

Intramolekulare Cyclisierung von terminal disubstituierten α, ω -Diinen an Titanocen "Cp₂Ti" mit einer nachfolgenden, ungewöhnlichen Cp-Ringöffnung und neuen intramolekularen C–C-Knüpfung¹

A. Tillack*, W. Baumann, A. Ohff, C. Lefeber, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstr. 5-6, 18055 Rostock, Germany

Eingegangen den 19 Februar 1996

Abstract

The reaction of Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) (1) with terminal disubstituted α, ω -diynes RC≡C–(CH₂)_n–C≡CR affords, after substitution of Me₃SiC₂SiMe₃, bicyclic titanacyclopentadienes via intramolecular cyclization. The stability of the obtained products 2, 3 and 5 is determined by the spacer length ($n = 2, 4, 5, 6$). The four-membered ring derivatives ($n = 2$) 2a and 2b were obtained in good yield. In the case of $n = 4$ the bicyclic six-membered ring 3 was formed at first, which rearranges to a stable tricyclic $\eta^4: \eta^3$ -dihydroindenyl–Ti complex 4 by Cp cleavage and intramolecular C–C coupling. Complex 4 was characterized by X-ray structure analysis and NMR spectroscopy. An increase of spacer length ($n > 4$) provides indefinable secondary and decomposition products.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃) (1) mit terminal disubstituierten α, ω -Diinen RC≡C–(CH₂)_n–C≡CR erhält man nach Substitution des Me₃SiC₂SiMe₃ in Abhängigkeit von der Spacerlänge ($n = 2, 4, 5, 6$) über eine intramolekulare Cyclisierung die unterschiedlich stabilen bicyclischen Titanacyclopentadiene 2, 3 und 5. In guten Ausbeuten lassen sich die 4-Ring-Derivate ($n = 2$) 2a und 2b isolieren. Im Falle von $n = 4$ entsteht zunächst das bicyclische 6-Ring-System 3, das sich durch Cp-Spaltung und intramolekulare C–C-Knüpfung in den stabilen tricyclischen $\eta^4: \eta^3$ -Dihydroindenyl–Titan-Komplex 4 umlagert. Komplex 4 wurde durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Eine Erhöhung der Spacerlänge ($n > 4$) führt zu undefinierbaren Folge- und Zersetzungsprodukten.

Keywords: Titanium; Intramolecular cyclizations; Diynes; Cyclopentadienyl; Group 4; Metallacycle

1. Einleitung

Umsetzungen von terminal disubstituierten α, ω -Diinen mit Metallocenen der vierten Nebengruppe sind für das Zirconocen eingehend untersucht worden [1–7]. Über entsprechende Reaktionen mit Titanocen ist jedoch bisher wenig bekannt [2,3].

