

# Synthese und Koordinationsverhalten $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -funktionalisierter Metallocene von Titan, Vanadium und Chrom<sup>1</sup>

Markus Enders<sup>a,\*</sup>, Katrin Köhler<sup>b</sup>, Wolfgang Frosch<sup>b</sup>, Hans Pritzkow<sup>a</sup>, Heinrich Lang<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

<sup>b</sup> Technische Universität Chemnitz-Zwickau, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09107 Chemnitz, Germany

Eingegangen 4 Oktober 1996

## Abstract

The reaction of  $\text{TiCl}_4$  (**1a**) with two equivalents of  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  (**2a**) in toluene yields  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2$  (**3**). In a similar way the vanadocene and chromocene compounds  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{M}$  (**4a**: M = V, **4b**: M = Cr) could be obtained. On treatment of the titanocene dichloride **3** with two molar equivalents  $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**5**) the bis(alkynyl) titanocene  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**6**) is produced in 82% yield. The reaction of **6** with oligomeric or polymeric copper(I) or silver(I) compounds  $[\text{M}'\text{X}]_n$  [**7c**:  $\text{M}'\text{X} = \text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ , **8a**:  $\text{M}'\text{X} = \text{AgCl}$ , **8b**:  $\text{M}'\text{X} = \text{AgNO}_2$ ] affords the heterobimetallic titanium–copper or titanium–silver complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2][\text{M}'\text{X}]_n$  [**9**:  $\text{M}'\text{X} = \text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ , **10a**:  $\text{M}'\text{X} = \text{AgCl}$ , **10b**:  $\text{M}'\text{X} = \text{AgNO}_2$ ], respectively. The bis( $\eta^2$ -alkyne) $\text{M}'\text{X}$  building block in compounds **9** and **10** represents a 16-valence electron organometallic fragment in which the Group 11 metal atom possesses a trigonal-planar environment.

The solid state structures of compounds **6** and **9** are reported. Both complexes crystallize in the monoclinic space group  $C2/c$  with the following cell constants: **6**,  $a = 2386(2)$ ,  $b = 651.3(4)$ ,  $c = 2084(1)$  pm,  $\beta = 100.92(5)^\circ$ ,  $V = 3180(4) \times 10^6$  pm<sup>3</sup> and  $Z = 4$ ; **9**,  $a = 3864(2)$ ,  $b = 1261.2(6)$ ,  $c = 1842(1)$  pm,  $\beta = 113.85(4)^\circ$ ,  $V = 8211(7) \times 10^6$  pm<sup>3</sup> and  $Z = 8$ .

## Zusammenfassung

Die Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  (**1a**) mit zwei Äquivalenten  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  (**2a**) ergibt in Toluol als Lösungsmittel  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2$  (**3**). In ähnlicher Weise gelingt die Darstellung der Vanadocen- bzw. Chromocen-Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{M}$  (**4a**: M = V, **4b**: M = Cr). Durch Umsetzung des Titanocendichlorids **3** mit zwei Äquivalenten  $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  wird das Bis(alkynyl)-Titanocen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**6**) in 82% Ausbeute gebildet. Durch Reaktion von **6** mit oligomeren oder polymeren Kupfer(I)- oder Silber(I)-Verbindungen  $[\text{M}'\text{X}]_n$  [**7c**:  $\text{M}'\text{X} = \text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ , **8a**:  $\text{M}'\text{X} = \text{AgCl}$ , **8b**:  $\text{M}'\text{X} = \text{AgNO}_2$ ] werden die heterobimetallischen Titan–Kupfer- bzw. Titan–Silber-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2][\text{M}'\text{X}]_n$  [**9**:  $\text{M}'\text{X} = \text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ , **10a**:  $\text{M}'\text{X} = \text{AgCl}$ , **10b**:  $\text{M}'\text{X} = \text{AgNO}_2$ ] erhalten. In den Verbindungen **9** und **10** entspricht der ( $\eta^2$ -Alkin) $\text{M}'\text{X}$ -Baustein einem 16-Valenzelektronen Komplexfragment; das Metallatom der Gruppe 11 weist eine trigonal-planare Umgebung auf.

Die Kristallstrukturen der Verbindungen **6** und **9** werden beschrieben. Beide Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit folgenden Zellparametern: **6**,  $a = 2386(2)$ ,  $b = 651.3(4)$ ,  $c = 2084(1)$  pm,  $\beta = 100.92(5)^\circ$ ,  $V = 3180(4) \times 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 4$ ; **9**,  $a = 3864(2)$ ,  $b = 1261.2(6)$ ,  $c = 1842(1)$  pm,  $\beta = 113.85(4)^\circ$ ,  $V = 8211(7) \times 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 8$ . © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** N-functionalized cyclopentadienyl; Titanium(IV); Vanadium(II); Chromium(II); Alkynes; Copper(I); Silver(I)

## 1. Einleitung

Donorsubstituierte Cyclopentadienyle stellen seit kurzem intensiv untersuchte Verbindungen zur Synthese von Metallocenen und Halbsandwichverbindungen dar

\* Corresponding authors.

<sup>1</sup> Herrn Professor Dr. Rolf Gleiter zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1–5]. So konnte gezeigt werden, daß z.B. eine N-funktionalisierte Seitenkette an den Cyclopentadienyl-Liganden einen signifikanten Einfluß auf die Struktur und Reaktivität von Verbindungen mit Haupt- und Nebengruppenelementen aufweist. Diese Systeme werden sowohl hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften [6] als auch als Vorstufen zur Darstellung neuer Materialien eingehend bearbeitet [7].

