

# Darstellung und Reaktivität von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ <sup>☆</sup>

Heinrich Lang\* und Wolfgang Imhof

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität,  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 25. Mai 1991

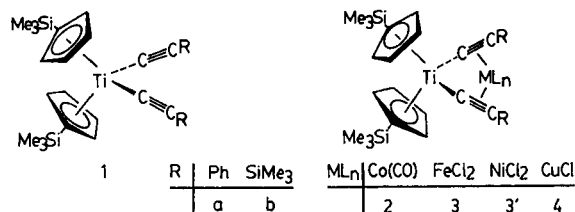
**Key Words:** Titanocenes / Alkynyl ligands / Titanium complexes / Nickel complexes

## Synthesis and Reactivity of $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$ <sup>\*</sup>

The synthesis and reactivity of  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**6**) is described.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$  (**1a**) reacts with equimolar amounts of  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (**5**) to afford the dinuclear complex  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**6**) in 95% yield. In **6** both phenylethynyl units are  $\eta^2$ -side-on-coordinated to the  $\text{Ni}(\text{CO})$  moiety. When **6** is treated with  $\text{HX}$  or  $\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) the  $\text{Ti}-\text{C}(\text{alkynyl})$   $\sigma$  bond is cleaved, and the corresponding titanocene dihalides  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiX}_2$  (**7**) are formed. With  $\text{PRR}'_2$  [**8a**:  $\text{R} = \text{R}' = \text{OMe}$ ; **8b**:  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ ; **8c**:  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{C}\equiv\text{CPh}$ ] **6** reacts by substitution of the nickel-bonded carbonyl ligand

to form  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{PRR}'_2)$  (**9**). The reactivity of **9b**, which contains a noncoordinated phenylethynyl unit, has been investigated by using  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**10**) and  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (**13**). With **10** the compounds  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**6**),  $[\mu-(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]\text{Co}_2(\text{CO})_6$  (**11**) and  $\{[\mu-(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]\text{Co}_2(\text{CO})_5\}_2$  (**12**) can be obtained. Complex **11** yields upon heating by decarbonylation and dimerization the six-membered cyclic compound **12**. Whereas, the reaction of **9b** with **13** affords  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**6**) next to the dinuclear complex  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)[\mu-(\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]$  (**14**).

Vor kurzem haben wir über die Verwendung von Bis(alkynyl)-Titanocen-Komplexen **1** als zweizählige metallorganische Chelat-Liganden<sup>[1,2]</sup> unter Bildung der zweikernigen Komplexe **2–4** berichtet<sup>[1,2]</sup>. In diesen Verbindungen sind beide Alkynyl-Gruppierungen kooperativ an die jeweiligen  $\text{ML}_n$ -Bausteine  $\eta^2$ -koordiniert<sup>[1–3]</sup>. Die Komplexe **3** sind die ersten Beispiele für stabile Verbindungen, in denen Alkynyl-Einheiten an die Metallhalogenide  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{NiCl}_2$   $\eta^2$ -side-on-koordiniert sind<sup>[2]</sup>. Während diese Koordinationsform an sehr vielen metallorganischen Templaten belegt ist<sup>[4]</sup>, fehlte bislang der Nachweis der  $\eta^2$ -Koordination für einfache Metallhalogenide, die – wie etwa in der Reppe-Chemie<sup>[5]</sup> – eine breite katalytische Aktivität entfalten. Mit Salzen der weicheren Münzmetalle Kupfer und Silber konnten erstmals monomere Alkynyl-substituierte Komplexe<sup>[2]</sup> dargestellt werden, nachdem bisher für Kupfer(I)- und Silber(I)-Alkynyl-Verbindungen nur polymere Strukturen bekannt waren<sup>[6]</sup>.



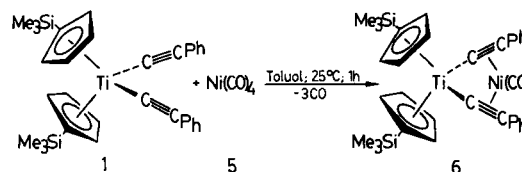
Wir beschreiben hier die Synthese und Reaktivität von  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**6**), einer Verbindung, in der der  $\text{Ni}(\text{CO})$ -Baustein koordinativ an die beiden Phenylethynyl-Gruppierungen in **1a** gebunden ist.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese

Verbindung **1a**<sup>[7]</sup> reagiert mit äquimolaren Mengen Tetracarbonylnickel (**5**) in Toluol bei 25 °C mit 95% Ausbeute

zu dem zweikernigen Komplex **6**, der nach Kristallisation in Form intensiv grüner Kristalle anfällt.



