

Allenkomplexe des Titanocens und Zirconocens: Darstellung und Reaktivität

Paul Binger*, Franz Langhauser, Petra Wedemann, Barbara Gabor, Richard Mynott und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 2. August 1993

Key Words: Titanocene, complexes of / Zirconocene, complexes of / Allene complexes / 1-Metalla-2,5-dimethylen-cyclopentane complexes

Allene Complexes of Titanocene and Zirconocene: Synthesis and Reactivity

Bis(trimethylphosphane)titanocene (**1**) and (η^2 -Ethene)(trimethylphosphane)titanocene (**2**) react with one equivalent of allene (**3a**), phenylallene (**3b**), 1,1-dimethylallene (**3c**), and 1,1-diphenylallene (**3d**) readily by displacement of one trimethylphosphane from **1** and of ethene from **2** to give regioselectively the corresponding (η^2 -allene)(trimethylphosphane)titanocene complexes **4a–d** in good yields. From (η^2 -1-butene)(trimethylphosphane)zirconocene (**6**) and **3d** the corresponding (1,2- η^2 -3,3-diphenylallene)zirconocene complex **7d** is obtained in the same manner. The structures of these new allene complexes have been established unambiguously

by ^1H - and ^{13}C -NMR-spectroscopy. A crystal structure analysis of the titanocene complex **4d** confirms the spectroscopic structure determination. All the above mentioned allene-metalloocene complexes consume readily a second equivalent of the allene derivatives to produce, in most cases, regioselectively the corresponding 1-metalla-2,5-dimethylenecyclopentane derivatives **5a–d** ($M = \text{Ti}$) and **8c, d** ($M = \text{Zr}$); only the (allene)zirconocene complex **7a** gives rise to a 1:1 mixture of the regioisomers **8a** and **9**. More conveniently **5a–d** and **8c, d** are synthesized directly from metallocene dichloride and the corresponding allenes **3**.

Nach jüngsten Untersuchungen verläuft die Synthese von 1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-1-metallacyclopentanen ($M = \text{Ti, Zr}$) aus Metallocendichloriden, Hauptgruppenmetallorganen, wie Alkylolithiumverbindungen oder Alkylmagnesiumhalogeniden, und Alkenen über (η^2 -Alken)metallocene, die dann mit überschüssigem Alken unter oxidativer Kuppelung weiterreagieren^[1,2] (Schema 1). In Anwesenheit geeigneter Triorganylphosphane, z.B. Trimethylphosphan, können die η^2 -Alkenkomplexe des Zirconocens als Triorganylphosphan-Addukte in kristalliner Form abgefangen werden^[3]. Mit $M = \text{Ti}$ entsteht hierbei Bis(trimethylphosphan)titanocen^[3b], das aber seinerseits als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von (η^2 -Alken)- oder (η^2 -Alkin)titanocenkomplexen eingesetzt werden kann^[4]. Die Bildung der (Alken)zirconiumkomplexe aus Dialkylzirconocen ist offensichtlich ein intramolekularer Prozeß, wobei ein β -H-Atom einer Alkylgruppe direkt auf das α -C-Atom der zweiten Alkylgruppe übertragen wird^[5].

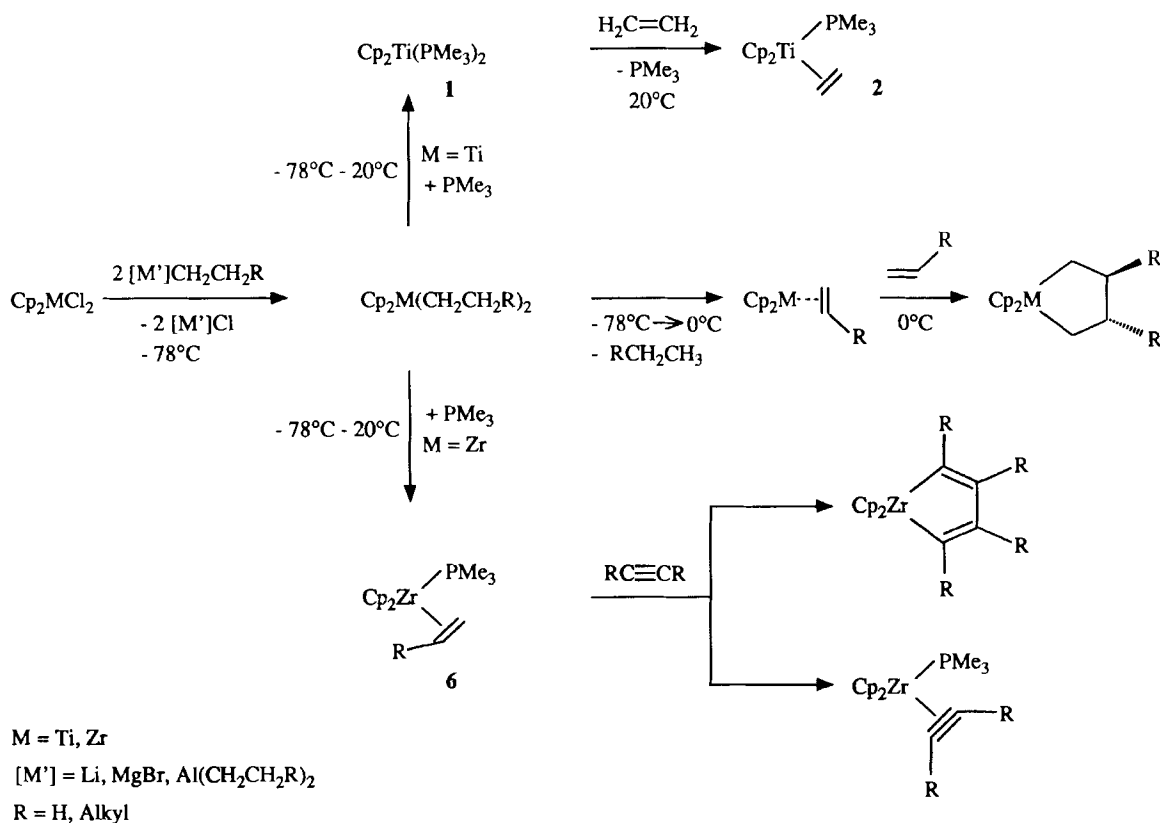
Stärkere π -Komplexbildner, wie Alkine oder gespannte Olefine, können Ethylen oder 1-Alkene aus ihren (η^2 -Alken)metallocenkomplexen verdrängen, woraus sich neue Möglichkeiten zur Darstellung von η^2 -Alkin- oder η^2 -Alkenkomplexen ergeben^[3b]. Dieser Syntheseweg ist aber in manchen Fällen nicht brauchbar, da mit bestimmten Alkenen oder Alkinen die Weiterreaktion zu den entsprechenden Metallacyclen schneller ist als die π -Komplexbildung^[6].

