

# Metallo-Carbosiloxan-Dendrimere mit Titanocendichlorid-Endgruppen

Roy Buschbeck, Heinrich Lang \*

*Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie,  
Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany*

Eingegangen am 13 Juli 2004; akzeptiert am 27 Oktober 2004  
Vorhandenes on-line 21 Dezember 2004

## Zusammenfassung

Die Darstellung von titanocendichloridfunktionalisierten Carbosiloxandendrimern der 1. und 2. Generation wird vorgestellt. Zur Einstellung der Reaktionsbedingungen wurde  $\text{Me}_2\text{ClSiH}$  (**1**) mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$  (**2**) zur Reaktion gebracht. Die besten Resultate wurden mit dem Karstedt Katalysator erhalten, wobei ausschließlich das  $\beta$ -Isomer  $((\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$ , **3**) gebildet wird. Unter analogen Bedingungen reagiert  $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}$  (**4**) mit **2** zu  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$  (**5**). Verwendet man an Stelle von **1** und **4** die Carbosiloxane  $\text{MeSi}(\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_3$  (**6**),  $\text{Si}(\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**8**) bzw.  $\text{MeSi}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_2]_3$  (**10**), so lassen sich die entsprechenden Metallodendrimere  $\text{MeSi}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_3$  (**7**),  $\text{Si}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_4$  (**9**) und  $\text{MeSi}\{\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_2\}_3$  (**11**) isolieren.

Die Verbindungen **3**, **5**, **7**, **9** und **11** wurden durch die Elementaranalyse sowie IR- und NMR-spektroskopisch ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ) charakterisiert.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Abstract

The synthesis of titanocendichloride end-grafted carbosiloxane dendrimers of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> generation is reported. To find the optimal reaction conditions,  $\text{Me}_2\text{ClSiH}$  (**1**) was reacted with  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$  (**2**). The best result could be obtained with the Karstedt catalyst, whereby exclusively the  $\beta$ -isomer  $((\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$ , **3**) is formed. Under similar conditions  $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}$  (**4**) reacts with **2** to give  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{Me})\text{OSiMe}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$  (**5**). When using  $\text{MeSi}(\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_3$  (**6**),  $\text{Si}(\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**8**) and  $\text{MeSi}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_2]_3$  (**10**) instead of **1** and **4**, the respective metallo dendrimers  $\text{MeSi}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_3$  (**7**),  $\text{Si}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_4$  (**9**) and  $\text{MeSi}\{\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_2\}_3$  (**11**) can be isolated.

Compounds **3**, **5**, **7**, **9** and **11** were characterised by elemental analysis as well as IR and NMR spectroscopy ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ).

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Carbosiloxane dendrimers; Hydrosilylation; Karstedt catalyst; Metallo dendrimers; Titanocendichloride

## 1. Einleitung

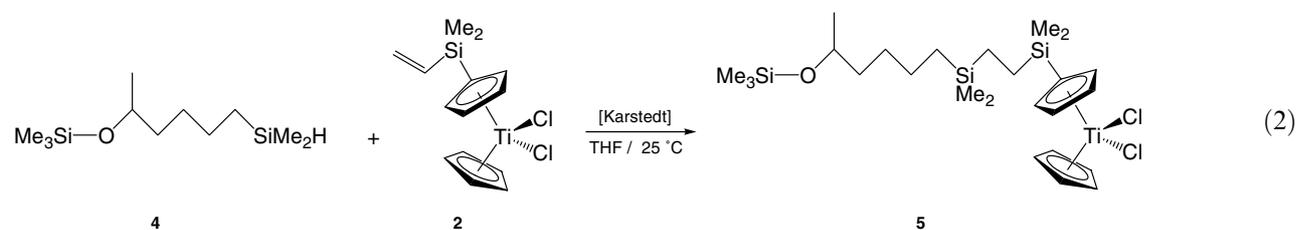
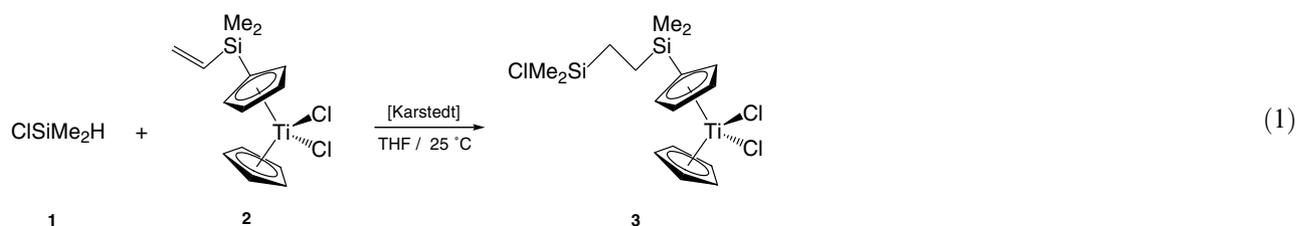
Vor kurzem wurde über die Synthese von Carbosilan- und Carbosiloxandendrimern, welche endständige

