

Cyclische isomere vier- und fünfgliedrige heterodinucleare Fischer-Carbenkomplexe – gebildet aus einem Vinylidentitanocen-Fragment und Metallcarbonylen

Rüdiger Beckhaus*, Jürgen Oster und Trixie Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen, Germany

Eingegangen am 22. Dezember 1993

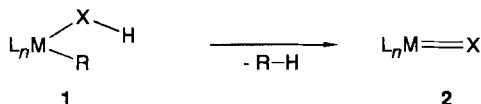
Key Words: Metallocene complexes, bent / Titanium complexes / Vinylidene complexes / Transition metal complexes / Heterodinuclear complexes / Carbene complexes / Early-Late heterodinuclear complexes / Metallacycles / Oxatitanacyclobutane complexes / Oxatitanacyclopentene complexes

Cyclic Isomeric Four- and Five-Membered Heterodinuclear Carbene Complexes – Formed from a Titanocene Vinylidene Fragment and Metal Carbonyls

The four-membered heterodimetallic carbene complexes $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{C}(\text{=ML}_n)\text{O}$ **16** [L_nM : $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**a**), $\text{Mo}(\text{CO})_5$ (**b**), $\text{W}(\text{CO})_5$ (**c**), $\text{CpRe}(\text{CO})_2$ (**f**), $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ (**g**), $\text{Re}_2(\text{CO})_9$ (**h**), $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**i**), $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})$ (**i**)] are easily prepared by trapping the vinylidenetitanocene $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ fragment **6** with the corresponding metal carbonyls. The vinylidenetitanocene **6** is generated in a favourable manner from $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (**13**) or $\text{Cp}^*(\text{Fv})\text{TiCH}=\text{CH}_2$ (**14**) [Fv : $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2$] by a 1,3-H shift (α elimination) at room temperature. The formation of **16** is characterized by a preferred suprafacial [2+2] cycloaddition. Starting from $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**5**) or **14** and transition metal carbonyls unexpected isomeric five-membered titanacycles Cp_2^* -

$\text{TiCH}=\text{CH}-\text{C}(\text{=ML}_n)\text{O}$ **8** [ML_n = **a-c**, $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ (**d**), $\text{MnCp}'(\text{CO})_2$ (**e**), **f-i**] are obtained at higher temperatures (70–100°C). These oxatitanacyclopentenes **8** are formed also upon heating via the kinetic product **16** with high yield, as a result of a 1,2-hydrogen shift, proved for **c**, **g**, **h**. From the spectroscopic data an η^1 -vinylcarbene structure is deduced, exhibiting a *cis*- (**16**) or *trans*-configured (**8**) $\text{L}_n\text{M}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ sequence. An X-ray structure analysis shows the importance of the acyl resonance form in **8a**, typically observed for such heterodimetallic carbene complexes. The reversible liberation of the metal carbonyl is a remarkable property of complexes **16** in solution, whereas the thermodynamic product **8** shows the typical properties of Fischer carbene complexes.

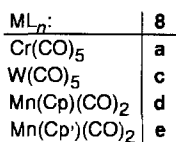
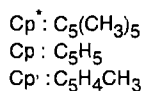
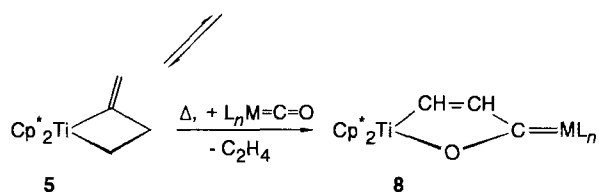
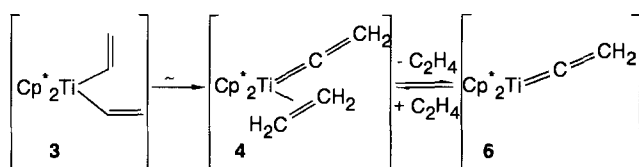
Die α -Eliminierung kleiner Moleküle aus gesättigten Organometallkomplexen **1** hat sich zu einem wirkungsvollen Verfahren zur Gewinnung von Metall-Ligand-Mehrfachbindungssystemen **2** entwickelt. Dieses Reaktionsprinzip, wohletabliert für die Synthese von Tantal-Carben-Komplexen vom Schrock-Typ^[1,2], findet zunehmend weitere Parallelen, wie z. B. zum Aufbau isolierbarer Komplexe mit Zirconium-^[3] oder Niob-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen^[4]. Vielfach lassen sich α -H-Übertragungsreaktionen auch zur Bildung intermediärer Metall-Kohlenstoff-^[5] oder -Heteroatom-Mehrfachbindungen^[6,7] des Titans oder Zirconiums nutzen.



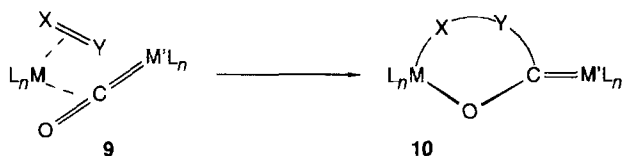
Eigene Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle^[8] erbrachten die spontane Umwandlung des Divinyltitanocens **3** zum Metallacyclobutan-Derivat **5**^[9,10]. Diese Reaktion ist durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms zwischen den Vinylgruppen unter Ausbildung des reaktivitätsbestimmenden Vinyliden-Ethylen-Intermediates **4** charakterisiert. In Verbindung mit der bevorzugten C_s -symmetrischen

Grundzustandsgeometrie des durch Thermolyse und Ethenabspaltung aus **5** intermediär zugänglichen Vinylidentitanocens $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ **6**^[9] werden via **5**→**4** Cycloadditionsprodukte mit Cumulenen und Heterocumulenen unter Bildung von **7a-c** gefunden^[11,12]. Enolisierbare Ketone reagieren stereo- und regioselektiv hingegen ausschließlich im Sinne einer 1,5-sigmatropen H-Verschiebung zu Vinyltitanocen-enolaten^[13]. Unter analogen Reaktionsbedingungen, bestimmt durch die hohen Temperaturen zur Abspaltung von Ethylen aus **5** (70–120°C), ergeben Umsetzungen mit Metallcarbonylen unerwartete fünfgliedrige dimetallische Fischer-Carbenkomplexe **8**^[11]. Diese überraschende Differenzierung in der Bildung der Oxatitanacyclobutan-Ringe **7** einerseits und der Oxatitanacyclopenten-Derivate **8** andererseits veranlaßte uns, das Reaktionsverhalten von **6** gegenüber Metallcarbonylen detaillierter zu untersuchen.

Im Gegensatz zu Cycloadditionen von Metallcarbonylen mit Arinen^[14], Dienen^[15], Olefinen^[16] und Heterolefinen^[17] an Metallocenfragmenten der Metalle der 4. Nebengruppe^[18] (**9**→**10**) sind entsprechende Reaktionen von Schrock-Carben-Fragmenten mit Metallcarbonylen (**11**→**12**) bisher kaum bekannt. In einigen Fällen wurden Zwischenprodukte vom Typ **12** teilweise als Intermediate spektroskopisch beobachtet^[19] oder aufgrund von Folge-



produkten postuliert^[20], aber nach unseren Kenntnissen bislang nicht isoliert.



Um Zwischenprodukte der Reaktion des Vinylidentitanocen-Fragmentes mit Metallcarbonylen isolieren zu können, erschien es zweckmäßig, zunächst nach Möglichkeiten zur Erzeugung von **6** unter milderen Bedingungen zu suchen.

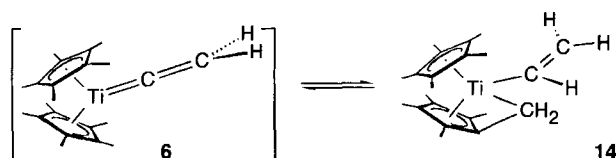
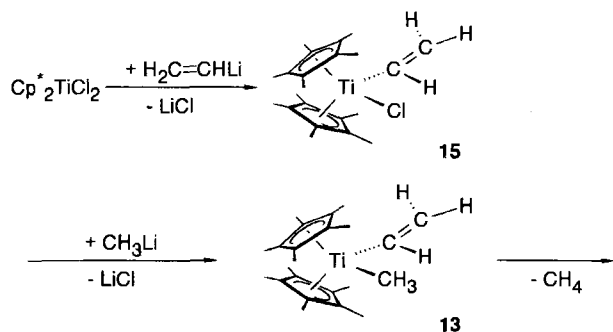
Ergebnisse und Diskussion

Bildung von Vinylidentitanocen durch α -H-Übertragungsreaktionen

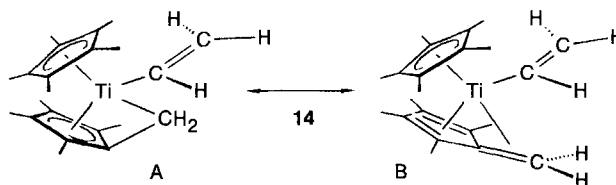
Cycloreversionsreaktionen von **5** erfordern zur Ethylenabspaltung ungewöhnlich hohe Temperaturen von 70–120°C im Vergleich zu „klassischen“ Titanacyclobutanen, die bereits im Bereich von 0–20°C vielfältige metathe-seartige Austauschreaktionen eingehen^[21]. Die zur Bildung von **5** via **3** notwendige α -H-Übertragung sollte nicht nur auf die Divinylverbindung **3** beschränkt sein, sondern sich auch auf gemischte $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{R})$ -Derivate übertragen lassen. In der Tat kann ausgehend von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$ (**13**) die Bildung von **6** unter Methan-Eliminierung beobachtet werden. Die Bildung des bereits durch Untersuchungen an **5**^[8–12] bekannten Intermediates **6** konnte Teuben ausgehend von der Titan(III)-Verbindung $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ nachweisen^[22]. Wir konnten zeigen, daß $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ nahezu quantitativ mit Vinylolithium im Molverhältnis 1:1 zu **15** reagiert, ohne daß, wie oftmals für Alkylverbindungen typisch, Produktgemische mit Edukten und Bisorganylderivaten gebildet werden. Die weitere Organylie-

rung mit Methylolithium ergibt **13** in Form gelber Kristalle, die sich in Lösung unter Methan-Abspaltung bereits bei 5–15°C umwandeln. Die alternative Eliminierung von Ethylen unter Bildung eines $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ -Intermediates wird nicht beobachtet. Offensichtlich führt die strenge Ausrichtung der α -Vinyl-C-H-Bindung in der Hauptebene des Metallocens zu einer bevorzugten Aktivierung der Vinyl-C-H- vor der Methyl-C-H-Bindung, wofür auch die wesentlich niedrigere Zersetzungstemperatur von **13** im Vergleich zu $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ (100–120°C) spricht^[23]. Trotzdem wurden vergleichbare α -H-Übertragungsreaktionen unter Beteiligung von Vinylgruppierungen bislang nur in wenigen Fällen gefunden^[24].