Wir haben die Reaktionsmöglichkeiten nach Schema 1 genutzt, um einerseits über die Titankomplexe **1** und **2** sowie die Zirconiumkomplexe **6** (η^2 -Allen)(trimethylphos-

phan)-Komplexe des Titanocens und Zirconocens darzustellen, andererseits auf direktem Weg über den thermischen Zerfall der Metallocendialkyle in Anwesenheit von mindestens zwei Äquivalenten eines Allens Dimethylenmetallacyclopentan-Derivate zu gewinnen. (η^2 -Allen)(trimethylphosphan)-Komplexe des Titanocens und Zirconocens waren bisher unbekannt und galten bis in die jüngste Zeit aus Allen und passenden Cp_2M -Komplexen als nicht darstellbar^[7]. Kürzlich ist es jedoch gelungen (η^2 -3-Methyl-1,2-cyclohexadien)- und (η^2 -3-Methyl-1,2-cycloheptadien)(trimethylphosphan)zirconocen zu gewinnen, wobei die beiden 1,2-Cycloalkandiene in der Koordinationssphäre des Metalls generiert werden^[7]. Auch Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^2 -phenylallen)titan ist bekannt^[8]. Die Synthese von Dimethylenzirconacyclopentanen aus Allenen und (C_5Me_5)₂-Komplexen ist an zwei Beispielen dokumentiert^[9]. Dagegen sind (η^2 -Allen)metall-Komplexe des Nickels^[10], Palladiums, Platins^[11], Rhodiums^[12], Iridiums^[13] und Rheniums^[14] schon länger bekannt.

Die Darstellung der (η^2 -Allen)(trimethylphosphan)titanocen-Komplexe **4a–d** aus Bis(trimethylphosphan)titanocen (**1**) oder (η^2 -Ethen)(trimethylphosphan)titanocen (**2**) und Allen (**3a**) bzw. den Allenderivaten **3b–d** gelingt nur unter streng kontrollierten Bedingungen, da die Geschwindigkeitsunterschiede der Bildung von **4a–d** und ihrer Weiterreaktion mit überschüssigem Allen zu den 2,5-Dimethylen-1-titanacyclopentan-Derivaten **5a–d** sehr gering sind (Gl. 1). Man erhält die Komplexe **4a–d** am besten, indem man bei 0°C eine äquimolare Menge des betreffenden Al-

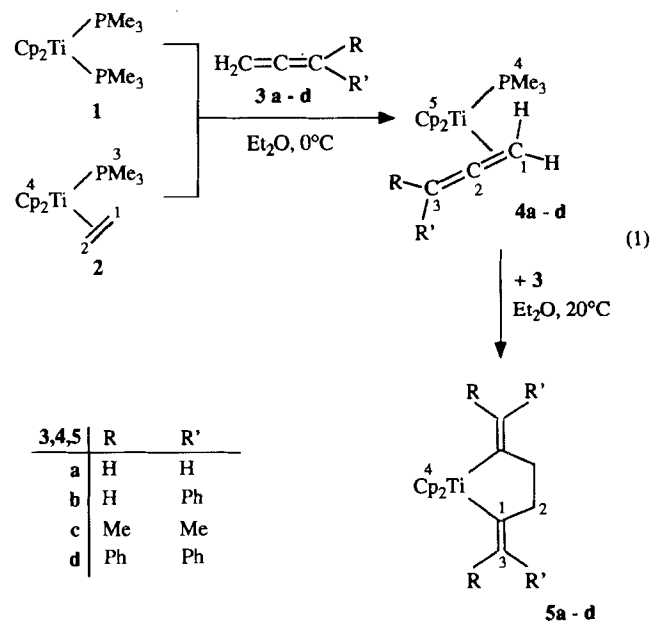
Schema 1. Reaktionsmöglichkeiten mit "in situ" aus Metallocendichloriden dargestellten Metallocendialkylen



lens zu einer Lösung der Titanocenkomplexe **1** oder **2** in Et_2O tropft. Sie lassen sich als orangefarbene (**4a**, **4b**) bzw. okkerfarbene (**4c**, **4d**) Kristalle in 50proz. (**4a**, **4b**) bis über 80proz. Ausbeute isolieren. Die substituierten Allenkomplexe **4b-d** sind bei Raumtemperatur in fester Form wie auch in Lösung unbegrenzt stabil, nicht jedoch der Allenkomplex **4a**. Dieser lagert sich z.B. in THF-Lösung langsam in einen zweiten Komplex um, dessen Struktur noch nicht sicher ermittelt werden konnte. Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer Mischung von **4a** und dem neuen Komplex können die neu auftretenden Signale einem 2,5-Dimethyl-1-titanacyclopentadien zugeordnet werden; demnach würde sich **4a** in (1-Propin)(trimethylphosphan)titanocen umlagern, das seinerseits nur in Form des Kupplungsproduktes mit einem weiteren Propin nachgewiesen werden kann.

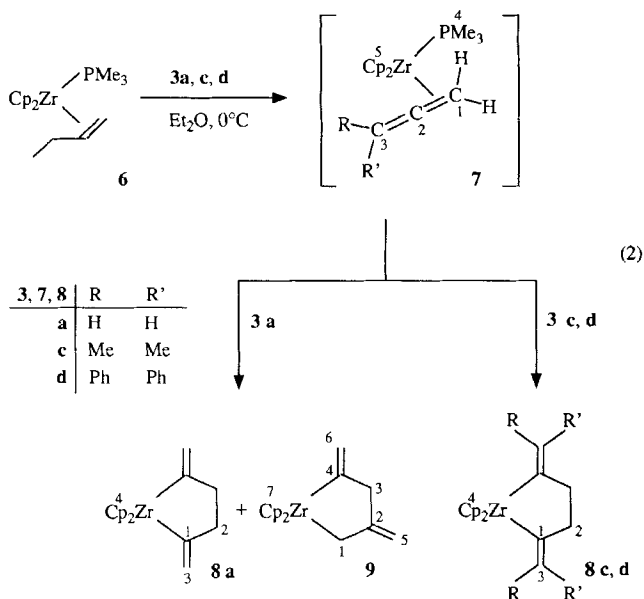
Eine gezielte Darstellung von $(\eta^2\text{-Allen})(\text{trimethylphosphan})\text{zirconocen-Komplexen}$ auf analogem Weg, hier bietet sich als Ausgangsmaterial das leicht zugängliche $(\eta^2\text{-1-Buten})(\text{trimethylphosphan})\text{zirconocen}$ (**6**) an^[3b], gelingt im allgemeinen nicht. Mit den Allenen **3a-c** wird immer nur ein 1:1-Gemisch aus **6** und den Dimethylen-1-zirconacyclopentane-Derivaten **8** bzw. **9** gefunden. Nur mit 3,3-Diphenylallen (**3d**) kann man den Allenkomplex **7d** mit ca. 31% Ausbeute als Kristallpulver isolieren. Daneben bildet sich der Dimerenkomplex **8d** mit ca. 8% Ausbeute (Gl. 2).