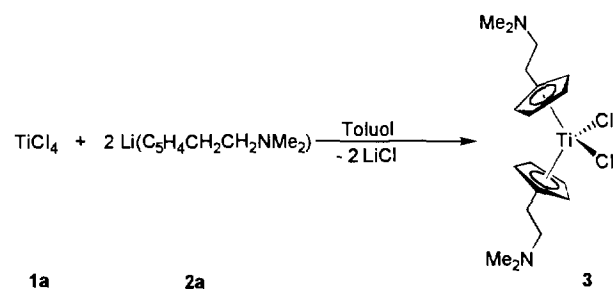
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese und zum Reaktionsverhalten monomerer alkinstabilisierter Organo-Metall(I)-Verbindungen der Gruppe 11 haben wir kürzlich über die Verwendung von Bis(alkinyl)-Titanocenen als metallorganische Chelatliganden berichtet [8–11]. Unter Ausnutzung des Chelateffekts von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$  (R = einbindiger organischer Rest) können  $[\text{M}'\text{X}]_n$ -Aggregate (M = Cu, Ag, Au; X = anorganischer bzw. organischer Rest) in monomere  $(\eta^2\text{-Alkin})_2\text{M}'\text{X}$ -Einheiten überführt werden. In diesen heterobimetallischen Komplexen weisen die Metallatome der Gruppe 11 eine trigonal-planare Umgebung auf und stellen 16-Valenzelektronen-Komplexfragmente dar [8–11].

Wir berichten hier über die Darstellung und das Reaktionsverhalten der Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2$ ,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{M}$  (M = V, Cr) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ . Im Vordergrund unserer Untersuchungen stand zu zeigen, ob durch inter- oder intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffdonoratom in der Seitenkette der Cyclopentadienyl-Reste und dem entsprechenden Metallatom direkter Einfluß auf die Koordinationssphäre der Metallzentren genommen werden kann.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

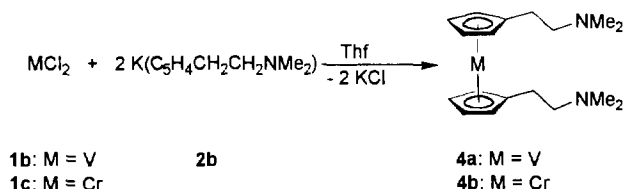
### 2.1. Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2$ , $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{M}$ (M = V, Cr) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$

Die Darstellung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2$  (**3**) gelingt durch Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  (**1a**) mit zwei Äquivalenten  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  (**2a**) in Toluol bei 25 °C.



Während in Toluol Verbindung **3** sowohl als Monomer als auch als Koordinationspolymer gebildet wird, erhält man in Tetrahydrofuran polymeres  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2]_n$  [12]. Das erhaltene Koordinationspolymer läßt sich, wie Jutzi und Mitarbeiter zeigen konnten, durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff in das entsprechende, in polaren Lösungsmitteln lösliche Hydrochlorid überführen [12]. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Entstehung der verschiedenen Produkte, Monomer bzw. Koordinationspolymer, konnte durch Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität nachgewiesen werden: Löst man das aus Toluol erhaltene ockerfarbene Titanocendichlorid **3** in polaren organischen Solventien wie Tetrahydrofuran oder Methylchlorid, so beobachtet man, daß aus roten Lösungen von **3** ein Niederschlag entsteht, der dem Koordinationspolymer  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2]_n$  entspricht [12].

Verwendet man anstelle von  $\text{TiCl}_4$  (**1a**) die in-situ dargestellten Metalldichloride  $\text{MCl}_2$  (**1b**: M = V, **1c**: M = Cr), so werden die Metallocene  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{M}$  (**4a**: M = V, **4b**: M = Cr) in 41% (**4a**) bzw. 68% (**4b**) Ausbeute erhalten.



Die Metallocene **4a** und **4b** sind bei 25 °C flüssig und lassen sich unzersetzt bei 80 °C/10<sup>-3</sup> mbar destillieren. Aus *n*-Pentan-Lösungen können bei -30 °C Kristalle des Vanadocens **4a** erhalten werden, welche bei ca. -15 °C schmelzen.

Die Verbindungen **4a** und **4b** zeigen das erwartete paramagnetische Verhalten. Das magnetische Moment des Vanadocen-Komplexes **4a** wurde nach der Evans-Methode [13] bestimmt ( $\mu_{\text{eff}} = 3.9 \pm 0.2$  B.M.). Dieser Wert entspricht dem Spin-only Wert für drei ungepaarte Elektronen. Für  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$  wurde  $\mu_{\text{eff}} = 3.84 \pm 0.04$  B.M. gefunden [14].

Die Protonen-Resonanz-Signale der Cyclopentadienyl-Liganden von **4a** und **4b** werden infolge des Paramagnetismus dieser Verbindungen stark tieffeldverschoben und entsprechen denen von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{M}$  (M = V, Cr) (Tabelle 1) [15]. Für die an den Cyclopentadienyl-Liganden gebundenen Methylene- bzw. Methyl-Protonen wird ein ähnlicher Trend beobachtet (Tabelle 1).

Die Protonen der Dimethylamino-Gruppen bleiben dagegen vom paramagnetischen Zentrum weitgehend unbeeinflusst. Die NMR-spektroskopischen Daten bele-

Tabelle 1

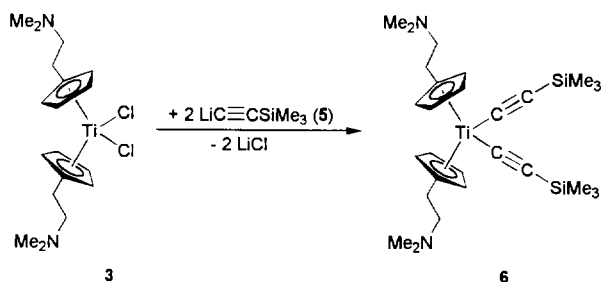
Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten der Verbindungen **4a** und **4b** mit denen von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{M}$  (M = V, Cr) [ppm] [15]

Verbdg.	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{V}$	336	120	—	—
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{V}$ ( <b>4a</b> )	345	—	79	5
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Cr}$	310, 365	36	—	—
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Cr}$ ( <b>4b</b> )	327, 371	—	15	2

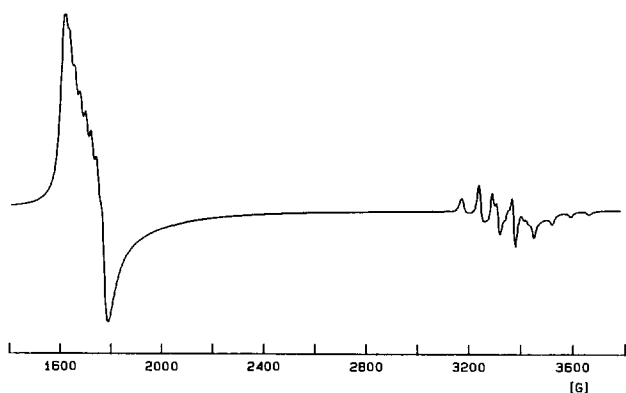
gen, daß keine Koordination der Stickstoff-Atome an das Metallzentrum M (M = V, Cr) stattfindet.