Verbindung **6** ist unter Inertgas beständig, zersetzt sich jedoch an Luft allmählich zu nicht näher identifizierten Produkten.

Die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten belegen die Zusammensetzung von **6** eindeutig (Exp. Teil). Den ersten Hinweis auf die kooperative Bindungsfähigkeit der beiden Phenylethynyl-Gruppierungen in **1a** liefert – entsprechend den Beobachtungen, die an den Zweikernkomplexen **2**<sup>[2]</sup> und **3**, **3'**, **4**<sup>[2]</sup> gemacht wurden – das IR-Spektrum: Für **1a** wird die Valenzschwingung der C–C-Dreifachbindung bei  $\tilde{\nu} = 2066 \text{ cm}^{-1}$  gefunden<sup>[7]</sup>; in **6** ist die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande nach  $\tilde{\nu} = 1857 \text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben (Exp. Teil). Dies deutet auf eine Abnahme der Bindungsordnung der C–C-Dreifachbindung in **6** hin und ist typisch für die  $\eta^2$ -side-on-Koordination von Alkinen an Übergangsmetall-Komplexfragmente<sup>[4,8]</sup>.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Exp. Teil) zeigen eindeutig die den organischen Resten entsprechenden Signale mit den erwarteten Intensitäten. Die Signale der Alkynyl-Kohlenstoff-Atome erscheinen bei  $\delta = 130.1$  und  $187.2$  (Exp. Teil) und sind im Vergleich zu **1a**<sup>[7]</sup> Tieffeld-verschoben; das Signal der Carbonyl-Gruppe der  $\text{Ni}(\text{CO})$ -Einheit wird bei  $\delta = 200.2$  beobachtet (Exp. Teil).

Das Felddesorptions-Massenspektrum (Exp. Teil) zeigt für **6** das erwartete Signal bei  $m/z = 611$ .

Die Strukturanalyse von **6** wurde durch den nadelförmigen Habitus seiner Kristalle erschwert. Die Verfeinerung bis  $R = 0.15$  konvergiert jedoch zu dem in Abb. 1 angegebenen Bild<sup>[9]</sup> und läßt zweifelsfrei die koordinative und kooperative Belegung der beiden Phenylethynyl-Gruppierungen in **1a** mit dem Ni(CO)-Baustein erkennen (Abb. 1).

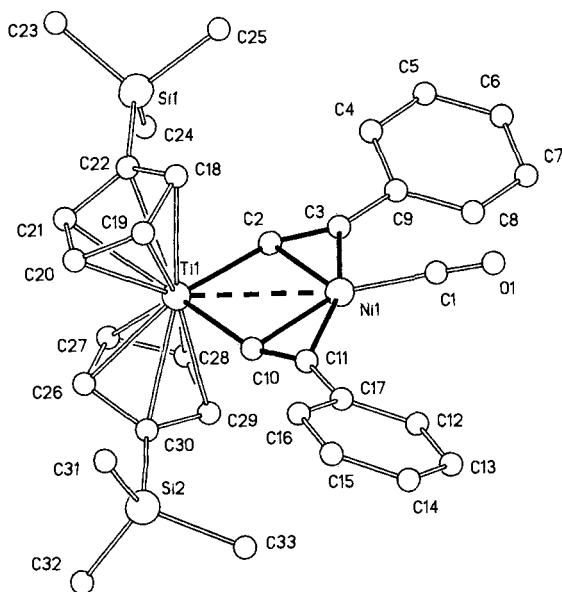
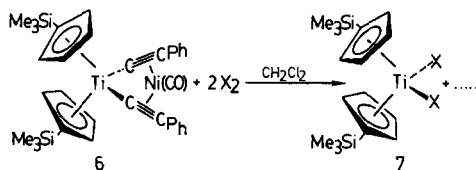