Dagegen sind die Dimethylen-1-Zirconacyclopentane-Derivate **8a-d** und **9** bequem zugänglich, wenn man **6** mit zwei Äquivalenten der betreffenden Allene umgesetzt.

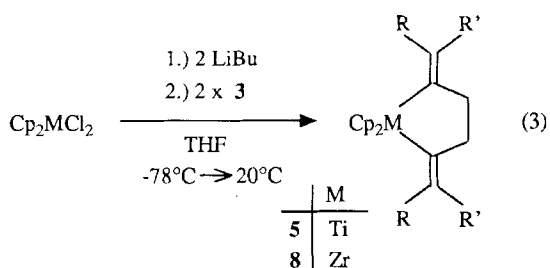


Die Isolierung des Buten-Zirconocenkomplexes **6** läßt sich auch umgehen, indem man Zirconocendichlorid nacheinander mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium und der Allene **3a-d** reagieren läßt.

In beiden Fällen ist die Bildung der substituierten Dimethylen-1-zirconacyclopentane-Derivate **8b-d** regioselektiv; es entstehen immer nur die entsprechend substituierten 2,5-



Methylen-1-zirconacyclopentan-Derivate. Mit Allen (**3a**) erhält man allerdings ein 1:1-Gemisch der 2,5-Dimethylen- und 2,4-Dimethylen-1-zirconacyclopentane **8a** und **9**. Ähnliche Beobachtungen wurden schon früher bei der Reaktion von $[(C_5Me_5)_2ZrN_2]N_2$ mit Allen (**3a**) und 1,3-Dimethylallen gemacht. Mit **3a** wurde das zu **9** analoge Zirconacyclopentan-Derivat gebildet, während 1,3-Dimethylallen das entsprechende 2,5-Diethyliden-1-zirconacyclopentan-Derivat lieferte^[9].



Nach Gl. (3) sind auch die 2,5-Dimethylen-1-titanacyclopentan-Derivate **5a–d** in meist guten Ausbeuten darstellbar. Alternativ können **5a–d** aus den vorgefertigten Titanocen(II)-Komplexen **1** oder **2** gewonnen werden (Gl. 1). Alle Darstellungsvarianten verlaufen regioselektiv zu den Komplexen **5a–d**.

Die hier beobachtete Regioselektivität der Dimerisierung von Allenen am Metallocen-Derivat zu den 2,5-Dimethylen-1-metallacyclopentan-Derivaten ist außergewöhnlich und ist auch mit der aufgrund von Berechnungen erwarteten Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen^[15] nicht vereinbar. Die bisher beschriebenen Dimethylen-1-metallacyclopentane von Metallen der 8. Nebengruppe, die durch Allendimerisierung an niederwertigen Metallkomplexen entstanden sind, weisen die von der Theorie geforderten Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen auf. Beispiele hierfür liegen in Form von Platin^[16], Nickel^[17], Rhodium^[12] und Iridiumkomplexen^[13] vor. Auch sind Dirutheniumkomplexe mit der 3,4-Dimethylenbutandiyl-Einheit bekannt^[18]. In dieser Ar-

beit wurde als Nebenprodukt ein Dirutheniumkomplex beschrieben, der durch Kopf-Kopf-Verknüpfung zweier Allenen entstanden ist. Es ist anzunehmen, daß bei den Titan- und Zirkonacyclopentanen sterische Gründe die Bildung der 3,4-Dimethylderivate verhindern.

Die Struktur aller in vorliegender Arbeit beschriebenen (η^2 -Allen)metallocen- und Dimethylen-1-metallacyclopentan-Komplexe wurden NMR-spektroskopisch zweifelsfrei bestimmt. Zusätzlich wurde vom 3,3-Diphenylallenkomplex **4d** eine Kristallstrukturanalyse angefertigt und so dessen Struktur im festen Zustand festgelegt.

Alle neuen Verbindungen ergeben befriedigende Elementaranalysen; von den Metallacyclopentan-Derivaten **5a–d** und **8c, d** können die Molmassen massenspektroskopisch bestimmt werden. Charakteristisch für die NMR-Spektren der (η^2 -Allen)(trimethylphosphan)metallocene **4a–d** und **7d** sind die starken Hochfeldverschiebungen für die Signale der beiden äquivalenten 1-H-Atome am π -gebundenen Kohlenstoff C-1 bzw. das Signal von C-1 [Numerierung der H- und C-Atome siehe Gl. (1) und (2)]. Sie liegen bei $\delta = 0.13–0.78$ für 1-H und $6.5–12.5$ für C-1 und somit in einem Bereich, der z. B. auch für (η^2 -Alken)metallocen-Komplexe von Titan und Zirkonium charakteristisch ist^[3b]. Demgegenüber fallen die 1-H-NMR-Hochfeldverschiebungen bei den η^2 -Allenkomplexen des Platins und Palladiums ($\delta = 2.3–2.5$) deutlich geringer aus^[11b]. Indikativ für eine starke Wechselwirkung des Metalls mit der π -gebundenen Doppelbindung ist auch die Signallage für C-2 in den ¹³C-NMR-Spektren. Mit $\delta = 173.1–194.3$ liegt sie in einem Bereich typisch für an Ti oder Zr σ -gebundene sp^2 -Kohlenstoffatome^[4b,9,19]. Die extreme Tieffeldverschiebung des Signals des zentralen C-Atoms von Allenen^[20] wird demnach in dessen η^2 -Metallkomplexen kaum verändert. Dies ist jedoch eher zufällig und wird durch zwei gegenläufige Effekte bewirkt: der Hochfeldverschiebung verursacht durch den Übergang des Allen- sp - in einen sp^2 -Kohlenstoff wirkt eine Wechselwirkung des Metalls mit den π -Elektronen der benachbarten Doppelbindung entgegen. Für die 3-H-Atome und die Substituenten an C-3 ergibt sich eine leichte Tieffeldverschiebung, außerdem werden die beiden 3-H-Atome und die Substituenten an C-3 aufgrund ihrer unterschiedlichen Lage zum Metallatom inäquivalent. In Analogie zu früheren Zuordnungen weisen wir die höheren Lagen den Signalen von *syn*-3-H in **4a** bzw. der *syn*-ständigen Methylgruppe in **4c** zu (siehe Tab. 1 und 2). Bei **4a** wurde diese Zuordnung durch ein 2D-NOESY Spektrum bestätigt; ein NOE-Kreuzpeak wurde zwischen dem ¹H-Signal bei 5.29 ppm und dem Cp-Signal beobachtet.

