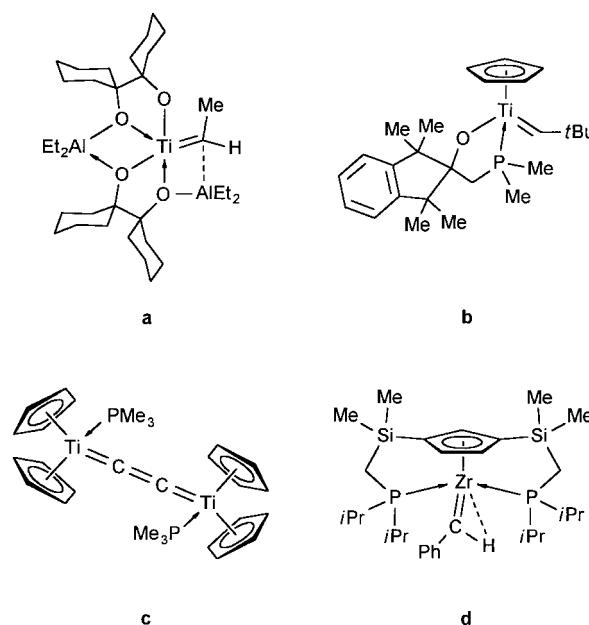


**$\alpha$ -Wasserstoffeliminierung aus Titan(1-aza-1,3-dien)-Komplexen: Synthese von metallacyclischen Titanalkylidenkomplexen\*\***

Steffen Kahlert, Helmar Görts und Joachim Scholz\*

Bei mehreren wichtigen Reaktionen z.B. der Übergangsmetall-katalysierten Olefin- und Alkinpolymerisation, der Olefinmetathese oder der Olefinierung von Carbonylverbindungen spielen Alkylidenmetallintermediate eine Schlüsselrolle. Es besteht daher ein großes Interesse an Modelluntersuchungen mit definierten und isolierbaren Alkylidenkomplexen, und verschiedene Methoden zur Synthese derartiger Verbindungen wurden bereits entwickelt.<sup>[1]</sup> Unter den Alkylidenmetallkomplexen der Titangruppe ist besonders das Methylidentitanocen  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$  bekannt geworden. Seine Anwendung in der organischen Synthese<sup>[2]</sup> verdankt es der Tatsache, daß es relativ leicht aus verschiedenen Verbindungen wie Bis(cyclopentadienyl)titanacyclobutan-Komplexen,<sup>[3]</sup> Dimethyltitanocen<sup>[4]</sup> oder  $[\text{Cp}_2\text{TiCH}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AlCl}]$  (Tebbe-Reagens)<sup>[5]</sup> in situ gebildet werden kann. Bis heute wurden nur wenige Alkylidentitankomplexe isoliert und kristallstrukturanalytisch charakterisiert (Schema 1).<sup>[6-9]</sup>



Schema 1. Ausgewählte, strukturell charakterisierte Alkylidenkomplexe von Titan und Zirconium. a: Ti-C 1.933(6) Å,  $\delta(\text{Ti}=\text{C}) = 202.1$  (Hauptkomponente);<sup>[6]</sup> b: Ti-C 1.911(3) Å,  $\delta(\text{Ti}=\text{C}) = 278.1$ ;<sup>[7]</sup> c: Ti-C 2.051(2) Å,  $\delta(\text{Ti}=\text{C}) = 258.1$ ;<sup>[8]</sup> d: Zr-C 2.024(4) Å,  $\delta(\text{Zr}=\text{C}) = 229.4$ .<sup>[9]</sup>

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Scholz, Dipl.-Chem. S. Kahlert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg  
Kurt-Mothes-Straße, D-06099 Halle

Fax: (+49) 345-55-25621

E-mail: j.scholz@chemie.uni-halle.de

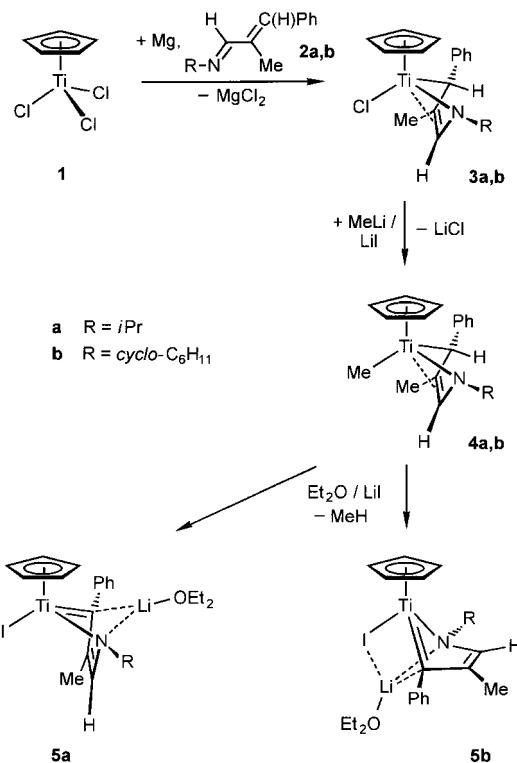
Dr. H. Görts

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Jena

[\*\*] Monoazadien-Komplexe der frühen Übergangsmetalle. 3. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und  
der Bayer AG gefördert. – 2. Mitteilung: Lit. [11].