Abb. 1. Strukturmodell von **6**<sup>[9]</sup>

#### Umsetzung von **6** mit Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen

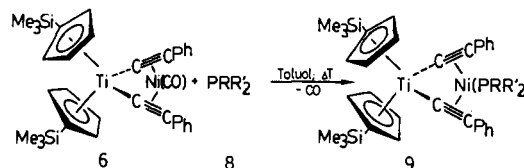
Mit Halogenwasserstoffsäuren HX ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) bzw. Halogenen  $X_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) reagiert **6** in Diethylether oder Dichlormethan bei 25 °C unter Spaltung der Titan – Phenylethynyl- $\sigma$ -Bindung zu Verbindung **7**<sup>[10]</sup>.



Verbindung **7** ist das einzige Reaktionsprodukt, das mit Dichlormethan/*n*-Pentan-Mischungen durch Chromatographie an Kieselgelsäulen eluiert werden kann. Die Ausbeuten sind sehr hoch (Exp. Teil). Vermutlich bilden sich neben **7** zunächst Verbindungen der Art „(HC≡CPh)<sub>2</sub>Ni(CO)“ (Umsetzung von **6** mit HX) bzw. „(XC≡CPh)<sub>2</sub>Ni(CO)“ (Umsetzung von **6** mit X<sub>2</sub>), die dann in Folgeschritten zu in Diethylether oder Dichlormethan unlöslichen Produkten weiterreagieren. Diese Reaktionsabfolge findet ihre Parallele in der Umsetzung von **1a** mit HX oder X<sub>2</sub><sup>[7]</sup>. Hier wird die Bildung von **7** neben HC≡CPh (Umsetzung von **1a** mit HX) bzw. XC≡CPh (Umsetzung von **1a** mit X<sub>2</sub>) beobachtet<sup>[7]</sup>.

#### Umsetzung von **6** mit Phosphiten und Phosphanen

Mit den Phosphiten und Phosphanen **8** reagiert **6** in Toluol unter Substitution der Nickel-ständigen Carbonyl-Gruppe in sehr hoher Ausbeute (>80%) zu den braunen Komplexen **9**, die nach Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan analysenrein erhalten werden.



<b>8, 9</b>	R	R'
<b>a</b>	OMe	OMe
<b>b</b>	C≡CPh	Ph
<b>c</b>	Ph	C≡CPh

Die besseren Ligandeneigenschaften des Phosphits **8a** gegenüber den Phosphanen **8b, c** sind dadurch dokumentiert, daß **8a** bei niedrigerer Temperatur und bedeutend schneller abreagiert als **8b, c**. Versuche, den Ni(PRR<sub>2</sub>)-Baustein in **9** zu verdrängen, mißlingen; es werden, selbst nach breiter Variation der Reaktionsbedingungen, nur die Edukte **8** und **9** in quantitativer Menge wieder zurückerhalten.

Die Verbindungen **9** sind im Vergleich zu **6** in *n*-Pentan mäßig, gut dagegen in Toluol oder Dichlormethan mit brauner Farbe löslich und schmelzen ab ca. 120 °C unter Zersetzung. Die Reaktionsführung **6** → **9** läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen: Nach Zugabe von **8** zu **6** wird die Abnahme der C≡O-Streckschwingungs-Bande der Nickel-ständigen Carbonyl-Gruppe in **6** beobachtet, die nach 3–8 h [**8a**: 3 h; **8b**: 6 h; **8c**: 8 h] vollständig verschwunden ist. Dafür findet man für **9b** und **c** jeweils eine neue Bande bei  $\tilde{\nu} = 2175 \text{ cm}^{-1}$  (**9b**) bzw.  $2170 \text{ cm}^{-1}$  (**9c**), die der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption der C–C-Dreifachbindung im Phenylethynyl-substituierten Phosphan-Liganden entspricht (Exp. Teil).

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **9** erweisen sich zur raschen Identifizierung als wertvoll: So findet man für **9a** die <sup>31</sup>P-Resonanz bei  $\delta = 161.0$ ; die <sup>31</sup>P-Resonanzsignale von **9b** und **9c** werden dagegen bei  $\delta = 6.0$  bzw.  $\delta = -18.0$  beobachtet (Exp. Teil). Im Vergleich zu den Edukten **8** sind die <sup>31</sup>P-Resonanzen in **9** Tieffeld-verschoben und entsprechen koordinativ gebundenen Phosphiten bzw. Alkynylphosphanen<sup>[8,11]</sup>.

