

Donor-funktionalisierte Alkinyne von Titan(IV), Kupfer(I) und Silber(I); Festkörperstrukturen von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)_2$ und $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$

W. Frosch ^a, S. Back ^a, H. Müller ^b, K. Köhler ^a, A. Driess ^c, B. Schiemenz ^c,
G. Huttner ^c, H. Lang ^{a,*}

^a Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Strasse der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

^b Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Lehrstuhl Polymerchemie, Chemnitz, Germany

^c Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 18 Mai 2000; eingegangen in revidierter Form am 23 Juni 2000; akzeptiert am 2 August 2000

Abstract

The preparation of numerous donor-functionalised acetylides with Ti(IV) and/or Group II transition metals is described. The reaction of $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**1**) $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}\}$ with two equivalents of $\text{LiC}\equiv\text{CR}^1$ [**2a**: $\text{R}^1 = \text{CMe}=\text{CH}_2$; **2b**: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N-4}$; **2c**: $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$; **2d**: $\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N-4}$] affords the bis(alkynyl)titanocenes $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ [**3a**: $\text{R}^1 = \text{CMe}=\text{CH}_2$; **3b**: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N-4}$; **3c**: $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$] in good yields. While by treatment of **1** with **2d** in a 1:2 molar ratio only non-characterisable products are formed, the use of $[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ (**4**) produces $[\text{Ti}](\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-4})$ (**5**) in excellent yields. Monomeric, donor-functionalised copper(I) acetylides of general type $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CR}^3$ [**7a**: $\text{R}^1 = {}^t\text{Bu}$, $\text{R}^3 = \text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$; **7b**: $\text{R}^3 = \text{CMe}=\text{CH}_2$; **7c**: $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N-4}$; **7d**: $\text{R}^3 = \text{CMe}=\text{CH}_2$; **7e**: $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N-4}$] are accessible by (i) the reaction of $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$ (**6**) with equimolar amounts of **2a–2c** or (ii) treatment of the monomeric copper(I) methyl $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuCH}_3$ (**8a**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, **8b**: $\text{R}^1 = {}^t\text{Bu}$) with $\text{HC}\equiv\text{CR}^3$ [**9a**: $\text{R}^3 = \text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$, **9b**: $\text{R}^3 = \text{CMe}=\text{CH}_2$, **9c**: $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N-4}$] in a 1:1 molar ratio. The reaction chemistry of these complexes towards selected transition metal compounds is described. The bis(alkynyl)titanocenes **3a–3c** produce with ML_n [**10a**: $\text{ML}_n = \text{CuCl}$; **10b**: $\text{ML}_n = \text{CuI}$; **10c**: $\text{ML}_n = [\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N})_4][\text{PF}_6]$; **10d**: $\text{ML}_n = \text{AgBF}_4$; **10e**: $\text{ML}_n = \text{Ni}(\text{CO})_4$] the heterobimetallic tweezer complexes $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{ML}$ [**11a**: $\text{ML} = \text{CuCl}$; **11b**: $\text{ML} = \text{CuI}$; **11c**: $\text{ML} = \text{Ni}(\text{CO})$; **11d**: $\text{ML} = \text{Ni}(\text{CO})$; **11e**: $\text{ML} = \text{CuPF}_6$; **11f**: $\text{ML} = \text{AgBF}_4$]. In complexes **11a–11f** an early and a late transition metal centre [e.g. $\text{Ni}(0)$] are linked via the corresponding $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}$ ligands of the organometallic π -tweezer complexes. For complexes **11e** and **11f** a dynamic behaviour is observed in solution. The solid state structures of **3c** and **7a** are reported. Both compounds crystallise in the triclinic space group $P\bar{1}$. They exhibit features that are characteristic for this class of complexes: (i) a tetrahedral environment around the Ti(IV) of **3c** and **7a**, (ii) a lengthening of the $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bonds upon η^2 -coordination to the transition metal complex fragment $\text{CuC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$, (iii) a *trans*-deformation of the $\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-{}^t\text{Bu}$ unit, and (iv) a reduction of the bite angle $\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}-\text{Ti}-\text{C}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ for **7a**.
© 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Darstellung zahlreicher donorfunktionalisierter Acetylide mit Ti(IV) und/oder Metallen der Gruppe II des Periodensystems der Elemente wird beschrieben. Bringt man $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**1**) $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}\}$ mit zwei Äquivalenten $\text{LiC}\equiv\text{CR}^1$ [**2a**: $\text{R}^1 = \text{CMe}=\text{CH}_2$; **2b**: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N-4}$; **2c**: $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$; **2d**: $\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N-4}$] zur Reaktion, so erhält man die Bis(alkynyl)-Titanocene $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ [**3a**: $\text{R}^1 = \text{CMe}=\text{CH}_2$; **3b**: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N-4}$; **3c**: $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{NMe}_2$] in guter Ausbeute. Während die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten **2d** ein untrennbares Produktgemisch ergibt, erhält man bei der 1:1 Reaktion von $[\text{Ti}](\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ (**4**) mit **2d** den Komplex $[\text{Ti}](\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-4})$ (**5**) in sehr guter Ausbeute. Monomere, donorfunktionalisierte Kupfer(I)-Acetylide der allgemeinen Art $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CR}^3$ [**7a**: $\text{R}^1 = {}^t\text{Bu}$, $\text{R}^3 = \text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$; **7b**: $\text{R}^3 =$

* Corresponding author. Tel.: +49-371-531-1200; fax: +49-371-531-1833.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang).

CMe=CH₂; **7c**: R³ = C₆H₄C≡N-4; R¹ = SiMe₃, **7d**: R³ = CMe=CH₂; **7e**: R³ = C₆H₄C≡N-4] sind über folgende Reaktionswege zugänglich: (i) Umsetzung von {[Ti](C≡C^tBu)₂}CuSC₆H₄CH₂NMe₂-2 (**6**) mit **2a–2c** und (ii) Umsetzung von {[Ti](C≡CR¹)₂}CuCH₃ (**8a**: R¹ = SiMe₃; **8b**: R¹ = ^tBu) mit HC≡CR³ [**9a**: R³ = C≡CCH₂CH₃; **9b**: R³ = CMe=CH₂; **9c**: R³ = C₆H₄C≡N-4] im Verhältnis von 1:1. Das Reaktionsverhalten dieser Komplexe gegenüber ausgewählten Übergangsmetallverbindungen wird vorgestellt. Die Bis(alkinyl)-Titanocene **3a–3c** ergeben bei ihrer Reaktion mit ML_n {**10a**: ML_n = CuCl; **10b**: ML_n = CuI; **10c**: ML_n = [Cu(CH₃C≡N)₄][PF₆]; **10d**: ML_n = AgBF₄; **10e**: ML_n = Ni(CO)₄} die heterobimetallischen Pinzettenmoleküle {[Ti](C≡CR¹)₂}ML [R¹ = CMe=CH₂; **11a**: ML = CuCl; R¹ = C₆H₄C≡N-4; **11b**: ML = CuCl; **11c**: ML = CuI; **11d**: ML = Ni(CO); R¹ = CH₂NMe₂, **11e**: ML = CuPF₆; **11f**: ML = AgBF₄]. In den Komplexen **11a–11f** sind ein frühes [Ti(IV)] und ein spätes Übergangsmetallzentrum [z.B. Ni(0)] über die entsprechenden R¹C≡C Liganden der metallorganischen π-Pinzette miteinander verbrückt. Für die Verbindungen **11e** und **11f** wird in Lösung ein dynamisches Verhalten beobachtet. Die Festkörperstrukturen von **3c** und **7a** zeigen die für diese Verbindungstypen typischen strukturellen Merkmale: (i) Eine tetraedrische Umgebung um das Ti(IV)-Zentrum von **3c** und **7a**, (ii) eine Verlängerung der C≡C Dreifachbindung durch die η²-Koordination an das Übergangsmetallkomplex-Fragment CuC≡CC≡CC₂H₅, (iii) eine *trans*-Abwinkelung der Ti–C≡C–^tBu-Einheit sowie (iv) eine Verkleinerung des Winkels C_{C≡C}–Ti–C_{C≡C} für **7a**. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Alkynyl; Titanocene; Copper(I); Silver(I); Nickel(0); Early–late complexes; X-ray analysis

1. Einleitung

Die Synthese und das Reaktionsverhalten von Bis(alkinyl)-Titanocenen der Art [Ti](C≡CR¹)₂ {[Ti] = (η⁵-C₅H₅)₂Ti, (η⁵-C₅H₄R)₂Ti, [(η⁵-C₅H₃R)₂SiMe₂]Ti, [(η⁵-C₅H₃)SiMe₂]₂Ti; R, R¹ = einbindiger organischer Rest, H} hat sich in jüngster Zeit zu einem vielversprechenden, perspektivenreichen Forschungsgebiet entwickelt [1–15]. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Verwendung dieser Verbindungen als metallorganische zweizählige Chelat-Liganden zur Stabilisierung einer breiten Palette niedervalenter, ungesättigter Übergangsmetallkomplex-Fragmente gerichtet [1–15]. Wenig ist jedoch über das Reaktionsverhalten entsprechender Verbindungen bekannt, die neben den Alkynyl-Liganden noch weitere Donor-Komponenten, wie z.B. Amino-, Alkenyl-, Alkynyl- oder die zu letzterem Baustein isoelektronische Nitril-Gruppe in direkter Nachbarschaft zur C≡C-Dreifachbindung, aufweisen. Diese Bausteine bieten die Möglichkeit, sowohl an die beiden titanständigen Alkynyl-Einheiten als auch an die zusätzlich vorhandenen Lewis-Base-Bausteine der Alkynyle zu binden. Dies sollte die Synthese mehrkerniger Übergangsmetall-Komplexe in einfacher Reaktion ermöglichen.