Bedingt durch die hohe Molekülsymmetrie wird bei den NMR-Spektren der 2,5-Dimethylen-1-metallacyclopentane **5a–d** und **8a, c, d** nur eine stark reduzierte Zahl von Signalen beobachtet (Tab. 3, 4). Sowohl in den ¹H- wie auch in den ¹³C-NMR-Spektren tritt jeweils nur ein Cp-Signal im erwarteten Bereich auf. Für die sechs C-Atome des 2,5-Dimethylen-1-metallacyclopentan-Rings werden nur drei Signale beobachtet. Die Signallagen, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (siehe Tab. 4) lassen nur die vorgeschlagene Struktur zu. In Übereinstimmung hiermit beob-

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (in $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 MHz, $J_{(\text{H},\text{i},\text{j})}$ und $J_{(\text{H},\text{P})}$ in Hz) der $(\eta^2\text{-Allen})(\text{trimethylphosphan})\text{metallocene}$ **4a–d** und **7d**^[a]

	1-H	(E)-3-H	(Z)-3-H	4-H	5-H	R	R'
4a ^[b]	δ 0.26	6.20	5.29	1.35	4.92	–	–
	$J_{(\text{H},\text{i},\text{j})}$ 3.3	3.3; 2.4	3.3; 2.4	–	–	–	–
	$J_{(\text{H},\text{P})}$ 9.2	–	2.0	4.7	2.4	–	–
4b ^[b]	δ 0.78	–	6.78	1.42	4.98	–	^[c]
	$J_{(\text{H},\text{i},\text{j})}$ 3.1	–	3.1	–	–	–	–
	$J_{(\text{H},\text{P})}$ 9.0	–	3.1	5.8	2.4	–	–
4c ^[d]	δ 0.13	–	–	1.32	4.89	1.80	1.93
	$J_{(\text{H},\text{i},\text{j})}$ n.a. ^[e]	–	–	–	–	2.2	n.a. ^[e]
	$J_{(\text{H},\text{P})}$ n.a. ^[e]	–	–	3.5	–	–	–
4d ^[d]	δ 0.58	–	–	1.34	5.02	7.5–6.7	–
	$J_{(\text{H},\text{i},\text{j})}$ –	–	–	–	–	m	–
	$J_{(\text{H},\text{P})}$ –	–	–	4.8	–	–	–
7d ^[d]	δ 0.37	–	–	1.40	5.31	7.5–6.9	–
	$J_{(\text{H},\text{i},\text{j})}$ –	–	–	–	–	m	–
	$J_{(\text{H},\text{P})}$ 6.0	–	–	6.0	1.9	–	–

^[a] Numerierung der H-Atome siehe Gl. (1) und (2). – ^[b] Bei -30°C . – ^[c] 7.64 (d, *o*-H); 7.18 (t, *m*-H); 6.92 (t, *p*-H). – ^[d] Bei 25°C . – ^[e] n.a. = Signale nicht aufgelöst.

Tab. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (in $[\text{D}_8]\text{THF}$, 75.5 MHz, $^1J_{(\text{C},\text{H})}$ und $J_{(\text{C},\text{P})}$ in Hz) der $(\eta^2\text{-Allen})(\text{trimethylphosphan})\text{metallocene}$ **4a–d** und **7d**^[a]

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	R	R'
4a ^[b]	δ 7.8	194.3	107.4	17.0	100.2	–	–
	C,H-Mult. t	s	t	q	d	–	–
	$^1J_{(\text{C},\text{H})}$ 150	–	155	128	172	–	–
	$J_{(\text{C},\text{P})}$ 22.8	5.8	5.1	15.5	–	–	–
4b ^[c]	δ 12.5	192.5	125.7	17.5	100.6	–	141.8 ^[d]
	C,H-Mult. t	s	d	q	d	–	s
	$^1J_{(\text{C},\text{H})}$ 149	–	150	127	170	–	–
	$J_{(\text{C},\text{P})}$ 22.9	6.0	3.6	15.3	–	–	–
4c ^[c]	δ 6.5	173.1	118.0	17.3	99.8	29.3	24.1
	C,H-Mult. t	s	s	q	d	q	q
	$^1J_{(\text{C},\text{H})}$ 149	–	–	128	172	123	123
	$J_{(\text{C},\text{P})}$ 21.9	5.5	4.4	14.7	–	–	–
4d ^[b]	δ 11.4	194.9	133.8	16.6	100.8	150.4 ^[d]	144.4 ^[d]
	C,H-Mult. t	s	s	q	d	s(t)	s(t)
	$^1J_{(\text{C},\text{H})}$ 148	–	–	128	173	–	–
	$J_{(\text{C},\text{P})}$ 24.7	6.1	5.7	15.8	–	–	–
7d ^[c]	δ 8.4	189.7	139.6	16.8	102.2	149.3 ^[d]	147.3 ^[d]
	C,H-Mult. t	s	s	q	d	s	s
	$^1J_{(\text{C},\text{H})}$ 143	–	–	128	171	–	–
	$J_{(\text{C},\text{P})}$ 17.4	7.0	–	17.5	–	–	–

^[a] Numerierung der C-Atome siehe Gl. (1) und (2). – ^[b] Bei -80°C . – ^[c] Bei -30°C . – ^[d] nur *ipso*-C-Atome angegeben. – ^[e] Bei 25°C .

achtet man in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein breites Singulett für die H-Atome der beiden Ringmethylengruppen [2-H, Numerierung siehe Gl. (1) und (2)], während in den Komplexen **5a** und **8a** die olefinischen Methylenprotonen (3-H) wegen ihrer *syn*- und *anti*-Stellung zum Zentralmetall zwei Dubletts liefern. Die Zuordnung der Signale folgt Literaturangaben^[9]. Die *anti*-Stellung der Phenylgruppen im Titan-komplex **5b** ergibt sich aus der Signallage von 3-H.

Demnach besitzt das Metall in beiden Komplexen eine tetraedrische Umgebung, wobei in **4a–d** und **7d** die drei C-Atome des Allens und das P-Atom des Phosphans in einer Ebene liegen. Letzteres wird auch durch eine

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (in $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C , 200 MHz, $J_{(\text{H},\text{i},\text{j})}$ in Hz) der 1-Metallacyclopentane **5a–d** und **8a, c, d**^[a]

	2-H	(E)-3-H	(Z)-3-H	4-H	R	R'
5a	δ 2.26	5.01	3.37	6.30	–	–
	J –	2.2	2.2	–	–	–
5b	δ 2.67	–	4.76	6.46	–	^[b]
	J –	–	–	–	–	–
5c	δ 2.00	–	–	6.25	0.77	1.25
	J –	–	–	–	–	–
5d	δ 2.23	–	–	6.04	7.2–6.9	–
	J –	–	–	–	m	–
8a	δ 2.33	5.48	4.11	6.35	–	–
	J –	3.7	3.7	–	–	–
8c	δ 2.41	–	–	6.06	1.07	1.62
	J –	–	–	–	–	–
8d	δ 2.44	–	–	5.98	7.2–7.0	–
	J –	–	–	–	m	–

^[a] Numerierung der H-Atome siehe Gl. (1) und (2). – ^[b] 6.97 (d, *o*-H); 7.14 (t, *m*-H); 6.93 (t, *p*-H).