Die Substituenten der Cyclopentadienyl-, Alkynyl- und Phosphan-Bausteine in **9** sind <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch eindeutig zu identifizieren und weisen keine Besonderheiten auf (Exp. Teil).

Wie der zweizählige metallorganische Chelat-Ligand **1a** so lassen sich auch die Komplexe **6** und **9**, in denen die beiden Phenylethynyl-Gruppierungen in **1a** koordinativ an den Ni(CO)- bzw. Ni(PRR<sub>2</sub>)-Baustein gebunden sind, elek-

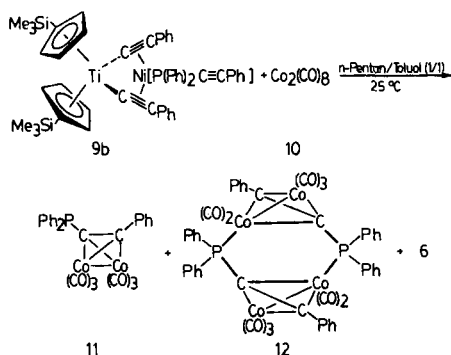
Darstellung und Reaktivität von  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$

trochemisch reversibel reduzieren; es handelt sich dabei um Einelektronenprozesse (Exp. Teil).

### Umsetzung von **9b** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Die bimetallicen Komplexe **9b** und **9c** enthalten im  $\text{Ni}(\text{PRR}_2)$ -Baustein jeweils noch freie, nicht koordinativ gebundene Phenylethynyl-Einheiten, die mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , mehrkernige Komplexe ergeben sollten.

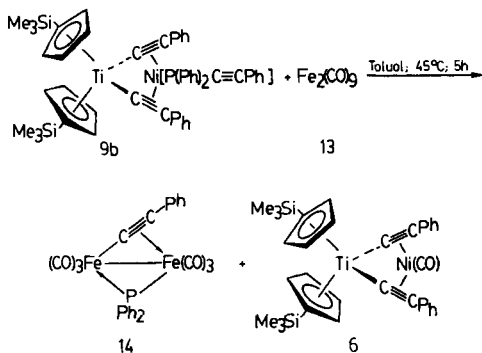
**Reaktion von 9b mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (10):** Mit **10** reagiert **9b** bei 25 °C in *n*-Pentan/Toluol (1:1) zu **6**, **11** und **12**; die Separation der einzelnen Komplexe gelingt durch Chromatographie an Kieselgel und anschließende Kristallisation.



Die Komplexe **6**, **11** und **12** sind die einzigen Produkte, die mit Toluol/*n*-Pentan-Mischungen an Kieselgel eluiert werden können. Sie können aus den tiefroten (**11**) bzw. dunkelbraunen (**12**) Lösungen auskristallisiert werden. Bei 25 °C sind sie über Monate unter Inertgas beständig.

Ein alternativer Syntheseweg für die Darstellung von **11** und **12** ist in der Umsetzung von **8b** mit äquimolaren Mengen **10** in *n*-Pentan/Toluol (1:1) bei 25 °C, gegeben<sup>[12,13]</sup>.

Über Komplexe vom Typ **11** und **12** wurde bereits vor kurzem von uns berichtet<sup>[12]</sup>. Die Bildung von **12** aus **11** kann durch intermolekulare Substitution eines Carbonyl-Liganden im Dicobalt-Tetrahedran-Baustein in **11** durch das Phosphor-Atom eines zweiten  $[\mu\text{-}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Bausteins unter Ausbildung eines sechsgliedrigen  $\text{C}_2\text{Co}_2\text{P}_2$ -Ringsystems gedeutet werden. In **12** sind zwei  $[\mu\text{-}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})]\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Fragmente durch Ausbildung koordinativer Phosphor-Cobalt-Bindungen zu einem cyclischen System zusammengefaßt.