Als Ergebnis einer intramolekularen C-H-Aktivierung reagiert **6** spontan zum dunkelgrünen Vinylfulven-Derivat **14**. Auffallend ist, daß besonders das Signal des Methinwasserstoffes der Vinylgruppierung zu höherem Feld ($\delta = 5.11$ ^[11]) als in vergleichbaren Vinylverbindungen $\{[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{X})]: \text{X} = \text{F}, \delta = 6.63; \text{X} = \text{OH}, \delta = 6.52; \text{X} = \text{OCH}_3, \delta = 6.87$ ^[25]\} verschoben ist. Dabei deutet eine starke Signalverbreiterung auf ein mögliches Gleichgewicht von **14** und **6** hin. Allerdings zeigen Tieftemperaturmessungen bis –80°C noch keine wesentliche Änderung des für **14** charakteristischen ABX-Systems.



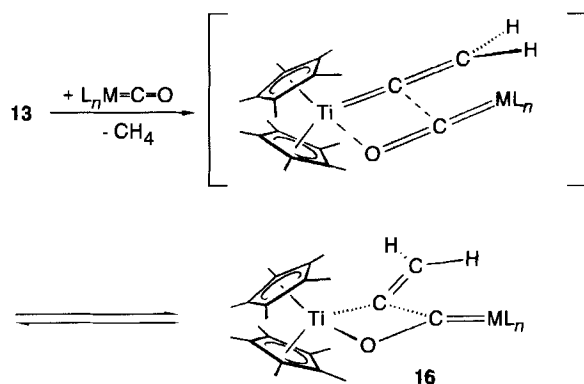
Der Fulvenligand in **14** ist aufgrund seiner NMR-Daten durch die für diese Verbindungsklasse typische mesomere Form **14B** mit η^4, η^2 -Koordination zu beschreiben^[26,23a]. Die diastereotopen Wasserstoffe der exocyclischen Methylengruppe weisen dabei eine Kopplungskonstante von 4.2 Hz auf. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches Triplett mit einem ¹J_{CH}-Wert von 149 Hz, entsprechend einer sp²-Hybridisierung des betrachteten Methylenkohlenstoffatoms.



Die Kopplungskonstante für die α -CH-Vinylgruppierung ist auf einen Wert von 115 Hz erniedrigt. Unter Berücksichtigung der Hochfeldverschiebung des Methinsignals kann somit eine α -agostische Vinylgruppierung nicht ausgeschlossen werden^[27]. Für metallvermittelte reversible H-Übertragungen unter direkter Beteiligung von M-H-Bindungen sind vielfältige Beispiele bekannt. Das trifft einerseits auf die ligandvermittelte „Reparaturfähigkeit“ von Fulvenmetallocen-Verbindungen^[26,28], aber auch auf vielfältige anders geartete Metall-alkenyl-^[24b] oder -alkyl-Verbindungen^[29] zu. Nach unseren Kenntnissen sind reversible intramolekulare H-Übertragungsreaktionen zwischen carbanionischen Organylgruppen, die wahlweise vergleichbar einer σ -Organylverbindung (**14A**) oder als Carbenfragment (**6**) zu reagieren vermögen, bislang nahezu unbekannt^[30]. In dieser Arbeit wollen wir prüfen, ob **13** oder auch **14** als potentielle Quellen für **6** Beiträge zum Verständnis der Bildung von **8** liefern.

Synthese heterodinuclearer Carbenkomplexe mit Oxatitanacyclobutan-Teilstruktur

Versetzt man eine Lösung von **13** in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einer äquimolaren Menge eines Hexacarbonyls eines Metalls der 6. Nebengruppe, so erfolgt oberhalb einer Temperatur von 0°C ein rascher Farbwechsel der Lösungen von gelb nach dunkelgrün. Dabei läßt sich eine Methan-Entwicklung nachweisen, verbunden mit der IR-spektroskopisch zu verfolgenden Bildung von **16**. Im Verlauf einer ein- bis zweistündigen Reaktionszeit fallen die Reaktionsprodukte **16a–c** spontan aus, die in Form intensiv grüner Kristalle mit brillantem metallischen Oberflächenglanz isoliert werden können. In analoger Weise lassen sich die dinuclearen Carbenkomplexe **16f–j**, ebenfalls mit Ausbeuten von 30–55%, gewinnen.



ML _n	16	ML _n	16
Cr(CO) ₅	a	Mn ₂ (CO) ₉	g
Mo(CO) ₅	b	Re ₂ (CO) ₉	h
W(CO) ₅	c	Fe(CO) ₄	i
CpRe(CO) ₂	f	Rh(CO)(acac)	j

Im festen Zustand sind die so erhaltenen Verbindungen bis zu einer Temperatur von ca. 130°C stabil. Lösungen von **16** sind ausgesprochen reaktiv und setzen bereits bei tiefen Temperaturen (–78 bis –20°C) das jeweilige Metallcarbo-

nyl wieder frei, besonders dann, wenn potentielle π -Akzeptorliganden (Ethylen, Isocyanate), aber auch Feuchtigkeits- oder Sauerstoffspuren zugegen sind.

Im Unterschied zur fünfgliedrigen Ringstruktur der erwähnten heterodinuclearen Carbenkomplexe **8** zeigen die spektroskopischen Daten für **16** eindeutig eine Oxatitanacyclobutan-Teilstruktur. Als besonders charakteristisch erweisen sich dabei die im Unterschied zu **5** tieffeldverschobenen Protonenresonanzen der exocyclischen Methylengruppierungen in Form zweier Singulets (s. Tab. 1).

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte) ausgewählter Metallacyclen mit Oxatitanacyclobutan-Teilstrukturen (500 MHz, TMS) im Vergleich zum Titanacyclobutan **5**

Cp* ₂ TiC(CH ₂)C(=X)O	T	(=CH)-C=X	(=CH)-C=X	Δ ^[f]	Cp*	
X	[°C]	H _{endo} ^[a]	H _{exo} ^[a]			
16a	Cr(CO) ₅	-40 ^[b]	5.84 (s)	7.12 (s)	1.28	1.79
16b	Mo(CO) ₅	25 ^[b]	5.99 (s)	7.21 (s)	1.22	1.78
16c	W(CO) ₅	-45 ^[b]	5.98 (s)	7.17 (s)	1.19	1.79
16f	CpRe(CO) ₂	10 ^[c]	5.30 (s)	7.21 (s)	1.91	1.55
16g	Mn ₂ (CO) ₉	25 ^[b]	5.57 (s)	7.01 (s)	1.44	1.85
16h	Re ₂ (CO) ₉	25 ^[c]	5.24 (s)	7.01(s)	1.77	1.43
16i	Fe(CO) ₄	10 ^[c]	5.59 (s)	7.59 (s)	2.00	1.49
16j	Rh(CO)(acac)	25 ^[c]	5.62 (s)	7.62 (s)	2.00	1.59
7a ^[e]	O	25 ^[d]	4.79 (s)	7.17 (s)	2.38	1.61
7c ^[e]	N(C ₆ H ₁₁)	25 ^[d]	4.68	7.21	2.53	1.66
			(d, J=1.8 Hz)	(d, J=1.8 Hz)		
5 ^[g]	Cp* ₂ TiC(CH ₂)CH ₂ CH ₂	25 ^[d]	5.03 (s)	5.96 (s)	0.93	1.64

[a] Zuordnung H_{endo/exo} siehe Formel. – [b] CD₂Cl₂. – [c] C₆D₅CD₃. – [d] C₆D₆. – [e] Lit.^[11]. – [f] $\Delta = \delta H_{exo} - \delta H_{endo}$. – [g] Lit.^[8,10].

Gleichzeitig zeigt sich ein Anwachsen der Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Protonen der exocyclischen Methylengruppe in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten am Oxatitanacyclobutan-Ring. Ein Anwachsen der Δ -Werte läuft dabei parallel mit steigendem Elektronenangebot des jeweiligen Substituenten (X) in β -Position der Titanacyclen, so daß für **16i** und **16j** und auch für **7a** und **7c** die größten Differenzen nachzuweisen sind.