Tab. 4. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C , 50.3 MHz, $^1J_{(\text{C},\text{H})}$ in Hz) der 1-Metallacyclopentane **5a–d** und **8a, c, d**^[a]

	C-1	C-2	C-3	C-4	R	R'
5a	δ 209.9	43.2	112.0	116.3	–	–
	C,H-Mult. s	t	dd	d	–	–
	J –	126	148; 153	175	–	–
5b	δ 205.5	37.1	126.5	116.8	–	140.3 ^[b]
	C,H-Mult. s	t	d	d	–	s
	J –	125	150	173	–	–
5c	δ 186.7	31.3	124.2	114.4	25.5	20.7
	C,H-Mult. s	t	s	d	q	q
	J –	124	–	174	123	124
5d	δ 197.8	36.0	142.1	114.8	148.1 ^[b,c]	147.4 ^[b,c]
	C,H-Mult. s	t	s	d	s	s
	J –	127	–	175	–	–
8a	δ 201.1	43.9	118.1	113.4	–	–
	C,H-Mult. s	t	dd	d	–	–
	J –	125	146; 154	173	–	–
8c ^[d]	δ 178.2	30.8	130.9	111.0	27.1	20.3
	C,H-Mult. s	t	s	d	q	q
	J –	125	–	173	123	124
8d	δ 191.6	36.5	148.1	112.2	149.1 ^[b,c]	146.1 ^[b,c]
	C,H-Mult. s	t	s	d	s	s
	J –	127	–	173	–	–

^[a] Numerierung der C-Atome siehe Gl. (1) und (2). – ^[b] Nur *ipso*-C-Atom angegeben. – ^[c] Zuordnung austauschbar. – ^[d] In C_6D_6 .

Kristallstrukturanalyse des Titankomplexes **4d** bestätigt (Abb. 1).

Der (3,3-Diphenylallen)titanocen-Komplex **4d** ist wie analog zusammengesetzte Alkin-^[1b,3a] und Alken-Komplexe des Zirkoniums^[3b] aufgebaut. Die pseudotetraedrisch angeordneten Liganden besetzen je eine Koordinationsstelle am Metall, die Cp-Liganden sind gestaffelt^[21] angeordnet und schließen einen D1–Zr–D2-Winkel von 133.7° ein (D1, D2 = Schwerpunkt der Cp-Ringe). Der Allen-Ligand ist abgewinkelt [$\text{C1–C2–C3} = 132.8(3)^\circ$] und die η^2 -gebundene Doppelbindung zwischen C1 und C2 mit $1.423(5)$ Å deutlich aufgeweitet; der C1–C2-Abstand liegt aber im

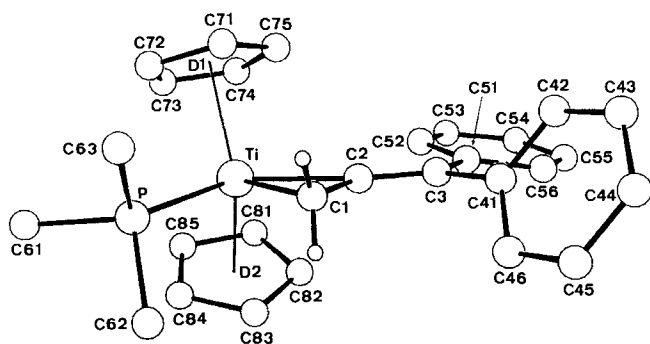


Abb. 1. Molekülstruktur von **4d**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti–D1 2.086, Ti–D2 2.084, Ti–P 2.569(1), Ti–C1 2.241(3), Ti–C2 2.188(3), P–C61 1.829(5), P–C62 1.829(4), P–C63 1.820(4), C1–C2 1.423(5), C2–C3 1.344(4), C3–C41 1.507(4), C3–C51 1.490(4); D2–Ti–D1 133.7(1), C2–Ti–P 111.2(1), C1–Ti–P 73.8(1), C2–Ti–C1 37.4(1), C1–C2–Ti 73.3(2), C2–C1–Ti 69.3(2), C3–C2–Ti 153.9(2), C3–C2–C1 132.8(3), D1–Ti–P 102.2(1), D2–Ti–P 102.1(1), D1–Ti–C1 111.2(1), D1–Ti–C2 104.2(1), D2–Ti–C1 113.1(1), D2–Ti–C2 102.7(1)

Bereich von Doppelbindungen vergleichbarer Alken-^[3b] und cyclischer Allen-Komplexe des Zirkonocens^[7] oder bekannter Allen-Komplexe des Platins^[22] und Palladiums^[23]. Demgegenüber besitzt die C2–C3-Doppelbindung mit 1.344(4) Å einen nur geringfügig veränderten Doppelbindungsabstand.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – MS^[24]: Varian CH-5 bei 70 eV. – ¹H-NMR: Bruker AM200, AMX400; ¹³C-NMR: Bruker AMX300. Die ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen wurden auf die Lösungsmittelsignale bezogen und auf TMS umgerechnet. [THF: ¹H, β-CHD, δ_H = 1.73; ¹³C, β-CD₂, δ_C = 25.28]. Bei den ¹³C-NMR-Daten beziehen sich die angegebenen Multiplizitäten nur auf direkt gebundene Protonen. – ³¹P-NMR: Bruker WP80, WM300, externer Standard H₃PO₄. – Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr.

Chemikalien: Cp₂TiCl₂ (Aldrich); Cp₂ZrCl₂ (Fluka), *n*-Butyllithium als Hexanlösung (Metallgesellschaft); Allen (Deutsche Edelgas GmbH). Die folgenden Chemikalien wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: Cp₂Ti(PMe₃)₂ (**1**)^[25]; (1-Buten)(trimethylphosphan)zirkonocen (**6**)^[3b]; Phenylallen (**3b**)^[26], 1,1-Dimethylallen (**3c**)^[26], 1,1-Diphenylallen (**3d**)^[26].