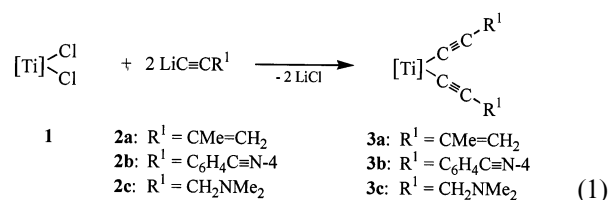
Wir berichten hier über die Darstellung von Komplexen der Art [Ti](C≡CR¹)₂ und {[Ti](C≡CR¹)₂}CuC≡CR³ [R¹ = ^tBu, SiMe₃, CMe=CH₂, C₆H₄C≡N-4, C₅H₄N-4, CH₂NMe₂; R³ = C≡CCH₂CH₃, CMe=CH₂, C₆H₄C≡N-4] in denen zusätzliche Lewis-Base-Einheiten vorhanden sind sowie deren Reaktionsverhalten gegenüber unterschiedlichen Übergangsmetallkomplexen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Spektroskopie

Die Darstellung der an den Alkynyl-Liganden zusätzlich donorfunktionalisierten Bis(alkinyl)-Titanocene

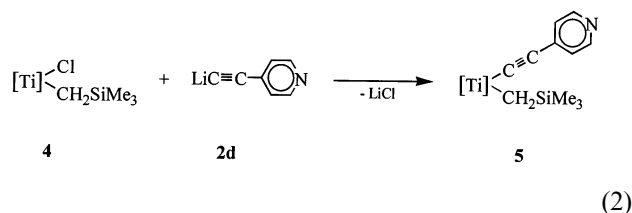
[Ti](C≡CR¹)₂ [**3a**: R¹ = CMe=CH₂, **3b**: R¹ = C₆H₄C≡N-4, **3c**: R¹ = CH₂NMe₂] gelingt in einfacher Reaktion durch die Umsetzung von [Ti]Cl₂ (**1**) {[Ti] = (η⁵-C₅H₅SiMe₃)₂Ti} [16] mit zwei Äquivalenten LiC≡CR¹ [**2a**: R¹ = CMe=CH₂, **2b**: R¹ = C₆H₄C≡N-4, **2c**: R¹ = CH₂NMe₂] in Diethylether bei 0°C. Unter Abscheidung von Lithiumchlorid werden die Komplexe **3a–3c** als orangefarbene Feststoffe nach entsprechender Aufarbeitung in sehr guter Ausbeute erhalten (Rkt.1).



Während die Komplexe **3a** und **3b** bei 25°C unter Inertgas über einen längeren Zeitraum beständig sind, zersetzt sich **3c**, selbst bei tiefer Temperatur, zu nicht näher identifizierbaren Produkten.

Verwendet man anstelle von **2a–2c** das Acetylid LiC≡CC₅H₄N-4 (**2d**), so erhält man bei dessen Umsetzung mit **1** stets ein Produktgemisch, das durch Chromatographie bzw. fraktionierende Kristallisation nicht in reine Komponenten aufgetrennt werden kann.

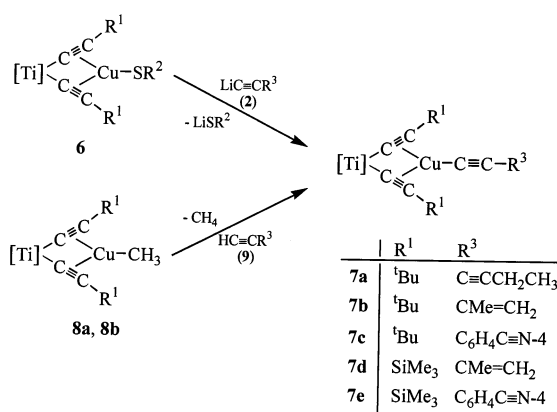
Im Gegensatz dazu bildet sich bei der Reaktion des Titanocenmonochlorids [Ti](Cl)(CH₂SiMe₃) (**4**) mit **2d** unter analogen Reaktionsbedingungen selektiv das Titanocenacetylid [Ti](CH₂SiMe₃)(C≡CC₅H₄N-4) (**5**) (Rkt. 2) [17].



Die Einführung donorfunktionalisierter Alkynyl-Liganden gelingt nicht nur am Titan(IV)-Zentrum, wie anhand der Komplexe **1** bzw. **4** gezeigt werden konnte, sondern auch am Kupferatom in heterobimetallischen Komplexen des Typs $\{[Ti](C\equiv CR^1)_2\}CuX$ (X = anorganischer oder organischer Rest) [8,9].

Die metallorganischen zweikernigen Pinzettenmoleküle $\{[Ti](C\equiv CR^1)_2\}CuC\equiv CR^3$ [R^1 = t Bu, **7a**: R^3 = $C\equiv CCH_2CH_3$; **7b**: R^3 = $CMe=CH_2$; **7c**: R^3 = $C_6H_4C\equiv N-4$; R^1 = $SiMe_3$, **7d**: R^3 = $CMe=CH_2$; **7e**: R^3 = $C_6H_4C\equiv N-4$] lassen sich einerseits durch die Umsetzung von $\{[Ti](C\equiv CR^1)_2\}CuSR^2$ (**6**) [9] (R^2 = $C_6H_4CH_2NMe_2-2$) mit äquimolaren Mengen an **2a–2c** und andererseits durch die Reaktion von $\{[Ti](C\equiv CR^1)_2\}CuCH_3$ (**8a**: R^1 = $SiMe_3$, **8b**: R^1 = t Bu) [18] mit $HC\equiv CR^3$ [**9a**: R^3 = $C\equiv CCH_2CH_3$, **9b**: R^3 = $CMe=CH_2$, **9c**: R^3 = $C_6H_4C\equiv N-4$] darstellen (Schema 1).

Es hat sich gezeigt, daß die besten Resultate dann erhalten werden, wenn die Umsetzung von **6** mit **2** in Diethylether bei 25°C vorgenommen wird. Unter Abscheidung von schwerlöslichem $LiSR^2$ entstehen die Komplexe **7a**, **7b** bzw. **7c** in sehr guter Ausbeute. Diese Variante bringt den Vorteil mit sich, daß die gebildeten Produkte **7a–7c** nach Filtration und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile in analysenreiner Form anfallen. Ungleich bessere Ausbeuten werden bei der Reaktion von **8** mit den CH-aciden Verbindungen **9a–9c** unter



Schema 1. Darstellung der Komplexe **7a–7e** durch die Umsetzung von **6** mit **2** bzw. **8** mit **9**.

Tabelle 1
Darstellung der Komplexe **11a–11f**

Verbindung	R^1	M	L	n	Ausbeute (%) ^a
11a	$CMe=CH_2$	Cu	Cl	1	97
11b	$C_6H_4C\equiv N-4$	Cu	Cl	1	94
11c	$C_6H_4C\equiv N-4$	Cu	I	1	98
11d	$C_6H_4C\equiv N-4$	Ni	CO	4	93
11e	CH_2NMe_2	Cu	PF_6	1	98
11f	CH_2NMe_2	Ag	BF_4	1	89

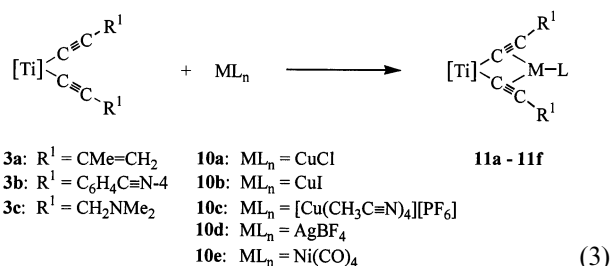
^a Bezogen auf eingesetztes **3**.

Freisetzung von CH_4 erhalten. Der Vorteil dieser Reaktionsführung liegt im Vergleich zur Umsetzung von **6** mit **2** darin, daß die Reinigung der Komplexe **7a–7e** durch Filtration entfällt, da diese nach Entfernen des Lösungsmittels analysenrein anfallen.