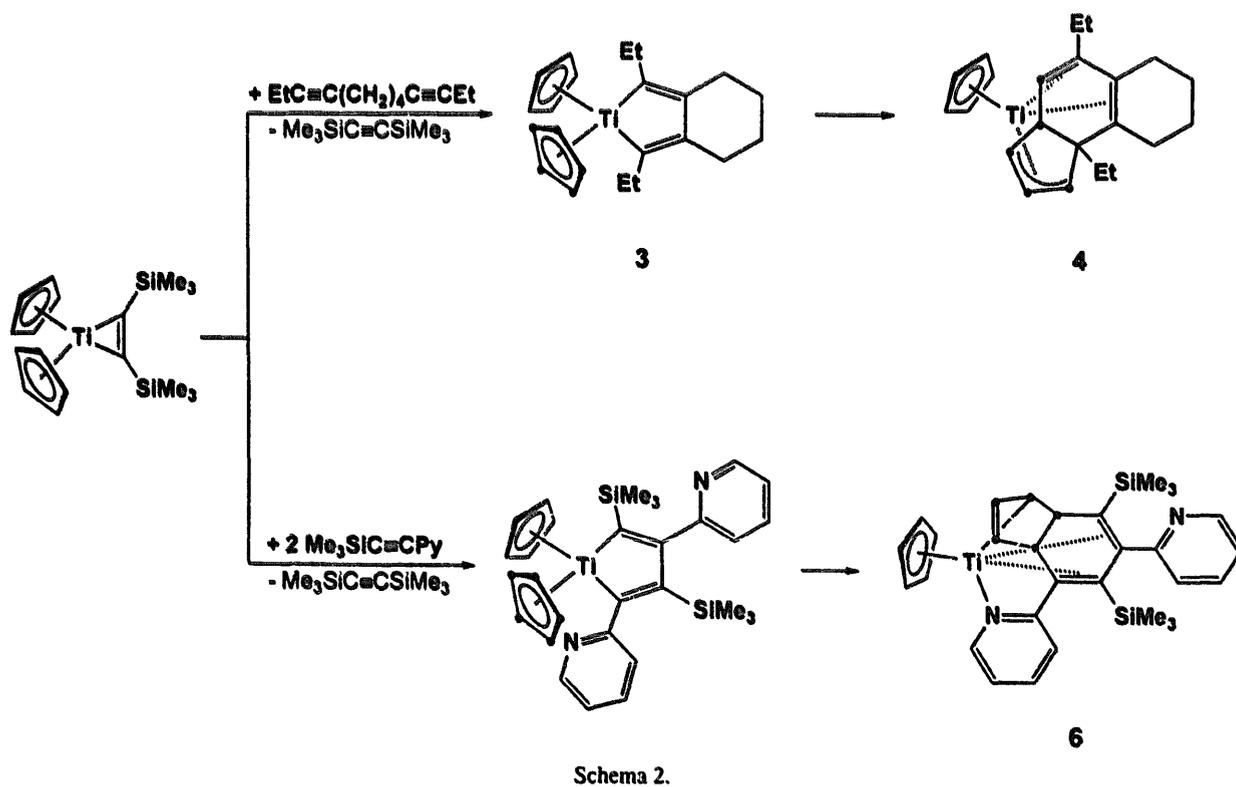
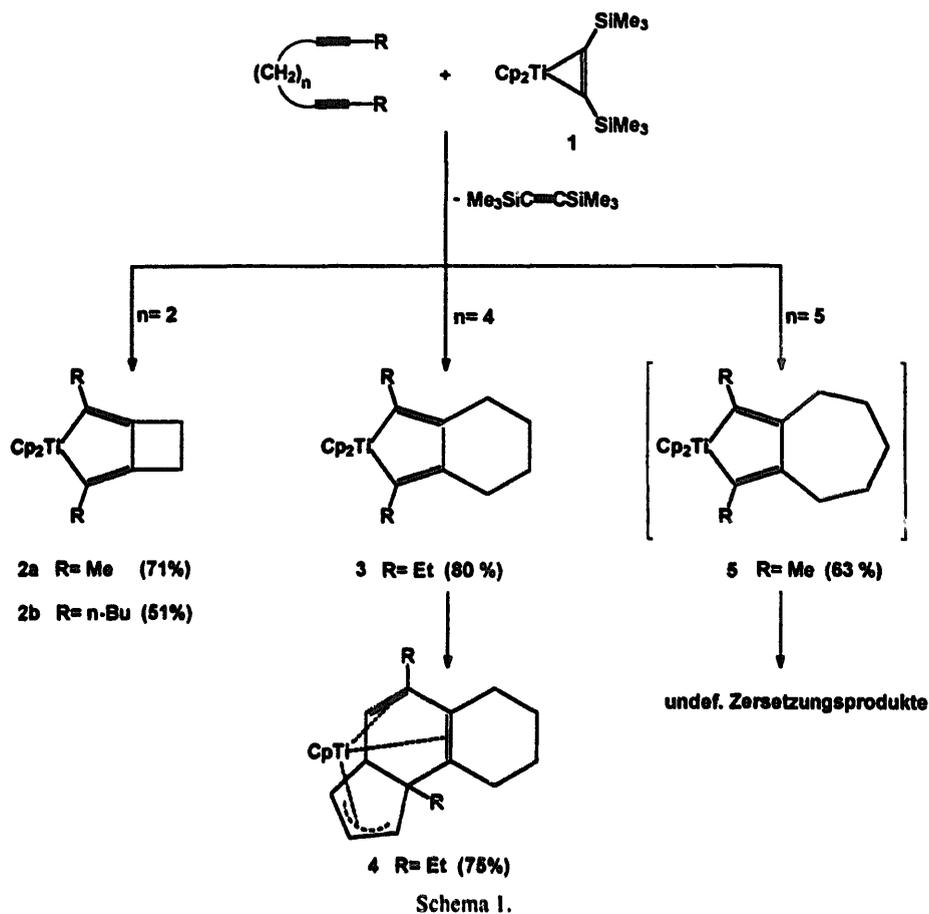
α, ω -Diine sind in der Lage, mit "Cp₂Ti" intramolekulare Cyclisierungen einzugehen, wobei bicyclische Titanacyclopentadiene gebildet werden. Nugent