**Reaktion von 9b mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (13):** Behandelt man eine Toluol-Lösung von **9b** mit 2.5 Äquivalenten **13** bei 45 °C, so erhält man unter heftiger CO-Entwicklung und unter Farbwechsel von Braun nach Oliv die Komplexe **6** und **14**, die nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -20 °C analysenrein in Form grüner (**6**) bzw. roter (**14**) Kristalle erhalten werden.

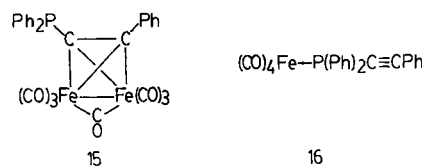
Im zweikernigen Komplex **14** werden die beiden Tricarbonylisen-Einheiten über einen  $\mu$ -Diphenylphosphido-Baustein und ein  $\sigma$ - $\pi$ -gebundenes Phenylethynyl-Fragment miteinander verbrückt.

Verbindung **14** wurde erstmals von Carty et al. durch Umsetzung von **8b** mit **13** dargestellt<sup>[14]</sup>; in der ersten Reaktionsstufe wird dabei  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}\equiv\text{CPh}]$  gebildet, das mit weiterem **13** unter Bindungsspaltung der P-C(Alkynyl)- $\sigma$ -Bindung, zu **14** abreagiert<sup>[14,15]</sup>.

Die Charakterisierung von **11**, **12** und **14** basiert auf dem Vergleich der analytischen Daten dieser Verbindungen mit den Daten von auf anderem Weg synthetisiertem **11**, **12** und **14** (Exp. Teil)<sup>[12-14]</sup>.

Eine denkbare Möglichkeit für die Entstehung von **6** aus den Reaktionspaaren **9b/10** und **9b/13** ist in folgender Reaktionssequenz gegeben: Einleitender Schritt ist vermutlich die  $\eta^2$ -side-on-Koordination der Phenylethynyl-Einheit des Phosphan-Bausteins in **9b** an die Komplexfragmente  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  oder  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ . Aus diesen Zwischenstufen kann dann unter Verdrängung der metallhaltigen Tetrahedrane **11** oder **15** die Rückbildung von **6** durch während der Reaktion freigesetztes Kohlenmonoxid erfolgen; **11** oder **15** reagieren dann zu **12**<sup>[12,13]</sup> oder **14**<sup>[14,15]</sup> weiter (s.o.).

Die Bildung von **6** aus **9b** könnte auch durch Abspaltung des Phosphan-Liganden, der dann mit Metallcarbonyl-Fragmenten von Co oder Fe zu **11**, **12** oder **14** weiterreagiert, erfolgen. Unter dieser Annahme würde mit **13** zunächst **16** gebildet, das dann unter Umorientierung **14** ergibt<sup>[14,15]</sup>. Das dabei gebildete „ $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}$ “ führt dann mit Kohlenmonoxid zu **6**.



Herrn Prof. Dr. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Frau S. Fiedler, für die cyclovoltammetrischen Messungen Herrn D. Günauer und für die Durchführung der Elementaranalysen den Damen K. Rumpf, E. Weiß sowie Herrn E. Müller.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mit absoluten Lösungsmitteln unter  $\text{N}_2$  durchgeführt. – Zur Chromatographie wurde Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm, Fa. Baker Chemicals) verwendet. – Schmp., Zers.-P.: Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp. – IR ( $\text{CaF}_2$ -Küvetten): Perkin-Elmer, Modell 983 G. –  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}$ -

NMR: Bruker AC 200;  $^1\text{H-NMR}$ : 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.27$ ;  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $\delta = 2.04$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ : 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77.0$ );  $^{31}\text{P-NMR}$ : 80.015 MHz, in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K, Standard extern [ $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\delta = 139$ , rel. zu 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ]. — Cyclische Voltammetrie: Elektrolytgefäß Metrohm; Potentiostat Princeton Applied Research Modell 273; Gegenelektrode: Pt-Draht (Durchmesser 0.3 mm); Arbeitselektrode: Pt-Scheibenelektrode (Durchmesser 3 mm), Metrohm Typ RDE 628; Referenzelektrode: SCE Typ Radiometer K 401. — MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8230. — C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Carlo Erba.

