]-Cycloaddition, beschränkt auf Alkine, im Überblick.^[40]

Der wohl am häufigsten verwendete Vertreter dieser Katalysatorklasse ist das kommerziell erhältliche CpCo(CO)₂ (21), dessen Struktur bereits 1955 von Wilkinson^[41] und Fischer^[42] aufgeklärt wurde. Verbindung **21** findet sowohl als Katalysator als auch als Reagenz Anwendung. In [2+2+2]-Cycloadditionen mit dieser Verbindung erzeugte Moleküle haben als Edukte für die Herstellung von Naturstoffen oder Feinchemikalien, die von theoretischem oder medizinischem Interesse sind, Verwendung gefunden.^[43] Ein weiteres prominentes Beispiel für einen CpCo(I)-Katalysator stellt der zuerst von Jonas^[44] zugänglich gemachte Diethylen-komplex $CpCo(C_2H_4)_2$ (22) dar, der üblicherweise auch als Jonas-Reagenz bezeichnet wird.^[45] Bei der Verwendung von CpCo(I)-Komplexen ist stets die Balance zwischen katalytischer Aktivität und thermischer Stabilität entscheidend. So zeigt das Jonas-Reagenz (22) oft bei Raumtemperatur oder niedrigeren Temperaturen hohe Aktivitäten, muss jedoch kalt gelagert werden, da ansonsten Zersetzung eintritt. $CpCo(CO)_2$ (21) oder das ebenfalls häufig verwendete CpCo(COD) (23) (COD = Cyclooctadien) sind hingegen bei Raumtemperatur lagerbar, benötigen allerdings Wärme- und/oder Lichtenergie zur Aktivierung.^[39]



Abbildung 2-13: Auswahl der am häufigsten bei [2+2+2]-Cycloadditionen Einsatz findenden CpCo(I)-Katalysatoren.

Durch Modifizierung des Cp-Liganden in **23** werden Komplexe des Typs Cp'Co(COD) erhalten, die beim Einsatz in photokatalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen von Nitrilen und Alkinen ungewöhnlich substituierte Pyridinderivate mit zentraler oder axialer Chiralität hervorbringen können.^[46-50]

Kaum Beachtung in der Chemie der CpCo(I)-Komplexe fanden hingegen bislang Pentafulvenkomplexe, obwohl *Wadepohl* 1999 die Redoxchemie sowie die molekularen und elektronischen Strukturen einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse ausführlich vorstellte.^[51]



Abbildung 2-14: Allgemeine Form von Cyclopentadienylcobalt(I)pentafulvenkomplexen.

2.4 Titanamide

Neben anionischen Cyclopentadienyl- und neutralen Phosphinliganden spielen auf der Suche nach neuartigen Liganden zur Stabilisierung von d-elektronenarmen Übergangsmetallkationen vor allem die anionischen Alkoxy- und Amidoliganden eine an Bedeutung gewinnende Rolle. Da der Amidoligand am Stickstoffatom zweifach substituierbar ist, kann dieser vielfältiger aufgebaut werden als ein Alkoxyligand, womit sich wiederum erweiterte Gestaltungsoptionen für maßgeschneiderte Komplexe ergeben.^[8] Des Weiteren können Amidoliganden maximal vier Elektronen pro Stickstoffatom an ein Metall donieren, so dass diese Komplexe mit geringerer Valenzelektronenzahl (VE, **Abbildung 2-15**) als Cyclopentadienyl- oder Alkoxyliganden bilden.^[52]



Abbildung 2-15: Vergleich der maximalen Valenzelektronenzahl (VE) von Cp-, Alkoxy- und Amidometallkomplexen der Gruppe 4 an repräsentativen Beispielen.^[52]

Die fundamentalen Forschungen zur Entwicklung der Amidometallchemie wurden von *Lappert, Wannagat* und *Bradley* in den 60er und 70er Jahren durchgeführt. Dabei lag das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen auf der Erkundung der Reaktivität der Metall-Stickstoff-Bindung im Vergleich zur Metall-Kohlenstoff-Bindung.^[53]

Von Diamidometallkomplexen der Gruppe 4 mit potentieller katalytischer Anwendbarkeit wurde beispielsweise 1996 von *McConville* berichtet. Dieser nutzte zur Entwicklung der neuartigen Katalysatorsysteme **25a** und **25b** mit elektronisch ungesättigtem Charakter und hoher sterischer Abschirmung der Metallzentren Amidochelatliganden. Die Wahl dieser *spectator ligands* macht die Verbindungen zu effizienten Katalysatoren in der lebenden Polymerisation von α -Olefinen bereits bei Raumtemperatur.^[54, 55]



Abbildung 2-16: Lebende unspezifische Polymerisation von α -Olefinen mit den Diamidotitankatalysatoren **25a** und **25b** bei Raumtemperatur.^[54]

Des Weiteren konnte von *Odom* gezeigt werden, dass die Hydroaminierung von Alkinen mit katalytisch aktiven Komplexen der Gruppe 4 nicht auf Cp-basierte Systeme beschränkt ist. Sowohl das kommerziell erhältliche Tetrakis(dimethylamido)titan (**26**) als auch das Titanamid **27** mit pyrrolbasiertem Liganden stellen in diesem Zusammenhang potente Katalysatorsysteme dar.^[56-58]



Abbildung 2-17: Von Odom et al. in die Hydroaminierung von Alkinen eingeführte Katalysatoren 26 und 27.

Da die industrielle Fertigung der meisten Amine nach wie vor über mehrstufige Syntheserouten stattfindet, sind die Bemühungen atomeffizientere Verfahren zu erschließen, bzw. zu optimieren, in den letzten Jahren in den Fokus vieler Arbeitsgruppen gerückt. Dabei stellt sich die Hydroaminierung, die katalytische Addition eines Amins an ein Alken oder Alkin, als eines der aussichtsreichsten Verfahren dar.^[59]



Abbildung 2-18: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen.^[60]

Im Verlauf von intensiven Studien zur intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen mit neutralen Gruppe 4 Katalysatoren fand *Doye*, dass die Titankomplexe Ti(NMe₂)₄ (**26**) und Ind₂TiMe₂ (**28**) einige 2,2-disubstituierte 1-Amino-5-hexene nicht ausschließlich zu den Zielprodukten umsetzten, sondern dass zusätzlich selektiv gebildete Nebenprodukte isoliert werden konnten.^[61] Ein ausgewähltes Beispiel der untersuchten Reaktionen ist in **Abbildung 2-19** gezeigt.



Abbildung 2-19: Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-dimethyl-5-hexen (**29**) in Gegenwart der Gruppe 4 Katalysatoren **26** und **28**. [a] Es wurden zwei Diastereomere erhalten.^[61]

Offenkundig ist die Bildung dieses Nebenproduktes die Folge einer C–H-Aktivierung am sp³-Zentrum in α-Position zu der primären Aminogruppe des Eduktes. Zwar konnte dieser Reaktionstyp zuvor nicht titankatalysiert beobachtet werden, dennoch ist die Analogie zu der von *Hartwig* beschriebenen tantalkatalysierten Hydroaminoalkylierung ersichtlich.^[62, 63] Nachfolgend konnte im Arbeitskreis *Doye* gezeigt werden, dass entgegen der bisher gefestigten Auffassung^[64, 65] verschiedene neutrale Titankomplexe imstande sind, die Hydroaminoalkylierung von Alkenen zu katalysieren.^[66]



Abbildung 2-20: Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroaminoalkylierung von Alkenen.

Bezüglich des Katalysecyclus der übergangsmetallkatalysierten Hydroaminoalkylierung von Alkenen werden seit längerem Metallaaziridine als Schlüsselspezies angenommen.^[61-63, 66-71] Schafer konnte diese Annahme durch die Synthese und Charakterisierung des zweikernigen Titanaaziridins **33** eindrucksvoll bekräftigen. Verbindung **33** wurde durch die Umsetzung des monomeren Amidotitankomplexes **32** mit Benzylamin zugänglich. Eine Einkristallstrukturanalyse klärte zweifelsfrei den molekularen Aufbau von **33**, das darüber hinaus erfolgreichen Einsatz in einer intramolekularen Hydroaminoalkylierung fand.^[67]



Abbildung 2-21: Synthese des isolierbaren zweikernigen Titanaaziridinkomplexes 33.^[67]

In einer umfassenden Untersuchung konnten *Prochnow*, im Arbeitskreis *Doye*, und *Zark*, in der Arbeitsgruppe *Müller*, mit Hilfe übereinstimmender kinetischer und theoretischer Studien 2011 detaillierte Informationen zum Reaktionsmechanismus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen, die unter C–H-Aktivierung in der α -Position

zum Stickstoffatom verläuft, gewinnen.^[14] Der vereinfachte Reaktionsmechanismus ist in **Abbildung 2-22** gezeigt.



Abbildung 2-22: Vereinfachter Mechanismus der titankatalysierten Hydroaminoalkylierung von Alkenen nach *Prochnow et al.*^[14]

Zunächst wird aus dem Präkatalysator Ti(NMe₂)₄ (**26**), durch Ligandenaustausch mit dem umzusetzenden Amin unter H-Übertragung, der Titanamidokomplex **35** gebildet, wobei zwei Äquivalente Dimethylamin abgespalten werden. Unter C–H-Aktivierung wird im Anschluss das Titanaaziridin **36** ausgebildet, welches in der Lage ist, die Alkeneinheit in die Ti–C-Bindung zu insertieren. Das so entstandene 2-Titanapyrrolidin **37** wird durch Aminolyse zu **38** umgesetzt und durch Abspaltung des

Produkts **39** unter C–H-Aktivierung kann der katalytisch aktive Komplex **36** wiederhergestellt werden.^[14]

Im Kontext ihrer Masterarbeit gelang *Plettenberg* 2011 die Synthese und strukturelle Charakterisierung des monomeren Titanaaziridins **41**, welches in Zukunft als Mustersystem zum Abfangen von Intermediaten des vorgestellten Katalysecyclus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen dienen könnte. Ausgehend vom Cp₂Ti(η^2 -BTMSA) (**40**) findet in einer Umsetzung mit *N*-(4-Methylbenzyliden)anilin ein Ligandaustausch statt, der unmittelbar das Zielprodukt liefert.^[72]



Abbildung 2-23: Synthese des Titanaaziridins 41 durch Umsetzung des Acetylenkomplexes 40 mit N-(4-Methylbenzyliden)anilin.^[72]

Die röntgenkristallographische Untersuchung von **41** belegte, dass die im freien Imin erzwungene Planarität zwischen den Kohlenstoffatomen der Substituenten in *ipso*-Position zur Iminogruppe und dieser selbst aufgehoben war und somit die Substituenten gegeneinander verdrillt vorliegen.^[72] Aus metallorganischer Sicht ist dies wohl das eindeutigste Kriterium, um zwischen den beiden Grenzfällen von η^2 -koordinierten Iminen in Übergangsmetallkomplexen, dem Metallaziridin und dem π -Iminmetallkomplex (**Abbildung 2-24**), zu differenzieren.



Abbildung 2-24: Grenzfälle bei der η^2 -Koordination von Iminen an Metallfragmente.

Unter Berücksichtigung der Schlüsselrolle des Metallaaziridins im katalytischen Cyclus der Hydroaminierung von Alkenen kann die Beobachtung der Bildung des Niobaziridins **44** von *Gambarotta* unter einem neuen Licht betrachtet werden.^[73] Die Umsetzung vom Niob(IV)chlorid-THF-Addukt (**42**) mit drei Äquivalenten Lithiumdicyclohexylamid lieferte nicht das erwartete Chloroniob(IV)triamid (**43**), da es

unmittelbar zur H₂-Abspaltung aus diesem Intermediat kam und unter Oxidation des zentralen Metalls das Metallaaziridin **44** mit Niob(V)zentrum gebildet wurde.



Abbildung 2-25: Bildung des Niobaziridins 44 nach Gambarotta et al.^[73]

In den bekannten Festkörperstrukturen verschiedener Titankomplexe mit Dicyclohexylamidoligand werden stets kurze Ti····C-Kontakte zwischen dem zentralen Metallatom und je einem der C-Atome in *α*-Stellung zum N-Atom gefunden, was als Hinweis auf eine bereits vorhandene schwache Aktivierung dieser C–H-Bindung gewertet werden kann.^[9, 74-76]

2003 gelang *Bekurdt*s im Arbeitskreis *Beckhaus* ein einfacher, kostengünstiger und selektiver Zugang zum Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**45**), der darüber hinaus Ausbeuten in großem Maßstab ermöglicht. So reagiert Titantetrachlorid in siedenden *n*-Hexan unmittelbar mit Dicyclohexylamin unter Abspaltung von HCI, das mit überschüssigen Amin Dicyclohexylammoniumchlorid bildet und ausfällt.^[9] Der gleiche Reaktionstyp konnte zuvor erfolgreich von *Nielson* zur Gewinnung von Trichlorotitanalkoholaten aus TiCl₄ und den korrespondierenden Alkoholen angewendet werden.^[77]





Verbindung **45** stellt aufgrund seiner einfachen Darstellbarkeit im Hinblick auf eine potentielle C–H-Aktivierung in α -Position zum N-Atom des Dicyclohexylamidoliganden eine optimale Basis zur weiteren Derivatisierung dar.

Bezüglich der Metallaaziridinkomplexe der Gruppe 4 sind bislang Zirconiumverbindungen umfangreicher als die entsprechenden Titankomplexe erforscht worden. Die Bildung von Zirconocen(η^2 -Imin)komplexen, bzw. Zirconaaziridinen **47**, kann via C–H-Aktivierung aus Methylzirconocenamiden **46** realisiert werden. Das

Abfangen dieser hochreaktiven Verbindungen mit Alkenen, Alkinen, Allenen und Ketonen, wobei Azazirconacyclen **48** resultieren, wurde in den Arbeitskreisen *Buchwald* und *Whitby* bereits Ende der 80er und in den 90er Jahren intensiv untersucht.^[78-83]



Abbildung 2-27: Bildung von Zirconaaziridinen 47 aus Methylzirconocenamiden 46 und Abfangreaktionen.

Die präparative Nutzung der Methanabspaltung aus Methyltitanamidoverbindungen zur Metallaaziridinbildung ist bislang nicht etabliert.

3 Ergebnisse und Reaktionen

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

Ramage et al. berichteten erstmals 1992 von der Verwendung des Grundgerüstes des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens (**19**). Der Polyaromat fand in dieser Arbeitsgruppe hauptsächlich Anwendung als Schutzgruppe in Peptid-, Protein- und Oligonucleotid-synthesen, da er aufgrund seiner hohen Affinität zu Aktivkohle eine leichte Trennbarkeit verschiedener Moleküle ähnlicher Größe ermöglicht.^[84-87] Später konnte eine Fest/Flüssig-Phasen-Synthese des Antibakteriums Ciprofloxacin unter Verwendung des Tbf-Rests als Ankergruppe realisiert werden.^[88] Unter leichten Modifikationen verbesserte *Schröder* die Synthese des 8b*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]-fluorens (**19a**), die seither im Arbeitskreis *Beckhaus* fest etabliert ist,^[7, 13, 89] und brachte das Tbf-Anion (**16**) als raumfüllenden Liganden vom Cyclopentadienyltyp in die metallorganische Chemie ein.^[5]



Abbildung 3-1: Die zweistufige Synthese von 8b*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (**19a**) ausgehend vom 9-Bromphenanthren.^[5]

Rastedt stellte im Rahmen ihrer Diplomarbeit im Arbeitskreis *AI-Shamery* fest, dass sich unter den von ihr gewählten Bedingungen beide Isomere des Tetrabenzo-[*a,c,g,i*]fluorens (**19a/b**) als hervorragende Ausgangsmaterialien für die Fabrikation von Nanoröhrchen mit der Methode der Templatbenetzung erwiesen, während Pentacen (**20**) unter den gleichen Bedingungen ein mäßiges Substrat darstellte.^[37] Im Laufe der vorliegenden Arbeit synthetisiertes **19** wurde darüber hinaus im Rahmen der Dissertation von *Rastedt* verwendet, um die Fabrikation Tbf-H-basierter Nanoröhrchen zu perfektionieren und deren Anwendbarkeit zu prüfen und voranzutreiben.^[38]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, warum sich **19** besonders gut für die Fabrikation von Nanoröhrchen eignet. Zusätzlich wurden neue Derivate von **19**

dargestellt, die potentiell Anwendbarkeit in der Templatbenetzung zur Darstellung von Nanoröhrchen sowie dotierten Varianten finden könnten.

3.1.1 Kristallstruktur des Bisphenanthren-9-yl-methanol

Die Synthese des 8b*H*-Tbf (**19a**) gelang nach bekannter Vorschrift und ist in **Abbildung 3-1** gezeigt. Von der Darstellung des Zwischenprodukts, des Bis(phenanthren)-9-yl-methanol (**49**), wurde bereits 1945 berichtet,^[90] seine Kristallstruktur ist bislang jedoch nicht publiziert und wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals ermittelt. Verbindung **49** kristallisiert aus einer gesättigten Toluollösung bei Raumtemperatur in Form farbloser Prismen in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **49** ist in **Abbildung 3-2** gezeigt.



Abbildung 3-2: Molekülstruktur von **49** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–O1 1.4364(16), C1–C2 1.5223(17), C1–C16 1.5235(16), C6–C7 1.3670(19), C8–C9 1.4487(18), C16–C29 1.3561(17), C16–C17 1.4482(17), O1-C1-C2 107.92(10), O1-C1-C16 111.62(10), C2-C1-C16 114.42(11).

Das Kohlenstoffatom C1 besitzt eine leicht verzerrt tetraedrische Umgebung und die C1–O1 Bindungslänge liegt mit 1.4364(16) Å im normalen Bereich für symmetrisch diaromatisch substituierte sekundäre Alkohole.^[91-95] Die beiden Phenanthrensysteme im Molekül von **49** sind nahezu planar. Ebenen durch die Atome C2-C15 bzw. C16-C29 schließen einen Winkel von 70.2° ein. Das Sauerstoff-Atom liegt in der Ebene durch C16-C29, der exakte Mittelpunkt des Atoms befindet sich lediglich 0.06 Å von dieser Ebene entfernt.

Bei einem Versuch, in dem zwei Äquivalente des Alkohols **49** mit einem Äquivalent Tetraisopropoxytitan (TiO*i*-Pr₄) in Toluol bei 60 °C umgesetzt wurden, kristallisierte

Ergebnisse und Reaktionen

überraschender Weise das Isopropanoladdukt eines Magnesiumhalogenids **50** aus. Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass bei der Synthese von **49** gebildetes Magnesiumhalogenid nicht ausreichend ausgewaschen wurde und das Syntheseprotokoll wurde um einen Reinigungsschritt mit Ethanol erweitert.

Die Molekülstruktur der bisher nicht literaturbekannten Magnesiumspezies **50** ist in **Abbildung 3-3** gezeigt. Verbindung **50** kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Halogenidposition ist zu jeweils 50% von Brom- bzw. Chloratomen besetzt.



Abbildung 3-3: Molekülstruktur von 50 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg1–O1 2.0716(6), Mg1–O2 2.0694(6), Mg1–Br1 2.634(2), Mg1–Cl1 2.547(6), O1-Mg1-O2 89.55(3), O1-Mg1-Br1 91.54(5), O1-Mg1-Cl1 93.62(13), O2-Mg1-Br1 88.06(6), O2-Mg1-Cl1 86.20(15).

In der Festkörperstruktur von **50** ist das Magnesiumatom leicht verzerrt oktaedrisch von den Halogenatomen und den dativ koordinierten Isopropanolmolekülen umgeben. Sämtliche Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

3.1.2 Thermisches Verhalten von 8bH- und 17H-Tetrabenzo[a,c,g,i]fluoren

Da sich, wie unter 2.2.1 bereits beschrieben, beide Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenisomere (**19a/b**) als hervorragende Substrate zur Fabrikation von Nanoröhrchen mit der Methode der Templatbenetzung eignen, wurde mit beiden Verbindungen eine Thermogravimetrie (TG) mit Differentialthermoanalyse (DTA) durchgeführt. Um einen Vergleich mit dem gängigen Substrat Pentacen (**20**) ziehen zu können, wurde eine kommerziell erworbene Probe dieser Verbindung ebenfalls einer TG/DTA Untersuchung unterworfen. Alle Messungen wurden mit der gleichen Vorschub-

geschwindigkeit von 5 °C pro Minute im Temperaturfenster von 25 bis 700 °C durchgeführt.

Die TG/DTA-Kurve von **19a** ist in **Abbildung 3-4** gezeigt. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass bei 205 °C ein kleiner Masseverlust stattfindet, der mit einem sehr deutlichen exothermen Signal der DTA-Kurve einhergeht. Bei 285 °C findet ein endothermer Prozess statt, der ohne Masseverlust abläuft. Hierbei handelt es sich um den Schmelzvorgang, wie mit einer herkömmlichen Schmelzpunktbestimmung bestätigt wurde. Oberhalb von 350 °C findet ein nahezu vollständiger Masseverlust (Rückstand von 2.5 % bei 500 °C) statt. Da hiermit ein verhältnismäßig diskretes endothermes Signal in der DTA-Kurve einhergeht, handelt es sich vermutlich eher um den Siedevorgang der Verbindung, als um einen Zersetzungsprozess.



Abbildung 3-4: TG/DTA-Diagramm von 8bH-Tbf (19a).

Das TG/DTA-Diagramm von **19b** ist in **Abbildung 3-5** gezeigt. Die DTA-Kurve der Substanz weist kein exothermes Signal auf. Ansonsten sind die TG- und DTA-Kurven von **19a** und **19b** deckungsgleich, was den Schluss nahe legt, dass beide Proben oberhalb von 205 °C die gleiche Substanz sind und das exotherme Signal der DTA-Kurve von **19a** eine Umlagerung des 8b*H*-Isomers (**19a**) im Festkörper zum 17*H*-Isomer (**19b**) anzeigt. Zum Beweis dieser These wurden 100 mg einer isomerenreinen Probe von **19a** für zehn Minuten unter Stickstoffatmosphäre auf 215 °C erwärmt sowie ¹H-NMR-Spektren vor und nach der Erwärmung aufgenommen. Die Spektren belegen die vollständige thermisch induzierte Umlagerung vom 8b*H*- (**19a**) zum 17*H*-Isomer (**19b**) des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens, analog zur baseninduzierten Umlagerung wie in **Abbildung 2-8** gezeigt.



Abbildung 3-5: TG/DTA-Diagramm von 17H-Tbf (19b).

Interessanterweise findet sich in der Literatur kein einheitlicher Schmelzpunkt für Pentacen (**20**). Der Chemikalienhändler *Sigma-Aldrich* gibt einen Schmelzpunkt von 372 - 374 °C an, der mit Sublimation einhergeht.^[96] Das TG/DTA-Diagramm von **20** ist in **Abbildung 3-6** gezeigt.





Es kann kein endothermes Signal in der DTA-Kurve gefunden werden, das ohne einen Masseverlust einhergeht und somit auf einen präzisen Schmelzpunkt hinweisen würde. Eine starke Masseabnahme der Probe findet zwischen 340 (97.6%) und 415 °C (43.2%) statt, wobei die maximale Geschwindigkeit dieser

Ergebnisse und Reaktionen

Masseabnahme mit dem endothermen Signal in der DTA-Kurve bei 386 °C einhergeht. Der Masseverlust stagniert vollständig, sobald noch 32% der eingewogenen Probe vorhanden sind. Da die Probe nicht vollständig aus dem Messraum entfernt wird, ist davon auszugehen, dass kein Sieden oder Sublimieren, sondern vielmehr eine Zersetzung des Pentacens (**20**) stattfindet.

Somit konnten die unter 2.2.1 beschriebenen Beobachtungen von *Rastedt* bezüglich der verwendeten Substrate mit Hilfe der Thermogravimetrie mit differentieller Thermoanalyse ergründet werden. Beide Tbf-H Isomere (**19a/b**) können als gleichwertige Substrate eingesetzt werden, da beim Verfahren der Templatbenetzung Nanoröhrchen aus einer Schmelze dargestellt werden, in der nur das 17*H*-Tbf (**19b**) existent ist. Dieses kann dann ohne Zersetzungserscheinungen nach dem Schmelzvorgang in ein poröses Templat eindringen. Pentacen (**20**) präsentiert sich hingegen unter den Darstellungsbedingungen als weniger geeignetes Substrat, da es nicht ohne Zersetzungsprozess geschmolzen werden kann.

3.2 Modifikation von Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren

Es ist erstrebenswert, die Palette der Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenderivate zu erweitern, um mit solchen Substraten die elementaren Eigenschaften neuartiger Nanostrukturen gezielt beeinflussen zu können. Gerade funktionalisierte Systeme, die beispielsweise sauerstoffhaltige Gruppen (OH, COOH) besitzen, könnten für die Dotierung von Nanostrukturen mit Metallatomen oder -ionen Bedeutung finden. Darüber hinaus können modifizierte Tbf-Verbindungen, die noch immer ein Wasserstoffatom in der 17-Position des Tbf-Gundgerüstes besitzen, leicht deprotoniert und als Liganden in maßgeschneiderte Übergangsmetallkomplexe eingebracht werden. Im folgenden Abschnitt wird deshalb die Derivatisierung des 17*H*-Isomers **19b** sowie die Synthese und Charakterisierung neuer ionischer Tbf-Verbindungen behandelt.

3.2.1 Oxidation von 8b*H*-Tbf zum Tetrabenzo[*a*,*c*,*g*,*i*]fluorenon

Eine sehr einfache Modifikation des Tetrabenzo[a,c,g,i]fluoren (**19**) stellt die Oxidation von **19b** mit Luftsauerstoff in Anwesenheit von Kaliumhydroxid zum Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenon (**51**) dar. Diese Reaktion wurde von *Ramage et al.* mit einem Verweis auf unpublizierte Ergebnisse bereits 1995 erwähnt,^[12] eine explizite Reaktionsvorschrift sowie analytische Daten wurden jedoch bis heute nicht durch
diese Arbeitsgruppe veröffentlicht. Die Synthese von **51** gelang in Tetrahydrofuran mit 58% Ausbeute. Der Schmelzpunkt von **51** wurde bei 309-310 °C ermittelt, womit dieser etwa 25 °C höher liegt als beim 17*H*-Tbf (**19b**).



Abbildung 3-7: Darstellung von Tetrabenzo[*a*,*c*,*g*,*i*]fluorenon (51).

-9.20

Nach Umkristallisation aus Chloroform fiel **51** in Form sehr feiner roter Nadeln aus. Das ¹H-NMR-Spektrum des C₂-symmetrischen Ketons ist in **Abbildung 3-8** gezeigt. Standardmäßig liefern in den ¹H-NMR-Spektren von Tbf-Verbindungen die Protonen H-8 und H-9 das am weitesten Tieffeld verschobene Signal. Dies ist auch beim Keton **51** mit einer chemischen Verschiebung δ von 9.19 ppm in Chloroform-*d*₁ der Fall. Ansonsten sind Verschiebungen von H-8/H-9 der bekannten Tbf-Derivate mit $\delta > 9$ ppm bislang nur bei ionischen Substanzen, sowie einigen η^5 -Tbf-Titankomplexen (jeweils in Benzol-*d*₆), nicht aber bei rein organischen Komponenten aufgetreten.



Abbildung 3-8: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenon (**51**) aufgenommen bei 298 K in Chloroform-*d*₁.

Ein schwaches Signal bei 5.30 ppm kann freiem Dichlormethan zugeschrieben werden.

Im IR-Spektrum von **51** dominiert erwartungsgemäß neben den beiden starken Banden bei 727 und 716 cm⁻¹ (C–H-Deformationsschwingungen im Aromaten) die C=O-Valenzschwingungsbande bei 1696 cm⁻¹.

Die sehr leichte Darstellbarkeit des Ketons **51** sowie das Vorhandensein eines reversiblen Schmelzpunktes macht es zu einem interessanten Substrat für erste Dotierungsversuche bei der Fertigung von Tbf-basierten Nanoröhrchen.

Beim Versuch Einkristalle von **51** für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten, fielen stets zu feine Nadeln der Verbindung aus. Aus einer gesättigten Dichlormethanlösung, die durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur eingeengt wurde, fielen jedoch neben den feinen roten Nadeln vereinzelt rote Plättchen aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es zeigte sich, dass im verwendeten THF Peroxidionen vorhanden waren, wodurch das Keton **51** in Spuren nach dem Mechanismus der Weitz-Scheffer-Epoxidierung^[97] umgesetzt wurde.



Abbildung 3-9: Mechanismus der Weitz-Scheffer-Epoxidierung.

8b,17a-Epoxitetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenon **52** kristallisiert aus Dichlormethan in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Molekül von **52** weist zwei Chiralitätszentren auf und sowohl das (R,R)- als auch das (S,S)- Enantiomer sind in der Festkörperstruktur vorhanden. Die Molekülstruktur des (R,R)- Enantiomers ist in **Abbildung 3-10** gezeigt.



Abbildung 3-10: Molekülstruktur von **52** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–C1 1.213(3), O2–C4 1.474(3), O2–C5 1.502(3), C1–C2 1.486(3), C1–C5 1.524(3), C2–C3 1.369(3), C2–C6 1.437(3), C3–C4 1.511(3), C3–C17 1.427(3), C4–C5 1.473(3), O1-C1-C2 128.1(2), O1-C1-C5 125.6(2), O2-C4-C5 61.28(15), O2-C5-C4 59.40(15), C2-O2-C3 59.32(15).

Da die korrespondierenden Bindungslängen und -winkel im Molekül des (S,S)-Enantiomers ein hohes Maß an Übereinstimmung mit den Parametern des (R,R)-Enantiomers zeigen, beinhaltet die folgende Strukturdiskussion exemplarisch lediglich das zuletzt genannte Molekül.

Die Carbonylbindung liegt mit 1.213(3) Å im Standardbereich von C=O-Doppelbindungen.^[98] Die einzige C=C-Doppelbindung im zentralen Fünfring des Tbf-Grundgerüsts ist zwischen C2 und C3 lokalisiert und beträgt 1.369(3) Å. Die C–O-Bindungen, die die Epoxideinheit betreffen, sind 1.474(3) (O2–C4) und 1.502(3) (O2–C5) Å lang. Alle Winkel im C₂O-Dreiring weichen um weniger als 2° von 60° ab und betragen im Detail 61.28(15)° (O2-C4-C5), 59.40(15)° (O2-C5-C4) und 59.32(15)° (C2-O2-C3).

3.2.2 Ionische Verbindungen mit Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenylanion

Es sind bereits einige Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Tbf Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert worden, wobei insbesondere dem [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) als Edukt zur Darstellung diverser (η^5 -Tbf)-Titankomplexe große Bedeutung zukam. In dieser Verbindung liegen Tbf-Anion (**16**) und [Li(THF)₄]⁺-Kation in Form solvensseparierter Ionenpaare vor.^[5] Es konnte anhand der Magnesiumverbindung **53** bereits gezeigt werden, dass auch, je nach verwendetem Lösungsmittel, Kontaktionenpaare mit Tbf-Anionen zugänglich sind.^[13]



Abbildung 3-11: Darstellung der Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylmagnesiumverbindungen **53** (Kontaktionenpaare) und **54** (solvensseparierte lonenpaare).^[13]

Neben den Strukturen der einzelnen Moleküle von **53** und **54** zeigt gerade der Vergleich der Packungen beider Verbindungen bemerkenswerte Unterschiede auf.



Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der Packungen in den Festkörperstrukturen von 53 (links und 54 (rechts).

In der Festkörperstruktur von **53** ordnen sich die sandwichartigen Moleküle zu Stapeln an, wobei zwei parallele Stapel (α und β) unterschieden werden können. Parallel zur bc-Ebene ordnen sich die Stapel wiederum zu Schichten an. Im Festkörper von **54** können dagegen Schichten ausgemacht werden, die parallel zur ac-Ebene liegen und in denen jedes [Mg(THF)₆]²⁺-Kation verzerrt kastenförmig von vier Tbf-Anionen umgeben ist.

Die Verwendung von [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) als Standardreagenz zur Einführung von Tbf-Gruppen ist bei der Darstellung organischer Tbf-Derivate sowie bei Synthesen von Tbf-Übergangsmetallkomplexen nicht immer unproblematisch. So wurde bereits bei einer Vielzahl von Reaktionen im Arbeitskreis *Ramage* gefunden, dass **17** eher

basische als nukleophile Eigenschaften besitzt.^[12] Während Reaktionen des *in situ* lithiierten Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens (**17**) mit Allyl- und Benzylhalogeniden die erwarteten Substitutionsreaktionen eingingen, konnten nach Umsetzungen mit Alkylhalogeniden primär Eliminierungsprodukte gefunden werden.^[99] *Schröder* konnte hingegen bei einer versuchten Synthese des (η^5 -Tbf)TiCl₃ (**18**) feststellen, dass [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) mit lewisaciden Substanzen wie Titantetrachlorid Redox-reaktionen eingeht und zum Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorendimer **55** oxidiert wird. Die Darstellung von (η^5 -Tbf)TiCl₃ (**18**) konnte stattdessen über den Umweg der niedervalenten Ti(III)-Spezies **56** realisiert werden. Dazu wurde das weniger lewisacide TiCl₃·3THF als Edukt verwendet und das resultierende **56** mit Tetrachlorkohlenstoff zur Zielverbindung oxidiert.



Abbildung 3-13: Geplante und realisierte Syntheseroute zum η^5 -TbfTiCl₃ (18).

Da solche Umwege nicht immer eine Option sind, erschien es sinnvoll, weitere ionische Tbf-Verbindungen als Ausgangssubstanzen sowohl für die organische Derivatisierung von **19** als auch für die Darstellung metallorganischer Komplex-verbindungen mit Tbf-Ligand zur Verfügung zu stellen.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit von **17** in hohen Ausbeuten wurde in diesem Zusammenhang zunächst die korrespondierende Natriumverbindung untersucht. Es wurde bereits zuvor gezeigt, dass Natriumbistrimethylsilylamid (**57**) zur Deprotonierung von 8b*H*-Tbf (**19a**) herangezogen werden kann, da das freiwerdende Bistrimethylsilylamin keine Rückreaktionen mit den resultierenden Natrium-Tbf-Verbindungen eingeht.^[13]

Zur Synthese der Natriumverbindung **58** wurde 8b*H*-Tbf (**19a**) in THF suspendiert und mit 1.05 Äquivalenten NaN(SiMe₃)₂ (**57**), gelöst in THF, deprotoniert, wobei

unmittelbar ein Farbwechsel von gelb zu orange stattfand. Dabei wurde die Lösungsmittelmenge so gewählt, dass nach vollständiger Zugabe der Deprotonierungsreagenz eine Lösung resultierte. Aus dieser Lösung kristallisierte **58** bei -80 °C in einem Zeitraum von drei Tagen in 79% Ausbeute aus. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und verworfen, das Produkt wurde mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das gelbe kristalline Produkt schmilzt bereits bei 78 °C.



Abbildung 3-14: Synthese von TbfNa(THF)₃ (58).

Die Signale der CH₂-Gruppen der koordinierten THF-Moleküle in **58** sind im ¹H-NMR-Spektrum (**Abbildung 3-15**) der Verbindung bei 2.64 und 0.98 ppm lokalisiert.



Abbildung 3-15: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von TbfNa(THF)₃ (**58**) aufgenommen bei 305 K in Benzol- d_6 .

Die Integrale der Signale zeigen, dass drei THF-Moleküle an das Natriumatom koordinieren. Mit THF-Molekülen abgesättigte Natriumkationen treten in

solvensseparierten lonenpaaren normalerweise mit sechs THF-Molekülen pro Natrium auf.^[100-103] Somit liegen vermutlich im Festkörper von **59** im Gegensatz zu **17** Kontaktionenpaare vor. Diese These wird auch durch die literaturbekannte Einkristallstruktur von $[(Ph_4C_5H)Na(THF)_3] \cdot \frac{1}{2}$ THF (**59**) bekräftigt.^[104] Verbindung **59** wird durch die Reduktion von Ph₄C₅H₂ an einem Natriumspiegel in THF erzeugt und kristallisiert direkt aus der Mutterlauge. Da keine NMR-spektroskopischen Daten von **59** vorliegen, können die Verschiebungen der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome der koordinierten THF-Moleküle nicht mit denen von **58** verglichen werden. Da sich das Tbf-Anion formal durch das Knüpfen zweier C–C-Bindungen aus dem Ph₄C₅H-Anion bilden ließe und somit eine enge strukturelle Verwandtschaft vorliegt, kann aufgrund der vorliegenden Daten eine analoge Koordination im Festkörper angenommen werden.



Abbildung 3-16: Synthese von $[(Ph_4C_5H)Na(THF)_3] \cdot \frac{1}{2}THF$ (59).^[104]

Die Kenntnis, dass **19a** mit Hilfe von Hydroxidionen deprotoniert werden kann und dass quartäre Ammoniumhydroxidbasen bereits in Alkylierungsreaktionen Verwendung fanden,^[105] veranlasste *Ramage et al.* dazu, [Tbf][N*n*-Bu₄] (**60**) als Reagenz in der Alkylierung des Tbf-Grundgerüsts in der 17-Position zu verwenden.^[12] Eine nähere Charakterisierung der Verbindung wurde jedoch nicht vorgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Vorschrift aufgegriffen und leicht modifiziert. Darüber hinaus wurden weitere Ammoniumtetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl-verbindungen synthetisiert (**Abbildung 3-17**) und strukturell charakterisiert.



Abbildung 3-17: Synthese der Ammoniumtetrabenzo[*a*,*c*,*g*,*i*]fluorenylverbindungen 60, 61 und 62.

Die Tbf-Verbindungen **60**, **61** und **62** erwiesen sich als gelbe, voluminöse Feststoffe, die sehr schlecht löslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln sind. Sie können kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden, reagieren aber über einen längeren Zeitraum unter Rotfärbung mit Luftsauerstoff. Da das während der Synthese gebildete Wasser mit keiner der dargestellten Ammoniumverbindungen weiterreagierte, sind diese offensichtlich hydrolyseunempfindlich. Die Festkörperstrukturen der drei Verbindungen wurden über die Röntgenstrukturanalyse ermittelt. [Tbf][*n*-Bu₄N] (**60**) kristallisiert beim Abkühlen einer gesättigten THF/Toluol Lösung (1:1) in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-18: Molekülstruktur von **60** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle, fehlgeordnete C-Atome nur einfach). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.400(3), C1–C5 1.405(3), C2–C3 1.431(3), C3–C4 1.438(3), C4–C5 1,432(3), N(1)–C(30) 1.520(3), N(1)–C(34) 1.520(3), N(1)–C(38) 1.518(3), N(1)–C(42) 1.518(2), C30-N1-C34 111.1(2), C30-N1-C38 107.0(2), C30-N1-C42 110.9(2), C34-N1-C38 110.4(2), C34-N1-C42 106.9(2), C38-N1-C42 110.6(2).

Alle Bindungslängen und -winkel im Molekül von **60** liegen im erwarteten Bereich. Tbf-Anionen und $[n-Bu_4N]^+$ -Kationen liegen separiert voneinander vor und es können keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen den Ionen ausgemacht werden. Das zentrale Stickstoffatom des Ammoniumkations ist leicht verzerrt tetraedrisch von den α -Kohlenstoffatomen seiner vier *n*-Butylreste umgeben.

In der Kristallpackung von **60** (**Abbildung 3-19**) können zwei Molekülstapel (α und β) unterschieden werden, die abwechselnd aus Tbf-Anionen und $[Nn-Bu_4]^+$ -Kationen aufgebaut sind und die sich entlang der a-Achse anordnen, wobei sie sich lediglich in ihrer Orientierung unterscheiden. Sie sind um 180° um die a-Achse gegeneinander verdreht. Die parallel ausgerichteten Stapel ordnen sich so gegeneinander an, dass parallel zur bc-Ebene zum einen Schichten der Tbf-Anionen und zum anderen Schichten der Ammoniumionen und freien Lösungsmittelmoleküle resultieren.



Abbildung 3-19: Schematische Darstellung der Packung in der Festkörperstruktur von **60**. Links: Stapel aus Tbf-Anionen und [N*n*-Bu₄]-Kationen. Rechts: Ansicht entlang der Gitterachse a.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **61** konnten durch Abkühlen einer in der Siedehitze gesättigten Dioxanlösung erhalten werden. [Tbf][NEt₄] (**61**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-20: Molekülstruktur von 61 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.411(2), C(1)-C(5) 1.408(2), C(2)-C(3) 1.428(2), C(3)-C(4) 1.435(2), C(4)-C(5) 1.434(2), N(1)-C(30) 1.519(2), N(1)-C(32) 1.519(3), N(1)-C(34) 1.521(2), N(1)-C(36) 1.512(3), C30-N1-C32 110.35(17), C30-N1-C34 108.27(13), C30-N1-C36 109.37(15), C32-N1-C34 108.57(14), C32-N1-C36 108.99(15), C34-N1-C36 111.29(16).

Ähnlich wie bei **60** ist auch in der Molekülstruktur von **61** das zentrale N-Atom des Tetraethylammoniumkations tetraedrisch von seinen Resten umgeben. Es können keine Auffälligkeiten ausgemacht werden. Anionen und Kationen liegen separiert und ohne Wechselwirkungen untereinander vor. Aufgrund der ähnlichen Strukturen werden die Packungen von **61** und **62** zusammen diskutiert.