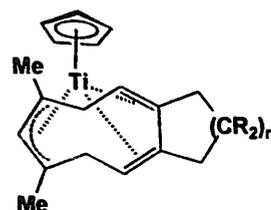
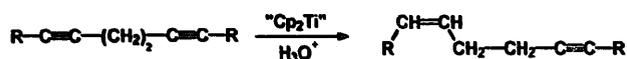
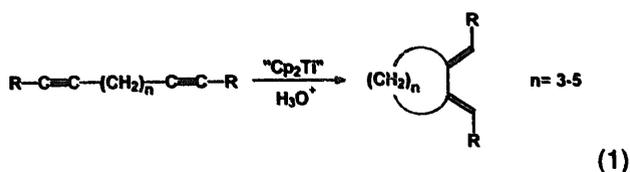
et al. [2] haben die Hydrolyseprodukte derartiger Titanacyclopentadien-Komplexe untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß in Abhängigkeit von der CH₂-Spacerlänge ($n = 2–6$) in den Ausgangsdiinen RC≡C–(CH₂)_n–C≡CR die Cyclisierung zu 5- und 6-gliedrigen Ringsystemen bevorzugt ist, während 4- und 8-gliedrige Ringe nicht nachweisbar waren. Bei der Umsetzung von Diinen mit einer Spacerlänge von $n = 2$ kommt es zur Bildung cis-konfigurierter Enine (Gleichung 1).

In dieser Arbeit wird darüber berichtet, daß man auch 4-gliedrige Ringe isolieren kann. Darüberhinaus schließt sich der Bildung des 6-Ring-Systems eine ungewöhnliche Cp-Spaltung mit einer neuen C–C-Bindungsknüpfung an.

* Corresponding author.

¹ Im Andenken an Professor Hidemasa Takaya.





Komplex **4** wurde über eine Röntgenstrukturanalyse (siehe Abschn. 2.2) und NMR-spektroskopisch (siehe Abschn. 2.3) charakterisiert.

Erhöht man die Spacerlänge um eine CH_2 -Gruppe ($n = 5$), so läßt sich Verbindung **5** IR-spektroskopisch noch nachweisen (Tabelle 1), wenn die Aufnahme des IR-Spektrums sofort nach Produktisolierung erfolgt. In Lösung ($\text{THF}-d_8$) ist **5** jedoch so instabil, daß NMR-spektroskopisch bei dem gebildeten Produkt keine sinnvolle Zuordnung der Signale vorgenommen werden kann. **5** zersetzt sich bei Raumtemperatur relativ schnell und bei -40°C nach 10 Tagen in undefinierbare Folge- und Zersetzungsprodukte. Die Umsetzung von **1** mit 3,11-Tetradecadiin ($n = 6$) ergibt ein unbestimmtes Produktgemisch, ohne daß vorher ein zu **5** vergleichbares Titanacyclopentadien gewonnen werden kann.

2.2. Röntgenstrukturanalyse [14]

Für die Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Kristalle aus *n*-Hexan bei -30°C erhalten werden. In Abb. 1 ist die Molekülstruktur von **4** im Kristall dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt am Zentralatom einen η^5 -Cp- und einen $\eta^4 : \eta^3$ -gebundenen Dihydroindenyl-Liganden, der am C2- und C3-Atom mit einem Cyclohexanring anelliert ist und an den C1- und C4-Atomen die Ethyl-Substituenten aufweist. Dieser ist aus dem Titanacyclopentadien durch Kupplung mit einem geöffneten Cp hervorgegangen. Die Ebenen durch das C4–C5–C8–C7–C14- und durch das C4–C5–C6–C1–C2–C3-Fragment des Dihydroindenyl-Liganden bilden einen Diederwinkel von $63.1(2)^\circ$. Diese Faltung ermöglicht eine Wechselwirkung der Atome C1, C2, C3, C6, C7, C8 und C14 mit dem Titan. Dagegen sind C4 und C5 soweit vom Titan entfernt, daß hier keine

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Zur Synthese der Ti-Komplexe

In den vergangenen Jahren sind diverse Komplexierungs-, Spaltungs- und Verknüpfungsreaktionen di-substituierter Butadiene an der Titanocen-Quelle $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) [8] untersucht worden [9–11]. Setzt man in analoger Weise **1** mit 2,6-Octadiin bzw. 5,9-Tetradecadiin um, so lassen sich nach Substitution des Bis(trimethylsilyl)acetylen die entsprechenden stabilen bicyclischen 4-Ring-anellierten Titanacyclopentadiene **2a** und **2b** in guten Ausbeuten isolieren (Schema 1). Mit 3,9-Dodecadiin erhält man bei sofortiger Aufarbeitung der Reaktionslösung die entsprechende Verbindung **3**, die sich bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch als Festsubstanz innerhalb von 24 Stunden in die stabile isomere Verbindung **4** umlagert (bei -40°C in 2 Monaten). **3** läßt sich sowohl IR- als auch NMR-spektroskopisch nachweisen. Diese ungewöhnliche Umlagerung verläuft unter gleichzeitiger Spaltung des η^5 -gebundenen Cp-Ringes, verbunden mit einer intramolekularen C–C-Bindungsknüpfung zum tricyclischen $\eta^4 : \eta^3$ -Dihydroindenyl-Titan-Komplex **4** (Schema 2).