Bei unseren Untersuchungen zur Chemie von 1-Aza-1,3-dien-Komplexen der frühen Übergangsmetalle<sup>[10]</sup> haben wir festgestellt, daß Titan(1-aza-1,3-dien)-Komplexe günstige Voraussetzungen zur Herstellung von Titanalkylidenkomplexen aufweisen: In den 1-Aza-1,3-dien-Komplexen sind die Heterodiene als 1-Aza-but-2-en-1,4-diyli-Dianionen an das Metallatom gebunden und bilden mit diesem einen  $\text{Ti}[\text{CH}(\text{R})\text{CH}=\text{CHNR}]$ -Ring.<sup>[11]</sup> Eine  $\alpha$ -Wasserstoffeliminierung an der  $\text{TiCH}$ -Gruppe, ausgelöst durch die Einführung einer benachbarten carbanionischen Methylgruppe,<sup>[12]</sup> würde zu einer  $\text{Ti}=\text{C}$ -Alkylidenfunktion führen, die durch die Konjugation mit der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des koordinierten 1-Aza-1,3-dien-Liganden sogar noch zusätzlich stabilisiert werden könnte. Wir haben festgestellt, daß sich dieses Konzept tatsächlich mit Erfolg anwenden läßt und berichten hier erstmals über die Synthese und die Struktur neuartiger metallacyclischer Titanalkylidenkomplexe.

Die 1-Aza-1,3-dien-Komplexe **3a** und **3b** entstehen bei der Reduktion von  $[\text{CpTiCl}_3]$  mit Magnesium in Gegenwart der 1-Aza-1,3-diene **2a** bzw. **2b** (Schema 2).<sup>[11]</sup> Sie lassen sich als



Schema 2. Synthese der titanacyclischen Alkylidenkomplexe **5a** und **5b**.

luftempfindliche grün-braune Kristalle (**3a**, Schmp. 84 °C; **3b**, Schmp. 119–122 °C) in Ausbeuten bis zu 67% isolieren; die EI-Massenspektren der Verbindungen enthalten intensive Signale der Molekülionen.

Ihre Konstitution leitet sich aus den charakteristischen NMR-Spektren zweifelsfrei ab (Tabelle 1). Danach sind die 1-Aza-1,3-diene jeweils formal zum Dianion reduziert und in der Chelatform an das Titanatom gebunden, so daß ein 1-Aza-2-titanacyclopent-4-en-Ring entsteht. Eine Kristallstrukturanalyse von **3b**<sup>[13]</sup> ergab außerdem, daß dieser  $\text{Ti}(\text{C}3-\text{C}2=\text{C}1-\text{N})$ -Ring an der  $\text{C}3-\text{N}$ -Achse gefaltet ist (Fal-

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten von **3a**, **3b**, **4b**, **5a** und **5b**.<sup>[a]</sup>

**3a:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.18$  (t, 2H; *m*-Ph), 7.01 (t, 1H; *p*-Ph), 6.83 (s, 1H; =CH), 6.81 (d, 2H; *o*-Ph), 6.13 (s, 5H; Cp), 4.16 (sept.,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.5$  Hz, 1H; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.03 (s, 3H; =CMe), 1.27 (d,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.5$  Hz, 3H; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.15 (d,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.5$  Hz, 3H; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 0.42 (s, 1H; TiCH);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 143.11$  (s; *ipso*-Ph), 128.90 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 156$  Hz; *o/m*-Ph), 128.52 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 156$  Hz; *o/m*-Ph), 125.39 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 156.5$  Hz; *p*-Ph), 118.61 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 172.8$  Hz; =CH), 116.12 (s, =CMe), 112.97 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 174.4$  Hz; Cp), 101.50 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 136.9$  Hz; TiCH), 59.66 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 138.5$  Hz; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 25.53 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 125.5$  Hz; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 23.31 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 127.1$  Hz; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 18.55 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 127.1$  Hz; =CMe)

**3b:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.18$  (t, 2H; *m*-Ph), 7.01 (t, 1H; *p*-Ph), 6.83 (s, 1H; =CH), 6.80 (d, 2H; *o*-Ph), 6.12 (s, 5H; Cp), 3.70 (m, 1H; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 2.02 (s, 3H; =CMe), 1.90 - 1.15 (m, 10H; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 0.43 (s, 1H; TiCH);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 143.19$  (s; *ipso*-Ph), 128.90 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 157.7$  Hz; *o/m*-Ph), 128.49 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 158.2$  Hz; *o/m*-Ph), 125.36 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 160.9$  Hz; *p*-Ph), 119.49 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 173.4$  Hz; =CH), 115.77 (s; =CMe), 112.97 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 174.1$  Hz; Cp), 101.56 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 138.0$  Hz; TiCH), 68.32 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 135.4$  Hz; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 37.03 (t,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 128.9$  Hz; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 34.88 (t,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 125.5$  Hz; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 26.68 (t; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 26.59 (t; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 26.36 (t; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 18.46 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 128.0$  Hz; =CMe)

**4b:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.12$  (t, 2H; *m*-Ph), 9.93 (t, 1H; *p*-Ph), 6.75 (s, 1H; =CH), 6.69 (d, 2H; *o*-Ph), 5.98 (s, 5H; Cp), 3.53 (m, 1H; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 2.02 (s, 3H; =CMe), 1.95 - 1.15 (m, 10H; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), -0.17 (s, 1H; TiCH), -1.31 (s, 3H; TiMe);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 144.27$  (s; *ipso*-Ph), 128.33 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 158.0$  Hz; *o/m*-Ph), 127.87 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 156.7$  Hz; *o/m*-Ph), 124.25 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 161.0$  Hz; *p*-Ph), 120.74 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 170.6$  Hz; =CH), 112.65 (s; =CMe), 111.00 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 172.4$  Hz; Cp), 97.87 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 135.9$  Hz; TiCH), 67.15 (d; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 39.72 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 118.1$  Hz; TiMe), 37.17 (t,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 125.0$  Hz; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 35.66 (t,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 123.1$  Hz; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 26.57 (t; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 26.44 (t; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 26.34 (t; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 18.73 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 123.0$  Hz; =CMe)