A) Darstellung von  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ni}(\text{CO})$  (**6**): 500 mg (0.95 mmol) **1a**<sup>17)</sup> werden in 100 ml Toluol aufgenommen und mit 170 mg (1.00 mmol) **5** in einer Portion versetzt. Es wird spontane CO-Entwicklung und ein Farbwechsel von Orange-Rot über Braun-Oliv nach intensiv Grün beobachtet. Man läßt 1 h bei 25°C rühren, entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und filtriert mit *n*-Pentan/Toluol (5:1) durch Kieselgel (5 × 2.5 cm). Umkristallisation aus *n*-Pentan/Toluol bei -20°C ergibt 550 mg (95%) **6** als grüne Nadeln. — Schmp. 135°C. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2010\text{ cm}^{-1}$  vs [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1857 w [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{C})$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 0.28$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.38 (t,  $J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 5.98 (t,  $J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 7.3–7.7 (m, 10H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.5$  (q,  $J_{\text{C,H}} = 120$  Hz, 6 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 107.7 (d,  $J_{\text{C,H}} = 180$  Hz, 4 C,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 111.7 (d,  $J_{\text{C,H}} = 180$  Hz, 4 C,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 113.8 (s, 2 C, C-*i*/ $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 122.5 (s, 2 C, C-*i*/Ph), 126.8 (d,  $J_{\text{C,H}} = 160$  Hz, 2 C, Ph), 128.3 (d,  $J_{\text{C,H}} = 158$  Hz, 4 C, Ph), 130.1 (s, 2 C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 130.4 (d,  $J_{\text{C,H}} = 160$  Hz, 4 C, Ph), 187.2 (s, 2 C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 200.2 (s, 1 C, CO). — CV [Referenz: Ferrocen ( $E_{1/2} = 395$  mV,  $\Delta E = 81$  mV)]:  $E_{1/2} = 1.75$  V;  $\Delta E = 108$  mV. — FD-MS:  $m/z = 611$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{NiOSi}_2\text{Ti}$  (611.40) Ber. C 64.83 H 5.94  
Gef. C 64.59 H 5.94

B) Umsetzung von **6** mit  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{HBr}$ . — Darstellung von **7** (X = Br). — **6/HBr**: Zu 200 mg (0.33 mmol) **6**, gelöst in 50 ml Dichlormethan oder Diethylether, werden bei 25°C 2.5 Moläquivalente 48proz.  $\text{HBr}$  langsam pipettiert. Nach wenigen Minuten wird ein Farbwechsel von Grün nach Braun beobachtet, und es beginnt sich **7** (X = Br) abzuscheiden. Man läßt noch 20 min rühren und kondensiert danach im Hochvakuum alle flüchtigen Bestandteile ab. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/*n*-Pentan extrahiert und **7** (X = Br) aus Dichlormethan/*n*-Pentan bei -20°C umkristallisiert; Ausb. 130 mg (92%). Die Identifizierung von **7** (X = Br) erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischem Material<sup>10)</sup>.

**6/Br<sub>2</sub>**: 200 mg (0.33 mmol) **6** werden in 50 ml Dichlormethan oder Diethylether bei 25°C gelöst und tropfenweise mit 2 Moläquivalenten  $\text{Br}_2$ , gelöst in 25 ml Dichlormethan bzw. Diethylether, versetzt. Die weitere Reaktionsführung erfolgt analog zur Umsetzung von **6** mit  $\text{HBr}$  (s.o.); Ausb. 120 mg (85%).

C) Umsetzung von **6** mit **8**. — Darstellung der Komplexe **9**: Allgemeine Vorschrift: Je 300 mg (0.49 mmol) **6** werden in 100 ml Toluol aufgenommen und mit äquimolaren Mengen an **8a** (62.0 mg), **8b** (140 mg)<sup>16,17)</sup> oder **8c** (155 mg)<sup>17)</sup> versetzt. **6/8a** läßt man 3 h bei 25°C, **6/8b** 6 h und **6/8c** 8 h bei 45–50°C rühren. Die dabei entstehenden braunen Lösungen werden im Hochvakuum eingengt, mit 5 g Kieselgel versetzt und im Hochvakuum bis zur Rieselbarkeit getrocknet. Anschließend wird bei -20°C an Kieselgel (Säulendimension: 1.5 × 25 cm; *n*-Pentan) chromatographiert. Mit *n*-Pentan/Toluol (20:1 → 15:1) können die entsprechenden Komplexe **9** als braune Zonen eluiert werden. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Hochvakuum und Umkristallisation aus *n*-Pentan

bei -30°C fällt das jeweilige Produkt als dunkelbraune Kristalle an.