Wie bereits für die Umsetzung von $[Ti]Cl_2$ (**1**) mit $LiC\equiv CC_5H_4N-4$ gefunden wurde (s.o.), erhält man für die Reaktion von **6** mit **2d** bzw. **8** mit **9d** ein Produktgemisch, dessen Auftrennung in einzelne Komponenten bisher nicht gelang.

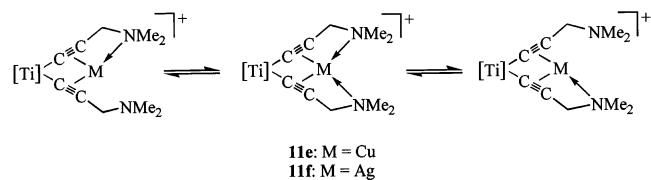
In den Komplexen **3**, **5** und **7** liegen an der $C\equiv C$ -Dreifachbindung σ -gebundene CH_2NMe_2 , C_5H_4N-4 , $CMe=CH_2$, $C\equiv CR$ oder $C_6H_4C\equiv N-4$ funktionalisierte Bausteine vor. Diese besitzen das Potential, mehrkernige Komplexverbindungen durch Umsetzung mit unterschiedlichen Übergangsmetallen zu bilden. Bei den Komplexen **3** und **5** drängt sich zudem die Frage auf, welcher der potentiellen Liganden ($C\equiv C$, $CMe=CH_2$, $C\equiv N$ oder NMe_2) bevorzugt an die zugesetzten Übergangsmetallkomplexe binden wird. Dazu wurden zunächst die Bis(alkynyl)-Titanocene **3a–3c** mit ausgewählten Gruppe-II-Metall-Verbindungen und Metallcarbonylen zur Reaktion gebracht.

Bringt man **3a–3c** mit äquimolaren Mengen oder aber auch mit einem bis zu zehnfachen Überschuß an **10** [**10a**: $ML_n = CuCl$, **10b**: $ML_n = CuI$, **10c**: $ML_n = [Cu(CH_3C\equiv N)_4][PF_6]$, **10d**: $ML_n = AgBF_4$, **10e**: $ML_n = Ni(CO)_4$] in Tetrahydrofuran (**10a–10d**) oder einer 1:1-Mischung von Toluol und n -Pentan (**10e**) bei 25°C zur Reaktion, so bilden sich selbst unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Zeit) ausschließlich die heterobimetallischen Pinzetten-Moleküle $\{[Ti](C\equiv CR^1)_2\}ML$ (**11a–11f**) in quantitativer Ausbeute (Tabelle 1). Der Reaktionsverlauf ist durch eine Farbänderung von orange nach tiefrot (**11e**), braun (**11f**) bzw. olivbraun (**11d**) gekennzeichnet (Rkt. 3).



Die Komplexe **3a**, **7b** und **7d** weisen mit dem $CMe=CH_2$ -Baustein endständige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen auf, die sich u.a. als Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen einsetzen lassen [19]. Es zeigte sich jedoch, daß diese Komplexe selbst gegenüber aktivierten Dienen inaktiv sind.

Wie bereits bei der Umsetzung von **3** mit einem Überschuß an **10** festgestellt wurde, ist für die zusätzlich zu den titanständigen Alkynyl-Einheiten vorhandenen Donor-Komponenten keine Koordination an die



Schema 2. Mögliche intramolekulare Koordinationsformen der NMe₂-Gruppen für die Komplexe **11e** und **11f**.

zugesetzten ML_n-Bausteine zu beobachten. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn elektronenreiche 16-Valenzelektronen-Übergangsmetallkomplex-Fragmente wie Mo(CO)₅, (η⁵-C₅H₄Me)Mn(CO)₂ mit **11** zur Reaktion gebracht werden.

2.2. Struktur und Bindungsverhältnisse

Die Komplexe **3**, **5**, **7** und **11** wurden durch die Elementaranalyse sowie spektroskopisch (IR, ¹H-NMR, ¹³C{¹H}-NMR, MS) und in einzelnen Fällen durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Über die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen [Ti](C≡CR)₂ und {[Ti](C≡CR)₂}ML [M = Cu, Ag; L = anorganischer oder organischer Rest; ML = Ni(CO)] wurde in jüngster Zeit eingehend berichtet [1–15,17,20]. Deshalb werden für die neu dargestellten Komplexe nur auszugsweise deren charakteristische spektroskopische Daten vorgestellt.

Vergleicht man die IR-Daten der Komplexe **3** mit denen von **7** und **11**, so beobachtet man die typische langwellige Verschiebung der ν_{C≡C}-Streckschwingungsbande von 2046 in **3a** bzw. 2073 cm⁻¹ in **3b** und **3c** nach 2010 bis 1845 cm⁻¹ in **7a–7c** und **11a–11f** [1–15]. Die ν_{C–C}- und die ν_{C=N}-Absorptionsbanden für die in den heterobimetallischen Komplexen **11a** und **11b–11d** vorliegenden Reste CMe=CH₂ und C≡N werden beim Übergang von **3** nach **11** in ihrer Lage nicht wesentlich beeinflusst. Im Gegensatz dazu beobachtet man für die NMe₂-funktionalisierten heterobimetallischen Komplexe **11e** und **11f** zwei Banden in diesem Bereich, nämlich bei 1984 und 1958 cm⁻¹ (**11e**) bzw. bei 2010 und 1981 cm⁻¹ (**11f**). Die ν_{CO}-Bande des in **11d** vorhandenen nickelgebundenen Carbonyl-Liganden tritt bei 2011 cm⁻¹ auf und ist, wie erwartet, im Vergleich zu Ni(CO)₄ [ν_{CO} = 2052 cm⁻¹] [21] zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Zudem kann aus den IR-Spektren der Verbindungen **11e** und **11f** abgeleitet werden, daß die Reste PF₆⁻ (**11e**) bzw. BF₄⁻ (**11f**) keine koordinativen Fluor-Kupfer-(Cu–F–PF₅) bzw. Fluor-Silber-Bindungen (Ag–F–BF₃) eingehen, sondern als separierte Anionen vorliegen. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, daß für den Hexafluorophosphat- bzw. den Tetrafluoroborat-Baustein nur eine einzige ν_{PF}- bzw. ν_{BF}-Schwingungsbande bei 833 cm⁻¹ bzw. 1058 cm⁻¹ zu beobachten ist, wie dies

für nichtkoordinierende Ionen der Art PF₆⁻ bzw. BF₄⁻ typisch ist [22,23]. Im Gegensatz dazu findet man für koordinierende PF₆ bzw. BF₄-Bausteine vier ν_{PF}-Banden im Bereich von 480–880 cm⁻¹ bzw. drei ν_{BF}-Schwingungen im Bereich von 720–1170 cm⁻¹ [22].

Das Auftreten zweier C≡C-Streckschwingungsbanden in den IR-Spektren von **11e** und **11f** und der für nichtkoordinierende BF₄⁻ bzw. PF₆⁻ Anionen typischen Absorptionsbanden läßt sich mit einer intramolekularen Koordination der NMe₂-Gruppen an das M(I)-Zentrum in **11e** (Cu) bzw. **11f** (Ag) deuten (Schema 2).

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Komplexe **3**, **5**, **7** und **11** weisen scharfe, strukturierte Signale auf und zeigen eindeutig die Resonanzsignale, die für die organischen Reste erwartet werden. Charakteristisch für die ¹³C{¹H}-NMR-Aufnahmen dieser Verbindungsklasse ist, daß die Resonanzsignale der zum Titan-Atom α- bzw. β-ständigen alkinylischen Kohlenstoff-Atome (TiC_α≡C_β) nach tieferem (C_α) bzw. höherem Feld (C_β) verschoben werden, wenn man von der metallorganischen π-Pinsette [Ti](C≡CR)₂ zu dem heterobimetallischen System {[Ti](C≡CR)₂}ML wechselt. Dagegen werden die Resonanzsignale der an die C₂-Einheiten gebundenen funktionellen Gruppen in ihrer Lage nicht wesentlich beeinflusst.

In den ¹H-NMR-Spektren werden die Signale der an die C₂-Gruppen gebundenen funktionelle Gruppen im Falle der Komplexe **11a–11d** in ihrer Lage nicht wesentlich beeinflusst. Für die Methylen-Protonen-Signale der Komplexe **11e** und **11f** findet man hingegen eine Tieffeld-Verschiebung um 0.6 ppm von 3.26 ppm in **3c** nach 3.97 ppm in **11e** bzw. 3.85 ppm in **11f**. Im Vergleich dazu sind die Methyl-Protonen beider NMe₂-Gruppen nur geringfügig um 0.1 ppm gegenüber der Ausgangsverbindung **3c** zu tieferem Feld verschoben. Für die Methylen- sowie die Methyl-Protonen der Me₂NCH₂-Gruppen beobachtet man jeweils nur ein Singulett. Dies deutet darauf hin, daß die vorgeschlagene intramolekulare Koordination der NMe₂-Einheiten an das M(I)-Zentrum (s.o.) ein dynamischer Prozeß ist, der auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden kann. Ein ähnliches intramolekulares Koordinationsverhalten wurde auch in den Komplexen {[Ti](C≡CSiMe₂C≡CR)₂}MX (M = Cu, Ag; X = Halogenide; R = Et, SiMe₃) beobachtet, in denen alle C≡C-Bausteine an das Gruppe-II-Metallzentrum η²-koordiniert sind [10b].