**5a:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.95$  (t, 2H; *m*-Ph), 6.82 (d, 2H; *o*-Ph), 6.51 (t, 1H; *p*-Ph), 6.17 (s, 1H; =CH), 6.04 (s, 5H; Cp), 4.14 (sept.,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.5$  Hz, 1H; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 3.37 (q,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.0$  Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H; =CMe), 1.20 (d,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.5$  Hz, 6H; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.10 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.0$  Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 244.69$  (s; Ti=C), 146.25 (s; *ipso*-Ph), 127.91 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 157.8$  Hz; =CH), 127.53 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 154.3$  Hz; *o/m*-Ph), 126.26 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 156.0$  Hz; *o/m*-Ph), 119.45 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 152.8$  Hz; *p*-Ph), 106.14 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 170.1$  Hz; Cp), 101.53 (br. s; =CMe), 66.05 (t; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 58.23 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 133.3$  Hz; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 26.55 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 125.9$  Hz; *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 18.38 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 125.2$  Hz; =CMe), 15.54 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 126.3$  Hz; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

**5b:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.96$  (t, 2H; *m*-Ph), 6.82 (d, 2H; *o*-Ph), 6.52 (t, 1H; *p*-Ph), 6.18 (s, 1H; =CH), 6.06 (s, 5H; Cp), 3.67 (m, 1H; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 3.38 (q,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.9$  Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3H; =CMe), 1.92 - 1.18 (m, 10H; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 1.11 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.9$  Hz, 4H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 244.62$  (s; Ti=C), 146.42 (s; *ipso*-Ph), 128.02 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 158.4$  Hz; =CH), 127.65 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 164.1$  Hz; *o/m*-Ph), 126.45 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 156.2$  Hz; *o/m*-Ph), 119.90 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 156.4$  Hz; *p*-Ph), 106.40 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 170.9$  Hz; Cp), 101.70 (br. s; =CMe), 66.17 (t; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.05 (t,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 125.6$  Hz; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 37.20 (t,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 127.4$  Hz; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 27.23, 27.12, 27.02 (t; *cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*), 18.35 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 125.9$  Hz; =CMe), 15.59 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 125.5$  Hz; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 25 °C in [D<sub>6</sub>]THF bei 300.075 ( $^1\text{H}$ ) und 75.462 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) an einem Varian-Gemini-300-BB-Spektrometer aufgenommen. Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

tungswinkel  $\theta = 67.0(2)^\circ$ , wobei die offene Seite des *cis*-konfigurierten Heterodiens in Richtung des Cp-Liganden weist (*supine*-Form, Abb. 1).<sup>[14]</sup> Die Ti-C3- und die Ti-N-Abstände liegen mit 2.147(3) bzw. 1.902(3) Å im Bereich normaler Einfachbindungen.<sup>[15]</sup> Kurze Abstände zwischen dem Titanatom und den olefinischen Kohlenstoffatomen C1 und C2 (2.323(3) bzw. 2.374(3) Å) deuten ebenfalls auf eine bindende Wechselwirkung hin. Insgesamt beschreibt also der

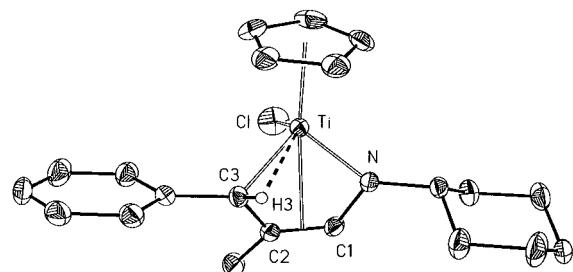


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben; alle H-Atome außer H3 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: Ti-Cl 2.310(1), Ti-N 1.902(3), Ti-C1 2.323(3), Ti-C2 2.374(3), Ti-C3 2.147(3), C1-C2 1.394(4), C2-C3 1.449(4), C1-N 1.376(4), Ti-H3 2.39(3); N-Ti-C3 87.3(1), N-Ti-Cl 113.76(8), C3-Ti-Cl 109.38(9), Ti-N-C1 88.7(2), Ti-C3-C2 80.1(2), Ti-C3-H3 93(2); Winkelsumme an N: 356.9(2); Faltungswinkel  $\theta$ : (Ti-N-C3)-(N-C1-C2-C3) = 67.0(2)°.

$\sigma^2,\pi$ -Strukturtyp<sup>[16]</sup> die Bindungsweise des 1-Aza-1,3-diens an den CpTiCl-Rumpf am treffendsten. Für die beabsichtigte  $\alpha$ -Wasserstoffübertragung ist von besonderem Interesse, daß die Ti-C3-H3-Gruppe Strukturmerkmale aufweist, die sogar eine agostische Ti—H—C-Wechselwirkung vermuten lassen (Ti-H3 2.39(3) Å, Ti-C3-H3 93(2)°).<sup>[17]</sup>