Einkristalle von **62** wurden durch einen Reaktionskristallisationansatz erhalten. Dazu wurde 8b*H*-Tbf (**19a**) in der minimal nötigen Menge THF gelöst und mit einer äquimolaren Menge [NBnEt₃]OH (40%ig in Methanol) versetzt. Die Lösung wurde einmal gut durchmischt und anschließend bei Raumtemperatur gelagert. [Tbf][NBnEt₃] (**62**) kristallisiert wie **61** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-21: Molekülstruktur von 62 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.406(4), C(1)-C(5) 1.400(4), C(2)-C(3) 1.429(4), C(3)-C(4) 1.441(4), C(4)-C(5) 1.430(4), N(1)-C(30) 1.527(4), N(1)-C(32) 1.536(4), N(1)-C(34) 1.504(4), N(1)-C(36) 1.534(4) C30-N1-C32 108.3(2), C30-N1-C34 108.5(2), C30-N1-C36 107.0(2), C32-N1-C34 112.2(2), C32-N1-C36 111.6(2), C34-N1-C36 109.0(2).

Die Festkörperstrukturen von **61** und **62** weisen eine nahezu identische Packung auf (**Abbildung 3-22**). Ähnlich wie bei der Magnesiumverbindung **54** sind die Ammoniumkationen kastenförmig von vier Tbf-Anionen umgeben, nur dass hier zwei einfach geladene Kationen statt einem zweifach geladenen Kation im Kasten vorhanden sind. Die einzelnen Formationen ordnen sich zu Schichten an, welche parallel zur bc-Ebene verlaufen. Zwischen den jeweiligen Schichten aus Tbf- und Ammoniumionen liegen Schichten aus freien Lösungsmittelmolekülen, wobei je ein Molekül Dioxan in **61** und drei Moleküle THF in **62** pro [Tbf][NR₄]-Ionenpaar vorhanden sind.



Abbildung 3-22: Schematische Darstellung der Packung in den Festkörperstrukturen von 61 und 62.

Neben den bereits bekannten Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens zeigen nun auch die Ammoniumverbindungen **60**, **61** und **62** die hohe Bereitschaft des Tbf-Anions in Festkörperstrukturen dieser Verbindungsklasse separiert als Carbanion vorzuliegen. Daraus resultieren interessante und vielseitige geometrische Anordnungen.

3.2.3 Neuartige Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenderivate

Bei einer Vielzahl von Reaktionen zeigte sich, dass die Ammoniumsalze **60-62** nicht geeignet sind, um Substitutionsreaktionen mit Alkylchloriden durchzuführen, sehr wohl aber einige Alkylbromide mit diesen Verbindungen reagieren. Darüber hinaus wurde gefunden, dass bei der Verwendung von aliphatischen Bromoalkoholen ein Schützen der Hydroxygruppe nicht erforderlich ist. So konnte 17PrOH-Tbf (**63**) erfolgreich synthetisiert werden, indem [Tbf][N*n*-Bu₄] (**60**) in Dioxan suspendiert, unter Rückfluss erhitzt und dann mit einer äquimolaren Menge 3-Brompropanol versetzt wurde. Nach Extraktion des Rohprodukts mit Diethylether, um dieses vom Ammoniumbromid zu trennen, wurde **63** aus einem Chloroform/*n*-Hexan-Gemisch umkristallisiert und in 37% Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten.



Abbildung 3-23: Synthese von 17PrOH-Tbf (63).

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **63** ist in **Abbildung 3-24** gezeigt. Die aromatischen Protonen liefern Signale mit typischen Multiplizitäten im Bereich von 7.60 bis 8.81 ppm. Das Signal für das H-Atom in der 17-Position tritt bei 5.12 ppm in Form eines Triplets auf und ist somit 0.49 ppm weiter tieffeldverschoben als das Singulet der 17*H*-Protonen im 17*H*-Tbf (**19b**). Die H-Atome der drei Methylengruppen geben Signale bei 3.07 (t), 2.72 (td) und 0.56-0.62 (m) ppm. Das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe weist ein breites Signal bei 1.20 ppm auf.



Abbildung 3-24: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von 17PrOH-Tbf (**63**) aufgenommen bei 304 K in Chloroform- d_1 .

Im EI-MS-Spektrum der Verbindung stellt das Mutterion mit einem m/z-Verhältnis von 424.1 auch das Basissignal dar. Die Abspaltung des Propylrestes führt zu dem Vorhandensein eines Signals bei m/z = 364.0 mit einer relativen Intensität von 98%.

Neben der Einführung eines Alkylrestes mit terminaler Hydroxygruppe wurde auch die Installation eines Alkylrestes mit Carboxylfunktion an das Tbf-Grundgerüst angestrebt. Dies wurde nach einer Vorschrift von *Hamilton et al.*, in der Fluorenylderivate mit Carbonsäuren umgesetzt wurden, erreicht.



Abbildung 3-25: Synthese von 17PrCOOH-Tbf (64).

Zur Synthese von **64** wurde dementsprechend zunächst die Deprotonierung von 8b*H*-Tbf (**19a**) mit *n*-BuLi in THF unter Bildung von [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) durchgeführt.

Die entstandene grün-gelbe Lösung wurde dann bei -78 °C über eine Kanüle mit einer Lösung aus 2-Brombuttersäure in THF versetzt, die zuvor bei -78 °C mit *n*-BuLi gerührt worden war. Der Reaktionsfortschritt wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt, so dass nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur und anschließenden 2.5 h Erhitzen unter Rückfluss kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte. Nach Versetzen mit Wasser und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erfolgte die Zugabe 1 molarer Natronlauge. Dabei wurde das Ausfallen eines gelben Feststoffs, des Natriumsalzes des Produktes, beobachtet. Aus diesem Grunde wurde der Feststoff abfiltriert, in Wasser suspendiert und die Lösung mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuert. Die dann vorliegende Säure wurde mit Wasser, Ethanol sowie *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Einkristalle der Carbonsäure **64** konnten durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Chloroformlösung der Verbindung gezüchtet werden. Verbindung **64** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. **Abbildung 3-26** zeigt eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle.



Abbildung 3-26: Molekülstruktur von **64** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, mit Ausnahme von H2 keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–C33 1.225(2), O2–C33 1.324(2), C1–C2 1.516(2), C1–C5 1.521(2), C1–C30 1.583(2), C2–C3 1.373(2), C3–C4 1.481(2), C4–C5 1.379(2), C30–C33 1.518(2), O1-C33-O2 122.81(16), O1-C33-C30 124.95(16), O2-C33-C30 112.24(15).

Die C1–C30-Bindung ist mit 1.583(2) Å die längste C–C-Einfachbindung im Molekül. Die C–O-Einfachbindung O2–C33 beträgt 1.324(2) Å und die C=O-Doppelbindung O1–C33 1.225(2) Å. Der Carboxylwinkel O1-C33-O2 misst 122.81(16)° und auch alle weiteren strukturellen Parameter sind im erwarteten Bereich.^[98] Die Erweiterung des Tbf-Systems um einen Alkylrest kann beispielsweise mit Einführung eines *tert*-Butylrestes realisiert werden. Dazu wurde zunächst die Lithiumverbindung **17** in THF aus 8b*H*-Tbf (**19a**) mit *n*-Butyllithium generiert und *in situ* mit *tert*-Butylchlorid umgesetzt. Dabei spielte die Reaktionstemperatur eine entscheidende Rolle. Bei Raumtemperatur fand keine Umsetzung zu **65** statt, während oberhalb von 60 °C eine rasche Zersetzung von **17** mit einhergehender Bildung von 17*H*-Tbf (**19b**) stattfand. Daher wurde das Reaktionsgemisch für sieben Tage bei 40 °C gerührt, wobei ein voluminöser gelber Feststoff ausfiel. Nach Hydrolyse, Extraktion mit Dichlormethan und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein gelber Feststoff erhalten, der sich durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse als Gemisch von 17*t*-Bu-Tbf (**65**) und 17*H*-Tbf (**19b**) erwies. Da sich von den beiden Komponenten lediglich **65** in *n*-Hexan löst, konnte das Gemisch durch eine Extraktion aufgetrennt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknung des Produktes im Hochvakuum wurde 17*t*-Bu-Tbf (**65**) in 19% Ausbeute isoliert.



Abbildung 3-27: Synthese von 17*t*-BuTbf (65).

17*t*-Bu-Tbf (**65**) kristallisiert aus *n*-Hexan in Form gelber Plättchen in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Molekülen pro Elementarzelle und die Molekülstruktur ist in **Abbildung 3-28** gezeigt.



Abbildung 3-28: Molekülstruktur von **65** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.5178(12), C1–C5 1.5195(12), C1–C30 1.6023(13), C2–C3 1.3818(12), C3–C4 1.4795(12), C4–C5 1.3783(12), C30–C31 1.5374(14), C30–C32 1.5288(14), C30–C33 1.5285(13), C2-C1-C30 113.34(7), C5-C1-C30 108.56(7).

Aufgrund der Abstoßung von Tbf-Ringsystem und *tert*-Butylgruppe resultiert eine recht lange C1–C30-Bindung von 1.6023(13) Å. Die Doppelbindungen des zentralen Fünfringes sind erwartungsgemäß zwischen C2/C3 und C4/C5 lokalisiert und 1.3818(12) bzw. 1.3783(12) Å lang.

Der Schmelzpunkt von **65** liegt mit 201 °C deutlich niedriger als der des 17*H*-Tbf (**19b**). In Bezug auf die potentielle Anwendbarkeit der Verbindung als Substrat in der Herstellung von Nanoröhrchen mit Hilfe des Templatbenetzungsverfahrens könnte sich diese Tatsache als vorteilhaft erweisen, da bislang untersuchte Tbf-Derivate mit ähnlichem Schmelzpunkt wenig Zersetzung zeigten und gute durchschnittliche Röhrchenlängen hervorbrachten.^[38]

Tabelle 3-1: Schmelzpunkte von Tbf-Derivaten und die durchschnittliche Länge ihrer Nanoröhrchen, hergestellt durch Templatbenetzung.^[38]

Substrat	mp [°C]	Ø Röhrchenlänge [µm]
8b <i>H-</i> /17 <i>H</i> -Tbf (19a/b)	285	28
17TMS-Tbf	168	39
17Bn-Tbf	197-201	42

Eine weitere interessante Derivatisierung von **19** ist die Verknüpfung von zwei Tbf-Einheiten über eine kurze aliphatische Brücke. Diese bringt Verbindungen hervor, die sowohl interessante Substrate zur Fertigung von Nanoröhrchen als auch Vorstufen von potentiellen Liganden für sterisch anspruchsvolle *ansa*-Metallocenkomplexe darstellen. In diesem Zusammenhang ist eine Methylenbrücke die kürzeste mögliche Verknüpfung, weshalb die Synthese von Bis(tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl)methan (**66**) angestrebt wurde.

Die Darstellung von **66** konnte durch die Umsetzung von [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) mit einem halben Äquivalent Dichlormethan bei 60 °C in THF erreicht werden. Während des Reaktionsverlaufs fiel das schwerlösliche Produkt in Form eines mikrokristallinen gelben Feststoffes aus der Reaktionslösung aus. Nach 40 Stunden wurde der Feststoff auf einer P4-Fritte gesammelt und mit Wasser, Toluol und Pentan gewaschen.



Abbildung 3-29: Synthese von Tbf₂CH₂ (66).

Tbf₂CH₂ (**66**) ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln recht schlecht löslich. So konnte zwar ein ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung in Chloroform-*d*₁ aufgenommen werden, für die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums war die Löslichkeit jedoch zu gering.

Verbindung **66** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer gesättigten THF-Lösung in der orthorhombischen Raumgruppe *Iba2* mit vier Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-30: Molekülstruktur von **66** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.497(7), C(1)-C(5) 1.518(6), C(1)-C(30) 1.554(6), C(2)-C(3) 1.371(7), C(3)-C(4) 1.478(5), C(4)-C(5) 1.380(7), C(1)-C(30)-C(1)#1 120.7(6).

Der Winkel C(1)-C(30)-C(1)#1 über die verbrückende Methylengruppe beträgt 120.7(6)° und ist somit größer als der ideale Tetraederwinkel (109.47°), was auf den sterischen Anspruch der beiden Tbf-Systeme zurückzuführen Die ist. Doppelbindungen in den zentralen Fünfringen sind erwartungsgemäß zwischen C2/C3 (bzw. C2#/C3#) und C4/C5 (bzw. C4#/C5#) lokalisiert. Bemerkenswerterweise sind im Festköper die beiden Tbf-Einheiten eines Moleküls nicht voneinander weggedreht, sondern übereinander angeordnet. Dies ist wohl auf attraktive π - π -Wechselwirkungen zurückzuführen, was sich auch in kurzen intramolekularen C···C-Abständen zwischen Kohlenstoffatomen der gegenüberliegenden Tbf-Einheiten widerspiegelt. Der kürzeste C···C-Abstand dieses Typs kann zwischen C2 und C5# bzw. C2# und C5 gefunden werden und beträgt 3.163 Å. Er ist somit um 0.237 Å kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Kohlenstoffatome $(\Sigma_{vdW}(C, C)).$

Verbindung **66** schmilzt bei 325 °C unter zeitgleicher Rotfärbung an Luft, was auf eine Zersetzung im Sinne einer Oxidation hinweist. Da die Darstellung von Nanoröhrchen nach der Methode der Templatbenetzung durchaus unter

Argonatmosphäre durchgeführt werden kann, könnten Versuche diesbezüglich durchgeführt werden, in denen **66** als Substrat verwendet wird. Der nichts desto trotz recht hohe Schmelzpunkt der Verbindung macht einen erfolgreichen Einsatz in diesem Verfahren dennoch eher unwahrscheinlich.

Die Einführung einer Ethylenbrücke zwischen zwei Tbf-Einheiten wurde analog zur Synthese von **66** mit 1,2-Dibromethan versucht. Nach erfolgter Reaktion und Aufarbeitung konnte jedoch kein einheitliches Produkt isoliert werden. Die Auswertung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Rohprodukts zeigte ein Gemisch aus drei Tbf-Komponenten, die weder säulenchromatographisch noch durch Umkristallisation voneinander getrennt werden konnten, und von denen **67** und **68** identifiziert wurden.





Aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Dichlormethanlösung des Produktgemisches fielen unter anderem Kristalle des Spiro(cyclopropan-1-17'-tetrabenzo[a,c,g,i]fluoren) (68) aus, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung 68 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-32: Molekülstruktur von **68** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.4855(14), C1–C16 1.5198(19), C2–C3 1.3828(15), C3–C3# 1.475(2), C16–C16# 1.485(3), C1-C16-C16# 60.76(7), C2-C1-C16 120.91(8), C2-C1-C16# 123.4(8), C16-C1-C16# 58.48(13).

Das Molekül von **68** besitzt in der Kristallstruktur eine zweizählige Symmetrieachse, die durch C1 sowie die Schwerpunkte zwischen C16/C16# auf der einen Seite und C3/C3# auf der anderen Seite verläuft, weshalb das halbe Molekül symmetrieerzeugt ist. Im zentralen Fünfring des Tbf-Grundgerüsts sind C=C-Doppelbindungen zwischen C2 und C3 bzw. C2# und C3# mit einer Bindungslänge von 1.3828(15) Å lokalisiert. Die Winkel im C₃-Ring weichen mit 60.76(7)° (C1-C16-C16#) und 58.48(13)° (C16-C1-C16#) um weniger als 2° von 60° ab. Die C–C-Bindungslängen im Ring sind mit 1.5198(19) (C1–C16) und 1.485(3) (C16–C16#) Å ungleichmäßig lang. Versuche zur gezielten Synthese von **68** schlugen bislang fehl.

In diesem Abschnitt konnten neue Tbf-basierte Polyaromaten dargestellt werden, die in Zukunft näher als Substrate für die Fabrikation von Nanoröhrchen untersucht werden können. In diesem Sinne besitzen der Alkohol **63** und die Carbonsäure **64** funktionelle Gruppen, die bei einer möglichen Dotierung mit Metallatomen oder -ionen nützlich sein können. Das mit einer Alkylgruppe ausgestattete Tbf-Derivat **65** besitzt, wie das bereits eingesetzte 17TMS-Tbf, einen Schmelzpunkt, der deutlich niedriger als der des 17*H*-Tbf (**19b**) ist und somit eine thermisch mildere Darstellung von Nanoröhrchen ermöglichen könnte. Dagegen scheint **66** eher geeignet zu sein, um als Precursor für *bent*-Metallocene mit sterisch anspruchsvollem Tbf-System zu fungieren.

3.3 Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenylcobaltverbindungen

In den nächsten Abschnitten sollen Übergangsmetalltetrabenzo[a,c,g,i]fluorenylderivate vorgestellt werden. Nachdem Titan, Mangan und Eisenverbindungen Synthese umfassend untersucht wurden. Interesse galt das der und Charakterisierung von Cobaltkomplexen mit Tbf-Liganden. Ein Zugang zu dieser Verbindungsklasse ist aus mehrerlei Hinsicht erstrebenswert. So stellen TbfCo(I)-Komplexe potentielle Katalysatoren für [2+2+2]-Cycloadditionen von Alkinen und Nitrilen dar. Dabei könnte durch die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Tbf-Liganden im Vergleich zu korrespondierenden Cp-Katalysatoren die Regioselektivität solcher Reaktionen positiv beeinflusst werden. Des Weiteren könnten Tbf-basierte Cobaltkomplexe elektrochemisch untersucht werden, um den elektronischen Einfluss des Liganden in Komplexen später Übergangsmetalle gegenüber dem eines Cp-Systems abschätzen zu können. Ähnliche Bestrebungen

46

scheiterten beim FeTbf₂ $(\mathbf{4})^{[7]}$ aufgrund der zu schlechten Löslichkeit dieser Verbindung.

3.3.1 Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenylcobalt(l)verbindungen

Für die Darstellung von TbfCo(I)-Komplexen wurden Transmetallierungsreaktionen ausgehend vom [(Ph₃P)₃CoCl] (**69**) durchgeführt. So entstand bei der Umsetzung von **69** mit [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) zunächst TbfCo(PPh₃)₂, dessen Isolierung bislang nicht gelang, da diese Verbindung im Gegensatz zu CpCo(PPh₃)₂ (**24**) thermisch äußerst instabil ist und bereits die Lagerung einer Reaktionslösung bei -30 °C über wenige Tage mit Zersetzung einhergeht.

Zur Synthese von TbfCo(COD) (**70**) wurde daher eine Suspension aus **17** und **69** nach einer Stunde Rühren mit 1.1 Äquivalenten Cyclooctadien versetzt und das Reaktionsgemisch weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Via Filtration über Al₂O₃ konnten das freigesetzte LiCl und braune feste Rückstände abgetrennt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum musste das freie Triphenylphosphin über eine Umkristallisation aus Toluol entfernt werden, was die Ausbeute auf 44% rotes kristallines **70** beschränkt. Der Komplex zersetzt sich bei 231 °C.



Abbildung 3-33: Synthese von TbfCo(COD) (70).

Die beim Umkristallisieren erhaltenen roten Nadeln wurden für eine Röntgenstrukturanalyse herangezogen. TbfCo(COD) (**70**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.



Abbildung 3-34: Molekülstruktur von 70 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Ct1 1.733, Co1–C30 2.023(3), Co1–C33 2.019(3), Co1–C34 2.022(3), Co1–C37 2.016(3), C1–C2 1.416(4), C1–C5 1.408(4), C2–C3 1.430(4), C3–C4 1.463(4), C4–C5 1.438(4), C30–C37 1.410(5), C33–C34 1.383(4), C(30)-Co(1)-C(33) 84.64(13), C(30)-Co(1)-C(34) 93.79(13), C(30)-Co(1)-C(37) 40.86(13), C(33)-Co(1)-C(34) 40.02(12), C(33)-Co(1)-C(37) 102.72(13), C(34)-Co(1)-C(37) 84.76(12) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5).

Die ermittelten Bindungslängen bzw. Atomabstände stimmen mit denen des CpCo(COD) (**23**)^[106] gut überein. Die Co–Ct-Abstände betragen 1.73 Å in **70** und 1.72 Å in **23**. Die durchschnittliche Co–C-Bindungslänge in **70** ist 2.020 Å lang und die in **23** beträgt 2.016 Å. Lediglich eine der C=C-Doppelbindungen in **70** ist mit 1.383(4) Å etwas kürzer als im Molekül von **23**, in dem beide C=C-Doppelbindungen 1.412(4) Å lang sind.

Im ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, 305 K) von **70**, gemessen in Benzol- d_6 , geben die olefinischen Protonen ein Multiplett bei 2.76-2.68 ppm. Die H-Atome der sp³- hybridisierten Kohlenstoffatome liefern je ein Multiplett bei 1.58-1.46 ppm und 1.06-0.96 ppm.

Im CI-Massenspektrum von **70** (**Abbildung 3-35**) findet sich das [M+H]⁺-Signal mit einem m/z-Verhältnis von 532.3 als Basissignal. Das experimentell ermittelte Isotopenmuster ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten. Mit nächsthöchster Intensität folgen die Signale für das [Tbf+H]⁺-Fragment (367.3) mit 40% und das [COD+H]⁺-Fragment (109.2) mit 34% relativer Häufigkeit.



Abbildung 3-35: CI-MS-Spektrum von TbfCo(COD) (**70**). Inlet: Vergleich des Isotopenmusters vom [M+H]⁺-Signal mit dem berechneten Isotopenmuster.

In den vergangenen 30 Jahren wurden zahlreiche Anstrengungen zur Synthese von Komplexen vom Typ CpCo(COD) unternommen, wobei der Cp-Ring sowohl mit elektronenziehenden als auch -schiebenden Resten modifiziert wurde.^[107] Neben Untersuchungen zur Reaktivität solcher Verbindungen^[108, 109] stand vor allem die Optimierung der Chemoselektivität sowie der katalytischen Effektivität in der Darstellung substituierter Pyridine im Mittelpunkt.^[46, 110, 111] In diesem Zusammenhang stellt **70** mit dem η^5 -koordinierten raumfüllenden Tbf-Liganden eine interessante Erweiterung dieser Verbindungspalette dar.

Die Synthesevorschrift für das TbfCo(COD) (**70**) konnte zur Darstellung verschiedener TbfCo(I)pentafulven-Komplexe adaptiert werden. Bei der Verwendung von Diarylpentafulvenen als η^4 -koordinierende Liganden konnten die Produkte an zuvor getrocknetem SiO₂ oder Al₂O₃ gereinigt werden. Dafür wurden die Reaktionslösungen direkt auf unter Schutzgas gepackte Chromatographiesäulen aufgebracht und eine braune Phase aus nicht umgesetzten Edukten und Nebenprodukten konnte jeweils ausgespült werden. Die violetten Produkte blieben stets auf der stationären Phase zurück oder bewegten sich deutlich langsamer als die Verunreinigungen und konnten anschließend mit THF zügig eluiert werden. Nach

49

Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum waren lediglich geringe Mengen Lösungsmittel neben den Zielverbindungen im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindungen nachweisbar.



Abbildung 3-36: Synthese verschiedener Co(I)-Komplexe mit Tbf- oder 17Bn-Tbf-Ligand sowie einem η^4 -koordinierten Diarylpentafulvenliganden.

Nach dieser Vorschrift gelang die Isolierung von TbfCo(*p*-Tol₂Fv) (**72**) mit 40 % Ausbeute. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 207-209 °C und das ¹H-NMR-Spektrum von **72** ist **Abbildung 3-37** in gezeigt. Das Singulett für das 17*H*-Atom des Tbf-Liganden kann bei 6.02 ppm gefunden werden. Die weiteren aromatischen Signale des Tbf-Liganden liegen im Bereich von 8.84 bis 7.29 ppm und weisen ein typisches Tbf-Aufspaltungsmuster auf. Die Tolylgruppen des Pentafulvens besitzen ihre aromatischen H-Signale in Form von Dubletts bei 6.81 (*meta*-H) und 6.61 (*ortho*-H) ppm sowie ihr Singulett der beiden Methylgruppen bei 2.13 ppm. Den H-Atomen des Cp-Rings des Pentafulvens können die beiden Signale bei 4.07 und 3.77 ppm zugeordnet werden. Damit sind diese Signale wie auch beim Cp*Co(Ph₂Fv) (**75**) von *Wadepohl et al.* gegenüber dem freien Pentafulven stark hochfeldverschoben.^[51]



Abbildung 3-37: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von TbfCo(p-Tol₂Fv) (**72**) aufgenommen bei 300 K in Benzol- d_6 . * Toluol Signale.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Nadeln von TbfCo(p-Tol₂Fv) (**72**) kristallisierten aus einer gesättigten THF-Lösung bei 3 °C in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-38: Molekülstruktur von **72** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Ct1 1.692, Co1–C2 2.079(2), Co1–C3 2.002(2), Co1–C4 1.989(2), Co1–C5 2.063(2), C1–C2 1.456(3), C1–C5 1.463(3), C1–C6 1.383(3), C2–C3 1.411(4), C3–C4 1.423(4), C4–C5 1.413(3), C2-Co1-C3 40.41(10), C2-Co1-C5 66.55(10), C3-Co1-C4 41.77(11), C4-Co1-C5 40.78(10), (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5).

Der Co–Ct1-Abstand in **72** beträgt 1.69 Å und die C–C-Bindungslängen innerhalb des Tbf-Liganden liegen alle im typischen Bereich. Da das (η^5 -Tbf)Co(I)-Fragment 14 Valenzelektronen besitzt, liegt der Di(*para*-toly)pentafulvenligand η^4 -koordiniert vor.



Abbildung 3-39: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **72** zur Verdeutlichung der Geometrie des η^4 -koordinierten Di(*para*-toly)pentafulvenliganden.

Die Bindungen zwischen dem zentralen Co-Atom und den äußeren C-Atomen des Cp-Ringes betragen 2.002(2) Å (Co1–C3) und 1.989(2) Å (Co1–C4), womit diese etwas kürzer sind als die Bindungen zwischen dem Metall und den inneren C-Atomen des Cp-Ringes mit 2.079(2) Å (Co1–C2) und 2.063(2) Å (Co1–C5). Einen deutlich größeren Abstand von 2.330 Å nimmt das Zentralmetall entsprechend zum endo-Pentafulvenkohlenstoffatom C1 ein. Dies liegt darin begründet, dass eine Planarität des Cp-Ringes, wie sie im freien Di(para-tolyl)pentafulven gefunden wird, in 72 nicht vorliegt. Das C1-Atom ragt aus der Ebene, die durch die Atome C2, C3, C4 und C5 bestimmt ist, zu der Seite hinaus, die dem Metall gegenüberliegt. Die so konstruierte Ebene schließt mit der Ebene, die durch die C-Atome C1, C2 und C5 bestimmt wird, einen Winkel von 13.6° ein. Während die C-C-Einfachbindungslängen des Pentafulvensystems (C1-C2 1.456(3) Å, C1-C5 1.463(3) Å, C3-C4 1.423 Å) im koordinierten Liganden denen des freien Di(para-tolyl)pentafulvens (C1-C2 1.465(2) Å, C1-C5 1.458(3) Å, C3-C4 1.445(3) Å) entsprechen, sind die C=C-Doppelbindungen im koordinierten System (C1–C6 1.383(3) Å, C2–C3 1.411(4) Å, C4–C5 1.413(3) Å) deutlich gegenüber denen im freien (C1–C6 1.359(2) Å, C2–C3 1.340(3) Å, C4–C5 1.344(3) Å) aufgeweitet.^[112]

Der Komplex **72** wurde massenspektrometrisch untersucht (**Abbildung 3-40**), wobei als Ionisationsmethode die Elektrosprayionisation gewählt wurde. Als Lösungsmittel diente THF. Das Basissignal wird durch das [M+OH]⁺-Fragment geliefert. Diese beobachtete OH-Anlagerung an das Mutterion kann durch das vorherige Spülen des Massenspektrometers mit Methanol begründet werden und ist ein häufig auftretendes Phänomen. Das zweitintensivste Signal mit einer relativen Häufigkeit von 47% ist das $[M]^+$ -lon mit m/z = 682.2. Ein Vergleich des Isotopenmusters dieses Signals mit dem theoretisch berechneten Isotopenmusters der Summenformel des Produkts von C₄₉H₃₅Co zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Im Verlauf der Messung ist das Entstehen eines Signal bei m/z = 789.1 zu beobachten, welches mit fortschreitender Messzeit an Intensität zunimmt und dem $[Tbf_2Co]^+$ -Fragment zugeordnet werden kann. Ein ebenfalls intensives Signal mit einer relativen Häufigkeit von 21% kann bei m/z = 441.1 ausgemacht werden.



Abbildung 3-40: ESI-MS-Spektrum von TbfCo(p-Tol₂Fv) (72). Inlet: Vergleich des Isotopenmusters vom [M]⁺-Signal mit dem berechneten Isotopenmuster.

Das $[M+OH]^+$ -Fragment wurde eingefangen und im MS-MS-Modus untersucht. Hierbei kann eine primär ablaufende Fragmentierung unter Abspaltung einer Masse von 258, was exakt der Masse eines *p*-Tol₂Fv-Moleküls entspricht, ausgemacht werden. Es resultiert dabei das bereits im Ursprungsspektrum detektierte Signal bei m/z = 441.1.

Dieses Fragment konnte im MS-MS-MS-Modus eingefangen und weiter fragmentiert werden. Als Hauptfragmentierungsprodukt kann ein Signal bei m/z = 364.5 ausgemacht werden. Diese Masse kann einem [Tbf-H]⁺-Fragment zugeordnet werden. Die entsprechenden Spektren sind in **Abbildung 3-41** gezeigt.



Abbildung 3-41: Oben: ESI-MS-MS(699)-Spektrum von 72. Unten: ESI-MS-MS(699)-MS(441)-Spektrum von 72.

Die hohe Stabilität der untersuchten Fragmente unter den Bedingungen der ESI-Massenspektrometrie macht diese Methode zu einem besonders nützlichen analytischen Werkzeug für die Untersuchung von TbfCo(I)pentafulvenkomplexen.

Das Redoxverhalten der Cobalt(I)-Verbindung **72** wurde mittels der Cyclovoltammetrie (CV) sowie der differentiellen Pulsvoltammetrie (DPV) untersucht (**Abbildung 3-42**). Eine 1 mM Lösung des im Leitelektrolyten gelösten Komplexes diente als Analyt. Der Leitelektrolyt bestand aus einer 0.1 mM [*n*-Bu₄N][PF₆] Lösung in THF. Es wurden eine Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, ein Pt-Blech als Gegenelektrode und eine *Haber-Luggin*-Dual-Referenzelektrode^[113] als Referenzelektrode verwendet. Die Spektren sind gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) als Referenz aufgetragen. Zum unmittelbaren Vergleich wurde eine 1mM Lösung 17*H*-Tbf (**19b**) unter analogen Messbedingungen ebenfalls mit CV sowie DPV untersucht.



Abbildung 3-42: Cyclovoltammogramm von TbfCo(p-Tol₂Fv) (**72**) gegen Fc/Fc⁺, aufgenommen mit einer Scan Rate von 0.1 V/s, mit Differenzpulsvoltammogramm, aufgenommen mit einer Scanamplitude von 0.05 V. Inlet: Cyclovoltammogramm von 17*H*-Tbf (**19b**) gemessen unter gleichen Bedingungen.

Im Cyclovoltammogramm von **72** ist ein mehrfacher Elektronentransfer^[114] zu beobachten. Die Messung wurde bei dem Ruhezellpotential von -1.007 V gestartet. Insgesamt können fünf guasireversible Redoxstufen mit Formalpotentialen E⁰ von 0.168 V, -0.540 V, -0.982 V, -2.086 V und -2.796 V beobachtet werden, die dem Komplex zuzuordnen sind. Eine quasirevesible Redoxstufe bei -2.422 V ist wohl aufgrund ihrer sehr geringen Intensität einer Verunreinigung zuzuschreiben, jedoch keinem freien 17H-Tbf (19b), welches eine irreversible Redoxstufe mit einem Formalpotential von -2.568 V besitzt. Im dritten Halbscan tritt sowohl beim Komplex 72 als auch beim Kohlenwasserstoff **19b** bei -0.691 V ein Oxidationssignal auf, dass jeweils im ersten Halbscan nicht vorhanden war. Daher ist davon auszugehen, dass dieses Signal der Oxidation einer im zweiten Halbscan gebildeten Spezies zuzuordnen ist, die beide Verbindungen gemein haben. Die gemessenen Stromsignale im CV von 72 > 0.4 V bzw. < -3 V sind auf die Zersetzung von Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen. Demzufolge ist der Komplex in der Lage, fünf Elektronentransferreaktionen einzugehen und liegt in den Formen $[TbfCo(p-Tol_2Fv)]^{2+}$ bis $[TbfCo(p-Tol_2Fv)]^{3-}$ vor. Auch der von Wadepohl et al. synthetisierte Komplex Cp*Co(Ph₂Fv) (75) wurde bereits 1999 elektrochemisch untersucht und die Standardpotentiale E⁰ wurden, auch wenn nicht alle aus dem abgebildeten Cyclovoltammogramm (**Abbildung 3-43**) ersichtlich sind, gegen die SCE (Kalomel-Elektrode) bestimmt.^[51]



Abbildung 3-43: Links: Cyclovoltammogramm von **75**; Lösungsmittel: Propylencarbonat; Leitelektrolyt: [*n*-Bu₄N][PF₆]. Rechts: Standardpotentiale der Redoxstufen gegen SCE.^[51]

Aufgrund der vollkommen unterschiedlich gewählten Messparameter können die ermittelten Redoxpotentiale von **72** nicht mit den von *Wadepohl et al.* aufgeführten Potentialen verglichen werden. Es kann lediglich festgehalten werden, dass über einen breiteren Spannungsbereich gemessen und ein zusätzliches Potential gefunden wurde.

Zur Variation des aromatischen Pentafulvenliganden wurde Diphenylpentafulven herangezogen. Die Synthese von TbfCo(Ph₂Fv) (**73**) gelingt analog zur Darstellung von **72**, jedoch hat die Wahl des Materials der stationären Phase für die chromatographische Aufreinigung einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute. Bei Verwendung von SiO₂ wurden 13% und bei Verwendung von Al₂O₃ 39% Produkt isoliert. Die Reinheit der so erhaltenen Verbindungen unterscheidet sich nicht. Interessanterweise kann für **73** im Gegensatz zu **72** kein eindeutiger Schmelzpunkt bestimmt werden. Es findet eine Verfärbung der untersuchten Schmelzproben über einen breiten Temperaturbereich statt, wobei scheinbar Sinterprozesse stattfinden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **73** ist in **Abbildung 3-44** gezeigt. Die Signale des Tbf-Liganden weichen marginal von denen in **72** ab. Die *para*-H-Atome der Phenylreste des Pentafulvenliganden besitzen ein gemeinsames Multiplett mit den *meta*-H-Atomen bei 6.97-6.91 ppm. Sowohl die *ortho*-H-Atome als auch die Cp-Signale des Pentafulvens befinden sich nach erhaltenen Daten von **72** im erwarteten Bereich.



Abbildung 3-44: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von TbfCo(Ph₂Fv) (**73**) aufgenommen bei 305 K in Benzol- d_{6} . * Toluol Signale.

Massenspektrometrisch wurde **73** im CI-Modus untersucht (**Abbildung 3-45**). Zwar kann das Mutterion der Verbindung mit einem m/z-Verhältnis von 654.4 detektiert werden, jedoch besitzt das Signal lediglich eine relative Intensität von 1%. Das Basissignal besitzt ein m/z-Verhältnis von 520.4 und kann auf die Bildung des Fragments [($Co(Ph_2Fv)_2$)+H]⁺, was einem protonierten Bis(diphenyl)pentafulven-cobaltkomplex gleichkommt, zurückgeführt werden. Zu dieser Beobachtung passt ebenfalls das Auftreten eines Signals bei m/z = 287.3 der relativen Häufigkeit von 18%. Diese Masse kann einem Fragment der Zusammensetzung [$Co(Ph_2Fv)-2H$]⁺ zugeordnet werden. Das Fragment des protonierten Pentafulvenliganden [Ph_2Fv+H]⁺ kann bei m/z = 231.2 mit einer relativen Intensität von 25% ausgemacht werden.

Das primäre Auftreten von Fragmenten im CI-MS-Spektrum von **73**, die einen Pentafulvenliganden tragen steht im Gegensatz zu dem ESI-MS-Spektrum des artverwandten Komplexes **72**, in dem primär Fragmente mit Tbf-Liganden detektiert wurden. Offensichtlich ermöglicht die Wahl der Art der Ionisierung bei TbfCo(I)-pentafulvenkomplexen verschiedene Hauptfragmentierungen und somit eine erweiterte massenspektrometrische Charakterisierung dieser Verbindungsklasse.



Abbildung 3-45: CI-Massenspektrum von 73.

Zur Variation des Tbf-Liganden wurde die 17Bn-Tbf-Gruppe in das Cobaltpentafulvensystem eingeführt. Die Synthese und Aufreinigung von 17Bn-TbfCo(*p*-Tol₂Fv) (74) gelang nach dem für 72 entwickelten Protokoll. Verbindung 74 konnte in 36% Ausbeute als violetter Feststoff isoliert werden und besitzt wie 73 keinen eindeutigen Schmelzpunkt, sondern es findet wie zuvor Verfärbung mit Sinterprozessen über einen breiten Temperaturbereich statt.

Im ¹H-NMR-Spektrum (**Abbildung 3-46**) der Verbindung sind die als charakteristisch einzustufenden Signale des Pentafulvenliganden bei 6.84 ppm und 6.71 ppm (aromatische Protonen des Tolylrest), 4.10 ppm und 3.66 ppm (Protonen am Fünfring des Pentafulvens) und 2.13 ppm (Methyl-H Tolylrest) zu erkennen. Die Signale der aromatischen H-Atome des Tbf-Grundgerüsts befinden sich ebenfalls im bekannten Verschiebungsbereich und die aromatischen H-Atome der Benzylgruppe geben ein Multiplett bei 7.09-6.99 ppm. Die H-Atome der Methylengruppe des Benzylrestes liefern ein Singulett bei 5.03 ppm.



Abbildung 3-46: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von 17Bn-TbfCo(*p*-Tol₂Fv) (**74**) aufgenommen bei 305 K in Benzol-*d*₆.

Genau wie **72** eignet sich 17Bn-TbfCo(*p*-Tol₂Fv) (**74**) hervorragend für die massenspektrometrische Untersuchung via ESI-MS. Wiederrum diente THF als Lösungsmittel. Das ESI-MS-Spektrum ist in **Abbildung 3-47** gezeigt. Das Basissignal kann einem $[M+H]^+$ -Fragment mit m/z = 773.3 zugeordnet werden. Warum die Anlagerung eines Protons beobachtet wird, kann aus den vorliegenden Daten nicht geklärt werden. Wie zuvor schon bei **72** gefunden, tritt auch bei **74** ein Signal auf das dem $[M+OH]^+$ -Fragment (m/z = 789.3) zugeordnet werden kann, allerdings besitzt in diesem Fall das Signal mit 6% eine deutlich geringere relative Häufigkeit. Bei **74** kann ebenfalls das Auftreten eines Signals für das entsprechende Cobaltocenium-derivatfragment, [(17Bn-Tbf)₂Co]⁺, beobachtet werden, wobei dieses Signal im Verlauf der Messung wiederum stark anwächst.





[M+H]⁺-Fragment konnte eingefangen Das und im MS-MS-Modus gezielt fragmentiert werden (Abbildung 3-48). Hierbei konnte die Abspaltung des Pentafulvenliganden beobachtet werden, wobei einerseits die exakte Masse dieses Liganden (258.3) abgespalten wird und ein Signal bei m/z = 515.2 resultiert, und andererseits die [Ligandmasse+2] abgespalten wird, woraus das etwas intensivere Signal bei m/z = 513.3 resultiert. Des Weiteren zeigt ein Signal bei m/z = 682.3 entweder die Abspaltung der Benzylgruppe des 17Bn-Tbf-Liganden oder aber einer p-Tolylgruppe des Pentafulvenliganden an. Das Auftreten eines weiteren Signals bei m/z = 578.3 kann der Spaltung der exo-Doppelbindung des Pentafulvens und somit der Abspaltung eines $[C(pTol)_2]$ -Fragmentes zugeschrieben werden. Es ist erwähnenswert, dass eine analoge Fragmentierung beim artverwandten Komplex 72 nicht beobachtet wurde.





Abbildung 3-48: ESI-MS-MS(773)-Spektrum von 74.

17Bn-TbfCo(p-Tol₂Fv) (74) wurde unter den gleichen Bedingungen wie 72 mittels der Cyclovoltammetrie und der differentiellen Pulsvoltammetrie elektrochemisch untersucht (**Abbildung 3-49**). Hier wurde ebenfalls eine 1mM Lösung des Komplexes im Leitelektrolyt (0.1 mM [n-Bu₄N][PF₆] in THF) verwendet, sowie gegen Ferrocen/Ferrocenium referenziert. Der freie Kohlenwasserstoff 17Bn-Tbf (76) wurde unter analogen Bedingungen untersucht.