\* Corresponding author. Tel.: +49 371 531 1673; fax: +49 371 531 1833.

E-mail address: [heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de](mailto:heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de) (H. Lang).

Metallocendichlorid-Bausteine wie  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-MCl}_2$  (M = Ti, Zr, Hf) aufweisen, berichtet. [1–3] Diese Moleküle lassen sich als katalytisch aktive Spezies in der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen erfolgreich einsetzen, wobei gefunden wurde, dass die katalytische Aktivität

$\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2$  (**2**) mit den HSi-terminierten Carbosiloxandendrimeren zu finden, haben wir zunächst **2** mit  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  (**1**) (Reaktionsgleichung (1)) bzw.  $\text{Me}_3\text{SiOCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}$  (**4**) (Reaktionsgleichung (2)) zur Reaktion gebracht.



mit zunehmender Generationenzahl steigt. [1,3] Die entsprechenden Metalloendrimere lassen sich dabei durch die Hydrosilylierung von Carbosilan- bzw. Carbosiloxandendrimeren, die endständige  $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ -Einheiten ( $n = 0, 1$ ) aufweisen, mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_2$  darstellen. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese solcher Systeme ist in der Umsetzung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_2$  mit HSi-terminierten Dendrimeren gegeben, wobei die letztgenannte Variante wesentlich effizienter ist. Der limitierende Faktor dabei ist jedoch die Darstellung der entsprechenden SiH-funktionalisierten Carbosiloxandendrimeren. [3] Eine Ausnahme stellen Dendrimeren mit dem  $\text{HMe}_2\text{-Si}(\text{CH}_2)_4\text{CHMeO}$ -Baustein dar, welche durch die Alkoholyse von SiCl-funktionalisierten Dendrimeren mit  $\text{HOCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}$  zugänglich sind [4].