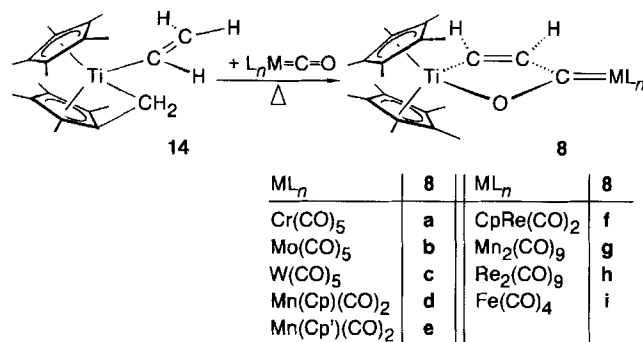
Die IR-Spektren lassen für die L_nM(CO)₅-Fragmente in **16a–c** entsprechend der vorliegenden Punktgruppe C_{4v} zwei Streckschwingungen der Symmetrierasse A₁ sowie eine der Rasse E erkennen. Die vom Chrom zu Wolfram zunehmende Aufspaltung der E-Bande läßt sich mit einer Störung der idealen C_{4v}-Symmetrie im Titanacyclus durch das ungesättigte C α -Atom erklären (s. Tab. 4)^[31].

Die Massenspektren von **16** zeigen nur in vereinzelten Fällen den erwarteten Molekülpeak, wobei im ersten Fragmentierungsschritt die vollständige Abspaltung des Metallcarbonyls dominiert. Dieses Verhalten entspricht somit dem in Lösung.

Synthese heterodinuclearer Carben-Komplexe mit Oxatitanacyclopenten-Teilstruktur

Erhitzt man **5** in Gegenwart von Hexacarbonylchrom oder -wolfram, von Cymantren oder Methylcymantren, so läßt sich unter Ethylen-Abspaltung bei Temperaturen von 90–110°C die Bildung von **8a–e** beobachten^[11]. Analoge Verbindungen entstehen auch ausgehend von **14**, wobei aber bereits Reaktionstemperaturen von 50–70°C ausreichend sind. Auf diese Art und Weise können die Verbindungen **8a, c–f** sowie **8i** gewonnen werden. Die entsprechenden Umsetzungen mit Mo(CO)₆ führen auch unter den genannten Reaktionsbedingungen zum thermolabilen Komplex **8b**, dessen Isolierung in reiner Form bisher nicht gelungen ist.

Bei der Verwendung von Mn₂(CO)₁₀ oder Re₂(CO)₁₀ hingegen lassen sich unter analogen Reaktionsbedingungen zunächst ausgehend vom Vinylfulvenderivat **14** die dinuclearen Carbenkomplexe mit Oxatitanacyclobutan-Strukturen **16g** und **h** isolieren. Erst nach wesentlich längeren Reaktionszeiten (14h, 70°C) erfolgt deren Umwandlung in die Isomeren **8g** und **h**. Die Tatsache, daß die Gewinnung von **16g** ausgehend von **14** möglich ist, verdeutlicht, daß ein Gleichgewicht **14/6** bestehen muß. Gleichzeitig kann die primäre Bildung von **16** als kinetisch kontrollierter Reaktionsschritt aufgefaßt werden. Bestätigt wird diese Annahme durch den Befund, daß ausgehend von den isolierten Verbindungen **16a–i** eine Isomerisierung IR- und NMR-spektroskopisch (**c, g** quantitativ) ohne das Auftreten weiterer Zwischenprodukte verfolgt werden kann. Die Isomerisierungen **16**→**8** sind stets mit einem charakteristischen Farbwechsel von grün nach rot verbunden (**16i**→**8i** rot → rotbraun).



¹H-NMR-spektroskopisch zeigt das Auftreten charakteristischer AB-Spektren die Bildung der Oxatitanacyclopenten-Ringe **8** mit ³J_{HH}-Werten von ca. 9 Hz an (Tab. 2).

Von großem diagnostischen Wert für die Strukturbeschreibung sowohl von **16** als auch von **8** sind die ¹³C-NMR-Daten (Tab. 3), insbesondere die chemischen Verschiebungen der Carben-Kohlenstoffatome. Diese liegen im erwarteten Bereich für Fischer-Carbenkomplexe^[31], wobei aber im Vergleich mit offenen^[32] oder carbocyclischen Fischer-Carbenkomplexen^[33] zu höherem Feld verschobene Werte gefunden werden. Besonders trifft dieses für die Oxatitanacyclobutane **16** verglichen mit den isomeren Oxatitanacyclopenten-Komplexen **8** zu. Letzter Befund entspricht einerseits dem allgemeinen Trend, daß die Signale der β-C-Atome in Titanacyclobutanen zu hohem Feld verschoben

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ-Werte) heterodinuclearer Carbenkomplexe mit Oxatitanacyclopenten-Teilstruktur **8** (500 MHz, 25°C, TMS)

8	X	Cp* ₂ TiCH=CHC(=X)O	TiCH-	=CH-C=X	³ J _{HH}	Cp*
a	Cr(CO) ₅	C ₆ D ₆	7.01 (d)	7.46 (d)	8.9	1.47
b	Mo(CO) ₅	C ₆ D ₆	7.07 (d)	7.42 (d)	8.9	1.49
c	W(CO) ₅	C ₆ D ₆	7.20 (d)	7.45 (d)	8.8	1.49
d ^[a]	Mn(Cp)(CO) ₂	C ₆ D ₆	6.72 (d)	7.17 (d)	9.3	1.57
e	Mn(Cp')(CO) ₂	C ₆ D ₆	6.73 (d)	7.17 (d)	8.8	1.60
f	CpRe(CO) ₂	CD ₂ Cl ₂ ^[b]	6.82 (d)	7.21 (d)	9.0	1.86
g	Mn ₂ (CO) ₉	C ₆ D ₆	7.06 (d)	7.29(d)	9.1	1.47
h	Re ₂ (CO) ₉	C ₆ D ₆	7.25 (d)	7.28 (d)	9.2	1.51
i	Fe(CO) ₄	C ₆ D ₆	7.17 (d)	7.51 (d)	9.0	1.57

[a] Lit.^[11]. – [b] 300 MHz.

sind^[10,21,34], andererseits werden Tieffeldverschiebungen der Carbenkohlenstoff-Signale mit zunehmender Ringgröße z.B. auch beim Vergleich cyclischer 5- und 6-gliedriger Carbenkomplexe des Mangans nachgewiesen^[35]. Darüber hinaus dürfte auch eine polarere Struktur von **16** entsprechend einem verstärkten Acylcharakter, im Vergleich mit **8** zu hochfeldverschobenen ¹³C-Carben-Signalen beitragen (vgl. Diskussion der IR-Daten). Für **16i** wird eine charakteristische Kopplung ¹J_{Rh-C} von 52 Hz gefunden (Zr/Rh-Carbenkomplex ¹J_{Rh-C} 58.2 Hz^[15c]). Die Signale der titangebundenen Kohlenstoffatome (Ti-C-) in den Oxatitanacyclobutanen **16** sind im Vergleich mit **5** zu höherem Feld verschoben, während die C-Atome der *exo*-Methylengruppe stärker Tieffeld-absorbieren, so daß die genannten Signallagen sowohl in **16** als auch in **7a** und **7c** sich angleichen, was auf mögliche konjugative Wechselwirkungen in den Heterodiensystemen hinweist. In Übereinstimmung mit dieser Annahme wird in der Struktur von **7c** ein dem Butadien entsprechender =C-C=-Abstand im Vierring von 1.477(4) Å gefunden^[11]. Versuche, auch die Struktur von **16** diffraktometrisch belegen zu können, waren bislang nicht erfolgreich.

Zur weiteren Unterscheidung der Isomeren **8** und **16** kann zusätzlich zu den NMR-spektroskopischen Erkenntnissen das Auftreten der Out-of-plane-CH-Deformationsschwingung der C=C-Doppelbindung herangezogen werden, die im Fall von **16a–c** bei wesentlich höheren Wellenzahlen als für **8a–c** zu beobachten ist (Tab. 4).

Ansonsten zeigen die IR-Valenzschwingungen der CO-Liganden von **16** und **8** ein den jeweiligen Symmetrietypen entsprechendes Bandenmuster. In Carbenkomplexen homologer Metallcarbonyle treten für die schwereren Metalle Verschiebungen zu größeren Wellenzahlen auf. Der Nachweis von nur fünf Banden für **16g, h** und auch für **8g, h** zeigt, daß eine axiale Substitution (C_{4v}) bezüglich der M-M-Bindung der zweikernigen Decacarbonyle des Mangans und Rheniums vorliegen muß. Die für offene Fischer-Carben-Komplexe dominierende äquatoriale Substitution (C_s) würde neun Banden erwarten lassen^[33a,35,36].

Eine axiale Substitution wurde auch für das Cycloadditionsprodukt von Cp*₂Ti(C₂H₄) mit Mn₂(CO)₁₀ und

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte) heterodinuclearer Carbenkomplexe mit Oxatitanacyclobutan- (**16**) und Oxatitanacyclopenten-Teilstrukturen (**8**) im Vergleich mit mononuclearen Titanacyclobutan-Derivaten (500 MHz, 25°C, TMS)

		C=X		Ti-C		Ti-C=C		Cp*	
		16	8	16	8	16	8	16	8
				Ti-C(=CH ₂)	Ti-CH=CH	Ti-C(=CH ₂)	Ti-CH=CH		
a	Cr(CO) ₅	311.9 ^[a]	325.4 ^[b]	208.0	240.1	134.2	151.8	12.1/124.0	11.6/124.6
b	Mo(CO) ₅	295.3 ^[a]	-	206.9	-	136.2	-	12.1/123.6	-
c	W(CO) ₅	284.9 ^[a]	305.5 ^[b]	211.9	243.6	136.9	155.8	12.2/123.9	11.7/124.0
d	CpMn(CO) ₂	-	322.5 ^[b]	-	227.4	-	153.8	-	11.8/123.9
e	Cp'Mn(CO) ₂	-	322.6 ^[b]	-	227.2	-	154.0	-	11.9/124.0
f	CpRe(CO) ₂	257.5 ^[c]	^[f]	206.2	232.5	^[e]	159.0	11.8/122.9	12.1/124.6
g	Mn ₂ (CO) ₉	302.3 ^[d]	^[f]	205.2	239.9	130.5	151.3	12.1/126.1	11.6/125.0
h	Re ₂ (CO) ₉	259.3 ^[c]	268.0	208.9	242.8	132.1	157.8	11.8/123.9	11.7/125.0
i	Fe(CO) ₄	291.8 ^[c]	298.4 ^[b]	205.5	240.1	134.6	152.1	11.7/125.8	11.7/125.5
j	Rh(CO)(acac)	257.6 ^[b]	-	209.8	-	132.4	-	11.8/123.9	-
		(d, ¹ J _{Rh-C} = 52 Hz)							
7a	O	159.9	-	194.5	-	119.6	-	11.7/125.0	-
7c	N(C ₆ H ₁₁)	146.7	-	193.7	-	112.8	-	11.7/123.7	-
5	Cp* ₂ TiC(CH ₂)CH ₂ CH ₂	4.4	-	232.4	-	107.9	-	11.8/115.1	-

[a] CD₂Cl₂. - [b] C₆D₆. - [c] CD₃C₆D₅. - [d] C₄D₈O. - [e] Verdeckt. - [f] Nicht lokalisiert.