Eine vergleichbare Reaktion zu einem $\eta^4 : \eta^1$ -Dihydroindenyl-Titan-Komplex **6** (Schema 2) tritt bei der Umsetzung von **1** mit 2-(Trimethylsilylethynyl)pyridin unter Cp-Insertion in die Titanacyclopentadieneinheit ein [12]. Hier bildet sich der Dihydroindenyl-Ligand entsprechend einer formalen $[2 + 2 + 2]$ Cycloaddition aus, wobei es zu einer Cocyclisierung von zwei Alkinen und einer Doppelbindung eines Cyclopentadiens kommt. Für diese Aktivierung des ansonsten relativ inerten Cp-Ringes ist eine vorherige Haptizitätsänderung ($\eta^5 \rightarrow \eta^1$) des komplexierten Liganden notwendig.

Die Öffnung eines Cp-Ringes und seine Einbeziehung in die Cyclisierungsreaktion ist bisher jedoch ohne Beispiel. Durch die Umsetzung des "halb-offenen Titanocens" $\text{CpTi}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})(\text{PEt}_3)$ (C_7H_{11} = Dimethylpentadienyl) mit α, ω -Diinen ist ein vergleichbarer Komplex dargestellt worden, der einen Bicyclus aus einem 9- und 5-gliedrigen Ring aufweist [13].

Tabelle 1
IR-Spektroskopische Daten von **2–5** (in Nujol/KBr-Platten)

Verbindung	$\delta(\text{CH})_{\text{Cp}}$ (cm^{-1})	$\gamma(\text{CH})_{\text{Cp}}$ (cm^{-1})
2a	1016	802
2b	1015	802
3	1012	806
4	1008	784
5	1015	801

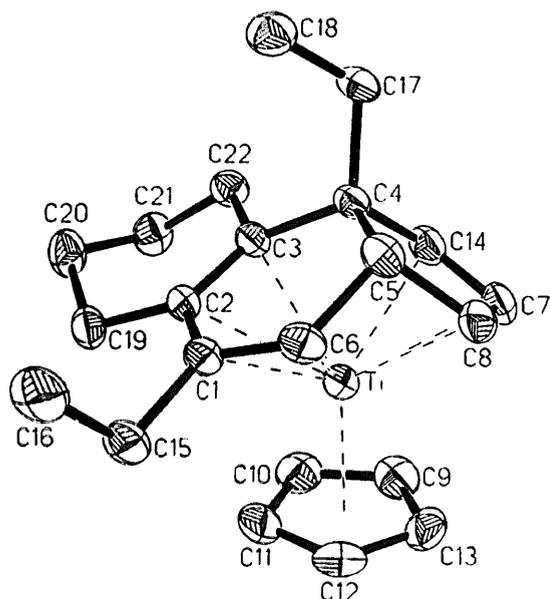


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungswinkel (°): C5–C8–C7 111.5(5), C8–C7–C14 111.8(5), C7–C14–C4 109.4(5), C(14)–C(4)–C(5) 103.5(4), C(4)–C(5)–C(8) 103.0(4), C(4)–C(5)–C(6) 114.4(4), C(5)–C(6)–C(1) 123.5(5), C(6)–C(1)–C(2) 121.5(4), C(1)–C(2)–C(3) 122.0(4), C(2)–C(3)–C(4) 121.7(4), C(3)–C(4)–C(5) 115.1(4). Ausgewählte Bindungsabstände sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Koordination vorliegt. In Tabelle 2 sind die Bindungsabstände des $\eta^4:\eta^3$ -Systems in **4** und des $\eta^4:\eta^1$ -Systems in **6** gegenübergestellt. Die Daten belegen, daß beide Dihydroindenyl-Liganden vergleichbar sind. Die gegenüber Ti=C1 und Ti=C2 verkürzten Abstände Ti=C3 und Ti=C6 zeigen die übliche η^4 -Koordination der Metallacyclopenten-Grenzformel [15]. Dementsprechend sind die Abstände C1–C2, C2–C3 und C1–C6 kleiner als C3–C4 und C5–C6. Der η^3 -gebundene Fünfring zeigt wie erwartet verkürzte Abstände C7–C8 und C7–C14 im Vergleich zu C5–C8 und C4–C14. Extrem verlängert ist der C4–C5-Abstand mit 1.614(7) Å.

2.3. NMR-spektroskopische Charakterisierung

Während die Analyse der NMR-Spektren von **2** und **3** problemlos möglich ist, gelingt diese wegen vielfacher Signalüberlagerung bei **4** erst mit Hilfe zweidimensionaler Techniken (homo- und heteronukleare Verschiebungskorrelationen, NOE-Experimente). Im Protonenspektrum sind neben einem Cyclopentadienyl-Singulett vier Spinsysteme zu identifizieren (Tabelle 3): ein Achtspinsystem, das der Tetramethylen-Kette zuzuweisen ist, zwei AMX_3 -Systeme, die Ethylgruppen in chiraler Umgebung repräsentieren und ein weiteres System von fünf chemisch inäquivalenten Protonen. Daraus folgt C_1 -Symmetrie für Komplex **4**, was auch durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde.

Das $\eta^4:\eta^3$ -koordinierte Dihydroindenyl-System zeigt die erwarteten NMR-Parameter. Wie für η^4 -Dien-Komplexe früher Übergangsmetalle zu erwarten [16], erscheinen die Resonanzen der zentralen Kohlenstoffatome (C1 und C2) bei tiefem Feld ($\delta > 90$ ppm), die der terminalen (C3 und C6) relativ dazu hochfeldverschoben. Die große $^1J(^{13}C, ^1H)$ -Kopplungskonstante an C6 (173 Hz, eher für Fünfringe charakteristisch) kann durch die Metallkoordination erklärt werden, für die bekanntermaßen die Metallacyclopenten-Grenzformel [15] von Bedeutung ist (vgl. Absch. 2.2). Für das η^3 -Enylsystem sind die Parameter der zentralen Position (C7) typisch. Sowohl im 1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist diese Resonanz am weitesten tiefeldverschoben [vgl. 17,18], die $^3J(^1H, ^1H)$ -Kopplungen (3.2 Hz) und die $^2J(^{13}C, ^1H)$ -Kopplung (7 Hz) nehmen charakteristische Werte an. Bemerkenswert ist lediglich $^1J(^{13}C, ^1H)$ an der Brückenkopf-Position C5. Der auf 145 Hz erhöhte Wert spiegelt den durch die geschwächte Bindung C4–C5 erhöhten s-Charakter wider.

Sowohl in THF- als auch in Benzol-Lösung (die NMR-Daten sind nur wenig lösungsmittelabhängig)

Tabelle 2
Bindungsabstände (Å) im $\eta^4:\eta^3$ -System in **4** und $\eta^4:\eta^1$ -System in **6** ^a [12]

	4 $\eta^4:\eta^3$	6 $\eta^4:\eta^1$
Ti–C1	2.343(5)	2.418(3)
Ti–C2	2.370(4)	2.225(3)
Ti–C3	2.270(4)	2.212(3)
Ti–C6	2.232(5)	2.479(3)
Ti–C8	2.315(5)	2.271(3)
Ti–C7	2.353(4)	3.258(3)
Ti–C14	2.271(5)	3.689(3)
Ti–C4	2.381(5)	3.066(3)
Ti–C5	2.391(5)	2.671(5)
C1–C2	1.417(6)	1.428(5)
C2–C3	1.410(6)	1.473(4)
C1–C6	1.414(7)	1.404(4)
C3–C4	1.558(6)	1.553(4)
C5–C6	1.521(7)	1.529(5)
C7–C8	1.383(8)	1.444(5)
C7–C14	1.405(7)	1.330(5)
C5–C8	1.504(8)	1.535(4)
C4–C14	1.525(7)	1.507(5)
C4–C5	1.614(7)	1.529(3)

^a Die Numerierung des Dihydroindenyl-Liganden entspricht nicht der aus dem Originalzitat. Die Beschriftung wurde zum besseren Vergleich mit Komplex **4** analog gewählt. Der η^5 -gebundene Cp-Ligand wurde wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 3

NMR-Daten der Verbindung **4** (chem. Verschiebungen und ausgewählte Kopplungskonstanten, C₆D₆-Lösung, Numerierung gemäß Abb. 1 und 2)