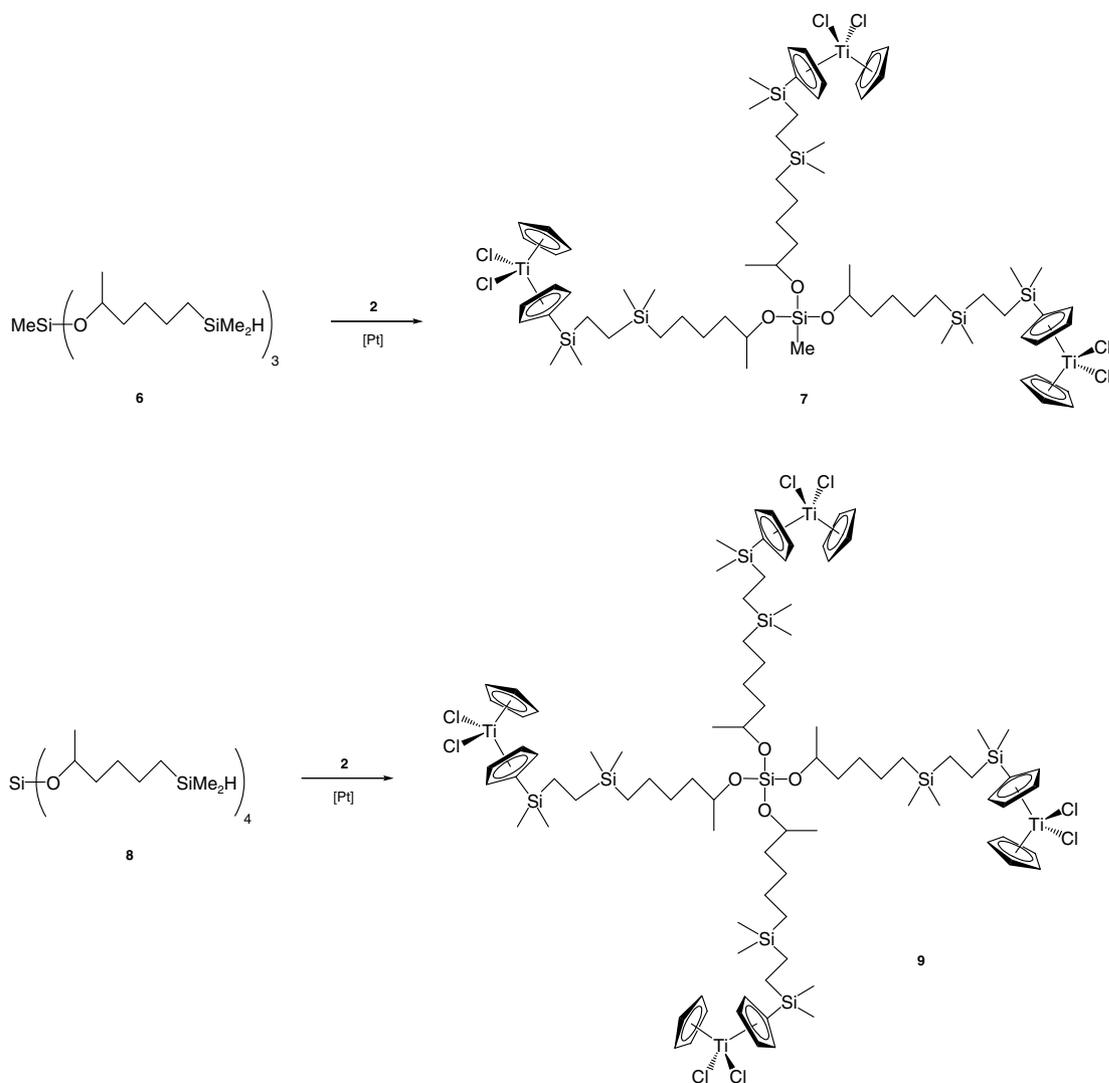
Wir berichten hier über die Synthese von Metallo-carbosiloxandendrimeren ausgehend von  $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_n$  ( $n = 3, 4$ ),  $\text{MeSi}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_2]_3$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$ .

## 2. Resultate und Diskussion

Um die optimalen Reaktionsbedingungen zur Hydrosilylierung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$

Das beste Ergebnis wird bei der Umsetzung von **1** und **4** mit **2** unter Verwendung des Karstedt Katalysators in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bei 25 °C erhalten. Von Vorteil dabei ist, dass **1** sowie **4** im Überschuss eingesetzt werden können. Dadurch wird eine vollständige Hydrosilylierung von **2** mit **1** bzw. **4** gewährleistet.

Überträgt man die oben gefundenen Reaktionsbedingungen auf die Carbosiloxandendrimeren  $\text{MeSi}(\text{OCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_3$  (**6**),  $\text{Si}(\text{OCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**8**) und  $\text{MeSi}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}[\text{OCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}]_2)_3$  (**10**), so erhält man jedoch ein Produktgemisch bestehend aus nicht vollständig umgesetztem **6**, **8** bzw. **10** und den Metalloendrimeren  $\text{MeSi}[\text{OCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_3$  (**7**),  $\text{Si}[\text{OCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_4$  (**9**) bzw.  $\text{MeSi}\{\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}[\text{OCH(Me)(CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_2\}_3$  (**11**) (Reaktionsgleichungen (3) und (4)). Die Abtrennung von analytisch reinem **7**, **9** und **11** von den Ausgangsverbindungen **6**, **8** und **10** durch die GPC gelingt aufgrund zu geringer Molekulargewichtsdifferenzen nicht. Erst die Verwendung von einem 1.2-fachen Überschuss an **2** führt zum Erfolg. Neben **7**, **9** und **11** finden sich zwar noch geringe Mengen an **2** in der Reaktionslösung, dieses läßt sich, im



Gegensatz zu weiter oben, jedoch durch die präparative GPC von **7**, **9** bzw. **11** abtrennen.