Werden die 1-Aza-1,3-dien-Komplexe **3a** und **3b** mit Methylolithium umgesetzt (je ein Äquivalent), das aus Methyliodid und Lithium in Diethylether hergestellt wurde,<sup>[18]</sup> so bilden sich zunächst die Methylverbindungen **4a** bzw. **4b**. Diese lassen sich jedoch nur dann nachweisen und im Fall von **4b** auch isolieren, wenn die Temperatur während der Umsetzung konsequent unter 0 °C gehalten wird. Bei Raumtemperatur führt die Synthese überraschenderweise direkt zu den neuen metallacyclischen Titanalkylidenkomplexen **5a** bzw. **5b** (Schema 2). Offensichtlich verläuft die Methaneliminierung aus den Methylverbindungen **4a** und **4b** ohne zusätzliche Aktivierung bereits unter sehr milden Bedingungen. **5a** und **5b** sind luftempfindliche, rotbraune, kristalline Feststoffe, die z. B. in Diethylether und *n*-Pentan gut löslich sind und sich erst oberhalb von 200 °C zersetzen. Bereits anhand der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnte auf das Vorliegen von Alkylidenkomplexen geschlossen werden: So sind die Signale der metallgebundenen Heterodienkohlenstoffatome im Vergleich zu denen von **3a** und **3b** drastisch zu tiefem Feld verschoben ( $\delta = 244.69$  (**5a**), 244.62 (**5b**)). Sie liegen in einem Bereich, der für Carbenkohlenstoffatome charakteristisch ist (siehe Schema 1).<sup>[19]</sup> Um jedoch zu klären, wie das zunächst nur elementaranalytisch nachgewiesene Lithiumiodid in diese Komplexe eingebaut ist und auch im Hinblick auf die erstmalige Charakterisierung der Struktur dieser metallacyclischen Titanalkylidenkomplexe, wurden **5a** und **5b** kristallstrukturanalytisch untersucht.<sup>[20]</sup> Zumindest in Lösung sollten beide Verbindungen ähnlich aufgebaut sein, da sich deren NMR-Spektren kaum voneinander unterscheiden (Tabelle 1). Überraschenderweise trifft dies jedoch nicht für die Festkörperstrukturen zu (Abb. 2, 3).

Die zentrale Baueinheit sowohl von **5a** als auch von **5b** ist ein fünfgliedriger Titanacyclus CpTi(=C3-C2=C1-N), der wie bei **3b** an der C3-N-Achse gefaltet ist. Verschieden sind allerdings die Faltungsrichtungen: Bei **5b** weist der Titanacy-

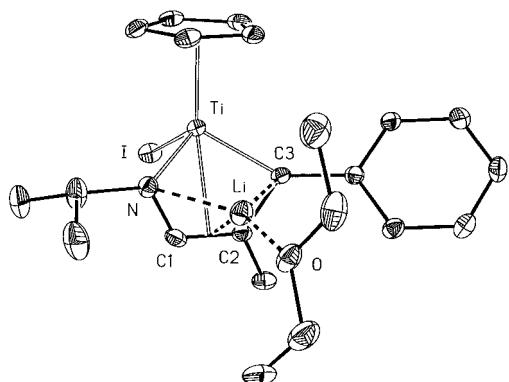


Abb. 2. Struktur von **5a** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben; alle H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-I 2.7893(6), Ti-N 1.949(3), Ti-C1 2.331(3), Ti-C2 2.358(3), Ti-C3 1.958(3), Li-N 2.074(6), Li-O 1.876(6), Li-C1 2.214(7), Li-C2 2.260(7), Li-C3 2.217(6), C1-C2 1.397(5), C2-C3 1.447(4), C1-N 1.381(4); N-Ti-C3 90.3(1), N-Li-C3 80.3(2), N-Ti-I 106.80(8), C3-Ti-I 110.61(9), Ti-N-C1 87.1(2), Ti-C3-C2 86.3(2); Winkelsumme an C3: 359.4(2); Winkelsumme an N: 349.0(2); Faltungswinkel  $\theta$ : (Ti-N-C3)-(N-C1-C2-C3) = 62.3(2)°.

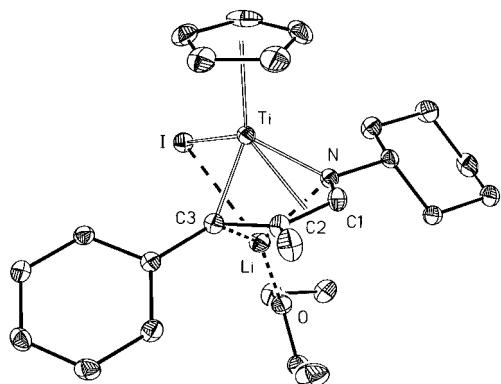


Abb. 3. Struktur von **5b** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben; alle H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-I 2.8012(7), Ti-N 1.993(2), Ti-C1 2.274(3), Ti-C2 2.324(3), Ti-C3 1.979(3), Li-N 2.127(6), Li-O 1.894(6), Li-I 2.874(6), Li-C1 2.764(7), Li-C2 2.851(6), Li-C3 2.334(6), Ti-Li 2.694(6), C1-C2 1.400(4), C2-C3 1.431(4), C1-N 1.377(4); N-Ti-C3 88.8(1), N-Li-C3 76.9(2), N-Ti-I 96.11(8), C3-Ti-I 95.94(9), Ti-N-C1 82.7(2), Ti-C3-C2 84.3(2); Winkelsumme an C3: 351.0(2); Winkelsumme an N: 335.4(2); Faltungswinkel  $\theta$ : (Ti-N-C3)-(N-C1-C2-C3) = 68.2(2)°.