Pos.	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$^nJ_{\text{H,H}}$ (Hz)	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	$^1J_{\text{C,H}}$ (Hz)
1	—		95.8	
2	—		94.7	
3	—		73.8	
4	—		37.8	
5	1.25	$^3J_{5,6} = 6.2; ^3J_{5,8} = 3.2$	29.9	145
6	3.53	$^3J_{6,5} = 6.2$	55.1	173
7	5.18	$^3J_{7,8} = 3.2; ^3J_{7,14} = 3.2$	101.6	158
8	2.67	$^3J_{8,7} = 3.2; ^3J_{8,5} = 3.2$	49.9	178
14	2.41	$^3J_{14,7} = 3.2; ^4J_{14,8} = 2.0$	53.1	176
15	2.35 (15-H) 1.50 (15'-H)		27.7	127
16	1.37		16.7	126
17	1.12 (17-H) 0.65 (17'-H)		34.5	128
18	0.16		7.6	125
19	2.84 (eq) 1.96 (ax)	$^2J_{\text{eq,ax}} = 15.7$ $^3J_{19\text{ax},20\text{ax}} = 12.5$	27.7	127
20	1.83 (eq) 1.69 (ax)	$^2J_{\text{eq,ax}} = 12.5$ $^3J_{20\text{ax},21\text{ax}} = 12.5$	24.9	125
21	1.91 (eq) 1.38 (ax)	$^2J_{\text{eq,ax}} = 12.5$ $^3J_{21\text{ax},22\text{ax}} = 12.4$	25.3	126
22	2.67 (eq) 2.51 (ax)	$^2J_{\text{eq,ax}} = 15.0$	29.2	127
Cp	4.77		98.4	172

entspricht die bevorzugte Molekülkonformation weitgehend der im Kristall gefundenen. Dies betrifft vor allem die Anordnung der Ethylgruppen, da der polycyclische Rest des Moleküls als weitgehend starr anzusehen ist. Deren Stellung ergibt sich aus den gefundenen NOE-Signalen (Abb. 2) sowie für die Methylgruppe (C18) auch aus der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung. Diese ist erklärbar durch die magnetische Anisotropie des Dien- π -Systems, oberhalb dessen sich diese Methylgruppe befindet. Die Tetramethylen-Kette ist in

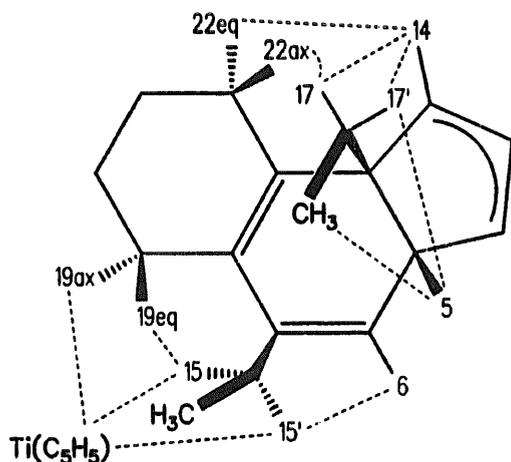


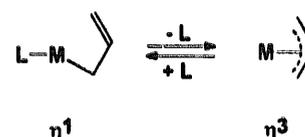
Abb. 2. Im ¹H-2D-NOESY-Spektrum (Mischzeit 2 s) von **4** gefundene Nachbarschaften (gestrichelte Linien), die die Stellung der Ethylgruppen zeigen. Die Ziffern symbolisieren die Wasserstoffatome in den entsprechenden Positionen.

gauche-Konformation angeordnet, wie aus den vicinalen Kopplungskonstanten der jeweils axial oder *anti*-ständigen Protonen (12 bis 13 Hz) abgeleitet werden kann.

3. Schlußfolgerung

Die unterschiedliche Verknüpfung von Cp unter Ringerhalt bzw. Ringöffnung zu η^4 : η^1 - bzw. η^4 : η^3 -Dihydroindenyl-Komplexen bedarf der Erklärung. Einmal kann die Anwesenheit von chelatisierenden Donator-Pyridin-Liganden in der Koordinationssphäre des Titanatoms eine Haptizitätsänderung bewirken, bei der das η^3 -gebundene Cp in eine Ti-C-Bindung des Titanacyclopentadiens unter Bildung von **6** inseriert. Ohne diesen Effekt wird im anderen Fall das Cp geöffnet und verknüpft, wobei sich Verbindung **3** bildet. Dabei bleibt unklar, weshalb die aufgefundene Folgereaktion lediglich bei **3** und nicht bei **2** bzw. **5** auftritt. Der im ersten Beispiel koordinierende Pyridin-Ligand bewirkt darüberhinaus den Haptizitätsunterschied (**4**, η^4 : η^3 ; **6**, η^5 : η^1). Die Haptizitätsänderungen sind also entscheidend für den Reaktionsverlauf und die Ausbildung der unterschiedlichen Produkte.