Während **3** einen orangefarbenen Feststoff darstellt, sind **5**, **7**, **9** und **11** dunkelrot und von pastöser Konsistenz. Alle Komplexe lösen sich in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Diethylether oder Dichlormethan.

Die Verbindungen **3**, **5**, **7**, **9** und **11** wurden durch die Elementaranalyse und spektroskopisch (IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR) vollständig charakterisiert. Von **9** konnte zusätzlich ein ESI-TOF Massenspektrum aufgenommen werden.

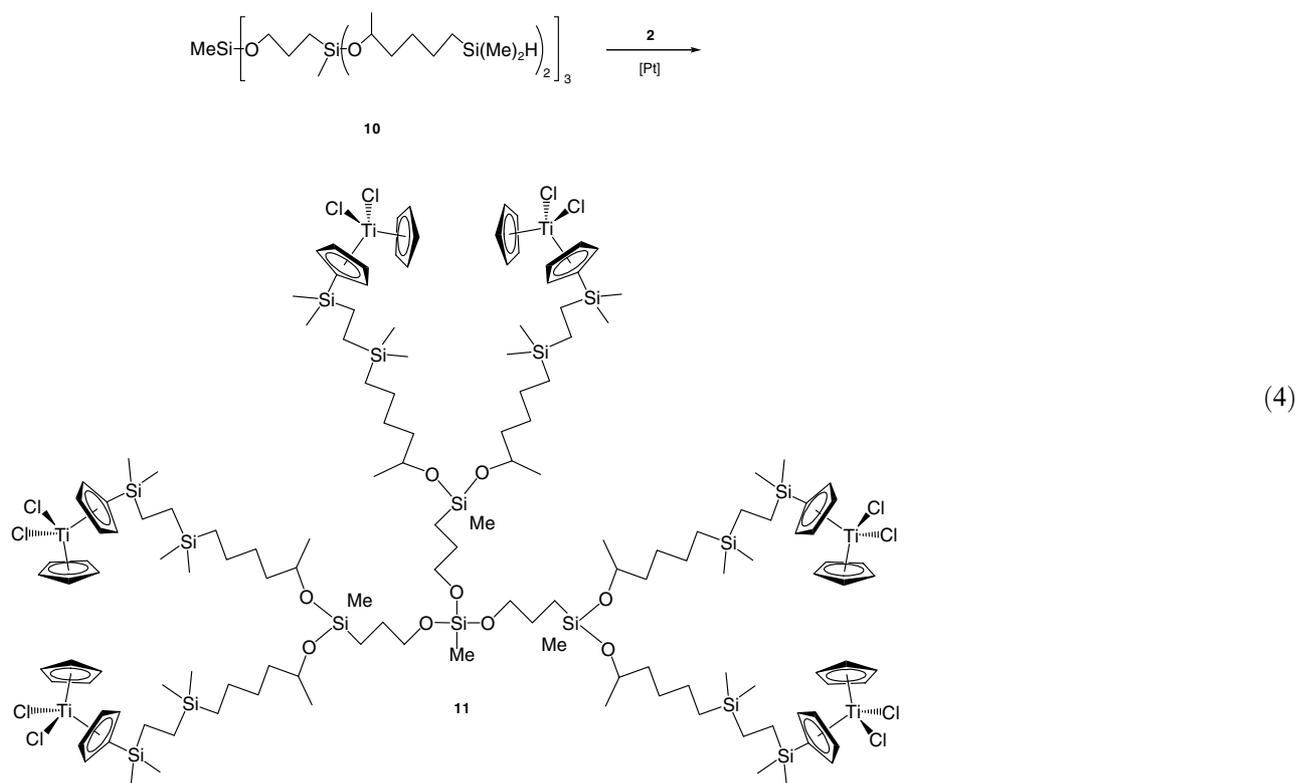
Charakteristisch für **9** ist das Auftreten des Molekülionenpeaks  $[\text{M} + \text{K}]^+$  bei  $m/z = 2037$  sowie des Fragmentions  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  bei  $m/z = 1963$  im Massenspektrum.