clus eine *prone*-analoge Geometrie auf, er ist also in Richtung des Cp-Liganden abgewinkelt ( $\theta = 68.2(2)^\circ$ ); bei **5a** dagegen ist der Fünfring vom Cp-Liganden weggefaltet ( $\theta = 62.3(2)^\circ$ ), was zu einer *supine*-Konformation führt.<sup>[14]</sup> In beiden Fällen bleibt das Titanatom durch normale Ti-N- $\sigma$ -Bindungen an die Stickstoffatome gebunden (Ti-N 1.949(3) (**5a**), 1.993(3) Å (**5b**)).<sup>[15]</sup> Zusätzlich bestehen  $\pi$ -Wechselwirkungen zu den 1-Aza-1,3-dien-Kohlenstoffatomen C1 und C2 (2.331(3), 2.358(3) Å (**5a**); 2.274(3), 2.324(3) Å (**5b**)). Das wichtigste Strukturelement von **5a** und **5b** ist die Ti=C3-Bindung (1.958(3) (**5a**), 1.973(4) Å (**5b**)). Sie ist erwartungsgemäß kürzer als die Ti-C3-Einfachbindung von **3b**, und ihre Länge entspricht etwa den Ti=C-Doppelbindungen der in Schema 1 aufgeführten Titanalkylenkomplexe.

Eine wesentliche Rolle bei der hier vorgestellten Titanalkylensynthese spielt offensichtlich das bei der Methylili-

thiumherstellung anfallende und im Reaktionsgemisch vorhandene Lithiumiodid.<sup>[18]</sup> Sowohl in **5a** als auch in **5b** besetzt das I<sup>-</sup>-Ion die bei der Methaneliminierung freiwerdende Koordinationsstelle am Titanatom, so daß die Klavierstuhlanordnung in der Ligandensphäre um das Übergangsmetallatom erhalten bleibt.<sup>[21]</sup> In **5b** wird das Titanatom durch das I<sup>-</sup>-Ion zusätzlich mit dem Li<sup>+</sup>-Ion verbrückt (Li-I 2.874(6) Å). Dieses ist außerdem über recht große Abstände an die Heterodientermini C3 und N gebunden (Li-C3 2.334(6), Li-N 2.127(6) Å) und wird durch ein Molekül Diethylether koordinativ abgesättigt.<sup>[22]</sup> In **5a** verhindert die *supine*-Konformation des CpTi(=C3-C2=C1-N)-Fünfrings eine Bindung zwischen dem Li<sup>+</sup>- und dem I<sup>-</sup>-Ion. Diese fehlende Wechselwirkung wird durch eine kürzere Bindung des Li<sup>+</sup>-Ions zum Stickstoffatom (Li-N 2.074(6) 1/4 Å) und eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit allen drei Kohlenstoffatomen des Heterodiengerüstes kompensiert (Li-C1 2.217(6), Li-C2 2.260(7), Li-C3 2.214(7) Å). Folglich sind hier ähnliche Bindungsverhältnisse wie in den Dilithium(1,3-dien)- oder Dilithium(1,4-diaza-1,3-dien)-Verbindungen anzunehmen.<sup>[23]</sup>

Durch die Faltung der CpTi(=C3-C2=C1-N)-Fünfringe von **5a** und **5b** wird die erhoffte Konjugation der Ti=C- mit der C=C-Bindung innerhalb des Metallacyclus verhindert, welche die Alkylenfunktion zusätzlich stabilisieren könnte. Ungeachtet dessen weist die einfache Herstellbarkeit von **5a** und **5b** darauf hin, daß aus Titan(1-aza-1,3-dien)-Komplexen unter sehr milden Bedingungen durch  $\alpha$ -Wasserstoffeliminierung stabile Alkylenkomplexe zugänglich sind. Ungeklärt ist noch, warum bei der Bildung von **5a** und **5b** ausgerechnet das Lithiumiodid und nicht das in gleicher Menge anwesende Lithiumchlorid formal addiert wird. Nachzuweisen bleibt außerdem, daß eine *supine-prone*-Umlagerung des 1-Aza-1,3-dien-Liganden in **4a** und **4b** zumindest für den Schritt der  $\alpha$ -Wasserstoffeliminierung möglich sein muß.<sup>[24]</sup> Diese Fragen sowie Untersuchungen zur Reaktivität der neuartigen Titanalkylenkomplexe stehen gegenwärtig im Mittelpunkt unseres Interesses.

#### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt.

**3a, 3b:** Eine Lösung von [CpTiCl<sub>3</sub>] **1** (5.00 g, 22.80 mmol) in 100 mL THF wird mit 22.80 mmol des entsprechenden 1-Aza-1,3-diens (**2a**: 4.27 g; **2b**: 5.18 g) und Magnesium (0.554 g, 22.80 mmol) versetzt und zunächst 8 h bei  $-20^\circ\text{C}$  und dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt, bis das Metall vollständig umgesetzt ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 100 mL Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit 75 mL *n*-Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt scheiden sich nach längerem Stehen bei  $-20^\circ\text{C}$  5.13 g (67 %) **3a** (Schmp. 84 °C) bzw. 4.37 g (51 %) **3b** (Schmp. 119–122 °C) in Form grünlich-brauner Kristalle ab. Die für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle von **3b** wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Diethylether erhalten.

**4b:** Eine Lösung von **3b** (2.10 g, 5.58 mmol) in 100 mL Diethylether wird bei 0 °C tropfenweise mit 6.85 mL einer 0.86 M Lösung Methylolithium versetzt, das aus Methyliodid und Lithium in Diethylether hergestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 mL kaltem *n*-Pentan (ca. 0 °C) aufgenommen und durch Filtration von den Lithiumsalzen getrennt. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeengt, und es verbleiben 1.61 g (81 %, Zersetzung oberhalb 20 °C) eines braunen mikrokristallinen Feststoffs.

**5a** und **5b**: Eine Lösung von **3a** (2.64g, 7.86 mmol) bzw. **3b** (2.95 g, 7.86 mmol) in 100 mL Diethylether wird bei 0°C tropfenweise mit 5.24 mL einer 1.5 M Lösung Methylolithium, das aus Methyliodid und Lithium in Diethylether hergestellt wurde, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit siedendem *n*-Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt scheiden sich nach längerem Stehen bei -5°C 2.23 g (56 %, Schmp. 165°C) bzw. 2.67 g (62 %, Schmp. 168°C) braun-rote Kristalle von **5a** bzw. **5b** ab. Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind, werden durch Umkristallisieren aus Diethylether erhalten.

Eingegangen am 19. September 1997 [Z10952]

**Stichwörter:** Agostische Wechselwirkungen • Carbenkomplexe • N-Liganden • Titan

- [1] a) R. H. Grubbs in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 499–551; b) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, 1983; c) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987; d) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988; e) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158–165; f) „Alkene Metathesis and Related Reactions“: R. H. Grubbs, S. H. Pine in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, 1991, S. 1115–1127; g) R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 85–93; h) R. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 694–722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 687–716; i) R. Beckhaus, J. Oster, J. Sang, I. Strauß, M. Wagner, *Synlett* **1997**, 241–249; j) R. Beckhaus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1991–2001.
- [2] a) N. A. Petasis; D.-K. Fu, *Organometallics* **1993**, 12, 3776–3780; b) K. M. Doxsee, J. K. Mouser, J. B. Farahi, *Synlett* **1992**, 13–21; c) K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, R. J. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1733–1744.
- [3] a) J. D. Meinhardt, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, 8, 583–589; b) B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C25–C28.
- [4] a) N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6392–6394; b) K. M. Doxsee, J. J. J. Juliette, J. K. M. Mouser, K. Zientara, *Organometallics* **1993**, 12, 4682–4686.
- [5] F. N. Tebbe, G. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611–3613.
- [6] C. Krüger, R. Mynott, C. Siedenbiedel, L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1714–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1668–1669.
- [7] J. A. van Doorn, H. van der Heijden, A. G. Orpen, *Organometallics* **1994**, 13, 4271–4277; b) J. A. van Doorn, H. van der Heijden, A. G. Orpen, *Organometallics* **1995**, 14, 1278–1283.
- [8] P. Binger, P. Müller, P. Phillips, B. Gabor, R. Mynott, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2209–2212; noch kürzere Ti-C-Abstände (1.809(9) und 1.757(7) Å) wurden in einem anderen Titankomplex gefunden, der ebenfalls eine Ti=C=C=Ti-Einheit enthält: S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1200–1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1092–1094.
- [9] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5336–5337.
- [10] J. Scholz, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 803–809.
- [11] J. Scholz, S. Kahlert, H. Görsl, *Organometallics*, im Druck.
- [12] Beispiele für Methyltititanverbindungen  $[L_2Ti(R)Me]$ , bei denen eine  $\alpha$ -Wasserstoffeliminierung aus dem Rest R die Abspaltung von Methan und die Bildung von Titanalkyliden-Intermediaten ermöglicht: a)  $[Cp^*TiMe_2]$ : C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, 1, 1629–1634; b)  $[Cp_2^*Ti(CH=CH_2)Me]$ : G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1992**, 11, 1793–1801; c)  $[(cyclo-C_6H_{11})_2N]_2TiMe_2$ : L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubb, S.

Gambarotta, *Organometallics* **1994**, 13, 4978–4983; d)  $[CpCp^*Ti(CH=CH_2)Me]$ : R. Beckhaus, J. Oster, R. Loo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 321–326; e)  $[Cp_2TiMe_2]$ : D. L. Hughes, J. F. Payack, D. Cai, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Organometallics* **1996**, 15, 663–667; f) N. A. Petasis, D.-K. Fu, *Organometallics* **1993**, 12, 3776–3780; g)  $[(cyclo-C_6H_{11})_2NMe_2]_2Ti(CH=CH_2)Me$ : R. Beckhaus, J. Oster, B. Ganter, U. Englert, *Organometallics* **1997**, 16, 3902–3909.

- [13] Kristallstrukturanalyse von **3b**:  $C_{21}H_{26}NCiTi$ ,  $M_r = 375.78$ , Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.40 \times 0.36$  mm $^3$ ,  $a = 8.256(2)$ ,  $b = 10.526(2)$ ,  $c = 22.575(5)$  Å,  $V = 1961.8(7)$  Å $^3$ ,  $T = 183(2)$  K,  $\rho_{ber.} = 1.272$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.574$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 792$ ,  $Z = 4$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\omega/2\theta$ -Scan, 2567 gemessene Reflexe  $(-h, +k, -l)$ ,  $[(\sin\theta)/\lambda]_{max} = 0.647$  Å $^{-1}$ , 2567 unabhängige und 2210 beobachtete Reflexe  $[I > 2\sigma(I)]$ , 226 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden,  $R = 0.0350$ ,  $R_w = 0.0526$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ], max. Restelektronendichte  $0.34$  e Å $^{-3}$ .<sup>[20b]</sup>
- [14] Die Ausdrücke *prone* (Dien in „Bauchlage“) und *supine* (Dien in „Rückenlage“) zur Kennzeichnung der Orientierung des 1-Aza-1,3-diens in den  $CpTi(1\text{-}aza\text{-}1,3\text{-}dien)Cl$ -Komplexen **3a** und **3b** wurden ursprünglich eingeführt, um die stereochemischen Verhältnisse in 1,3-Dien-Komplexen der frühen Übergangsmetalle genauer zu charakterisieren. Die früher verwendeten klassischen Bezeichnungen *exo* und *endo* waren nicht geeignet, um diese Art der Konformationsisomerie exakt zu beschreiben. a) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723–742; b) J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, H. Yamamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, *Chem. Lett.* **1987**, 1545–1548; c) H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, 8, 105–119.
- [15] Typische Längen von Ti-C- $\sigma$ -Bindungen: a)  $[Cp_2Ti\{o-(CH_2)C_6H_4\}]$ : 2.204(4), 2.202(5) Å, G. S. Bristow, M. F. Lappert, T. R. Martin, J. L. Atwood, W. F. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 399–413; b)  $[Cp_2Ti(CH_2CH(Ph)CH_3)]$ : 2.127(3), 2.113(4) Å, J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7358–7361; c)  $[Cp_2TiMe_2]$ : 2.170(2), 2.181(2) Å, U. Thewalt, T. Wöhrl, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, C17–C19; d)  $[(cyclo-C_6H_{11})_2N]_2TiMe_2$ : 2.111(4), 2.118(3) Å, L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubb, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, 13, 4978–4983. Typische Längen von Ti-N- $\sigma$ -Bindungen (Titanamide): 1.939 Å, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [16] a) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729–1742; b) P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 693–694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 712–713.
- [17] Beispiele für agostische Ti—H-C-Wechselwirkungen: a)  $[MeTiCl_3(dmpe)]$ : Ti-H 2.447(3) Å, Ti-C-H 93.5(2)°, Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1629–1637; b)  $[Cp^*Ti(CH_2Ph)_3]$ : Ti-H 2.32, 2.37 Å, M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1118–1119; c)  $[(\mu-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)\{Ti(CH_2Ph)_3\}_2]$ : Ti-H: 2.46, 2.45, 2.48, 2.59 Å, L. M. Alvaro, T. Cuenca, J. C. Flores, P. Royo, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1992**, 11, 3301–3306; d)  $[CpCp^*Ti(CH_2PPPh_2)]$ : Ti-H 2.46(2) Å, Ti-C-H 93(1)°, T. Cuenca, J. C. Flores, P. Royo, A.-M. Larsonneur, R. Choukroun, F. Dahan, *Organometallics* **1992**, 11, 777–780; e)  $[(Cp^*Ti(CH_2SiMe_3)_2)_2(\mu-O)]$ : Ti-H 2.422, 2.489 Å, P. Gómez-Sal, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, S. M. Carreras, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 59–65.
- [18] a) U. Schöllkopf, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. ed. 1952–, VI. XIII/1, **1970**, S. 134–135; b) H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1252.
- [19] Beispiele für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von Alkylen-Kohlenstoffatomen in Komplexen des Typs  $[L_nM=CRR']$  finden sich in Lit. <sup>[1d, h, 3a]</sup>.
- [20] a) Kristallstrukturanalyse von **5a**:  $C_{22}H_{31}NOiLiTi$ ,  $M_r = 507.22$ , Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.36 \times 0.35$  mm $^3$ ,  $a = 10.039(1)$ ,  $b = 14.934(2)$ ,  $c = 15.517(2)$  Å,  $\beta = 90.93(1)$ °,  $V = 2326.0(5)$  Å $^3$ ,  $T = 183(2)$  K,  $\rho_{ber.} = 1.448$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 1.705$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1024$ ,  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\omega/2\theta$ -Scan, 4989 gemessene Reflexe  $(-h, +k, \pm l)$ ,

2.44 >  $\theta$  > 26.30°, 4718 unabhängige und 3655 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 300 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden,  $R = 0.0328$ ,  $R_w = 0.0529$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ], max. Restelektronendichte 0.677 e Å<sup>-3</sup>. – Kristallstrukturanalyse von **5b**: C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NOILiT<sub>i</sub>,  $M_r = 547.28$ , Kristallabmessungen 0.40 × 0.36 × 0.32 mm<sup>3</sup>,  $a = 10.471(2)$ ,  $b = 12.893(2)$ ,  $c = 19.259(3)$  Å,  $\beta = 100.13(1)$ °,  $V = 2559.5(7)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 183(2)$  K,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.420$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.556$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1112$ ,  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\omega/2\theta$ -Scan, 5340 gemessene Reflexe ( $\pm h, -k, +l$ ), 2.41 >  $\theta$  > 26.32°, 5186 unabhängige und 3959 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 276 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden,  $R = 0.0298$ ,  $R_w = 0.0544$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ], max. Restelektronendichte 0.558 e Å<sup>-3</sup>; b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungnummern CSD-407632, -407634 und -407633 angefordert werden.