Vergleichbare Haptizitätsänderungen bei Ligandeneinwirkung sind für Cp- ($\eta^5 \rightarrow \eta^1$) [19] sowie analoge Indenylkomplexe [20], Pentadienyl- ($\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$) [13] und Allylgruppen ($\eta^3 \rightarrow \eta^1$) [21] gefunden worden.



4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natriumtetraethylaluminat getrocknet und vor Gebrauch destilliert. Spektroskopische Messungen und Analysen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: NMR: Bruker ARX 400, IR: Nicolet Magna 550, MS: AMD 402, CH-Analysen: Leco CHNS-932 (C-Analysen stets 1 bis 1.5% zu niedrig gefunden), Schmelzpunkt: Büchi 535-Apparatur (abgeschmolzene Kapillare).

4.1. Umsetzung von Cp₂Ti(Me₃SiC₂SiMe₃)(1) mit M₂C≡C-(CH₂)₂-C≡CMe zu **2a**

Zu einer Lösung von 1.27 g (3.64 mmol) **1** in 5 ml n-Hexan gibt man eine Lösung von 0.39 g (3.64 mmol)

2,6-Octadiin in 2 ml n-Hexan. Die Lösung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei -78°C fällt ein braunes Produkt aus. Das Lösungsmittel wird dekantiert, der Rückstand zweimal mit 2 ml vorgekühltem n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute (braune Mikrokristalle): 0.73 g (71%). Schmp.: $79-80^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6): $\delta = 5.67$ (s, Cp, 10H), 2.69 (s, CH_2 , 4H), 1.98 (s, CH_3 , 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_6): $\delta = 176.0$ (C (α -Fünfring)), 109.6 (Cp), 104.6 (C (β -Fünfring)), 32.8 (CH_2), 21.3 (CH_3). MS: $m/z = 284$ [M^+], 178 [Cp_2Ti^+]. Gef.: C, 75.28; H, 7.00. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Ti}$ (284.24) ber.: C, 76.06; H, 7.09%.

4.2. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (1) mit $^n\text{BuC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$ zu 2b

Zu einer Lösung von 1.26 g (3.61 mmol) 1 in 5 ml n-Hexan gibt man 0.69 g (3.61 mmol) 5,9-Tetradecadiin. Die Lösung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 2a. Ausbeute (braune Mikrokristalle): 0.66 g (51%). Schmp.: $58-59^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6): $\delta = 5.68$ (s, Cp, 10H), 2.80 (s, CH_2 (Ring), 4H), 2.43 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 4H), 1.48 (qui, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 4H), 1.38 (sxt, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 4H), 0.96 (t, CH_3 , 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_6): $\delta = 181.1$ (C (α -Fünfring)), 109.6 (Cp), 104.3 (C (β -Fünfring)), 38.5, 35.7, 32.9, 24.3 (CH_2), 14.6 (CH_3). Gef.: C, 76.63; H, 8.91. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Ti}$ (368.40) ber.: C, 78.25; H, 8.76%.

4.3. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (1) mit $\text{EtC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{CEt}$ zu 3

Zu einer Lösung von 1.04 g (2.98 mmol) 1 in 4 ml n-Hexan gibt man 0.48 g (2.98 mmol) 3,9-Dodecadiin in 2 ml n-Hexan. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann sofort aufgearbeitet, da sonst Umlagerung zu 4 eintritt. Bei -78°C kristallisiert 3 nach 30 min. aus. Das Lösungsmittel wird dekantiert, der braun-grüne Rückstand zweimal mit 1 ml vorgekühltem n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.81 g (80%). $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6): $\delta = 6.13$ (s, Cp), 1.93 (m, CH_2 (α -Ring)), 1.69 (q, CH_2 (Ethyl), $J = 7.5$ Hz), 1.40 (m, CH_2 (β -Ring)), 0.89 (t, CH_3 , $J = 7.5$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_6): $\delta = 199.7$ (C (α -Fünfring)), 127.9 (C (β -Fünfring)), 112.3 (Cp), 28.1 (CH_2 (α -Ring)), 27.2 (CH_2 (Ethyl)), 25.0 (CH_2 (β -Ring)), 14.4 (CH_3).