Das EPR-Spektrum der Vanadium-Verbindung **4a** in Toluol-Glas ist in Abb. 1 aufgeführt und zeigt ein Multiplett bei normalem Feld und ein starkes Halbfeldsignal, welches durch Hyperfeinkopplung in acht Linien aufgespalten ist; ähnliches Verhalten wurde für  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$  beobachtet [16]. Im Gegensatz zu  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$  [15,17] kann von der Chromverbindung **4b** ein EPR-Spektrum bei 100 K in Toluol erhalten werden. Es zeigt eine Linie bei  $g = 2.002$ .

Bringt man  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2$  (**3**) mit zwei Äquivalenten  $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  in Diethylether bei 25 °C zur Reaktion, so entsteht orangefarbenes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**6**) in 82% Ausbeute.



Zur Reinigung der Bis(alkynyl)-Titanocen-Verbindung **6** wird diese in *n*-Pentan gelöst, durch Kieselgur filtriert und anschließend bei -30 °C kristallisiert. **6** ist sowohl

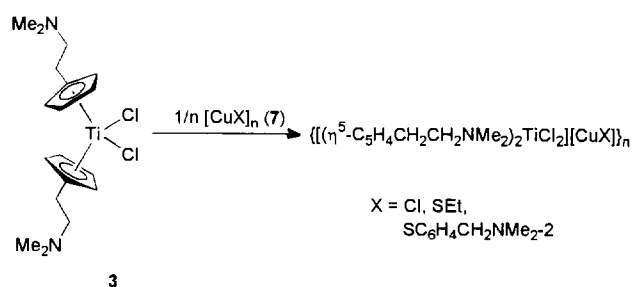
Abb. 1. X-Band-EPR-Spektrum von **4a** in Toluol bei 100 K.

im Festkörper als auch in Lösung bei 0 °C mehrere Monate beständig; bei 25 °C erfolgt dagegen allmähliche Zersetzung zu nicht näher identifizierten Produkten.

## 2.2. Reaktionsverhalten der Titanocen-Verbindungen **3** und **6**

Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Verbindungen,  $[\text{M}^1\text{X}]_n$  (X = einbindiger Rest), lassen sich u.a. durch Umsetzung mit stickstoffhaltigen Donormolekülen in kleinere Aggregate überführen [18]. In den Titelverbindungen **3** und **6** ist eine derartige Funktionalität an den Cyclopentadienyl-Liganden des Titanocen-Fragmentes enthalten.

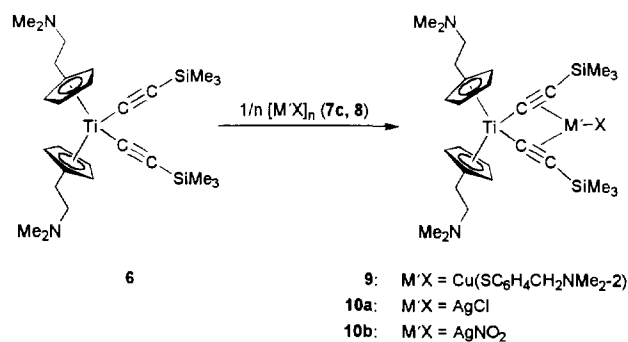
Bringt man das Titanocendichlorid **3** mit äquimolaren Mengen  $[\text{CuCl}]_n$  (**7a**) in Methylenechlorid bei 25 °C zur Reaktion, so beobachtet man, daß das in Methylenechlorid unlösliche Kupfer(I)-Chlorid nach 20 min in Lösung geht. Nach weiteren 5 min Rühren bei 25 °C beginnt sich die rote Lösung unter Bildung eines rotbraunen Niederschlags, der in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, zu entfärben. Die Elementaranalyse zeigt, daß das Titanocendichlorid **3** zum Kupfer(I)-Chlorid **7a** in einem Verhältnis von 1:1 vorliegt.



Ähnliche Beobachtungen werden bei der Umsetzung von **3** mit  $[\text{CuX}]_n$  (**7b**: X = SEt, **7c**: X =  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2}$ ) gemacht.

Setzt man dagegen das N-funktionalisierte Bis(alkynyl)-Titanocen **6** mit dem Kupfer(I)-Thiolat **7c** in Tetrahydrofuran bei 25 °C um, so bildet sich der hetero-

bimetallische Titan–Kupfer-Komplex **9** in quantitativer Ausbeute.



Gleiches Reaktionsverhalten wird auch bei der Umsetzung von **6** mit den Silber(I)-Verbindungen  $[AgX]_n$  (**8a**:  $X = Cl$ , **8b**:  $X = NO_2$ ) gefunden.

Die Komplexe **9** und **10** sind in polaren Solventien mit brauner (**9**) bzw. beiger Farbe (**10a**, **10b**) löslich. Während der Kupfer(I)-Komplex **9** selbst unter Luftzutritt über Tage bei 25 °C beständig ist, zersetzen sich die Silber(I)-Komplexe **10a** und **10b** merklich. Zusätzlich weisen **10a** und **10b** eine hohe Lichtempfindlichkeit auf.