Tab. 4. Ausgewählte IR-Daten [cm⁻¹] heterodinuclearer Carbenkomplexe mit Oxatitanacyclobutan- (**16**) und Oxatitanacyclopenten-Teilstrukturen (**8**) (KBr)

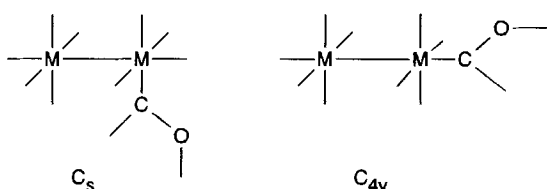
		$\nu(\text{CO})$		$\delta(\text{C}=\text{C})_{\text{opp}}$	
		16	8	16	8
				$\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$	$\delta(\text{HC}=\text{CH})$
a	Cr(CO) ₅	2040(s), 1948(m), 1885(br., vs)	2041(s), 1949(m), 1910(br., vs)	897(m)	752(s)
b	Mo(CO) ₅	2052(s), 1955(s), 1907+1888(br., vs)	2053(s), 1955(m), 1916+1870(s, br., sh)	887(m)	742(w)
c	W(CO) ₅	2051(s), 1947(m), 1897+1882(br., vs)	2055(s), 1961(m), 1907+1860(br., vs)	901(m)	740(m)
d	CpMn(CO) ₂	-	1918, 1852 ^[d]	-	-
e	Cp'Mn(CO) ₂	-	1911, 1847 ^[d]	-	-
f	CpRe(CO) ₂	1906(s), 1828(s)	1912(vs), 1827(s)	-	-
g	Mn ₂ (CO) ₉	2077(s), 2001(s), 1990(s), 1969(vs)+1950(sh), 1918(s) ^[c]	2078(m), 2001(m), 1991(m), 1966(s)+1950(sh), 1918(s), (1292 acyl) ^[c]	919(m)	-
h	Re ₂ (CO) ₉	2093(m), 2011(s), 1973(vs)+1950(sh), 1915(s) ^[b]	2095(m), 2016(s), 1978(s), 1950(m), 1916(m) ^[d]	928(w)	-
i	Fe(CO) ₄	2027(m), 1929(m), 1899(br., vs)	2034(m), 1952(m), 1923(s)	926(m)	764(m)
j	Rh(CO)(acac)	1947(s), 1577(s), 1512(m) ^[a]		929(w)	-

[a] Dichlormethan. - [b] Benzol. - [c] Toluol. - [d] *n*-Heptan.

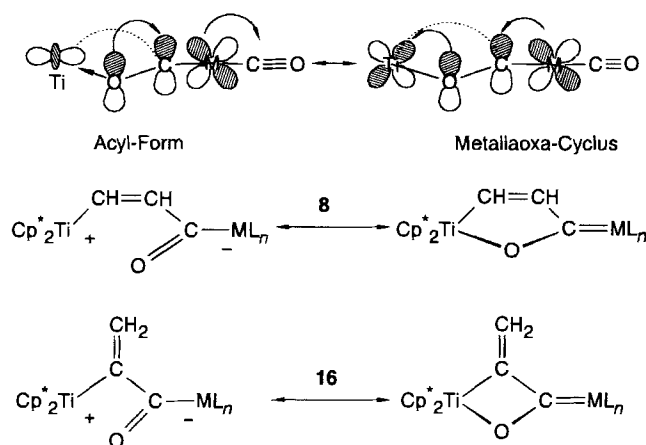
Re₂(CO)₁₀ bewiesen^[16]. Im Gegensatz zu den ungesättigten Derivaten **8g** und **h** zeigen diese ebenfalls fünfgliedrigen Produkte eine wesentlich geringere thermische Stabilität und zerfallen in Lösung leicht unter Abspaltung des Metallcarbonyls.

Generell werden für vergleichbare, homonucleare Fischer-Carbenkomplexe größere Wellenzahlen gefunden^[36c,36d], gleichbedeutend mit einer stärkeren Rückbindung L_nM→CO oder erniedrigten π-Akzeptoreigenschaften

des Carbenkohlenstoffs L_nM=C in den cyclischen Verbindungen **16** und **8**. Dieser Effekt ist einerseits für Carbenkomplexe mit metallaoxacyclischen Resten besonders charakteristisch^[15h,18a,37] und wurde andererseits bereits für (CO)₅CrC(CH₃)OTi(Cl)Cp₂-Komplexe beschrieben^[38]. Die intensivitätsstärksten Banden, im Vergleich der Vierring- mit den Fünfringstrukturen **16** und **8** zeigen für die Oxatitanacyclobutane **16a-c**, aber auch **16i** Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen, was eine zusätzliche Abnahme der π-



Akzeptoreigenschaften der Carbengruppierung zugunsten der CO-Liganden anzeigt. Zugleich kann für **16** ein stärkerer Acylcharakter als in **8** angenommen werden, was in Übereinstimmung mit der wesentlich geringeren Löslichkeit von **16** und den diskutierten Carben-C-Resonanzen steht.



Diese Vorstellungen werden anhand der Molekülstrukturen von **8a** (Abb. 1, Tab. 5) und **8e**^[11] verdeutlicht, die besonders für den Ti/Cr-Carbenkomplex eine relativ lange Ti–O-Bindung mit 2.013(2) Å^[39] und gleichzeitig einen kurzen Abstand C(3)–O(1) von 1.286(3) Å aufweist. Diese Tendenz ist für die Ti/Mn-Verbindung **8e** weniger ausgeprägt. Als charakteristisch für homonucleare Oxatitanacyclopentene, nachgewiesen für das Cycloadditionsprodukt von Cp₂Ti(PhC≡CPh) mit Aceton^[40], sind Ti–O- und C–O-Abstände von 1.830(2) bzw. 1.434(5) Å anzusehen. Im Unterschied zu diesem Komplex wird, resultierend aus der cumulierten Anordnung der C=C- und der M=C-Bindung, als charakteristisches Strukturmerkmal ein planarer Oxatitanacyclopenten-Ring gefunden. Dabei liegen auch die Mn- bzw. Cr-Fragmente in der Ringebene. Somit können die dinuclearen Fischer-Carbenkomplexe **8** auch als 1,3-substituierte η¹-Vinylcarbene aufgefaßt werden. Eine mit dieser Metalladienstruktur verbundene Elektronendelokalisation spiegelt sich in alternierenden Bindungslängen wider. Dementsprechend sind die Abstände C(1)–C(2) und C(3)–Cr geringfügig erweitert, während die C(2)–C(3)-Bindungslänge den im Butadien gefundenen Wert von 1.474(4) Å aufzeigt^[41]. Im Unterschied dazu weisen nicht-planare und somit weniger konjugationsfähige Vinylcar-

bene verlängerte Abstände^[42a,42b], teilweise sogar typische =C–C–Einfachbindungslängen [1.51(2)]^[42c] auf.

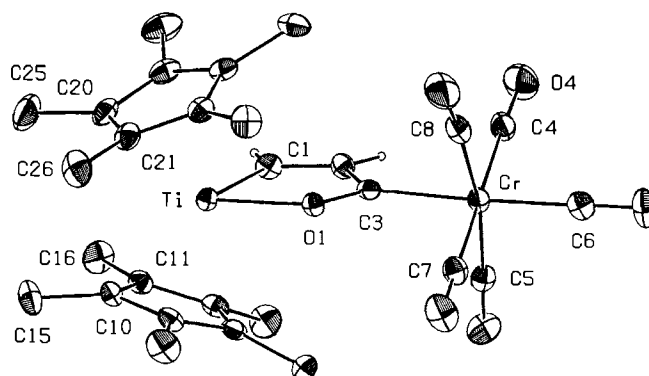


Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von **8a** (ORTEP, 30% Wahrscheinlichkeit)

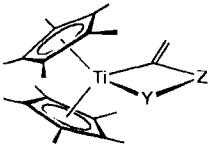
Die Geometrie des C=Cr(CO)₅-Fragmentes weicht nur wenig von der ideal-oktaedrischen Anordnung ab. Die Cr–C_{co}-Abstände betragen im Mittel 1.88 Å und sind damit kürzer als die Cr–C_{co}-Abstände in Cr(CO)₆ [1.909(3)]^[43], was zahlreichen Chromcarbenkomplexen gemeinsam ist^[42c]. Darüber hinaus zeigt die Struktur von **8a** den für Titanocenverbindungen typischen pseudotetraedrischen Aufbau mit auf Lücke angeordneten Cp*-Ringen, die sich in einem Abstand von 2.077 bzw. 2.083 Å zum Titanzentrum anordnen. Diese gegenüber **5** oder anderen Cp*₂Ti(IV)-σ-organylen deutliche Abstandsverkürzung bei geringfügig verändertem Cp–Ti–Cp-Winkel [141.2(3)^o] steht in Übereinstimmung mit einem stärker ionogenen Titanocenzentrum {[Cp*₂Ti(H₂O)₂]²⁺: Cp–Ti–Cp 138.7^o, Cp–Ti: 2.09 Å^[39b]}. Ansonsten entsprechen die für den Oxacyclus in **8a** und **8e** gefundenen Winkel den Erwartungen für derartige Ringsysteme^[40,16].