Es können vier quasireversible Redoxstufen ausgemacht werden, die eindeutig dem Komplex zugeordnet werden können. Die Formalpotentiale E⁰ von drei dieser Stufen betragen 0.168 V, -0.504 V und -2.112 V. Das Formalpotential der vierten Redoxstufe, dessen Reduktionssignal im zweiten Halbscan des CV bei -0.97 V zu erkennen ist, konnte unter den gewählten Messbedingungen nicht via DPV ermittelt werden. Wie schon im CV von **72** wird auch im dritten Halbscan des CV von **74** und des korrespondierenden freien Kohlenwasserstoffs **76** ein Oxidationspeak gefunden, dessen Potential -0.787 V beträgt. Auch hier kann angenommen werden, dass im zweiten Halbscan eine Spezies gebildet wird, deren Oxidation dieses Signal hervorruft. Nach vorliegenden Daten kann davon ausgegangen werden, dass im gewählten Spannungsbereich der CV-Messung die Spezies [BnTbfCo(p-Tol₂Fv)]⁺² bis [BnTbfCo(p-Tol₂Fv)]⁻¹ auftreten.



Abbildung 3-49: Cyclovoltammogramm von 17Bn-TbfCo(p-Tol₂Fv) (**74**) gegen Fc/Fc⁺, aufgenommen mit einer Scan Rate von 0.1 V/s, mit Differenzpulsvoltammogramm, aufgenommen mit einer Scanamplitude von 0.05 V. Inlet: Cyclovoltammogramm von 17*H*-Tbf (**76**) gemessen unter gleichen Bedingungen.

Neben den bisher gezeigten Diarylpentafulvenen können auch aliphatisch substituierte Pentafulvenliganden in TbfCo(I)-Komplexen eingesetzt werden. Als solches wurde das Adamantylidenpentafulven als η^4 -koordinierender Ligand in den TbfCo(I)-Komplex **77** implementiert. Die Reaktionsführung folgte dabei zunächst dem gleichen Protokoll wie bei der Verwendung der diaromatisch substituierten Pentafulvene, jedoch musste die Aufreinigung variiert werden, da das gelöste Produkt bei Kontakt mit SiO₂ oder Al₂O₃ unter Grünfärbung oxidiert wurde. Somit wurde nach Verstreichen der Reaktionszeit über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus wenig Toluol umkristallisiert, um freigesetztes Triphenylphosphin abzutrennen. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen roten Kristalle war wie zuvor bei **73** und **74** nicht eindeutig zu ermitteln.



Abbildung 3-50: Synthese von TbfCo(AdFv) (77).

Die ¹H-NMR-Signale (500 MHz) des Tbf-Liganden von **77** in Benzol- d_6 sind nach Kenntnis der Verschiebungen in **72** und **73** in den zu erwartenden Bereichen zu finden. Darüber hinaus können die Cp-H-Signale des Pentafulvenliganden ebenfalls stark hochfeldverschoben gegenüber dem freien Pentafulven bei 4.30 und 3.01 ppm ausgemacht werden. Die aliphatischen H-Atome des Adamantylrests geben fünf Multipletts im Bereich von 1.84 bis 0.82 ppm.

TbfCo(AdFv) (77) kristallisiert aus Toluol in Form roter Plättchen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-51: Molekülstruktur von 77 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Ct1 1.700, Co1–C2 2.067(3), Co1–C3 1.990(3), Co1–C4 1.992(3), Co1–C5 2.082(3), C1–C2 1.458(4), C1–C5 1.460(4), C1–C6 1.359(4), C2–C3 1.412(4), C3–C4 1.426(4), C4–C5 1.412(4), C2-Co1-C3 40.68(12), C2-Co1-C5 66.02(12), C3-Co1-C4 41.97(13), C4-Co1-C5 40.46(13) (Ct1 = Schwerpunkt C16-C20).

Im Molekül von **77** liegt ein Co–Ct-Abstand von 1.70 Å vor. Alle Bindungslängen und -winkel des η^5 -koordinierten Tbf-Liganden liegen im erwarteten Bereich. Wie zuvor bei **72** liegt der AdFv-Ligand in **77** η^4 -koordiniert an das zentrale Co-Atom vor. Bezüglich der Pentafulveneinheit des AdFv-Liganden kann eine zu **72** (**Abbildung 3-39**) analoge Bindungssituation und Koordinationsgeometrie gefunden werden. Die Co–C-Bindungslängen zu den äußeren C-Atomen des Pentafulvens betragen 1.990(3) Å (Co–C3) und 1.992(3) Å (Co–C4), während sich die etwas längeren
Co–C-Abstände zu den inneren C-Atomen auf 2.067(3) Å (Co–C2) und 2.082(3) Å (Co–C5) belaufen. Zwischen dem zentralen Metallatom und dem *endo*-Pentafulvenkohlenstoffatom C1 findet sich ein Abstand von 2.382 Å, womit eine Bindung zwischen diesen Atomen ausgeschlossen werden kann. Während die C–C-Einfachbindungslängen des Pentafulvensystems (C1–C2 1.458(4) Å, C1–C5 1.460(4) Å, C3–C4 1.426(4) Å) im koordinierten Liganden denen des freien Adamantylidenpentafulvens (C1–C2 1.459(2) Å, C1–C5 1.459(2) Å, C3–C4 1.451(3) Å) entsprechen, sind die C=C-Doppelbindungen im koordinierten System (C1–C6 1.359(4) Å, C2–C3 1.412(4) Å, C4–C5 1.412 (4) Å) deutlich länger als im freien Adamantylidenpentafulven (C1–C6 1.342(2) Å, C2–C3 1.327(3) Å, C4–C5 1.337(3) Å).^[115] Die C–C-Einfachbindungen im Adamantylidenrest des Komplexes **77** liegen zwischen 1.510(4) Å (C6–C7) und 1.540 Å (C10–C11).

Wie zuvor bei **73** wurde die massenspektrometrische Untersuchung von **77** mit der CI-Ionisationsmethode vorgenommen. Das erhaltene Spektrum ist in **Abbildung 3-52** gezeigt.





Auch im Massenspektrum von **77** liefert das Fragment $[Co(AdFv)_2+H]^+$ des protonierten Bispentafulvencobaltkomplexes das Basissignal bei m/z = 456.4. Das Mutterion $[M+H]^+$ kann mit nur sehr geringer relativer Intensität von 0.3% bei einem m/z-Verhältnis von 623.5 detektiert werden. Analog zu den in **73** gefundenen Signalen sind auch im MS-Spektrum von **77** pentafulvenhaltige Fragmente vom Typ

 $[Co(AdFv)-2H]^+$ und $[AdFv+H]^+$ bei einem m/z-Verhältnis von 255.3 und 199.2 mit 91% bzw. 37% relativer Häufigkeit vorhanden. Darüber hinaus gibt protoniertes Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren in Form von $[(TbfH)+H]^+$ bei m/z = 367.3 ein Signal mit 2% relativer Intensität.

Durch die Synthese der vorgestellten TbfCo(I)-Komplexe konnte eine generelle Methode zur Darstellung dieser Verbindungsklasse etabliert werden. Es zeigte sich, dass die Massenspektrometrie mit Elektrosprayionisation sowie die cyclische Voltammetrie hervorragend geeignet sind, um TbfCo(I)pentafulvenkomplexe weiterführend zu charakterisieren.

3.3.2 Kristallstruktur des Cobaltocenderivates (η^5 -Tbf)₂Co(II)

Eine direkte Synthese des Cobaltocenderivates **78**, ausgehend von Tetrabenzo-[*a,c,g,i*]fluorenylalkalisalzen und Cobalt(II)chlorid, gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Bei einem Kristallisationsversuch von TbfCo(*p*-Tol₂Fv) (**72**) nach **Abbildung 3-53** zeigte sich jedoch, dass *in situ* generiertes **72** unter längerer thermischer Belastung in THF in schwarzes **78** sowie eine bislang in Konstitution unbekannte rote Verbindung überführt wird. Die CI-massenspektrometrischen Untersuchungen von **73** und **77** geben einen Hinweis darauf, dass es sich bei dem nicht charakterisierten Nebenprodukt um einen Bispentafulvenkomplex des Cobalts handeln könnte, wofür bislang jedoch jeglicher analytischer Beweis aussteht.

$$[Tbf][Li(THF)_4] + [(Ph_3P)_3CoCI] + p-Tol_2Fv$$

$$\frac{THF, 60 °C, \\ 13 d \\ - LiCl \\ - 3 PPh_3$$

$$78$$

Abbildung 3-53: Reaktionsschema zur Generierung von 78.

Zur Reaktion wurden die Edukte in THF suspendiert und unter verminderten Druck bei 60 °C im Trockenofen gelagert. Nach 13 Tagen hatten sich Kristalle von Tbf₂Co (**78**) an der Glaswand am Rand der Reaktionslösung gebildet, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Komplex **78** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle.



Abbildung 3-54: Molekülstruktur von **78** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Co1–Ct1 1.736, C1–C2 1.439(2), C1–C5 1.427(2), C2–C3 1.426(2), C3–C4 1.464(2), C4–C5 1.432(2) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5).

Tbf₂Co (**78**) ist das erste Tbf-Metallocenderivat, dessen Molekülstruktur im Festkörper nicht in einer annähernd ekliptischen, sondern in einer gestaffelten Konformation vorliegt. Der Co–Ct-Abstand beträgt 1.736 Å. Dieser Parameter ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen. So besitzt Cobaltocen (**79**) eine durchschnittliche Co–C-Bindungslänge von 2.096 Å bzw. einen Co–Ct-Abstand von 1.726 Å.^[116] Beim Bis(η^5 -tetraphenylcyclopentadienyl)cobalt (**80**) findet sich ein Co–Ct-Abstand von 1.771 Å.^[117]

3.3.3 Eine neue Festkörpermodifikation von CoCl₂·1.5THF

Um getrocknetes Cobalt(II)chlorid in eine besser lösliche und nochmals aufgereinigte Form zu überführen, wurde die Darstellung von CoCl₂ 1.5THF nach Sobota et al. gewählt, wobei die röntgenographisch bestimmte Modifikation 81a resultieren sollte.^[118] Die Literaturvorschrift sieht vor, CoCl₂ über zehn Stunden in siedenden THF zu lösen und anschließend das Produkt über den Zeitraum von einer Woche in der Kälte zu kristallisieren. Modifikation 81a kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit den Gitterkonstanten a = 9.931(7) Å, b = 10.573(9) Å, c = 10.919(9) Å, den Winkel den Elementarzelle $\alpha = 62.63(7)^\circ$, $\beta = 67.88(7)^\circ$, $\gamma = 81.64(7)^\circ$ und einem Zellvolumen von V = 942.7(16) $Å^3$, wobei Z = 2 ist. Verbindung **81a** besitzt eine Molekülstruktur, die bezüglich des Metallatoms als vierkernig bezeichnet werden kann. Während alle THF-Moleküle dativ an Cobaltatome gebunden sind, können sechs μ^2 -verbrückende Chloratome von zwei endständigen einfach gebundenen unterschieden werden. Die Cobaltatome besitzen verschiedene zwei

Koordinationsgeometrien. Zum einen können CoCl₃THF-Tetraeder und zum anderen CoCl₄(THF)₂-Oktaeder mit *cis*-ständigen THF-Molekülen ausgemacht werden.



Abbildung 3-55: Synthese von CoCl₂.1.5THF in der schematisch dargestellten Modifikation **81a** nach Sobota et al.^[118]

Um gegenüber der literaturbekannten Vorschrift die Synthesezeit zu verkürzen und die eingesetzte Menge an Lösungsmittel zu minimieren, wurde CoCl₂ auf eine Schlenkextraktionsfritte überführt und mit THF im Umlauf extrahiert, bis dass zurücklaufende Lösungsmittel farblos war. Beim Abkühlen der Extraktionslösung auf Raumtemperatur fielen intensiv blaue Nadeln aus. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert, um die vollständige Kristallisation des Produktes zu Die auf diese Weise erhaltenen ermöglichen. Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet und es zeigte sich, dass die neue Modifikation 81b des CoCl₂·1.5THF vorlag. 81b kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit den Gitterkonstanten a = 11.496(1) Å, b = 12.702(1) Å, c = 15.356(1) Å, den Winkeln der Elementarzelle α = 89.82(1)°, β = 89.75(1)°, γ = 64.91(1)° und einem Elementarzellvolumen von V = 2036.0(2) $Å^3$, wobei Z = 2 ist. Die Molekülstruktur von 81b ist in Abbildung 3-56 gezeigt. Beim Versuch der Ermittlung des Schmelzpunktes in einer abgeschmolzenen Kapillare konnte eine deutliche Aufhellung der Probensubstanz oberhalb von 140 °C beobachtet werden. Des Weiteren kondensierte eine klare Flüssigkeit am kalten Ende der Kapillare. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass das koordinierte THF thermisch aus der Verbindung ausgetrieben wird.



Abbildung 3-56: Molekülstruktur von **81b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, fehlgeordnete C-Atome nur einfach). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Co1–Cl1 2.464(5), Co1–Cl2 2.457(5), Co1–Cl2#1 2.421(5), Co1–Cl3 2.468(4), Co1–O1 2.064(10), Co1–O2 2.111(12), Co2–Cl1#1 2.265(5), Co2–Cl3 2.269(5), Co2–Cl4 2.289(5), Co2–Cl5#2 2.365(5) Co3–Cl4 2.459(4), Co3–Cl5 2.431(4), Co3–O3 2.070(13).

Die Bindungslängen und -winkel liegen nach Kenntnis der Struktur von **81a** im erwarteten Bereich. Der Aufbau der Festkörperstrukturen von **81a** und **81b** erfolgt nichtsdestotrotz nach unterschiedlichem Muster. Zur besseren Übersicht ist das zentrale Element der Kristallstruktur von **81b** in **Abbildung 3-57** schematisch abgebildet. Die Verbindung liegt als Koordinationspolymer vor, in dem die Kettenstränge aus vierkernigen Einheiten bestehen, die über ein Cobaltatom mit oktaedrischer Umgebung verbrückt sind. Die vierkernige Einheit besitzt den gleichen räumlichen Aufbau wie in **81a**, allerdings bestehen die tetraedrischen Elemente in **81b** aus CoCl₄-Bausteinen und es existieren keine einfach endständig gebundenen Chloratome mehr, sondern lediglich μ^2 -verbrückte. Neben den CoCl₄(THF)₂-Oktaedern mit *cis*-ständigen THF-Molekülen in der vierkernigen Einheit besitzt **81b** außerdem CoCl₄(THF)₂-Oktaeder mit *trans*-angeordneten THF-Molekülen, die als Brücke zwischen zwei vierkernigen Einheiten angesehen werden können.



Abbildung 3-57: Schematisch dargestellter Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von 81b zur Verdeutlichung tetraedrisch und oktaedrisch koordinierter Cobaltzentren.

3.3.4 Cobaltoceniumderivate des Typs $[(\eta^5 Tbf)_2 Co(III)]^*X^-$

Wie bereits unter 3.3.2 erwähnt, lieferte die direkte Umsetzung von [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) mit Cobalt(II)chlorid nicht das Cobaltocenderivat **78**. Stattdessen konnte die Bildung eines schwarzen ferromagnetischen Pulvers, vermutlich elementares Cobalt, sowie eines dunkelroten Feststoffes beobachtet werden. Zur Bestimmung der Identität der, in allen gängigen Lösungsmitteln schlecht löslichen, roten Verbindung wurde ein Diffusionskristallisationsansatz durchgeführt. Dazu wurde Cobalt(II)chlorid in einem schmalen Schlenkrohr in THF gelöst und mit einer Toluollösung von **17** überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich beim Ineinanderdiffundieren der beiden Lösungen lange Nadeln der gesuchten roten Substanz, so dass durch eine Röntgenstrukturbestimmung das Cobaltoceniumderivat **82** mit der Zusammensetzung [Tbf₂Co][CoCl₃(THF)₂] als Produkt der Reaktion nach **Abbildung 3-58** identifiziert werden konnte.

$$4 [Tbf][Li(THF)_{4}] + 5 Co^{II}Cl_{2} \xrightarrow{THF} 2 \begin{bmatrix} Tbf \\ I \\ Co^{III} \\ Tbf \end{bmatrix} \oplus \begin{bmatrix} THF \\ CI_{m,n}, Co^{II} - CI \\ CI \xrightarrow{I} \\ THF \end{bmatrix} \oplus + Co^{0} + 4 LiCI$$

$$82$$

Abbildung 3-58: Reaktionsgleichung der Umsetzung von [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) mit Cobalt(II)chlorid. Komplex **82** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Im Kristall der Verbindung befindet sich kein freies Lösungsmittel.



Abbildung 3-59: Molekülstruktur von **82** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, fehlgeordnete C-Atome nur einfach). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Ct1 1.675, Co1–Ct2 1.678, Co2–Cl1 2.2849(10), Co2–Cl2 2.3027(10), Co2–Cl3 2.2993(10), Co2–O1 2.204(3), Co2-O2 2.205(3), Cl1-Co2-Cl2 118.43(5), Cl1-Co2-Cl3 117.81(5), Cl2-Co2-Cl3 123.76(3), O1-Co2-O2 175.54(11), Ct1-Co1-Ct2 178.7 (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C30-C34).

Das $[\text{Tbf}_2\text{Co}(\text{III})]^+$ -Kation besitzt Co–Ct-Abstände von 1.675 Å und 1.678 Å. Der Ct1-Co-Ct2-Winkel weicht mit 178.7° nur leicht von der Linearität ab. Als Maß zur Verdrehung der Tbf-Liganden zueinander dient der Winkel δ , der sich nach **Abbildung 3-60** für den Fall von **82** als Torsionswinkel C1-Ct1-Ct2-C30 mit 5.3° ergibt. Das isoelektronische Tbf₂Fe (**4**) besitzt hingegen M–Ct-Abstände von 1.693 Å und 1.695 Å, einen Ct1-M-Ct2-Winkel von 176.6° und einen Winkel δ von 12.8°.



Abbildung 3-60: Winkel δ zur Bestimmung der Verdrehung zweier Tbf-Liganden gegeneinander in Metalloceneinheiten.

Das in **82** gefundene $[CoCl_3(THF)_2]^-$ Anion ist interessanterweise bislang nicht literaturbekannt. Das Cobalt(II)-Atom ist verzerrt trigonal bipyramidal von drei Chloratomen und zwei THF-Molekülen umgeben. Die Cl-Co-Cl-Winkel liegen zwischen 117.81(5)° und 123.76(3)°, der O1-Co2-O2-Winkel beträgt 175.54(11)°.

Genau wie **4** ist **82** in den gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Eine Umsetzung von **82** in siedendem Ethanol ergab allerdings eine tiefrote Lösung.

Abkühlen einer solchen Lösung auf Raumtemperatur und langsames Abdampfen des Lösungsmittels an der Luft lieferte rote Kristallblöcke, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es zeigte sich, dass eine Reaktion zum artverwandten Komplex **83** der Zusammensetzung [Tbf₂Co]Cl-2EtOH stattgefunden hatte. Dieser besitzt einen Schmelzpunkt von 337-339 °C.

Verbindung **83** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-61: Molekülstruktur von **83** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, fehlgeordnete C- und O-Atome nur einfach). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Ct1 1.679, Co1–Ct2 1.669, C1–C2 1.426(2), C1–C5 1.434(2), C2–C3 1.444(2), C3–C4 1.447(2), C4–C5 1.445(2), C30–C31 1.429(2), C30–C34 1.426(2), C31–C32 1.444(2), C32–C33 1.455(2), C33–C34 1.446(2), Ct1-Co1-Ct2 176.72 (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C30-C34).

In der Festkörperstruktur von **83** liegt das Chloridanion nicht vollkommen frei vor. Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protischen H-Atomen der Ethanolmoleküle und dem Cl⁻-Ion. Die H····Cl-Abstände betragen 2.16 Å (H2A····Cl1) und 2.31 Å (H1O····Cl1). Im [Tbf₂Co(III)]⁺-Kation liegen Co–Ct-Abstände von 1.679 Å und 1.669 Å vor. Zwischen den beiden Centroiden und dem zentralen Cobaltatom wird ein Winkel von 176.7° aufgespalten. Der Torsionswinkel δ beträgt 9.6°.

Komplex **83** ist das erste Metallocen- bzw. Metalloceniumderivat mit Tbf-Ligand, das eine ausreichende Löslichkeit besitzt, um ¹H-NMR spektroskopisch und cyclo-voltammetrisch untersucht werden zu können. Das ¹H-NMR Spektrum der

Verbindung wurde bei 40 °C in Methanol- d_4 aufgenommen und ist in **Abbildung 3-62** gezeigt.



Abbildung 3-62: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von [Tbf₂Co]Cl·2EtOH (**83**) aufgenommen bei 323 K in Methanol-*d*₄. * Restlösungsmittelsignale. Inlet: Vergrößerung der Tbf-Signale im Aromatenbereich.

Die Signale der beiden Tbf-Liganden sind im aromatischen Bereich zwischen 7.01 und 8.10 ppm zu finden. Die Peaks sind an der Basis verbreitert und die Multiplizitäten nicht eindeutig zu identifizieren. Es können lediglich dem Singulett bei 7.01 ppm die 17*H*-Tbf Protonen zugeordnet werden. Die Protonen der im Kristall eingeschlossenen Ethanolmoleküle geben ihre Peaks bei 1.18 und 3.61 ppm, was den Signalen des freien Lösungsmittels entspricht. Ein ¹³C-NMR Spektrum von **83** konnte, aufgrund der nichtsdestotrotz recht schlechten Löslichkeit, nicht aufgenommen werden.

Verbindung **83** konnte ebenfalls mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie und der differentiellen Pulsvoltammetrie elektrochemisch untersucht werden. Hierbei wurden die gleichen technischen Parameter wie bei der Untersuchung von **72** und **74** gewählt. Da die Löslichkeit von **83** in THF zu gering war, wurde allerdings Acetonitril als Lösungsmittel gewählt. Beim Versuch eine 1 mM Lösung von **83** im Leitelektrolyten (0.1 mM [*n*-Bu₄N][PF₆] in Acetonitril) anzusetzen, konnte die

eingewogene Probemenge nicht vollständig gelöst werden, so dass eine Analytlösung unbekannter und sehr geringer Konzentration vorlag.



Abbildung 3-63: Cyclovoltammogramm von [Tbf₂Co]Cl·2EtOH (**83**) vs. Fc/Fc⁺, aufgenommen mit einer Scan Rate von 0.1 V/s, mit Differenzpulsvoltammogramm, aufgenommen mit einer Scanamplitude von 0.05 V.

Im Cyclovoltammogramm von **83** können zwei quasireversible Redoxstufen ausgemacht werden. Ausgehend vom elektrochemisch gebildeten Tbf₂Co beträgt das Formalpotential der Oxidation Co^{II}/Co^{III} -0.684 V und das der Reduktion Co^{II}/Co^I -1.460 V. In **Tabelle 3-2** sind die Formalpotentiale von Cobaltocen (**79**) und den Derivaten Decamethyl- (**84**) und Octaphenylcobaltocen (**80**) aufgeführt. Die Daten belegen, wie auf Basis des induktiven Effekts erwartet werden kann, dass Decamethylcobaltocen (**84**) leichter oxidierbar ist als Cobaltocen (**79**). Dieses kann wiederum leichter oxidiert werden als Octaphenylcobaltocen (**80**). Auch wenn ein unmittelbarer Vergleich der Formalpotentiale von **83** mit **79**, **80** und **84** aufgrund unterschiedlicher Messparameter nicht zulässig ist, scheint sich das Tbf₂Co elektrochemisch in diese Reihe einzugliedern.

Komplex	E°′, [V]	E°′_/0 [V]	Lösungsmittel
Cp ₂ Co (79)	-0.98	-1.96	MeCN ^[120]
	-0.95	-1.92	$CH_2CI_2^{[120]}$
	-0.90	-2.04	THF ^[121]
Cp* ₂ Co (84)	-1.47		MeCN ^[122]
	-1.48		$CH_2CI_2^{[123]}$
(C ₅ HPh ₄) ₂ Co (80)	-0.46	-1.36	THF ^[117]

Tabelle 3-2: Formalpotentiale E°' ([V] vs. SCE) für die Redoxprozesse ausgewählter Cobaltocene in verschiedenen Lösungsmitteln:^[119]

Somit konnte die NMR-spektroskopische und elektrochemische Untersuchung, die am Ferrocenderivat FeTbf₂ (**4**) aufgrund zu geringer Löslichkeit ausgespart werden musste, am isoelektronischen Kation des Cobaltoceniumderivates **83** durchgeführt werden.

3.4 Tetrabenzyltitan als Katalysator in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen

Wie bereits unter 2.4 diskutiert, konnte im Arbeitskreis *Doye* gezeigt werden, dass neben Ti(NMe₂)₄ (**26**) auch Ind₂TiMe₂ (**28**) als äußerst vielversprechender titanbasierter Katalysator für die Hydroaminoalkylierung^[66, 71] von Alkenen fungieren kann. Es erscheint daher sinnvoll, auch Tetraalkylverbindungen der Gruppe 4 als Katalysatoren näher in diesen Reaktionen zu untersuchen, da diese Verbindungen über labile M–C-Bindungen verfügen, wodurch eine gute Zugänglichkeit der katalytischen Spezies durch Abspaltung eines protonierten Alkylliganden (siehe **Abbildung 2-22**) wahrscheinlich wird. Tetrabenzyltitan (**85**) stellt in diesem Zusammenhang eine Tetraalkylverbindung der Gruppe 4 dar, die in hinreichender Menge zugänglich ist und eine gute Ausgewogenheit zwischen thermischer Stabilität und Reaktivität besitzt.^[124-133]

In einer Variation der Vorschrift von *Zucchini et al.*^[124] wurde Tetrabenzyltitan (**85**) über die Umsetzung von Titantetrachlorid mit Benzylmagnesiumchlorid mit einer Ausbeute von 50% synthetisiert (**Abbildung 3-64**). Dabei wurde ein Maßstab gewählt, der 29.4 g Produkt in einem Ansatz lieferte.



Abbildung 3-64: Synthese von Tetrabenzyltitan (85).

Das auf diese Art und Weise dargestellte **85** wurde im Arbeitskreis *Doye* im Rahmen der Dissertationen von *Kubiak* und *Prochnow* auf katalytische Aktivität in der intermolekularen und der intramolekularen Hydroaminoalkylierung von Alkenen untersucht. Von wenigen Ausnahmen abgesehen zeigte sich, dass **85** sowohl bei Verwendung von primären als auch sekundären Aminen im Allgemeinen bessere Ergebnisse lieferte als der kommerziell erwerbliche Standardkatalysator Ti(NMe₂)₄ (**26**). Dies bezieht sich auf höhere Ausbeuten sowie auf leicht verbesserte *cis/trans*-Selektivitäten beim Einsatz primärer Amine. Darüber hinaus zeigte sich, dass die experimentelle Routine beim Einsatz von **85** erheblich vereinfacht war, da die Benzylgruppen unter den gewählten Reaktionsbedingungen als Toluol vom Katalysator abgespalten wurden, was ohnehin als Lösungsmittel Verwendung fand. Bei Einsatz von **85** war eine exktraktive Entfernung freigesetzten Dimethylamins vor der Tosylierung der Produkte der Hydroaminoalkylierung erforderlich, was sich nicht immer als unproblematisch erwies.^[70, 134, 135]

3.5 Neuartige Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenyltitan(IV)verbindungen

Die erfolgreiche Anwendung von Ind₂TiMe₂ (**28**) als Katalysator in der Hydroaminoalkylierung inspirierte zur Substitution eines Indenylliganden mit einem Tbf-Liganden. Da aus sterischen Gründen die gleichzeitige Verwendung von Tbf- und Ind-Ligand als kritisch angesehen werden kann, sollte zunächst anstelle des Ind-Restes ein Cp-Ligand Einsatz finden. Somit wurde die Synthese eines Komplexes der Konstitution TbfCpTiMe₂ (**7**) angestrebt. Aufgrund der sterischen Abschirmung mit dem flächendeckenden Tbf-Liganden könnte ein solcher Komplex **7** signifikanten Einfluss auf das Diastereomeren-Verhältnis der Produkte solch titankatalysierter Reaktionen nehmen. Hierzu sollte zunächst TbfCpTiCl₂ (**86**) synthetisiert werden, um durch Umsetzung mit Methyllithium den möglichen Präkatalysator generieren zu können. Die Darstellung von **86** nach den in **Abbildung 3-65** gezeigten Syntheserouten gelang allerdings bislang nicht. Bei Umsetzungen in THF fanden stets Redoxreaktionen statt und das Tbf-Dimer **55** konnte als Nebenprodukt identifiziert werden. Darüber hinaus wurde zumeist freies 17*H*-Tbf (**19b**) in den aufgereinigten Reaktionsprodukten via ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.



Abbildung 3-65: Geplante Syntheserouten zum TbfCpTiCl₂ (86).

Daher wurde es angestrebt, die Synthese von **86** in einem anderen Lösungsmittel und unter vollständigem Ausschluss von THF durchzuführen.

In diesem Sinne wurde als Reagenz unter anderem anstelle des Lithiumsalzes **17** das Kaliumtetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenid (**87**) verwendet. Verbindung **87** wurde dargestellt, indem in Toluol gelöstes 8b*H*-Tbf (**19a**) mit KN(SiMe₃)₂ versetzt wurde, woraufhin ein voluminöser gelber Feststoff ausfiel, der nach abgeschlossener Reaktion auf einer Fritte gesammelt, ausgiebig mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Bei der Umsetzung von CpTiCl₃ (**85**) mit **87** wurde jedoch anstelle des Zielprodukts der μ -oxo-Komplex CpTbfClTi-(μ^2 -O)-TiCpCl₂ (**88**) als Reaktionsprodukt erhalten. Nachdem die Edukte in Toluol suspendiert und über Nacht gerührt worden waren, wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockene eingeengt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, die resultierende Suspension zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Aus der klaren roten Lösung fielen bei -20 °C Kristalle von **88** aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Abbildung 3-66: Reaktionsverlauf der Umsetzung von 85 mit 87 in Toluol.

Ob die Bildung des μ -oxo-Komplexes **88** auf einen Luft- bzw. Feuchtigkeitseintrag oder möglicherweise auch auf eine Reaktion des *in situ* gebildeten **86** mit dem verwendeten Diethylether zurückgeht, konnte nicht abschließend geklärt werden. Komplex **88** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.



Abbildung 3-67: Molekülstruktur von **88** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.148, Ti1–Ct2 2.062, Ti1–Cl1 2.3450(8), Ti1–O1 1.9279(19), Ti2–Ct3 2.045, Ti2–Cl2 2.2717(10), Ti2–Cl3 2.2836(9), Ti2–O1 1.7395(19), Ct1-Ti1-Ct2 132.05, Cl1-Ti1-O1 94.52(6), Cl2-Ti2-Cl3 101.42(4), Cl2-Ti2-O1 103.75(7). Cl3-Ti2-O1 101.55(7) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C30-C34, Ct3 = Schwerpunkt C35-C39).

Der Ti–Ct-Abstand zum Centroiden des Tbf-Liganden in **88** ist mit 2.148 Å länger als zu den Centroiden der Cp-Liganden mit 2.062 (Ti1–Ct2) und 2.045 Å (Ti2–Ct3). Die Ti–Cl-Bindung ist am TbfCpTiCl-Fragment mit 2.3450(8) Å länger als die Ti–Cl-Bindungen am CpTiCl₂-Fragment mit 2.2717(10) (Ti2–Cl2) und 2.2836(9) Å (Ti2–Cl3). Der Ti1-O1-Ti2-Winkel beträgt 160.40(11)°.

Die Umsetzung von TbfTiCl₃ (**18**) mit Natriumcyclopentadienid in Toluol lieferte ebenfalls nicht **86**, sondern ein Kostitutionsisomer zu **88** mit der Zusammensetzung TbfCl₂Ti-(μ^2 -O)-TiCp₂Cl (**89**) (**Abbildung 3-68**). Nachdem die Edukte in Toluol suspendiert und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt worden war, wurde über eine P4-Fritte filtriert und das Filtrat mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb von 24 Stunden bildeten sich rote Plättchen, die mit der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.



Abbildung 3-68: Reaktionsverlauf der Umsetzung von 18 mit Natriumcyclopentadienid in Toluol.

Die Entstehung des μ -oxo-Komplexes **89** könnte auf einen Sauerstoffeinbruch während der Reaktion zurückgehen. Da die Synthese des verwendeten Natriumcyclopentadienids in THF stattgefunden hatte und dieses nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum direkt verwendet wurde, besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass vermutlich hochreaktives, intermediär gebildetes **86** mit noch im NaCp vorhandenem, koordinierten THF zu **89** reagiert hat.

Verbindung **89** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.



Abbildung 3-69: Molekülstruktur von **89** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 1 2.082, Ti1–Cl1 2.2758(11), Ti1–Cl2 2.2828(10), Ti1–O1 1.729(2), Ti2–Ct2 2.059, Ti2–Ct3 2.061, Ti2–Cl3 2.3803(11), Ti2–O1 1.937(2), Ti1-O1-Ti2 173.81(14), Cl1-Ti1-Cl2 102.69(4), Ct2-Ti2-Ct3 131.72, Cl1-Ti1-O1 104.45(9), Cl2-Ti1-O1 100.48(8), Cl3-Ti2-O1 94.65(8) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C30-C34, Ct3 = Schwerpunkt C35-C39).

Auch in **89** ist der Ti–Ct-Abstand zum Tbf-Liganden mit 2.082 Å (Ti1–Ct1) länger als die Ti–Ct-Abstände zu den Cp-Liganden mit 2.059 (Ti2–Ct2) und 2.061 Å (Ti2–Ct3), der Effekt ist jedoch weniger ausgeprägt als bei **88**. Die Ti–Cl-Bindung des Cp₂TiCl-Fragments ist mit 2.3803(11) Å (Ti2–Cl3) gegenüber den Ti–Cl-Bindungen des TbfTiCl₂-Fragments mit 2.2758(11) (Ti1–Cl1) und 2.2828(10) Å (Ti1–Cl2) verlängert.

Der Ti1-O1-Ti2-Winkel in **89** ist mit 173.81(14)° deutlich größer als in **88** und weicht somit weniger von der Linearität ab.

Um die generelle Löslichkeit der Titanverbindungen mit Tbf-System zu verbessern, wurde die Verwendung des 17Bn-Tbf-Liganden untersucht. Dazu wurde die Synthese von 17Bn-TbfCl₂·THF (**90**) nach der von *Schröder* entwickelten Route zur Darstellung von TbfTiCl₂·THF (**56**)^[6] (**Abbildung 3-13**) erfolgreich angewendet. Hierzu wurden **17** und TiCl₃·3THF in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur gelagert.



Abbildung 3-70: Reaktionsgleichung der Umsetzung von [17Bn-Tbf][Li(THF)₄] (**17**) mit TiCl₃·3THF in Toluol.

Aus der so präparierten Lösung kristallisiert **90** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.



Abbildung 3-71: Molekülstruktur von **90** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, fehlgeordnete C-Atome nur einfach). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.035, Ti1–Cl1 2.3124(5), Ti1–Cl2 2.3096(5), Ti1–O1 2.0654(12), Cl1-Ti1-Cl2 103.07(2), Cl1-Ti1-O1 93.19(4), Cl2-Ti1-O1 96.22(4) (Ct1 = Schwerpunkt C1-C5).

Die gefundenen Bindungslängen und -winkel rund um das Ti(III)-Zentrum sind in guter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur der analogen Tbf-Verbindung **56**. Der Winkel C1-C30-C31 über die Methylenbrücke zwischen Tbf-Grundgerüst und

Phenylrest beträgt 115.56(12)°. Die C1–C30 (1.506(2) Å) und C30–C31 (1.516(2) Å) Bindungen sind erwartungsgemäß die längsten C–C-Bindungen im Benzyl-Tbf-Liganden. Der Phenylrest steht nahezu senkrecht vom Tbf-Gerüst ab. Ebenen durch den zentralen Fünfring und den Phenylrest des Liganden schließen einen Winkel von 86.98° ein.

Die Weiterentwicklung einer Synthesevorschrift von **90** über den durchgeführten Kristallisationsansatz hinaus hat bislang nicht stattgefunden.

Das in **90** vorhandene Ligandmotiv eines Cyclopentadienylderivates mit zusätzlichem aromatischen Rest ist sehr interessant im Hinblick auf das hemilabile Verhalten artverwandter Liganden bei der katalytischen Trimerisierung von Ethen.^[136]



Abbildung 3-72: Ausbildung eines hemilabilen Aren-π-Komplexes durch Kationisierung nach *Hessen*.^[137]

Komplexe des in **Abbildung 3-72** gezeigten Typs mit solchen hemilabilen Cp-Aren-Liganden katalysieren selektiv die Trimerisierung von Ethen zu 1-Hexen.^[136, 137] Daher ist eine weitere Erforschung von 17-Benzyltetrabenzo[a,c,g,i]fluorenyltitankomplexen erstrebenswert.

3.6 Neuartige Titan(IV)komplexe mit Dicyclohexylamidoligand

Die Verwendung von Dicyclohexylamidoliganden in Titankomplexen, die als potentielle Katalysatoren in der Hydroaminierung von Alkenen Anwendung finden sollen, scheint aus mehreren Gründen ideal. Das Cy₂N-System besitzt zwei CH-Gruppen in α -Stellung zum koordinierenden N-Atom und diverse bekannte Festkörperstrukturen mit TiNCy₂-Motiv belegen, dass stets ein kurzer Ti··· α -C-Kontakt vorhanden ist,^[9, 74-76] der als Wechselwirkung angesehen werden kann. Die Abstraktion eines Protons am α -C-Atom unter gleichzeitiger Ausbildung einer Bindung zwischen dem zentralen Ti-Atom und diesem α -C-Atom käme der Bildung eines Titanaaziridins gleich. Titanaaziridine sind die Einstiegsspezies in den Katalysecyclus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen (**Abbildung 2-22**). Die spontane Metallaaziridinbildung unter H₂-Abspaltung am Beispiel der Niobverbindung **44** (**Abbildung 2-25**) belegt die generelle Zugänglichkeit einer solchen Spezies.

Darüber hinaus ist mit der von *Bekurdts* entwickelten Synthese des Cy₂NTiCl₃ (**45**)^[9] bereits ein ideales Startreagenz zur Darstellung maßgeschneiderter Katalysatoren in hinreichenden Mengen gewährleistet. Schlussendlich weisen Dicyclohexylamidotitankomplexe hervorragende Kristallisationseigenschaften auf, was nicht nur zur Charakterisierung der potentiellen katalytischen Systeme, sondern auch zur strukturellen Untersuchung abgefangener Intermediate bei der weiteren Erforschung des Katalysecyclus vorteilhaft ist.

3.6.1 Dicyclohexylamidotitandichloridkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden vom Cyclopentadienyltyp

*п*⁵-Zunächst wurde versucht, 45 via Transmetallierungsreaktionen mit koordinierenden raumfüllenden Liganden vom Cyclopentadienyltyp zu modifizieren. Bekurdts gelang die Synthese von CpTiCl₂(NCy₂) (91) durch Umsetzung von 45 mit NaCp in THF.^[9] Analog dazu konnte unter Verwendung von LiCp* der neue Komplex Cp*TiCl₂(NCy₂) (92) dargestellt werden. Dazu wurden zunächst die Edukte in THF suspendiert und unter Rückfluss erhitzt, wobei die zu Beginn dunkelrote Lösung aufhellte. Nach einem Lösungsmittelwechsel auf n-Hexan, einer Filtration über Celite und starkem Einengen der Lösung kristallisierte 92 bei 0 °C in 28% Ausbeute. Die Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 147 °C.



Abbildung 3-73: Synthese von Cp*TiCl₂(NCy₂) (92).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **92** in Benzol-*d*₆ geben die H-Atome an den α -C-Atomen zum Stickstoff des Amidoliganden ein Multiplett bei 3.46 ppm. Die Protonen an den Methylengruppen der β -C-, γ -C- und δ -C-Atome liefern fünf Multipletts im Bereich von 1.88-1.03 ppm. Die Methylgruppen des Cp*-Liganden besitzen ein Singulett bei 2.00 ppm. Im ¹³C-Spektrum finden sich die Signale des Dicyclohexylamidoliganden bei 60.7 (α -C), 34.2 (β -C), 27.5 (γ -C) und 26.3 (δ -C) ppm. Die fünf aromatischen

Kohlenstoffatome des Cp*-Liganden liefern ein Signal bei 129.0 ppm und die 15 aliphatischen bei 13.5 ppm.

Das Mutterion [M+H]⁺ von **92** kann im CI-Massenspektrum der Verbindung mit einer relativen Häufigkeit von 22% gefunden werden. Das Basissignal stellt das [M-CI]⁺- Fragment dar.

Die bei 0 °C erhaltenen roten Blöcke wurden für eine Röntgenstrukturanalyse herangezogen. Verbindung **92** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle ist in **Abbildung 3-74** gezeigt.