(η^2 -Ethen)(trimethylphosphan)titanocen^[4a,27] (**2**): In eine Lösung von 5.00 g (15.1 mmol) **1** in 50 ml Pentan wird bei Raumtemp. 0.5 h Ethen eingeleitet. Man filtriert den ausgefallenen roten, mikrokristallinen Niederschlag ab, wäscht ihn mit ca. 20 ml Pentan und trocknet bei 0.5 Torr; Ausb. 3.61 g (85%) **2** mit Zers.-P. 87°C. – ³¹P-NMR ([D₈]THF), 89 MHz: +30°C: kein Signal erkennbar; –30°C: δ = 30.4 (s); –80°C: 31.5 (s). – ¹H-NMR ([D₈]THF, 200 MHz): +30°C: δ = 0.60 (s, 1-H, 2-H); ca. 1.3 (br. m, 3-H); 4.82 (s, 4-H); –30°C: 0.53 (s, 1-H, 2-H); 1.29 (d, *J*_{P,H} = 4.5 Hz, 3-H); 4.80 (s, 4-H); –80°C: 0.49 (s, 1-H, 2-H); 1.30 (d, *J*_{P,H} = 5.2 Hz, 3-H); 4.81 (s, 4-H). – ¹³C-NMR ([D₈]THF, 75.5 MHz): –30°C: δ = 31.8 (¹*J*_{C,H} = 152, *J*_{P,C} = n.a., C-2); 27.6 (¹*J*_{C,H} = 150, *J*_{P,C} = 14.9 Hz, C-1); 17.4 (¹*J*_{C,H} = 129, *J*_{P,C} = 13.7 Hz, C-3); 99.3 (¹*J*_{C,H} = 171 Hz, C-4); –80°C: 31.1 (*J*_{C,P}: n.a., C-2); 27.0 (*J*_{P,C} = 15.4 Hz, C-1); 17.0 (*J*_{P,C} = 14.2 Hz, C-3); 99.3 (C-4); Numerierung der H- und C-Atome siehe Gl. (1). – C₁₅H₂₃PTi (282.2): ber. C 63.84, H 8.21, P 10.98; gef. C 63.40, H 8.34, P 10.64.

(η^2 -Allen)(trimethylphosphan)titanocen (**4a**): Zu 0.65 g (2.3 mmol) **2**, gelöst in 20 ml Diethylether, werden bei 0°C 1.28 ml einer 1.8 M Lösung von Allen in Diethylether (92 mg, 2.3 mmol) getropft. Die hierbei entstehende dunkelrote Lösung wird 1 h gerührt, dann auf –78°C abgekühlt, wobei innerhalb von 24 h orangerote Kristalle ausfallen. Man filtriert diese ab, trocknet sie bei 0.5 Torr und bewahrt sie bei –78°C auf; erhalten werden 0.35 g (50%) verunreinigtes **4a** [80% **4a**, 20% (³¹P-NMR) unbekanntes Verbindung]. – ³¹P-NMR ([D₈]THF, 89 MHz, –80°C): δ = 24.4 (s); Verunreinigung: δ = 26.5 (s). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 2. – C₁₆H₂₃PTi (294.2): ber. C 65.32, H 7.88, P 10.53; gef. C 65.08, H 8.15, P 9.69.

(1,2- η^2 -3-Phenylallen)(trimethylphosphan)titanocen (**4b**): Zu einer Lösung von 1.03 g (3.64 mmol) **2** in 30 ml Diethylether werden bei 0°C 0.70 g (3.64 mmol) **3b** gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann die nunmehr dunkelrote Lösung auf –78°C abgekühlt. Man filtriert den ausgefallenen, orangen, pulverförmigen Niederschlag ab und erhält nach Trocknen bei 0.5 Torr 0.66 g (49%) **4b**. Aus der Mutterlauge können nach nochmaligem Abkühlen auf –78°C 80 mg (5.3%) **5b** als orangerote Kristalle erhalten werden. – **4b**: ³¹P-NMR ([D₈]THF, 89 MHz, –80°C): δ = 23.9 (s). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 2. – C₂₂H₂₇PTi (370.1): ber. C 71.35, H 7.35; gef. C 71.06, H 7.46.

Anmerkung: Analog obiger Darstellung erhält man aus 0.93 g (2.81 mmol) **1** und 0.54 g (2.81 mmol) **3b** 0.65 g eines orangen Pulvers, das aus 70% **4b** und 30% **5b** besteht (ber. aus Cp-Signalintensitäten des ¹H-NMR-Spektrums).

(1,2- η^2 -3,3-Dimethylallen)(trimethylphosphan)titanocen (**4c**): Zu einer Lösung von 1.59 g (4.8 mmol) **1** in 20 ml Pentan pipettiert man bei 0°C 0.5 ml **3c**, entfernt dann das Kältebad, rührt 1 h bei Raumtemp., filtriert danach den Niederschlag ab, wäscht diesen zweimal mit je 4 ml kaltem Pentan und trocknet ihn bei 0.5 Torr; man erhält 1.23 g **4c** (79%) als ockerfarbendes Pulver vom Zers.-P. 116°C. – MS, *m/z* (%): kein M⁺; 246 (2) [M⁺ – PMe₃]; 178 (100) [Cp₂Ti⁺]; 76 (18) [PMe₃⁺]. – ³¹P-NMR (81 MHz, [D₈]THF, 25°C): δ = 20.8 (s). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 2. – C₁₈H₂₇PTi (322.3): ber. C 67.09, H 8.44; gef. C 65.86, H 8.26.

(1,2- η^2 -3,3-Diphenylallen)(trimethylphosphan)titanocen (**4d**): 1.9 g (10 mmol) **3d** werden bei 0°C zu einer Lösung von 3.2 g (9.7 mmol) **1** in 40 ml Pentan pipettiert. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man das ockerfarbene Pulver ab, wäscht es mit wenig kaltem Pentan und trocknet es bei 0.5 Torr; Ausb. 3.67 g (85%) **4d** vom Zers.-P. 134°C. Umkristallisieren aus Diethylether liefert bei –30°C Prismen, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. – ³¹P-NMR (121 MHz, [D₈]THF, –80°C): δ = 24.1 (s). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 2. – C₂₈H₃₁PTi (446.4): ber. C 75.34, H 7.00; gef. C 75.29, H 7.05.

(1,2- η^2 -3,3-Diphenylallen)(trimethylphosphan)zirkonocen (**7d**): Zu einer Lösung von 1.96 g (4.8 mmol) **6** in 30 ml Diethylether tropft man bei Raumtemp. in 0.5 h eine Lösung von 0.95 g (4.8 mmol) **3d** in 10 ml Diethylether. Man rührt 1 h, filtriert über Celite und entfernt das Lösungsmittel bei 20°C/0.5 Torr. Aus der Lösung des in 15 ml THF/Et₂O (1:2) aufgenommenen Rückstands kristallisiert bei –20°C **8d** in gelben Kristallen; 0.22 g (7.6%) mit Zers.-P. 100°C. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 ml Et₂O aufgenommen. Bei –20°C kristallisieren 0.73 g (31%) **7d** in orangen Kristallen aus; Zers.-P. 96°C. – ³¹P-NMR ([D₈]THF, 80 MHz, 30°C): δ = 1.4. – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 1 und 2. – C₂₈H₃₁PZr (489.8): ber. C 68.67, H 6.38; gef. C 69.81, H 6.44.

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2,5-bis(methylen)-1-titanacyclopentan (**5a**): Zu einer Lösung von 2.35 g (7.1 mmol) **1** in 30 ml

Et₂O werden bei -78°C 0.57 g (14.2 mmol) **3a** gegeben. Nach Auftauen auf 20°C wird 1 h gerührt, über Celite filtriert und Et₂O vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in 15 ml Pentan/Et₂O (5:1) aufgenommen; bei -20°C fällt **5a** als rote Mikrokristalle aus; Ausb. 1.49 g (81%), Schmp. 91°C ; Zers.-P. 132°C . – MS, *m/z* (%): 258 (19) [M⁺], 178 (100) [Cp₂Ti⁺]. – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4. – C₁₆H₁₈Ti (258.2): ber. C 74.43, H 7.04; gef. C 74.29, H 6.90.

Anmerkung: Aus 1.32 g Titanocendichlorid in 30 ml THF, 6.6 ml 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan (10.6 mmol) und 0.43 g (10.6 mmol) **3a** wurden im Temperaturbereich -78 bis 20°C nur 0.45 g (33%) **5a** erhalten.

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2,5-bis(phenylmethyl)-1-titanocyclopentan (5b)

a) Aus Titanocendichlorid: Zu 1.06 g (4.25 mmol) Titanocendichlorid in 30 ml THF wird bei -78°C 5.31 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan (8.5 mmol) gegeben. Es wird 2 h gerührt, danach werden 1.16 g (10 mmol) **3b** zugegeben. Die nunmehr dunkelrote Lösung läßt man über Nacht auftauen, entfernt das Lösungsmittelgemisch bei $20^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr und nimmt den Rückstand in 10 ml Toluol auf. Man filtriert über Celite das ausgefallene LiCl ab und engt das Filtrat wiederum bis zur Trockne ein. Der orangefarbene klebrige Rückstand wird in 30 ml Et₂O aufgenommen. Bei -78°C fällt **5b** als orangefarbene Mikrokristalle aus. 1.24 g (71%) **5b** nach Abfiltrieren, waschen mit wenig kaltem Pentan und Trocknen bei $20^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr; Schmp. 119°C , Zers.-P. 124°C . – MS, *m/z* (%): 410 (12) [M⁺], 178 (100), [Cp₂Ti⁺], 113 (36), 91 (55). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4.

b) Aus (η²-Ethen)(trimethylphosphan)titanocen (**2**): Zu 0.82 g (2.90 mmol) **2** in 30 ml Et₂O gibt man bei 0°C 0.9 g (7.76 mmol) **3b**, rührt 2 h und kühlt die dunkelrote Lösung auf -78°C ab. Es fallen 0.95 g (80%) **5b** als orangefarbene Kristalle aus. – C₂₈H₂₆Ti (410.4): ber. C 81.95, H 6.39; gef. C 80.99, H 6.40.

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2,5-diisopropyliden-1-titanacyclopentan (5c): Zu einer Suspension von 1.25 g (5 mmol) Titanocendichlorid in 30 ml THF werden bei -78°C 6.3 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (10 mmol) getropft. Man rührt 1 h bei dieser Temp., gibt 0.80 g (11.5 mmol) **3c** zu und läßt die nunmehr rote Lösung auf Raumtemp. auftauen. Nach Entfernen der Lösungsmittel bei $20^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr wird der Rückstand dreimal mit je 15 ml Pentan extrahiert, über Celite filtriert und das Filtrat auf -78°C gekühlt. Nach 4 h werden 1.09 (70%) **5c** nach Filtrieren und Trocknen bei 0.5 Torr in roten Plättchen gewonnen; Zers.-P. 117°C . – MS, *m/z* (%): 314 (20) [M⁺], 178 (100) [Cp₂Ti⁺]. – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4. – C₂₀H₂₆Ti (314.3): ber. C 76.43, H 8.34; gef. C 75.48, H 8.38.

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2,5-bis(diphenylmethyl)-1-titanacyclopentan (5d): Analog **5c** erhält man **5d** aus 1.08 g (4.34 mmol) Titanocendichlorid, 5.4 ml 1.6 M Butyllithiumlösung in Hexan (8.7 mmol) und 1.8 g (9.3 mmol) **3d** in 30 ml THF. Die Aufarbeitung des THF-freien Rückstands erfolgt durch Aufnahme in 15 ml Toluol, Filtrieren über Celite und Einengen des Filtrats bis zur Trockne. Aufnahme des hierbei erhaltenen roten Öls in 10 ml Et₂O ergibt 0.95 g (39%) **5d** als rotes Pulver; Zers.-P. 160°C . – MS, *m/z* (%): 562 (9) [M⁺], 448 (11), 243 (22), 219 (36), 178 (100) [Cp₂Ti⁺], 167 (51), 165 (48), 91 (83). – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4. – C₄₀H₃₄Ti (562.6): ber. C 85.40, H 6.09; gef. C 85.33, H 6.07.

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2,5-bis(methylen)-1-zirkonacyclopentan (8a) und *1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2,4-bis(methylen)-1-zirkonacyclopentan (9)*: Zu einer Suspension von 2.21 g (6.3 mmol) **6** in 30 ml Et₂O werden bei -78°C 0.50 g (12 mmol) **3a** gegeben.

Langsames Auftauen ergibt bei -30°C eine klare, rote Lösung, die 2 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 0.5 Torr entfernt und der Rückstand in 10 ml Et₂O/Pentan (1:1) aufgenommen. Nach 2 d bei -20°C werden 0.95 g (51%) orangefarbene Kristalle durch Filtrieren und Trocknen bei 0.5 Torr gewonnen, die laut ¹H-NMR aus einem 1:1-Gemisch von **8a** und **9** bestehen, das durch fraktionierende Kristallisation nicht getrennt werden konnte. ¹H-NMR und ¹³C-NMR von **8a** (im Gemisch mit **9** vermessen) siehe Tab. 3 und 4. – **9**: ¹H-NMR ([D₈]THF, 30°C , 200 MHz, Numerierung der H-Atome siehe Gl. 2): δ = 1.65 (s, 1-H), 2.82 (dd, 3-H), 3.99 (d, *J*_{gem} = 3.1 Hz, Z-5-H), 4.19 (d, E-5-H), 5.51 (dd, *J*_{gem, H, H} = 3.5, *J*_{H6, H3} = 2.0, E-6-H), 4.31 (dd, *J*_{6,3} = 2.3 Hz, Z-6-H), 6.11 (s, 7-H). – ¹³C-NMR ([D₈]THF, 25°C , 50.5 MHz, Numerierung der C-Atome siehe Gl. 2): δ = 50.8 (t, *J*_{C, H} = 126 Hz, C-1), 153.2 (s, C-2), 55.3 (t, *J*_{C, H} = 124 Hz, C-3), 196.5 (s, C-4), 100.4 (t, *J*_{C, H} = 153 Hz, C-5), 117.4 (dd, *J*_{C, H} = 147/155 Hz, C-6), 112.3 (d, *J*_{C, H} = 173 Hz, C-7).