Im Unterschied zu den Fischer-Carbenkomplexen mit Oxatitanacyclobutan-Strukturen **16** dominiert für die fünf-gliedrigen Isomeren **8** im Massenspektrometer ein für Fischer-Carbenkomplexe typisches Fragmentierungsverhalten, welches durch eine stufenweise CO-Abspaltung bestimmt wird^[44]. Damit wird gleichzeitig die ungewöhnlich hohe Stabilität des Oxatitanacyclopenten-Ringes dokumentiert. Für **8a** bildet sogar das um fünf CO-Moleküle ärmere Ti–Cr-Fragment (*m/z* = 424) den Basispeak. Offensichtlich resultiert diese Stabilitätserhöhung der Derivate **8** im Vergleich zu Cycloadditionsprodukten von Cp*₂Ti(H₂C=CH₂) und Metallcarbonylen aus der diskutierten Vinylcarbenstruktur und der damit festeren Bindung des Carben-Kohlenstoffatoms an die Acetylenbrücke. Auch im Vergleich mit offenen Vinylcarbenkomplexen des Chroms^[42b], die sich teilweise bei Raumtemperatur spontan zersetzen, sind **8a** und **c** bis über ca. 200°C stabil.

Fazit

Der Reaktionsverlauf der Umsetzungen von intermediärem **6** mit Metallcarbonylen ist durch die Bildung heterodinuclearer Carbenkomplexe bestimmt. Dabei entstehen kinetisch kontrolliert solche mit Oxatitanacyclobutan-Teilstruk-

Tab. 5. Ausgewählte Strukturdaten heterodinuclearer Carbenkomplexe mit Oxatitanacyclopenten-Teilstrukturen (**8a**, **e**) im Vergleich mit den Metallacyclen **7c** und **5**

Abstände [Å]	8a	8e ^[a]	Winkel [°]	8a	8e
Ti-O	2.013(2)	1.983(2)	Ti-O-C	122.2(2)	122.4(2)
Ti-C	2.113(3)	2.109(3)	O-C-C	111.1(3)	125.0(1)
HC=CH	1.340(5)	1.330(5)	C-Ti-O	76.5	76.98
HC-C	1.474(4)	1.472(3)	C-C-Ti	112.8(2)	112.4(3)
C=ML _n	2.070(3)	1.915(4)	M=C-O	123.7(2)	125.2(3)
O-C=	1.286(3)	1.314(4)	C=M-C	174.8(2) ^[b]	90.2(2) ^[c]
Cp-Ti ^[d]	2.077; 2.083	2.092; 2.112	Cp-Ti-Cp ^[d]	141.2(3)	141.6
	5 ^[c]	7c ^[a]		5 ^[c]	7c ^[a]
	Y=Z=CH ₂	Y=O; Z=C=N(C ₆ H ₁₁)		Y=Z=CH ₂	Y=O; Z=C=N(C ₆ H ₁₁)
Ti-Y	2.137(7)	1.983(2)	Ti-Y-Z	83.1(4)	96.7(2)
Ti-C	2.068(6)	2.121(3)	Y-Z-C	115.1(6)	107.9(2)
H ₂ C=C	1.321(10)	1.325(4)	C-Ti-Y	75.2(3)	67.6(1)
C-Z	1.521(10)	1.477(4)	C-C-Ti	152.4	147.3(3)
Z-Y	1.520(10)	1.348(3)	Z-C-Ti	85.5(4)	87.2(2)
Cp-Ti ^[d]	2.120; 2.125	2.094; 2.098	Cp-Ti-Cp ^[d]	138.5	140.78

[^a] Lit.^[11]. – [^b] CO-*trans*. – [^c] Lit.^[9]. – [^d] Cp: Zentren der Cp*-Reste.

turen (**16**), die sich zum thermodynamisch kontrollierten fünfgliedrigen Produkt **8** isomerisieren lassen. Bei Verwendung der Hexacarbonyl des Chroms, Molybdäns und Wolframs, der Decacarbonyl des Mangans und Rheniums, von CpRe(CO)₃ sowie Fe(CO)₅ lassen sich sowohl die viergliedrigen Carbenkomplexe **16** als auch deren fünfgliedrige Isomere **8** gewinnen. Anders gestaltet sich der Reaktionsverlauf im Fall der Verwendung von Cymantren oder Methylcymantren, wobei ohne primär isolierbare Zwischenprodukte direkt **8d** und **e** gebildet werden. Auf der anderen Seite konnte bislang **16i** nicht zu **8i** isomerisiert werden. Die Stabilitäten von **16** in Lösung nehmen für die Reihe der Hexacarbonyl zum Wolfram hin zu. Die stabilsten Komplexe mit Oxatitanacyclobutan-Struktur in Lösungen werden für **16g** und **h** gefunden.

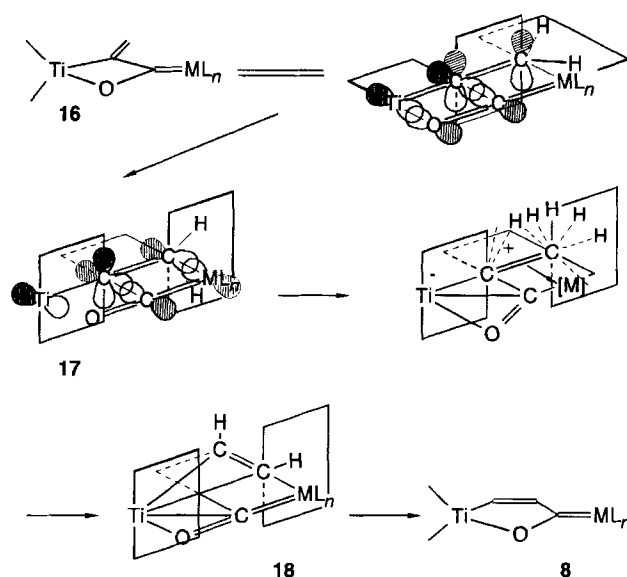
Die Tatsache, daß einerseits die Umwandlungen **16**→**8** unterschiedlich schnell verlaufen, andererseits aber die strukturanalogen Oxatitanacyclobutane **7a** und **c** unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen keine Ringerweiterungen eingehen, läßt eine vom eingesetzten Metallcarbonyl ausgehende Wirkung vermuten. Darüber hinaus deutet der einheitliche Reaktionsverlauf der Isomerisierung **16c**→**8c** auf einen intramolekularen Mechanismus hin.

Rein formal kann die Bildung von **8** als Cycloaddition eines metallkoordinierten Acetylen mit Metallcarbonylen als Heterocumuleneinheit aufgefaßt werden, wie dies im Falle von Zirconocenverbindungen nachgewiesen wurde^[37a]. Die Umwandlung eines Vinylidenfragmentes in ein Acetylen würde dem Reaktionsverhalten eines „freien“ Vinylidens entsprechen^[45], was aber im Gegensatz zu den bisherigen Kenntnissen über Vinylidenmetallverbindungen

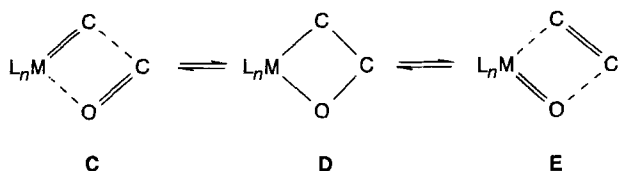
steht^[46,47]. Erste Hinweise auf mögliche 1,2-H-Verschiebungen geben Untersuchungen an dinuclearen Vinylidenverbindungen des Molybdäns^[48] und Wolframs^[49].

Im vorliegenden Fall wäre ausgehend von **16** die Bildung eines η²-C=C-vinylidenverbrückten Zweikernkomplexes **17** denkbar, welche aber aufgrund der Orthogonalität der π-Bindungsebenen in **6** nur dann möglich ist, wenn gleichzeitig eine Rotation um die Ti=C-Bindung erfolgt (für [Cp₂Ti=C=CH₂] berechnet: ΔG[‡] = 32 kcal mol⁻¹^[9]). Da jedoch die starre Ausrichtung der Grenzorbitale des Titanocenters nur eine rotamere Einstellung der Vinylideneinheit zuläßt, hätte eine π-Komplexbildung zwischen dem Übergangsmetall und der C=C-Doppelbindung der Vinylideneinheit eine Ladungstrennung der T=C-Doppelbindung zufolge, wodurch ein Vinyl-Kation gebildet werden muß. Dieses könnte eine Vinyliden-Acetylen-Umlagerung einleiten, so daß via **18** die Bildung von **8** erklärbar wird. Diese Vorstellungen resultieren aus dem Prinzip der Mikroreversibilität der Bildung von Vinyliden- aus Acetylenkomplexen^[47]. In der Gesamtbilanz entspricht die irreversible Isomerisierung **16**→**8** einer dyotropen Umlagerung, geprägt durch einen Platzwechsel zweier Substituenten bezüglich einer C-C-Bindungseinheit^[50–52]. Detaillierte mechanistische Untersuchungen sind derzeit in Arbeit. Erste Abfang- und Kreuzungsexperimente zeigen die Austauschbarkeit des Metallcarbonyls in **16** sowie Hinweise auf die Bildung zweikerniger Acetylenkomplexe **18**.