In den IR-Spektren der Titanocendichloridkomplexe **3** und **5** bzw. der Metallodendrimere **7**, **9** und **11** findet

man für die SiC- und SiOC-Bausteine, wie für diese Einheiten typisch ist, Banden bei  $1250$  bzw.  $1050\text{ cm}^{-1}$ , die sich in ihrer Lage von denen der Ausgangsverbindungen **1**, **4**, **6**, **8** und **10** allerdings nicht signifikant unterscheiden [4].

Die HSi-Bausteine in **1**, **4**, **6**, **8** und **10** erscheinen bei ca.  $2110\text{ cm}^{-1}$  als scharfe Banden. Die Addition der HSi-Einheit an die C=C-Doppelbindung in **2**, welche bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) beobachtet wird, führt mit zunehmender Reaktionsdauer im Resultat zur Bildung von  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ -Teilstrukturen und damit zum vollständigen Verschwinden der  $\nu_{\text{SiH}}$ - und  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Absorptionsbanden. Damit eignet sich die IR-Spektroskopie in hervorragender Weise, den Verlauf der Hydrosilylierung von **2** mit **1**, **4**, **6**, **8** und **10** spektroskopisch zu verfolgen.

Ebenso wie die IR-Spektroskopie sind NMR-Untersuchungen zum Studium des Reaktionsablaufs von **1**,



4, 6, 8 und 10 mit 2 geeignet, da die Resonanzsignale der SiH- bzw. SiCH=CH<sub>2</sub>-Bausteine im <sup>1</sup>H NMR Spektrum in einem chemischen Verschiebungsbereich erscheinen, in dem keine anderen Resonanzsignale auftreten. Zusätzlich zu den typischen Protonenresonanzsignalen für das dendritische Grundgerüst [4] findet man für die (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Si)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub>-Einheiten ein Singulett bei ca. 6.6 ppm für die äquivalenten Protonen der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe sowie zwei Pseudotriplets (AA' BB' Spinsystem) bei 6.7 bzw. 6.9 ppm mit J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz für die C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Fragmente, welches typisch für Metallo-cene der allgemeinen Zusammensetzung (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub> (R = einbindiger organischer Rest) ist [5].

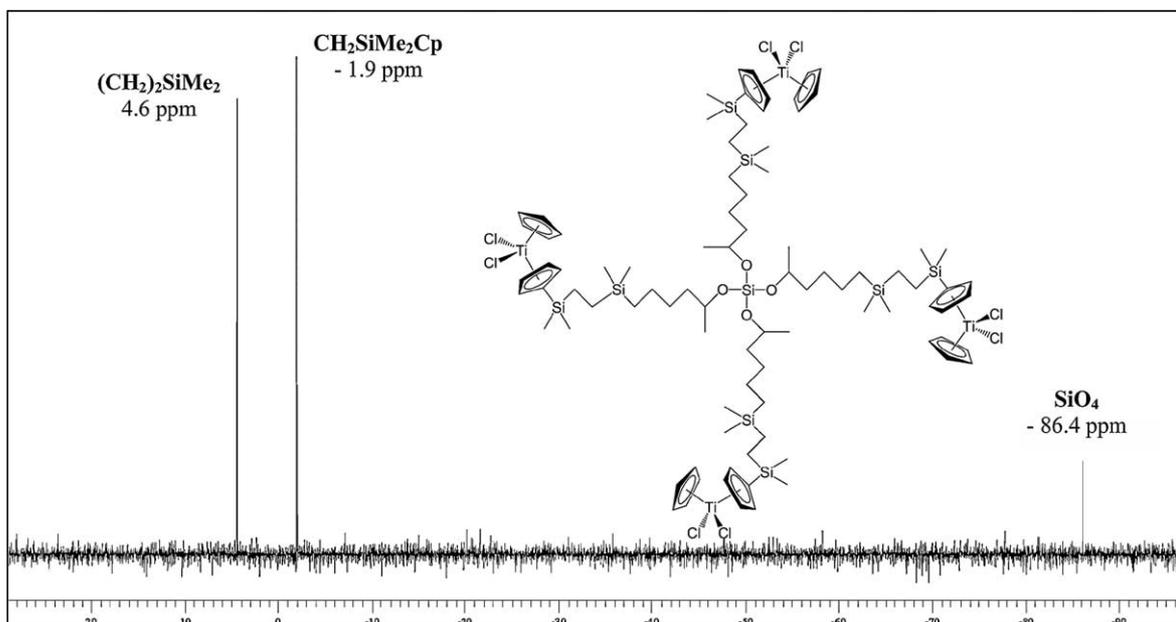
In den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR-Spektren der neu dargestellten Metallodendrimere erscheinen für die vorhandenen Cyclopentadienylreste vier Signale zwischen 120 und 132 ppm. Die Kohlenstoffatome der Carbosiloxan-Einheiten finden sich zwischen 5 und 70 ppm, wobei die SiOC-Einheiten im Vergleich zu den SiC-Gruppen bei tieferem Feld in Resonanz treten [4].