Abbildung 3-74: Molekülstruktur von **92** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.079, Ti1–Cl1 2.2893(3), Ti1–Cl2 2.3066(3), Ti1–N1 1.8847(8), C1–N1 1.4774(12), C7–N1 1.4828(12), Cl1-Ti1-Cl2 98.826(11), Cl1-Ti1-N1 99.08(3), Cl2-Ti1-N1 104.90(3), C1-N1-C7 116.34(7) (Ct1 = Schwerpunkt C13-C17).

Das zentrale Ti-Atom ist in **92** verzerrt tetraedrisch umgeben. Durch den räumlichen Anspruch des η^5 -koordinierten Cp*-Liganden kommt es zu einer Verkleinerung der Winkel CI1-Ti1-Cl2 (98.83(1)°), CI1-Ti1-N1 (99.08(3)°) und Cl2-Ti1-N1 (104.90(3)°) gegenüber dem Komplex CpTiCl₂(NCy₂) (**91**). Außerdem ist der Ti–Ct Abstand zum elektronenreicheren Cp*-Liganden in **92** mit 2.079 Å um 0.04 Å kürzer als in **91**. Die Ti–Cl-Bindungen im Molekül von **91** sind mit 2.2893(3) (Ti1–Cl1) und 2.3066(3) Å (Ti1–Cl2) etwas kürzer als im Molekül von **92** (Ti1–Cl1: 2.3113(6) Å, Ti1–Cl2: 2.3075(6) Å), während die Ti–N-Bindungslängen mit Ti1–N1 1.8847(8) Å in **92** und 1.8734(14) Å in **91** vergleichbar sind. Wie zuvor bereits in anderen Ti-Komplexen mit Dicyclohexylamidoligand wird auch in **92** ein kurzer Ti… α -C-Abstand von 2.708 Å (Ti1…C7) gefunden, womit dieser um 0.992 Å kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien (Σ_{vdW}) von Titan und Kohlenstoff ist. Als weiteres Cp-Derivat fand der Tbf-Ligand Einsatz. Hierzu wurde zunächst **17** *in situ* in THF generiert und anschließend zu einer THF-Lösung von **45** gegeben. Nach vollständiger Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Auf diese Art und Weise konnte **93** in 37% Ausbeute erhalten werden. Komplex **93** schmilzt unter Zersetzung bei 184 °C.



Abbildung 3-75: Synthese von TbfTiCl₂(NCy₂) (93).

Nach Kenntnis der ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen diverser TbfTiCl₂OR-Komplexe^[4] können die entsprechenden Tbf-Signale von **93** im erwarteten Bereich gefunden werden. Die α -H-Protonen des Dicyclohexylamidoliganden liefern im ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von **93**, gemessen in Chloroform- d_1 , ein Multiplett zwischen 3.06 und 3.02 ppm, während die restlichen Protonen Multipletts zwischen 2.22 und 0.83 ppm besitzen. Die Kohlenstoffsignale dieses Liganden werden im ¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz) bei 54.2 (α -C), 32.2 (β -C), 26.5 (γ -C) und 25.5 (δ -C) ppm gefunden.

Einkristalle von **93** konnten aus einer gesättigten Toluollösung bei Raumtemperatur gewonnen werden und die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-76: Molekülstruktur von 93 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.132, Ti1–Cl1 2.2635(9), Ti1–Cl2 2.2767(9), Ti1–N1 1.877(3), C1–N1 1.478(4), C7–N1 1.488, Cl1-Ti1-Cl2 101.28(4), Cl1-Ti1-N1 103.90(8), Cl2-Ti1-N1 98.96(8), C1-N1-C7 113.8(2) (Ct1 = Schwerpunkt C13-C17).

In der Molekülstruktur von **93** wird ein Ti–Ct-Abstand von 2.132 Å gefunden, womit dieser etwas größer ist als in CpTiCl₂(NCy₂) (**91**) und Cp*TiCl₂(NCy₂) (**92**). Hingegen sind die Ti–Cl-Bindungen mit 2.2635(9) (Ti1–Cl1) und 2.2767(9) Å (Ti1–Cl2) kürzer als in **91** und **92**. Die Ti1–N1-Bindung beträgt 1.877(3) Å und ist somit in etwa genauso lang wie in **91** und **92**. Die Abweichungen der Winkel Cl1-Ti1-Cl2 (101.28(4)°), Cl1-Ti1-N1 (103.90(8)°) und Cl2-Ti1-N1 (98.96(8)°) vom Tetraederwinkel von 109.47° liegen in der gleichen Größenordnung wie bei **92**. Der kürzeste Ti… α -C-Abstand in **93** beträgt 2.782 Å und ist somit um 0.918 Å kürzer als Σ_{vdW} (Ti, C).

Mit den Verbindungen **92** und **93** sind Komplexe synthetisiert und charakterisiert worden, die sowohl einen raumfüllenden Liganden vom Cyclopentadienyltyp als auch einen sterisch anspruchsvollen Dialkylamidoliganden tragen. Die Komplexe stellen interessante Precursoren für potentielle Katalysatoren, z. B. in der Hydroamino-alkylierung von Alkenen, dar.

3.6.2 Titanamidochloride vom Typ (R₂N)(Cy₂N)_nTiCl_(3-n) als Precursorverbindungen

Es ist bezüglich des Katalysecyclus der Hydroaminoalkylierung von Alkenen erstrebenswert, einen Präkatalysator darzustellen, der neben dem Dicyclohexyl-

amidoliganden weitere Amidoliganden trägt, welche nicht über ein α -H-Atom verfügen, so dass der Cy₂N-Ligand gezielt C–H aktiviert werden kann. In diesem Sinne scheint die Verwendung eines (Me₃Si)₂N- bzw. eines Ph₂N-Liganden sinnvoll. Ausgehend von **45** werden deshalb Transmetallierungsreaktionen mit Alkaliamiden untersucht, wobei wenigstens ein Chloroligand am Titan erhalten bleiben soll, damit im Anschluss eine Methylierung dieser Komplexe erfolgen kann, um eine gute Abgangsgruppe einzuführen.

Die Synthese des gemischten Diamidokomplexes **94** erfolgte durch die Umsetzung von **45** mit Natriumbistrimethylsilylamid (**57**). Die gute Löslichkeit von **57** in aliphatischen Lösungsmitteln erlaubte eine direkte Reaktionsführung in *n*-Hexan, was den Vorteil mit sich brachte, dass kein Lösungsmittelwechsel zur Abtrennung des entstehenden Natriumchlorids erforderlich war. Nach beendeter Reaktionszeit wurde heiß über Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das orangefarbene Produkt im Hochvakuum getrocknet. Ein zusätzlicher Reinigungsschritt war nicht erforderlich. Die Ausbeute bei dieser Reaktionsführung betrug 82%. Die Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 139-141 °C.



Abbildung 3-77: Synthese von $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)TiCl_2$ (94).

Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, **Abbildung 3-78**) als auch das ¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz) belegen eine vollständige Umsetzung der Edukte zu **94**. Das ¹H-NMR-Spektrum weist ein hochfeldverschobenes Singulett-Signal bei 0.45 ppm, welches den Protonen der sechs Methylgruppen des Trimethylsilylamidoliganden zuzuordnen ist, auf. Die weiteren Multiplettsignale, die im Verschiebungsbereich zwischen 0.96 und 1.88 ppm zu beobachten sind, können den beiden aliphatischen Sechsringen des Dicyclohexylamidoliganden zugeordnet werden. Das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei 3.88-3.93 ppm korreliert mit den Protonen an den *α*-C-Atomen dieser Gruppen.



Abbildung 3-78: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)TiCl_2$ (**94**) aufgenommen bei 305 K in Benzol- d_6 . Inlet: ²⁹Si-NMR-Spektrum (100 MHz) von **94** derselben Probe.

Die Silicium-Atome der beiden TMS-Gruppen in **94** liefern im *inverse gated* ²⁹Si-NMR-Spektrum der Verbindung ein Signal bei 2.96 ppm, was die chemische Äquivalenz beider Kerne widerspiegelt. Die Kohlenstoffatome der Cyclohexylringe liefern im ¹³C-NMR-Spektrum Signale bei 63.5 (α -C), 34.5 (β -C), 26.5 (γ -C) und 25.7 (δ -C) ppm, während die beiden C-Atome der TMS-Gruppen ein gemeinsames Signal bei 5.6 ppm besitzen.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete blockförmige Kristalle von **94** wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei 3 °C erhalten. Verbindung **94** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-79: Molekülstruktur von 94 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Cl1 2.2791(4), Ti1–Cl2 2.2551(4), Ti1–N1 1.8735(11), Ti1–N2 1.8570(10), C7–N2 1.4873(16), C13–N2 1.4776(15), N1–Si1 1.7815(11), N1–Si2 1.7827(11), Cl1-Ti1-Cl2 104.471(16), Cl1-Ti1-N1 109.18(3), Cl1-Ti1-N2 116.68(3), Cl2-Ti1-N1 111.35(4), Cl2-Ti1-N2 102.74(3), N1-Ti1-N2 111.97(5) C7-N2-Cl3 116.53(9), Si1-N1-Si2 120.12(6).

Die Molekülstruktur von **94** zeigt, dass das Titanzentrum verzerrt tetraedrisch von seinen Liganden umgeben ist. Während die Winkel N1-Ti1-N2 (111.97(5)°), N1-Ti1-Cl1 (109.18(3)°) und N1-Ti1-Cl2 (111.35(4)°) um lediglich 2.5° oder weniger vom Tetraederwinkel abweichen, divergieren die Winkel Cl1-Ti1-Cl2 (104.47(2)°), N2-Ti1-Cl2 (102.74(3)°) und N2-Ti1-Cl1 (116.68(3)°) um bis zu 7.21°. Die Titan-Chlor-Bindungen weisen mit 2.2551(4) (Ti1–Cl2) und 2.2791(4) Å eine gute Übereinstimmung mit den vergleichbaren Ti–Cl-Bindungslängen im Komplex (Cy₂N)₂TiCl₂ (**95**) auf, die mit 2.2530(5) und 2.2788(6) Å beziffert werden.^[9] Die Ti–N-Bindungen zu den verschiedenen Amidoliganden sind mit 1.8570(10) Å zum NCy₂-Rest und 1.8735(11) Å zum N(SiMe₃)₂-Rest unterschiedlich lang, entsprechen im Durchschnitt aber den Ti–N-Bindungen in **95**, die mit 1.865(1) Å gleich lang sind. Die kürzeste Ti… α -C Wechselwirkung in **94** wird für den Abstand Ti1…C7 mit 2.643 Å gefunden, welcher damit um 1.057 Å unter Σ_{vdW} (Ti, C) liegt.

Versuche zur Darstellung von (Cy₂N)(Ph₂N)TiCl₂ (**96**) in THF oder *n*-Hexan lieferten jeweils Produktgemische aus **96** und (Cy₂N)(Ph₂N)₂TiCl (**97**) (**Abbildung 3-80**). Zwar konnte die Bildung von **97** bei Durchführung der Reaktion in THF als Lösungsmittel und niedrigen Temperaturen minimiert werden, aber eine gewisse Kontamination des Zielprodukts **96** konnte nicht vollständig eliminiert werden. Umkristallisationsversuche aus aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln zeigten keinen Reinigungseffekt.



Abbildung 3-80: Produktgemischbildung bei der stöchiometrischen Umsetzung von 96 mit 97.

Die gezielte Synthese von **97** durch Umsetzung eines Äquivalents von **45** mit zwei Äquivalenten Lithiumdiphenylamid gelang aus THF hingegen problemlos. Nach vollendeter Reaktion folgte ein Lösungsmittelwechsel auf *n*-Hexan und eine Filtration über Celite. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknung des Produkts im Hochvakuum war kein weiterer Reinigungsschritt erforderlich. Die Verbindung erweist sich mit einem Zersetzungspunkt von 54 °C als vergleichsweise thermisch labil.

Die Signale der Protonen der Phenylreste von **97** können im ¹H-NMR Spektrum (500 MHz) bei 7.17-7.07, 6.01-6.98 und 6.85-6.80 ppm in Form von Multipletts ausgemacht werden. Die Cyclohexylreste liefern die Signale ihrer H-Atome bei 3.55-3.50 (α -H-Atome) und 1.58-0.84 ppm ebenfalls als Multipletts. Die aromatischen C-Atome der Diphenylamidoliganden werden im in Benzol- d_6 gemessenen ¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz) bei 152.2 (*ipso*-C), 129.5, 124.5 (ortho-C) und 123.5 ppm gefunden. Der Dicyclohexylamidoligand liefert einen Signalsatz mit vier Kohlenstoffatomen bei 61.7 (α -C), 34.5 (β -C), 26.9 (γ -C) und 25.7 (δ -C) ppm.

Einkristalle von **97** mit hinreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei 3 °C erhalten werden. Komplex **97** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Die Einheitszelle besitzt die Gitterkonstanten a = 32.434(3) Å, b = 10.0092(5) Å und c = 20.2389(14) Å sowie die Winkel α = 90°, β = 100.420(9)° und γ = 90°. Das Volumen der Einheitszelle beträgt V = 6462.0(8) Å³.



Abbildung 3-81: Molekülstruktur von 97 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Cl1 2.3101(7), Ti1–N1 1.8751(16), Ti1–N2 1.9474(17), Ti1–N3 1.9388(17), C1–N1 1.484(3), C7–N1 1.497(3), C13–N2 1.438(3), C19–N2 1.424(3), C25–N3 1.437(3), C31–N3 1.442(2), Cl1-Ti1-N1 106.58(6), Cl1-Ti1-N2 112.24(5), Cl1-Ti1-N3 109.65(5), N1-Ti1-N2 110.20(7), N1-Ti1-N3 110.34(7), N2-Ti1-N3 107.85(7), C1-N1-C7 116.57(16), C13-N2-C19 115.94(16), C25-N3-C31 115.62(16).

Die schon bei der Verbindung 94 diskutierte annähernd tetraedrische Koordination des Titanatoms ist im Molekül von 97 ebenfalls deutlich ausgeprägt. Die Abweichungen vom Tetraederwinkel sind, wie die Winkelgrößen von 110.34(7)° (N1-Ti1-N3), 110.20(7)° (N1-Ti1-N2), 107.85(7)° (N3-Ti1-N2) und 106.58(6)° (N1-Ti1-Cl1) zeigen, vergleichsweise gering. Die Titan-Chlor-Bindung ist mit 2.3101(7) Å etwas länger als die gemittelte Ti-Cl-Bindungslänge von 2.2671 Å im Dichlorotitandiamid 94 und entspricht etwa der korrespondierenden Ti-Cl-Bindungslänge von 2.3134(11) im Komplex (Cy₂N)₃TiCl (**98**).^[9] Des Weiteren sind die Titan-Stickstoff-Atomabstände in **97** mit 1.8751(16) Å, 1.9388(17) Å und 1.9474(17) Å allesamt länger als die des gemischten Dichlorotitandiamids 94. Auch in 97 wird Ti---C-Abstand ein sehr kurzer zu einem der α-C-Atome des Dicyclohexylamidoliganden von 2.700 Å (Ti1...C7) gefunden, der somit 1.000 Å unter Σ_{vdW} (Ti, C) liegt und eine Wechselwirkung andeutet.

Aus einer gesättigten THF-Lösung kristallisierte **97** in einer zweiten Modifikation in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit den Zellparametern a = 9.6994(17) Å, b = 10.215(3) Å, c = 16.869(3) Å, a = 90°, β = 106.27(2)°, γ = 90°, V = 1604.5(6) Å³ und Z = 2. Beide Modifikationen besitzen kein freies Lösungsmittel im Kristall. Da die Molekülstrukturen große Ähnlichkeit aufweisen, wird an dieser Stelle auf eine explizite Diskussion der Molekülparameter der zweiten Modifikation verzichtet.

89

Um neben dem Cy₂N-Liganden einen zweiten Amidoliganden mit geringerem sterischen Anspruch in das System einzuführen, wurde es angestrebt, das (Cy₂N)TiCl₂-Fragment um einen *tert*-Butylamidoliganden zu erweitern. Die Synthese von **99** wurde durch die Umsetzung von **45** mit Lithium-*tert*-butylamid in Toluol realisiert. Nach beendeter Reaktion wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Da auf diese Weise ein rotes Öl resultierte, wurde *n*-Hexan zugegeben und zusammen mit Toluolrückständen wiederum im Vakuum entfernt, so dass **99** als roter Feststoff erhalten wurde. Komplex **99** schmilzt bei 108 °C und zersetzt sich bei Lagerung sowohl in Lösung als auch in fester Form unter HCI-Entwicklung zu **100**.



Abbildung 3-82: Synthese von 99 und Folgereaktion zur Generierung von 100.

Im ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Benzol- d_6) von **99** finden sich die 20 Protonen der Cyclohexylringe in Form eines Multipletts zwischen 1.85 und 1.09 ppm, wobei das Singulett der Methylgruppen des *tert*-Butylamidoliganden bei 1.26 ppm aus diesem Signal herausragt. Untypischerweise besitzt das Multiplett der α -H-Atome der Cyclohexylringe bei 4.10 ppm lediglich ein Integral von 0.4 H.

Im CI-Massenspektrum von **99** liefert das Fragment $[H_2NCy_2]^+$ das Basissignal bei m/z = 182.3 und ist das dominante Signal im Spektrum. Weitere Signale besitzen relative Intensitäten von maximal 2%. Dazu gehören die Signale des Mutterions $[M]^+$ der Verbindung bei m/z = 371.2 mit 1%, dessen Isotopenmuster gut mit dem theoretisch berechneten übereinstimmt, sowie die Signale weiterer titanhaltiger Fragmente bei m/z = 479.4 (1%) und m/z = 524.3 (2%).

Bei einem Kristallisationsversuch aus *n*-Hexan wurde das Produkt der HCI-Eliminierung binnen 24 Stunden bei Raumtemperatur in Form roter Plättchen erhalten. [(Cy₂NTiCl)₂(μ^2 -N-*t*-Bu)₂] (**100**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.



Abbildung 3-83: Molekülstruktur von **100** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Cl1 2.2643(10), Ti1–N1 1.924(3), Ti1–N1# 1.890(3), Ti1–N2 1.909(2), N1–C1 1.488(4), N2–C5 1.483(4), N2–C11 1.478(4), Ti1-N1-Ti1# 94.66(11), Cl1-Ti1-N1 113.14(8), Cl1-Ti1-N1# 110.86(8), Cl1-Ti1-N2 115.59(9), N1-Ti1-N1# 85.34(11), N1-Ti1-N2 115.40(11), N1#-Ti1-N2 112.74(11), C5-N2-C11 115.7(2).

Das zentrale Titanatom in **100** ist verzerrt tetraedrisch umgeben, so dass Winkel über das Metallatom von 113.14(8)° (Cl1-Ti1-N1), 110.86(8)° (Cl1-Ti1-N1#), 115.59(9)° (Cl1-Ti1-N2) und 85.34(11)° (N1-Ti1-N1#) gefunden werden. Der zuletzt genannte Winkel ist sehr klein, was auf die Spannung des Ti₂N₂-Vierrings zurückzuführen ist. Ein entsprechender N-Ti-N-Winkel von 86.1(1)° wurde von *Mountford et al.* in der Molekülstruktur des Komplexes [(MeC(NC₆H₁₁)₂)TiCl)₂(μ^2 -*t*-NBu)₂] (**101**) ermittelt. Die Verbindung besitzt eine centrosymmetrische zweikernige Geometrie mit fünfach koordinierten Titanzentren, von denen jedes einen terminalen Chloro- und *N,N*-Di(cyclohexyl)acetamidinatoliganden trägt.^[138] Die Ti–Cl-Bindungslängen von 2.2643(10) Å in **100** und 2.321(1) Å in **101** weichen aufgrund der unterschiedlichen geometrischen Umgebungen der Titanzentren leicht voneinander ab.



Abbildung 3-84: Komplex $[(MeC(NC_6H_{11})_2)TiCl)_2(\mu^2 - t-NBu)_2]$ (**101**), dessen Festkörperstruktur zum Parametervergleich mit **100** herangezogen wird. Die Kristallstruktur besitzt die trikline Raumgruppe *P*-1 mit den Gitterkonstanten [Å] a=10.455(3), b=10.637(5) und c=11.024(3), den Einheitszellwinkeln [°] α =90.52(4), β =112.62(3) und γ =114.10(3), einem Zellvolumen V von 1012.8(8) Å³ und Z=1.^[138]

Die Winkel und Bindungen des zentralen Ti₂N₂-Vierrings stimmen in den Verbindungen **100** und **101** bezüglich der zu beobachtenden Asymmetrie der Abstände vom verbrückenden Stickstoffatom der *t*-BuN-Gruppe zu den benachbarten Titanatomen gut überein. Während in **100** Abstände von 1.924(3) Å (Ti1–N1) und 1.890(3) (Ti1–N1#) auftreten, betragen die korrespondierenden in **101** 1.997(3) Å und 1.835(3) Å. Der Cy₂N-Ligand koordiniert in **100** über eine 1.909(2) Å lange Ti–N-Bindung an das Metall. Da der terminale amidische Ligand in **101** zweizähnig ist, werden hier etwas längere Ti–N-Bindungen von 2.076(3) Å und 2.112(3) Å gefunden. Die ermittelten Ti···Ti-Abstände sind mit 2.804 Å in **100** und 2.803 Å in **101** nahezu identisch. Der kürzeste Ti···*α*-C-Abstand in **100** beträgt 2.884 Å (Ti1···C5) und ist somit 0.816 Å kleiner als Σ_{vdW} (Ti, C).

3.6.3 Umsetzung von (Cy₂N)((Me₃Si)₂N)TiCl₂, (Cy₂N)(Ph₂N)TiCl₂ und (Cy₂N)(*t*-BuNH)TiCl₂ mit Natriumcyclopentadienid

Zur weiteren Derivatisierung der unter 3.6.2 dargestellten Dichlorotitandiamide wurde zunächst $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)TiCl_2$ (94) mit verschiedenen Alkalisalzen des Cyclopentadiens, Pentamethylcyclopentadiens und Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens umgesetzt. Eine Übersicht der durchgeführten Reaktionen ist in **Abbildung 3-85** gegeben.



Abbildung 3-85: Reaktionsschema zur Umsetzung von **94** mit Alkalisalzen des Cyclopentadiens, Pentamethylcyclopentadiens und Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens.

Weder bei Raumtemperatur, noch bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C zeigte sich bei der Umsetzung von **94** mit der Tbf-Verbindung **17** eine Produktbildung von

104. NMR-spektroskopisch konnte das Vorliegen beider Edukte nebeneinander nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zur bereits bekannten Zersetzung des Lithiumsalzes **17**. Auch die Umsetzung von **94** und LiCp* in THF bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss lieferte nicht das Zielprodukt **103**. Nach einem Lösungsmittelwechsel auf *n*-Hexan konnte stets das Edukt (Cy₂N)TiCl₃ (**45**) zurückgewonnen werden.

Zielführend hingegen war die stöchiometrische Umsetzung von **94** mit NaCp in THF. Bereits nach wenigen Minuten färbte sich die zu Beginn der Reaktion orangefarbene Lösung merklich dunkelrot. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und das entstandene schwerlösliche NaCl via Filtration abgetrennt. Durch Abkühlen auf 3 °C und Lagerung über Nacht wurde CpTiCl(NCy₂)(N(SiMe₃)₂) (**102**) in einer kristallinen Ausbeute von 45% erhalten. Die isolierten luft- und hydrolyseempfindlichen dunkelroten Kristalle schmelzen bei 174-176 °C und waren von geeigneter Qualität für eine röntgenographische Strukturuntersuchung. Komplex **102** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-86: Molekülstruktur von **102** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.083, Ti1–Cl1 2.3224(13), Ti1–N1 1.983(3), Ti1–N2 1.919(3), C7–N2 1.502(5), C13–N2 1.482(5), N1–Si1 1.756(4), N1–Si2 1.760(4), Cl1-Ti1-N1 103.92(11), Cl1-Ti1-N2 98.94(10), N1-Ti1-N2 109.25(13), C7-N2-C13 111.5(3), Si1-N1-Si2 116.94(19) (Ct1 = Schwerpunkt C19-C23).

Wie bereits beim Edukt **94** festgestellt, ist das Titanatom auch in **102** annähernd tetraedrisch von seinen Liganden umgeben. So entspricht der N-Ti-N-Winkel zwischen den beiden Amidoliganden mit 109.25(13)° (N1-Ti1-N2) in guter Näherung einem idealen Tetraederwinkel. Die weiteren mit **94** vergleichbaren Winkel am Titanzentrum sind hingegen gestaucht, was als Resultat des größeren räumlichen

Anspruchs des koordinierten Cp-Liganden in **102** gegenüber dem Chloroliganden in **94** aufgefasst werden kann. So betragen beispielsweise die Winkel zwischen den 109.78° (Cl1-Ti1-Ct1), anderen Liganden und dem Chloratom 98.94(10)° (CI1-Ti1-N2) und 103.92(11)° (CI1-Ti1-N1). In Folge der Koordination des Cp-Liganden an das Titanzentrum ist zudem eine Stauchung des Bindungswinkels zwischen den α-Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom des Dicyclohexylamidoliganden (C7-N2-C13) zu beobachten. Dieser Winkel ist gegenüber 94 um 5.03° reduziert. Auch der Si1-N1-Si2-Winkel des Bis(trimethylsilyl)amidoliganden weist im Vergleich zu 94 eine Stauchung von 3.18° auf. Zudem sind die virtuellen Winkel zwischen den Amidoliganden und dem Schwerpunkt des Cyclopentadienylringes mit 117.59° und 115.26° recht groß. Diese Beobachtungen unterstreichen den großen Raumbedarf der Amidoliganden. Die Bindungslängen bezüglich des Ti-Zentralatoms sind in guter Übereinstimmung mit den in CpTi(NCy₂)₂Cl (**105**)^[9] gefundenen. Sowohl der Ti1–Ct1-Abstand ist in **102** mit 2.083 Å um 0.011 Å kürzer als in **105** als auch die Ti1–Cl- Bindung mit 2.3224(13) um 0.034 Å. Die Ti–N-Bindungen sind mit 1.983(3) (Ti1–N1) und 1.919(3) Å (Ti1–N2) durchschnittlich etwas länger als in **105** (Ti1–N1: 1.908(2) Å; Ti1–N2: 1.918(2) Å). Der kürzeste Ti…α-C-Abstand beträgt 2.731 Å, ist somit um 0.969 Å kleiner als Σ_{vdW} (Ti, C) und ist zwischen Ti1 und C7 lokalisiert.

Durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die TMS-Gruppen des Bis(trimethylsilyl)amidoliganden in **102** keine chemische Äquivalenz wie in **94** besitzen. Die 20 Protonen der Cyclohexylgruppen von **102** liefern im ¹H-NMR-Spektrum (**Abbildung 3-87**) der Verbindung Multipletts im Bereich von 2.12-0.98 ppm. Die α -H-Atome geben kein Signal im erwarteten Bereich zwischen 3.0 und 4.0 ppm, ihnen kann aber auch sonst kein Signal zugeordnet werden. Die fünf Protonen des Cp-Liganden besitzen ein Singulett bei 6.41 ppm. Die H-Atome der TMS-Gruppen geben kein gemeinsames Signal, sondern es können je neun H-Atomen und somit je einer TMS-Gruppe Singuletts bei 0.55 und 0.24 ppm zugeschrieben werden. Passend dazu werden im ²⁹Si-NMR-Spektrum von **102** zwei Signale bei -0.56 und -7.56 ppm ausgemacht.



Abbildung 3-87: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von CpTiCl(NCy₂)(N(Me₃Si)₂) (**102**) aufgenommen bei 305 K in Benzol-*d*₆. Inlet: ²⁹Si-NMR-Spektrum (100 MHz) von **102** derselben Probe.

Das ¹³C-NMR-Spektrum bekräftigt diese Feststellungen bezüglich der chemischen Äquivalenz der einzelnen Komponenten von **102**. Die Kohlenstoffatome des Cp-Liganden liefern ein gemeinsames Signal bei 115.9 ppm und sind somit eindeutig chemisch äquivalent. Gleiches gilt für die C-Atome der Methylengruppen der beiden Cyclohexylringe. Es können drei dicht beieinander liegende Signale bei 27.3, 27.1 und 26.3 ppm gefunden werden. Wie zuvor das Signal der korrespondierenden H-Atome im ¹H-NMR-Spektrum fehlt auch im ¹³C-NMR-Spektrum das Signal der *α*-C-Atome der beiden Cyclohexylringe. Es können hingegen zwei Signale für die C-Atome der TMS-Gruppen gefunden werden. Eine Verschiebung bei 7.94 ppm korreliert mit dem Singulett im ¹H-NMR-Spektrum bei 0.24 ppm und eine zweite bei 6.48 ppm korreliert mit der ¹H-NMR-Verschiebung bei 0.55 ppm.



Abbildung 3-88: ¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz) von CpTiCl(NCy₂)(N(Me₃Si)₂) (**102**) aufgenommen bei 305 K in Benzol- d_6 . Inlet: C,H-COSY-NMR-Spektrum von **102** derselben Probe.

Im EI-Massenspektrum von **102** wird das Mutterion $[M]^+$ mit dem m/z Verhältnis von 488.1 mit einer relativen Häufigkeit von 3% detektiert. Das Isotopenmuster dieses Fragments stimmt sehr gut mit dem theoretisch berechneten überein. Das Basissignal bei m/z = 308.0 ([M-NCy₂]⁺) resultiert durch die Abspaltung des Dicyclohexylamidoliganden. Darüber hinaus wird ein Signal bei m/z = 423.1 ([M-Cp]⁺) mit einer relativen Häufigkeit von 67% beobachtet, das aufgrund der Abspaltung des Cyclopentadienylliganden zustande kommt.

Neben der Umsetzung von **94** mit NaCp wurde auch die analoge Umsetzung von **96** untersucht. Auch wenn die Aufreinigung des gemischten Dichlorotitandiamids **96** nicht zur Gänze erfolgreich war, so konnte es doch als Edukt zur Modifikation mit einem Cp-Liganden verwendet werden. Analog zur Synthese von **102** wurde **96** stöchiometrisch mit Natriumcyclopentadienid in THF umgesetzt. Bereits nach wenigen Minuten färbte sich die zu Beginn der Reaktion orangefarbene Lösung merklich rot. Nach Rühren des Reaktionsgemisches über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und das entstandene schwerlösliche NaCI via Filtration abgetrennt. Durch vollständiges

Einengen des Filtrats und Trocknung des Rückstandes im Hochvakuum wurde **106** als roter Feststoff in 68 % Ausbeute erhalten. Luft- und hydrolyseempfindliche rote Plättchen des Komplexes, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten nach Umkristallisation mit einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und wenig THF bei 3 °C erhalten werden. Der Komplex besitzt einen Schmelzpunkt von 106-109 °C.



Abbildung 3-89: Synthese von CpTiCl(NCy₂)(NPh₂) (106).

Das in Benzol- d_6 gemessene ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K) von **106** zeigt im Aliphatenbereich von 0.84 ppm bis 1.81 ppm Multipletts der Methylenprotonen der Cyclohexylringe. Die beiden α -H-Atome der Ringe liefern im Gegensatz zu **102** ein Multiplett, das zwischen 4.17 und 4.27 ppm gefunden wird. Die fünf H-Atome des koordinierten Cp-Liganden besitzen ein gemeinsames Singulett bei 6.19 ppm. Die *ortho*- und *meta*-H Atome der Phenylringe liefern ein Multiplett im Bereich von 7.05-7.04 ppm, während den beiden *para*-H Atomen ein Multiplett zwischen 6.87 und 6.80 ppm zugeschrieben werden kann. Auch im ¹³C-Spektrum von **106** können im Gegensatz zu **102** Signale aller Kohlenstoffkerne gefunden werden. Die C-Atome der Phenylringe geben Signale bei 156.9 (*ipso*-C), 128.6, 125.9 und 123.8 (*ortho*-C) ppm, während die C-Atome des Cp-Ringes ein gemeinsames Signal bei 115.1 ppm besitzen. Die α -C-Atome der Cyclohexylringe liefern ein Signal bei 64.1 ppm und die δ -C-Atome ein Signal bei 26.2 ppm. Bemerkenswerter Weise sind sowohl das Signal der β - als auch der γ -C-Atome aufgespalten und bei 34.9/34.6 (β -C) bzw. 27.6/27.6 (γ -C) ppm lokalisiert.

Die Molekülstruktur von **106** ist in **Abbildung 3-90** gezeigt. Verbindung **106** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-90: Molekülstruktur von 106 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:Ti–Ct1 2.077, Ti1–Cl1 2.3156(16), Ti1–N1 1.887(5), Ti1–N2 1.976(3), C1–N1 1.502(5), C7–N1 1.502(6), C13–N2 1.445(6), C19–N2 1.430(6), Cl1-Ti1-N1 104.01(13), Cl1-Ti1-N2 102.95(13), N1-Ti1-N2 106.06(18), C1-N1-C7 111.6(4), C13-N2-C19 112.0(4) (Ct1 = Schwerpunkt C25-C29).

Wie die zuvor diskutierten Chlorotitanamide besitzt auch **106** ein verzerrt tetraedrisch umgebenes Titanzentrum. So betragen die Winkel Cl1-Ti1-N1 104.01(13)°, CI1-Ti1-N2 102.95(13)° und N1-Ti1-N2 106.06(18)° und sind damit mit den in 102 gefundenen Bindungswinkeln vergleichbar. Die virtuellen Winkel N1-Ti1-Ct (116.68°) CI1-Ti1-Ct (111.03°) und N2-Ti1-Ct (114.73°) belegen den großen Raumbedarf der verwendeten Amidoliganden. Die vergleichsweise kleinen C-N-C-Winkel von 111.6(4)° (C1-N1-C7) und 112.0(4)° (C13-N2-C19) gegenüber dem Chlorotriamid (Ph₂N)₂(Cy₂N)TiCl (97), die innerhalb der Liganden zu messen sind, unterstützen diese Aussage. In **106** beträgt der Ti-Ct-Abstand 2.077 Å und die Ti1–Cl1-Bindung ist 2.3156(16) Å lang, womit diese Parameter in guter Übereinstimmung mit den CpTi-Komplexen 102 und 105 sind. Bei den Ti-N-Bindungen zeigt sich der gleiche Effekt wie in 97. Die Ti1–N1-Bindung zum Amidoliganden mit aliphatischen Resten ist mit 1.887(5) Å kürzer als die Ti1–N2-Bindung mit 1.976(3) Å zum Amidoliganden mit aromatischen Resten. Der kurze Ti…C-Kontakt zu einem der α-C-Atome kommt zwischen Ti1 und C1 zustande und beträgt 2.692 Å, womit er 1.008 Å kleiner als Σ_{vdW} (Ti, C) ist.

Im CI-Massenspektrum von **106** besitzt das Mutterion $[M+H]^+$ der Verbindung ein Signal bei m/z = 497.2 mit einer relativen Häufigkeit von 33%. Ein weiteres sehr intensives Signal bei m/z = 461.2 kann mit einer relativen Häufigkeit von 79% dem $[(M+H)-CI]^+$ -Fragment zugeordnet werden, welches das Resultat der Abspaltung des Chloroliganden ist. Das Basissignal besitzt ein m/z Verhältnis von 180.2 und ist dem abgespaltenen protonierten Dicyclohexylamidoliganden ($[H_2NCy_2]^+$) zuzuschreiben.

Versuche zur Darstellung von Derivaten von **106**, wobei die sterisch anspruchsvolleren Tbf- oder Cp*-Liganden anstelle des Cp-Restes in den Komplex implementiert werden sollten, führten nicht zu den Zielprodukten. Bei der Umsetzung von **96** mit [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) in Toluol wurde die bereits bekannte Oxidation des Tbf-Anions mit einhergehender C–C-Knüpfung beobachtet. Hingegen lieferte die Reaktion von **96** mit LiCp* in THF ein rotes Produkt bislang unbekannter Zusammensetzung.

Eine Modifikation des sterisch weniger anspruchsvollen Dichlorotitandiamids **99** mit einem Cp-Liganden erfolgte in Toluol. Hierzu wurden frisch synthetisiertes **99** und NaCp in Toluol suspendiert, über Nacht gerührt, das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das Filtrat auf 1/5 seines Ursprungsvolumens eingeengt. Dabei fiel wiederum Feststoff aus und es wurde erhitzt, bis eine klare rote Lösung resultierte. Aus der Lösung fielen bei 3 °C rote Prismen des Komplexes [(CpTiCl)₂(μ^2 -N-*t*-Bu)₂] (**107**) in 48% Ausbeute aus. Somit hat im Verlauf der Reaktion eine selektive Abspaltung von Dicyclohexylamin stattgefunden. Komplex **107** schmilzt bei einer Temperatur von 159 °C.



Abbildung 3-91: Reaktionsmuster der Umsetzung von 99 mit Natriumcyclopentadienid.

Im ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, Benzol-*d*₆) von **107** liefern die 10 Protonen des Cp-Ringes ein Singulett bei 6.43 ppm und die 18 H-Atome der Methylgruppen des *t*-BuN-Liganden ein Singulett bei 1.02 ppm. Das Signal der Kohlenstoffkerne des Cp-Liganden findet sich im ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Benzol-*d*₆) bei 116.7 ppm, während das quartäre C-Atom des *t*-BuN-Liganden ein Signal bei 77.2 ppm liefert. Die Methylgruppen dieses Liganden besitzen ein gemeinsames Signal bei 34.5 ppm. Verbindung **107** kristallisiert aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.


Abbildung 3-92: Molekülstruktur von 107 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.080, Ti1–Cl1 2.3085(2), Ti1–N1 1.9217(6), Ti1–N1# 1.9186(6), N1–C6 1.4963(9), Ti1-N1-Ti1# 93.02(3), Cl1-Ti1-N1 105.938(19), Cl1-Ti1-N1# 101.117(19), N1-Ti1-N1# 86.98(3).

Eine artverwandte Verbindung [(($C_5H_4SiMe_3$)TiCl)₂(μ^2 -N-*t*-Bu)₂] (**108**), die sich lediglich durch die Substitution eines Protons des Cp-Ringes mit einem TMS-Rest von **107** unterscheidet, wurde bereits 1992 von *Roesky et al.* strukturell charakterisiert.^[139] Während bei **107** das halbe Molekül symmetrieerzeugt ist, ist dies bei **108** nicht der Fall. Dennoch sind sämtliche Bindungslängen und -winkel in guter Übereinstimmung. Kleinere Abweichungen sind lediglich bei den Ti–N-Bindungen auszumachen, die in **107** 1.9217(6) Å (Ti1–N1) und 1.9186(6) Å (Ti1–N1#) betragen, während sie in **108** zwischen 1.892(4) Å und 1.941(5) Å variieren. Der Ti--Ti-Abstand beträgt 2.786 Å in **107** und 2.790 Å in **108**, womit diese nahezu identisch sind.

3.6.4 Strukturvergleich der dargestellten Chlorotitanamide

Die kürzesten Ti---*a*-C-Abstände der in dieser Arbeit synthetisierten und strukturell charakterisierten sowie bereits bekannter Chlorotitanamide sind in **Tabelle 3-3** zusammengefasst.

Tabelle	3-3:	Kürzeste	Ti…α-C-/	Abstände	und	ihre	Differenz	von	der	Summe	der	van-der-Waals-
Radien v	/on Ti	tan und Ko	ohlenstoff	$\Delta(\Sigma_{vdW}(T$	i, C))	in Ch	nlorotitanar	mider	า.			

Verbindung	Ti…α-C-Abstand [Å]	Δ(Σ _{vdW} (Ti, C)) [Å]
Cy ₂ NTiCl ₃ (45) ^[9]	2.623	1.077
CpTiCl ₂ (NCy ₂) (91) ^[9]	2.585	1.115
Cp*TiCl ₂ (NCy ₂) (92)	2.708	0.992
TbfTiCl ₂ (NCy ₂) (93)	2.782	0.918
(Cy ₂ N)((Me ₃ Si) ₂ N)TiCl ₂ (94)	2.643	1.057

(Cy ₂ N) ₂ TiCl ₂ (95) ^[9]	2.636	1.064
[(Cy ₂ NTiCl) ₂ (µ ² -N- <i>t</i> -Bu) ₂] (100)	2.884	0.816
(Cy ₂ N)(Ph ₂ N) ₂ TiCl (97)	2.700	1.000
(Cy ₂ N) ₃ TiCl (98) ^[9]	2.731	0.969
CpTiCl(NCy ₂)(N(SiMe ₃) ₂) (102)	2.731	0.969
CpTiCl(NCy ₂)(NPh ₂) (106)	2.692	1.008
CpTiCl(NCy ₂) ₂ (105) ^[9]	2.707	0.993

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Länge der Ti $\cdots \alpha$ -C-Abstände und dem Substitutionsmuster am (Cy₂N)Ti-Fragment kann nicht beobachtet werden.