**9a**: Ausb. 310 mg (89%). — Schmp. 125°C (Zers. unter Schwarzfärbung). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.26$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.28 (br. s, 9H, OMe), 5.14 (br. s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 5.79 (br. s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 6.8–7.8 (m, 10H, Ph). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.0$  (s). — FD-MS:  $m/z = 707$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{NiO}_3\text{PSi}_2\text{Ti}$  (707.46) Ber. C 59.42 H 6.41  
Gef. C 58.96 H 6.39

**9b**: Ausb. 360 mg (84%). — Schmp. 122°C. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2175\text{ cm}^{-1}$  [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{C})$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.22$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.5–8.0 (m, 33H, Ph/ $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.8$  (s). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 869 (1) [ $\text{M}^+$ ], 732 (1) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ], 641 (2) [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiC}_4\text{Ph}_2\text{NiPC}_2\text{Ph}^+$ ], 582 (2) [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiC}_4\text{Ph}_2\text{Ni}^+$ ], 540 (1) [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiC}_4\text{Ph}_2\text{NiPC}_2\text{Ph}^+$ ], 524 (1) [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiC}_4\text{Ph}_2^+$ ], 504 (3) [ $\text{C}_5\text{H}_4\text{TiC}_4\text{Ph}_2\text{NiPC}_2\text{Ph}^+$ ], 467 (2) [ $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiC}_4\text{Ph}_2\text{NiPC}_2\text{Ph}^+$ ], 445 (2) [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiC}_4\text{Ph}_2\text{Ni}^+$ ], 411 (2) [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiNiPC}_2\text{Ph}^+$ ], 387 (2) [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiC}_4\text{Ph}_2^+$ ], 322 (20) [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}^+$ ], 286 (100) [ $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{Ph}^+$ ], 209 (35) [ $\text{PhPC}_2\text{Ph}^+$ ], 178 (50) [ $\text{C}_2\text{Ph}_2^+$ ], 165 (25) [ $\text{NiPPH}^+$ ], 108 (19) [ $\text{PPH}^+$ ].

$\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{NiPSi}_2\text{Ti}$  (869.70) Ber. C 71.82 H 5.91  
Gef. C 72.03 H 5.94

**9c**: Ausb. 350 mg (80%). — Schmp. 135°C (Zers. unter Schwarzfärbung). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2170\text{ cm}^{-1}$  [ $\text{v}(\text{C}\equiv\text{C})$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 0.23$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.35 (t,  $J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 5.92 (t,  $J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), 6.8–7.6 (m, 25H, Ph). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = -18.0$  (s). — FD-MS:  $m/z = 893$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{NiPSi}_2\text{Ti}$  (893.18) Ber. C 72.56 H 5.76  
Gef. C 72.57 H 5.75

D) Umsetzung von **9b** mit **10**. — Darstellung von **6**, **11** und **12**: 300 mg (0.34 mmol) **9b** werden mit 120 mg (0.35 mmol) **10** in 100 ml *n*-Pentan/Toluol (1:1) bei 25°C zur Reaktion gebracht. Es wird CO-Entwicklung und Farbwechsel der Reaktionslösung von Orange-Braun nach Rot-Braun beobachtet. Nach 3stdg. Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, und der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 20 × 1.5 cm; *n*-Pentan; -20°C). Mit *n*-Pentan/Toluol (10:1) wird eine grüne Zone, die **6** enthält, isoliert [Ausbeute: 160 mg (77%)]. Mit *n*-Pentan/Toluol (5:1) wird eine rote Zone, die **11** enthält und mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) eine braune Zone, die **12** enthält, eluiert. Umkristallisation von **11** aus Toluol/*n*-Pentan und von **12** aus Dichlormethan/*n*-Pentan bei -20°C ergeben 30 mg **11** (16%) und 110 mg **12** (62%). Der Nachweis von **11** und **12** erfolgte durch Spektrenvergleich mit auf anderem Weg dargestelltem **11** und **12**<sup>18,13)</sup> sowie durch Analyse.

E) Umsetzung von **9b** mit **13**. — Darstellung von **6** und **14**: 300 mg (0.34 mmol) **9b** werden in 100 ml Toluol aufgenommen und mit 2.5 Äquivalenten **13** bei 45°C zur Reaktion gebracht. Nach 5 h wird analog zu D) aufgearbeitet; Ausb. 170 mg (82%) **6**; 100 mg (52%) **14**. Der Nachweis von **14** erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischem Material<sup>14,15,18)</sup> sowie durch Analyse.

\* Herrn Dr. Hiroshi Yamazaki zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, C5–C8.

<sup>2)</sup> H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C7–C11.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 2664. — <sup>3b)</sup> M. Ciriano, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G.

- A. Stone, H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1749–1756.
- <sup>[4]</sup> Z.B.: <sup>[4a]</sup> R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, *12*, 323–377. — <sup>[4b]</sup> S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 245–283.
- <sup>[5]</sup> <sup>[5a]</sup> W. Reppe, O. Schlichtung, K. Klager, T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 1–116. — <sup>[5b]</sup> P. W. Jolly, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York, **1984**, Bd. 8, S. 649–670 und dort zit. Lit.
- <sup>[6]</sup> G. van Koten, J. G. Noltes, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York, **1982**, Bd. 2, S. 710–763 und dort zit. Lit.
- <sup>[7]</sup> H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 212–220.
- <sup>[8]</sup> Z.B.: <sup>[8a]</sup> H. Lang, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 1529–1536. — <sup>[8b]</sup> H. Lang, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 259–264.
- <sup>[9]</sup> Verbindung **6** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit  $a = 1154.7(6)$ ,  $b = 3037(3)$ ,  $c = 2125(2)$  pm;  $V = 7451(10) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 8$ . Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 298 K im Bereich  $2 \leq 2\theta \leq 46^\circ$  3899 Reflexe gemessen [ $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.3 \text{ cm}^{-1}$ ; Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.069$  pm;  $\omega$ -Scan mit  $3.5 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$  und  $\Delta\omega = 0.85$ ]. Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS): Direkte Methoden. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 1933 unabhängigen Reflexen [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] zu  $R = 0.15$  und  $R_w = 0.20$  (verfeinerte Parameter: 304). Aufgrund der schlechten *R*-Werte wurde auf eine Datenhinterlegung verzichtet.
- <sup>[10]</sup> <sup>[10a]</sup> P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2106–2110. — <sup>[10b]</sup> M. F. Lappert, C. J. Pickett, P. I. Riley, P. I. Yarrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 805–813.
- <sup>[11]</sup> Z.B.: H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 137–155 und dort zit. Lit.
- <sup>[12]</sup> H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 131–135.
- <sup>[13]</sup> H. A. Patel, A. J. Carty, N. K. Hota, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 247–263.
- <sup>[14]</sup> A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 113–130 und dort zit. Lit.
- <sup>[15]</sup> W. F. Smith, J. Yule, N. J. Taylor, H. N. Paik, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1593–1600.
- <sup>[16]</sup> Z.B.: M. P. Simonnin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *C. R. Acad. Sci., Ser. 3* **1984**, *258*, 1537–1540.
- <sup>[17]</sup> A. J. Carty, N. K. Hota, T. W. Ng, H. A. Patel, T. J. O'Connor, *Canad. J. Chem.* **1971**, *49*, 2706–2711 und dort zit. Lit.
- <sup>[18]</sup> H. A. Patel, R. G. Fischer, A. J. Carty, D. V. Naik, G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C49–C52.

[208/91]

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 128276-78-8 / **5**: 13463-39-3 / **6**: 138923-90-7 / **7** (X = Br): 82696-62-6 / **8a**: 121-45-9 / **8b**: 7608-17-5 / **8c**: 27258-73-7 / **9a**: 138923-91-8 / **9b**: 138923-92-9 / **9c**: 138923-93-0 / **10**: 10210-68-1 / **11**: 138901-63-0 / **12**: 41894-34-2 / **13**: 15321-51-4 / **14**: 52970-25-9