### 2.3. Struktur und Bindungsverhältnisse

Die heterobimetallischen Komplexe **9** und **10** enthalten einen monomeren Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Baustein, der durch  $\eta^2$ -Koordination der Alkynyl-Liganden des Bis(alkynyl)-Titanocen-Fragmentes stabilisiert wird. Im IR-Spektrum findet man eine für diese Verbindungsklasse typische langwellige Verschiebung der  $\nu(C\equiv C)$ -Bande von 2009  $cm^{-1}$  in **6** nach 1900  $cm^{-1}$  in **9**, 1946  $cm^{-1}$  in **10a** und 1951  $cm^{-1}$  in **10b**; dies belegt eine Bindungsschwächung der  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen durch  $\eta^2$ -Koordination an Übergangsmetallkomplex-Fragmente [8–11,19].

Während die IR-Spektren wenig aussagekräftig bezüglich des Koordinationsverhaltens der N-funktionalisierten Seitenkette der Cyclopentadienyl-Liganden bzw. des Thiophenolat-Restes gegenüber dem Metallatom der Gruppe 11 sind, geben  $^1H$ - sowie  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen einen ersten Hinweis darauf, daß keine koordinative Bindung der Stickstoff-Atome an die Münzmetall-Zentren Kupfer und Silber stattfindet. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **9** und **10** beobachtet man für die Methyl-Protonen der  $NMe_2$ -Gruppe ein Singulett; für die Protonen der beiden Methylen-Bausteine werden zwei Triplets mit  $^3J_{HH} = 4.9$  Hz (**9**),  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz (**10a**) und  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz (**10b**) gefunden. Auch weisen

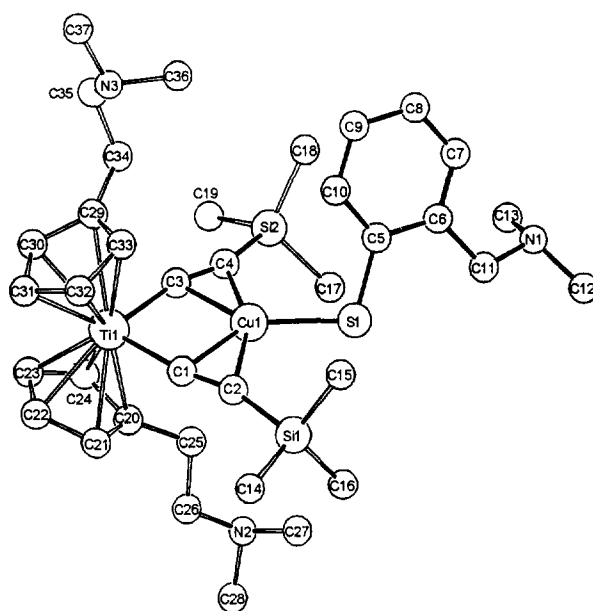
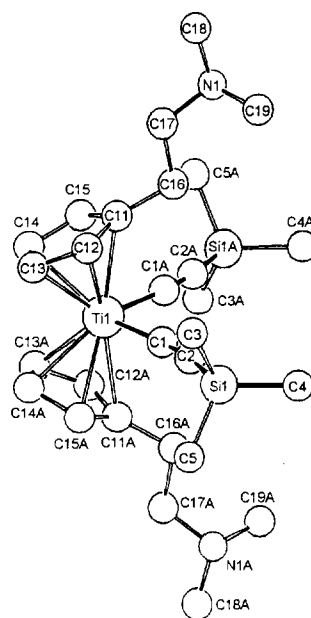


Abb. 2. Molekülstruktur von **6** (oben) und **9** (unten) im Kristall. [Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-XXXX und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.] Ausgewählte Atomabstände [pm] und -winkel [°] (Zahlen in Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle): **6**: Ti1–C1 211.6(3), C1–C2 121.5(3), C2–Si1 183.1(3), Ti1–D1 206.0; Ti1–C1–C2 171.8(2), C1–C2–Si1 170.0(2), C1–Ti1–C1A 98.8(1), D1–Ti1–D1A 135.1. **9**: Ti1–Cu1 296.4(1), Cu1–Si1 223.0(2), Ti1–C1 209.5(4), Ti1–C3 207.9(4), C1–C2 123.5(5), C3–C4 123.5(6), Cu1–C1 209.5(4), Cu1–C2 216.5(4), Cu1–C3 208.1(4), Cu1–C4 214.7(4), Ti1–D1 205.5, Ti1–D2 205.4; Ti1–Cu1–Si1 178.19(4), Ti1–C1–C2 166.2(3), Ti1–C3–C4 166.5(3), C1–C2–Si1 162.3(4), C3–C4–Si2 154.1(4), C1–Ti1–C3 89.5(2), D1–Ti1–D2 138.5 (D1, D1A, D2 = Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden).

die chemischen Verschiebungswerte der Methyl- und Methylen-Protonen in **9** und **10** im Vergleich zu **6** keine wesentlichen Unterschiede auf. Ähnliche Beobachtungen werden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die Kohlenstoff-Atome der N-funktionalisierten Seitenketten gemacht. Die  $\eta^2$ -Koordination der Alkynyl-Einheiten an die jeweiligen  $\text{M}'\text{X}$ -Bausteine läßt sich an den chemischen Verschiebungen der Alkynyl-Kohlenstoff-Signale eindeutig erkennen: Für die Titan-Kupfer-Verbindung **9** werden im Vergleich zum Bis(alkynyl)-Titanocen **6** beide Kohlenstoff-Signale der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen nach tieferem Feld verschoben. In den Titan-Silber-Verbindungen **10a** und **10b** findet man einen Shift nach tieferem Feld nur für die  $\text{C}_\beta$ -Atome; die  $\text{C}_\alpha$ -Atome sind nach höherem Feld verschoben.

Die an Einkristallen von **6** und **9** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt die spektroskopischen Befunde (Abb. 2; Tabellen 2 und 3). [Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-XXXX und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.]

Beide Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Das Bis(alkynyl)-Titanocen **6** besitzt eine kristallographische  $\text{C}_2$ -Achse; die durch die  $\text{C}_2$ -Achse erzeugten Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Aus Abb. 2 wird ersichtlich, daß Verbindung **6** eine für Komplexe des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^1)_2\text{TiR}^2_2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 =$  einbindiger organischer Rest) typische Geometrie mit tetraedrischer Anordnung der vier Liganden um das Ti1-Zentrum aufweist. Weiter charakteristisch ist, daß beide N-funktionalisierten Seitenketten der Cyclopentadienyl-Liganden in Richtung

Tabelle 2  
Atomkoordinaten ( $\times 10^{-4}$ ) von Verbindung **6**

Atom	$a/x$	$b/y$	$c/z$	$U_{\text{eq}}$
Ti(1)	0	192(1)	2500	33(1)
Si(1)	1035(1)	-3995(1)	4443(1)	47(1)
N(1)	1849(1)	-3675(4)	1297(1)	59(1)
C(1)	378(1)	-1923(4)	3225(1)	38(1)
C(2)	624(1)	-2923(4)	3686(1)	40(1)
C(3)	1773(2)	-3068(9)	4511(3)	149(3)
C(4)	1032(2)	-6813(5)	4461(2)	78(1)
C(5)	743(3)	-2919(8)	5128(2)	141(2)
C(11)	832(1)	-269(4)	1999(1)	39(1)
C(12)	1005(1)	743(4)	2601(1)	44(1)
C(13)	724(1)	2656(4)	2567(2)	51(1)
C(14)	379(1)	2827(4)	1943(1)	50(1)
C(15)	444(1)	1037(4)	1598(1)	44(1)
C(16)	1053(1)	-2270(4)	1800(2)	49(1)
C(17)	1626(1)	-1901(4)	1583(1)	49(1)
C(18)	2358(1)	-3089(7)	1048(2)	87(1)
C(19)	1974(2)	-5338(6)	1753(2)	92(1)

$U_{\text{eq}}$  ( $10^{-3} \text{Å}^2$ ) ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalen Tensors  $U_{ij}$ .

Tabelle 3  
Atomkoordinaten ( $\times 10^{-4}$ ) von Verbindung **9**

Atom	$a/x$	$b/y$	$c/z$	$U_{\text{eq}}$
Cu(1)	3509(1)	1.722(1)	4136(1)	36(1)
Ti(1)	3320(1)	380(1)	5245(1)	30(1)
S(1)	3633(1)	2731(1)	3275(1)	56(1)
Si(1)	2590(1)	2367(1)	2630(1)	34(1)
Si(2)	4529(1)	2103(1)	5359(1)	54(1)
N(1)	4495(1)	4316(4)	2598(3)	65(1)
N(2)	3325(2)	5084(4)	5740(3)	85(2)
N(3)	3940(2)	-2881(4)	4358(5)	93(2)
C(1)	3008(1)	1127(3)	4160(3)	34(1)
C(2)	2898(1)	1664(3)	3547(2)	36(1)
C(3)	3814(1)	1005(3)	5227(2)	35(1)
C(4)	4055(1)	1508(3)	5089(3)	39(1)
C(5)	3969(1)	2054(4)	3034(3)	47(1)
C(6)	4200(1)	2623(4)	2730(3)	50(1)
C(7)	4450(2)	2047(5)	2508(3)	68(2)
C(8)	4486(2)	967(6)	2583(4)	80(2)
C(9)	4266(2)	411(5)	2898(4)	78(2)
C(10)	4013(1)	956(4)	3118(3)	60(1)
C(11)	4164(1)	3799(4)	2623(3)	61(2)
C(12)	4402(2)	5393(5)	2310(5)	99(2)
C(13)	4807(2)	4298(6)	3371(4)	91(2)
C(14)	2094(1)	2058(4)	2468(3)	50(1)
C(15)	2692(1)	1839(4)	1794(3)	47(1)
C(16)	2681(1)	3812(3)	2777(3)	46(1)
C(17)	4479(2)	3540(5)	5151(4)	93(2)
C(18)	4794(2)	1461(6)	4848(4)	97(2)
C(19)	4776(2)	1873(7)	6442(3)	112(3)
C(20)	3286(1)	2092(3)	5817(3)	43(1)
C(21)	2932(1)	1595(3)	5566(3)	44(1)
C(22)	2956(2)	671(4)	5979(3)	48(1)
C(23)	3330(2)	565(4)	6515(3)	56(1)
C(24)	3540(1)	1424(4)	6427(3)	54(1)
C(25)	3372(2)	3144(4)	5551(4)	69(2)
C(26)	3221(1)	4043(3)	5883(3)	50(1)
C(27)	3233(2)	5337(5)	4948(4)	98(2)
C(28)	3152(2)	5872(4)	6076(5)	110(3)
C(29)	3655(1)	-1185(3)	5096(3)	43(1)
C(30)	3503(1)	-1373(3)	5666(3)	48(1)
C(31)	3107(1)	-1346(3)	5288(3)	44(1)
C(32)	3009(1)	-1111(3)	4490(3)	44(1)
C(33)	3346(1)	-996(3)	4380(3)	43(1)
C(34)	4062(1)	-1288(4)	5218(4)	64(2)
C(35)	4163(2)	2435(5)	5114(5)	91(2)
C(36)	4021(2)	2343(7)	3737(5)	122(3)
C(37)	4012(3)	-3980(6)	4323(8)	194(6)

$U_{\text{eq}}$  ( $10^{-3} \text{Å}^2$ ) ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalen Tensors  $U_{ij}$ .

der Alkynyl-Reste ober- bzw. unterhalb der Ebene, die durch die Atome Ti1, C1, C2, Si1, C1A, C2A, und Si1A aufgespannt wird, angeordnet sind (Abb. 2).