Mit der Isolierung der cyclischen dinuclearen Fischer-Carbenkomplexe mit Oxatitanacyclobutan-Teilstruktur **16** ist es gelungen, das koordinativ ungesättigte Vinyliden-Intermediat **6** in einer [2+2]-Cycloaddition mit einer Vielzahl



von Metallcarbonylen abzufangen. Die Isomerisierung von **16** zum thermodynamisch kontrollierten Reaktionsprodukt mit Oxatitanacyclopenten-Struktur **8** zeigt, daß in heterodinuclearen Komplexverbindungen die für freies Vinyliden dominierende 1,2-H-Verschiebung zum Acetylen auftritt. Die Reaktivität von **16** ist wesentlich durch die metathesearartige Austauschbarkeit des Metallcarbonyls geprägt (D→C), eine Reaktion, die gänzlich im Gegensatz zu dem ansonsten für Oxametallacyclobutane elektronenarmer Übergangsmetalle dominierenden Reaktionsverhalten unter Bildung von $L_nM=O$ -Fragmenten (D→E)^[20,53] und der sich daraus ableitenden „Wittig“-analogen „Tebbe/Grubbs“-Chemie steht^[54]. Im Unterschied zu **16** werden für **8** keinerlei Hinweise mehr zur Austauschbarkeit des Metallcarbonyls gefunden.



Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. G. E. Herberich gilt unser Dank für die Gewährung von Institutsmitteln zur Durchführung der Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. A. Salzer danken wir für die Überlassung einer Probe $CpRe(CO)_3$ sowie der Firma *Degussa* für die Bereitstellung von $RhCl_3 \cdot 3H_2O$.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff oder Argon. Die benötigten Ausgangsstoffe wurden als käufliche Reagenzien eingesetzt oder nach Literaturangaben synthetisiert; $Cp_2^*TiCl_2$ ^[26], $H_2C=CHLi$ ^[55], $Rh(CO)_2(acac)$ ^[56], $Cp^*Ti(CH=CH_2)CH_3$ (**13**)^[22], $Cp^*(Fv)TiCH=CH_2$ (**14**)^[22,11]. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker (WP 80 S4, WH-270), Varian (VXR-300, Unity 500). – IR: Perkin-Elmer 1750. – MS: Finnigan (MAT 95). – Elementaranalysen: Mikrochemisches Labora-

torium am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen.

Darstellung von $Cp_2^*Ti(CH=CH_2)Cl$ (15**):** Zu einer Suspension von 4.56 g (11.7 mmol) $Cp_2^*TiCl_2$ in 200 ml THF werden bei $-78^\circ C$ unter Rühren langsam 11.7 mmol einer frisch dargestellten 0.275 M Lösung von Vinylolithium in Ether getropft. Nach Erwärmen auf $-25^\circ C$ wird 1 h bei dieser Temp. und zur Vervollständigung der Reaktion, sichtbar am Farbwechsel der purpurroten $Cp_2^*TiCl_2$ -Suspension, 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man engt anschließend i. Vak. bis zur Trockne ein und extrahiert den ziegelroten Rückstand mehrfach mit insgesamt 200 ml *n*-Pentan. Das $LiCl$ wird abfiltriert und die Lösung auf 20 ml eingengt. Abkühlen auf $-25^\circ C$ liefert **15** als kristallinen, roten Feststoff (3.9 g, 86%). – ¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.77$ [s, 30H, $C_5(CH_3)_5$], 5.00 (dd, ² $J_{HH} = 3.8$, ³ $J_{HH} = 17.2$ Hz, 1H, $HC=CH_2$), 5.65 (dd, ² $J_{HH} = 3.8$, ³ $J_{HH} = 13.5$ Hz, 1H, $HC=CH_2$), 5.80 (dd, ³ $J_{HH} = 13.5$, ³ $J_{HH} = 17.2$ Hz, 1H, $HC=CH_2$). – ¹³C-NMR (68 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.7$ [q, ¹ $J_{CH} = 127$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 118.4 (t, ¹ $J_{CH} = 154$ Hz, $HC=CH_2$), 123.4 [s, $C_5(CH_3)_5$], 212.9 (d, ¹ $J_{CH} = 131$ Hz, $HC=CH_2$).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der heterodinuclearen Carbenkomplexe **16:** Zu einer Lösung von ca. 150–200 mg (0.43–0.57 mmol) $Cp_2^*Ti(CH=CH_2)CH_3$ (**13**) in 30 ml *n*-Heptan gibt man stöchiometrische Menge des jeweiligen Metallcarbonyls bei $-40^\circ C$. Beim langsamen Erwärmen verfärben sich die Lösungen ab $5^\circ C$ von gelb nach dunkelgrün. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 2 h bei Raumtemp., wobei **16** als feinkristalliner Feststoff ausfällt. Er wird abfiltriert, mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Auf diese Weise lassen sich isolieren:

16a: Dunkelgrüne Kristalle (Ausb. 56%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2040$ cm^{-1} s, 1948 m, 1885 br. vs [v(CO), 2A1 + E], 897 m [$\delta(=CH_2)_{oop}$], 662 s, 645 m [$\delta(Cr-CO)$], 469 m [v(Cr-C)]. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, $-40^\circ C$): $\delta = 1.79$ [s, 30H, $C_5(CH_3)_5$], 5.84 (s, 1H, $=CH_2$), 7.12 (s, 1H, $=CH_2$). – ¹³C{¹H}-NMR (CD_2Cl_2 , 68 MHz, $-40^\circ C$): $\delta = 12.1$ [$C_5(CH_3)_5$], 124.0 [$C_5(CH_3)_5$], 134.2 ($=CH_2$), 208.0 (TiC), 220.6, 225.9 (CO), 311.9 (C=Cr). – MS (70 eV), *m/z* (%): 344 (97) [$M^+ - Cr(CO)_6$], 318 (100) [$Cp_2^*Ti^+$], 220 (90) [$Cr(CO)_6$]. – $C_{28}H_{32}CrO_6Ti$ (564.4): ber. C 59.53, H 5.67; gef. C 59.58, H 5.07.

16b: Dunkelgrüne Kristalle (Ausb. 32%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2052$ cm^{-1} s, 1955 m, 1907 vs, 1888 vs [v(CO), 2A1 + E], 887 m [$\delta(=CH_2)_{oop}$]. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 1.78$ [s, 30H, $C_5(CH_3)_5$], 5.99 (s, 1H, $=CH_2$), 7.21 (s, 1H, $=CH_2$). – ¹³C{¹H}-NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 12.1$ [$C_5(CH_3)_5$], 123.6 [$C_5(CH_3)_5$], 136.2 ($=CH_2$), 206.9 (TiC), 209.3 (CO, *cis*), 215.7 (CO, *trans*), 295.3 (C=Mo). – $C_{28}H_{32}MoO_6Ti$ (608.4): ber. C 55.27, H 5.26; gef. C 53.86, H 5.28^[57].

16c: Dunkelgrüne Kristalle (Ausb. 38%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2051$ cm^{-1} s, 1947 m, 1897 vs, 1882 vs [v(CO), 2A1 + E], 901 m [$\delta(=CH_2)_{oop}$], 596 m, 578 m [$\delta(Cr-CO)$]. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, $-45^\circ C$): $\delta = 1.79$ [s, 30H, $C_5(CH_3)_5$], 5.98 (s, 1H, $=CH_2$), 7.17 [s, 1H, $=CH_2$]. – ¹³C{¹H}-NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz, $-45^\circ C$): $\delta = 12.2$ [$C_5(CH_3)_5$], 123.9 [$C_5(CH_3)_5$], 136.9 ($=CH_2$), 211.9 (TiC), 201.2, 205.8 (CO), 284.9 (C=W). – $C_{28}H_{32}O_6TiW$ (696.3): ber. C 48.35, H 4.67; gef. C 46.18, H 4.63^[57].

16f: Dunkelgrüne Kristalle (Ausb. 45%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1906$ cm^{-1} s, 1828 s [v(CO)]. – ¹H-NMR ($C_6D_5CD_3$, 500 MHz, $10^\circ C$): $\delta = 1.55$ [s, 30H, $C_5(CH_3)_5$], 5.16 (s, 5H, C_5H_5), 5.30 (s, 1H, $=CH_2$), 7.21 (s, 1H, $=CH_2$). – ¹³C{¹H}-NMR ($C_6D_5CD_3$, 125 MHz, $10^\circ C$): $\delta = 11.8$ [$C_5(CH_3)_5$], 88.6 (C_5H_5), 122.9 [$C_5(CH_3)_5$], 206.2 (TiC), 208.3, 208.5 (CO), 257.5 (C=Re).

16g: Grünbraune Kristalle (Ausb. 56%). – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 2077$ cm^{-1} s, 2001 s, 1990 s, 1969 vs, 1918 s [v(CO)], 919 m [$\delta(=CH_2)_{oop}$]. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, $10^\circ C$): $\delta = 1.85$ [s, 30H,

$C_5(CH_3)_5$, 5.57 (s, 1H, =CH₂), 7.01 (s, 1H, =CH₂). – ¹H-NMR ([D₈]THF, 500 MHz): δ = 1.87 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 5.63 (s, 1H, =CH₂), 7.01 (s, 1H, =CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF, 125 MHz): δ = 12.1 [C₅(CH₃)₅], 126.1 [C₅(CH₃)₅], 130.5 (=CH₂), 205.2 (TiC), 226.3 (CO), 302.3 (C=Mn). – C₃₂H₃₂Mn₂O₁₀Ti (733.8): ber. C 52.32, H 4.36; gef. C 50.55, H 4.47^[57].

16h: Violette Kristalle (Ausb. 38%). – IR (Toluol): ν̄ = 2093 cm⁻¹ m, 2011 s, 1973 vs, 1950 sh, 1915 s [ν(CO)], 928 m [δ(=CH₂)_{oop}]. – ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, 500 MHz): δ = 1.43 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 5.24 (s, 1H, =CH₂), 7.01 (s, 1H, =CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₅CD₃, 125 MHz): δ = 11.8 [C₅(CH₃)₅], 123.9 [C₅(CH₃)₅], 132.1 (=CH₂), 201.4, 202.0 (CO), 208.9 (TiC), 259.3 (C=Re).