- [21] Bisher wurden nur wenige Ti-I-Bindungslängen von Titan(IV)-iodiden beschrieben, z. B.: a) [(2,6-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>TiI]: 2.634(8) Å, S. L. Latesky, J. Keddington, A. McMullen, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 995–1001; b) [( $\mu$ -C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiI<sub>2</sub>]: 2.763(4), 2.730(3) Å, A. J. Edwards, N. J. Burke, C. M. Dobson, K. Prout, S. J. Heyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4637–4653; c) [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)TiI<sub>2</sub>]: 2.771(3) Å, M. G. B. Drew, E. Delgado, E. Hernandez, P. K. Baker, N. Mansilla, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2168–2170; d) [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)Ti(I)O]<sub>4</sub>: 2.667(4) Å, C. O. Kienitz, C. Thöne, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 843–845; e) [1,2-(Me<sub>3</sub>SiN)<sub>2</sub>-(cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)TiI<sub>2</sub>]: 2.6321(7) Å, B. Tsuie, D. C. Swenson, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1997**, 1392–1400. Die Ti-I-Bindung von **5b** (2.8012(7) Å) ist durch den Li-I-Kontakt gegenüber der von **5a** (2.7893(6) Å) naturgemäß etwas länger.
- [22] Der Li-I-Abstand von **5b** ist mit 2.874(6) Å nur unwesentlich größer als in komplexierten monomeren Lithiumiodiden: a) [LiI(pmedien)] (pmedien = N,N,N',N'-Pentamethyldiethylenetriamin): 2.75(3), 2.67(3) Å, C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 987–990; b) [LiI(NC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-3,5-Me<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]: 2.80(1) Å, C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 991–995. Ungewöhnlich ist allerdings, daß das Li<sup>+</sup>-Ion von vier unterschiedlichen Bindungspartnern umgeben ist.
- [23] a) [[Li(thf)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>Si)CHCH=CHCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: M. G. Gardiner, C. L. Raston, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1995**, *14*, 1339–1353; b) [[Li(tmeda)<sub>2</sub>](Me<sub>3</sub>Si)CHCH=CHCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: L. D. Field, M. G. Gardiner, B. A. Messerle, C. L. Raston, *Organometallics* **1992**, *11*, 3566–3570; c) [[Li(tmeda)<sub>2</sub>(Ph)CHCH=CHCH(Ph)]: D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C6–C10; d) [[Li(thf)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-NC(Ph)=C(Ph)N(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]: J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 57–61.
- [24] D. D. Devore, F. J. Timmers, D. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, C. L. Stern, *Organometallics* **1995**, *14*, 3132–3134.

## (1,4-Diaza-1,3-dien)titan- und -niobhalogenide: ungewöhnliche Strukturen durch intramolekulare C–H … Halogen-Wasserstoffbrücken\*\*

Thomas Spaniel, Helmar Görts und Joachim Scholz\*

In den letzten Jahren haben systematische Untersuchungen von Wasserstoffbrückenbindungen bei der Entwicklung von Synthesen für Supramoleküle und des Kristall-Engineerings stark zugenommen.<sup>[1]</sup> Dabei richtet sich das Interesse mehr und mehr auch auf solche Wasserstoffbrücken, die nicht zu den konventionellen starken O–H … O- und N–H … O-Brücken (Energien 20–40 kJ mol<sup>-1</sup>) zählen. In vielen organischen und metallorganischen Verbindungen wirken häufig C–H-Einheiten als H-Brücken-Donoren und bilden mit geeigneten H-Brücken-Acceptoren, zumeist Sauerstoff (C–H … O) oder Stickstoff (C–H … N), schwache Wasserstoffbrücken (Energien < 20 kJ mol<sup>-1</sup>).<sup>[2]</sup> Widersprüchlich sind jedoch Aussagen darüber, ob auch Chlor oder andere Halogenatome H-Brücken-Acceptoren sein können. Während einerseits die Existenz von C–H … Cl-Wasserstoffbrücken in Frage gestellt wird,<sup>[3]</sup> sind andererseits schon seit 1982 einzelne Beispiele für solche Wechselwirkungen bekannt.<sup>[2a]</sup> Nahezu alle diese Verbindungen sind allerdings salzartig und enthalten Cl<sup>-</sup>-Ionen. Bisher sind kaum Verbindungen bekannt, in denen Chloratome kovalent gebunden und dennoch an C–H … Cl-Wasserstoffbrücken beteiligt sind. Bei den meisten der bisher nachgewiesenen C–H … Cl-Wechselwirkungen handelt es sich zudem um intermolekulare Wechselwirkungen,<sup>[4]</sup> die obendrein lediglich im Kristall beobachtet wurden.<sup>[2a, 5]</sup>

Wir haben jetzt bei Untersuchungen zur Chemie von (1,4-Diaza-1,3-dien)halogenid-Komplexen der frühen Übergangsmetalle festgestellt, daß es diese C–H … Cl-Wasserstoffbrücken mit kovalent gebundenem Chlor tatsächlich gibt und daß sie nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung auftreten können.<sup>[6, 7]</sup> Wir berichten hier über die Synthese von Bis(isopropyl)glyoxalidium- und Bis(cyclohexyl)glyoxalidiumtitan- und -niobhalogeniden und zeigen, daß intramolekulare C–H … Halogen-Wasserstoffbrücken sogar die Molekülgeometrien dieser 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexe maßgeblich beeinflussen können.

Die neuen Bis(isopropyl)glyoxalidium- und Bis(cyclohexyl)glyoxalidiumtitan- und -niobhalogenide lassen sich in mäßigen bis guten Ausbeuten durch Umsetzung der Dilithium(1,4-diaza-1,3-dien)-Verbindungen **1a, b** mit den jeweiligen Metallhalogeniden im Molverhältnis 1:1 herstellen (Schema 1). Sowohl die Titanchlorid- als auch die Titanbromidkomplexe **2a, b** bzw. **3a, b** fallen als leuchtend rote kristalline Feststoffe an,<sup>[8]</sup> die Niobverbindungen **4a, b** bilden

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Scholz, Dipl.-Chem. T. Spaniel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg  
Kurt-Mothes-Straße, D-06099 Halle

Fax: (+49) 345-55-25621

E-mail: j.scholz@chemie.uni-halle.de

Dr. H. Görts

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Bayer AG gefördert. Herrn Dr. B. Hessen, Groningen, danken wir für wertvolle Hinweise.