Im Vergleich dazu findet man in der heterobimetallischen Kupfer-Titan-Verbindung **9**, daß nur noch eine der beiden N-funktionalisierten Seitenketten der Cyclopentadienyl-Liganden (N2, C25–C28) wie in **6** ausgerichtet ist (Abb. 2). Die andere  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Gruppe (N3, C34–C37), die auf der gleichen Seite wie der Thiophenolat-Rest angeordnet ist, ist infolge sterischer Abstoßung weggedreht (Abb. 2). Zudem belegt

die Röntgenstrukturanalyse von **9**, daß in den heterobimetallischen Verbindungen **9** und **10** die N-funktionalisierten Seitenketten der Cyclopentadienyl-Liganden und auch des Thiophenolat-Bausteins keine koordinative Bindung an das Metallatom der Gruppe 11 eingeht. Dies ist sicherlich nicht nur mit sterischer Argumentation erklärbar, da eine tetraedrische Koordinationssphäre um Metall-Atome der Gruppe 11 in heterobimetallischen Komplexen der Art  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2][\text{M}(\text{L-L})]\}$  [(L-L) = Diketonato-Ligand] bekannt sind [20]. In Verbindung **9** weist das Kupfer-Atom eine trigonal-planare Umgebung auf (die Abweichung von einer durch die Atome Ti1, Cu1, S1 und C1–C4 gelegten besten Ebene beträgt im Mittel 5.4 pm). Der Winkel zwischen dieser Ebene und der durch die Atome S1, C5–C11 aufgespannten Ebene beträgt 64.9°. Durch die  $\eta^2$ -Koordination der C<sub>2</sub>-Bausteine an den Kupfer(I)-Thiophenolat-Baustein findet eine, wenngleich geringfügige, Verlängerung der C≡C-Dreifachbindungen von 121.5(3) pm in **6** auf 123.5(5) pm [C1–C2] bzw. 123.5(6) pm [C3–C4] in **9** statt (Abb. 2). Dies steht im Einklang mit den IR-Spektren (s.o.). Dabei liegt eine unsymmetrische Bindung der C<sub>2</sub>-Bausteine an das Kupfer(I)-Zentrum vor. Die Cu–C<sub>α</sub>-Abstände [Cu–C1/Cu–C3] sind um ca. 7 pm kürzer als die entsprechenden Cu–C<sub>β</sub>-Abstände [Cu–C2/Cu–C4]. Als weiteres Resultat der  $\eta^2$ -Koordination der Alkynyl-Liganden an den Kupfer(I)-Thiophenolat-Baustein in **9** sind die nahezu linearen Ti–C≡C–Si-Einheiten in **6** deformiert (Abb. 2). Infolge des Pinzetteneffektes des Bis(alkynyl)-Titanocen-Fragmentes findet eine *trans*-Abwinkelung der Ti–C≡C–Si-Einheiten statt. Parallel dazu wird der Winkel C1–Ti1–C3 von 98.8(1)° in **6** auf 89.5(2)° in **9** verkleinert; dies ist typisch für Verbindungen dieser Art [8–11].

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas (N<sub>2</sub>) in wasserfreien frisch destillierten Lösungsmitteln (Toluol, Natrium; Tetrahydrofuran, Kalium; Diethylether, NaK<sub>2,8</sub>; Methylenchlorid, *n*-Pentan, CaH<sub>2</sub>) durchgeführt. Das zur Filtration verwendete Kieselgur wurde bei 25 °C und 10<sup>-2</sup> mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin–Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen: <sup>1</sup>H-NMR (200.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl<sub>3</sub> δ = 7.27 bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> δ = 7.16 relativ SiMe<sub>4</sub>; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.323 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> δ = 128.0 relativ SiMe<sub>4</sub>. ESR-Spektren wurden in glasartig erstarrtem Toluol bei 100 K an einem Gerät der Firma

Bruker (ESP 300 E), ausgestattet mit einem Frequenzähler, aufgenommen. EI-, FD- und FAB-Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8400 und Varian MAT CH7. C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

#### 3.1. Synthese von **3**

Zu 8.3 g (60 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> [**6**] in 100 ml Toluol werden bei 0 °C 26 ml (60.0 mmol) *n*-BuLi-Lösung (2.3 mol l<sup>-1</sup> in Hexan) innerhalb von 20 min zugetropft. Anschließend wird 1 h bei 25 °C gerührt und innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 5.7 g (30 mmol) TiCl<sub>4</sub> (**1a**) in 100 ml Toluol bei 25 °C getropft. Nach beendeter Zugabe wird 30 min zum Rückfluß erhitzt und die Reaktionsmischung heiß durch eine Umkehrfritte filtriert. Bei –15 °C scheiden sich aus der roten Lösung 1.7 g von **3** als braune Blättchen ab. Weitere 0.8 g werden durch Einengen der Mutterlauge erhalten. Der Rückstand wird unter Inertgas auf 180 °C erhitzt, nach Abkühlen mit 100 ml Toluol aufgeschlämmt und filtriert. Aus dem Filtrat werden weitere 1.2 g von **3** gewonnen. Ausbeute 3.7 g (9.5 mmol, 32% bezogen auf eingesetztes **1a**).

Analyse Gef.: C, 54.82; H, 7.27; N, 6.95. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (391.22) ber.: C, 55.26; H, 7.27; N, 7.16%. Schmp.: 178 °C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.07 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 2.38 (t, 4H, J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.96 (t, 4H, J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.75 (pt, 4H, J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.15 (pt, 4H, J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 29.4 (CH<sub>2</sub>), 45.3 (NMe<sub>2</sub>), 59.7 (CH<sub>2</sub>), 114.5 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 123.1 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 136.2 (C, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). EI-MS (*m/z* (rel. Int.)): M<sup>+</sup> 390 (1), M<sup>+</sup> – Cl 355 (1), M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 312 (2), M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub> 254 (10), M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub> – Cl 218 (12), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup> 136 (6), Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub><sup>+</sup> 58 (100).