16i: Rote Kristalle (Ausb. 37%). – IR (KBr): ν̄ = 2027 cm⁻¹ m, 1929 m, 1899 vs [ν(CO)], 926 m [δ(=CH₂)_{oop}]. – ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, 500 MHz): δ = 1.49 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 5.59 (s, 1H, =CH₂), 7.59 (s, 1H, =CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₅CD₃, 125 MHz): δ = 11.7 [C₅(CH₃)₅], 125.8 [C₅(CH₃)₅], 134.6 (=CH₂), 205.5 (TiC), 218.9, 219.1 (CO), 291.8 (C=Fe). – C₂₇H₃₂FeO₅Ti (540.3): ber. 59.99, H 5.92; gef. C 57.60, H 6.33^[57].

16: Schwarze Kristalle (Ausb. 37%). – IR (CH₂Cl₂): ν̄ = 1947 cm⁻¹ s [ν(CO), Rh–CO], 1577 s, 1512 m [ν(CO), acac], 929 w [δ(=CH₂)_{oop}]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.59 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 1.97 (s, 6H, CH₃-acac), 5.43 (s, 1H, CH-acac), 5.62 (d, ²J_{HH} = 0.9 Hz, 1H, =CH₂), 7.62 (d, ²J_{HH} = 0.9 Hz, 1H, =CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₅CD₃, 125 MHz): δ = 11.8 [C₅(CH₃)₅], 27.4 (CH₃-acac), 28.1 (CH₃-acac), 100.4 (CH-acac), 123.9 [C₅(CH₃)₅], 132.4 (=CH₂), 185.0 (CCH₃-acac), 188.3 (CCH₃-acac), 194.0 (d, ¹J_{RhC} = 92 Hz, RhCO), 209.8 (TiC), 257.6 (d, ¹J_{RhC} = 52 Hz, C=Rh). – C₂₉H₃₉O₄RhTi (601.9): ber. C 57.82, H 6.48; gef. C 56.50, H 6.56^[57].

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der heterodinuclearen Carbenkomplexe 8: Eine Lösung von ca. 200 mg (571 mmol) Cp₂Ti(CH=CH₂)CH₃ (**13**) in 20 ml *n*-Heptan wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die dabei entstandene grüne Lösung von Cp* (Fv)Ti(CH=CH₂) (**14**) wird mit der stöchiometrischen Menge des jeweiligen Metallcarbonyls versetzt. Man erhitzt auf 50–70°C, wobei die Farbe im Verlauf von 20 h nach rot umschlägt. Es wird auf ca. 5 ml bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Abtrennung und Trocknung i. Vak. liefert **8** als roten Feststoff. Zur Reinigung kann aus Toluol umkristallisiert werden. Auf diese Weise lassen sich isolieren:

8a: Rote Kristalle (Ausb. 54%). – IR (KBr): ν̄ = 2041 cm⁻¹ s, 1949 m, 1910 vs [ν(CO), 2A₁ + E], 752 s [δ(CH=CH)_{oop}]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ = 1.47 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 7.01 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 1H, =CH), 7.46 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 1H, HC=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 67.9 MHz): δ = 11.6 [C₅(CH₃)₅], 124.6 [C₅(CH₃)₅], 151.8 (=CH–C=Cr), 240.1 (TiC), (CO), 322.6 (C=Cr). – MS (70 eV), *m/z* (%): 564 (10) [M⁺], 536 (3) [M⁺ – CO], 508 (5) [M⁺ – 2 CO], 480 (4) [M⁺ – 3 CO], 352 (10) [M⁺ – 4 CO], 424 (100) [M⁺ – 5 CO]. – C₂₈H₃₂CrO₆Ti (564.4): ber. C 59.53, H 5.67; gef. C 59.32, H 5.53.

8b: Nicht rein isoliert. – IR (KBr): ν̄ = 2053 cm⁻¹ s, 1955 m, 1916 vs [ν(CO), 2A₁ + E], 742 w [δ(CH=CH)_{oop}]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 80 MHz): δ = 1.49 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 7.07 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1H, =CH), 7.42 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1H, HC=). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 80 MHz): δ = 1.90 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 7.24 (d, ³J_{HH} = 9 Hz, 1H, =CH), 7.59 (d, ³J_{HH} = 9 Hz, 1H, HC=).

8c: Rote Kristalle (Ausb. 59%). – IR (KBr): ν̄ = 2055 cm⁻¹ s, 1961 m, 1907 + 1860 vs [ν(CO), 2A₁ + E], 740 m [δ(CH=CH)_{oop}]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ = 1.49 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 7.20 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, =CH), 7.45 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, HC=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 67.9 MHz): δ = 11.7 [C₅(CH₃)₅], 124.6

[C₅(CH₃)₅], 155.8 (=CH–C=W), 201.5, 205.7 (CO), 243.6 (TiC), 305.5 (C=W). – MS (70 eV), *m/z*: 697 [M⁺]. – C₂₈H₃₂O₆TiW (696.3): ber. C 48.25, H 4.67; gef. C 48.35, H 4.68.

8d: Orangegele Kristalle (Ausb. 55%). – IR (*n*-Pentan): ν̄ = 1918, 1852 cm⁻¹ [ν(CO)]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ = 1.57 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 4.56 (s, C₅H₅), 6.72 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 1H, =CH), 7.17 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 1H, HC=). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 11.8 [q, ¹J_{CH} = 126 Hz, C₅(CH₃)₅], 86.5 (d, ¹J_{CH} = 175 Hz, C₅H₅), 123.9 [s, C₅(CH₃)₅], 153.8 (d, ¹J_{CH} = 156 Hz, CH–C=Mn), 227.4 (d, ¹J_{CH} = 143 Hz, TiC), 236.3 (s, CO), 322.5 (s, C=Mn). – MS (70 eV), *m/z* (%): 548 (100) [M⁺], 492 (20) [M⁺ – 2 CO]. – C₃₀H₃₇MnO₃Ti (548.5): ber. C 65.63, H 6.75; gef. C 66.04, H 6.85.

8e: Ockerbrauner Feststoff (Ausb. 64%). – IR (*n*-Pentan): ν̄ = 1911, 1847 cm⁻¹ [ν(CO)]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.60 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 1.96 [s, 3H, C₅H₄(CH₃)], 4.42, 4.55 [t, J_{HH} = 1.9 Hz, je 2H, C₅H₄(CH₃)], 6.73 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, =CH), 7.17 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, HC=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 11.9 [C₅(CH₃)₅], 14.5 [C₅H₄CH₃], 85.8, 88.2, 101.2 (C₅H₄CH₃), 124.0 [C₅(CH₃)₅], 154.0 (=CH–C=Mn), 227.2 (TiC), 236.8 (CO), 322.6 (C=Mn). – MS (70 eV), *m/z* (%): 563 (25) [M⁺], 506 (100) [M⁺ – 2 CO]. – C₃₁H₃₉MnO₃Ti (562.5): ber. C 66.13, H 6.93; gef. C 66.31, H 7.04.

8f: Ockerbrauner Feststoff (Ausb. 42%). – IR (CH₂Cl₂): ν̄ = 1912 cm⁻¹ vs, 1827 s [ν(CO)]. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 1.86 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 5.15 (C₅H₅), 6.82 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H, =CH), 7.21 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H, HC=). – ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ = 12.1 [C₅(CH₃)₅], 87.9 (C₅H₅), 124.6 [C₅(CH₃)₅], 159.0 (=CH–C=Re), 206.8, 208.2 (CO), 232.5 (TiC), (C=Re) nicht lokalisiert.

8g: Rote Kristalle (Ausb. 36%). – IR (Toluol): ν̄ = 2078 cm⁻¹ m, 2001 m, 1991 m, 1966 s, 1918 m [ν(CO)]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.47 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 7.06 (d, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 1H, =CH), 7.29 (d, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 1H, HC=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 11.6 [C₅(CH₃)₅], 125.0 [C₅(CH₃)₅], 151.3 (=CH–C=Mn), 225.6, 226.5 (CO), 239.9 (TiC), (C=Mn) nicht lokalisiert.

8h: Rote Kristalle. – IR (Toluol): ν̄ = 2095 cm⁻¹ m, 2016 m, 1978 s, 1950 m, 1916 m [ν(CO)]. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 80 MHz): δ = 1.91 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 7.22 (d, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 1H, =CH), 7.74 (d, ³J_{HH} = 9.1 Hz, 1H, HC=). – ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.51 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 7.25 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 1H, =CH), 7.28 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 1H, HC=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 11.7 [C₅(CH₃)₅], 125.0 [C₅(CH₃)₅], 157.8 (=CH–C=Re), 200.5, 201.0 (CO), 242.8 (TiC), 268.0 (C=Re). – MS (70 eV), *m/z*: 698 [M⁺].

8i: IR (KBr): ν̄ = 2034 cm⁻¹ m, 1952 m, 1923 s [ν(CO)], 764 m [δ(CH=CH)_{oop}]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.57 [s, 30H, C₅(CH₃)₅], 7.17 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H, =CH), 7.51 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 1H, HC=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 11.7 [C₅(CH₃)₅], 125.5 [C₅(CH₃)₅], 152.1 (=CH–C=Fe), 219.0 (CO), 240.1 (TiC), 298.4 (C=Fe).