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2,5-diisopropyliden-1-zirkonacyclopentan (8c): Bei -78°C wird zu einer Suspension von 1.55 g (5.3 mmol) Zirkonocendichlorid in 40 ml THF 6.65 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium (10.6 mmol) getropft. Die Lösung wird 1 h bei -78°C gerührt und dann werden 0.80 g (12 mmol) **3c** zugegeben. Langsames Auftauen auf 20°C ergibt eine ockerfarbene Lösung, von der bei 0.5 Torr das Lösungsmittel entfernt wird. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Pentan extrahiert, die vereinigten Extrakte werden über Celite filtriert und auf -78°C gekühlt. Nach 4 h werden 1.4 g (74%) **8c** als grünlichgelbe Kristalle isoliert; Zers.-P. 86°C . – MS, *m/z* (%): 356 (25) [M⁺], 220 (100) [Cp₂Zr⁺]. – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4. – C₂₀H₂₆Zr (357.6): ber. C 67.17, H 7.33; gef. C 67.05, H 7.32.

1,1-Bis(η⁵-cyclopentadienyl)-2,5-bis(diphenylmethyl)-1-zirkonacyclopentan (8d): Analog **8c** wird **8d** aus 1.00 g (3.42 mmol) Zirkonocendichlorid, 4.3 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan (6.8 mmol) und 1.53 g (8 mmol) **3d** erhalten. Zur Aufarbeitung des LiCl/**8d**-Gemisches wird dieses in 20 ml Toluol aufgenommen, die Lösung über Celite filtriert, zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 ml Et₂O aufgenommen. Das hierbei ausgefallene gelbe Pulver wird abfiltriert und bei 0.5 Torr getrocknet; man erhält 0.80 g (39%) **8d** vom Zers.-P. ca. 100°C . – MS, *m/z* (%): 604 (10) [M⁺], 220 (100) [Cp₂Zr⁺]. – ¹H- und ¹³C-NMR siehe Tab. 3 und 4. – C₄₀H₃₄Zr (605.9): ber. C 79.29, H 5.66; gef. C 79.32, H 5.64.

Kristallographische Daten für 4d: Formel C₂₈H₃₁PTi · 0.5 C₄H₁₀O, Molmasse 483.5 g mol⁻¹, Kristallgröße 0.32 × 0.35 × 0.53 mm, Farbe rotbraun, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14), *Z* = 4, *a* = 10.468(1), *b* = 14.856(2), *c* = 17.319(2) Å, β = 105.17(1)°, *V* = 2599.6 Å³, *d*_{ber.} = 1.24 g cm⁻³, μ = 4.02 cm⁻¹, λ = 0.71069 Å, *F*(000) = 1028 e, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Meßmethode ω-2θ, Mo-Kα-Strahlung, [(sinθ)/λ]_{max} = 0.74 Å⁻¹, *T* = 20°C , 9660 gemessene Reflexe (±*h*, +*k*, +*l*), 9002 unabhängige Reflexe, davon 5635 beobachtete Reflexe [*I* > 2σ(*I*)] für 361 verfeinerte Parameter, *R* = 0.066, *R*_w = 0.072 [*w* = 1/σ²(*F*_o)], alle Nichtwasserstoffatome (außer 0.5 Et₂O) anisotrop verfeinert, H-Atome gefunden und verfeinert (H45 berechnet und festgehalten), in der letzten Verfeinerung 0.5 Et₂O und H-Atome festgehalten, EOF = 2.70, max. Restelektronendichte = 0.67 e Å⁻³ [28].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57901, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] ^[1a] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829–2832. – ^[1b] T. Takahashi, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, 623–626. – ^[1c] D. R. Swanson, C. J. Rousset, E. Negishi, T. Takahashi, T. Seki, M. Saburi, Y. Uchida, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3521–3523. – ^[1d] C. J. Rousset, D. R. Swanson, F. Lamaty, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5105–5108. – ^[1e] W. A. Nugent, D. F. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6435–6437.
- [2] Übersichtsartikel: ^[2a] S. L. Buchwald, R. B. Nielson, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047–1058. – ^[2b] E. Negishi, *Chem. Scr.* **1989**, 29, 457–468.
- [3] ^[3a] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2544–2546. – ^[3b] P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1035–1042. – ^[3c] E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336–3346.
- [4] ^[4a] H. G. Alt, K.-H. Schwind, M. D. Rausch, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 349, C7–C10. – ^[4b] P. Binger, P. Müller, A. T. Herrmann, P. Philipps, B. Gabor, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2165–2170. – ^[4c] P. Binger, P. Müller, P. Philipps, B. Gabor, R. Mynott, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2209–2212.
- [5] E. Negishi, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1254–1255.
- [6] P. Binger, P. Müller, F. Langhauser, F. Sandmeyer, P. Philipps, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1541–1550.
- [7] J. Yin, K. A. Abboud, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3810–3811.
- [8] K. Mashima, N. Sakai, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2475–2483.
- [9] J. R. Schmidt, D. M. Duggan, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 318–323.
- [10] M. Englert, P. W. Jolly, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 120–121. – *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 136–137.
- [11] ^[11a] S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, P30–P32. – ^[11b] S. Otsuka, K. Tani, T. Yamagata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2491–2497. – ^[11c] J. R. Briggs, C. Crocker, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 121–125.
- [12] ^[12a] G. Ingrosso, A. Immirzi, L. Grosso, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 60, C35–C38. – ^[12b] G. Ingrosso, L. Porri, G. Pantini, P. Racanelli, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 84, 75–85.
- [13] ^[13a] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Immirzi, W. Porzio, M. Zocchi, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 125, 253–271. – ^[13b] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Immirzi, M. Zocchi, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 104, C1–C4. – ^[13c] E. G. Lundquist, K. Foltling, W. E. Streib, J. C. Huffman, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 855–863.
- [14] D. L. Hughes, A. J. L. Pombeiro, C. J. Pickett, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 992–993.
- [15] A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2952–2962.
- [16] G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1839–1854.
- [17] P. W. Jolly, C. Krüger, R. Salz, J. C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, C39–C42.
- [18] G. L. Lewander, N. M. Doherty, S. A. Knox, K. A. Macpherson, A. G. Orpen, *Polyhedron* **1988**, 7, 837–845.
- [19] ^[19a] S. T. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5490–5491. – ^[19b] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, S. Ströhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 43–54. – ^[19c] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 61–67. – ^[19d] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwettler, G. Erker, *Organometallics* **1990**, 9, 517–523.
- [20] J. W. Munson in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (Eds.: S. Patai), John Wiley and Sons, **1980**, p. 176.
- [21] S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1136–1143.
- [22] M. Kadogaga, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1597.
- [23] K. Okamoto, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 427–441.
- [24] D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek, W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [25] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honolt, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 320, 37–45.
- [26] L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 1683–1693.
- [27] Die Darstellung von **2** erfolgte analog der beschriebenen Synthese von (η²-Ethen)titanocen^[4a].
- [28] Verwendete Computerprogramme: Datenreduktion: DATAP, P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 1035; Strukturlösung: SHELXS-86, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, 468; Strukturverfeinerung: SHELXL 92; Moleküldiagramm: ORTEP, C. K. Johnson, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA; Atomstrefaktoren: International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, **1992**, Vol. C, Tables 4.2.6.8 und 6.1.1.4.

[257/93]