#### 3.2. Synthese von **4a** und **4b**

5.0 mmol MCl<sub>3</sub> · 3Thf (M = V, 1.85 g; M = Cr, 1.87 g) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Es werden 0.05 g (1.3 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Bei 25 °C werden anschließend 1.75 g (10.0 mmol) KC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (**2b**) [7] in 10 ml Tetrahydrofuran hinzugefügt, wobei sich eine intensiv violette (**4a**) bzw. rote (**4b**) Lösung bildet. Nach Filtration der Lösung durch eine Umkehrfritte wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Destillation von violetterm **4a** bzw. rotem **4b** im Ölpumpenvakuum ergibt die analysenreine Verbindung.

**4a**: Ausbeute 0.66 g (2.05 mmol, 41% bezogen auf eingesetztes VCl<sub>3</sub> · 3Thf). Analyse Gef.: C, 65.49; H, 8.64. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>V (323.38) ber.: C, 66.86; H, 8.73%.

Schmp.:  $-15^{\circ}\text{C}$ ; Sdp.:  $80^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ mbar}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5$  ( $\text{NCH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 79 ( $\text{CH}_2$ ), 345 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ). EI-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+$  323 (25),  $\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$  58 (100).

**4b**: Ausbeute 1.1 g (3.39 mmol, 68% bezogen auf eingesetztes  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{Thf}$ ). Analyse Gef.: C, 66.76; H, 8.74.  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cr}$  (324.44) ber.: C, 66.64; H, 8.70%. Sdp.:  $110^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ mbar}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2$  ( $\text{NCH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 15 ( $\text{CH}_2$ ), 327 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 371 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ). EI-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+$  324 (37),  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$  188 (33),  $\text{Me}_2\text{NCH}_2^+$  58 (100).

### 3.3. Synthese von 6

Es werden 150 mg (1.53 mmol)  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  [21] in 50 ml Diethylether bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 0.56 ml (1.28 mmol) einer 2.3 M *n*-BuLi/Hexan-Lösung metalliert. Anschließend werden 250 mg (0.64 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{TiCl}_2$  (3) in einer Portion zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich innerhalb von 2–3 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  von braun nach dunkelorange. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung durch Kieselgur filtriert. Orangefarbene Kristalle von 6 erhält man bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung. Ausbeute 270 mg (0.52 mmol, 82% bez. auf eingesetztes 3).

Analyse Gef.: C, 65.24; H, 8.95; N, 5.17.  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$  (514.74) ber.: C, 65.33; H, 9.01; N, 5.44%. Schmp.:  $88^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2009\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.08$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.28 (s, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.61 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.93 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.90 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.40 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.5$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$ ), 45.4 ( $\text{NMe}_2$ ), 60.2 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 108.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 117.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 129.7, 129.9 ( $\text{C}\equiv\text{CSi}$ ),  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 170.2 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ). EI-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+$  513 (20),  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{SiMe}_3$  417 (100),  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Ti}^+$  320 (100).

Kristallstrukturdaten von 6: Einkristalle von 6 wurden durch Abkühlen einer *n*-Pentan Lösung von 6 auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten. Kristalldimension:  $0.7 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}^3$ . 6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ ;  $a = 2386(2)$ ,  $b = 651.3(4)$ ,  $c = 2084(1)\text{ pm}$ ,  $\beta = 100.92(5)^{\circ}$ ,  $V = 3180(3) \times 10^6\text{ pm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.075\text{ g cm}^{-3}$ . Mit einem Siemens-Stoe AED2-Vierkreisdiffraktometer wurden bei 203 K im Bereich von  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$  2805 unabhängige Reflexe gemessen [ $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.361\text{ mm}^{-1}$ ; Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ ; Lp- und exp. Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan)]. Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden (SHELXS-86), least-squares Methode mit allen gemessenen Reflexen gegen  $F^2$  (SHELXL-93) [22]. Die Verfeinerung konvergiert zu  $wR_2 = 0.115$  und  $R_1 =$

0.043 [für 2223 beobachtete Reflexe  $I \geq 2\sigma(I)$ ]; verfeinerte Parameter: 159; Restelektronendichte:  $0.4\text{ e \AA}^{-3}$ .

### 3.4. Synthese von 9

Zu 200 mg (0.39 mmol) ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ) $_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (6) in 50 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (1:1) werden 90 mg (0.39 mmol)  $[\text{Cu}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)]_3$  (7c) [23] gegeben und 3 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung färbt sich braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Lösen des Rückstandes in 80 ml *n*-Pentan wird durch Kieselgur filtriert. Kristallisation aus Diethylether bei  $-30^{\circ}\text{C}$  ergibt braune Kristalle von 9. Ausbeute 290 mg (0.39 mmol, 98% bez. auf eingesetztes 6).

Analyse Gef.: C, 59.87; H, 8.02; N, 5.56.  $\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{CuN}_3\text{SSi}_2\text{Ti}$  (744.54) ber.: C, 59.68; H, 7.85; N, 5.64%. Schmp.:  $86^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1900\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.14$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.20 (s, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.33 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.40 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 2.42 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.78 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 5.74 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.86 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.7–7.3 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.6$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 29.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 45.3 ( $\text{NMe}_2$ ), 45.9 ( $\text{NMe}_2$ ), 60.5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 62.3 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 106.9 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 111.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 127.2 ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 120.6, 124.9, 127.2, 134.8 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.0 ( $\text{C}\equiv\text{CSi}$ ), 139.0, 147.4 ( $^{13}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 177.2 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ). FD-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$  576 (90),  $\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2 - \text{C}_2\text{SiMe}_3$  480 (20),  $\text{M}^+ - \text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2 - \text{C}_2\text{SiMe}_3$  417 (20),  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Ti}^+$  320 (100).

Kristallstrukturdaten von 9: Einkristalle von 9 wurden durch Abkühlen einer Diethylether-Lösung von 9 auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten. Kristalldimension:  $0.7 \times 0.6 \times 0.4\text{ mm}^3$ . 9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ ;  $a = 3864(2)$ ,  $b = 1261.2(6)$ ,  $c = 1842(1)\text{ pm}$ ,  $\beta = 113.85(4)^{\circ}$ ,  $V = 8211(7) \times 10^6\text{ pm}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.205\text{ g cm}^{-3}$ . Mit einem Siemens-Stoe AED2-Vierkreisdiffraktometer wurden bei 203 K im Bereich von  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$  6696 unabhängige Reflexe gemessen [ $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.849\text{ mm}^{-1}$ ; Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ ; Lp- und exp. Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan)]. Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden (SHELXS-86), least-squares Methode mit allen gemessenen Reflexen gegen  $F^2$  (SHELXL-93) [22]. Die Verfeinerung konvergiert zu  $wR_2 = 0.132$  und  $R_1 = 0.050$  [für 4751 beobachtete Reflexe,  $I \geq 2\sigma(I)$ ]; verfeinerte Parameter: 425; Restelektronendichte:  $1.2\text{ e \AA}^{-3}$ .

### 3.5. Synthese von 10a und 10b

Zu 320 mg (0.62 mmol) ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ) $_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (6) in 50 ml Te-

trahydrofuran wird  $[\text{AgX}]_n$  (**8a**: X = Cl, 110 mg, 0.80 mmol; **8b**: X =  $\text{NO}_2$ ; 120 mg, 0.80 mmol) in einer Portion gegeben und 16 h bei 25 °C unter Lichtaustausch gerührt. Die resultierende gelbbraune Reaktionslösung wird mit Tetrahydrofuran durch Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und das als zunächst hellbraunes Öl anfallende Produkt dreimal mit jeweils 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Durch anschließendes Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man die Verbindungen **10a** bzw. **10b** in Form eines beigen Pulvers.

**10a**: Ausbeute 300 mg (0.46 mmol, 75% bezogen auf eingesetztes **6**). Analyse Gef.: C, 51.52; H, 7.32.  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{AgClN}_2\text{Si}_2\text{Ti}$  (658.06) ber.: C, 51.11; H, 7.05%. IR (NaCl):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1946 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.35$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.22 (s, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.43 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 2.55 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 6.04 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.5$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 29.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 45.2 ( $\text{NMe}_2$ ), 60.1 ( $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 109.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 114.3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 130.3 ( $^1\text{C}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 136.3 ( $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 155.5 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ). FAB-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ - \text{Cl}$  623 (15),  $\text{M}^+ - \text{AgCl} - \text{C}_2\text{SiMe}_3$  417 (15),  $\text{M}^+ - \text{AgCl} - 2\text{C}_2\text{SiMe}_3$  320 (100).

**10b**: Ausbeute 310 mg (0.46 mmol, 75% bezogen auf eingesetztes **6**). Analyse Gef.: C, 49.83; H, 6.97.  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{AgN}_3\text{O}_2\text{Si}_2\text{Ti}$  (670.62) ber.: C, 50.15; H, 7.21%. IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1951 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.11$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.19 (s, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.39 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 2.54 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 5.98 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.02 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.3$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 29.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 45.1 ( $\text{NMe}_2$ ), 60.1 ( $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 109.3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 114.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 130.1 ( $^1\text{C}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 134.5 (d,  $^1J(^{13}\text{C}, \text{Ag}) = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 155.7 (d,  $^1J(^{13}\text{C}, \text{Ag}) = 14.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ). FAB-MS ( $m/z$  (rel. Int.)):  $\text{M}^+ - \text{NO}_2$  621 (15),  $\text{M}^+ - \text{AgNO}_2 - \text{C}_2\text{SiMe}_3$  416 (10),  $\text{M}^+ - \text{AgNO}_2 - 2\text{C}_2\text{SiMe}_3$  320 (100).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hermann-Schlosser-Stiftung/Degussa AG Frankfurt (K.K.) und der Konrad Adenauer-Stiftung (W.F.) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau N. Dudziak und Herrn

Th. Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

## Literaturverzeichnis

- [1] P. Jutzi und U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.*, 500 (1995) 175.
- [2] J. Okuda, *Comm. Inorg. Chem.*, 16 (1994) 185.
- [3] M. Enders, R. Rudolph und H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, 129 (1996) 459.
- [4] Y. Mu, W.E. Piers, D.C. MacQuarrie, M.J. Zaworotko und V.G. Young, Jr., *Organometallics*, 15 (1996) 2720.
- [5] S. Nlate, E. Herdtweck und R.A. Fischer, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 1957; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1861.
- [6] J.C. Flores, J.C.W. Chien und M.D. Rausch, *Organometallics*, 13 (1994) 4140.
- [7] W.A. Herrmann, R. Anwender, F.C. Munck und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 331.
- [8] H. Lang und M. Weinmann, *Synlett*, (1996) 1.
- [9] H. Lang, K. Köhler und S. Blau, *Coord. Chem. Rev.*, 143 (1995) 113.
- [10] M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 4817.
- [11] H. Lang, K. Köhler und L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1996) 2043.
- [12] P. Jutzi und J. Kleimeier, *J. Organomet. Chem.*, 486 (1995) 287.
- [13] D.E. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003; H.P. Fritz und K.E. Schwarzthans, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 208.
- [14] E.O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch.*, 9b (1954) 503.
- [15] M.F. Rettig und R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1361.
- [16] R. Prins, P. Biloen und J.D.W. van Voorst, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 1216.
- [17] M. Nussbaum und J. Voitländer, *Z. Naturforsch.*, 20a (1965) 1417.
- [18] D.W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.*, 95 (1989) 41; G. van Koten und J.G. Noltes, in F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 14, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 709; C.E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.*, 131 (1994) 1; G. Helgesson und S. Jagner, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2574.
- [19] R.S. Dickson und A.R. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 323; H. Lang, H. Keller, W. Imhof und S. Martin, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 417.
- [20] H. Lang, K. Köhler und M. Büchner, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 525.
- [21] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 114.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, 1986; SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [23] D.M. Knotter, H.L. van Maanen, D.M. Grove, A.L. Spek und G. van Koten, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3309; D.M. Knotter, M.D. Janssen, D.M. Grove, W.J.J. Smeets, E. Horn, A.L. Spek und G. van Koten, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4361.