4.4. Darstellung von 4

Wird die Reaktionslösung von 3 erst nach 24 stündigem Stehen bei Raumtemperatur aufgearbeitet, erhält man ein schwarz-braunes Produkt. Bei der Umsetzung einer Lösung von 2.10 g (6.04 mmol) 1 in 8 ml n-Hexan mit einer Lösung von 0.98 g (6.04 mmol)

3,9-Dodecadiin in 4 ml n-Hexan wurden 1.61 g (75%) 4 isoliert. Schmp.: $89-90^{\circ}\text{C}$. MS: $m/z = 340$ [M^+]. Gef.: C, 76.46; H, 8.38. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Ti}$ (340.34) ber.: C, 77.64; H, 8.29%.

4.5. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (1) mit $\text{MeC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}\equiv\text{CMe}$ zu 5

Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgt im wesentlichen wie bei 3. Das Diin wurde bei 0°C zu 1 zugegeben. Bei der Umsetzung von 1.01 g (2.91 mmol) 1 in 4 ml Hexan mit 0.43 g (2.91 mmol) 2,9-Undecadiin in 2 ml Hexan wurden 0.6 g (63%) eines dunkelbraunen Produktes erhalten. Durch IR-Spektrenvergleich (siehe Tabelle 1) wurde dieses Produkt als Verbindung 5 identifiziert. Die Zersetzungsprodukte geben keine charakteristischen IR-Banden.

4.6. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (1) mit $\text{EtC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}\equiv\text{CEt}$

Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgt wie bei 5, wobei ein undefinierbares Produktgemisch erhalten wurde.

Dank

Der Max-Planck-Gesellschaft und den Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau Ch. Mewes für die sorgfältige Mitarbeit bei der Präparation der Verbindungen.

Literatur und Bemerkungen

- [1] E. Negishi, F.E. Cederbaum und T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 2829.
- [2] W.A. Nugent, D.L. Thorn und R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2788.
- [3] S.M. Yousaf, M.F. Farona, R.S. Shively und W.J. Youngs, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 281.
- [4] E. Negishi, S.J. Holmes, J.M. Tour, J.A. Miller, F.E. Cederbaum, D.R. Swanson und T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3336.
- [5] M.I. Kemp, R.J. Whitby und S.J. Coote, *Synlett*, (1994) 451.
- [6] E. Negishi und T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.*, 27 (1994) 124.
- [7] B. Du, M.F. Farona, D.B. McConville und W.J. Youngs, *Tetrahedron*, 51 (1995) 4359.
- [8] V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovski, V.B. Shur und M.E. Vol pin, *Metalloorg. Khim.*, 1 (1988) 953 [engl. Übers. in *Organomet. Chem. USSR*, 1 (1988) 526].
- [9] U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) C36.
- [10] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack und W. Baumann, *J. Organomet. Chem.*, 468 (1994) C4.
- [11] V.V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefeber, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe und U. Rosenthal, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 967.
- [12] U. Rosenthal, C. Lefeber, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe und V.V. Burlakov *J. Organomet. Chem.*, 503 (1995) 221.

- [13] A.M. Wilson, T.E. Waldman, A.L. Rheingold und R.D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 6252.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von **4**: Die Datensammlung wurde auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) vorgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit den Direkten Methoden (SHELXS-86: G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **46** (1990) 467), die Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93: G.M. Sheldrick, noch unveröffentlicht).
- Kristallographische Daten der Verbindung **4** [$C_{22}H_{28}Ti$]: braun-grüne Prismen ($0.3 \times 0.4 \times 0.5$ mm³), $M_r = 340.34$ g mol⁻¹, Raumgruppe *Cc*, monoklin, $a = 14.033(3)$, $b = 9.228(2)$, $c = 13.609(3)$ Å, $\beta = 90.81(3)^\circ$, $V = 1762.1(7)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.283$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu = 4.8$ cm⁻¹, $F(000) = 728$, $T = 293$ K, 6175 gemessene, 1411 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1339 beobachtet, $R = 0.041$, $wR^2 = 0.098$ (alle Daten), 234 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [15] H. Yasuda und A. Nakamura, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 745.
- [16] G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, **24** (1985) 1.
- [17] E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, **97** (1975) 183.
- [18] C.G. Kreiter und W. Lipps, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 973.
- [19] (a) B.W. Hames, P. Legzdins und D.T. Martin, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 3664; (b) J.M. O'Conner und C.P. Casey, *Chem. Rev.*, **87** (1987) 307.
- [20] (a) L.-N. Ji, M.E. Rerek und F. Basolo, *Organometallics*, **3** (1984) 740; (b) A. Habil, R.S. Tanke, E.M. Holt und R.H. Crabtree, *Organometallics*, **8** (1989) 1225; F. Basolo, *Polyhedron*, **9** (1990) 1503.
- [21] R. Baker, *Chem. Rev.*, **73** (1973) 487.