Wie die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR-Aufnahmen eignen sich auch die <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR-Spektren, um zu zeigen, dass einheitliche Metallodendrimere erhalten worden

sind. Exemplarisch ist das <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum von 9 in **Abbildung 1** wiedergegeben.

Für den SiO<sub>4</sub>-Kern in 9 findet man, wie erwartet, ein Resonanzsignal bei -86.4 ppm. [3b,6] Die Siliciumatome der äußeren SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>-Fragmente geben sich mit Signalen bei 4.6 ppm (CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) bzw. -1.9 ppm (SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) zu erkennen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Carbosiloxan dendrimere mit peripheren Titanocendi-chlorid-Bausteinen erhalten. Die Synthese des Carbosiloxangerüsts basiert auf alternierenden Alkohol-Hydrosilylierungs-Sequenzen. Die Einführung der Sandwich-Komplexe gelingt durch die Umsetzung von SiMe<sub>2</sub>H-terminierten Carbosiloxanen mit (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub>. Im Vergleich zu den von Seyferth bzw. Gomez und de la Mata dargestellten Metallocarbosilanen ist der Aufbau solcher Systeme unter Verwendung von Carbosiloxanen weniger aufwendig. [1,2] Hingegen beobachtet man, dass unter typischen Olefinpolymerisations-Bedingungen die Si-O-Bindung gespalten werden kann, was die Bildung nicht-einheitlicher Strukturen zur Folge hat [3]. Dadurch wird der katalytisch dendritische Effekt verringert, was in einer Verminderung der Aktivität resultiert.

Abb. 1.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}^-$  NMR-Spektrum von **9** aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln und in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre ( $\text{O}_2$ -Spuren: Kupferkatalysator, BASF AG, Ludwigshafen;  $\text{H}_2\text{O}$ : Molekularsieb 4 Å, Roth) mit Hilfe der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Tetrahydrofuran wurde über Natrium/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert verwendet. Zur Durchführung der präparativen GPC diente ein System der Fa. Knauer mit der HPLC-Pumpe K 500, dem UV-Detektor K-2000 ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) sowie der Säule PSS SDV 100 Å,  $20 \times 300 \text{ mm}$ , Lösungsmittel: Tetrahydrofuran,  $f = 2 - 3 \text{ mL/min}$ . Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer FT-IR 1000 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 250 Spektrometer bei 298 K in  $\text{CDCl}_3$  gemessen:  $^1\text{H}^-$  NMR (250.130 MHz), interner Standard  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.26$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^-$  NMR: (62.902 MHz), interner Standard  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77.2$ ;  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}^-$  NMR (49.662 MHz) externer Standard, relativ zu  $\text{SiMe}_4$ ,  $\delta = 0.0$ . Die Elementaranalysen wurden am Lehrstuhl für Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz mit einem Vario EL C,H,N-Analysator (Heraeus) bestimmt. Die ESI-TOF Massenspektren wurden mit einem Mariner Massenspektrometer (Applied Biosystems) aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Zum Dotieren wurde  $\text{KSCN}$  zugesetzt.

### 4. Ausgangsmaterialien

Chlordimethylsilan (**1**) wurde über Magnesiumspäne frisch destilliert. Die SiH-funktionalisierten Carbosiloxandendrimere **4**, **6**, **8** und **10** [4] sowie das Titanocendichlorid **2** [1a] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

### 5. