

Regioselektive Reaktionen der fremdligandfreien Titanocen–Alkin-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Ph}, {}^t\text{Bu}, {}^n\text{Bu}$) [☆]

C. Lefeber ^a, A. Ohff ^a, A. Tillack ^a, W. Baumann ^a, R. Kempe ^a, V.V. Burlakov ^{a,1},
U. Rosenthal ^{a,2,*}, H. Görls ^b

^a Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe “Komplekxkatalyse” an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5–6,
D-18055 Rostock, Deutschland

^b Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe “CO₂-Chemie” an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstraße 12,
D-07743 Jena, Deutschland

Eingegangen den 18. April 1995

Abstract

Depending on different substituents in the reaction of Cp_2TiCl_2 with magnesium and the alkynylsilanes $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, {}^t\text{Bu}, {}^n\text{Bu}, {}^n\text{Pr}, \text{Me}$) in tetrahydrofuran, titanacycloprenes ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, {}^t\text{Bu}$ **1**, ${}^n\text{Bu}$ **2**), symmetrical substituted titanacyclopentadienes ($\text{R} = \text{Me}$ **5**) or in a competition reaction both types of complexes ($\text{R} = {}^n\text{Pr}$ **3** and **4**) were obtained.

The compound $\text{Cp}_2\text{Ti}({}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **1** is the first example of a titanocene complex with an alkyl substituted alkyne without further ligands and was characterized by X-ray crystal structure analysis.

The structural and spectroscopical data of **1** were compared with those of other well known complexes of that type, e.g. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ and $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ to investigate the influence of different substituents (${}^t\text{Bu}, \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) upon alkyne complexation.

The chemo- and regio-selectivities of the obtained alkyne complexes was studied in reactions with alkynes, alcohols, carbon dioxide and acetone. The reaction course depends mostly on steric restrictions, being in the first step kinetically favored at the Si-substituted C-atom of the alkyne and giving β - SiMe_3 -substituted products, which rearrange in some cases into the thermodynamically more stable α - SiMe_3 -substituted products.

Zusammenfassung

Substituentenabhängig konnten bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit Magnesium und den Silylacetylenen $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, {}^t\text{Bu}, {}^n\text{Bu}, {}^n\text{Pr}, \text{Me}$) in Tetrahydrofuran Titanacycloprenen ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, {}^t\text{Bu}$ **1**, ${}^n\text{Bu}$ **2**), symmetrisch substituierte Titanacyclopentadiene ($\text{R} = \text{Me}$ **5**), oder in einer Konkurrenzreaktion beide Komplextypen ($\text{R} = {}^n\text{Pr}$ **3** und **4**) erhalten werden.

Die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}({}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **1**, als erstes Beispiel eines Titanocen-Komplexes mit einem alkylsubstituierten Alkin ohne weitere Liganden, wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.

Die strukturellen und spektroskopischen Daten von **1** wurden mit denen der bekannten Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ verglichen, um den Einfluß der unterschiedlichen Substituenten (${}^t\text{Bu}, \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) auf die Alkinkomplexierung zu untersuchen.

Die Chemo- und Regio-selektivitäten der erhaltenen Alkin-Komplexe sind in Reaktionen mit Alkinen, Alkoholen, Kohlendioxid und Aceton untersucht worden. Der Reaktionsablauf wird hauptsächlich durch sterische Restriktion bestimmt, ist im ersten Schritt kinetisch

[☆] Herrn Prof. Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding author.

¹ Als Gast vom Institut für Elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau.

² Im Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V. Herrn Prof. Dr. G. Oehme wird für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut gedankt. Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und den Fonds der chemischen Industrie gefördert.

am SiMe₃-substituierten C-Atom der Alkine begünstigt und führt zu β -SiMe₃-substituierten Produkten, die sich in einigen Fällen in die thermodynamisch stabilen α -SiMe₃-substituierten Produkte umwandeln.

Keywords: Alkyne; Cyclopentadienyl; Early transition metals; Trimethylsilyl; Titanium; X-ray diffraction

1. Einleitung

Titanocen-Alkin-Komplexe des Typs Cp₂Ti(R¹C≡CR²) ohne zusätzliche Liganden sind recht selten, konnten aber für R¹ = R² = Ph [1], SiMe₃ [2] und R¹ = Ph, R² = SiMe₃ [3] dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Mit R¹ = R² = Me ist die Existenz eines analogen Komplexes strittig [4].

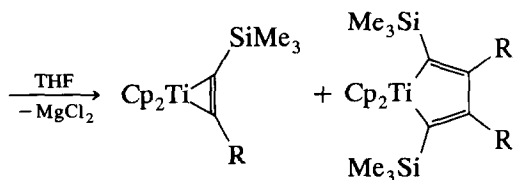
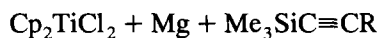
Die Reaktivität dieser Komplexe ist u. a. gegenüber Wasser [5], Alkoholen [5], Alkinen [2], Kohlendioxid [6] und Aceton [7] untersucht worden.

Unbekannt sind dagegen derartige Verbindungen mit Alkyl-Substituenten und weitgehend die Regioselektivitäten der genannten Reaktionen.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich deshalb auf Versuche, Titanocenkomplexe mit unsymmetrisch substituierten Alkinen darzustellen, diese spektroskopisch und strukturell mit den bekannten Verbindungen zu vergleichen sowie die gefundenen Daten im Zusammenhang mit Regioselektivitäten zu studieren.

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Titanocendichlorid mit Magnesium in THF unter Anwesenheit ausgewählter Silylalkine RC≡CSiMe₃ (R = SiMe₃, Ph, ^tBu, ⁿBu, ⁿPr, Me) bilden sich bei Raumtemperatur Titanacyclopropene (R = SiMe₃ [2], Ph [3], ^tBu **1**, ⁿBu **2**), symmetrisch substituierte Titanacyclopentadiene (R = Me **5**) oder es konkurriert die Bildung beider Komplexentypen (Gl. 1).



R = ^t Bu	1	—
R = ⁿ Bu	2	—
R = ⁿ Pr	3 (30%)	4 (70%)
R = Me	—	5

Erstmals wurden mit Cp₂Ti(^tBuC₂SiMe₃) **1** und Cp₂Ti(ⁿBuC₂SiMe₃) **2** Titanocenkomplexe alkylsubstituierter Alkine isoliert, die nicht durch zusätzliche Liganden stabilisiert sind. Für R = ⁿPr konnte lediglich ein Gemisch des Titanacyclopropens Cp₂Ti(ⁿPrC₂SiMe₃) **3** mit dem symmetrisch substituierten

Titanacyclopentadien Cp₂Ti-C(SiMe₃)=C(ⁿPr)-C(ⁿPr)=C(SiMe₃) **4** NMR-spektroskopisch im Verhältnis von 2.3 : 1 nachgewiesen werden. Mit R = Me wurde kein Titanocen-Alkin-Komplex gefunden, denn unter vergleichbaren Bedingungen bildet sich lediglich das symmetrisch substituierte Titanacyclopentadien Cp₂Ti-C(SiMe₃)=C(Me)-C(Me)=C(SiMe₃) **5**, das IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Eine analoge Hafnocenverbindung mit gleichem Substituentenmuster ist bereits bekannt [8].

Der Titanocen-Alkin-Komplex **1** kristallisiert aus *n*-Hexan in gelbgrünen Nadeln, die unter Argon bei 92–93 °C unter Zersetzung schmelzen und sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich sind. Verbindung **1** ist sehr gut löslich in Benzol, THF und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Im Massenspektrum von **1** erscheint der Molekülpeak bei einer Massenzahl von 333 neben charakteristischen Massen für [Cp₂Ti] (*m/z* 178) und für das Alkin (*m/z* 154).

Das IR-Spektrum von **1** zeigt bei 1686 cm⁻¹ eine starke Bande, die der Valenzschwingung der koordinierten C–C-Dreifachbindung zuzuordnen ist und im Erwartungsbereich für Alkin-Komplexe mit Metallacyclopropenstruktur liegt [1,2,3].

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** ergibt jeweils Singulets für die SiMe₃ Gruppe (δ = –0.38 ppm), die ^tBu-Gruppe (δ = 0.56 ppm) und die beiden Cp-Ringe (δ = 6.52 ppm).

Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man neben den entsprechenden Signalen der Alkinsubstituenten und der Cp-Ringe die Signale beider alkinischen C-Atome, die stark nach tiefem Feld verschoben sind. Diese starke Tieffeldverschiebung des komplexierten Alkins (δ = 205.3, 236.4 ppm) im Vergleich zum freien Alkin (δ = 82.2, 116.2 ppm) ist typisch für Verbindungen mit Alkinen, die formal als Vier-Elektronen-Donatoren aufzufassen sind [9].

In Tabelle 1 sind einige spektroskopische Daten der Verbindung **1** im Vergleich mit denen der schon bekannten Verbindungen dieses Typs und der dazugehörigen Alkine zusammengestellt.

Diese Daten ergeben Koordinationsverschiebungen der alkinischen C-Signale von ca. 120 ppm, wobei silylsubstituierte C-Atome in der Regel größere Verschiebungen zeigen. Dieser Befund an unsymmetrisch substituierten Alkinen bestätigt vergleichende Untersuchungen, die für Komplexe symmetrisch substituierter Alkine ausgeführt wurden. Dabei konnte festgestellt werden, daß in Alkin-Komplexen elektronenreicher

Tabelle 1

Spektroskopische Daten verschiedener Alkinkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{R}')$ und der entsprechenden freien Alkine $\text{RC}_2\text{R}'$. NMR-Spektren wurden in $\text{THF}-d_8$ aufgenommen

	R = SiMe_3 R' = SiMe_3 [2]	R = SiMe_3 R' = $t\text{Bu}$	R = SiMe_3 R' = $n\text{Bu}$	R = SiMe_3 R' = $n\text{Pr}$	R = SiMe_3 R' = Ph [3]	R = Ph R' = Ph [1]
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$						
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	2107	2157	2177	2177	2160	2223
$\delta(\text{CR})/\delta(\text{CR}')$ (ppm)	114.0	82.2/116.2	84.4/107.9	84.6/107.7	92.5/104.4	90.1
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{R}')$		1	2	3		
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	1687	1686	1678	1689	1686	1713
$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	420	471	499	488	474	510
$\delta(\text{CR})/\delta(\text{CR}')$ (ppm)	244.9	205.3/236.4	204.8/229.7	–	213.0/219.6	196.5
$\Delta\delta(\text{CR})/\Delta\delta(\text{CR}')$ (ppm)	130.9	123.1/120.2	120.7/122.2	–	120.5/115.2	106.4

Übergangsmetalle für silylsubstituierte Alkin–C-Atome kleinere Koordinationsverschiebungen auftreten als für alkyl- bzw. arylsubstituierte C-Atome. Der umgekehrte Fall ist in Komplexen elektronenarmer Übergangsmetalle zu beobachten, bei denen die silylsubstituierten Alkin–C-Atome die größten Koordinationsverschiebungen aufweisen [10]. Dieses Verhalten wird auch für die Titanocen-Komplexe unsymmetrisch substituierter Alkine in Tabelle 1 beobachtet, sowie als Umkehrung bei entsprechenden Ni(0)-Komplexen unsymmetrisch substituierter Alkine [11].

Tabelle 2

Kristallographische Daten der Verbindungen **1**, **19**

	1	19
Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{SiTi}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{OSiTi}$
Molekulargewicht (g mol^{-1})	332.4	410.5
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Gitterparameter		
a (Å)	15.833(4)	17.8141(8)
b (Å)	8.789(2)	8.3680(5)
c (Å)	14.959 (4)	15.6760(5)
α (Grad)	90.00	90.00
β (Grad)	112.85(1)	104.919(3)
γ (Grad)	90.00	90.00
V (Å ³)	1918.3(8)	2258(2)
Formeleinheiten Z	4	4
Dichte ber. (g cm^{-3})	1.15	1.21
Abs. Koeff. μ (Mo-K α) (cm^{-1})	5.0	4.4
Gemessene Reflexe	4521	4128
Symmetrieunabhängige Reflexe	4367	3965
Beobachtete Reflexe [$I \leq 2\sigma I$]	3522	2547
Anzahl der verfeinerten Parameter	190	244
R	0.063	0.0466
R_w	0.174	0.1149
Restelektronendichte (e Å^{-3})	0.88	0.28

Von Verbindung **1** konnten durch Kristallisation aus n -Hexan geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In Abb. 1 ist die Struktur von **1** im Kristall gezeigt.

Die alkinische Bindung zwischen C(1) und C(2) in **1** ist im Vergleich zu einer gewöhnlichen Dreifachbindung deutlich aufgeweitet und liegt mit 1.280(5) Å in der Größenordnung einer C–C-Doppelbindung [12]. Äquivalente Bindungslängen wurden auch in vergleichbaren Titan–Alkin-Komplexen gefunden [13].

Die Abwinkelung der Substituenten am Alkin von der Linearität in **1** ("bent-back"-Winkel, C(1)C(2)C(3) 138.6(3)°, C(1)C(2)Si 148.9(3)°) entspricht der in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (C(1)C(2)Ph 140.8(3), 141.0(3)°, C(1)C(2)Si 148.2(2), 151.9(2)° [14]).

Die Metall–C-Abstände Ti–C(1) = 2.103(3) und Ti–C(2) = 2.081(3) Å sind denen in üblichen Ti–C(sp²)- σ -Bindungen in Alkinkomplexen vergleichbar. Bemerkenswert dabei ist der größere Bindungsabstand vom Metall zum silylsubstituierten C(1)- im Vergleich zum alkylsubstituierten C(2)-Atom. Dieses wurde auch bei anderen Übergangsmetallkomplexen mit dem $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ beobachtet [11].

Die bei allen Komplexen signifikant kürzeren M–C-Bindungslängen zum aryl- bzw. alkylsubstituierten C-Atom sind wahrscheinlich mit elektronischen Einflüssen der Trimethylsilylgruppen zu begründen. Die Fähigkeit der Silylgruppe, durch (d-p)- π -Wechselwirkung auf die alkinische C–C-Bindung elektronenziehend zu wirken, könnte zu einer starken Positivierung des β -ständigen C-Atoms und damit zu einer verstärkten (verkürzten) Metall–C-Bindung führen. Dieses kann auch durch eine extreme Mesomerie gemäß Abb. 2 veranschaulicht werden.

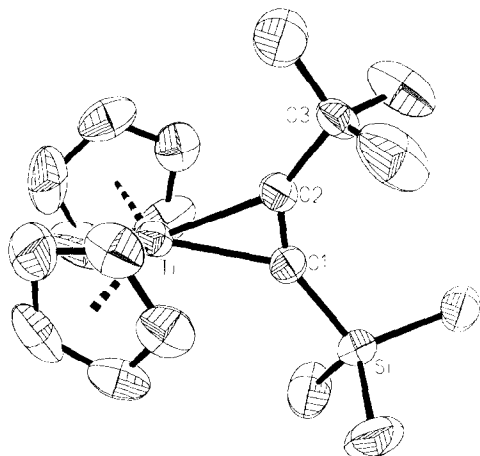


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Plot 50% Wahrscheinlichkeit), ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:

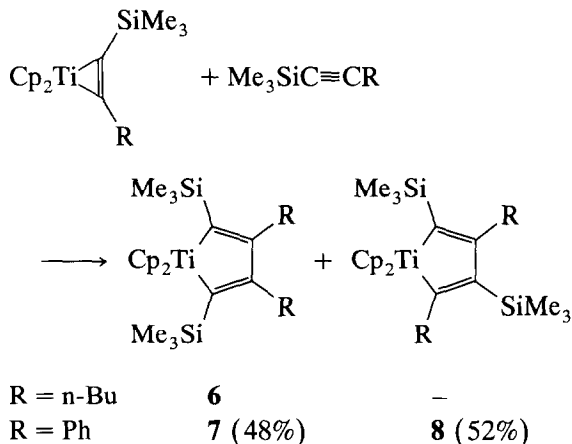
C(1)–C(2), 1.280(5); Ti–C(1), 2.103(3); Ti–C(2), 2.018(3); Si–C(1), 1.841(3); C(2)–C(3), 1.522(4); Si–C(1)–C(2), 148.9(3); C(1)–C(2)–C(3), 138.6(3); C(1)–Ti–C(2), 35.6(1); Ti–C(1)–C(2), 71.3(2); Ti–C(2)–C(1), 73.1(2).

Verbindung **1** als erstes Beispiel eines stabilen Titanocen-Komplexes mit einem alkyl-substituierten Alkin ohne zusätzliche Liganden ermöglichte als Ergänzung zu den schon bekannten Komplexen des Diphenyl-, des Bis-trimethylsilyl- und des Phenyl-trimethylsilylacetylens weitergehende spektroskopische und strukturelle Vergleiche besonders hinsichtlich elektronischer Substituenteneffekte, da beide Substituenten eine nahezu gleichgroße Raumerfüllung aufweisen [15]. Aus diesem Grunde ist die Verbindung auch geeignet, regioselektive Verknüpfungsreaktionen des komplexierten Alkins näher zu untersuchen und dadurch einen Bezug zu den spektroskopischen und strukturellen Daten zu finden.

Umsetzungen der Alkin-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{}^t\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **1** und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit einem Überschuß des jeweiligen Alkins gelingen aus sterischen Gründen nicht. Bei der Reaktion des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit PhC_2Ph bildet sich das Titanacyclopentadien $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})$ [2].

Das $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ [3] reagiert mit dem $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ bei Raumtemperatur zunächst bevorzugt zum unsymmetrischen Produkt, **8**, das nach 20 min Reaktionszeit zum symmetrischen Produkt $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ **7** im Verhältnis

2.4 : 1 entsteht. Nach 10 h ist das Verhältnis von **8**:**7** nur noch 2.1 : 1 und nach 5 Tagen 1.1 : 1. Die ebenfalls symmetrische Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})$ **9** fällt nicht an.



NMR-spektroskopisch konnte die Umwandlung von **8** in **7** bei längerem Erwärmen in THF belegt werden. Dieser Effekt, bei dem ein kinetisch kontrolliertes Titanacyclopentadien-Produktgemisch durch Erhitzen in ein thermodynamisch stabileres Produkt umgewandelt wird, ist bekannt [16]. Hierbei wäre als Reaktionsweg die Ausbildung von Bis(alkin)-Komplexen mit der Rotation eines Alkins unter Cycloreversion denkbar.

Die von Verbindung **7** angefertigte Röntgenkristallstrukturanalyse [17] belegt ein Titanacyclopentadien mit beiden SiMe_3 -Gruppen in α -Position zum Metall. Titanacyclopentadiene [18] und die zu **7** analoge Zirkonocen-Verbindung mit gleichem Substitutionsmusters $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ **10** [19] sind bekannt.

Der Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{}^n\text{BuC}_2\text{SiMe}_3)$ **2** reagiert mit einem zweiten Alkinmolekül ausschließlich zum Titanacyclopentadien $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{}^n\text{Bu})-\text{C}(\text{}^n\text{Bu})=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ **6** (Gl. 2). Diese Verbindung **6** konnte mittels Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie charakterisiert werden. Die schwer kristallisierende Verbindung bildet allerdings keine röntgengängliche Kristalle.

Bei der Verknüpfung von zwei Silyl-Alkinen am Metallocenrumpf entstehen in allen untersuchten Fällen bevorzugt symmetrisch substituierte Titanacyclopentadiene mit beiden Trimethylsilyl-Gruppen in den α -Positionen, was hinsichtlich der Regioselektivität mit den theoretischen Vorhersagen [20] und einigen bereits veröffentlichten Untersuchungen auf diesem Gebiet übereinstimmt [21].

Das Reaktionsverhalten der Komplexe des Typs $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{}^t\text{Bu}$) gegenüber Wasser ist ebenfalls stark von der Natur der Alkin-Substituenten abhängig. Für den Tolan-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{Ph})$ war die Ausbildung eines strukturell

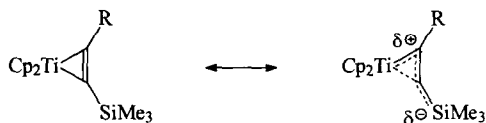
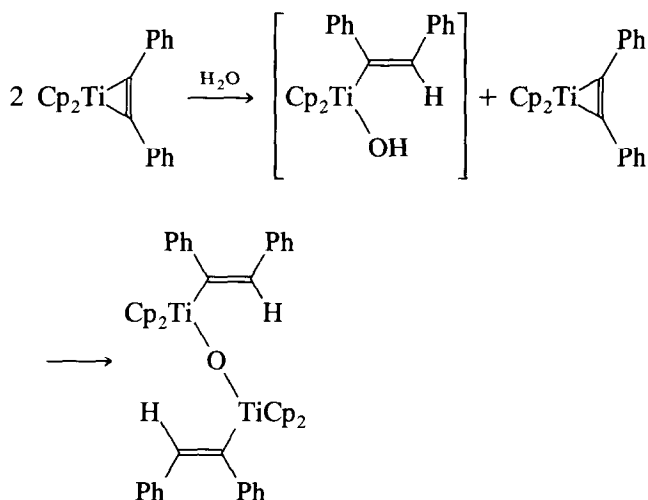


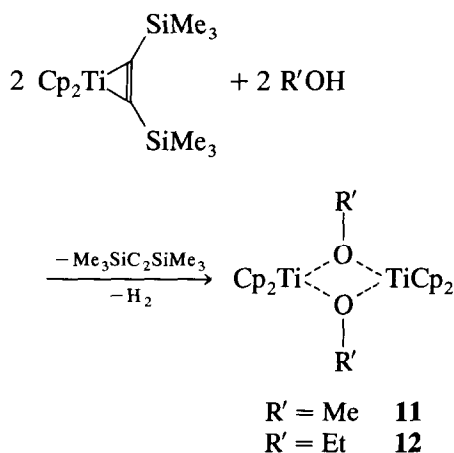
Abb. 2. Mesomerie von Titanocen-Komplexen mit Silylalkinen RC_2SiMe_3 .

charakterisierten Titanoxans beschrieben worden (Gl.3) [22]. Vergleichbare Produkte hat man auch bei Umsetzungen des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeC}_2\text{Me})$ und des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HC}_2\text{H})$ [5] mit Wasser erhalten. Als Mechanismus ist zunächst die Ausbildung von Alkenyl-Hydroxy-Komplexen anzunehmen, die mit einem zweiten Mol Titanacyclopropen zum sauerstoffverbrückten Zweikernkomplex reagieren.

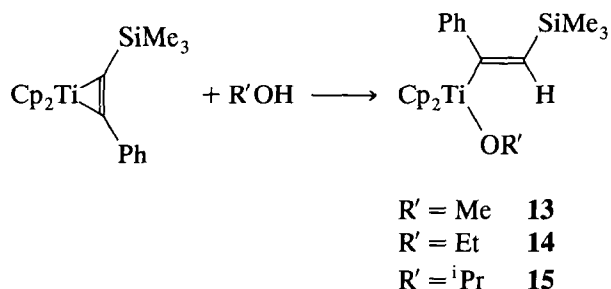


Für $\text{R} = \text{SiMe}_3$ und ^iBu bilden sich solche Komplexe nicht, sondern unter partieller Freisetzung des jeweiligen Alkins und von Wasserstoff bisher nicht charakterisierte paramagnetische Verbindungsmischungen.

Die Reaktion mit Alkoholen verläuft ähnlich, wobei für $\text{R} = \text{SiMe}_3$ wiederum eine Alkinabspaltung unter Wasserstoffentwicklung erfolgt und die zweikernigen, alkoholatverbrückten $\text{Ti}(\text{III})$ -Verbindungen **11** und **12** anfallen (Gl.4), die schon auf anderem Wege hergestellt werden konnten [23].

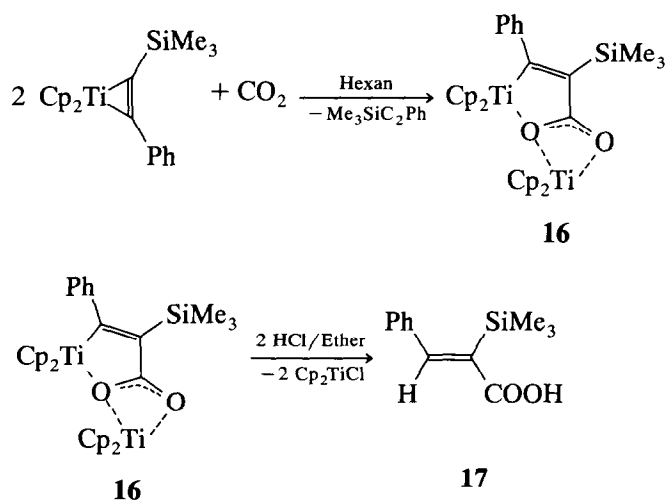


Aus den Komplexen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{SiMe}_3)$ erhält man dagegen mit $\text{R} = \text{Ph}$ regioselektiv die Titanocen- σ -alkenyl-alkoholatverbindungen **13**, **14** und **15**, die die Silylgruppe stets in β -Position aufweisen (Gl.5).

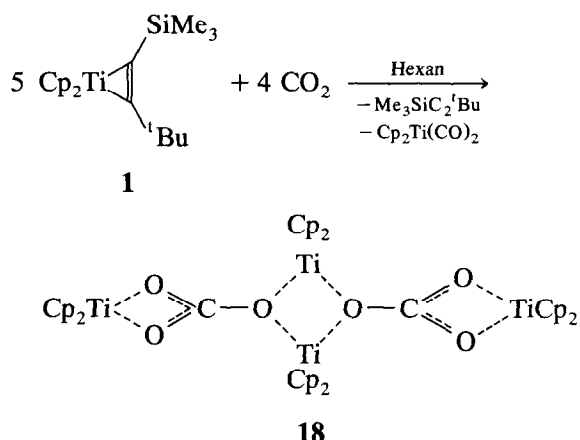


Ähnliche Produkte bilden sich auch bei Umsetzungen des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeC}_2\text{Me})$ und des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HC}_2\text{H})$ [5] mit Alkoholen. Mechanistische Vorstellungen beinhalten im ersten Schritt die Ausbildung von Titanocen-Alkin-Alkohol-Komplexen, bevor im zweiten Schritt das Proton vom Alkohol auf das Alkin unter Bildung der Alkenyl-Komplexe übertragen wird. Durch ^1H -NOE-Experimente an **14** konnte die E-Konfiguration der Produkte belegt werden.

Mit Kohlendioxid reagieren die Titanocen-Alkin-Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{Ph})$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ nach Abspaltung der Hälfte des Alkins unter Ausbildung von zweikernigen Titanocen- σ -alkyden-carboxylatkomplexen [6], die bei der Reaktion mit Sauerstoff Titanafuranon-Komplexe [13] ergeben. Für den Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{Ph}$) fanden wir bei der Reaktion mit Kohlendioxid in *n*-Hexan die Bildung feiner, violett-grauer Nadeln als Hauptprodukt, die paramagnetisch sind und hinsichtlich der spektroskopischen und elementaranalytischen Daten einen analogen Ablauf zu **16** (Gl.6) wie für Tolan und Bis-trimethylsilylacetylen wahrscheinlich machten. Bei der Acidolyse von **16** mit etherischer HCl unter anaeroben Bedingungen (Gl.7) bildet sich zunächst die α -Trimethylsilyl-zimtsäure **17** und nach Luftzutritt Cp_2TiCl_2 . Damit ist die Regioselektivität der Reaktion nach Gl. 6 und die Konstitution des zweikernigen Titanocen- α -alkyden-carboxylatkomplexes **16** mit der SiMe_3 -Gruppe in β -Stellung zum Titan belegt.

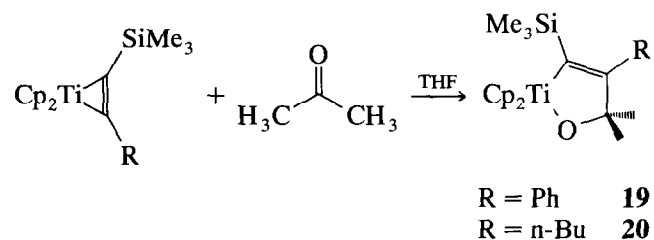


Der Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{SiMe})$ ($\text{R} = {}^t\text{Bu}$) **1** zeigt dagegen keine Alkinkupplung mit Kohlendioxid, sondern bildet den Titanocen–Carbonyl-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ zusammen mit einem vierkernigen Carbonat-Komplex $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\text{CO}_3)]_2$ **18** (Gl. 8), der schon auf anderem Wege hergestellt wurde [24].



Auch das Reaktionsverhalten der Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, {}^t\text{Bu}, {}^n\text{Bu}$) gegenüber Aceton ist substituentenabhängig. Mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{Ph})$ ist die Synthese eines strukturell charakterisierten Titanadihydrofurans beschrieben worden [7], und entsprechende Produkte sind auch bei Umsetzungen des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeC}_2\text{Me})$ und des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{HC}_2\text{H})$ [5] mit Aceton angefallen. Für $\text{R} = \text{SiMe}_3$ und ${}^t\text{Bu}$ erfolgt keine analoge Alkinverknüpfung, sondern es werden die jeweiligen freien Alkine freigesetzt und man erhält ölige, bisher nicht identifizierte Produktmischungen [13]. Ob die Ursache dafür sterischer und/oder elektronischer Natur ist, bzw. durch Nebenreaktionen der Cp-Liganden [25] begründet werden kann, bleibt unklar.

Für $\text{R} = \text{Ph}$ oder ${}^n\text{Bu}$ reagieren die Titanacyclopropene mit Aceton regioselektiv zu den Titanadihydrofuranen **19** und **20**, bei denen sich die Trimethylsilylgruppe in α -Stellung befindet



Von Komplex **19** konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Abb. 3 zeigt die Struktur der Verbindung im Kristall.

Die strukturellen Daten des metallcyclischen Fünfrings sind nahezu identisch mit denen des Komplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{O}$ **21** [7] (z.B. **19**: $\text{Ti}-\text{C}(1)$ 2.186(4), $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 1.347(4), $\text{C}(2)-\text{C}(\text{Me}_2)$ 1.530(4), $\text{Ti}-\text{O}$ 1.830(4), $\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)$ 1.421(4), **21**: $\text{Ti}-$

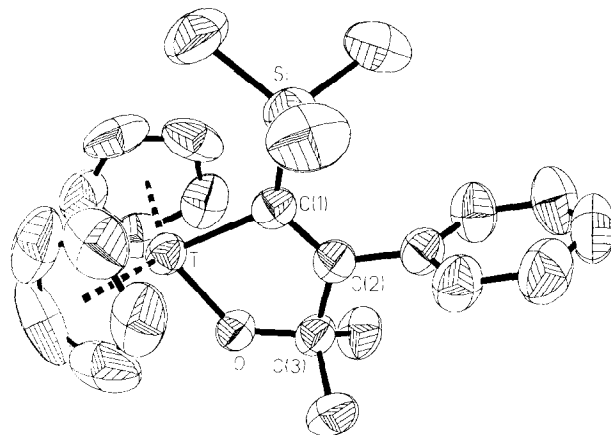


Abb. 3. Struktur von **19** im Kristall (ORTEP-Plot 50% Wahrscheinlichkeit), ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Ti}-\text{C}(1)$ 2.186(3), $\text{Ti}-\text{O}$ 1.830(2), $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 1.347(4), $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 1.530(4), $\text{C}(3)-\text{O}$ 1.421(4); $\text{O}-\text{Ti}-\text{C}(1)$ 80.2(1), $\text{Ti}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 108.6(2), $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 119.6(3), $\text{Si}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 122.3(2), $\text{O}-\text{C}(3)-\text{C}(2)$ 106.3(2).

$\text{C}(\alpha)$ 2.190(4), $\text{C}(\alpha)-\text{C}(\beta)$ 1.332(6), $\text{C}(\beta)-\text{C}(\text{Me}_2)$ 1.525(6), $\text{Ti}-\text{O}$ 1.830(2), $\text{O}-\text{C}(\text{Me}_2)$ 1.434(5) Å; **19**: $\text{TiC}(1)\text{C}(2)$ 108.6(2), $\text{TiC}(1)\text{Si}$ 129.1(2), 21 : $\text{TiC}(\alpha)\text{C}(\beta)$ 110.1(3), $\text{TiC}(\alpha)\text{Ph}$ 128.5(3)°.

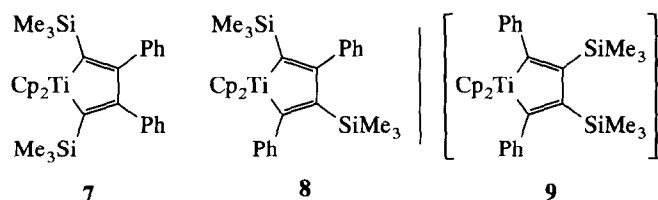
3. Schlußfolgerung

Insgesamt zeigen die aufgeführten Reaktionen der fremdligandfreien Komplexe des Typs $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, {}^t\text{Bu}, {}^n\text{Bu}, {}^n\text{Pr}$) klare Substituentenabhängigkeiten hinsichtlich ihrer Chemo- und Regioselektivität. Für die sterisch anspruchsvollen Varianten mit $\text{R} = \text{SiMe}_3$ und ${}^t\text{Bu}$ ist eine verbesserte Komplexstabilität bei der Synthese gegeben, jedoch dominiert bei Reaktionen die Dissoziation der Alkine, so daß die Umsetzung des komplexierten Alkins erschwert ist. Allerdings sind dann diese Komplexe dadurch vorzüglich als Quellen des für sich instabilen Titanocens “ Cp_2Ti ” unter milden Bedingungen geeignet.

In allen anderen Fällen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten ist die Reaktion am silylsubstituierten Alkin-C-Atom wohl wegen der schon gelockerten Bindung (Abb. 2) kinetisch favorisiert. Nach Koordinierung des Substrates an dieser Stelle kann sich das kinetisch kontrollierte Produkt ausbilden. Dieses thermodynamisch weniger stabilisierte Isomer sollte sich dann im Falle des Komplexes **19** schnell und im Falle des Komplexes **8** langsam in das stabilere Isomer umwandeln.

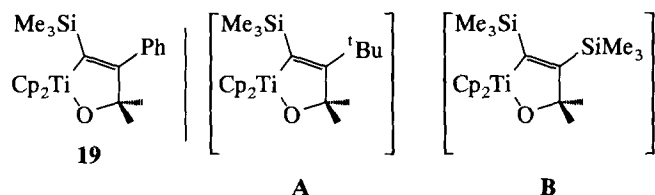
Die Stabilität der erhaltenen Produkte wird nachhaltig durch sterische Wechselwirkung der beiden Substituenten in β -Position zum Metall mitbestimmt. Es ist plausibel, daß sterisch anspruchsvolle Gruppen deshalb

in die weniger gehinderte α -Position wandern. In der Reihe



ist demzufolge die Bildung von 9 unmöglich und die von 8 erschwert.

Andererseits ist aus dem gleichen Grund in der Reihe



nur die Bildung von 19, aber nicht die von A und B möglich.

4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natriumtetraethylaluminat getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Spektroskopische Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Nicolet Magna 550-IR-Spektrometer, Bruker ARX 400-NMR-Spektrometer, AMD 402-Massenspektrometer.

Die Kristallstrukturdaten wurden mit einem CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung aufgenommen; Strukturlösung mit direkten Methoden SHELXS-86 (G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem kleinste Quadrate-Verfahren bezüglich F2 mit SHELXL-93 (G.M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung mit ORTEP. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

4.1. Darstellungsvorschriften

4.1.1. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{t-BuC}_2\text{SiMe}_3)$ (1)

1.25 g (5.0 mmol) Titanocendichlorid und 0.15 g (6.15 mmol) Magnesiumspäne werden in 15 ml THF suspendiert. Unter Rühren tropft man 0.77 g (5.0 mmol) 1-Trimethylsilyl-3,3-dimethyl-1-butin zu. Die rote Lösung wird auf 40 °C erwärmt, bis es zu einer Farbänderung nach schwarz-grün kommt. Die Lösung

wird für weitere 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Es bleibt ein schwarz-grüner zäher Feststoff zurück, der in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen wird. Nach Filtration unlöslicher Magnesiumsalze wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum erneut abkondensiert und man erhält einen grünen kristallinen Feststoff. Ausbeute: 0.88 g (53%); Fp.: 92–93 °C (Zers.); IR (Nujol): 1686 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ/ppm –0.38 (s, 9H, SiMe_3), 0.56 (s, 9H, CMe_3), 6.52 (s, 10H, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): δ/ppm 1.2 (SiMe_3), 31.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 116.8 (Cp), 205.3 (C-SiMe_3), 236.4 (C-t-Bu).

4.1.2. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{n-BuC}_2\text{SiMe}_3)$ (2)

Titanocendichlorid (2.5 g, 10.0 mmol) und 0.30 g (12.3 mmol) Magnesiumspäne werden in 30 ml THF suspendiert. Unter Rühren werden 0.77 g (5.0 mmol) 1-Trimethylsilyl-1-hexin zugetropft. Die rote Lösung wird bei RT gerührt, bis es zu einer Farbänderung nach schwarz-grün kommt. Es wird noch 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Es bleibt ein schwarzer zäher Feststoff zurück, der in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen wird und nach Filtration unlöslicher Magnesiumsalze sowie Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum einen dunkelgrünen kristallinen Feststoff bildet. Ausbeute: 2.36 g (71%); Fp.: 55.5–57.5 °C (Zers.); IR (Nujol): 1678 cm^{-1} ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); Elementaranalyse: ber.: C, 68.66; H, 8.49%; gef.: C, 67.44; H, 8.80%; $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ/ppm –0.22 (s, 9H, SiMe_3), 0.78–0.88 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.02 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.64 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.32 (s, 10H, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): δ/ppm 0.8 (SiMe_3), 14.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 22.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 39.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 116.4 (Cp), 204.8 (C-SiMe_3), 229.7 (C-n-Bu).

4.1.3. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{n-PrC}_2\text{SiMe}_3)$ (3) im Gemisch mit $\text{Cp}_2\text{Ti-C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{n-Pr})-\text{C}(\text{n-Pr})=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ (4)

Titanocendichlorid (2.5 g, 10.0 mmol) und 0.30 g (12.3 mmol) Magnesiumspäne werden in 30 ml THF suspendiert. Unter Rühren gibt man 1.40 g (1.84 ml, 10.0 mmol) 1-Trimethylsilyl-1-pentin zu und erwärmt 30 min auf 40 °C, bis es zu einem Farbumschlag von rot nach schwarz-grün kommt. Anschließend wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene schwarz-braune Rückstand wird in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und die Lösung im Vakuum eingengt. Man erhält 1.77 g (56%) eines Gemisches von 3 und 4 im NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis 2.3: 1. $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ/ppm –0.23 (s, 9H, SiMe_3), 0.68 (t, 3H, CH_3), 0.90 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.60 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.31 (s, 10H, Cp).

4.1.4. $\overline{Cp_2Ti-C(SiMe_3)=C(^nPr)-C(^nPr)=C(SiMe_3)}$ (4)

1.77 g des oben beschriebenen Gemisches von **3** und **4** im Verhältnis 2.3:1 werden in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen, mit 0.78 g (1.03 ml, 0.56 mmol) 1-Trimethylsilyl-1-pentin versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen schwarzen, fein kristallinen Feststoff. Ausbeute: 1.86 g (73%); Fp: 108–110 °C; MS: $m/z = 458$ (M^+); Elementaranalyse: ber.: C, 68.09; H, 9.23%; gef.: C, 67.13; H, 9.28%; 1H -NMR (Benzol- d_6): δ /ppm 0.08 (s, 18H, $SiMe_3$), 0.90 (t, 6H, CH_3), 1.36 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.82 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_3$), 5.99 (s, 10H, Cp); ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): δ /ppm 3.6 ($SiMe_3$), 14.6 (CH_3), 25.2 (CH_2CH_3), 39.0 ($CH_2CH_2CH_3$), 113.5 (Cp), 142.5 (C^nPr), 217.1 ($CSiMe_3$).

4.1.5. $\overline{Cp_2Ti-C(SiMe_3)=C(Me)-C(Me)=C(SiMe_3)}$ (5)

Titanocendichlorid (2.59, 10.0 mmol) und 0.30 g (12.3 mmol) Magnesiumspäne werden in 30 ml THF suspendiert und unter Rühren mit 1.64 g (2.1 ml, 10.6 mmol) 1-Trimethylsilyl-1-propin versetzt. Die Lösung wird 10 min auf 40 °C erwärmt, bis es zu einem Farbumschlag von rot nach schwarz-grün kommt. Anschließend wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der schwarze zähe Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration von den unlöslichen Magnesiumsalzen und Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen schwarzen kristallinen Feststoff. Ausbeute: 0.63 g (32%); Fp.: 147–148 °C (Zers.); MS: $m/z = 402$ (M^+), 178 (CpTi); Elementaranalyse: ber.: C, 65.64; H, 8.51; Ti, 11.89%; gef.: C, 65.01; H, 8.26; Ti, 11.72%; 1H -NMR (Benzol- d_6): δ /ppm 0.07 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.56 (s, 6H, CH_3), 5.99 (s, 10H, Cp); ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): δ /ppm 3.1 ($SiMe_3$), 113.2 (Cp), 138.9 (CCH_3), 216.7 ($CSiMe_3$).

4.1.6. $\overline{Cp_2Ti-C(SiMe_3)=C(^nBu)-C(^nBu)=C(SiMe_3)}$ (6)

Komplex **5** (1.60 g, 5.0 mmol) wird in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen und unter Rühren mit 0.77 g (1 ml, 5.0 mmol) 1-(Trimethylsilyl)-1-hexin versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen dunkelgrünen Feststoff. Ausbeute: 1.22 g (50%); Fp.: 83–84 °C (Zers.); MS: $m/z = 486$ (M^+); Elementaranalyse: ber.: C, 69.10; H, 9.53; Ti, 9.84%; gef.: C, 69.24; H, 9.71; Ti, 9.90%; 1H -NMR (Benzol- d_6): δ /ppm 0.09 (s, 18H, $SiMe_3$), 0.92 (t, 6H, CH_3), 1.32–1.40 (m, 8H, $-CH_2CH_2CH_3$), 1.91 (t, 4H, CH_2), 6.00 (s, 10H, Cp); ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): δ /ppm 3.7 ($SiMe_3$), 14.2 (CH_3), 23.7 (CH_2CH_3), 34.0 ($CH_2CH_2CH_3$), 36.4 ($CH_2CH_2CH_2CH_3$), 113.5 (Cp), 142.4 (C^nBu), 217.3 ($C-SiMe_3$).

4.1.7. $\overline{Cp_2Ti-C(SiMe_3)=C(Ph)-C(Ph)=C(SiMe_3)}$ (7), $\overline{Cp_2Ti-C(SiMe_3)=C(Ph)-C(SiMe_3)=C(Ph)}$ (8)

$Cp_2Ti(PhC_2SiMe_3)$ (1.09 g, 3.1 mmol) wird in 20 ml *n*-Hexan gelöst und mit 0.54 g (3.10 mmol) 1-Trimethylsilyl-2-phenyl-acetylen versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration läßt man die Lösung 4 h bei Raumtemperatur stehen, wobei ein rotbrauner flockiger Niederschlag ausfällt, von dem dekantiert wird. Nach Vakuumtrocknung erhält man 1.32 g (81%) eines Gemisches von **7** und **8** im NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 1:1.3. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, wobei sich **7** nicht vollständig löst und als roter Feststoff zurückbleibt. Nach Kristallisation aus Diethylether erhält man den roten Komplex **7**.

7: Fp. 158–161 °C (Zers.); MS: $m/z = 526$ (M^+). Elementaranalyse: ber.: C, 72.97; H, 7.27%; gef.: C, 72.83; H, 7.50%. 1H -NMR (Benzol- d_6 , 30 °C): δ /ppm –0.22 (s, 18H, $SiMe_3$), 6.16 (s, 10H, Cp), 6.66 (m, 4H, *ortho*-H), 6.75 (m, 2H, *para*-H), 6.85 (*meta*-H).

Komplex **8** konnte nicht in reiner Form erhalten werden.

8: Elementaranalyse aus dem Gemisch von **7** und **8**: ber.: C, 72.97; H, 7.27%; gef.: C, 73.33; H, 7.86%. 1H -NMR (Benzol- d_6 , 30 °C): δ /ppm –0.37; –0.29 (s, 18H, $SiMe_3$), 5.99 (s, 10H, Cp), 6.64–6.91 (10H, arH).

4.1.8. NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von $\overline{Cp_2Ti(Me_3SiC_2Ph)}$ mit $\overline{Me_3SiC_2Ph}$

$Cp_2Ti(Me_3SiC_2Ph)$ (0.102 g, 0.34 mmol) wird in 2 ml THF- d_8 mit 0.060 ml Me_3SiC_2Ph versetzt. Von dieser Probe werden 0.7 ml abgenommen und 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 20 min bekommt man die Produkte **7** und **8** im Verhältnis 1:2.4. Nach 10 h ist das Verhältnis 1:2.1, nach 35 h 1:1.8 und nach 5 d 1:1.1.

4.1.9. $(Cp_2TiOMe)_2$ (**11**) [18]

Zu einer Lösung von 0.325 g (0.9 mmol) $Cp_2Ti(Me_3SiC_2SiMe_3)$ in 10 ml THF werden unter Rühren 0.083 g (1.8 mmol) Ethanol gegeben. Man beobachtet sofort einen Farbumschlag von gelb nach dunkelrot und es kommt zu einer Wasserstoffentwicklung. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit *n*-Hexan überschichtet. Nach 16 h erhält man hellgrüne, rhombenförmige Kristalle. Ausbeute: 0.15 g (38%); Fp.: > 255 °C (Zers.), spektroskopische Übereinstimmung mit der in [18] dargestellten Verbindung.

4.1.10. $(Cp_2TiOEt)_2$ (**12**) [18]

Analog zu **11**, aber aus 0.761 g (2.2 mmol) $Cp_2Ti(Me_3SiC_2SiMe_3)$ in 20 ml THF und 0.141 g (4.4 mmol) Methanol. Man erhält sofort einen Farbumschlag

von gelb nach dunkelrot und es kommt zu einer Wasserstoffentwicklung. Nach 56 h erhält man hellgrüne, rhombenförmige Kristalle. Ausbeute: 0.206 g (22%); Fp.: > 200 °C (Zers.), spektroskopische Übereinstimmung mit der in [18] dargestellten Verbindung.

4.1.11. $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})(\text{SiMe}_3)](\text{OMe})$ (13)

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (0.465 g, 1.3 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und mit 0.083 g (2.6 mmol) Methanol versetzt. Es erfolgt eine leichte Farbänderung von gelb nach orangerot. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur und Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein orangefarbenes Öl, das langsam kristallisiert. Eine erneute Kristallisation aus *n*-Hexan bei –78 °C ergibt große, orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 0.347 g (63%); Fp.: 62–64 °C; Elementaranalyse: ber.: C, 68.74; H, 7.34; Ti, 12.45%; gef.: C, 68.45; H, 7.26; Ti, 12.77%. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ /ppm –0.24 (s, 9H, SiMe_3), 3.17 (s, 3H, Me), 5.51 (s, 1H, CHSiMe_3), 6.02 (s, 10H, Cp), 6.87 (1H, *para*-H), 6.97 (2H, *ortho*-H); 7.12 (2H, *meta*-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): δ /ppm 0.7 (SiMe_3), 65.4 (OCH_3), 113.5 (Cp), 123.5 (C-*para*), 126.3 (C-*ortho*), 127.3 (C-*meta*), 137.9 (C= CHSiMe_3), 156.6 (C-*ipso*), 210.4 (TiC=C).

4.1.12. $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})(\text{SiMe}_3)](\text{OEt})$ (14)

Zu einer Lösung von 0.667 g (1.9 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ in 15 ml THF werden 0.175 g (3.80 mmol) Ethanol gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der gelbe, feste Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Nach Kristallisation bei –78 °C erhält man orangegelbe Nadeln. Ausbeute: 0.593 g (74%); Fp.: 72–75 °C; MS: m/z = 412 (M^+), 178 (Cp); Elementaranalyse: ber.: C, 69.33; H, 7.59; Ti, 12.03%; gef.: C, 68.91; H, 7.43; Ti, 12.25%; $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ /ppm 0.03 (s, 9H, SiMe_3), 0.60 (t, 3H, CH_2CH_3), 3.33 (q, 2H, OCH_2CH_3), 5.63 (s, 1H, CHSiMe_3), 5.78 (s, 10H, Cp), 6.91 (1H, *para*-H), 7.00 (2H, *ortho*-H), 7.13 (2H, *meta*-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ /ppm –1.0 (SiMe_3), 19.1 (OCH_2CH_3), 73.4 (OCH_2CH_3), 112.9 (Cp), 123.5 (C-*para*), 125.9 (C-*ortho*), 127.3 (C-*meta*), 138.2 (C= CHPh), 156.6 (C-*ipso*), 209.6 (TiC=C).

4.1.13. $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})(\text{SiMe}_3)](\text{O}^i\text{Pr})$ (15)

Zu einer Lösung von 0.508 g (1.4 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_2\text{SiMe}_3)$ in 15 ml THF werden 0.173 g (2.88 mmol) Isopropanol gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der erhaltene gelbbraune, ölige Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Nach Kristallisation bei –78 °C erhält man orange Nadeln. Ausbeute: 0.52 g (90%); Fp.: 98–99.5 °C; MS: m/z = 412 (M^+), 178 (Cp₂Ti); Elementaranalyse: ber.: C, 69.89; H, 7.82; Ti, 11.61%; gef.: C, 69.55; H, 7.60; Ti, 11.77%; $^1\text{H-NMR}$

(Benzol- d_6): δ /ppm 0.03 (s, 9H, SiMe_3), 0.56 (d, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.83 (sept, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.74 (s, 1H, CHSiMe_3), 5.78 (s, 10H, Cp), 6.94 (1H, *para*-H), 7.02 (2H, *ortho*-H), 7.12 (2H, *meta*-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ /ppm –0.3 (SiMe_3), 24.6 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 78.5 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 111.7 (Cp), 122.7 (C-*para*), 124.8 (C-*ortho*), 126.5 (C-*meta*), 137.6 (C= CHPh), 156.1 (C-*ipso*), 208.3 (TiC=C).

4.1.14. $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OTiCp}_2$ (16)

Eine Lösung von 1008 mg (2.86 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{Ph})$ in 25 ml *n*-Hexan wird im Vakuum vom überstehenden Schutzgas befreit. In das evakuierte Gefäß wird CO_2 eingeleitet. Dabei wird die Lösung dunkel und nach 10 min. bilden sich violett-graue Kristalle. Nach 24 h wird vom Niederschlag dekantiert. Die erhaltenen grauen Nadeln werden aus THF und *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 666 mg (76%); IR (PCTFE): 1364, 1482 cm^{-1} (C–O); Fp.: 224–226 °C; MS: m/z = 574 (M^+), 178 (Cp₂Ti); Elementaranalyse: ber.: C, 66.91; H, 5.97%; gef.: C, 66.32; H, 6.04%.

4.1.15. $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{COOH}$ (17)

Eine Lösung von 306 mg (0.53 mmol) 16 in 10 ml Diethylether wird mit 2 ml 1 molarer HCl in Diethylether versetzt. Die Lösung wird sofort rot. Beim Stehen an der Luft fällt Titanocendichlorid aus. Es wird vom Cp_2TiCl_2 dekantiert, die Mutterlauge filtriert und eingeeengt. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man einen hellgelben öligen Feststoff. Ausbeute: 113 mg (97%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ /ppm 0.09 (s, 9H, SiMe_3), 7.29 (m, 2H, *ortho*-H), 7.36 (m, 3H, *meta*-, *para*-H), 8.35 (s, 1H, PhCH), 11.6 (bs, 1H, COOH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ /ppm 0.3 (SiMe_3), 128.0, 128.4 (*ortho*-, *meta*-C), 128.6 (*para*-C), 136.5 (C SiMe_3), 137.6 (*ipso*-C), 155.2 (PhCH), 177.0 (COOH); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ /ppm –5.5 (SiMe_3).

4.1.16. $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\text{CO})_3]_2$ (18): [23]

Eine Lösung von 1035 mg (3.12 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2^i\text{Bu})$ in 20 ml *n*-Hexan wird im Vakuum vom überstehenden Schutzgas befreit. In das evakuierte Gefäß wird CO_2 eingeleitet, worauf man nach 24 h eine rotbraune Lösung erhält, aus der ein grüner Feststoff kristallisiert. Das Lösungsmittel wird dekantiert, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 432 mg (83%); Fp. nach Kristallisation aus Toluol: 236–238 °C; IR (PCTFE): 1423, 1475 cm^{-1} (C–O); MS: m/z = 416 [$(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{CO}_3$], 178 (Cp₂Ti); Elementaranalyse: ber.: C, 60.61; H, 4.84%; gef.: C, 60.41; H, 4.93%; spektroskopische Übereinstimmung mit der in [23] dargestellten Verbindung.

4.1.17. $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{O}$ (19)

Eine Lösung von 630 mg (1.78 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{Ph})$ in 20 ml THF wird mit 104 mg (1.79

mmol) Aceton bei RT versetzt, wobei sofort ein Farbumschlag von gelb nach rot auftritt. Es wird noch 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleibt ein roter kristalliner Feststoff zurück. Nach Kristallisation aus Diethylether erhält man rotglänzende Prismen. Ausbeute: 0.608 g (83%); Fp.: 177–180 °C; MS: $m/z = 410$ (M^+), 178 (Cp); Elementaranalyse: ber.: C, 70.23; H, 7.37; gef.: C, 70.17; H, 7.07%; $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ /ppm –1.47 (s, 9H, SiMe₃), 1.24 (s, 6H, C(CH₃)₂), 6.13 (s, 10H, Cp), 7.03–7.09 (m, 5H, ar.H); $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ /ppm 3.6 (SiMe₃), 27.6 (C(CH₃)₂), 90.8 (C(CH₃)₂), 115.3 (Cp), 126.3, 127.2, 130.1, 145.1 (ar.C), 171.2 (CPh), 203.2 (CSiMe₃).

4.1.18. $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{}^n\text{Bu})-\text{C}(\text{Me}_2)-\text{O}$ (20)

Eine Lösung von 568 mg (1.71 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2^i\text{Bu})$ in 20 ml THF wird mit 99 mg (1.71 mmol) Aceton bei RT versetzt, wobei langsam ein Farbumschlag von grün nach rot auftritt. Es wird noch 1.5 h bei dieser Temperatur nachgerührt, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es bleibt ein brauner öliges Feststoff zurück. Nach Kristallisation aus Diethylether erhält man rote Plättchen. Ausbeute: 535 mg (80%); Fp.: 124–125 °C; Elementaranalyse: ber.: C, 67.67; H, 8.78%; gef.: C, 67.71; H, 8.87%; $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ /ppm 0.18 (s, 9H, SiMe₃), 0.93 (t, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.29 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.23–1.38 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.56–1.59 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.73–1.80 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.06 (s, 10H, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ /ppm 3.8 (SiMe₃), 14.2 (CCH₂CH₂CH₂CH₃), 24.1 (C(CH₃)₂), 28.6 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 33.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 38.3 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 90.2 (C(CH₃)₂), 115.0 (Cp), 171.1 (C– ^nBu), 201.2 (CSiMe₃).

Literatur

- [1] V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 77.
- [2] V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovskij, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR*, 1 (1988) 526.
- [3] V.V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A.V. Polyakov, Yu. T. Struchkov, G. Oehme, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR*, 3 (1990) 237.
- [4] (a) H.G. Alt und G.S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 159; (b) P. Binger, P. Müller, F. Langhauser, F. Sandmeyer, P. Philipps, B. Gabor und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1541.
- [5] G.S. Herrmann, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) 83.
- [6] V.V. Burlakov, U. Rosenthal, A.I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, O.G. Ellert, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR*, 2 (1989) 633.
- [7] V.B. Shur, V.V. Burlakov, A.I. Yanovsky, P.V. Petrovsky, Yu. T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 51.
- [8] M.B. Sabade, M.F. Farona, E.A. Zarate und W.J. Youngs, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 347.
- [9] J.L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, 29 (1984) 1.
- [10] U. Rosenthal, G. Oehme, V.V. Burlakov, P.V. Petrovskij, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 119.
- [11] U. Rosenthal, C. Nauck, P. Arndt, S. Pulst, W. Baumann, V.V. Burlakov und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 484 (1994) 81.
- [12] Standardbindungsängen für Doppelbindungen zwischen sp- und/oder sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen liegen im Bereich von 1.28–1.31 Å: F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1987) S1.
- [13] V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.* 476 (1994) 197.
- [14] U. Rosenthal, H. Görls, V.V. Burlakov, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) C53.
- [15] H.F. Klein, M. Zwiener, A. Petermann, T. Jung, G. Cordier, B. Hammerschmitt, U. Flörke, H.J. Haupt und Y. Dartiguenave, *Chem. Ber.* 127 (1994) 1569.
- [16] F. Langhauser, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1991.
- [17] Eine unzureichende Kristallqualität (breite, teilweise leicht aufgespaltene Reflexprofile) ließ eine qualitativ hochwertige Strukturbestimmung nicht zu. Trotzdem konnte das Strukturprinzip eindeutig belegt werden. Kristalldaten für Komplex 7: Summenformel C₃₂H₃₈Si₂Ti; Molekulargewicht: 526.7; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: *P*-1; Gitterparameter: $a = 10.837(8)$ Å, $b = 11.740(8)$ Å, $c = 13.428(10)$ Å, $\alpha = 82.39(7)^\circ$, $\beta = 73.44(5)^\circ$, $\gamma = 64.18(5)^\circ$, $V = 1474(2)$ Å³; $Z = 2$; Dichte ber.: 1.19 g cm⁻³; Abs. Koeff. $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ 3.9 cm⁻¹; gemessene Reflexe: 5466, symmetrieunabhängige Reflexe: 5164, beobachtete Reflexe [$I \leq 2\sigma(I)$]: 4466; Anzahl der verfeinerten Parameter: 317; $R = 0.0902$; $R_w = 0.2272$; Restelektronen dichte = 0.51.
- [18] W.E. Hunter, J.L. Atwood, G. Fachinetti und C. Floriani, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 67.
- [19] G. Erker, R. Zwieter, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin und R. Gleiter, *Organometallics*, 9 (1990) 524.
- [20] A. Stockis und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2952.
- [21] (a) S.L. Buchwald und R. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2870; (b) J. Mattia, M.B. Humphrey, R.D. Rogers, J. Atwood und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3257.
- [22] V.B. Shur, S.Z. Bernadyuk, V.V. Burlakov, V.G. Andrianov, A.I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 157.
- [23] (a) E. Samuel, J.F. Harrod, D. Gourier, Y. Dromzee, F. Roberts und Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 3252; (b) M.F. Lappert und A.R. Sanger, *J. Chem. Soc.*, A (1971) 1314.
- [24] (a) G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1767; (b) F. Bottomley, I.J.B. Lin und M. Mukaida, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5238.
- [25] R. Gleiter und W. Wittwer, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1797.