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 8a: Summenformel C₂₈H₃₂CrO₆Ti, Molmasse 564.46 g/mol. Ein Einkristall der Größe 0.3 × 0.4 × 0.6 mm³ wurde bei –10°C auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius vermessen (Mo-K_α). Raumgruppe: P₂₁/n (Nr. 14) mit Z = 4. Zelldimensionen: a = 9.541(5), b = 20.132(7), c = 14.092(5) Å, β = 97.95(3)°, V = 2681(3) Å³. D_{ber.} = 1.399 g/cm³, μ = 7.3 cm⁻¹. Es wurden 4840 Reflexe im Bereich 3° < θ < 25° gemessen. Für die Verfeinerung (333 Parameter) wurden 2905 symmetrieunabhängige Reflexe mit I > 3σ(I) verwendet. Die Strukturlösung^[58] erfolgte mittels Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Methoden. Alle Nicht-H-

Atome wurden anisotrop, die H-Atome am Fünfring isotrop verfeinert. Alle anderen Wasserstoffe wurden bei der Verfeinerung mitgeführt [$d_{C-H} = 0.98 \text{ \AA}$, $B_{iso}(H) = 1.3 \cdot B_{iso}(C)$]. Gewichtungsfaktor $1/\sigma^2(F_o)$, $R = 0.044$, $R_w = 0.062$, $GOF = 2.378$. Keine Absorptionskorrektur. Die Restelektronendichte betrug $0.471 \text{ e}^{-1}/\text{\AA}^3$ [59].

- [1] [1a] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 209–225. – [1b] C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210–3222.
- [2] [2a] R. R. Schrock, *Science* **1983**, *219*, 13–18. – [2b] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [3] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336–5337.
- [4] J. K. Cockcroft, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, A. D. Poole, U. Siemeling, C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1668–1670.
- [5] [5a] N. A. Petasis, D.-K. Fui, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7208–7214. – [5b] N. A. Petasis, D.-K. Fui, *Organometallics* **1993**, *12*, 3776–3780. – [5c] N. A. Petasis, I. Akritopoulou, *Synlett* **1992**, 665–667. – [5d] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1327–1330. – [5e] P. DeShong, P. J. Rybczynski, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3207–3210. – [5f] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392–6394.
- [6] [6a] Ti=Si: E. Hengge, M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 167–173. – [6b] Ti=N: C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. Van Duyn, P. T. Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985–2994.
- [7] [7a] Zr=N: P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, *12*, 3705–3723. – [7b] Zr=P: J. Ho, Z. Hou, R. J. Drake, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3145–3157. – [7c] Zr=P: Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088–10089. – [7d] Zr=O, Zr=S: M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1992**, *11*, 761–777. – [7e] Zr=O: M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8751–8753.
- [8] R. Beckhaus, *Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle*, Habilitation Thesis, Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Hochschule Leuna-Merseburg, **1989**, **1991**; Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der RWTH Aachen, **1993**.
- [9] R. Beckhaus, S. Flatau, S. I. Troyanov, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 291–299.
- [10] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 43–54.
- [11] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 281–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 264–266.
- [12] R. Beckhaus in *Organometallics in Organic Synthesis (OSM4)* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg Verlag, Braunschweig, **1993**, S. 131.
- [13] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 155–161.
- [14] [14a] G. Erker, U. Dorf, R. Lecht, M. T. Ashby, M. Aulbach, R. Schlund, C. Krüger, R. Mynott, *Organometallics* **1989**, *8*, 2037–2044. – [14b] G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 572–574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 584–586. – [14c] G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 45–55.
- [15] [15a] G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3559–3568. – [15b] G. Erker, F. Sosna, *Organometallics* **1990**, *9*, 1949–1953. – [15c] G. Erker, B. Menjón, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1327–1329. – [15d] G. Erker, F. Sosna, R. Pfaff, R. Noe, C. Sarter, A. Kraft, C. Krüger, R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 99–112. – [15e] G. Erker, R. Lecht, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1763–1765. – [15f] G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönnemann, *Organometallics* **1987**, *6*, 1962–1967. – [15g] G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 666–668. – [15h] G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649–7650.
- [16] K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyschi, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1145–1146.
- [17] G. Erker, M. Mena, U. Hoffmann, B. Menjón, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 291–298.
- [18] [18a] G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397–412. – [18b] G. Erker, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2451–2463.
- [19] E. V. Anslyn, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1988**, *7*, 2137–2145.
- [20] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9802–9803.
- [21] J. Feldman, R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1–74.
- [22] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1992**, *11*, 1793–1801.
- [23] [23a] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 1629–1634. – [23b] C. P. Gibson, D. S. Bem, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 23–32. – [23c] S. H. Bertz, G. Dabbagh, C. P. Gibson, *Organometallics* **1988**, *7*, 563–565.
- [24] [24a] A. van Asselt, B. J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5347–5349. – [24b] G. Parkin, E. Bunel, B. J. Burger, M. S. Trimmer, A. van Asselt, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 21–39. – [24c] W. Bell, D. M. Haddleton, A. McCamley, M. G. Partridge, R. N. Perutz, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9212–9226.
- [25] R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [26] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5087–5095.
- [27] [27a] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408. – Zum Vergleich β -agostische Vinylsysteme in Cp₂Zr-Komplexen: $^1J(C^{\beta}-H)$ 104–112 Hz; 127b I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwettler, G. Erker, *Organometallics* **1990**, *9*, 517–523. – [27c] G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 372–374. – $^1J(C^{\beta}-H)$ 96–97 Hz; 27d U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1193–1195.
- [28] S. T. Carter, W. Clegg, V. C. Gibson, T. P. Kee, R. D. Sanner, *Organometallics* **1989**, *8*, 253–255.
- [29] Siehe z. B. R. M. Bullock, C. E. L. Headford, K. M. Hennessy, S. E. Kegley, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3897–3908.
- [30] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, unveröffentlicht.
- [31] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, **1983**.
- [32] G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071–1074.
- [33] [33a] J.-A. M. Andersen, S. J. Archer, J. R. Moss, M. L. Niven, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 187–192. – [33b] N. A. Bailey, D. A. Dunn, C. N. Foxcroft, G. R. Harrison, M. J. Winter, S. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1449–1456. – [33c] N. A. Bailey, P. L. Chell, C. P. Manuel, A. Mukhopadhyay, D. Rogers, H. E. Tabbron, M. J. Winter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2397–2403.
- [34] J. W. F. L. Seetz, B. J. J. v. de Heisteg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 71–83.
- [35] J.-A. M. Garner, A. Irving, J. R. Moss, *Organometallics* **1990**, *9*, 2836–2840.
- [36] [36a] G. Huttner, D. Regler, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1230–1244. – [36b] E. W. Post, K. L. Watters, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *26*, 29–36. – [36c] E. O. Fischer, E. Offhaus, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2449–2455. – [36d] E. O. Fischer, P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 265–277. – [36e] M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 32–39.
- [37] [37a] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 315–322. – [37b] P. Fu, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1991**, *10*, 382–384. – [37c] P. T. Barger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1984**, *3*, 278–284.
- [38] E. O. Fischer, S. Fontana, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 159–162.
- [39] Kurze Ti–O–Bindung z. B. 1.750(2) Å, mittlere Ti–O–Bindung 1.855(2) Å [39a] lange Ti–O–Bindung 2.11 Å [39b]. – [39a] J. C. Huffman, K. G. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3009–3014. – [39b] U. Thewalt, B. Hönold, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 291–303.
- [40] V. B. Shur, V. V. Burlakov, A. I. Yanovsky, P. V. Petrovsky, Y. T. Struchkov, M. E. Volpin, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 51–59.
- [41] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1990**.
- [42] [42a] M. Sabat, M. F. Gross, M. G. Finn, *Organometallics* **1992**, *11*, 745–751. – [42b] K. H. Dötz, W. Kühn, K. Ackermann, *Z.*

- Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 1351–1356. – [42c] G. Huttner, S. Lange, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3149–3158.
- [43] A. Whitaker, J. W. Jeffery, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 977–984.
- [44] [44a] J. A. Connor, E. M. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 389–393. – [44b] J. W. Wilson, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, C63–C66. – [44c] J. Müller, J. A. Connor, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1148–1160.
- [45] [45a] M. M. Gallo, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8714–8719. – [45] D. Sülze, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 397–400. – [45c] G. Franking, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 484–487.
- [46] [46a] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257. – [46b] H. Werner, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1992**, *40*, 435–444. – [46c] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59–128. – [46d] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974–982.
- [47] J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1461–1506.
- [48] [48a] N. M. Doherty, C. Elschenbroich, H.-J. Kneuper, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 170–171. – [48b] S. F. T. Froom, M. Green, R. J. Mercer, K. R. Nagle, A. G. Orpen, S. Schwiegk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1666–1668.
- [49] J. Levisalles, H. Rudler, Y. Jeannin, F. Dahan, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, C8–C12.
- [50] [50a] G. Erker, R. Petrenz, *Organometallics* **1992**, *11*, 1646–1655. – [50b] G. Erker, R. Petrenz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 345–346.
- [51] [51a] G. N. Sastry, E. D. Jemmis, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 289–299. – [51b] G. Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2437–3446.
- [52] M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 33–65.
- [53] [53a] B. Schiott, K. A. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 337–344. – [53b] L. L. Whinnery Jr., L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7375–7582.
- [54] [54a] S. H. Pine, G. S. Shen, H. Hoang, *Synthesis* **1991**, 165–167. – [54b] H. U. Reißig, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1986**, *34*, 562–565.
- [55] C. S. Johnson Jr., M. A. Weiner, J. S. Waugh, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1306–1307.
- [56] F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3156–3160.
- [57] Der Kohlenstoffwert fällt für **16** aufgrund unvollständiger Verbrennung, offensichtlich bedingt durch bevorzugte MC-Bildung, zu niedrig aus.
- [58] B. A. Frenz, **1978**. The *ENRAF-NONIUS CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. In *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1 (**1984**) and VAXSDP, Version 2.2 (**1985**).
- [59] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400535 angefordert werden.

[416/93]