2.3. Festkörperstruktur der Komplexe **3c** und **7a**

Der Bau der Komplexe **3**, **5**, **7** und **11** wurde am Beispiel von **3c** und **7a** durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die Festkörperstrukturen dieser Komplexe sind in Abb. 1 (**3c**) bzw. Abb. 2 (**7a**) gezeigt. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel sind den

Tabellen 2 (3c) und 3 (7a) zu entnehmen; Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 4 aufgeführt (Experimenteller Teil).

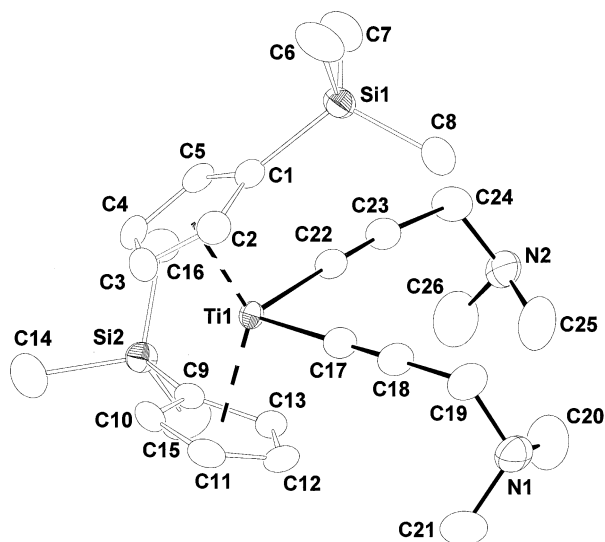


Abb. 1. ZORTEP Plot (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) von Komplex 3c mit molekularer Geometrie und Atomnummerierung.

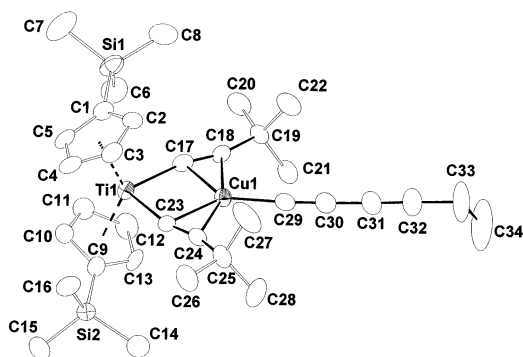


Abb. 2. ZORTEP Plot (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) von Komplex 7a mit molekularer Geometrie und Atomnummerierung.

Tabelle 2
Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von 3c^a

Abstände		Winkel	
Ti(1)–C(17)	2.099(3)	C(17)–Ti(1)–C(22)	96.09(12)
Ti(1)–C(22)	2.085(3)	Ti(1)–C(17)–C(18)	174.0(3)
C(17)–C(18)	1.204(4)	Ti(1)–C(22)–C(23)	173.2(3)
C(22)–C(23)	1.221(4)	C(17)–C(18)–C(19)	176.3(3)
C(18)–C(19)	1.479(4)	C(22)–C(23)–C(24)	174.4(3)
C(23)–C(24)	1.483(4)	C(18)–C(19)–N(1)	116.4(3)
Ti(1)–D(1) ^b	2.0563(13)	C(23)–C(24)–N(2)	115.1(3)
Ti(1)–D(2) ^b	2.0551(13)	D(1)–Ti(1)–D(2) ^b	131.92(11)

^a Zahlen in Klammern: Standardabweichung entsprechen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

^b D(1), D(2): Centroiden für Cyclopentadienyl-Liganden.

Tabelle 3
Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von 7a^a

Abstände		Winkel	
Ti(1)–Cu(1)	2.935(2)	C(17)–Ti(1)–C(22)	89.7(4)
Ti(1)–C(17)	2.089(10)	Ti(1)–Cu(1)–C(29)	179.1(3)
Cu(1)–C(17)	2.074(10)	Ti(1)–C(17)–C(18)	166.1(9)
Cu(1)–C(23)	2.067(9)	Ti(1)–C(23)–C(24)	166.0(8)
Ti(1)–C(23)	2.064(10)	Cu(1)–C(29)–C(30)	176.1(10)
Cu(1)–C(29)	1.882(9)	C(17)–C(18)–C(19)	161.8(10)
C(17)–C(18)	1.235(12)	C(23)–C(24)–C(25)	160.1(10)
C(23)–C(24)	1.231(12)	C(29)–C(30)–C(31)	176.9(12)
C(29)–C(30)	1.219(13)	C(30)–C(31)–C(32)	178.0(14)
C(31)–C(32)	1.217(13)	C(31)–C(32)–C(33)	178.7(12)
C(18)–C(19)	1.498(13)	D(1)–Ti(1)–D(2) ^b	131.76(28)
C(24)–C(25)	1.508(14)		
C(30)–C(31)	1.377(13)		
C(32)–C(33)	1.458(14)		
Ti(1)–D(1) ^b	2.0644(42)		
Ti(1)–D(2) ^b	2.0490(42)		

^a Zahlen in Klammern: Standardabweichung entsprechen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

^b D(1), D(2): Centroiden für die Cyclopentadienyl-Liganden.

Komplex 3c kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen 3c in der Elementarzelle. Die Titan-Kohlenstoff- σ -Bindungslängen liegen mit 2.099(3) Å für Ti(1)–C(17) und 2.085(3) Å für Ti(1)–C(22) im Bereich bekannter Werte für diesen Typ von Komplexen [1,5–7]. Die C $\equiv$ C-Dreifachbindungsabstände C(17)–C(18) [1.204(4) Å] und C(22)–C(23) [1.221(4) Å] zeigen Werte, wie sie auch für andere organische oder metallorganische Alkinyne bekannt sind [24].

Die Atome Ti(1), C(17), C(18), C(22) und C(23) sind in einer Ebene angeordnet [max. Abweichung: 0.0267(22) Å]. Die NMe₂-substituierten C-Atome C(19) und C(24) sind etwas außerhalb dieser Ebene auf der gleichen Seite platziert, und zwar in einem Abstand von 0.1379(47) Å [C(19)] bzw. 0.0528(50) Å [C(24)]. Der Öffnungswinkel C(17)–Ti(1)–C(18) [96.09(12)°] ist kleiner als z.B. für [Ti](C $\equiv$ CSiMe₃)₂ [102.8(2)°] [10] berichtet wurde, aber entspricht nahezu dem Wert wie er z.B. bei [Ti](C $\equiv$ CFc)₂ [98.8(4)°] [Fc = (η^5 -C₅H₄)-Fe(η^5 -C₅H₅)] experimentell bestimmt wurde [25]. Die Winkel der σ -gebundenen Alkynyl-Bausteine [Ti(1)–C(17)–C(18) 174.0(3)°, Ti(1)–C(22)–C(23) 173.2(3)°, C(17)–C(18)–C(19) 176.3(3)°, C(22)–C(23)–C(24) 174.4(3)°] belegen die annähernde Linearität dieser Einheiten.

Auffallend an der Festkörperstruktur von 3c ist, daß hier erstmals die beiden Me₃Si-Substituenten der Cyclopentadienyl-Reste einer π -Pinzette nicht in analoger Weise in Richtung der beiden Alkynyl-Substituenten ausgerichtet sind. Gewöhnlich wird eine Positionierung gefunden, in der beide SiMe₃-Reste symmetrisch ober- und unterhalb der Ti(C $\equiv$ C)₂-Ebene angeordnet sind und dabei zwischen die Alkynyl-Einheiten zeigen [10,25]. In

Komplex **3c** zeigt sich, daß die SiMe₃-Gruppe auf der den NMe₂-Gruppen abgewandten Seite weiterhin zwischen die beiden Alkynyl-Einheiten ausgerichtet ist [10]. Dagegen wird die SiMe₃-Gruppe auf der den NMe₂-Gruppen zugewandten Seite durch den sterischen Anspruch der NMe₂-Substituenten nach hinten weggedreht [1,5–7].

Der heterobimetallische Ti(IV)–Cu(I)-Komplex **7a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit vier Molekülen **7a** und fünf Molekülen Toluol in der Elementarzelle. Die beiden unabhängigen Moleküle **7a** pro asymmetrischer Einheit unterscheiden sich im wesentlichen nur durch eine Fehlordnung der endständigen Methylgruppen im Liganden C≡C≡CCH₂–

Tabelle 4

Kristall- und Meßdaten zur Röntgenstrukturanalyse von **3c** und **7a**

Verbindung	3c	7a
Chemische Formel	C ₂₆ H ₄₂ N ₂ Si ₂ Ti	4(C ₃₄ H ₄₉ CuSi ₂ Ti), 5(C ₇ H ₈)
Molmasse	486.70	1481.04
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10.222(2)	12.055(3)
<i>b</i> (Å)	12.1522(2)	18.754 (7)
<i>c</i> (Å)	12.554(2)	20.044(5)
<i>V</i> (Å ³)	1417.4(4)	4409(2)
α (°)	66.27(1)	87.10(2)
β (°)	83.57(1)	78.60(1)
γ (°)	88.09(1)	83.17(2)
ρ (berechnet, g mol ^{–1})	1.140	1.116
<i>Z</i>	2	2
Kristallabmessungen (mm ³)	0.5 × 0.30 × 0.2	0.2 × 0.2 × 0.2
Diffraktometer	Siemens R3m/V	Siemens R3m/V
Linearer Abs.koeffizient (mm ^{–1})	0.401	0.743
Strahlung (λ , Å)	Mo–K α (0.71073)	Mo–K α (0.71073)
Scan-Modus	ω -Scan	ω -Scan
Scan-Bereich	1.98 ≤ θ ≤ 26.00	1.09 ≤ θ ≤ 24.95
Index-Bereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	5724	10 716
Unabhängige Reflexe	5406	9759
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	3840	6331
Verfeinerte Parameter	290	738
<i>R</i> (int)	0.0343	0.0496
<i>F</i> (000)	524	1578
<i>S</i>	1.012 ^a	1.067
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0477, 0.0970 ^a	0.0727, 0.1916 ^b
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0827, 0.1105 ^a	0.1226, 0.2287 ^b
Max., min. Restelektronendichte	0.293, –0.347	1.251, –0.514

^a *R*1 = $[\sum (|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$; *wR*2 = $\{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^4)]^{1/2}\}$; *S* = $\{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)^{1/2}\}$; *w* = $1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0369P)^2 + 0.4618P]$; *P* = $(F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

^b *R*1 = $[\sum (|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$; *wR*2 = $\{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^4)]^{1/2}\}$; *S* = $\{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)^{1/2}\}$; *w* = $1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1209P)^2 + 8.4746P]$; *P* = $(F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

CH₃. Das Cu(I)-Zentrum Cu(1) besitzt mit den beiden π -gebundenen titanständigen Alkynyl-Liganden und der σ -gebundenen Alkynyl-Einheit C≡C≡CCH₂CH₃ eine trigonal-planare Koordinationssphäre. Der Abstand Ti(1)–Cu(1) beträgt 2.935(2) Å und entspricht damit den Werten, wie sie für Systeme dieser Art typisch sind [7–9]. Die Abstände der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen Ti(1)–C(17) [2.089(10) Å], Ti(1)–C(23) [2.064(10) Å] und Cu(1)–C(29) [1.882(9) Å] liegen wie erwartet im Bereich bekannter Bindungslängen zwischen Metallen und sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen [8,9], und sind kürzer als M–C(sp³)- oder M–C(sp²)-Bindungen [27]. Im Vergleich zu unkoordinierten C≡C-Dreifachbindungen sind die Bindungslängen in den C₂-Bausteinen C(17)–C(18) [1.235(12) Å] und C(23)–C(24) [1.231(12) Å] durch deren η^2 -Koordinierung an das Cu(I)-Zentrum geringfügig aufgeweitet. Für die im Kupferbaustein CuC≡C≡CC₂H₅ vorhandenen C≡C-Einheiten C(29)–C(30) [1.219(13) Å] und C(31)–C(32) [1.217(13) Å] werden Werte beobachtet, wie sie in organischen bzw. metallorganischen internen oder terminalen Alkinen gefunden werden [24]. Der Bindungsabstand zwischen den beiden sp-hybridisierten C-Atomen des Hexadiinyl-Liganden C(30)–C(31) beträgt 1.337(13) Å; er ist somit vergleichbar mit Bindungslängen, die für andere organische oder metallorganische Butadiinderivate ermittelt wurden [26].

Im direkten Vergleich zu **3c** ist der Öffnungswinkel C(17)–Ti(1)–C(23) [89.7(4)°] in **7a** durch die η^2 -Koordinierung der Ti–C≡C–Bu Fragmente an das Cu(I)-Zentrum signifikant verkleinert. Dies entspricht allgemein der Beobachtung, die beim Wechsel von metallorganischen π -Pinzetten zu heterobimetallischen Komplexen der Art {Ti}(C≡CR)₂MX gemacht wird [7]. Ebenso findet man infolge des Pinzetten-Effektes eine *trans*-Abwinkelung der Teilstruktur Ti–C≡C–Bu, was durch die Winkel Ti(1)–C(17)–C(18) [166.1(9)°], Ti(1)–C(23)–C(24) [166.0(8)°], C(17)–C(18)–C(19) [161.8(10)°] und C(23)–C(24)–C(25) [160.1(10)°] verdeutlicht wird. Komplex **7a** zeigt außerdem ein annähernd lineares Ti(1)–Cu(1)–C(29)–C(30)–C(31)–C(32) Strukturfragment (Tabelle 3). Die Linearität dieser Anordnung kommt durch die Winkel Ti(1)–Cu(1)–C(29) [179.1(3)°], Cu(1)–C(29)–C(30) [176.1(10)°], C(29)–C(30)–C(31) [176.9(12)°] und C(30)–C(31)–C(32) [178.0(14)°] zum Ausdruck.

Es konnte gezeigt werden, daß neuartige, an der Acetylid-Einheit funktionalisierte Bis(alkynyl)-Titanocene vom Typ [Ti](C≡CR¹)₂ {[Ti] = (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti); R¹ = CMe=CH₂, C₆H₄C≡N-4, CH₂NMe₂, C₅H₄N-4} einfach zugänglich sind. Gefunden wurde zudem, daß der Chelateffekt des metallorganischen Komplexes [Ti](C≡CR¹)₂ gegenüber Cu(I)-, Ag(I)- oder Ni(0)-Verbindungen im Vergleich zu den zusätzlich vorhandenen, zur weiteren intramolekularen

Koordination fähigen Bausteinen (s.o.) dominiert. Die heterobimetallischen Komplexe der Art $\{[Ti](C\equiv CR^1)_2\}CuC\equiv CR^3$ ($R^1 = 'Bu$, $SiMe_3$; $R^3 = C\equiv CCH_2CH_3$, $CMe=CH_2$, $C_6H_4C\equiv N-4$, $CMe=CH_2$, $C_6H_4C\equiv N-4$) mit donorfunktionalisierten Cu(I)-Acetyli- den weisen darüber hinaus das Potential auf, als Ausgangsverbindungen zum Aufbau oligonuklearer Systeme dienen zu können.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (O_2 -Entfernung: CuO-Katalysator, BASF AG, Ludwigshafen; H_2O -Spuren: Molekularsieb $4\text{\AA}$) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N_2) absolutiert und frisch destilliert verwendet (Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol: Natrium; n -Pentan: CaH_2). Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde bei $25^\circ C$ und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer FT-IR 1000 Spektrometer an KBr-Preßlingen, als Film zwischen NaCl-Platten oder als Lösung zwischen CaF_2 -Platten aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Bruker Avance 250 Spektrometer aufgenommen: 1H -NMR (250.130 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3$ $\delta = 7.27$, C_6D_6 $\delta = 7.16$, rel. $SiMe_4$; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.890 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3$ $\delta = 77.0$, d^6 -DMSO $\delta = 39.7$, $CDCl_3$ $\delta = 77.0$, C_6D_6 $\delta = 126.0$, FD-, EI-, FAB-Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8230. C, H, N -Elementaranalysen: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

Die Verbindungen **1** [16a], **4** [27], **6** [8a], **8a** [9], **8b** [9], **10a** [28], **10c** [29] und **10d** [30] wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

3.2. Synthese von $[Ti](C\equiv CMe=CH_2)_2$ (**3a**)

Zu $[Ti]Cl_2$ (**1**) (600 mg, 2.036 mmol) in 100 ml Diethylether wird bei $0^\circ C$ innerhalb von 30 min eine Lösung von 4.250 mmol (310 mg) $LiC\equiv CMe=CH_2$ (**2a**) in 80 ml Diethylether getropft, wobei sich die rote Farbe der Reaktionslösung aufhellt. Man läßt weitere 30 min bei dieser Temperatur und anschließend noch 2 h bei $25^\circ C$ rühren. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernen aller flüchtigen

Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **3a** (860 mg, 1.893 mmol, 93% bezogen auf eingesetztes **1**) als rotes Öl.

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2046 ($C\equiv C$), 1598 ($C=C$)— 1H -NMR ($CDCl_3$) 0.30 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.83 (s, 6H, CH_3), 4.96 (m, 4H, $=CH_2$), 6.23 (pt, $J_{HH} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 6.70 (pt, $J_{HH} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4)— $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) 0.2 ($SiMe_3$), 23.9 ($MeC\equiv$), 113.2 (C_5H_4), 116.9 ($=CH_2$), 122.3 (C_5H_4), 124.5 ($MeC\equiv$), 128.4 (C_5H_4 , C_{ipso}), 132.5 ($TiC\equiv C$), 151.4 ($TiC\equiv C$)—FAB-MS [m/e (rel. int.)] $M^+ - CH_3$ 437 (5), $M^+ - C_2CMe=CH_2$ 386 (90), $(C_5H_4SiMe_3)_2Ti^+$ 322 (100)—Analyse [%] für $C_{26}H_{36}Si_2Ti$ (452.62), ber. C, 69.00; H, 8.02; gef. C, 68.76; H, 8.21.

3.3. Synthese von $[Ti](C\equiv CC_6H_4C\equiv N-4)_2$ (**3b**)

Zu $[Ti]Cl_2$ (**1**) (800 mg, 2.036 mmol) in 200 ml Diethylether wird bei $0^\circ C$ eine Lösung von 4.250 mmol (515 mg) $LiC\equiv CC_6H_4C\equiv N-4$ (**2b**) in 100 ml Diethylether langsam zugegeben, wobei sich die rote Farbe der Reaktionslösung aufhellt. Man läßt weitere 30 min bei dieser Temperatur und anschließend noch 1 h bei $25^\circ C$ rühren. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **3b** als rotes Öl. Ausbeute: 995 mg (1.731 mmol, 85% bezogen auf eingesetztes **1**).

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2222 ($C\equiv N$), 2073 ($C\equiv C$)— 1H -NMR ($CDCl_3$) 0.27 (s, 18H, $SiMe_3$), 6.38 (pt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 4H, C_5H_4), 6.77 (pt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 4H, C_5H_4), 7.2–7.4 (m, 4H, C_6H_4), 7.5–7.7 (m, 4H, C_6H_4)— $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) –0.1 ($SiMe_3$), 114.3 (C_5H_4), 121.0 ($C\equiv N$), 121.7 (C_5H_4), 122.4 (C_5H_4 , C_{ipso}), 127.7 (C_6H_4 , C_{ipso}), 129.9 (C_6H_4), 131.7 (C_6H_4), 132.0 (C_6H_4 , C_{ipso}), 132.4 ($TiC\equiv C$), 156.6 ($TiC\equiv C$)—Analyse [%] für $C_{34}H_{34}N_2Si_2Ti$ (574.71), ber. C, 71.06; H, 5.96; gef. C, 70.58; H, 6.12.

3.4. Synthese von $[Ti](C\equiv CCH_2NMe_2)_2$ (**3c**)

Zu 600 mg (2.036 mmol) $[Ti]Cl_2$ (**1**) in 150 ml Diethylether werden bei $0^\circ C$ 4.250 mmol (310 mg) $LiC\equiv CCH_2NMe_2$ (**2c**) in 70 ml Diethylether getropft, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach orange ändert. Man läßt weitere 30 min bei dieser Temperatur und anschließend noch 3 h bei $25^\circ C$ rühren. Nach entsprechender Aufarbeitung (siehe Abschnitt 3.3.) erhält man **3c** als rotes Pulver. Ausbeute: 755 mg (1.547 mmol, 76% bezogen auf eingesetztes **1**). Orangefarbene Einkristalle von **3c** erhält man bei $-30^\circ C$ aus einer konzentrierten Petrolether-Lösung.

M.p. $84^\circ C$ (Zers.)—IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2073 ($C\equiv C$)— 1H -NMR ($CDCl_3$) 0.24 (s, 18H, $SiMe_3$), 2.25 (s, 12H, NMe_2), 3.26 (s, 4H, CH_2N), 6.35 (pt, $J_{HH} = 2.4$ Hz, 4H, C_5H_4), 6.63 (pt, $J_{HH} = 2.4$ Hz, 4H, C_5H_4)—

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) 0.3 (SiMe_3), 44.8 (NMe_2), 50.7 (CH_2N), 114.5 (C_5H_4), 121.0 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 121.7 (C_5H_4), 122.4 (C_5H_4 , C_{ipso}), 126.4 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 146.1 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—FAB-MS [m/e (rel. Int.)] M^+ 485 (20), $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ 404 (25), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}^+$ 322 (100)—Analyse [%] für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ (486.69), ber. C, 64.16; H, 8.70; gef. C, 64.42; H, 8.91.

3.5. Röntgenstrukturanalyse von **3c** und **7a** [31]

Die Kristall- und Meßdaten den Verbindungen **3c** und **7a** sind in Tabelle 4 aufgeführt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Tabellen 2 (**3c**) und 3 (**7a**). Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELX-97; G.M. Sheldrick, Universität Göttingen; Göttingen 1997). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Für den Komplex **7a** wurde das im Kristall enthaltene Toluol isotrop verfeinert. Die in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegebenen Strukturen wurden mit dem Programm ZORTEP (L. Zsolnai, G. Huttner, Universität Heidelberg, 1998) angefertigt.

3.6. Synthese von

$\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ (**7a**)

3.6.1. Methode A

Zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$ (**6**) (300 mg, 0.420 mmol) in 80 ml Tetrahydrofuran werden 0.400 mmol (35 mg) $\text{LiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ (**2d**) in 50 ml Diethylether innerhalb von 30 min bei 0°C zugegeben. Man läßt 15 min bei dieser Temperatur und anschließend noch 3 h bei 25°C rühren, wobei sich $\text{LiSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$ in Form eines farblosen Niederschlages abscheidet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml *n*-Pentan aufgenommen. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **7a** in Form eines roten Feststoffes. Ausbeute: 260 mg (0.412 mmol, 98% bezogen auf eingesetztes **6**). Einkristalle von **7a** erhält man durch Kristallisation bei –30°C aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung.

3.6.2. Methode B

Zu einer roten Lösung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuCH}_3$ (**8b**) (210 mg, 0.373 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran werden 35 mg (0.440 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ (**9a**) in einer Portion bei 25°C gegeben. Man läßt 3 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **7a** in Form eines roten Feststoffes in quantitativer Ausbeute (230 mg).

M.p. 124°C—IR (KBr, ν , cm^{-1}) 2204 ($\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 2052 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 1954 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)— ^1H -NMR (C_6D_6) 0.17

(s, 18H, SiMe_3), 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.70 (s, 18H, 'Bu), 2.06 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 5.41 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 5.70 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.3 (SiMe_3), 13.6 (CH_2), 14.2 (CH_3), 31.7 ('Bu), 32.6 ('Bu , C_q), 70.0/72.0 ($\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 99.5 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 112.8 (C_5H_4), 115.6 (C_5H_4), 118.7 (C_5H_4 , C_{ipso}), 123.3 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 145.9 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 148.1 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—FAB-MS [m/e (rel. Int.)] M^+ 625 (5), $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ 547 (95), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}^+$ 322 (100)—Analyse [%] für $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{CuSi}_2\text{Ti}$ (625.36), ber. C, 64.62; H, 8.05; gef. C, 64.38; H, 8.17.

3.7. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2$ (**7b**)

3.7.1. Methode A

Zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$ (**6**) (400 mg, 0.560 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran werden innerhalb von 30 min bei 0°C 45 mg (0.600 mmol) $\text{LiC}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2$ (**2a**) in 80 ml Diethylether getropft. Man läßt 30 min bei dieser Temperatur und anschließend 4 h bei 25°C rühren, wobei sich $\text{LiSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$ abscheidet. Die zu Abschnitt 3.5. analoge Aufarbeitung ergibt **7b** als rotes Öl. Ausbeute: 315 mg (0.510 mmol, 91% bezogen auf eingesetztes **6**).

3.7.2. Methode B

Zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuCH}_3$ (**8b**) (280 mg, 0.500 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran werden bei 25°C 40 mg (0.600 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2$ (**9b**) in einer Portion gegeben. Man läßt 3 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **7b** als rotes Öl in quantitativer Ausbeute (305 mg).

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2096 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 1952 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 1600 ($\text{C}=\text{C}$)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.27 (s, 18H, SiMe_3), 1.53 (s, 18H, 'Bu), 1.92 (s, 3H, CH_3), 4.93 (d, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.07 (d, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.70 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 4H, C_5H_4), 5.89 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 4H, C_5H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.3 (SiMe_3), 24.2 (CH_3), 31.0 ('Bu , C_q), 31.4 ('Bu), 77.2 ($\text{MeC}\equiv$), 112.7 (C_5H_4), 115.1 (C_5H_4), 115.3 ($=\text{CH}_2$), 116.1 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 117.9 (C_5H_4 , C_{ipso}), 130.5 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 145.2 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 147.9 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—EI-MS [m/e (rel. Int.)] M^+ 612 (10), $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{CMe}=\text{CH}_2$ 547 (5), $\text{M}^+ - \text{CuC}_2\text{CMe}=\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ 467 (60), $\text{M}^+ - \text{CuC}_2\text{CMe}=\text{CH}_2 - \text{C}_2\text{'Bu}$ 402 (54), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}^+$ 322 (100)—Analyse [%] für $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{CuSi}_2\text{Ti}$ (613.36), ber. C, 64.62; H, 8.05; gef. C, 64.38; H, 8.17.

3.8. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}\cdot 4$ (**7c**)

Zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuCH}_3$ (**8b**) (420 mg, 0.746 mmol) in 70 ml Tetrahydrofuran werden 95 mg (0.746 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}\cdot 4$ (**9b**) bei 25°C addiert. Nach

zu Abschnitt 3.7. entsprechender Aufarbeitung erhält man **7d** als rotes Öl in quantitativer Ausbeute.

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2223 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2093 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 1965 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.28 (s, 18H, SiMe_3), 1.54 (s, 18H, ^tBu), 5.77 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 4H, C_5H_4), 5.94 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 4H, C_5H_4), 7.3–7.6 (m, 4H, C_6H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.2 (SiMe_3), 31.3 (^tBu , C_q), 31.4 (^tBu), 107.6 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 112.9 (C_5H_4), 115.0 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 115.5 (C_5H_4), 118.6 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 121.5 (C_5H_4 , C_{ipso}), 130.9 (C_6H_4), 131.6 (C_6H_4), 132.4 (C_6H_4 , C_{ipso}), 133.2 (C_6H_4 , C_{ipso}), 145.9 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 146.3 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—Analyse [%] für $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{CuNSi}_2\text{Ti}$ (674.41), ber. C, 65.90; H, 7.17; gef. C, 66.23; H, 7.07.

3.9. Synthese von

$\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2$ (**7d**)

Zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuCH}_3$ (**8a**) (300 mg, 0.504 mmol) in 60 ml Tetrahydrofuran werden 40 mg (0.600 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2$ (**9b**) bei 25°C in einer Portion gegeben. Man läßt 4 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **7c** als rotes Öl in quantitativer Ausbeute (325 mg, 0.504 mmol).

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2097 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 1896 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 1601 ($\text{C}=\text{C}$)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.27 (s, 18H, SiMe_3), 0.40 (s, 18H, SiMe_3), 1.90 (s, 3H, CH_3), 4.90 (d, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.04 (d, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.68 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 5.98 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.4 (SiMe_3), 0.7 (SiMe_3), 24.8 (CH_3), 77.2 ($\text{MeC}\equiv$), 103.7 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 112.2 (C_5H_4), 115.0 ($=\text{CH}_2$), 115.2 (C_5H_4), 119.8 (C_5H_4 , C_{ipso}), 129.2 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 130.8 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 181.8 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—EI-MS [m/e (rel. Int.)] M^+ 646 (10), $\text{M}^+ - \text{CuC}_2\text{CMe}=\text{CH}_2 - \text{C}_2\text{SiMe}_3 - 2\text{CH}_3$ 389 (100), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}^+$ 322 (40)—Analyse [%] für $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{CuSi}_4\text{Ti}$ (645.51), ber. C, 57.70; H, 7.65; gef. C, 58.18; H, 7.77.

3.10. Synthese von

$\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}-4$ (**7e**)

Zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuCH}_3$ (**8a**) (300 mg, 0.504 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran werden 65 mg (0.504 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}-4$ (**9c**) bei 25°C auf einmal zugefügt. Nach zu Abschnitt 3.7. analoger Aufarbeitung erhält man **7e** (355 mg, 0.504 mmol) als rotes Öl in quantitativer Ausbeute.

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2224 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2092 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 1905 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.28 (s, 18H, SiMe_3), 0.40 (s, 18H, SiMe_3), 5.74 (bs, 4H, C_5H_4), 6.03 (bs, 4H, C_5H_4), 7.3–7.6 (m, 4H, C_6H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.2 (SiMe_3), 0.5 (SiMe_3), 107.5 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 112.4 (C_5H_4), 115.4 (C_5H_4), 118.6 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 120.5 (C_5H_4 , C_{ipso}), 129.4 ($\text{CuC}\equiv\text{C}$), 131.7 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 132.1 (C_6H_4 , C_{ipso}), 132.5 (C_6H_4), 133.1 (C_6H_4 , C_{ipso}), 133.2 (C_6H_4), 180.2

($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—Analyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{CuNSi}_4\text{Ti}$ (706.54), ber. C, 59.93; H, 6.85; gef. C, 59.93; H, 6.74.

3.11. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2\}\text{CuCl}$ (**11a**)

Zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2)_2$ (**3a**) (230 mg, 0.508 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran werden 55 mg (0.550 mmol) CuCl (**10a**) in einer Portion bei 25°C gegeben. Man läßt 5 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **11a** (270 mg, 0.493 mmol, 97% bezogen auf eingesetztes **3a**) als rotes Öl.

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 1983 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1610 ($\text{C}=\text{C}$)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.24 (s, 18H, SiMe_3), 2.06 (s, 6H, CH_3), 5.38 (bs, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.57 (bs, 2H, $=\text{CH}_2$), 6.07 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 4H, C_5H_4), 6.17 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 4H, C_5H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.0 (SiMe_3), 24.0 (CH_3), 113.9 (C_5H_4), 117.0 (C_5H_4), 122.5 (C_5H_4 , C_{ipso}), 122.6 ($=\text{CH}_2$), 126.4 ($\text{MeC}\equiv$), 138.9 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 141.8 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—Analyse [%] für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{ClCuSi}_2\text{Ti}$ (551.62), ber. C, 56.61; H, 6.58; gef. C, 55.98; H, 6.49.

3.12. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}-4)_2\}\text{CuCl}$ (**11b**)

Zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}-4)_2$ (**3b**) (250 mg, 0.371 mmol) in 60 ml Tetrahydrofuran werden 75 mg (0.400 mmol) CuCl (**10a**) bei 25°C zugefügt. Man läßt 3 h bei dieser Temperatur rühren, wobei sich die rote Farbe der Reaktionslösung etwas aufhellt. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **11b** (200 mg, 0.294 mmol, 94% bezogen auf eingesetztes **3b**) als orangefarbenen Feststoff.

M.p. 123°C (Zers.)—IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2223 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1989 ($\text{C}\equiv\text{C}$)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.07 (s, 18H, SiMe_3), 6.23 (bs, 4H, C_5H_4), 6.32 (bs, 4H, C_5H_4), 7.5–8.0 (m, 8H, C_6H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.3 (SiMe_3), 114.7 (C_5H_4), 119.6 (C_5H_4), 121.4 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 123.1 (C_5H_4 , C_{ipso}), 128.7 (C_6H_4 , C_{ipso}), 130.1 (C_6H_4), 131.5 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 132.5 (C_6H_4), 133.1 (C_6H_4 , C_{ipso}), 153.1 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—Analyse [%] für $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{ClCuN}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ (673.70), ber. C, 60.62; H, 5.09; gef. C, 60.09; H, 5.17.

3.13. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}-4)_2\}\text{CuI}$ (**11c**)

Zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}-4)_2$ (**3b**) (230 mg, 0.300 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 25°C in einer Portion 60 mg (0.300 mmol) CuI (**10b**) gegeben. Nach zu Abschnitt 3.11. analoger Aufarbeitung erhält man **11c** (225 mg, 0.294 mmol, 98% bezogen auf eingesetztes **3b**) als orangefarbenen Feststoff.

M.p. 107°C (Zers.)—IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2222 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1985 ($\text{C}\equiv\text{C}$)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.23 (s, 18H, SiMe_3), 6.25 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 6.32 (pt,

$J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 7.6–7.7 (bs, 8H, C_6H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.1 (SiMe_3), 114.9 (C_5H_4), 121.3 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 121.5 (C_5H_4), 122.1 (C_5H_4 , C_{ipso}), 128.3 (C_6H_4 , C_{ipso}), 130.7 (C_6H_4), 131.2 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 132.4 (C_6H_4), 133.8 (C_6H_4 , C_{ipso}), 152.6 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—EI-MS [m/e (rel. Int.)] M^+ 745 (7), $\text{M}^+ - \text{CuI}$ 574 (28), $\text{M}^+ - \text{CuI} - \text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} - \text{CN}$ 446 (48), ($\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) $_2\text{Ti}^+$ 322 (100)—Analyse [%] für $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{CuIN}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ (745.71), ber. C, 71.06; H, 5.96; gef. C, 70.58; H, 6.12.

3.14. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}-4)_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ (**11d**)

Zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}-4)_2$ (**3b**) (310 mg, 0.400 mmol) in 100 ml einer 1:1-Mischung von Toluol/*n*-Pentan werden 85 mg (0.500 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (**10e**) bei 25°C in einer Portion addiert. Es findet ein sofortiger Farbumschlag von rot nach braun-grün statt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 2 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **11d** (320 mg, 0.372 mmol, 93% bezogen auf eingesetztes **3b**) als braunes Öl. Selbst bei –30°C ist **11d** nur für wenige Stunden stabil.

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2223 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2011 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1845 ($\text{C}\equiv\text{C}$)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.21 (s, 18H, SiMe_3), 5.30 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 5.83 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, C_5H_4), 7.6–7.7 (bs, 8H, Aryl)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) 0.2 (SiMe_3), 110.5 (C_5H_4), 112.7 (C_5H_4), 115.2 (C_5H_4 , C_{ipso}), 120.3 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 127.1 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 129.4 (C_6H_4 , C_{ipso}), 130.4 (C_6H_4), 132.3 (C_6H_4), 133.1 (C_6H_4 , C_{ipso}), 178.9 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 201.3 ($\text{C}\equiv\text{O}$)—FD-MS [m/e (rel. Int.)] $\text{M}^+ - \text{Ni}(\text{CO})$ 574 (8), $\text{M}^+ - \text{Ni}(\text{CO}) - \text{C}_2\text{N}$ 537 (100)—Analyse [%] für $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{NiOSi}_2\text{Ti}$ (661.41), ber. C, 63.56; H, 5.18; gef. C, 64.21; H, 5.02.

3.15. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuPF}_6$ (**11e**)

Zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**3c**) (260 mg, 0.530 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 25°C 200 mg (0.530 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (**10c**), gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, gegeben. Man läßt 3 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum wird der verbleibende Rückstand zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen; man erhält **11e** (360 mg, 0.519 mmol, 98% bezogen auf eingesetztes **3c**) als orangefarbenes Pulver.

M.p. 80°C (Zers.)—IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 1984, 1958 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 833 (P–F)— ^1H -NMR (CDCl_3 , –60°C) 0.24 (s, 18H, SiMe_3), 2.36 (s, 12H, NMe_2), 3.97 (s, 4H, CH_2N), 5.99 (bs, 4H, C_5H_4), 6.25 (bs, 4H, C_5H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , –60°C) –0.1 (SiMe_3), 44.6 (NMe_2), 51.8 (CH_2N), 113.7 (C_5H_4), 116.7 (C_5H_4), 121.7 (C_5H_4 , C_{ipso}), 127.8 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 143.6 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—FAB-MS [m/e

(rel. Int.)] $\text{M}^+ - \text{PF}_6$ 549 (50), ($\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) $_2\text{Ti}^+$ 322 (100)—Analyse [%] für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{CuF}_6\text{N}_2\text{PSi}_2\text{Ti}$ (695.20), ber. C, 44.92; H, 6.09; N, 4.03; gef. C, 44.90; H, 6.74; N, 3.93.

3.16. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{AgBF}_4$ (**11f**)

Zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**3c**) (270 mg, 0.550 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 25°C in einer Portion 110 mg (0.550 mmol) AgBF_4 (**10d**), gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, addiert. Man läßt 30 min bei dieser Temperatur rühren. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wird der verbleibende Rückstand zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen; man erhält **11f** (335 mg, 0.490 mmol, 89% bezogen auf eingesetztes **3c**) als ockerbraunes Pulver.

M.p. 90°C (Zers.)—IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2010, 1981 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1058 (B–F)— ^1H -NMR (CDCl_3) 0.25 (s, 18H, SiMe_3), 2.35 (s, 12H, NMe_2), 3.85 (s, 4H, CH_2N), 6.30 (bs, 8H, C_5H_4)— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , –60°C) –0.1 (SiMe_3), 44.4 (NMe_2), 50.1 (CH_2N), 115.7 (C_5H_4), 118.7 (C_5H_4), 123.2 (C_5H_4 , C_{ipso}), 130.3 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 134.4 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$)—FAB-MS [m/e (rel. Int.)] $\text{M}^+ - \text{BF}_4$ 593 (50), ($\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) $_2\text{Ti}^+$ 322 (100)—Analyse [%] für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{AgBF}_4\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ (681.36), ber. C, 45.83; H, 6.21; N, 4.11; C, 45.32; H, 6.39; N, 3.72.

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Konrad-Adenauer-Stiftung (W.F.) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Ahrens und U. Stöß sind wir für die Erstellung dieses Manuskripts und Frau Ute Winterhalter und Herrn Th. Jannack für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

Literatur

- [1] (a) H. Lang, W. Imhof, Chem. Ber. 125 (1992) 1307. (b) H. Lang, M. Herres, W. Imhof, J. Organomet. Chem. 465 (1994) 283. (c) H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, Organometallics 14 (1995) 3216.
- [2] (a) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V.V. Burlakov, U. Rosenthal, Synlett (1996) 111. (b) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V.V. Burlakov, Organometallics, 14 (1995) 2961. (c) S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, U. Rosenthal, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 1753.
- [3] K. Yasafuku, H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 2664.
- [4] (a) M. Ciriano, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, H. Wade, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1979) 1749. (b) J.R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, A. Martin, Angew. Chem. 106 (1994) 2196.

- [5] (a) H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 406 (1991) C5. (b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 429.
- [6] (a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 409 (1991) C7. (b) M. Herres, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 480 (1994) 235. (c) W. Frosch, A. del Villar, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 602 (2000) 91. (d) W. Frosch, S. Back, K. Köhler and H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 601 (2000) 226.
- [7] (a) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113. (b) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1. (c) H. Lang, G. Rheinwald, *J. für Praktische Chemie/Chemiker Zeitung* 341 (1999) 1. (d) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* 206–207 (2000) 101.
- [8] (a) M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2476. (b) H. Lang, S. Blau, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Organometallics* 14 (1995) 1850. (c) H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 85. (d) H. Lang, W. Frosch, I.Y. Wu, S. Blau, B. Nuber, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6266.
- [9] (a) M.D. Janssen, M. Herres, A. Dedieu, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 925. (b) M.D. Janssen, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 123.
- [10] (a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Organometallics* 12 (1993) 5008. (b) H. Lang, S. Weinmann, I.Y. Wu, Th. Stein, A. Jacobi, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 575 (1999) 133. (c) M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4817. (d) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner, *J. Strähle, Organometallics* 18 (1999) 598.
- [11] (a) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 2043. (b) K. Köhler, S.J. Silverio, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, H. Lang, *Organometallics* 16 (1997) 4970.
- [12] (a) V. Varga, J. Hiller, M. Polášek, U. Thewalt, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* 514 (1996) 219. (b) V. Varga, J. Hiller, M. Polášek, U. Thewalt, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* 515 (1996) 57. (c) V. Varga, K. Mach, J. Hiller, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* 506 (1996) 109. (d) S.I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Organometallics* 12 (1993) 2820.
- [13] (a) Y. Hayashi, M. Osawa, K. Kobayashi, Y. Wakatsuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 1617. (b) Y. Hayashi, M. Osawa, J. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* 542 (1997) 241.
- [14] O.M. AbuSalah, M.I. Bruce, A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 855.
- [15] (a) H. Lang, I.Y. Wu, S. Weinmann, Chr. Weber, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* 541 (1997) 157. (b) S. Back, G. Rheinwald, H. Lang, *Organometallics* 18 (1999) 4119.
- [16] (a) M.F. Lappert, C.J. Pickett, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 805. (b) P.M. Druce, A.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding, R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)* (1964) 2106.
- [17] S. Back, R.A. Gossage, G. Rheinwald, H. Lang, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 582 (1999) 126.
- [18] W. Frosch, S. Back, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* (2000) im Druck.
- [19] (a) O. Diels, K. Alder, *Ber. Dt. Chem. Ges.* 62 (1929) 2337. (b) S.M. Weinreb, in B.M. Trost, I. Fleming, M.F. Semmelhack (Eds.) *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 5, Pergamon, Oxford, 1991; 401.
- [20] (a) H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch.* 45b (1990) 212. Für ähnliche Systeme siehe auch: (b) G.L. Wood, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 382. (c) A. Sebal, P. Fritz, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta* 41A (1985) 1405. (d) R. Jimenez, M. C. Barral, V. Moreno, A. Santos, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 281. (e) A. D. Jenkins, M.F. Lappert, R.C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 165. (f) J.H. Teuben, H.J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 17 (1969) 87. (g) M. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 383.
- [21] (a) J. Ladell, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 795. (b) H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, *Organometallics* 14 (1995) 3216.
- [22] H. Lang, K. Köhler, B. Schiemenz, *J. Organomet. Chem.* 495 (1995) 135.
- [23] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1405.
- [24] J. Dale, in: H.G. Viehe (Ed.), *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [25] S. Back, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* 17 (1998) 41.
- [26] z.B.: (a) F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1987) S1. (b) F. Coat, M-A. Guillevis, L. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, *Organometallics* 16 (1997) 5988. (c) J.F. Gallagher, P. Butler, A.R. Manning, *Acta Crystallogr.* C54 (1998) 342.
- [27] S. Blau, Dissertation Universität Heidelberg, 1995.
- [28] (a) R.N. Keller, H.D. Wycoff, *Inorg. Synth.* 2 (1946) 1. (b) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie II*, 1975; 975. (c) G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1989.
- [29] G.J. Kubas, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 90.
- [30] G.A. Olah, H.W. Quinn, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 14 (1960) 295.
- [31] Die Strukturdaten (ohne Strukturaktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-146155 und CCDC-146156 unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).