Während der kürzeste Abstand zwischen dem zentralen Titanatom und einem α -C-Atom des Dicyclohexylamidoliganden der betrachteten Chlorotitanamide im Cyclo-pentadienylmonoamidokomplex **91** gefunden wird (2.585 Å), besitzt der zweikernige μ^2 -imidoverbrückte Komplex **100** mit 2.884 Å den längsten Ti···· α -C-Abstand der hier betrachteten Abstände. Alle gefunden Kontakte liegen deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von Titan und Kohlenstoff (Σ_{vdW} (Ti, C) = 3.700 Å), so dass eine Wechselwirkung zwischen den Atomen angenommen werden kann. Eine starke C–H-Aktivierung im Sinne einer α -agostischen Wechselwirkung kann jedoch bei keiner der betrachteten Verbindungen ausgemacht werden.^[140]

3.6.5 Darstellung des neuartigen Imidonitridokomplexes [(Py₃TiCl-(μ^2 -NSiMe₃)-TiCl₂)₂(μ^3 -N)₂]

Analog zur Synthese von $(Cy_2N)TiCl_3$ (**45**)^[9] wurde versucht, das Trichlorotitanamid $((Me_3Si)_2N)TiCl_3$ durch direkte Umsetzung von Titantetrachlorid mit Bis-(trimethylsilyl)amin darzustellen. Hierzu wurde TiCl₄ in *n*-Hexan gelöst, mit HN(SiMe_3)₂ versetzt und das Reaktionsgemisch für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde heiß filtriert und das Reaktionsprodukt bei Raumtemperatur aus dem Filtrat kristallisiert. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass sich anstelle von ((Me_3Si)_2N)TiCl_3 der oktanukleare Imidotitankomplex **109** gebildet hatte (**Abbildung 3-93**).



Abbildung 3-93: Geplanter und tatsächlicher Reaktionsverlauf der Umsetzung von Titantetrachlorid mit Bis(trimethylsilyl)amin.

Die Festkörperstruktur von 109 wurde bereits durch Schlichenmaier et al. ermittelt publiziert.^[141] Die Autoren und erhielten Einkristalle von 109 durch die lösungsmittelfreie Umsetzung von TiCl₄ mit N(SiMe₃)₃ in einer abgeschmolzenen Glasampulle. Aufgrund der abweichenden Messtemperatur wird die erhaltene Kristallstruktur von **109** dennoch an dieser Stelle aufgeführt. [(Me₃Si)NTiCl₂]₈ (**109**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle und die Molekülstruktur der oktameren Einheit ist in Abbildung 3-94 gezeigt.



Abbildung 3-94: Molekülstruktur von **109** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Cl1 2.2249(10), Ti1–Cl2 2.5278(11), Ti1–Cl3 2.4268(9), Ti1–N1 1.831(3), Ti1–N1# 1.938(3), N1–Si1 1.797(3), Cl1-Ti1-Cl2 91.46(4), Cl1-Ti1-Cl3 127.73(4), Cl2-Ti1-Cl3 79.65(3), N1-Ti1-N1# 85.49(12), Ti1-N1-Ti1# 94.48(12).

Da trotz unterschiedlicher Messparameter nur marginale Unterschiede zwischen der ermittelten und der literaturbekannten Festkörperstruktur von **109** bestehen, soll an

dieser Stelle eine detaillierte Diskussion der ermittelten Bindungslängen und -winkel entfallen. Da von *Bettenhausen et al.* auch eine Synthesevorschrift für **109** publiziert wurde,^[142] wird hier keine weitere Analytik zur Verbindung im Einzelnen diskutiert.

Um nach dem Vorbild literaturbekannter Titanimidokomplexe^[143] einen weiteren Baustein zur Derivatisierung solcher Imidoverbindungen zur Verfügung zu stellen, wurde die Monomerisierung des mehrkernigen Komplexes **109** durch die koordinative Absättigung des Titanzentrums mit Pyridin versucht. In diesem Sinne wurde **109** zunächst in *n*-Hexan suspendiert und mit einem Überschuss Pyridin versetzt. Unter Rühren wechselte die Farbe innerhalb von 20 Minuten von orange zu gelb. Das Reaktionsgemisch wurde kurz unter Rückfluss erhitzt, dann wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in wenig THF gelöst. Das THF wurde bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum entfernt und anschließend die gesättigte Lösung 20 Stunden bei -30 °C gelagert, wobei das Produkt in 94% Ausbeute kristallisierte. Eine Röntgenstrukturanalyse belegte, dass anstelle von **110** selektiv **111** gebildet wurde. Der Imidonitridokomplex **111** zersetzt sich bei einer Temperatur von 124 °C.



Abbildung 3-95: Geplante Darstellung von 110 und tatsächlicher Reaktionsverlauf der Umsetzung von 109 mit Pyridin.

Im ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Benzol-*d*₆) von **111** werden drei breite Signale der Pyridinprotonen bei 9.01, 6.85 und 6.57 ppm sowie ein Singulett der Protonen der TMS-Gruppen bei 0.28 ppm gefunden. Die Signale der Kohlenstoffatome der Pyrdin-Ringe sind im ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz) bei 156.1, 137.7 und 123.9 ppm zu finden und besitzen ebenfalls eine breite Form. Lediglich die Kohlenstoffatome der TMS-Gruppen besitzen bei 1.73 ppm ein scharfes Signal. Der Siliciumkern der TMS-Gruppe liefert im ²⁹Si-NMR Spektrum (100 MHz) ein Signal bei -21.9 ppm. [(Py₃TiCl-(μ^2 -NSiMe₃)-TiCl₂)₂(μ^3 -N)₂] (**111**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle.



Abbildung 3-96: Molekülstruktur von 111 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, keine Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Cl1 2.2929(14), Ti1–Cl2 2.3521(15), Ti2–Cl3 2.4255(13), Ti1–N1 2.079(3), Ti1–N2 1.859(4), Ti1–N2# 2.019(3), Ti2–Cl3 2.4255(13), Ti2–N1 1.822(4), Ti2–N2 1.920(3), Ti2–N3 2.236(4), Ti2–N4 2.367(4), Ti2–N5 2.229(4), N1–Si1 1.761(4), Cl1-Ti1-Cl2 120.72(6), N1-Ti1-N2 82.42(15), N1-Ti1-N2# 161.90(15), N1-Ti2-N2 87.99(15), N2-Ti1-N2# 84.03(15), Ti1-N1-Ti2 92.58(15), Ti1-N2-Ti2 96.76(15), Ti1#-N2-Ti2 164.8(2).

Das zentrale Strukturmotiv von **111** ist eine bzgl. der Titanatome vierkernige Anordnung mit drei viergliedrigen Ti-N-Ringen, das auch als Leitermotiv bezeichnet wird. Solche Einheiten sind bei Lithiumamiden und anderen Metallamiden der 1. und 2. Hauptgruppe bekannt,^[144] aber **111** stellt das erste Beispiel einer stickstoffhaltigen Titanspezies mit diesem Strukturmotiv dar. In **111** sind die Bindungen zwischen dem Imidostickstoffatom und den Titanatomen 2.079(3) (Ti1-N1) und 1.822(4) (Ti2-N1) Å lang. Die Bindungen zwischen den T-förmig gebundenen Nitridoliganden und den Ti-Atomen sind im Mittel mit 1.859(4) (Ti1–N2), 2.019(3) (Ti1#–N2) und 1.920(3) Å (Ti2-N2) etwas kürzer. Bei den drei dativ gebundenen Pyridinmolekülen kann ein beobachtet werden. Während die beiden trans-Einfluss trans zueinander angeordneten Pyridinmoleküle über Ti-N-Bindungen von 2.236(4) Å (Ti2-N3) und 2.229(4) Å (Ti2–N5) Länge an das Metallatom gebunden sind, ist die Ti–N-Bindung zwischen dem Metallatom und dem Pyridinliganden, der trans zum Imidoliganden steht, mit 2.367(4) Å (Ti2–N4) deutlich länger. Die Ti…Ti-Abstände in **111** betragen 2.825 (Ti1...Ti2) und 2.884 Å (Ti1...Ti1#).

Nitridoliganden sind bislang in Metallkomplexen der Gruppe 4 eher eine Seltenheit.^[145] Die ersten Beispiele für kristallographisch untersuchte Komplexe

dieser Art sind das [(Cp*Ti(NH))₃(μ^3 -N)] (112) von *Roesky et al.*^[146] und das [(Cp*Ti)₄(μ^3 -N)₄] (113) von *Mena et al.*^[147] In 112 findet sich ein sechsgliedriger (TiNH)₃-Ring rnit tetraedrisch koordinierten Titanatomen, der in Sesselform vorliegt. Der einzelne Nitridoligand überbrückt die drei Titanatome. Während ein Ti···Ti-Abstand von 2.803(3) Å gefunden wird, sind die Ti–N-Bindungen bei denen der Nitridoligand involviert ist 1.913(6) bzw. 1.913(8) Å lang und die Ti-N-Ti-Winkel über die Nitridobrücke betragen 94.20(5)° und 94.27(7)°. Die Ti–N-Bindungen, welche die Imidoliganden betreffen, liegen zwischen 1.921(6) Å und 1.938(6) Å. In der Molekülstruktur von 113 wird ein fast perfekter Würfel gefunden, in dem die Eckpositionen alternierend von Titan- und Stickstoffatomen besetzt sind. Alle Ti-N-Ti bzw. N-Ti-N-Winkel weichen um weniger als 3° von 90° ab. Die durchschnittliche Ti–N-Bindung ist 1.939 Å lang und es findet sich ein gemittelter Ti···Ti-Abstand von 2.788 Å.



Abbildung 3-97: Schematische Darstellung der zentralen Strukturmotive in den Titanimidonitridokomplexen 111 und 112 sowie dem Titannitridokomplex 113.

Somit konnte durch die Charakterisierung von **111** der geometrischen Vielfalt der Titannitidokomplexe ein weiteres Beispiel hinzugefügt werden.

3.6.6 Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren (Ph₂N)₂(Cy₂N)TiCH₃ und ((Me₃Si)₂N)(Cy₂N)Ti(CH₃)₂

Die Darstellung der potentiell in der Hydroaminoalkylierung oder Hydroaminierung katalytisch aktiven Komplexe $(Ph_2N)_2(Cy_2N)TiCH_3$ (114) und

((Me₃Si)₂N)(Cy₂N)Ti(CH₃)₂ (**115**) erfolgte über eine Methylierung der Chlorotitanamide **94** und **97**. Im Hinblick auf katalytische Anwendungen wurde es angestrebt, einen schnellen Zugang zu den Methylverbindungen in hinreichenden Mengen zu erreichen. Daher wurden in einer Eintopfsynthese die Chloridvorstufen *in situ*, ausgehend von **45**, generiert und direkt mit Methyllithium versetzt. Die Ansätze wurden auf 10 mM Umsetzungen skaliert, um Produktausbeuten im Gramm-Maßstab zu gewährleisten.

Zur Synthese der Monomethylverbindung **114** wurde **45** in THF mit einer frisch generierten Lithiumdiphenylamidlösung doppelter Stöchiometrie in THF versetzt. Nach vollständigem Umsatz zu **97** wurde ein Äquivalent Methyllithium zugegeben und nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden ein Lösungsmittelwechsel von THF auf *n*-Hexan durchgeführt, um via Filtration das entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Nach Einengen der Lösung wurde das Produkt bei -80 °C in 67% Ausbeute kristallisiert. Verbindung **114** ist intensiv orangefarben und zersetzt sich bei einer Temperatur von 116 °C.



Abbildung 3-98: Synthese von $(Cy_2N)(Ph_2N)_2TiCH_3$ (**114**).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **114** (**Abbildung 3-99**) liefern die aromatischen H-Atome der Phenylringe ihre Signale in Form eines Multipletts bei 7.19-7.10 ppm (- und *meta*-H) und eines Tripletts bei 6.89 ppm (*para*-H). Die Protonensignale der Cyclohexylringe werden bei 3.51-3.44 ppm (α -H) und zwischen 1.64 und 0.84 ppm gefunden. Das Singulett-Signal der direkt an das Titan gebundenen Methylgruppe kann bei 1.22 ppm ausgemacht werden.



Abbildung 3-99: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von $(Cy_2N)(Ph_2N)_2TiCH_3$ (**114**) aufgenommen bei 305 K in Benzol- d_6 .

Die aromatischen Kohlenstoffatome des Diphenylamidoliganden besitzen im ¹³C-NMR-Spektrum von **114** Signale bei 151.7 (*ipso*-C), 129.9 (*meta*-C), 124.1 (*para*-C) und 123.9 ppm (*ortho*-C). Die aliphatischen C-Atome des Dicyclohexylamidoliganden werden dagegen bei 59.9 (α -C), 35.8 (β -C), 27.4 (γ -C) und 26.2 ppm (δ -C) gefunden. Das Kohlenstoffatom des Methylliganden hat eine chemische Verschiebung von 56.2 ppm.

Einkristalle von **114**, die der Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden, konnten aus einer *n*-Hexanlösung des Komplexes bei -30 °C gezüchtet werden. Komplex **114** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle ist in **Abbildung 3-100** gezeigt.



Abbildung 3-100: Molekülstruktur von 114 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C37 2.113(3), Ti1–N1 1.876(2), Ti1–N2 1.960(2), Ti1–N3 1.945(2), C1–N1 1.477(3), C7–N1 1.479(3), C13–N2 1.414(3), C19–N2 1.441(3), C25–N3 1.440(3), C31–N3 1.428(3), C37-Ti1-N1 108.02(10), C37-Ti1-N2 105.09(10), C37-Ti1-N3 111.11(10), N1-Ti1-N2 109.80(8), N1-Ti1-N3 110.63(9), N2-Ti1-N3 111.99(9), C1-N1-C7 115.9(2), C13-N2-C19 116.10(19), C25-N3-C31 115.3(2).

Die bereits unter 3.6.2 diskutierte Molekülstruktur des Chlorotitantriamids **97** soll an dieser Stelle für eine vergleichende Molekülstrukturdiskussion von **114** dienen. Zur Einschätzung des sterischen Einflusses der Methylgruppe in **114** gegenüber dem Chloroliganden in **97** sind signifikante Bindungslängen und -winkel in **Tabelle 3-4** zusammengefasst.

Tabelle 3-4:Vergleichende Auflistung der signifikanten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in denKomplexen 97 und 114.

	114 Molekül 1	114 Molekül 2	97
Ti–NCy ₂	1.876(2)	1.864(2)	1.875(2)
Ti–NPh ₂	1.960(2)	1.967(2)	1.947(2)
	1.945(2)	1.930(2)	1.939(2)
Ti–CH ₃ /Cl	2.113(3)	2.113(3)	2.310(1)
Cy ₂ N-Ti-NPh ₂	109.8(1)	110.7(1)	110.2(1)
	110.6(1)	110.9(1)	110.3(1)
Cy ₂ N-Ti-CH ₃ /Cl	108.0(1)	107.9(1)	106.6(1)
Ph ₂ N-Ti-NPh ₂	112.0(1)	111.3(1)	107.9(1)
Ph ₂ N-Ti-CH ₃ /Cl	105.1(1)	106.7(1)	112.2(1)
	111.1(1)	109.1(1)	109.7(1),
Cy-N-Cy	115.9(2)	116.8(2)	116.6(2),

Ph-N-Ph	116.1(2)	115.1(2)	115.9(2)
	115.3(2)	113.6(2)	115.6(2)
Kurzer Ti…α-C(Cy)	2.743	2.693	2.700

Der Austausch des Chloro- gegen den Methylliganden zeigt strukturell nahezu keinen Einfluss. Lediglich die unmittelbar betroffenen Bindungslängen und -winkel, also die Parameter, die direkt das Chlor- bzw. Kohlenstoffatom beinhalten, weisen erwartungsgemäß Abweichungen auf. Die Ti–C-Bindungen liegen mit einer Länge von 2.113(3) Å im Bereich der Ti–C-Bindungen bekannter vergleichbarer Methyltitan(IV)verbindungen mit Amidoliganden.^[148, 149] Weder die verzerrt tetraedrische Koordination noch die Spreizung innerhalb der verwendeten Amidoliganden weicht in **114** nennenswert von den Parametern in **97** ab. Auch innerhalb der Molekülstruktur der Methylverbindung **114** kann eine Wechselwirkung zwischen dem Titanatom und dem α -Kohlenstoffatom des Cy₂N-Ligands beobachtet werden, der gemittelte Ti… α -C-Abstand von 2.718 Å ist jedoch nicht kurz genug für das Vorliegen einer α -agostischen Wechselwirkung.^[140]

Im CI-Massenspektrum der Verbindung **114** wird das Mutterion nicht detektiert, wohl aber ein Fragment des m/z-Verhältnisses von 564.6 mit einer relativen Häufigkeit von 2%, das durch Abspaltung der Methylgruppe resultiert. Die dominanten Signale im Spektrum werden durch die zweifach protonierten Amidoliganden verursacht, wobei das [H₂NCy₂]⁺-Fragment das Basissignal liefert und das [H₂NPh₂]⁺-Signal eine relative Intensität von 58% besitzt.

Vorteilhafterweise konnte die Eintopfsynthese der Dimethylverbindung **115** in *n*-Hexan realisiert werden, wodurch ein Lösungsmittelwechsel, wie er zur Darstellung von **114** erforderlich war, überflüssig wurde. Nachdem **45** und Natriumbis-(trimethylsilyl)amid (**57**) in *n*-Hexan suspendiert wurden, änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches zügig von rot nach orange. Nach der vollständigen Bildung von **94** wurden bei 0 °C zwei Äquivalente Methyllithium zugegeben, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches nach gelb umschlug. Nach einer Filtration zur Entfernung der Alkalichloride wurde die erhaltene Lösung stark eingeengt, wobei sich bereits gelbe Kristalle an der Glaswandung des verwendeten Kolbens bildeten. Zur vollständigen Kristallisation des Produkts wurde die Mutterlauge einen weiteren Tag bei -30 °C gelagert. Anschließend konnten gelbe Prismen von **115**, deren Qualität für eine röntgenographische Strukturbestimmung geeignet war, in 69% Ausbeute erhalten werden. Während eine kristalline Probe bei 64 °C schmilzt, verfärben sich Lösungen in *n*-Hexan oder Benzol bei Raumtemperatur rasch und bei 3 °C langsamer braun.



Abbildung 3-101: Synthese von $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)Ti(CH_3)_2$ (115).

In **Abbildung 3-102** ist das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **115** gezeigt. Das Multiplett der α -H-Atome der Cyclohexylreste findet sich bei 4.07-3.92 ppm, während die restlichen 20 Protonen der Ringe Multipletts zwischen 1.91 und 1.08 ppm geben. Eines dieser Multipletts überschneidet sich mit dem Singulett der H-Atome der beiden direkt an das Titan gebundenen Methylgruppen bei 1.09 ppm. Die 18 Protonen der TMS-Methylgruppen besitzen hingegen ein Singulett bei 0.37 ppm.



Abbildung 3-102: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von $(Cy_2N)((Me_3Si)_2N)Ti(CH_3)_2$ (**115**) aufgenommen bei 305 K in Benzol- d_6 . Inlet: Vergrößerung des Bereiches von 4.1-1.0 ppm.

Die Silicium-Kerne der TMS-Gruppen geben im ²⁹Si-NMR Spektrum des Komplexes ein gemeinsames Signal bei 4.7 ppm und die Kohlenstoffkerne der TMS-Gruppe im ¹³C-NMR Spektrum ein Signal bei 5.9 ppm. Die C-Atome der Cyclohexylringe liefern dagegen Signale bei 58.1 (α -C), 36.7 (β -C), 27.4 (γ -C) und 26.5 ppm (δ -C), während die Kohlenstoffkerne der Methylgruppen ein Signal bei 55.5 ppm besitzen.

Komplex **115** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.



Abbildung 3-103: Molekülstruktur von 115 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–C19 2.1077(9), Ti1–C20 2.1022(9), Ti1–N1 1.8803(6), Ti1–N2 1.9174(6), C1–N1 1.4678(10), C7–N1 1.4802(10), N2–Si1 1.7532(6), N2–Si2 1.7508(6), C19-Ti1-C20 99.63(4), C19-Ti1-N1 117.01(4), C19-Ti1-N2 108.02(3), C20-Ti1-N1 102.21(3), C20-Ti1-N2 112.44(3), N1-Ti1-N2 116.18(3), C1-N1-C7 116.58(6), Si1-N2-Si2 119.73.

Die neu geknüpften Ti–C-Bindungen zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen in **115** sind 2.1077(9) Å und 2.1022(9) Å lang und liegen somit im Bereich vergleichbarer Komplexe.^[75, 150-153] Durch die Methylierung können im Vergleich zu den korrespondierenden Bindungslängen im Dichlorotitandiamid **94** etwas längere Ti–N-Bindungen mit 1.8803(6) Å (Ti1–N1) und 1.9174(6) (Ti1–N2) gefunden werden, wobei die Differenzen 0.02 Å und 0.04 Å betragen. Außerdem können unterschiedliche Winkel rund um das zentrale Titanatom ausgemacht werden. So findet sich beispielsweise in **115** ein N1-Ti1-N2-Winkel von 116.18(3)°, der somit 4.4° größer ist als in **94**. Ein diesbezüglich auffällig kleiner Winkel kann zwischen C19-Ti1-C20 gefunden werden und beträgt 99.63(4)°. Die Spreizung der jeweiligen Amidoliganden wird durch die Methylierung nicht merklich beeinflusst. Die Unterschiede in den C-N-C bzw. Si-N-Si-Winkeln sind kleiner als 0.4°. Der kürzeste Ti--C-Kontakt wird in **115** zwischen Ti1 und C7 gefunden und beträgt 2.749 Å, womit dieser 0.951 Å kürzer als Σ_{vdW} (Ti, C) ist.

Ergebnisse und Reaktionen

Auch im CI-Massenspektrum von **115** wird das Signal des Mutterions nicht gefunden, dagegen wird das Fragment, das durch Abspaltung einer Methylgruppe resultiert, mit einer relativen Häufigkeit von 78% bei m/z = 403.4 detektiert. Ein Fragment der Zusammensetzung [(M-H)-2CH₃]⁺ geht auf die Abspaltung beider Methylgruppen zurück und kann bei m/z = 387.3 mit einer relativen Häufigkeit von 16% ausgemacht werden. Das Basissignal wird vom $[H_2NCy_2]^+$ -Fragment bei m/z = 182.2 geliefert, während der zweite zweifach protonierte Amidoligand das Fragment $[H_2N(SiMe_3)_2]^+$ mit einem m/z-Verhältnis von 162.2 bildet, das mit einer relativen Häufigkeit von 9% detektiert wird.

3.7 Titanalkylverbindungen als Katalysatoren in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen

Die neuartigen Mono- bzw. Dimethylamidotitanverbindungen 114 und 115 wurden im Arbeitskreis Doye von Prochnow auf ihre katalytische Wirksamkeit in der Hydroaminoalkylierung von Alkenen getestet. Bezüglich der intermolekularen Variante konnten bislang keine nennenswerten Aktivitäten verzeichnet werden. Anders verhält es sich bei der intramolekularen Hydroaminoalkylierung, die exemplarisch am Beispiel von (1-(Pent-4-enyl)cyclohexyl)methanamin durchgeführt wurde (Tabelle 3-5). Tetrabenzyltitan (6) kann für diese Reaktion bereits als deutlich Katalysator gegenüber dem Standardkomplex Ti(NMe₂)₄ (26) verbesserter bezeichnet werden und produzierte Ausbeuten von 81% bei 160 °C nach 72 Stunden. Komplex 114 erreichte eine ebenso gute katalytische Aktivität bereits bei 130 °C und lieferte zugleich ein leicht verbessertes cis/trans-Verhältnis. Wurde die Reaktion nach 24 h abgebrochen, waren bereits 74% Produkt gebildet. Eine noch etwas höhere Ausbeute von 88% konnte unter Verwendung von Komplex 115 als Katalysator bei 130 °C erreicht werden. Bei Verkürzung der Reaktionszeit auf 24 h lieferte 115 bei gleicher Temperatur 72% Produkt. Wurde für die Reaktionsdurchführung eine vergleichsweise niedrige Temperatur von 105 °C gewählt, katalysierte weder **114** noch **115** die exemplarische Hydroaminoalkylierungsreaktion.

Ergebnisse und Reaktionen

Tabelle 3-5: Intramolekulare Hydroaminoalkylierung von (1-(Pent-4-enyl)cyclohexyl)methanamin katalysiert durch **6**, **114** und **115**. Als Referenz ist der Standardkatalysator Ti(NMe₂)₄ (**26**) aufgeführt.

NH ₂	1.) 5 Mol-% T, t, Tolu 2.) Aufarbe nach [a] od	itung er [b]	HN	
[Ti]	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
			(cis/trans)	
TiBn ₄ (6) ^[70]	160	72	69 (24:76)	k. A. ^[a]
	145	72	81 (22:78)	k. A. ^[a]
(Ph ₂ N) ₂ (Cy ₂ N)TiCH ₃ (114)	130	72	81 (17:83)	> 95 ^[b]
	130	24	74 (16:84)	> 95 ^[b]
	105	24	-	< 60 ^[b]
(Cy ₂ N)((Me ₃ Si) ₂ N)Ti(CH ₃) ₂ (115)	130	72	88 (17:83)	> 95 ^[b]
	130	24	72 (16:84)	> 90 ^[b]
	105	24	-	< 16 ^[b]
Ti(NMe ₂) ₄ (26) ^[70]	160	72	31 (65:35)	k. A. ^[a]
	145	72	19 (35:65)	k. A. ^[a]

[a] TsCl, Pyridin, 0-25 °C, 20 h. [b] TsCl, NaOH, RT, 22 h.

Die Komplexe **114** und **115** wurden durch *Born* im Arbeitskreis *Doye* ebenfalls auf ihre katalytische Aktivität in ausgewählten Hydroaminierungsreaktionen von Alkenen und Alkinen (**Abbildung 3-104**) getestet. Bei der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin (A) wurden bei 105 °C und einer Reaktionszeit von 24 h Umsätze von 78% (**114**) bzw. 82% (**115**) erreicht. Wurde eine Reaktionstemperatur von 60 °C vorgegeben, konnten Umsätze von 53% (**114**) und 77% (**115**) ausgemacht werden. Damit wurde die katalytische Aktivität von Ti(NMe₂)₄ (**26**) (97% Umsatz nach 24 h bei 105 °C mit 5 mol% Katalysator)^[61] zwar nicht erreicht, dennoch liegen mit **114** und **115** Titankomplexe vor, die die intramolekulare Hydroaminierung eines Enamins bereits bei moderaten Temperaturen katalysieren.

Beide Verbindungen sind nicht in der Lage die intermolekulare Hydroaminierung von 1-Octen mit *para*-Methylanilin (B) katalytisch zu ermöglichen. Bei der intermolekularen Hydroaminierung von Diphenylamin mit *para*-Methylanilin (C) konnten unter Verwendung einer Reaktionstemperatur von 130 °C und einer Reaktionszeit von 24 h gaschromatographisch ermittelte Ausbeuten von 86% (**114**) und 85% (**115**) erreicht werden. Eine niedrigere Temperatur von 80 °C führte zu Ausbeuten von 45% (**114**) und 59% (**115**).^[154]



Abbildung 3-104: Von *Born* untersuchte Hydroaminierungsreaktionen mit **114** und **115** als Katalysator. A: Intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin. B: Intermolekulare Hydroaminierung von 1-Octen mit *para*-Methylanilin. C: Intermolekulare Hydroaminierung von Diphenylamin mit *para*-Methylanilin.

Insgesamt konnten die neuen Komplexe **114** und **115** in Hydroaminierungsreaktionen nicht die katalytische Aktivität des Standardkatalysators Ti(NMe₂)₄ (**26**) erreichen. Nichtsdestotrotz lieferten die Verbindungen akzeptable Umsätze und zeigen auch bei vergleichsweise milden Reaktionstemperaturen Aktivität.

Die guten Ausbeuten und *cis/trans*-Selektivitäten bei der exemplarischen intramolekularen Hydroaminoalkylierung von (1-(Pent-4-enyl)cyclohexyl)methanamin zeigen hingegen ein gewisses Potential der Amidotitanmethylkomplexe **114** und **115** als Katalysatoren für diesen Reaktionstyp.

Da die hier neu synthetisierten Komplexe **114** und **115** so gestaltet wurden, dass nur ein Amidoligand am sp³-Zentrum in der α -Position zum Stickstoffatom C–H-aktiviert werden kann, könnte diesen Verbindungen in Zukunft beim Abfangen von katalytisch relevanten Intermediaten eine gewisse Bedeutung zukommen

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die metallorganische Chemie von Komplexen mit besonders sterisch anspruchsvollen Liganden untersucht. In diesem Zusammenhang galt das vorrangige Interesse dem Tetrabenzo[a,c,g,i,]fluorenylliganden (**16**) und seinen Derivaten. Eine Vielzahl von ionischen Alkali- und Erdalkaliverbindungen belegt die hohe Stabilität von **16** als Carbanion, während in Übergangsmetallkomplexen vorrangig die klare Dominanz der η^5 -Koordination bedeutungsvoll ist.

Gleichzeitig wurden Untersuchungen an Verbindungen mit sperrigen Amidoliganden durchgeführt, wobei der Fokus auf den Dicyclohexylamidoliganden gerichtet war. Sowohl der Dicyclohexylamido- als auch der Tbf-Ligand zeigen in Titan(IV)komplexen keinerlei Neigung, mehrkernige Aggregate auszubilden, was als essentielles Kriterium für die Wahl der Liganden zu Grunde gelegt wurde. Besonders vorteilhaft ist auch die ausgeprägte Kristallisationsneigung von Komplexen dieser beiden raumfüllenden Liganden.

Dieses Charakteristikum wird auch im 17H-Isomer des Tetrabenzo[a,c,g,i]fluoren (19b) als polycyclischem Kohlenwasserstoff gefunden und lässt sich erfolgreich nutzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte durch die thermische Untersuchung des 8bH- (19a) und des 17H-Isomers (19b) des Tetrabenzo[a,c,g,i]fluoren mit Hilfe der Thermogravimetrie mit differentieller Thermoanalyse die ausgezeichnete Tauglichkeit beider Substanzen als Substrat in der Fabrikation von Nanoröhrchen mit der Methode der Templatbenetzung nach Steinhart et al. ergründet werden. Verbindung 19a lagert sich im Festkörper bei 205 °C zu 19b um, welches bei einer Temperatur von 285 °C schmilzt. Da im Gegensatz zu Pentacen (20) dieser Schmelzvorgang 19b ohne Zersetzungserscheinungen von vonstattengeht, kann problemlos eine Templatbenetzung erfolgen.



Abbildung 4-1: Thermisch induzierte Umlagerung von 19a zu 19b im Festkörper.

Durch Deprotonierung von **19a** lassen sich leicht ionische Verbindungen mit dem Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylanion darstellen. Unter Verwendung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid (**57**) kann auf diese Weise in THF die Alkalimetallverbindung **58** aus **19a** generiert werden, die nach spektroskopischen Daten im Festkörper in Form von Kontaktionenpaaren vorliegt. Als weitere ionische Tetrabenzo[*a,c,g,i*]-fluorenylverbindungen wurden die Ammoniumsalze **60**, **61** und **62** durch Deprotonierung mit den korrespondierenden Ammoniumhydroxiden dargestellt. Eine Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte gegenüber dem bei der Reaktion eliminierten Wasser wurde dabei nicht beobachtet. Die röntgenkristallographischen Analysen von **60**, **61** und **62** ergaben, dass hier im Festkörper erwartungsgemäß separierte lonenpaare vorhanden sind.



Abbildung 4-2: In dieser Arbeit synthetisierte ionische Tetrabenzo[*a*,*c*,*g*,*i*]fluorenylverbindungen.

Ionische Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylverbindungen konnten entsprechend **Abbildung 4-3** erfolgreich zur Synthese von unterschiedlichen Derivaten genutzt werden, die aussichtsreiche Substrate für die Produktion von Nanoröhrchen mit der Templatbenetzungsmethode darstellen. Neben dem Alkohol **63** und der Carbonsäure **64** konnten auch die reinen Kohlenwasserstoffe **65** und **66** zugänglich gemacht werden.



Abbildung 4-3: Dargestellte Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenderivate 63, 64, 65 und 66.

Besonders den sauerstoffhaltigen Verbindungen **63** und **64** sowie dem durch Oxidation von **19a** mit KOH zugänglichem Keton **51** könnte für die Dotierung von Nanostrukturen mit Metallatomen oder -ionen Bedeutung zukommen.

Zusammenfassung und Ausblick

In einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit konnte die Reihe der bisher bekannten Übergangsmetalltetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylkomplexe des Titans, Mangans und Eisens deutlich erweitert werden. So konnten, wie in Abbildung 4-4 dargestellt, ausgehend Tris(triphenyl-phosphin)cobalt(l)chlorid vom (69) neuartige Cobaltkomplexe mit $(\eta^5$ -Tbf)Co(I)-Fragment und einem zweiten η^4 -koordinierten Liganden über eine bewährte Syntheseroute erhalten werden. Als Diolefinligand fand Cyclooctadien Verwendung und auch verschiedene Pentafulvene koordinieren η^4 an das Metallzentrum, da nur die endocyclischen Doppelbindungen und nicht die exocyclische Doppelbindung eine Koordination an das Cobaltatom eingehen. Während die Komplexe mit aromatisch substituierten Pentafulvenliganden 72, 73 und 74 mit Hilfe der Säulenchromatographie an Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid gereinigt werden konnten, waren analysenreines 70 und 77 lediglich durch Umkristallisation zu erhalten. Detaillierte Untersuchungen der Komplexe durch ESIoder CI-Massenspektrometrie lassen den Schluss zu, dass die $(\eta^5-Tbf)Co(I)$ pentafulvenkomplexe, in Abhängigkeit von der verwendeten Ionisierungsmethode, Hauptfragmentierungen Die unterschiedliche zeigen. Elektrochemie dieser Verbindungen konnte exemplarisch an 72 und 74 untersucht werden.



Abbildung 4-4: $(\eta^5$ -Tbf)Co(COD) (70) und $(\eta^5$ -Tbf)Co(pentafulven)komplexe 72, 73, 74, 77.

Die Umsetzung von Cobalt(II)chlorid mit **17** lieferte nicht das erwartete Cobaltocenderivat **78**, sondern das Cobaltoceniumsalz **82**. Einkristalle von **78** zur Röntgenstrukturanalyse konnten dennoch über die thermische Disproportionierung von *in situ* gebildetem **72** erhalten werden. Eine aerobe Extraktion von **82** mit Ethanol liefert das luft- und feuchtigkeitsresistente Cobaltoceniumsalz **83**. Vorteilhafterweise zeigt dieser Komplex eine hinreichende Löslichkeit in Alkoholen und Acetonitril auf, so dass eine nähere Untersuchung mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie und der Cyclovoltammetrie ermöglicht wurde. Derartige Bestrebungen scheiterten bislang am Ferrocenderivat **4**, das isoelektronisch zum Kation von **83** ist, aufgrund dessen unzureichender Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sowie wässrigen Medien.



Abbildung 4-5: Das Cobaltocenderivat 78 und die Cobaltoceniumsalze 82 und 83.

Während in den Molekülstrukturen der Cobaltoceniumsalze **82** und **83** wie bei bislang allen bekannten Tbf₂M-Komplexen eine leicht verdreht ekliptische Anordnung der beiden Liganden gefunden wird, ist **78** das erste Beispiel dieser Reihe mit einer gestaffelten Konformation.

Bei der Synthese von neutralen Ti(IV)komplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden als mögliche Katalysatoren für die Hydroaminoalkylierung von Alkenen wurden ausgehend vom Dicyclohexylamidotitantrichlorid (**45**) in Transmetallierungsreaktionen die Titanhalbsandwichkomplexe **92** und **93** mit Cp*- (**10**) bzw. Tbf-Liganden (**16**) synthetisiert und vollständig charakterisiert. Die durch *Bekurdts* bekannte Festkörperstruktur von CpTiCl₂(NCy₂) (**91**)^[9] erlaubte einen detaillierten Molekülstrukturvergleich der drei artverwandten Komplexe.



Abbildung 4-6: Halbsandwichkomplexe 92 und 93 mit raumfüllenden Liganden vom Cyclopentadienyltyp und dem sterisch anspruchsvollem Dicyclohexylamidoliganden.

Der Versuch, (Me₃Si)₂NTiCl₃ nach der verwendeten Synthesevorschrift von **45** zu gewinnen, resultierte in der literaturbekannten Bildung des Titanimidokomplexes **109**, der im Festkörper in oktanuklearer Form vorliegt. Die weitere Umsetzung von **109** mit einem Überschuss Pyridin lieferte jedoch kein monomerisiertes und koordinativ gesättigtes Titanimid. Stattdessen wurde unter erneuter Abspaltung von Trimethylchlorsilan in nahezu äquimolarer Ausbeute die vierkernige Komplex-verbindung **111** gebildet, die ein seltenes Beispiel für eine Titanimidonitridospezies

darstellt. Verbindung **111** besitzt T-förmig koordinierte Nitridoliganden und ist im Unterschied zur Mehrzahl der bekannten Titannitride in aromatischen Lösungsmitteln und THF löslich.



Abbildung 4-7: Synthese des Titanimidonitridokomplexes **111** ausgehend vom oktameren Titanimidokomplex **109**.

Ausgehend von Dicyclohexylamidotitantrichlorid (45) konnte im Rahmen dieser Arbeit außerdem eine Vielzahl neuer Titankomplexe (Abbildung 4-8) dargestellt werden. So wurde das Dichlorotitandiamid 94 synthetisiert, das auf Grund der hervorragenden Löslichkeit von Natriumbis(trimethylsilyl)amid (57) direkt in *n*-Hexan dargestellt werden konnte. Die Umsetzung von 45 mit zwei Äquivalenten Lithiumdiphenylamid führt reibungslos zur Bildung des entsprechenden Chlorotriamids 97. Des Weiteren wurden die Halbsandwichkomplexe 102 und 106 mit Cyclopentadienylligand zugänglich gemacht, während Versuche zur Synthese Verbindungen mit sterisch anspruchsvolleren artverwandter Lianden vom Cyclopentadienyltyp nicht die Zielprodukte lieferten. Das Titandiamid 99 mit primärem t-Butylamidoliganden eliminiert bereits bei Raumtemperatur HCI und reagiert zum zweikernigen t-butylimidoverbrückten Komplex 100. Die Umsetzung von 99 mit Natriumcyclopentadienid liefert unter Abspaltung von Dicyclohexylamin ebenfalls einen imidoverbrückten, zweikernigen Komplex 107. Die Methylierung von in situ generiertem 94 und 97 gelingt in guten Ausbeuten und sowohl das auf diese Art und Weise erhaltene 114 als auch 115 stellen sehr gute Katalysatoren in den im Arbeitskreis Dove untersuchten Hydroaminoalkylierungsreaktionen von ausgewählten Alkenen dar.

119



Abbildung 4-8: Syntheseschema der dargestellten Titanamido- bzw. Titanimidoverbindungen ausgehend vom Dicyclohexylamidotitantrichlorid (45).

Eine erwartete Methanabspaltung in **114** und **115** unter Bildung von Titanaaziridinen konnte bislang nicht beobachtet werden. Weiterführende Untersuchungen des thermischen Verhaltens sowie das Abfangen unter Wärmezufuhr gebildeter Intermediate mit Alkenen, Alkinen, Allenen, Ketonen oder Nitrilen in Anlehnung an die Arbeiten von *Buchwald*^[78-80] und *Whitby*^[81-83] könnten hier anknüpfen.

Gleichzeitig gilt es, die Chemie der vielfältigen, in dieser Arbeit synthetisierten, Titanamide hinsichtlich der möglichen Reaktionsmuster weiter auszubauen.

Die Erweiterung der bekannten Übergangsmetalltetrabenzo[*a*,*c*,*g*,*i*]fluorenylkomplexe um die vorgestellten Cobaltverbindungen ermutigt sowohl aus akademischen als auch praktischen Interesse dazu, diese Verbindungsklasse weiter zu vergrößern. So sind bislang Tetrabenzo[*a*,*c*,*g*,*i*]fluorenylkomplexe der 4d- und 5d-Metalle unerforscht. Des Weiteren werden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten organischen Derivate von **19** als Substrate für die Darstellung von Nanoröhrchen mit der Methode der Templatbenetzung untersucht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Besondere Arbeitstechniken

Alle Reaktionen und Messungen wurden, soweit nicht explizit anders beschrieben, unter Verwendung gängiger Schlenktechnik zum Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Stickstoff 5.0 mit einem Überdruck von 200 mbar diente hierbei als Schutzgas. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mindestens dreimal im Hochvakuum ausgeheizt und unter Schutzgas gesetzt. Das Einwiegen und Abfüllen fester Substanzen sowie das Abfüllen empfindlicher Messproben wurde in einer Glovebox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und flüssige Reagenzien wurden mittels Einwegspritzen oder Teflonkanülen durch Septen zugegeben.

5.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen unter Stickstoff 5.0 als Schutzgas getrocknet und destilliert. Die halogenfreien Lösungsmittel wurden mit Natrium bzw. einer Natrium-Kalium-Legierung und Benzophenon als Indikator getrocknet. Zur Trocknung der halogenhaltigen Lösungsmittel wurde Calciumhydrid verwendet. Alle Ausgangschemikalien, deren Synthese nicht explizit aufgeführt wird, wurden bei Chemikalienhändlern erworben oder nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.

5.3 Verwendete Analysenmethoden und Geräte

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Zur Vermessung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden NMR-Röhrchen mit Glassschliff und -stopfen (NS 5/13) verwendet. Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer*, auf einem *Bruker 500 AVANCE III Spektrometer* (Messfrequenzen: ¹H-NMR: 500.1 MHz, ¹³C-NMR: 125.8 MHz) oder auf einem *Bruker 300 AVANCE Spektrometer* (Messfrequenzen: ¹H-NMR: 300.1 MHz, ¹³C-NMR: 75.5 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) werden in ppm aufgeführt und als interner Standard dienten die Signale der

Experimenteller Teil

Restprotonen des jeweiligen Lösungsmittels (¹H-NMR) bzw. die der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels (¹³C-NMR). Die Verschiebungen werden gegen TMS ($\overline{\delta}$ = 0 ppm) angegeben. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale in den jeweiligen Verbindungen erfolgte mittels der ¹H- und H,H-COSY-Daten. Für die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale wurden neben den ¹³C-, auch C,H-COSY-NMR-Experimente durchgeführt. Im Einzelfall wurden Signalzuordnungen durch *J*-modulierte Spinecho-Experimente unterstützt. Die Signalmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett.

Massenspektrometrie (MS)

Die EI- (Elektronenstoß Ionisation) und CI- (Chemische Ionisation) Massenspektren wurden auf einem *Finnigan-MAT 95* gemessen. Bei der chemischen Ionisation diente *iso*-Butan als Reaktandgas. Die Proben wurden als Feststoffe zugeführt, wobei oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen in einer Glovebox in die metallenen Messtiegel gefüllt und bis unmittelbar vor Vermessung unter Luftausschluss aufbewahrt wurden.

Elektrosprayionisation (ESI) Massenspektren wurden mit einem *Finnigan-LCQ Spektrometer* aufgenommen. Für die ESI-Messungen wurden in einem geeigneten Lösungsmittel stark verdünnte Lösungen der entsprechenden Verbindungen angesetzt und mit einer Spritze injiziert. Standardmäßig wurden die ESI-Messungen bei einer Kapillartemperatur von 120 °C und einer Kathodenspannung von 4 kV aufgezeichnet.

Nur charakteristische Signale werden mit ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) in dimensionslosen Zahlen angegeben.

IR-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker Tensor* 27 mit *MKII Golden Gate Signal Reflection* Diamant ATR-System (ATR: "attenuated total reflection") direkt vom Feststoff vermessen. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox direkt auf den Diamanten der ATR-Einheit aufgebracht. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen ν in cm⁻¹ angegeben. Die verwendeten Abkürzungen bei der Auswertung bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach.

Schmelzpunktbestimmung

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

Thermogravimetrie mit Differentialthermoanalyse (TG/DTA)

Die Thermogravimetrie wurde mit einem *TGA/SDTA 851^E* der Firma *Mettler Toledo GmbH*, Schwerzenbach, Schweiz durchgeführt. Die verwendeten Temperaturprogramme werden bei der Diskussion der einzelnen Messungen benannt.

Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden mit Hilfe eines polyfluorierten Inertöls an einem Markröhrchen befestigt, mit Stickstoff auf 153(2) K gekühlt und vermessen. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte entweder auf einem *STOE-IPDS* oder einem *Bruker AXS X8 Apex II Diffraktometer* mit MoK_α-Strahlung ($\alpha = 71.073$ pm) als Röntgenquelle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97), die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F².^[155] Kristalldaten sowie Angaben zur Messung und Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang in **Kapitel 6**.

5.4 Präparativer Teil

5.4.1 Ausgangsverbindungen

Bis(phenanthren-9-yl)methanol (49)

Synthese aus 9-Bromphenanthren und Ameisensäureethylester mit Magnesium in THF.^[4, 5]

8b*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (19a)

Synthese aus **49** mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan.^[4, 5]

Natriumbis(trimethylsilyl)amid (57)

Synthese aus Natriumamid und Bis(trimethylsilyl)amin in Benzol.^[156]

Experimenteller Teil

Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid (69)

Synthese aus Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat und Triphenylphosphin mit Natriumborhydrid in Ethanol.^[157]

[Tbf][Li(THF)₄] (17) Synthese aus **19a** und *n*-Butyllithium in THF.^[4, 5]

Di(para-tolyl)pentafulven

Synthese aus Cyclopentadien und 4,4'-Dimethylbenzophenon mit Natriumethanolat in Ethanol.^[158]

Diphenylpentafulven

Synthese aus Cyclopentadien und Benzophenon mit Natriumethanolat in Ethanol.^[158]

[17Bn-Tbf][Li(THF)₄] (71)

Synthese aus 17-Benzyltetrabenzo[a,c,g,i]fluoren und n-Butyllithium in THF.^[89]

Adamantylidenpentafulven

Synthese aus Cyclopentadien und 2-Adamantanon mit Pyrrolidin in Methanol.^[159, 160]

Natriumcyclopentadienid

1.65 ml (1.32 g, 20 mmol) frisch gecracktes Cyclopentadien werden zu einer Lösung aus 3.667 g (20 mmol) **57** in 100 ml *n*-Hexan getropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Die resultierende Suspension wird zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht gerührt. Der Feststoff wird auf einer Schlenkisolierfritte gesammelt, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:1.69 g (19.2 mmol, 96%)IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3071 (m), 1078 (w), 1579 (m), 1471 (w), 1255 (m), 999(s), 824 (w), 711 (vs).

Kaliumtetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenid (87)

1.00 g (2.73 mmol) **19a** werden in 50 ml Toluol suspendiert und mit 4.12 ml (2.73 mmol) einer 15%-igen Kalium(bistrimethylsilyl)amid Lösung in Toluol versetzt, wobei ein voluminöser gelber Feststoff ausfällt. Es wird weitere zwei Stunden bei

Experimenteller Teil

Raumtemperatur gerührt und anschließend wird der Feststoff auf einer Schlenkisolierfritte gesammelt, mit je 20 ml Toluol und *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 950 mg (2.35 mmol, 86%)

[TiCl₃(THF)₃]

Synthese aus TiCl₄ mit Aluminium in THF.^[161]

Lithiumpentamethylcyclopentadienid

Synthese aus Pentamethylcyclopentadien und n-Butyllithium in n-Hexan.^[162]

Cy₂NTiCl₃ (45) Synthese aus TiCl₄ und Dicyclohexylamin in *n*-Hexan.^[9]

Lithiumdiphenylamid

Synthese aus Diphenylamin und *n*-Butyllithium in Toluol.^[163]

Lithium-tert-butylamid

Synthese aus *tert*-Butylamin und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan.^[164]

5.4.2 Einzelbeschreibung der Versuche

Synthese von Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren-17-on (51)

1.20 g (3.27 mmol) 8b*H*-Tbf (**19a**) und ein Plättchen (ca. 40 mg) Kaliumhydroxid werden in einem offenen Rundkolben vorgelegt und mit 150 ml THF versetzt. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel von gelb nach rot stattfindet. Das



Reaktionsgemisch wird mit 100 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach einer Umkristallisation aus Chloroform wird **51** in Form sehr feiner roter Nadeln erhalten und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 721 mg (1.90 mmol, 58%).

Schmelzpunkt: 309	🤉 - 310 °C.
-------------------	-------------

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) [ppm]: $\delta = 9.19$ (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H-8, H-9), 8.75 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, H-5, H-12), 8.65 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H-4, H-13), 8.27 (d, 2H ³J_{HH} = 8.1 Hz, H-1, H-16), 7.77 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H-6, H-11), 7.69 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H-7, H-10), 7.66-7.59 (m, 4H, H-2, H-3, H-14, H-15). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K) [ppm]: $\delta = 147.2$ (C_{Ar}), 135.0 (C_{Ar}), 131.9 (C_{Ar}), 129.2 (C-1, C-16), 128.8 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 127.9 (C_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.8 (C_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 125.1 (C-8, C-9), 124.2 (C-5, C-12), 123.0 (C-4, C-13). Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle quartären C-Atome gefunden werden. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3064 (w), 3024 (vw), 1725 (w), 1696 (s), 1607 (w), 1564 (w), 1505 (m), 1422 (m), 1416 (w), 1329 (m), 1239 (w),

1564 (w), 1505 (m), 1433 (m), 1416 (w), 1389 (m), 1238 (w), 1153 (m), 1113 (m), 1090 (m), 1041 (w), 941 (w), 904 (w), 873 (w), 820 (m), 801 (w), 775 (m), 746 (m), 727 (s), 716 (s), 635 (w), 586 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 380.3 (100) [M]⁺, 350.2 (28), 175.1 (26).

Synthese von [Tbf][Na(THF)₃] (58)

657 mg (3.58 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid (**57**) werden in 10 ml THF gelöst und zu einer Suspension von 1.25 g (3.41 mmol) 8b*H*-Tbf (**19a**) in 15 ml THF getropft. Nach Beendigung der Zugabe liegt eine orangefarbene Lösung vor, die für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt und



anschließend für 3 d bei -80 °C gelagert wird. Anschließend wird die Mutterlauge mit einer Kanüle von den ausgefallenen gelben Kristallen des Produkts **58** entfernt. Die Kristalle werden mit etwas *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	1.623 g (2.68 mmol, 79%).
Schmelzpunkt:	78 °C.
NMR:	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 8.99 (d, 2H, J = 8.2
	Hz), 8.53-8.46 (m, 4H, <i>J</i> = 7.9 Hz), 8.20 (d, 2H, <i>J</i> = 7.8 Hz), 7.48

(t, 2H, J = 7.4 Hz), 7.39-7.30 (m, 4H), 7.28 (s, 1H), 7.26-7.21 (m, 2H), 2.69-2.60 (m, 12H), 1.03-0.93 (m, 12H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K) [ppm]: $\delta = 132.9$, 131.5, 128.7, 127.7, 127.2, 126.6, 126.5, 125.1, 124.3, 124.1, 123.6, 123.5, 122.9, 121.5, 113.3, 87.5 (C-17), 67.5, 25.2. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3069 (w), 2973 (w), 2868 (m), 1597 (m), 1570 (w), 1507 (m), 1455 (m), 1425 (s), 1376 (s), 1313 (w), 1289 (m), 1253 (w), 1229 (w), 1211 (w), 1159 (m), 1045 (s), 998 (w), 940 (w), 909 (m), 747 (vs), 725 (vs), 656 (w), 614 (w).

Synthese von [Tbf][*n*-Bu₄N] (60)

2.081 g (5.68 mmol) 8b*H*-Tbf (**19a**) werden in 80 ml Dioxan suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Nach wenigen Minuten stellt sich eine klare Lösung ein, die in der Siedehitze tropfenweise mit 3.72 ml (5.68 mmol, 40%ig in Wasser) [*n*-Bu₄N][OH], verdünnt in 20 ml Dioxan, versetzt wird, wobei ein



gelber, voluminöser Feststoff ausfällt. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff auf einer Umkehrfritte isoliert und mit 40 ml warmem Dioxan und 25 ml Diethylether gewaschen. Im Anschluss wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.268 g (5.38 mmol, 95 %).

Schmelzpunkt: 212 - 216 °C.

NMR: Zu geringe Löslichkeit in Benzol- d_6 .

IR (ATR): $\nu \text{ [cm}^{-1]} = 3063 \text{ (w)}, 2957 \text{ (m)}, 2872 \text{ (m)}, 1690 \text{ (m)}, 1599 \text{ (m)}, 1509 \text{ (m)}, 1474 \text{ (m)}, 1455 \text{ (m)}, 1425 \text{ (s)}, 1373 \text{ (s)}, 1322 \text{ (m)}, 1289 \text{ (m)}, 1255 \text{ (w)}, 1227 \text{ (m)}, 1199 \text{ (m)}, 1158 \text{ (m)}, 1120 \text{ (m)}, 1040 \text{ (m)}, 998 \text{ (w)}, 938 \text{ (w)}, 881 \text{ (m)}, 799 \text{ (w)}, 748 \text{ (s)}, 727 \text{ (vs)}, 643 \text{ (w)}, 617 \text{ (w)}.$

Synthese von [Tbf][Et₄N] (61)

2.081 g (5.68 mmol) 8b*H*-Tbf (**19a**) werden in 80 ml Dioxan suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Nach wenigen Minuten stellt sich eine klare Lösung ein, die in der Siedehitze tropfenweise mit 4.02 ml (5.68 mmol, 20%ig in Wasser) [Et₄N][OH],

verdünnt in 20 ml Dioxan, versetzt wird. Der dabei ausfallende gelbe Feststoff wird nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur auf einer Umkehrfritte gesammelt. Nach Waschen mit 100 ml warmem Dioxan und 100 ml Diethylether wird der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 2.088 g (4.21 mmol, 74 %). Schmelzpunkt: 215 - 220 °C. NMR:

Zu geringe Löslichkeit in Benzol-d₆.

IR (ATR):

 ν [cm⁻¹] = 3061 (w), 2979 (w), 2948 (w), 2888 (w), 2855(w), 1594 (m), 1566 (w), 1505 (m), 1454 (s), 1423 (s), 1373 (s), 1312 (m), 1289 (m), 1251 (m), 1225 (m), 1211 (w), 1181 (m), 1116 (s), 1081 (w), 1040 (m), 999 (m), 935 (m), 890 (w), 868 (m), 798 (w), 750 (vs), 726 (vs), 683 (w), 652 (w), 614 (m).

Synthese von [Tbf][BnEt₃N] (62)

400 mg (1.09 mmol) 8bH-Tbf (19a) werden in 20 ml Dioxan suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Nach wenigen Minuten wird eine klare Lösung beobachtet, die in der Siedehitze tropfenweise mit ml (1.09 mmol, 40%ig in 0.62 Methanol) [BnEt₃N][OH], verdünnt in 5 ml Dioxan, versetzt



wird. Der dabei ausfallende gelb-orangefarbene Feststoff wird nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur auf einer Umkehrfritte gesammelt und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	178 mg (0.32 mmol, 29 %).
Schmelzpunkt:	170 °C.
NMR:	Zu geringe Löslichkeit in Benzol- <i>d</i> 6.
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹] = 3058 (w), 3011 (w), 2984 (w), 2945 (w), 1688 (m),
	1594 (m), 1568 (w), 1506 (m), 1454 (s), 1424 (s), 1401 (m), 1374
	(s), 1312 (m), 1290 (m), 1254 (m), 1229 (m), 1200 (m), 1183 (m),
	1158 (m), 1113 (m), 1080 (w), 1041 (m), 1029 (m), 1000 (m), 939
	(m), 859 (w), 813 (w), 796 (w), 749 (vs), 725 (vs), 703 (s), 656
	(w), 642 (w), 618 (w).

Synthese von 17PrOH-Tbf (63)

Zu einer Suspension von 1.520 g (2.50 mmol) **60** in 50 ml Dioxan werden 0.44 ml (5.00 mmol) 3-Brompropanol gegeben. Nach 0.5 h Erhitzen unter Rückfluss wird eine braun-gelbe Lösung erhalten, die anschließend bis zur Trockene eingeengt wird. Der Rückstand wird zunächst mit 40 ml Diethylether extrahiert, dann 4 x mit jeweils 10 ml Diethylether. Nach Entfernung des



Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der leicht bräunliche Rückstand in der Siedehitze in wenig Chloroform gelöst und mit ein paar Tropfen *n*-Hexan versetzt. Die rot-bräunliche Lösung wird über Nacht bei -20 °C gelagert. Das Produkt wird durch Abdekantieren der Mutterlauge und anschließendem Trocknen im Hochvakuum als farbloser, voluminöser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 565 mg (0.93 mmol, 37 %).

Schmelzpunkt: 190 °C.

NMR:

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 304 K) [ppm]: δ = 8.81-8.79 (m, 4H, H-5, H-8, H-9, H-12), 8.68 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H-4, H-13), 8.26 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, H-1, H-16), 7.71-7.65 (m, 6H, H-2, H-6, H-7, H-10, H-11, H-15), 7.64 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3-H, H-14), 5.12 (t, 1H, ³J_{HH} = 4.5 Hz, H-17), 3.07 (t, 2H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, H-20), 2.72 (td, 2H, ³J_{HH} = 4.6 Hz, ³J_{HH} = 11.6 Hz, H-18), 1.20 (s (breit), 1H, O*H*), 0.56-0.62 (m, 2H, H-19).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 306 K) [ppm]: δ = 143.9 (*C*_{Ar}), 137.0 (*C*_{Ar}), 131.5 (*C*_{Ar}), 130.6 (*C*_{Ar}), 128.8 (*C*_{Ar}), 128.1 (*C*_{Ar}), 127.5 (*C*H_{Ar}), 127.0 (*C*H_{Ar}), 126.1 (*C*H_{Ar}), 125.8 (*C*H_{Ar}), 125.1 (*C*H_{Ar}), 124.4 (*C*H_{Ar}), 123.6 (*C*H_{Ar}), 123.6 (*C*H_{Ar}), 62.8 (C-20), 46.7 (C-17), 29.9 (C-18), 25.9 (C-19).

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 297 K) [ppm]: δ = 8.78 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H-8, H-9), 8.62 (t, 4H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H-4, H-5, H-12, H-13), 8.07 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, H-1, H-16), 7.53 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, H-2, H-15), 7.47 (t, 4H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H-6, H-7, H-10, H-11), 7.42 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H-3, H-14), 4.70 (t, 1H, ³J_{HH} = 4.3 Hz,

H-17), 2.60 (dt, 2H, ${}^{3}J_{HH} = 5.9$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 8.4$ Hz, H-20), 2.53 (td, 2H, ${}^{3}J_{HH} = 4.3$ Hz, ${}^{3}J_{HH} = 11.3$ Hz, H-18), 0.39-0.43 (m, 2H, H-19).

IR (KBr):

MS (EI, 70 eV):

 $\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]} = 3344 \text{ (w)}, 3061 \text{ (w)}, 3054 \text{ (w)}, 2951 \text{ (w)}, 2933 \text{ (w)}, 2915 \text{ (w)}, 2859 \text{ (w)}, 1604 \text{ (w)}, 1498 \text{ (w)}, 1447 \text{ (w)}, 1433 \text{ (m)}, 1419 \text{ (m)}, 1234 \text{ (w)}, 1054 \text{ (m)}, 1043 \text{ (m)}, 761 \text{ (m)}, 752 \text{ (s)}, 728 \text{ (s)}.$ m/z (%) = 424.1 (100) [M]⁺, 364.0 (98) [M-PrOH]⁺.

MS (EI, 70 eV, Hochauflösung): $[C_{32}H_{24}O]^+$ ber.: 424.1827, gef.: 424.1827.

Synthese von 17PrCOOH-Tbf (64)

Zu einer Lösung von 1.832 g (5.00 mmol) 8b*H*-Tbf (**19a**) in 50 ml THF werden 3.25 ml (5.20 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi innerhalb von 15 min langsam zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die grün-gelbe Lösung auf -78 °C gekühlt und via Kanüle mit einer farblosen Lösung von 0.44 ml (4.16 mmol) 2-Brombuttersäure in 10 ml THF versetzt, die zuvor bei -78 °C mit 2.39 ml (3.83



mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi 0.5 h gerührt worden ist. Die Reaktionslösung erwärmt sich langsam auf RT und wird über Nacht gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 2.5 h Erhitzen unter Rückfluss kann kein Edukt mehr nachgewiesen werden und die Reaktionslösung wird mit 50 ml Wasser versetzt. THF wird im Rotationsverdampfer entfernt, wobei eine bräunliche Lösung zurückbleibt, die korkartige Partikel enthält. Zu dieser Lösung werden 50 ml Natronlauge (1 N) gegeben. Der dabei ausfallende gelbe Feststoff wird so abfiltriert, dass der korkartige Rückstand im Kolben zurückbleibt. Der gelbe Feststoff wird anschließend mit 40 ml Wasser versetzt und mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuert. Die gelbliche Suspension wird über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand 3 x mit jeweils 10 ml Wasser, 1 x mit 20 ml Ethanol und 3 x mit jeweils 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet und als gelber Feststoff erhalten.

Für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle von **64** können durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Chloroformlösung des Produktes gewonnen werden.

Ausbeute: 850 mg (1.88 mmol, 38 %).

Schmelzpunkt: 258 - 263 °C.

NMR:

¹H-NMR (Aceton- d_6 , 500 MHz, 305 K) [ppm]: $\delta = 8.97$ -8.93 (m, 4H, H-5, H-8, H-9, H-12), 8.89 (d, 1H, ${}^3J_{HH} = 8.1$ Hz, CH_{Ar}), 8.63-8.66 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.53 (d, 1H, ${}^3J_{HH} = 8.0$ Hz, CH_{Ar}), 8.21 (d, 1H, ${}^3J_{HH} = 7.9$ Hz, CH_{Ar}), 7.83 (t, 1H, ${}^3J_{HH} = 7.7$ Hz, H-2, H-15), 7.73-7.79 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.69 (t, 4H, ${}^3J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_{Ar}), 7.64 (t, 1H, ${}^3J_{HH} = 7.7$ Hz, CH_{Ar}), 5.69-5.70 (m, 1H, H-17), 3.43-3.46 (m, 1H, H-18), 0.92-1.01 (m, 1H, H-19), 0.54-0.62 (m, 1H, H-19), 0.40-0.43 (m, 3H, H-20)

¹³C-NMR (Aceton- d_6 , 125 MHz, 305 K) [ppm]: $\delta = 176.8$ (COOH), 145.7 (C_{Ar}), 145.7 (C_{Ar}), 139.3 (C_{Ar}), 138.4 (C_{Ar}), 133.6 (C_{Ar}), 133.5 (C_{Ar}), 132.8 (C_{Ar}), 132.1 (C_{Ar}), 131.2 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 129.3 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.3 (CH_{Ar}), 52.3 (C-18), 51.6 (C-17), 20.4 (C-19), 14.5 (C-20).

IR (KBr):

ν [cm⁻¹] = 3414 (w), 3058 (w), 3018 (w), 2951 (w), 2922 (w), 2866 (w), 1699 (s), 1495 (w), 1434 (m), 1417 (m), 1230 (m), 764 (w), 751 (s), 726 (s).

$$\begin{split} \text{MS (EI, 70 eV):} \quad & \text{m/z (\%) = 452.2 (60) [M]^+, 365.1 (100) [M-PrCOOH]^+.} \\ \text{MS (EI, 70 eV, Hochauflösung):} \quad & [C_{33}H_{24}O_2]^+ \text{ ber.: } 452.1776, \text{ gef.: } 452.1780. \end{split}$$

Synthese von 17-t-BuTbf (65)

Zu einer Suspension von 2.5 g (6.82 mmol) 8b*H*-Tbf (**19a**) in 50 ml THF werden innerhalb von 15 min 4.4 ml (7.04 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan getropft, woraufhin sich eine orangefarbene Lösung bildet. Das Reaktionsgemisch wird 7 d bei 40 °C gerührt,



wobei ein voluminöser gelber Feststoff ausfällt. Es wird mit 50 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird in 150 ml *n*-Hexan aufgenommen und warm über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Produkt **65** im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 544 mg (1.29 mmol, 19%).

Schmelzpunkt: 201 °C.

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) [ppm]: δ = 8.79 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H-8, H-9), 8.74 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, H-5, H-12), 8.69 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H-4, H-13), 8.28 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, H-1, H-16), 7.71-7.59 (m, 8H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-10, H-11, H-14, H-15), 5.12 (s, 1H, H-17), 0.90 (s, 9H, H-19, H-19', H-19''). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K) [ppm]: δ = 146.8 (C_{Ar}), 137.7 (C_{Ar}), 131.5 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.8 (CH_{Ar}), 125.7 (CH_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 123.3 (CH_{Ar}), 56.9 (C-17), 39.1 (C-18), 30.7 (C-19, C-19', C-19'').

- IR (KBr): $\nu \text{ [cm}^{-1]} = 3067 \text{ (w)}, 2955 \text{ (vw)}, 2905 \text{ (vw)}, 2867 \text{ (vw)}, 1606 \text{ (w)}, 1496 \text{ (w)}, 1475 \text{ (w)}, 1434 \text{ (w)}, 1416 \text{ (w)}, 1388 \text{ (w)}, 1363 \text{ (w)}, 1233 \text{ (w)}, 1194 \text{ (w)}, 1158 \text{ (w)}, 1000 \text{ (w)}, 941 \text{ (w)}, 869 \text{ (w)}, 793 \text{ (w)}, 777 \text{ (m)}, 751 \text{ (s)}, 739 \text{ (vs)}, 722 \text{ (vs)}, 652 \text{ (w)}, 617 \text{ (m)}, 569 \text{ (w)}, 523 \text{ (w)}, 482 \text{ (w)}, 438 \text{ (w)}, 427 \text{ (w)}, 405 \text{ (w)}.$
- MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 367.2 (28, $[M-(t-Bu)]^+$), 423.3 (100, $[M]^+$), 479.4 (16, $[M+(t-Bu)]^+$).

Synthese von Tbf₂CH₂ (66)

660.8 mg (1 mmol) [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) werden in 25 ml THF gelöst und mit 0.32 ml einer 1:9-Mischung aus Dichlormethan/THF (0.5 mmol Dichlormethan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 40 h bei 60 °C gerührt, wobei ein gelber



mikrokristalliner Feststoff ausfällt. Das Gemisch wird über eine P4-Fritte filtriert und der gelbe Feststoff nacheinander mit 5 ml Wasser, 2 ml Toluol und 5 ml Pentan gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 177 mg (0.24 mmol, 48%).

Schmelzpunkt: 325 °C (Zers.).

NMR:	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz, 298 K) [ppm]: δ = 8.16 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ =
	8.3 Hz), 8.07 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz), 7.79 (m, 4H), 7.39 (t, 2H,
	${}^{3}J_{HH} = 7.5$ Hz),7.24-7.22 (m, 2H), 7.15-7.06 (m, 2H), 7.02 (d, 2H,
	${}^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz), 4.90 (t, 1H, ${}^{3}J_{HH}$ = 4.5 Hz), 4.46 (t, 1H, ${}^{3}J_{HH}$ = 4.5
	Hz).
	¹³ C-NMR: aufgrund zu geringer Löslichkeit keine Messung
	möglich.
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹] = 3071 (vw), 2938 (vw), 1607 (w), 1496 (m), 1446 (w),
	1415 (m), 1298 (w), 1228 (m), 1157 (m), 1041 (w), 973 (w), 940
	(w), 899 (m), 873 (w), 852 (w), 784 (m), 743 (vs), 718 (vs), 643
	(w), 628 (w), 614 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 744.5 (66) [M]⁺, 378.3 (88) [M-Tbf]⁺, 366.3 (100) [M-(CH₂Tbf)]⁺.

Synthese von [TbfCo(COD)] (70)

881.2 mg (1 mmol) [(Ph₃P)₃CoCl] (**69**) und 660.8 mg (1 mmol) [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) werden als Feststoffe vorgelegt, mit 60 mL Toluol versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. 0.135 ml (119 mg, 1.1 mmol) Cyclooctadien werden mit einer Spritze zugegeben und die



resultierende Suspension über Nacht gerührt. Im Anschluss wird über Al₂O₃, das zuvor mit Toluol befeuchtet wurde, filtriert und mit Toluol nachgewaschen, bis das Eluat farblos ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende braune Feststoff aus 4 ml Toluol heiß umkristallisiert. Die Lösung wird 3 Tage bei 0 °C gelagert, wobei rote Kristalle von **70** ausfallen. Die überstehende Lösung wird separiert und die Kristalle werden zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Bei -30 °C fällt innerhalb von 2 Wochen weiteres Produkt aus der Toluollösung aus, das gleichsam isoliert, gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute:233 mg (0.44 mmol, 44%).Schmelzpunkt:231 °C (Zers.)NMR: 1 H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 8.57 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ =
8.0 Hz, H-8, H-9), 8.49-8.42 (m, 4H, H-4, H-5, H-12, H-13), 7.79

(d, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, H-1, H-16), 7.50 (t, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, H-2, H-15), 7.44 (t, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, H-3, H-14), 7.38 (t, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, H-6, H-11), 7.32 (t, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, H-7, H-10), 5.08 (s, 1H, H-17), 2.76-2.68 (m, 4H, H_{Olefin} (*COD*)), 1.58-1.46 (m, 4H, H_{exo} (*COD*)), 1.06-0.96 (m, 4H, H_{endo} (*COD*)).

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 131.9*, 131.1*, 130.8*, 130.7*, 128.3** (C-8, C-9), 128.1** (C-2, C-15), 126.40*, 126.4*, 126.3*, 125.2*, 124.4 (C-1, C-16), 124.1*, 100.0*, 91.6*, 75.8 (C_{Olefin} (*COD*)), 68.2 (C-17), 31.6 (*C*H₂ (*COD*)).

* eindeutige Zuordnung nicht möglich

** Signale nur in DEPT135- und C,H-COSY-Spektren zu erkennen.

IR (ATR): $\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]: }3057 \text{ (vw)}, 3032 \text{ (w)}, 2986 \text{ (w)}, 2963 \text{ (w)}, 2908 \text{ (w)}, 2875 \text{ (w)}, 2827 \text{ (w)}, 1605 \text{ (w)}, 1506 \text{ (w)}, 1449 \text{ (w)}, 1432 \text{ (m)}, 1321 \text{ (w)}, 1294 \text{ (w)}, 1233 \text{ (w)}, 1162 \text{ (w)}, 1143 \text{ (w)}, 1105 \text{ (w)}, 1046 \text{ (w)}, 1030 \text{ (w)}, 990 \text{ (w)}, 965 \text{ (w)}, 940 \text{ (w)}, 922 \text{ (w)}, 851 \text{ (m)}, 839 \text{ (w)}, 812 \text{ (w)}, 788 \text{ (w)}, 778 \text{ (w)}, 746 \text{ (vs)}, 720 \text{ (vs)}, 656 \text{ (w)}, 619 \text{ (w)}, 572 \text{ (w)}, 561 \text{ (w)}.$

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 532.3 (100) [M]⁺, 367.3 (40) [TbfH+H]⁺, 109.3 (34) [COD+H]⁺.

Synthese von [TbfCo(p-TolFv)] (72)

440.6 mg (0.5 mmol) [(Ph₃P)₃CoCl] (**69**) und 330.4 mg (0.5 mmol) [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) werden als Feststoffe vorgelegt, mit 30 mL Toluol versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der resultierenden roten Suspension werden 129.2 mg (0.5 mmol) 6,6-Di(*para*-tolyl)pentafulven in 6 mL Toluol



gegeben und über Nacht gerührt. Das Volumen der nach Beendigung der Reaktion violetten Suspension wird auf ca. 10 ml eingeengt und diese wird auf die stationäre Phase (getrocknetes SiO₂) einer unter Schutzgas gepackten Chromatographiesäule aufgetragen. Die Verunreinigungen und Nebenprodukte werden mit Toluol als dunkelbraune Fraktion ausgewaschen, das deutlich sichtbare violette Produkt wird

hierbei nicht eluiert und kann anschließend mit THF von der Säule gespült werden. Das THF wird im Vakuum entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	136 mg (0.20 mmol, 40%)
Schmelzpunkt:	207-209 °C
NMR:	¹ H-NMR (C ₆ D ₆ , 500 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 8.84 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ =
	7.8 Hz, H-8, H-9 (<i>Tbf</i>)), 8.31 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, H-5, H-12
	(Tbf) , 8.26 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH} = 7.4$ Hz, H-4, H-13 (Tbf)), 7.77 (d, 2H,
	${}^{3}J_{\rm HH}$ = 7.6 Hz, H-1, H-16 (<i>Tbf</i>)), 7.34-7.29 (m, 8H, H-2, H-3, H-6,
	H-7, H-10, H-11, H-14, H-15), 6.81 (d, 4H, ³ J _{HH} = 7.9 Hz, H-9, H-
	9', H-11, H-11' (<i>Fv</i>)), 6.61 (d, 4H, ³ J _{HH} = 7.9 Hz, H-8, H-8', H-12,
	H-12' (Fv)), 6.02 (s, 1H, H-17 (Tbf)), 4.07 (m, 2H, H-3, H-4 (Fv)),
	3.77 (m, 2H, H-2, H-5 (<i>Fv</i>)), 2.13 (s, 6H, H-13, H-13' (<i>Fv</i>)).
	13 C-NMR (C ₆ D ₆ , 125 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 141.7 (C-7, C-7)
	(Fv)), 134.2 (C-10, C-10' (Fv)), 131.8 (C-8a, C-8d (Tbf)), 131.4
	(C-4b, C-12a (Tbf)), 131.2 (C-16a, C-17b (Tbf)), 130.2 (C-4a, C-
	12b (Tbf)), 129.8 (C-8, C-8', C-12, C-12' (Fv)), 128.9 (C-9, C-9',
	C-11, C-11'(Fv)), 128.7 (C-8, C-9 (Tbf)), 128.0 (C-3, C-14 (Tbf)),
	127.0 (C-2, C-6, C-11, C-15 (Tbf)), 126.8 (C-1 (Fv)), 126.6 (C-7,
	C-10 (Tbf)), 125.1 (C-5, C-12 (Tbf)), 124.6 (C-1, C-16 (Tbf)),
	124.4 (C-4, C-13 (Tbf)), 111.0 (C-6 (Fv)) 98.1 (C-16b, C-17a
	(Tbf)), 87.4 (C-8b, C-8c (Tbf)), 80.4 (C-3, C-4 (Fv)), 63.7 (C-2, C-
	5 (<i>Fv</i>)), 61.7 (C-17 (<i>Tbf</i>)), 21.6 (C-13, C-13' (<i>Fv</i>)).
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹]: 3017 (w), 2961 (m), 2913 (m), 2954 (w), 1604 (m), 1504
	(s), 1451 (m), 1432 (m), 1260 (s), 1165 (m), 1095 (s), 1020 (s),
	815 (s), 750 (s), 721 (s), 694 (m).

MS (ESI, THF): pos.: m/z (%) = 789.1 (4) $[Tbf_2Co]^+$, 699.2 (100) $[M+OH]^+$, 682.2 (47) $[M]^+$, 441.1 (21) $[(M+OH)-(p-Tol_2Fv)]^+$.

Synthese von [TbfCo(Ph₂Fv)] (73)

165.2 mg (0.25 mmol) [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) und 220.3 mg (0.25 mmol) [(Ph₃P)₃CoCl] (**69**) werden in 15 mL Toluol suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende rote Suspension wird mit 57.6 mg (0.25 mmol) 6,6-Diphenylpentafulven, gelöst in 6 mL Toluol, versetzt und über Nacht ebenfalls bei
Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter violette Reaktion wird die Suspension vorsichtig auf die stationäre Phase (getrocknetes SiO₂ im 1. Versuch: getrocknetes Al₂O₃ im 2. Versuch) einer unter Schutzgas gepackten Chromatographiesäule aufgetragen. Das violette Produkt kann nach vorheriger Entfernung der Verunreinigungen



und Nebenprodukte mittels Toluol (dunkelbraune Fraktion) mit THF von der Säule gewaschen werden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20.5 mg (0.03 mmol, 13% (SiO₂)); 64 mg (0.1 mmol, 39% (Al₂O₃)

Schmelzpunkt: nicht eindeutig feststellbar

NMR:

¹H-NMR (C_6D_6 , 500 MHz, 300 K) [ppm]: $\delta = 8.81$ (d, 2H, ${}^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H-8, H-9 (*Tbf*)), 8.28 (d, 2H, ${}^3J_{HH} = 7.9$ Hz, H-5, H-12 (*Tbf*)), 8.23 (d, 2H, ${}^3J_{HH} = 7.7$ Hz, H-4, H-13 (*Tbf*)), 7.76 (d, 2H, ${}^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H-1, H-16 (*Tbf*)), 7.34-7.27 (m, 8H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-14, H-15 (*Tbf*)), 6.97-6.91 (m, 6H, H-9, H-9', H-10, H-10', H-11, H-11' (*Fv*)), 6.64 (d, 4H, ${}^3J_{HH} = 7.2$ Hz, H-8, H-8', H-12, H-12' (*Fv*)), 6.00 (s, 1H, H-17 (*Tbf*)), 4.04 (m, 2H, H-3, H-4 (*Fv*)), 3.73 (m, 2H, H-2, H-5 (*Fv*)).

¹³C-NMR (C_6D_6 , 125 MHz, 300 K) [ppm]: $\delta = 144.4$ (C-7, C-7' (*Fv*)), 131.8*, 131.3*, 131.2*, 130,1*, 129.8 (C-8 (*Fv*)), 129.7*, 128.7*, 128.3*, 128.2*, 128.0*, 127.2*, 126.9*, 126.8*, 126.6*,126.0*, 125.1 (C-5, C-12 (*Tbf*)), 124.6 (C-1, C-16 (*Tbf*)), 124.4 (C-4, C-13 (*Tbf*)), 111.1 (C-6 (*Fv*)), 98.0 (C-16b, C-17a (*Tbf*)), 87.4 (C-8b, C-8c (*Tbf*)), 80.4 (C-3, C-4 (*Fv*)), 64.0 (C-2, C-5 (*Fv*)), 60.4 (C-17 (*Tbf*)).

* eindeutige Zuordnung nicht möglich

IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 3028 (w), 2962 (m), 2926 (w), 1590 (m), 1487 (m), 1434 (m), 1259 (s), 1079 (m), 1016 (s), 797 (s), 747 (s), 721 (s), 698 (s), 617 (m).

Experimenteller Teil

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 654.4 (1) [M]⁺, 520.4 (100) [Co(Ph₂Fv)₂+H]⁺, 369.3 (14), 287.3 (18) [Co(Ph₂Fv)-2H]⁺, 231.2 (25) [Ph₂Fv+H]⁺.

Synthese von [BzTbfCo(*p*-Tol₂Fv)] (74)

375.5 mg (0.5 mmol) [BzTbf][Li(THF)₄] (**71**) und 440.6 mg [(Ph₃P)₃CoCl] (**69**) werden in 20 mL Toluol suspendiert, woraufhin sich das Reaktionsgemisch rot verfärbt. Die Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden 129.2 mg Di(*para*-tolyl)pentafulven in 5 mL Toluol zu-



gegeben. Die resultierende violette Lösung wird über Nacht gerührt, die Verunreinigungen auf einer Chromatographiesäule (stationäre Phase SiO₂) mit Toluol als braune Fraktion ausgewaschen und das Produkt anschließend mit THF eluiert. Die Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und das violette Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92 mg (0.18 mmol, 36 %)

Schmelzpunkt: nicht eindeutig feststellbar

NMR:

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 8.82 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, H-8, H-9 (*Tbf*), 8.28 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH} = 8.1$ Hz, H-5, H-12 (Tbf), 8.27 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH} = 8.1$ Hz, H-4, H-13 (*Tbf*)), 8.20 (d, 2H, ${}^{3}J_{HH} = 8.1$ Hz, H-1, H-16 (*Tbf*)), 7.34-7.18 (m, 8H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-10, H-11, H-14, H-15 (Tbf)), 7.09-6.99 (m, 5 H, H-19, H-20, H-21, H-22, H-23, H-24 (*Tbf*)), 6.83 (d, 4 H, ${}^{3}J_{HH} = 7.9$ Hz, H-9, H-9', H-11, H-11' (*Fv*)), 6.70 (d, 4H, ${}^{3}J_{HH} = 7.9$ Hz, H-8, H-8', H-12, H-12' (Fv)), 5.02 (s, 2H, H-18 (Tbf)), 4.09 (m, 2H, H-3, H-4 (Fv)), 3.65 (m, 2H, H-2, H-5 (Fv)), 2.12 (s, 6H, H-13, H-13' (Fv)). ¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 141.7 (C-7, C-7) (Fv)), 139.0 (C-19 (Tbf)), 134.3 (C-10, C-10' (Fv)), 132.4 (C-4a, C-12b (Tbf)), 131.9* (Tbf), 130.9* (Tbf), 130.8* (Tbf), 130.6* (Tbf), 129.8 (C-8, C-8', C-12, C-12' (Fv)), 129.4*, 129.0*, 128.7*, 128.5*, 128.1*, 127.4 (C-1 (Fv)), 127.3*, 126.9*, 126.3*, 125.1 (C-1, C-4, C-13, C-16 (Tbf)), 124.7 (C-5, C-12 (Tbf)), 111.6 (C-6 (Fv)), 99** (C-16b, C-17a (Tbf)), 85** (C-8b, C-8c (Tbf)), 81.3 (C-

3, C-4 (*Fv*)), 78.8 (C-17 (*Tbf*)), 65.6 (C-2, C-5 (*Fv*)), 38.0 (C-18 (*Tbf*)), 21.6 (C-13, C-13⁶ (*Fv*)).

* eindeutige Zuordnung nicht möglich

** Signale nur in DEPT135- und C,H-COSY-Spektren zu erkennen.

IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 3022 (w), 2962 (w), 2914 (w), 2854 (w), 1602 (w), 1503 (m), 1442 (m), 1260 (m), 1090 (m), 1065 (m), 1026 (m), 818 (s), 752 (m), 723 (s), 694 (s).

MS (ESI, THF): pos.: m/z (%) = 969.4 (19) [BnTbf₂Co]⁺, 803.2 (9), 789.3 (6) [M+OH]⁺, 773.3 (100) [M+2H]⁺, 514.3 (6) [M-(p-Tol₂Fv)⁺].

Synthese von [TbfCo(AdFv)] (77)

440.6 mg (0.5 mmol) [(Ph₃P)₃CoCl] (**69**) und 330.4 mg (0.5 mmol) [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) werden als Feststoffe vorgelegt, mit 25 mL Toluol versetzt und 75 min bei Raumtemperatur gerührt. Zu der resultierenden roten Suspension werden 99.2 mg (0.5 mmol) Adamantylidenpenta-



fulven, gelöst in 5 ml Toluol, gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Es wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende rote Feststoff wird aus 2 ml Toluol heiß umkristallisiert. Die Lösung wird 1 Tag bei -15 °C gelagert, wobei rote Kristalle von **77** ausfallen. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze in einen anderen Kolben überführt und die Kristalle zweimal mit je 4 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Bei weiterer Lagerung der Toluollösung bei -15 °C fällt innerhalb von 3 Wochen weiteres Produkt aus, das gleichsam isoliert, gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute: 148 mg (0.24 mmol, 48%).

Schmelzpunkt: nicht eindeutig feststellbar

NMR:

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 305 K) [ppm]: $\overline{\delta}$ = 8.79 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, H-8, H-9 (*Tbf*)), 8.43-8.35 (m, 4H, H-4, H-5, H12, H-13 (*Tbf*)), 7.88 (d, 2H ³J_{HH} = 7.9 Hz, H-1, H-16 (*Tbf*)), 7.53-7.29 (m, 8H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-10, H-11, H-14, H-15 (*Tbf*)), 6.09 (s,

1H (*Tbf*)), 4.30 (m, 2H, H3, H-4 (*Fv*)), 3.01 (m, 2H, H-2, H-5 (*Fv*)), 1.84-1.73 (m, 2H, H-7, H-7' (*Fv*)), 1.69-1.58 (m, 4H, Ad*H* (*Fv*)), 1.46-1.41 (m, 4H, Ad*H* (*Fv*)), 1.31-1.29 (m, 2H, Ad*H* (*Fv*)), 0.85-0.82 (m, 2H, Ad*H* (*Fv*)). ¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 131.9*, 131.4*, 131.0*, 128.7** (*C*H), 128.2**(*C*H), 127.9 (C-8, C-9 (*Tbf*), 126.4*, 126.3*, 126.1*, 125.0*, 124.5*, 124.4 (C-1, C-16 (*Tbf*), 121.3*, 98.0*, 86.8*, 80.1 (C-3, C-4 (*Fv*)), 60.7 (C-17(*Tbf*)), 58.5 (C-2, C-5 (*Fv*)), 39.7* (Ad*C* (*Fv*)), 39.5* (Ad*C* (*Fv*)), 38.4* (Ad*C* (*Fv*)), 34.8 (C-7, C-7' (*Fv*)), 29.6* (Ad*C* (*Fv*)), 29.4* (Ad*C* (*Fv*)). * eindeutige Zuordnung nicht möglich ** Signale nur in DEPT135- und C,H-COSY-Spektren zu

IR (ATR): $\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}: 3066 \text{ (w)}, 3037 \text{ (w)}, 2902 \text{ (m)}, 2877 \text{ (m)}, 2841 \text{ (m)}, 1604 (w), 1506 \text{ (m)}, 1454 \text{ (m)}, 1433 \text{ (m)}, 1635 \text{ (w)}, 1352 \text{ (w)}, 1333 \text{ (w)}, 1322 \text{ (w)}, 1285 \text{ (w)}, 1235 \text{ (w)}, 1215 \text{ (w)}, 1162 \text{ (w)}, 1096 \text{ (m)}, 1076 \text{ (w)}, 1046 \text{ (w)}, 1029 \text{ (w)}, 1000 \text{ (w)}, 968 \text{ (w)}, 941 \text{ (w)}, 877 (w), 859 \text{ (w)}, 819 \text{ (m)}, 752 \text{ (vs)}, 723 \text{ (vs)}, 703 \text{ (w)}, 618 \text{ (m)}.$

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 623.5 (0.3) [M+H]⁺, 456.4 (100) [Co(AdFv)₂+H]⁺, 367.3 (2) [TbfH+H]⁺, 255.3 (37) [Co(AdFv)-2H]⁺, 199.2 (91) [AdFv+H]⁺.

Synthese von CoCl₂·1.5THF (Modifikation 81b)

erkennen.

10 g (77.0 mmol) getrocknetes Cobalt(II)chlorid werden mit ca. 25 g ausgeheiztem Sand gut vermischt und auf eine Umlauffritte überführt. Das Gemisch wird anschließend mit ca. 150 ml THF im Umlauf extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Zur Fällung des Produkts wird die Extraktionslauge über Nacht bei Raumtemperatur gelagert, wobei lange intensiv blaue Nadeln von **81b** ausfallen. Die Mutterlauge wird abdekantiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Aus der eingeengten Mutterlauge kann bei 3 °C weiteres **81b** gefällt werden.

Ausbeute:	2.036 g (8.6 mmol, 11.2%).
Schmelzpunkt:	140 °C (Zers.).
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹]: 2979 (vw), 1600 (w), 1343 (w), 1260 (w), 1016 (s), 920
	(w), 857 (s), 650 (s), 590 (s).

Experimenteller Teil

Synthese von [Tbf₂Co]Cl·2EtOH (83)

660.8 mg (1 mmol) [Tbf][Li(THF)₄] (**17**) und 162.3 mg (1.25 mmol) CoCl₂ werden in 30 ml THF suspendiert und 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 30 ml Ethanol gewaschen und auf



eine Schlenkumlauffritte überführt. Nach erfolgter Extraktion des rotbraunen Feststoffs mit 50 ml frischen Ethanol wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, dann der Rückstand mit je 25 ml Wasser und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 167 mg (0.18 mmol, 36.4%).

Schmelzpunkt: 337-339 °C.

NMR: ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz, 323 K, δ (CH₃OD) = 3.31 ppm) [ppm]: δ = 8.10 (m, 4H), 7.90 (m, 4H), 7.79 (m, 4H), 7.62 (m, 4H), 7.55 (m, 4H), 7.46 (m, 4H), 7.14-7.11 (m, 8H), 7.01 (s, 2H), 3.63-3.59 (m, 6H, CH₃CH₂OH), 1.19-1.17 (m, 9H, CH₃CH₂OH).

IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 2920 (m), 2851 (w), 1728 (w), 1600 (w), 1495 (w), 1420 (m), 1390 (m), 1307 (w), 1260 (m), 1228 (w), 1158 (w), 1092 (m), 1019 (m), 947 (w), 882 (w), 793 (m), 750 (vs), 720 (vs), 654 (w), 618 (w), 571 (m).

Variierte Synthese von Tetrabenzyltitan (6)

600 ml einer 0.95 molaren Benzylmagnesiumchloridlösung (0.57 mol) werden in einem 2I-Dreihalskolben vorgelegt und bei einer Temperatur von -30 °C werden 15.66 ml (27.03 g, 0.143 mol) TiCl₄, gelöst in 60 ml Pentan, im Verlauf von zwei Stunden langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere drei Stunden bei dieser



Temperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Im Anschluss wird der Rückstand mehrfach im N₂-Gegenstrom gemörsert, bis ein braunes schüttfähiges Pulver vorliegt. Der Feststoff wird auf eine Schlenkextraktionsfritte überführt und mit 500 ml *n*-Pentan solange im Umlauf extrahiert, bis das

Lösungsmittel nahezu farblos abläuft. Der dunkelrote Extrakt wird zur Kristallisation des Produkts drei Tage bei -20 °C gelagert. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wird das kristalline rote **6** im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 29.38 g (71.3 mmol, 50%). NMR: ¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 303 K) [ppm]: δ = 7.08 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H-4, H-4'), 6.94 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H-5), 6.63 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, H-3, H-3'), 2.83 (s, 2H, H-1).

Synthese von Cp*TiCl₂(NCy₂) (92)

1.004 g (3 mmol) Cy_2NTiCl_3 (**45**) und 426.5 mg (3 mmol) LiCp* werden in 50 ml THF suspendiert und 2 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe der zu Beginn tiefroten Suspension aufhellt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 70 ml *n*-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Volumen der *n*-Hexanlösung wird auf ca. 30 ml



eingeengt. Bei Lagerung der Lösung bei 0 °C fallen über Nacht quaderförmige rote Kristalle des Produkts aus, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Lösung wird in einen anderen Kolben überführt und die Kristalle werden mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Aus der Lösung fällt bei -30 °C innerhalb von 2 Wochen weiteres Produkt aus, das analog gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute: 365 mg (0.84 mmol, 28%).

Schmelzpunkt: 147 °C.

NMR: ¹H-NMR (C_6D_6 , 500 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 3.50-3.42 (m, 2H, H-1), 2.00 (s, 15H, CH_3 (Cp^*)), 1.88-1.80 (m, 4H (Cy)), 1.79-1.70 (m, 8H, (Cy)), 1.58-1.50 (m, 2H (Cy)), 1.32-1.20 (m, 4H (Cy)), 1.13-1.03 (m, 2H (Cy)).

> ¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 129.0 (*C*CH₃ (*Cp**)), 60.7 (C-1), 34.2 (C-2, C-2'), 27.5 (C-3, C-3'), 26.3 (C-4), 13.5 (*C*H₃ (*Cp**)).

IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 2925 (s), 2851 (m), 1445 (m), 1403 (w), 1364 (w), 1345 (w), 1310 (w), 1250 (s), 1178 (w), 1158 (w), 1139 (w), 1096 (s),

Experimenteller Teil

1069 (w), 1049 (w), 1014 (s), 997 (m), 938 (s), 893 (m), 880 (w), 842 (m), 804 (w), 779 (m), 691 (s), 612 (w).

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 833.6 (10) $[(M_2+H)-CI]^+$, 667.4 (13), 435.4 (22) $[M+H]^+$, 398.4 (100) $[M-CI]^+$, 182.3 (66) $[H_2NCy_2]^+$.

Synthese von TbfTiCl₂(NCy₂) (93)

2.199 g (6.00 mmol) 8b*H*-Tbf (**19a**) werden in 44 ml THF suspendiert und über einen Zeitraum von 15 min mit 3.75 ml (6.00 mmol 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithiumlösung versetzt. Nach weiteren 30 min Rühren wird die so erhaltene Lösung zu einer dunkelroten Lösung aus 2.007 g (6.00 mmol) **45** in 150 ml THF gegeben und das



resultierende Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen und auf eine Schlenkextraktionsfritte überführt. Nach einer Extraktion mit Dichlormethan wird das Lösungsmittel wiederum im Vakuum entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.759 g (2.20 mmol, 37%).

Schmelzpunkt: 184 °C (Zers.)

NMR:

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 305 K) [ppm]: $\delta = 8.97$ (d, 2H, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, H-8, H-9 (*Tbf*)), 8.61-8.56 (m, 4H, H-4, H-5, H-12, H-13 (*Tbf*)), 8.29-8.28 (m, 2H, H-1, H-16 (*Tbf*)), 7.68-7.57 (m, 9H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-10, H-11, H-14, H-15, H-17 (*Tbf*)), 3.06-3.02 (m, 2H, H-1 (*Cy*)), 2.22-2.20 (m, 2H (*Cy*)), 1.83-1.82 (m, 2H (*Cy*)), 1.75-1.63 (m, 3H (*Cy*)), 1.52-1.43 (m, 3H (*Cy*)), 1.30-1.18 (m, 3H (*Cy*)), 1.11-0.83 (m, 7H (*Cy*)).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 137.8*, 132.1*, 131.4*, 129.3*, 128.6*, 128.4*, 128.3*, 127.8*, 127.6*, 127.1*, 126.3*, 125.3*, 124.5*, 124.4*, 123.6*, 54.2 (C-1), 32.2 (C-2, C-2'), 26.5 (C-3, C-3'), 25.5 (C-4, C-4').

IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 2926 (m), 2849 (m), 1500 (w), 1434 (m), 1252 (m), 1155 (w), 1078 (m), 1078 (m), 1013 (m), 939 (m), 891 (w), 839 (w), 794 (m), 775 (w), 749 (vs), 722 (vs), 618 (w).

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 664.5 (1) $[M+H]^+$, 633.4 (1), 479.5 (4), 367.3 (16) $[Tbf+H]^+$, 182.3 (100) $[Cy_2NH_2]^+$.

Synthese von (Cy₂N)((Me₃Si)₂N)TiCl₂ (94)

1.673 g (5.00 mmol) Cy₂NTiCl₃ (**45**) und 0.917 g (5.00 mmol) NaN(SiMe₃)₂ (**57**) werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst. Die resultierende rote Lösung färbt sich bereits wenige Minuten nach Zugabe des Lösungsmittels orange. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das ausgefallene



feinkristalline und in *n*-Hexan schwerlösliche NaCl durch Filtration über eine P4-Fritte entfernt. Durch Einengen bis zur Trockene mit anschließendem Trocknen im Hochvakuum wird **94** als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.873 g (4.08 mmol, 82%).
Schmelzpunkt:	138-142 °C.
NMR:	¹ H-NMR (C ₆ D ₆ , 500 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 3.93-3.88 (m, 2H, H-
	1), 1.87-1.84 (m, 4H, (<i>Cy</i>)), 1.67-1.65 (m, 4H, (<i>Cy</i>)), 1.55-1.46
	(m, 6H, (Cy)), 1.24-1.15 (m, 4H, (Cy)), 1.04-0.94 (m, 2H, (Cy)),
	0.45 (s, 18H, Si(C <i>H</i> ₃) ₃).
	¹³ C-NMR (C ₆ D ₆ , 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 63.5 (C-1), 34.5 (C-
	2, C-2'), 26.5 (C-3, C-3'), 25.7 (C-4), 5.6 (Si(<i>C</i> H ₃) ₃).
	²⁹ Si-NMR (C ₆ D ₆ , 99.3 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 2.96 (<i>Si</i> (CH ₃) ₃).
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹]: 2932 (m), 2853 (w), 1448 (w), 1417 (w), 1249 (m), 1161
	(w), 1106 (m), 946 (w), 833 (m), 801 (vs), 781 (s), 767 (m), 721
	(s), 699 (m), 674 (m), 645 (m), 596 (m).
MS (EI, 70 eV):	m/z (%) = 458 (23) [M] ⁺ , 443 (7) [M-Me] ⁺ , 319 (20), 261 (18), 180
	(53) [NCy ₂] ⁺ , 138 (100), 83 (49).

Synthese von (Cy₂N)(Ph₂N)₂TiCl (97)

169.2 mg (1 mmol) Diphenylamin werden in 10 ml THF gelöst. Die erhaltene klare Lösung wird auf -80 C abgekühlt. Anschließend werden tropfenweise 0.63 ml (1.01

Experimenteller Teil

mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithiumlösung hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 min gerührt. Zu der erhaltenen farblosen Lösung wird eine dunkelrote Lösung von 167.3 mg (0.50 mmol) (Cy₂N)TiCl₃ (**45**) in 10 ml THF gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und



der Rückstand in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration über eine P4-Fritte wird die Lösungsmittelmenge auf ca. 5 ml eingeengt und durch anschließendes Abkühlen auf 3 °C wird **97** in Form roter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 225 mg (0.38 mmol, 75%).

Schmelzpunkt: 54 °C (Zers.)

- NMR: ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 297 K) [ppm]: δ = 7.17-7.07 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.01-6.98 (m, 8H, CH_{Ar}), 6.85-6.80 (m, 8H, CH_{Ar}), 3.55-3.50 (m, 2H, H-1), 1.58-0.84 (m, 20H, H2, H2', H-3, H-3', H4). ¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 152.2 (*ipso*-C_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 124.5 (*ortho*-CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 61.7 (C-1), 34.5 (C-2, C2'), 26.9 (C-3, C-3'), 25.7 (C-4).
- IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 3383 (w), 2929 (m), 2852 (w), 1589 (s), 1515 (w), 1480 (s), 1444 (w), 1417 (w), 1315 (w), 1260 (m), 1232 (m), 1184 (w), 1172 (m), 1074 (m), 1024 (s), 934 (m), 876 (m), 857 (w), 797 (s), 746 (vs), 688 (vs), 613 (w), 592 (w).
- MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 599 (0.07), $[M]^+$, 297 (22), 180 (12) $[NCy_2]^+$, 169 (100) $[HNPh_2]^+$, 138 (61).

Synthese von (t-BuNH)(Cy₂N)TiCl₂ (99)

3.345 g (10 mmol) Cy_2NTiCl_3 (**45**) und 790.7 mg (10 mmol) LiNH*t*-Bu werden unter Wärmeentwicklung in 35 ml Toluol suspendiert und über Nacht gerührt. Im Anschluss wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein rotes Öl resultiert. Es werden zweimal je 5 ml *n*-Hexan



zugefügt und nach guter Durchmischung mit dem Öl wieder im Vakuum entfernt,

woraufhin das Produkt als roter Feststoff vorliegt, welcher im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 2.893 g (7.8 mmol, 78%)

Schmelzpunkt: 108 °C.

NMR: ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 4.15-4.06 (m, H-1), 1.85-1.09 (m, 29H, H-2, H-2', H-3, H-3', H-4, NC(CH₃)₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 78.9 (NC(CH₃)₃), 63.7 (C-1), 36.5 (C-2, C-2'), 33.2 (NC(CH₃)₃), 26.8 (C-4), 25.8 (C-3, C-3').

IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 2927 (vs), 2854 (s) 2597 (w), 2506 (w), 2429 (w), 1590 (w), 1518 (w), 1449 (s), 1376 (w), 1306 (w), 1236 (m), 1165 (w), 1049 (m), 939 (w), 918 (w), 893 (w), 818 (w), 657 (s).

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 524.3 (2), 479.4 (1), 371.4 (1) [M]⁺, 224.3 (1), 182.3 (100) $[H_2NCy_2]^+$.

Synthese von (Cy₂N)((Me₃Si)₂N)TiCpCl (102)

0.023 g (1.00 mmol) Natrium werden in 10 ml THF vorgelegt und anschließend mit 0.083 ml (1.00 mmol) frisch gecracktem Cyclopentadien versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene NaCp-Lösung wird zu einer orangefarbenen Lösung aus 0.460 g (1.00 mmol)



94 in 15 ml THF gegeben. Die resultierende orangefarbene Lösung verfärbt sich bereits wenige Minuten nach Vermischung dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wird zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 25 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche NaCI durch Filtration über eine P4-Fritte entfernt. Nach Einengen auf ca. ¹/₆ der Lösungsmittelmenge und Abkühlen auf 3 C fällt **102** in Form dunkelroter Kristalle erhalten über einen Zeitraum von 3 d aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert, die Kristalle mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

 Ausbeute:
 228 mg (0.45 mmol, 45%).

 Schmelzpunkt:
 174-176 °C.

NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6, 500 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 6.41 (s, 5H, CH
	(<i>Cp</i>)), 1.83-0.98 (m, 20H, H-2, H-2', H-3, H-3', H-4), 0.55 (s, 9H,
	(Si(C <i>H</i> ₃) ₃)), 0.24 (s, 9H, (Si(C <i>H</i> ₃) ₃)).
	¹³ C-NMR (C ₆ D ₆ , 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 115.5 (<i>C</i> H (<i>Cp</i>)),
	27.3 (C-2, C-2'), 27.1 (C-3, C-3'), 26.3 (C-4), 7.5 (Si(CH_3) ₃), 6.1
	$(Si(CH_3)_3).$
	$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6, 100 MHz, 305 K) [ppm]: δ = -0.51 (Si(CH_3)_3), -
	7.56 (<i>Si</i> (CH ₃) ₃).
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹]: 2931 (m), 2849 (w), 1447 (w), 1417 (w), 1260 (m), 1244
	(m), 1085 (m), 1020 (m), 976 (w), 929 (w), 894 (w), 856 (vs), 842
	(s), 822 (s), 802 (s), 763 (m), 702 (s), 667 (s), 615 (m), 594 (m).
MS (EI, 70 eV):	m/z (%) = 488.1 (3) [M] ⁺ , 423.1 (67) [M-Cp] ⁺ , 323.0 (20), 308.0

(100) [M-NCy₂]⁺, 291.9 (28), 181.1 (34), [HNCy₂]⁺, 138.1 (76).

Synthese von (Cy₂N)(Ph₂N)TiCpCI (106)

0.018 g (0.80 mmol) Natrium werden in 10 ml THF vorgelegt und anschließend mit 0.053 ml (0.80 mmol) frisch gecracktem monomerem Cyclopentadien versetzt und für 2 Stunden gerührt. Die erhaltene blass rosafarbene Lösung wird zu einer orangefarbenen Lösung



aus 0.374 g (0.80 mmol) **96** in 10 ml THF gegeben. Die resultierende orangefarbene Lösung färbt sich wenige Minuten nach erfolgter Zugabe bereits merklich dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche NaCI durch Filtration über eine mit Celite bedeckte P4-Fritte entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum wird **106** in Form eines roten Feststoffes erhalten. Die für die Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Kristalle wurden durch Umkristallisation aus 15 ml *n*-Hexan und anschließender Lagerung bei 3 °C erhalten.

Ausbeute:0.271 g (0.55 mmol, 68 %).Schmelzpunkt:106-109 °C.

NMR:	1 H-NMR (C ₆ D ₆ , 500 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 7.05-7.04 (m, 8H,
	CH _{Ar}), 6.87-6.80 (m, 2H, CH _{Ar}), 6.19 (s, 5H, CH (Cp)), 4.27-4.17
	(m, 2H, H-1), 1.81-0.84 (m, 20H, H-2, H-2', H-3, H-3', H-4).
	¹³ C-NMR (C ₆ D ₆ , 125 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 156.9 (<i>ipso</i> -C _{Ar}),
	128.6 (CH _{Ar}), 125.9 (CH _{Ar}), 123.8 (CH _{Ar}), 115.1 (CH (Cp)), 64.1
	(C-1), 34.9 (C-2/C-2'), 34.6 (C-2/C-2'), 27.6 (C-3/C-3'), 27.6 (C-
	3/C-3'), 26.2 (C-4).
IR (ATR).	ν [cm ⁻¹]: 3065 (w) 2923 (m) 2849 (w) 1586 (w) 1482 (m) 1444

IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 3065 (w), 2923 (m), 2849 (w), 1586 (w), 1482 (m), 1444 (m), 1384 (w), 1344 (w), 1234 (m), 1189 (m), 1175 (m), 1164 (w), 1089 (m), 1015 (m), 977 (w), 923 (m), 892 (w), 869 (m), 856 (m), 823 (m), 809 (s), 778 (w), 757 (m), 693 (s), 673 (m), 579 (w), 573 (w).

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 497.2 (33) [M+H]⁺, 461.2 (79) [(M+H)-CI]⁺, 180.2 (100) [NCy₂]⁺.

Synthese von [CpTiCl(μ^2 -N*t*-Bu)]₂ (107)

371.2 mg (1 mmol) (*t*-BuNH)(Cy₂N)TiCl₂ (**99**) und 88.1 mg (1 mmol) NaCp werden in 25 ml Toluol suspendiert und über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von ca. 5 ml eingeengt, wobei das Produkt bereits wieder partiell ausfällt.



Durch kurzes Erwärmen wird wiederum eine Lösung generiert, aus der bei Lagerung bei Raumtemperatur bereits nach 20 min Kristalle ausfallen. Zur vollständigen Fällung wird die Lösung 3 Tage bei 3 °C gelagert. Im Anschluss wird die Mutterlauge abdekantiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	105 mg (0.24 mmol, 48 %).
Schmelzpunkt:	159 °C.
NMR:	¹ H-NMR (C ₆ D ₆ , 500 MHz, 300 K) [ppm]: δ = 6.43 (s, 10H, C ₅ H ₅),
	1.02 (s, 18H, NC(C <i>H</i> ₃) ₃).
	¹³ C-NMR (C ₆ D ₆ , 125 MHz, 300 K) [ppm]: $δ$ = 116.7 (C ₅ H ₅), 77.2
	$(NC(CH_3)_3)$, 34.5 $(NC(CH_3)_3)$.
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹]: 3023 (vw), 2962 (vw), 2916 (vw), 1589 (s), 1504 (m),
	1479 (m), 1445 (w), 1335 (w), 1314 (w), 1295 (w), 1280 (w),
	1261 (w), 1222 (w), 1179 (w), 1108 (w), 1071 (w), 1017 (s), 959

(w), 796 (vs), 763 (w), 723 (m), 694 (s), 663 (w), 619 (w), 569 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 462.4 (36), 398.3 (21), 285.3 (100), 270.3 (51), 194.2 (98), 178.2 (67), 77.1 (45).

Variierte Synthese von [(Me₃Si)NTiCl₂]₈ (109)

Zu einer Lösung von 8.65 g (5 ml, 45.6 mmol) Titantetrachlorid in 100 ml *n*-Hexan werden 10.47 ml (8.10 g, 50.2 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin gegeben, wobei ein orangefarbener Feststoff ausfällt. Das Gemisch wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Bei Lagerung der Lösung bei Raumtemperatur fallen über Nacht orangefarbene Kristalle von **109** aus. Die Lösung wird in einen anderen Kolben überführt und die Kristalle werden mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Lösung wird auf ca. 20 ml eingeengt und bei 0 °C aufbewahrt, woraufhin weiteres Produkt ausfällt, das analog gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute:2.516 g (1.53 mmol, 26.8%).Schmelzpunkt:162-163 °C.IR (ATR): ν [cm⁻¹]: 2962 (w), 2901 (vw), 1410 (w), 1257 (s), 1088 (m), 1015 (s), 793 (vs), 670 (vs).

Synthese von $[(\mu^3-N)(py_3TiCI-(\mu^2-NSiMe_3)-TiCI_2)]_2$ (111)

80 mg (0.048 mmol) **109** werden in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 1 ml (0.980 g, 12.4 mmol) Pyridin versetzt. Es wird weitere 20 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Suspension die Farbe von orange nach gelb wechselt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird kurz unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen



des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel und das überschüssige Pyridin im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 ml THF gelöst. Die Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation von **111** eingeengt und anschließend 20 h bei -30°C gelagert. Die gelbliche Lösung wird von den

Experimenteller Teil

ausgefallenen gelben Kristallen abdekantiert, die Kristalle werden mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	98 mg (0.091 mmol, 94%)
Schmelzpunkt:	124 °C (Zers.)
NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (C ₆ D ₆ , 500 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 9.01 (m (breit), 6H,
	H_{ortho} (Py)), 6.85 (m (breit), 6H, H_{meta} (Py)), 6.57 (m (breit), 6H,
	H _{para} (Py)), 0.28 (s, 9H, (Si(C <i>H</i> ₃) ₃)).
	$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6, 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 156.1 ((breit) C_{ortho}
	(Py)), 137.7 ((breit) C_{meta} (Py)), 123.9 ((breit) C_{para} (Py)), 1.73
	$(Si(CH_3)_3).$
	²⁹ Si-NMR (C ₆ D ₆ , 100 MHz, 305 K) [ppm]: δ = -21.9 (<i>Si</i> (CH ₃) ₃).
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹]: 3139 (m), 3050 (m), 2962 (m), 1604 (m), 1537 (w), 1486
	(w), 1443 (m), 1408 (m), 1259 (s), 1068 (s), 1013 (s), 948 (m),
	834 (s), 796 (vs), 748 (vs), 696 (s), 624 (s), 512 (m), 445 (s).
MS (CI, iso-Butan):	m/z (%) 470.5 (6), 391.4 (3), 118.1 (4), 80.1 (100) [Py+H] ⁺ .

Synthese von (Cy₂N)(Ph₂N)₂TiCH₃ (114)

Zu einer Lösung von 3.384 g (20 mmol) Diphenylamin in 60 ml THF werden bei 0 °C 12.5 ml einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan getropft. Die resultierende Lösung wird 20 min bei 0 °C und 75 min bei Raumtemperatur gerührt. In einem weiteren Schlenkkolben werden 3.345 g (10 mmol) Cy₂NTiCl₃ (**45**) in 60 ml THF gelöst und



bei 0 °C mit der Lithiumdiphenylamidlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden 6.25 ml (10 mmol) einer 1.6 molaren Methyllithiumlösung in Diethylether zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit ca. 180 ml *n*-Hexan versetzt. Die resultierende Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf ca. 40 °C erwärmt und über Celite filtriert. Das Volumen der orangefarbenen Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation des Produktes (ca. ²/₃ des Gesamtvolumens) eingeengt. Bei -80 °C fällt das Produkt in Form eines blass-orangefarbenen mikrokristallinen Feststoffs aus. Die Kristallisationslauge wird

abdekantiert und auf ca. 20 ml eingeengt. Bei -80 °C fällt innerhalb von 7 Tagen weiteres Produkt nach. Beide Produktfraktionen werden mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	3.860 g (6.66 mmol, 67%).
Schmelzpunkt:	116 °C (Zers.).
NMR:	¹ H-NMR (C ₆ D ₆ , 500 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 7.19-7.10 (m, 16H,
	H _{ortho} , H _{meta} (<i>Ph</i>)), 6.89 (t, 4H ³ J _{HH} = 7.1 Hz, H _{para} (<i>Ph</i>)), 3.51-3.44
	(m, 2H, H-1), 1.64-1.33 (m, 16H (<i>Cy</i>)), 1.22 (s, 3H, C <i>H</i> ₃), 1.14-
	1.03 (m, 4H, (<i>Cy</i>)), 0.95-0.84 (m, 4H, (<i>Cy</i>)).
	13 C-NMR (C ₆ D ₆ , 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 151.7 (NC (Ph)),
	129.9 (C _{meta} (<i>Ph</i>)), 124.1 (C _{para} (<i>Ph</i>)), 123.9 (C _{ortho} (<i>Ph</i>)), 59.9 (C-
	1 (<i>Cy</i>)), 56.2 (<i>C</i> H ₃), 35.8 (C-2, C-2 [']), 27.4 (C-3, C-3 [']), 26.2 (C-4).
IR (ATR):	ν [cm ⁻¹]: 3056 (w), 3026 (w), 2922 (m), 2849 (m), 1584 (s), 1480
	(vs), 1444 (m), 1392 (w), 1345 (w), 1312 (w), 1238 (s), 1182 (s),
	1168 (w), 1106 (m), 1071 (w), 1026 (m), 950 (m), 926 (s), 874
	(s), 857 (s), 751 (s), 690 (vs), 588 (w).

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%) = 564.6 (2) [M-Me]⁺, 349.4 (9), 248.3 (9), 182.3 (100) $[H_2NCy_2]^+$, 170.2 (58) $[H_2NPh_2]^+$.

Synthese von (Cy₂N)((Me₃Si)₂N)Ti(CH₃)₂ (115)

3.345 g (10 mmol) Cy_2NTiCl_3 (**45**) und 1.834 g (10 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid (**57**) werden in 120 ml *n*-Hexan suspendiert und über Nacht gerührt, wobei sich die Farbe der Suspension von dunkelrot nach orange aufhellt. Es werden bei 0 °C 6.25 ml (10 mmol) einer 1.6 molaren Methyllithium-



lösung in Diethylether zugegeben und weitere 45 min bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wird über Celite filtriert und die erhaltene Lösung wird im Vakuum auf ca. 10 ml reduziert, wobei bereits gelbe Kristalle von **115** ausfallen. Die Lösung wird über Nacht bei -30 °C gelagert und anschließend abdekantiert. Die Kristalle werden mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.868 g (6.86 mmol, 69%)

Schmelzpunkt: 64 °C.

NMR:	$^{1}\text{H-NMR}$ (C_6D_6, 500 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 4.07-3.92 (m, 2H, H-
	1), 1.91-1.71 (m, 8H, (Cy)), 1.66-1.49 (m, 6H, (Cy)), 1.39-1.24
	(m, 4H, (Cy)), 1.19-1.10 (m, 2H, (Cy)), 1.09 (s, 6H, Ti(CH ₃) ₂),
	0.37 (s, 18H, Si(C <i>H</i> ₃) ₃).
	$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6, 125 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 58.1 (C-1), 55.5
	$({\rm Ti}({\it CH}_3)_2), \ 36.7 \ ({\rm C-2}, \ {\rm C-2'}), \ 27.4 \ ({\rm C-3}, \ {\rm C-3'}), \ 26.5 \ ({\rm C-4}), \ 5.9$
	(Si(<i>C</i> H ₃) ₃).
	²⁹ Si-NMR (C ₆ D ₆ , 100 MHz, 305 K) [ppm]: δ = 4.7 (<i>Si</i> (CH ₃) ₃).
IR (ATR):	ν [cm^-1]: 2926 (s), 2852 (m), 1591 (w), 1496 (w), 1449 (w), 1392
	(w), 1247 (s), 1113 (w), 1034 (w), 955 (w), 837 (vs), 799 (s), 779
	(m), 762 (w), 719 (s), 671 (s), 615 (w).
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%) = 548.5 (12), 477.4 (15), 403.4 (78) $[M-CH_3]^+$, 387.3 (16)

[(M-H)-2CH₃]⁺, 182.2 (100) [H₂NCy₂]⁺, 162.2 (9) [H₂N(SiMe₃)₂]⁺.

Synthese von 17Bn-TbfTiCl2·THF (90)

Zu einer Lösung von 375.5 mg (0.50 mmol) **71** in 10 ml Toluol werden 185.3 mg (0.50 mmol) festes TiCl₃·3THF gegeben, wobei sich eine dunkelgrüne Lösung bildet, die nach 1 min Rühren zur Kristallisation stehen gelassen wird. Über Nacht können dunkelgrüne, luftempfindliche Kristalle von **90** erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



Synthese von (Cy₂N)(Ph₂N)TiCl₂ (96)

0.701 g (4.00 mmol) Lithiumdiphenylamid werden in 25 ml THF gelöst. Die erhaltene klare Lösung wird zu einer bordeauxroten Lösung aus 1.338 g (4.00 mmol) Cy₂NTiCl₃ (**45**) in 25 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 25 ml *n*-Hexan



aufgenommen und über Celite filtriert. Durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließendes Trocknen im Hochvakuum wird das mit **97** kontaminierte Produkt **96** erhalten.

Da **96** nicht analysenrein erhalten wurde, werden weder Angaben zur Ausbeute noch zu analytischen Daten gemacht.

Versuchte Synthese von TbfCpTiCl₂ (86)

<u>Variante A:</u> Zu 11.5 g (0.5 mmol) Natrium werden zunächst 10 ml THF und anschließend 41.3 µl (0.5 mmol) Cyclopentadien gegeben. Es wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dann werden 259.8 mg (0.5 mmol) **18** und sowie 30 ml Toluol zugegeben und die resultierende violette Suspension vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene dunkelrote Suspension wird über Celite filtriert und das Filtrat mit 20 ml *n*-Hexan überschichtet. Nach drei Tagen fallen Plättchen von **89** aus.

<u>Variante B:</u> 202.2 mg (0.5 mmol) **87** und 109.7 mg CpTiCl₃ werden als Feststoffe vorgelegt und mit 20 ml Toluol versetzt. Unter Rühren beginnt sich die zunächst gelbe Suspension nach einigen Minuten rot zu färben. Es wird weitere 20 Stunden gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen. Nach erfolgter Filtration fallen bei -20 °C rote Blöcke von **88** aus.

6 Kristallographischer Anhang

_

_

Tabelle 6-1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 49 (OFLOH).

Summenformel	C ₂₉ H ₂₀ O	
Molmasse	384.45	
Kristallgröße [mm ³]	0.55 x 0.41 x 0.31	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.1413(12)	α = 98.272(16)
	b = 9.3611(13)	$\beta = 110.411(15)$
	c = 12.0574(16)	γ = 90.443(16)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	955.1(2)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.337	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.079	
F(000)	404	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.63 bis 28.31	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14665	
Unabhängige Reflexe	4350 [R(int) = 0.0437]	
Beobachtete Reflexe	2863 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9758, 0.9577	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	4350 / 0 / 334	
Goodness-of-fit an F ²	0.890	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0938	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0582, wR2 = 0.0990	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.327 und -0.164	

Tabelle 6-2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 50 (DCPOTI).

Summenformel	C ₁₂ H ₃₂ Br Cl Mg O ₄	
Molmasse	380.05	
Kristallgröße [mm ³]	0.56 x 0.19 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 5.68820(10)	α = 90
	b = 10.4776(3)	β = 97.5560(10)
	c = 16.5645(4)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	978.65(4)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.290	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.275	
F(000)	400	
Gemessener O-Bereich [°]	3.15 bis 32.76	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13693	
Unabhängige Reflexe	3584 [R(int) = 0.0221]	
Beobachtete Reflexe	2962 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.7353, 0.3634	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	3584 / 0 / 103	
Goodness-of-fit an F ²	1.015	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0493	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0529	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.334 und -0.160	

Summenformel		
Molmasse	396.42	
Kristallaröße [mm ³]	0.24 x 0.16 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin. <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.2983(3)	$\alpha = 103.481(3)$
	b = 13.3953(4)	β = 105.634(3)
	c = 15.6889(7)	y = 109.279(2)
Z	4	1 ()
Zellvolumen [ų]	1839.66(13)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.431	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.089	
F(000)	824	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.44 bis 29.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	34130	
Unabhängige Reflexe	9706 [R(int) = 0.0561]	
Beobachtete Reflexe	5670 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9959, 0.9793	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9706 / 0 / 559	
Goodness-of-fit an F [∠]	1.033	
Endgültige R-Werte [I > $2\sigma(I)$]	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1567	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1274, wR2 = 0.1885	
Restelektronendichte (max., min.) [e.A ⁻³]	0.689 und -0.644	

 Tabelle 6-4:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 60 (DCPNBU4).

Summenformel	C _{50.5} H ₆₁ N O _{0.5}	
Molmasse	690.00	
Kristallgröße [mm ³]	0.80 x 0.19 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin. <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å °]	a = 8.5040(8)	$\alpha = 108.030(13)$
	h = 13.6366(15)	$\beta = 90.073(12)$
	c = 19.692(2)	p = 30.073(12) y = 102.751(12)
7	C = 10.002(2)	$\gamma = 102.751(12)$
Z Zellvelvmen [Å ³]	2	
	2003.6(4)	
Berechnete Dichte [mg·cm ⁻]	1.144	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻]	0.065	
F(000)	750	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.30 bis 26.13	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24996	
Unabhängige Reflexe	7396 [R(int) = 0.0661]	
Beobachtete Reflexe	3301 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max min)	0 9909 0 9496	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7396 / 5 / 443	
Goodness-of-fit an F^2	0 769	
Endaültige P Worte $[I > 2\sigma(I)]$	$P_1 = 0.0590 \text{ wP}_2 = 0.1455$	
$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}$	$R_1 = 0.0380, WR_2 = 0.1433$	
R-werte (lur alle Daten)	$R_1 = 0.1221, WR2 = 0.1642$	
Restelektronendichte (max., min.) [e.A °]	0.470 und -0.362	

Tabelle 6-5: Kristalldaten,	Angaben zur	Messung und zur	Strukturlösung von	61 (DCPNET4).
-----------------------------	-------------	-----------------	--------------------	---------------

Summenformel		
Molmasse	539 73	
Kristallaröße [mm ³]	$0.72 \times 0.44 \times 0.42$	
Kristallsvetom Paumaruppo	monoklin $P2/c$	
Gitterkonstanton [Å º]	2 - 0.4277(5)	$\alpha = 0.0$
Gillerkonstanten [A,]	a = 9.4277(3)	u = 90
	D = 15.4523(8)	$\beta = 92.259(2)$
7	C = 19.9956(11)	γ = 90
	4	
Zellvolumen [A [°]]	2910.7(3)	
Berechnete Dichte [mg⋅cm³]	1.232	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.072	
F(000)	1160	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.76 bis 31.07	
Anzahl der gemessenen Reflexe	86358	
Unabhängige Reflexe	9293 [R(int) = 0.0352]	
Beobachtete Reflexe	6591 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max_min)	0 9702 0 9498	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9293 / 0 / 367	
Goodness-of-fit an F^2	1 024	
Endaültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0646 wR2 = 0.1719	
P_{Morto} (für allo Datan)	$P_1 = 0.0040, WR2 = 0.1719$	
Λ -vverie (iul die Ddieli) Dostolektronondichte (mex. min.) [e. Å-3]	$R_1 = 0.0909, WRZ = 0.2009$	
Restelektronendichte (max., min.) [e.A.]	0.529 200 -0.628	

 Tabelle 6-6:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 62 (DCPBTEA).

Summenformel	C ₅₄ H ₆₃ N O ₃	
Molmasse	774.05	
Kristallgröße [mm ³]	1.07 x 0.37 x 0.30	
Kristallsvstem, Raumgruppe	Monoklin. <i>P</i> 2₁/c	
Gitterkonstanten [Å °]	a = 134882(8)	$\alpha = 90$
	h = 18.1763(11)	$\beta = 90.072(3)$
	c = 17.4595(10)	y = 90
7	c = 17.4335(10)	γ = 30
Z Zallvolumon [Å ³]	$\frac{1}{4}$	
Zelivolumen [A] Dere skueste Diskte frem som 31	4200.5(4)	
Berechnete Dichte [mg·cm]	1.201	
	0.073	
F(000)	1672	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.21 bis 25.99	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47939	
Unabhängige Reflexe	8383 [R(int) = 0.0397]	
Beobachtete Reflexe	5270 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9787 and 0.9264	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	8383 / 28 / 500	
Goodness-of-fit an F^2	1.031	
Endaültige R-Werte [I > $2\sigma(I)$]	R1 = 0.0789. wR2 = 0.2214	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1266 wR2 = 0.2705	
Restelektronendichte (max_min) [e $Å^{-3}$]	0.724 und -0.815	

Tabelle 6-7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 64 (ST01).

_

Summenformel	C34 H26 Cl2 O2	
Molmasse	537 45	
Kristallaröße [mm ³]	$0.67 \times 0.39 \times 0.34$	
Kristallsvetom Paumaruppo	triklin P-1	
Citterkonstanton [Å º]	r_{1} = 12 0200(2)	$\alpha = 72.5470(10)$
Gillerkonstanten [A,]	a = 12.0209(3)	u = 72.5470(10)
	D = 13.2678(3)	$\beta = 85.0190(10)$
_	c = 16.9880(5)	$\gamma = 89.297(2)$
Z	4	
Zellvolumen [A ^s]	2574.67(12)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.387	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.284	
F(000)	1120	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.48 bis 30.34	
Anzahl der gemessenen Reflexe	66887	
Unabhängige Reflexe	15286 [R(int) = 0.0293]	
Beobachtete Reflexe	12250 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max_min_)	0 9091 0 8318	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	15286 / 30 / 715	
Coodnoss of fit on F^2	1 061	
Goodiess-of-int an F		
Encounting R-vverte $[1 > 20(1)]$	$R_1 = 0.0039, WRZ = 0.1708$	
R-vverte (tur alle Daten)	R1 = 0.0803, WR2 = 0.1841	
Restelektronendichte (max., min.) [e.A ⁻³]	0.948 und -1.204	

 Tabelle 6-8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 65 (TBFTBU).

-		
Summenformel	C ₃₃ H ₂₆	
Molmasse	422.54	
Kristallgröße [mm ³]	0.69 x 0.48 x 0.19	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.3781(2)	$\alpha = 93.8490(10)$
	b = 10.7717(2)	$\beta = 99.9890(10)$
	c = 13.2987(3)	$\dot{y} = 110.5910(10)$
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	1095.72(4)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.281	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.072	
F(000)	448	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.66 bis 31.21	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30330	
Unabhängige Reflexe	7050 [R(int) = 0.0230]	
Beobachtete Reflexe	5705 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9863, 0.9519	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7050 / 0 / 301	
Goodness-of-fit an F^2	1.039	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1282	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1404	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.453 und -0.236	

Tabelle 6-9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 66 (DCPNA).

_

Summenformel	C ₅₉ H ₃₆	
Molmasse	744.88	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.23 x 0.20	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Iba2	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 20.4523(13)	α = 90
• • •	b = 9.3008(6)	β = 90
	c = 19.1663(14)	y = 90
Z	4	•
Zellvolumen [Å ³]	3645.9(4)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.357	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.077	
F(000)	1560	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.91 bis 27.11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25520	
Unabhängige Reflexe	2071 [R(int) = 0.0836]	
Beobachtete Reflexe	1458 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9849, 0.9735	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	2071 / 1 / 271	
Goodness-of-fit an F ²	1.061	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1430	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0978, wR2 = 0.1733	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.230 and -0.266	

 Tabelle 6-10:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 68 (OF035).

Summenformel	C31 H20	
Molmasse	392.47	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>C</i> 2/ <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 24.1530(8)	α = 90
	b = 9.9046(3)	β = 90.251(2)
	c = 7.9415(3)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	1899.79(11)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.372	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.078	
F(000)	824	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.22 bis 31.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24230	
Unabhängige Reflexe	3004 [R(int) = 0.0254]	
Beobachtete Reflexe	2400 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9969, 0.9696	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	3004 / 0 / 141	
Goodness-of-fit an F ²	1.070	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1571	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0736, wR2 = 0.1780	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.618 and -0.478	

Summenformel	C ₃₇ H ₂₉ Co	
Molmasse	532.53	
Kristallgröße [mm ³]	0.13 x 0.07 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.5671(7)	α = 118.568(2)
	b = 11.8988(4)	$\beta = 99.950(3)$
	c = 12.2813(4)	$\gamma = 104.932(3)$
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	1228.09(10)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.440	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.725	
F(000)	556	
Gemessener O-Bereich [°]	2.80 bis 28.17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25563	
Unabhängige Reflexe	5984 [R(int) = 0.0927]	
Beobachtete Reflexe	3678 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9557, 0.9129	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	5984 / 0 / 431	
Goodness-of-fit an F ²	1.002	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.0928	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1144, wR2 = 0.1109	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.606 und -0.452	

 Tabelle 6-11:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 70 (DCPCOCOD).

_

 Tabelle 6-12:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 72 (IPFV1).

C ₅₇ H ₅₁ Co O ₂	
826.91	
0.28 x 0.16 x 0.05	
triklin, <i>P</i> -1	
a = 11.8664(2)	$\alpha = 78.5030(10)$
b = 13.5126(2)	$\beta = 83.0030(10)$
c = 13.8592(2)	v = 75.0280(10)
2	1 ()
2097.94(6)	
1.309	
0.454	
872	
2.37 bis 30.14	
46828	
12264 [R(int) = 0.0550]	
8152 [I>2sigma(I)]	
numerisch	
0.9794, 0.8823	
12264 / 10 / 523	
1.029	
R1 = 0.0575, wR2 = 0.1416	
R1 = 0.1001, $wR2 = 0.1632$	
0.905 and -0.823	
	$\begin{array}{l} C_{57} H_{51} \text{Co} O_2 \\ 826.91 \\ 0.28 x 0.16 x 0.05 \\ \text{triklin, P-1$} \\ a = 11.8664(2) \\ b = 13.5126(2) \\ c = 13.8592(2) \\ 2 \\ 2097.94(6) \\ 1.309 \\ 0.454 \\ 872 \\ 2.37 \text{bis} 30.14 \\ 46828 \\ 12264 [\text{R(int)} = 0.0550] \\ 8152 [\text{I} > 2 \text{sigma(I)}] \\ \text{numerisch} \\ 0.9794, 0.8823 \\ 12264 / 10 / 523 \\ 1.029 \\ \text{R1} = 0.0575, \text{wR2} = 0.1416 \\ \text{R1} = 0.1001, \text{wR2} = 0.1632 \\ 0.905 \text{and} -0.823 \end{array}$

Summenformel	C ₄₄ H ₃₅ Co	
Molmasse	622.65	
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.1472(4)	α = 90
	b = 19.0566(7)	β = 90
	c = 30.9934(12)	γ = 90
Z	8	•
Zellvolumen [Å ³]	5993.2(4)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.380	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.606	
F(000)	2608	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.63 bis 28.06	
Anzahl der gemessenen Reflexe	71582	
Unabhängige Reflexe	7274 [R(int) = 0.1872]	
Beobachtete Reflexe	3870 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9785, 0.8859	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7274 / 0 / 406	
Goodness-of-fit an F [∠]	0.994	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.0929	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1345, wR2 = 0.1188	
Restelektronendichte (max., min.) [e.A ⁻³]	0.432 und -0.568	

 Tabelle 6-13:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 77 (DCPCOFV1).

_

 Tabelle 6-14:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 78 (DCPCOFV).

Summenformel	C ₅₈ H ₃₄ Co	
Molmasse	789.78	
Kristallgröße [mm ³]	0.26 x 0.19 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.0770(2)	$\alpha = 67.8820(10)$
	b = 10.1803(3)	$\beta = 85.062(2)$
	c = 13.2105(3)	$\dot{y} = 83.592(2)$
Z	1	
Zellvolumen [Å ³]	875.21(4)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.498	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.537	
F(000)	409	
Gemessener Ø-Bereich [°]	3.23 bis 35.22	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20173	
Unabhängige Reflexe	7709 [R(int) = 0.0410]	
Beobachtete Reflexe	5823 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9737, 0.8726	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7709 / 0 / 336	
Goodness-of-fit an F^2	1.062	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1051	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1157	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	1.602 und -0.318	

Summenformel	C ₂₄ H ₄₈ Cl ₁₀ Co ₅ O ₆	
Molmasse	1081.77	
Kristallgröße [mm ³]	0.52 x 0.06 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.4959(8)	$\alpha = 89.823(4)$
	b = 12.7024(9)	$\beta = 89.748(5)$
	c = 15.3959(10)	$\gamma = 64.907(4)$
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2036.0(2)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.765	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.685	
F(000)	1090	
Gemessener O-Bereich [°]	1.96 bis 28.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30363	
Unabhängige Reflexe	9747 [R(int) = 0.0733]	
Beobachtete Reflexe	5408 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8775, 0.3369	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9747 / 61 / 346	
Goodness-of-fit an F ²	1.095	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1356, wR2 = 0.2846	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2084, wR2 = 0.3182	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	1.786 und -1.579	

Tabelle 6-15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 81b (OFCO1).

_

 Tabelle 6-16:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 82 (TBF2CO).

Summenformel	$C_{66} H_{50} Cl_3 Co_2 O_2$	
Molmasse	1099.27	
Kristallgröße [mm ³]	0.49 x 0.41 x 0.30	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pna21	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.6732(4)	α = 90
	b = 14.5769(3)	β = 90
	c = 17.4073(4)	$\gamma = 90$
Z	4	•
Zellvolumen [Å ³]	4738.22(18)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.541	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.921	
F(000)	2268	
Gemessener Ø-Bereich [°]	1.77 bis 30.18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	114537	
Unabhängige Reflexe	13912 [R(int) = 0.0275]	
Beobachtete Reflexe	13045 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.7671, 0.6611	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	13912 / 1 / 656	
Goodness-of-fit an F^2	1.211	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1470	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1554	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	3.953 and -0.512	

Summenformel	C ₆₂ H ₄₆ CI Co O ₂	
Molmasse	917.37	
Kristallgröße [mm ³]	0.22 x 0.14 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>Cc</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 24.2703(8)	α = 90
• • •	b = 8.7974(3)	$\beta = 108.427(2)$
	c = 21.3917(7)	y = 90
Z	4	•
Zellvolumen [ų]	4333.3(2)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.406	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.507	
F(000)	1912	
Gemessener O-Bereich [°]	2.57 bis 35.43	
Anzahl der gemessenen Reflexe	78278	
Unabhängige Reflexe	19179 [R(int) = 0.0290]	
Beobachtete Reflexe	17223 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9333, 0.8983	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	19179 / 2 / 597	
Goodness-of-fit an F ²	1.015	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0856	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0907	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.616 and -0.447	

 Tabelle 6-17:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 83 (TBF2CO2).

_

_

Tabelle 6-18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 88 (TBFCPCL2).

Summenformel	C ₄₃ H ₃₇ Cl ₃ O ₂ Ti ₂	
Molmasse	787.88	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.22 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.0022(2)	α = 90
	b = 22.8831(4)	$\beta = 92.9420(10)$
	c = 15.4952(3)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	3541.89(12)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.478	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.716	
F(000)	1624	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.53 bis 28.07	
Anzahl der gemessenen Reflexe	39732	
Unabhängige Reflexe	8581 [R(int) = 0.0386]	
Beobachtete Reflexe	5998 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8808, 0.8402	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	8581 / 0 / 438	
Goodness-of-fit an F ²	1.018	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1135	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0812, wR2 = 0.1300	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.760 und -0.568	

Tabelle 6-19: Kristalldaten	Angaben zur	Messung und zur	Strukturlösung von 89	(OF033W).
-----------------------------	-------------	-----------------	-----------------------	-----------

_

Summenformel	C ₄₉ H ₄₂ Cl ₃ O Ti ₂	
Molmasse	848.98	
Kristallgröße [mm ³]	0.26 x 0.16 x 0.02	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.5836(3)	α = 90
	b = 13.3070(4)	$\beta = 92.862(2)$
	c = 26.0333(8)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	4007.8(2)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.407	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.636	
F(000)	1756	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.19 bis 28.06	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37035	
Unabhängige Reflexe	9693 [R(int) = 0.0829]	
Beobachtete Reflexe	5413 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9874, 0.8495	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9693 / 17 / 455	
Goodness-of-fit an F ²	1.001	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1242	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1246, wR2 = 0.1510	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.725 und -0.442	

 Tabelle 6-20:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 90 (BDCPTICL).

Summenformel	C ₄₀ H ₃₁ Cl ₂ O Ti	
Molmasse	646.45	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.30 x 0.23	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.8150(2)	α = 90
• • •	b = 21.0268(4)	β = 99.4770(10)
	c = 14.6787(3)	v = 90
Z	4	•
Zellvolumen [Å ³]	2988.02(10)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.437	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.499	
F(000)	1340	
Gemessener Ø-Bereich [°]	3.34 bis 31.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	43770	
Unabhängige Reflexe	9444 [R(int) = 0.0228]	
Beobachtete Reflexe	7610 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8930, 0.7885	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9444 / 0 / 400	
Goodness-of-fit an F ²	1.027	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.1155	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1266	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.539 und -0.425	

Summenformel	C ₂₂ H ₃₇ Cl ₂ N Ti	
Molmasse	434.33	
Kristallgröße [mm ³]	0.56 x 0.39 x 0.26	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.5938(5)	α = 83.109(2)
• • •	b = 12.6688(5)	$\beta = 77.611(2)$
	c = 19.2645(9)	v = 89.807(2)
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	2269.80(18)	
Berechnete Dichte [mg.cm ³]	1.271	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.619	
F(000)	928	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.84 bis 35.30	
Anzahl der gemessenen Reflexe	90628	
Unabhängige Reflexe	20307 [R(int) = 0.0340]	
Beobachtete Reflexe	15768 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8576, 0.7247	
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	20307 / 0 / 479	
Goodness-of-fit an F ²	1.034	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0790	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0874	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.574 und -0.361	

 Tabelle 6-22:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 93 (OFABA2).

Summenformel	C ₄₁ H ₃₉ Cl ₂ N Ti	
Molmasse	664.53	
Kristallgröße [mm ³]	0.39 x 0.26 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.4187(3)	$\alpha = 99.320(2)$
• • •	b = 12.6583(4)	$\beta = 111.402(2)$
	c = 13.2491(4)	v = 109.190(2)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	1595.03(8)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.384	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.468	
F(000)	696	
Gemessener Ø-Bereich [°]	2.94 bis 30.28	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40864	
Unabhängige Reflexe	9344 [R(int) = 0.0462]	
Beobachtete Reflexe	7167 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9761, 0.8382	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9344 / 0 / 406	
Goodness-of-fit an F ²	1.128	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1478	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0845, wR2 = 0.1586	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	1.079 und -0.522	

0		
Summenformel	$C_{18} H_{40} Cl_2 N_2 Sl_2 H$	
Molmasse	459.50	
Kristallgröße [mm ³]	0.63 x 0.55 x 0.41	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2₁/c	
Gitterkonstanten [Å. °]	a = 13.3170(5)	$\alpha = 90$
	h = 15.3432(5)	$\beta = 98.293(2)$
	c = 12.3620(4)	y = 90
7	C = 12.3029(4)	γ = 90
	4	
	2499.64(15)	
Berechnete Dichte [mg·cm [×]]	1.221	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.657	
F(000)	984	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.77 to 30.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	73591	
Unabhängige Reflexe	7279 [R(int) = 0.0316]	
Beobachtete Reflexe	6173 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.7735, 0.6830	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7279 / 0 / 346	
Goodness-of-fit an F ²	1.153	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0697	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0809	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.524 und -0.261	

 Tabelle 6-23:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 94 (OFDK1).

Tabelle 6-24: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 100 (OFAM8).

Summenformel	C ₃₂ H ₆₂ Cl ₂ N4 Ti ₂	
Molmasse	669.56	
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.13 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin <i>P</i> 2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.7878(12)	α = 90
	b = 14.9687(15)	β = 110.195(6)
	c = 10.7750(11)	v = 90
Z	2	•
Zellvolumen [Å ³]	1784.3(3)	
Berechnete Dichte [ma.cm ³]	1.246	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.623	
F(000)	720	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.72 bis 27.09	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17397	
Unabhängige Reflexe	3913 [R(int) = 0.1078]	
Beobachtete Reflexe	1990 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9846. 0.8876	
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	3913 / 0 / 184	
Goodness-of-fit an F^2	0.981	
Endqültiqe R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0509, wR2 = 0.0793	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1562, wR2 = 0.1037	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.364 und -0.409	

_

Tabelle 6-25: Kristalldaten, A	ngaben zur Messung	und zur Strukturlösung	von 97 (OFDK3).
--------------------------------	--------------------	------------------------	-----------------

Summenformel	Cas Hus CLNs Ti	
Molmasse	600.08	
Kristallaröße [mm ³]	$0.50 \times 0.18 \times 0.18$	
Kristellevetem, Boumaruppo	$0.30 \times 0.10 \times 0.10$	
Citterkenstenten [Å 9]		~ - 00
Gitterkonstanten [A, *]	a = 32.434(3)	$\alpha = 90$
	D = 10.0092(5)	$\beta = 100.420(9)$
	c = 20.2389(14)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [A ³]	6462.0(8)	
Berechnete Dichte [mg⋅cm³]	1.234	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.376	
F(000)	2544	
Gemessener Θ-Bereich [°]	3.04 bis 28.21	
Anzahl der gemessenen Reflexe	46620	
Unabhängige Reflexe	7496 [R(int) = 0.0572]	
Beobachtete Reflexe	4230 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9354. 0.8343	
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	7496 / 0 / 370	
Goodness-of-fit an F ²	0.802	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0959	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1024	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.611 und -0.216	

 Tabelle 6-26:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 102 (OFDK2).

Summenformel	$C_{23} H_{45} CI N_2 Si_2 Ti$	
Molmasse	489.14	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.17 x 0.09	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin <i>P</i> 2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.8655(6)	α = 90
	b = 16.5504(15)	β = 108.955(9)
	c = 9.6403(9)	v = 90
Z	2	•
Zellvolumen [Å ³]	1337.8(2)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.214	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.522	
F(000)	528	
Gemessener Ø-Bereich [°]	3.80 bis 28.31	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20464	
Unabhängige Reflexe	6089 [R(int) = 0.0746]	
Beobachtete Reflexe	3478 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9545, 0.8185	
Verwendete Daten/Restraints/Parameterzahl	6089 / 1 / 268	
Goodness-of-fit an F ²	0.789	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1061	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0801, wR2 = 0.1105	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.496 and -0.352	

Summenformel	C ₃₂ H ₄₄ Cl N ₂ Ti	
Molmasse	540.04	
Kristallgröße [mm ³]	0.24 x 0.17 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.4148(7)	α = 90
	b = 18.1840(14)	β = 90
	c = 30.289(3)	$\dot{v} = 90$
Z	8	•
Zellvolumen [Å ³]	5736.2(8)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.251	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.415	
F(000)	2312	
Gemessener O-Bereich [°]	2.35 bis 26.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	48508	
Unabhängige Reflexe	5597 [R(int) = 0.3349]	
Beobachtete Reflexe	1236 [l>2sigma(l)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9676, 0.9071	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	5597 / 0 / 326	
Goodness-of-fit an F ²	0.563	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0560, wR2 = 0.0583	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2340, wR2 = 0.0788	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.295 und -0.308	

Tabelle 6-27: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 106 (OFDK5).

_

_

Tabelle 6-28: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 107 (OFAM5).

Summenformel	$C_{18} H_{28} CI_2 N_2 Ti_2$	
Molmasse	439.12	
Kristallgröße [mm ³]	0.22 x 0.13 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.6876(2)	α = 90
	b = 7.2919(2)	$\beta = 94.8640(10)$
	c = 16.1853(4)	y = 90
Z	2	•
Zellvolumen [Å ³]	1021.63(4)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.427	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.045	
F(000)	456	
Gemessener Θ-Bereich [°]	3.07 bis 34.99	
Anzahl der gemessenen Reflexe	34848	
Unabhängige Reflexe	4479 [R(int) = 0.0266]	
Beobachtete Reflexe	3951 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9009, 0.7996	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	4479 / 0 / 112	
Goodness-of-fit an F ²	1.048	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0514	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0538	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.453 und -0.188	

Tabelle 6-29: Kristalldaten,	Angaben zur	Messung und zur	Strukturlösung von	109 (OFAM1).
------------------------------	-------------	-----------------	--------------------	---------------------

Summenformel	C24 H72 CI16 N8 Si8 Ti8	
Molmasse	1648.02	
Kristallaröße [mm ³]	$0.61 \times 0.51 \times 0.50$	
Kristallsystem Raumgruppe	monoklin. $C2/c$	
Gitterkonstanten [Å °]	$a = 27 \ 1412(19)$	$\alpha = 90$
	b = 130090(12)	$\beta = 113.060(7)$
	c = 22.0524(16)	y = 90
Z	4	¥ 00
Zellvolumen [Å ³]	7164.1(10)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.528	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.602	
F(000)	3328	
Gemessener Θ-Bereich [°]	3.04 bis 28.31	
Anzahl der gemessenen Reflexe	50381	
Unabhängige Reflexe	8433 [R(int) = 0.0704]	
Beobachtete Reflexe	5736 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.5014, 0.4416	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	8433 / 0 / 301	
Goodness-of-fit an F ²	0.902	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1208	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0648, wR2 = 0.1240	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.732 und -0.436	

 Tabelle 6-30:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 111 (OFAM2).

$C_{49} H_{69} Cl_6 N_{11} O_2 Si_2 Ti_4$	
1304.63	
0.50 x 0.21 x 0.16	
triklin, <i>P</i> -1	
a = 12.2372(11)	α = 115.116(12)
b = 12.6274(14)	β = 96.259(13)
c = 12.7213(16)	v = 109.005(12)
1	
1611.2(3)	
1.345	
0.808	
674	
2.96 bis 28.30	
21290	
7293 [R(int) = 0.0801]	
3423 [I>2sigma(I)]	
numerisch	
0.8816, 0.6882	
7293 / 16 / 304	
0.778	
R1 = 0.0606, wR2 = 0.1478	
R1 = 0.1086, wR2 = 0.1578	
1.319 und -0.657	
	$\begin{array}{c} C_{49} H_{69} Cl_6 N_{11} O_2 Si_2 Ti_4 \\ 1304.63 \\ 0.50 x 0.21 x 0.16 \\ triklin, \textit{P-1} \\ a = 12.2372(11) \\ b = 12.6274(14) \\ c = 12.7213(16) \\ 1 \\ 1611.2(3) \\ 1.345 \\ 0.808 \\ 674 \\ 2.96 bis 28.30 \\ 21290 \\ 7293 [R(int) = 0.0801] \\ 3423 [l>2sigma(l)] \\ numerisch \\ 0.8816, 0.6882 \\ 7293 / 16 / 304 \\ 0.778 \\ R1 = 0.0606, wR2 = 0.1478 \\ R1 = 0.1086, wR2 = 0.1578 \\ 1.319 und -0.657 \end{array}$

Summenformel	C ₃₇ H ₄₅ N ₃ Ti	
Molmasse	579.66	
Kristallgröße [mm ³]	0.19 x 0.18 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.3525(2)	$\alpha = 98.073(2)$
	b = 16.9520(4)	$\beta = 102.830(2)$
	c = 18.9922(5)	y = 93.661(2)
Z	4	
Zellvolumen [ų]	3201.99(13)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.202	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.296	
F(000)	1240	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.70 bis 28.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	55792	
Unabhängige Reflexe	15501 [R(int) = 0.0760]	
Beobachtete Reflexe	8409 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9824, 0.9472	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	15501 / 0 / 741	
Goodness-of-fit an F ²	0.988	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1084	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1331, wR2 = 0.1352	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å-3]	0.323 and -0.557	

 Tabelle 6-31:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 114 (OFAM7).

_

 Tabelle 6-32:
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 115 (OFAM9).

Summenformel	C ₂₀ H ₄₆ N ₂ Si ₂ Ti	
Molmasse	418.67	
Kristallgröße [mm ³]	0.42 x 0.36 x 0.32	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2₁/ <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.3764(5)	α = 90
	b = 14.5309(7)	$\beta = 99.470(2)$
	c = 17.1324(8)	v = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	2548.0(2)	
Berechnete Dichte [mg·cm ³]	1.091	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.436	
F(000)	920	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.86 bis 35.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	53971	
Unabhängige Reflexe	11137 [R(int) = 0.0240]	
Beobachtete Reflexe	9214 [I>2sigma(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8741, 0.8387	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	11137 / 0 / 364	
Goodness-of-fit an F ²	1.028	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0759	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0820	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.396 und -0.262	

7 Legende der nummerierten Verbindungen

1	MeO Me	2	
3		4	Fe Fe
5		6	Timm
7	TimuCH ₃ CH ₃	8	$R = Ph, SiMe_3$
9	Fe Fe	10	
11		12	
13	ZrCl ₂	14	Me ₂ C ⁱ ZrCl ₂
















Legende der nummerierten Verbindungen



8 Literaturverzeichnis

- [1] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse,* 1. Auflage, T. G. Teubner Verlag, Wiesbaden **2007**.
- [2] M. Malanga, J. Schellenberg, N. Tomotsu, R. Beckhaus, J. Okuda, J. Huang, K. Y. Choi, V. Vittoria, G. Guerra, J. M. Birmingham, M. Bank, T. Fiola, J. Warakomski, K. Yamasaki, R. Po, W. Heckmann, M. Chung, J. F. Gerard, F. C. Chang, Syndiotactic Polystyrene - Synthesis, Characterization, Processing, and Applications, John Wiley & Sons Inc, Hoboken **2010**.
- [3] J. Schellenberg, N. Tomotsu, Prog. Polym. Sci. 2002, 27, 1925-1982.
- [4] K. Schröder, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2007**.
- [5] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. Beckhaus, S. Wichmann, J. Schellenberg, *Organometallics* **2006**, *25*, 3824-3836.
- [6] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, W. P. Kretschmer, A. Lützen, *Organometallics* **2008**, *27*, 1859-1868.
- [7] K. Dralle, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **2007**.
- [8] R. Kempe, Angew. Chem. **2000**, *112*, 478-504. Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, *39*, 468-493.
- [9] A. Bekurdts, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2003**.
- [10] J. Schellenberg, R. Beckhaus, A. Bekurdts, S. Wichmann, WO 03/029256 A1 20030410.
- [11] J. Schellenberg, *Macrom. Mat. Engin.* **2005**, *290*, 675-680.
- [12] J. K. Dutton, J. H. Knox, X. Radisson, H. J. Ritchie, R. Ramage, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1 **1995**, 2581-2587.
- [13] O. N. Frey, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **2008**.
- [14] I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6525-6529. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6401-6405.
- [15] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [16] E. O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforsch. 1952, 7b, 377-379.
- [17] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2125-2126.
- [18] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
- [19] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie,* 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York **2003**.
- [20] N. J. Long, *Metallocenes: An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Sciences, London **1998**.
- [21] P. G. Gassman, D. J. Macomber, J. W. Hershberger, *Organometallics* **1983**, *2*, 1470-1472.
- [22] C. Janiak, H. Schumann, Adv. Organomet. Chem. 1991, 33, 291-393.
- [23] W. Kaminsky, M. Arndt, Adv. Polym. Sci. 1997, 127, 143-187.
- [24] H. G. Alt, A. Koeppl, Chem. Rev. 2000, 100, 1205-1221.
- [25] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- [26] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.
- [27] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6., überarbeitete Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden **2008**.
- [28] A. Decken, A. J. MacKay, M. J. Brown, F. Bottomley, *Organometallics* **2002**, *21*, 2006-2009.

- [29] U. Bünzli-Trepp, Handbuch für die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie, Metallorganischen Chemie und Koordinationschemie, Logos Verlag, Berlin **2001**.
- [30] Y. Gogotsi, *Nanotubes and nanofibers*, CRC Taylor & Francis, Boca Raton **2006**.
- [31] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, *Science* **2002**, *296*, 1997.
- [32] R. O. Al-Kaysi, T. H. Ghaddar, G. Guirado, J. Nanomater. 2009
- [33] S. Schlitt, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3228-3234.
- [34] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1356-1367. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1334-1344.
- [35] R. Dersch, A. Greiner, M. Steinhart, J. H. Wendorff, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39, 26-35.
- [36] C. Barrett, D. Iacopino, D. O'Carroll, G. De Marzi, D. A. Tanner, A. J. Quinn, G. Redmond, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 338-340.
- [37] M. Rastedt, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **2007**.
- [38] M. Rastedt, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2012**.
- [39] A. Geny, N. Agenet, L. Iannazzo, M. Malacria, C. Aubert, V. Gandon, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1842-1845. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1810-1813.
- [40] B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085-1094.
- [41] F. A. Cotton, A. O. Liehr, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1955, 1, 175-186.
- [42] E. O. Fischer, R. Jira, Z. Naturforsch. **1955**, 10b, 355.
- [43] K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 1984, 96, 525-541. Angew. Chem. Int. Ed. 1984, 23, 539-556.
- [44] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 716-717.
- [45] M. Hapke, N. Weding, A. Spannenberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 356.
- [46] B. Heller, B. Sundermann, H. Buschmann, H.-J. Drexler, J. You, U. Holzgrabe, E. Heller, G. Oehme, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4414-4422.
- [47] B. Heller, B. Sundermann, C. Fischer, J. You, W. Chen, H.-J. Drexler, P. Knochel, W. Bonrath, A. Gutnov, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9221-9225.
- [48] A. Gutnov, B. Heller, C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Sundermann, C. Sundermann, Angew. Chem. 2004, 116, 3883-3886. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 3795-3797.
- [49] A. Gutnov, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, G. Oehme, B. Heller, *Organometallics* **2004**, *23*, 1002-1009.
- [50] A. Gutnov, B. Heller, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, G. Oehme, *Organometallics* **2003**, *22*, 1550-1553.
- [51] H. Wadepohl, F.-J. Paffen, H. Pritzkow, J. Organomet. Chem. 1999, 579, 391-403.
- [52] D. A. Sorokin, *Dissertation*, Universität Marburg **2006**.
- [53] M. F. Lappert, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, P. P. Power, *Metal and Metalloid Amides: Synthesis, Structure, and Physical and Chemical Properties*, Ellis Horwood, Chichester **1980**.
- [54] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 10008-10009.
- [55] J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules* 1996, 29, 5241-5243.
- [56] Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967-3969.
- [57] C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 5011-5013.
- [58] A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225-233.

- [59] P. W. Roesky, Angew. Chem. 2009, 121, 4988-4991. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 4892-4894.
- [60] T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-704.
- [61] C. Müller, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2731-2739.
- [62] S. B. Herzon, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6690-6691.
- [63] S. B. Herzon, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 14940-14941.
- [64] M. G. Clerici, F. Maspero, *Synthesis* **1980**, 305-306.
- [65] W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161-162.
- [66] R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1173-1176. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1153-1156.
- [67] J. A. Bexrud, P. Eisenberger, D. C. Leitch, P. R. Payne, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2116-2118.
- [68] P. Eisenberger, R. O. Ayinla, J. M. P. Lauzon, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8511-8515. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8361-8365.
- [69] P. Eisenberger, L. L. Schafer, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1503-1515.
- [70] I. Prochnow, R. Kubiak, O. N. Frey, R. Beckhaus, S. Doye, *ChemCatChem* 2009, 1, 162-172.
- [71] R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2683-2686. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2626-2629.
- [72] I. Plettenberg, *Masterarbeit*, Universität Oldenburg **2011**.
- [73] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1995**, *14*, 2159-2161.
- [74] Z. Duan, L. M. Thomas, J. G. Verkade, *Polyhedron* **1996**, *16*, 635-641.
- [75] L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubb, S. Gambarotta, Organometallics 1994, 13, 4978-4983.
- [76] R. K. Minhas, L. Scoles, S. Wong, S. Gambarotta, *Organometallics* **1996**, *15*, 1113-1121.
- [77] A. J. Nielson, P. Schwerdtfeger, J. M. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 529-537.
- [78] S. L. Buchwald, M. W. Wannamaker, B. T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 776-777.
- [79] S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4486-4494.
- [80] R. B. Grossman, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2321-2322.
- [81] N. Coles, R. J. Whitby, J. Blagg, Synlett **1990**, 271-272.
- [82] N. Coles, R. J. Whitby, J. Blagg, Synlett **1992**, 143-145.
- [83] N. Coles, M. C. J. Harris, R. J. Whitby, J. Blagg, *Organometallics* **1994**, *13*, 190-199.
- [84] R. Ramage, G. Raphy, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 385-388.
- [85] A. R. Brown, S. L. Irving, R. Ramage, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7129-7132.
- [86] R. Ramage, F. O. Wahl, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7133-7136.
- [87] A. R. Brown, S. L. Irving, R. Ramage, G. Raphy, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11815-11830.
- [88] A. M. Hay, S. Hobbs-Dewitt, A. A. MacDonald, R. Ramage, *Synthesis* **1999**, 1979-1985.
- [89] F. Schlüter, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg **2008**.
- [90] F. Bergmann, S. Israelashwili, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1951-1956.
- [91] A. F. Pozharskii, A. V. Degtyarev, V. A. Ozeryanskii, O. V. Ryabtsova, Z. A. Starikova, G. S. Borodkin, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4706-4715.
- [92] G. P. Schiemenz, B. Schiemenz, S. Petersen, C. Wolff, *Chirality* **1998**, *10*, 180-189.

- [93] H. D. Becker, V. Langer, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 603-610.
- [94] F. Blasberg, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7435-7445.
- [95] G. Ferguson, C. D. Carroll, C. Glidewell, C. M. Zakaria, A. J. Lough, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **1995**, B51, 367-377.
- [96] Sigma-Aldrich, Sicherheitsdatenblatt Pentacen, 2011,
- [97] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, 1. Auflage, Oxford University Press, Oxford **2001**, S. 804-805.
- [98] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1 1987, S1-S19.
- [99] S. L. Irving, *Dissertation*, University of Edinburgh **1993**.
- [100] M. Wrede, V. Ganza, G. Kannenberg, F. Rominger, B. F. Straub, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 71-75.
- [101] N. Kuhn, H. Kotowski, D. Blaser, R. Boese, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1997, 52, 351-354.
- [102] H. Bock, A. John, C. Naether, Z. Havlas, E. Mihokova, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 41-50.
- [103] H. Gornitzka, D. Stalke, Angew. Chem. **1994**, *106*, 695-698. Angew. Chem. Int. Ed. **1994**, 33, 693-695.
- [104] H. Bock, T. Hauck, C. Nather, Z. Havlas, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1997**, 52, 524-534.
- [105] J. Dockx, Synthesis **1973**, 441-456.
- [106] J. Ondracek, V. Schehlmann, J. Maixner, B. Kratochvil, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 2447-2452.
- [107] M. Uno, K. Ando, N. Komatsuzaki, T. Tanaka, M. Sawada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1549-1550.
- [108] R. Gleiter, G. Pflaesterer, *Organometallics* **1993**, *12*, 1886-1889.
- [109] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, T. Kobayashi, Y. Sugawara, Organometallics **1987**, *6*, 1191-1196.
- [110] B. Heller, D. Heller, P. Wagler, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *136*, 219-233.
- [111] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985, 58, 2715-2716.
- [112] J. Stroot, A. Luetzen, M. Friedemann, W. Saak, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 797-802.
- [113] B. Gollas, B. Kraub, B. Speiser, H. Stahl, Curr. Sep. 1994, 13, 42-44.
- [114] J. Heinze, Angew. Chem. **1984**, *96*, 823-840. Angew. Chem. Int. Ed. **1984**, *23*, 831-847.
- [115] J. G. Garcia, M. L. McLaughlin, F. R. Fronczek, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **1989**, C45, 1099-1100.
- [116] W. Bünder, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 1975, 92, 65-68.
- [117] M. P. Castellani, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, Organometallics 1987, 6, 1703-1712.
- [118] P. Sobota, Z. Olejnik, J. Utko, T. Lis, *Polyhedron* **1993**, *12*, 613-616.
- [119] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry Theory, Practice and Application*, 1. Auflage, The Royal Society of Chemistry, Cambridge **2003**.
- [120] R. S. Stojanovic, A. M. Bond, Anal. Chem. 1993, 65, 56-64.
- [121] A. J. Bard, E. Garcia, S. Kukharenko, V. V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, *3*2, 3528-3531.
- [122] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 1882-1893.

- [123] W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 107-108. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 97-98.
- [124] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, J. Organomet. Chem. 1971, 26, 357-372.
- [125] J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2563-2565. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495-2497.
- [126] J. Cano, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463-2474.
- [127] J.-F. Carpentier, A. Martin, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4999-5010.
- [128] A. R. Dias, A. M. Galvao, A. C. Galvao, J. Organomet. Chem. 2001, 632, 157-163.
- [129] A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, Organometallics 2007, 26, 1729-1737.
- [130] E. M. Meyer, A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 898-901.
- [131] J. R. Hagadorn, J. Arnold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1813-1815. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1729-1731.
- [132] R. M. Porter, A. A. Danopoulos, G. Reid, L. R. Titcomb, *Dalton Trans.* **2005**, 427-428.
- [133] J. Scholz, M. Schlegel, K. H. Thiele, Chem. Ber. 1987, 120, 1369-1374.
- [134] R. Kubiak, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2011**.
- [135] I. Prochnow, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2011**.
- [136] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, Angew. Chem. 2001, 113, 2584-2587. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2516-2519.
- [137] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, Organometallics 2002, 21, 5122-5135.
- [138] P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford, Inorg. Chem. 1997, 36, 3616-3622.
- [139] Y. Bai, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 603-608.
- [140] W. Scherer, D. J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Brück, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* 2010, *122*, 2291-2295. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, *49*, 2242-2246.
- [141] R. Schlichenmaier, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 1993, 619, 1526-1529.
- [142] R. Bettenhausen, W. Milius, W. Schnick, Chem. Eur. J. 1997, 3, 1337-1341.
- [143] J. D. Gardner, D. A. Robson, L. H. Rees, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 820-824.
- [144] H. Sachdev, C. Wagner, C. Preis, V. Huch, M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4709-4713.
- [145] Z. Duan, J. G. Verkade, Inorg. Chem. 1996, 35, 5325-5327.
- [146] H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 788-789. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 754-755.
- [147] P. Gomez-Sal, A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2185-2186.
- [148] D. C. Bradley, H. Chudzynska, J. D. J. Backer-Dirks, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1423-1427.
- [149] J. R. Hagadorn, J. Arnold, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 893-894.
- [150] M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrewe, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, 459-467.
- [151] P. H. M. Budzelaar, A. B. Van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485-1494.
- [152] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, Organometallics 2001, 20, 1365-1369.

- [153] H. C. S. Clark, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. B. Love, A. P. Wainwright, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 333-340.
- [154] K. Born, *Dissertation*, Universität Oldenburg **2012**.
- [155] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **1990**, A46, 467-473.
- [156] C. R. Krüger, H. Niederprüm, *Inorg. Synth., Vol. VIII*, New York, **1966**, S. 15-17.
- [157] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, Inorg. Synth., Vol. 26, **1989**, S. 189-200.
- [158] J. Jeffery, E. J. Probitts, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2423-2427.
- [159] M. B. Abrams, J. C. Yoder, C. Loeber, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, *18*, 1389-1401.
- [160] S. A. Miller, J. E. Bercaw, Organometallics **2002**, *21*, 934-945.
- [161] M. Wagner, *Dissertation*, Universität Oldenburg 1999.
- [162] O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri, Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346-356.
- [163] M. M. Melzer, S. Jarchow-Choy, E. Kogut, T. H. Warren, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10187-10189.
- [164] A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3345-3347. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3245-3247.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen. Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Publikationen

"Tetrabenzyltitanium: An Improved Catalyst for the Activation of sp³ C-H Bonds Adjacent to Nitrogen Atoms"

I. Prochnow, R. Kubiak, O. N. Frey, R. Beckhaus, S. Doye, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 162-172.

Poster

"Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenylcobalt(I)-, (II)-, and (III)-complexes" Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2010, Ernst Moritz Arndt Universität Greifswald.

Vorträge

"Die metallorganische Chemie des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl-Anions" Tag der Chemie im November 2010, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Okko Norbert Frey
Geboren:	26.01.1982 in Leer (Ostfriesland)
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet

Hochschulausbildung

05.2008-12.2011	Doktorarbeit auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie;
	Doktorvater: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Carl von Ossietzky
	Universität Oldenburg
10/2007-04/2008	Diplomarbeit auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie,
	Anleitung Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Carl von Ossietzky
	Universität Oldenburg;
04/2003-04/2008	Chemie-Studium an der Carl von Ossietzky Universität
	Oldenburg, Abschluss: Diplom

Schulbildung

Teletta-Groß-Gymnasium in Leer (Ostfriesland)
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Orientierungsstufe Westergaste in Brinkum
Grundschule Holtland

Praktische Tätigkeiten

Seit 01/2009	Wissenschaftlicher	Mitarbeiter	an	der	Carl-von-Ossietzky
05/2008-12/2008	Universität Oldenbu Wissenschaftliche Universität Oldenbu	rg Hilfskraft rg	an	der	Carl-von-Ossietzky

Wehrdienst

2002-2003	Freiwilliger Wehrdienst (14 Monate) als Sanitätssoldat und
	Kraftfahrer
2001-2002	Grundwehrdienst im Sanitätsdienst in Leer (Ostfriesland)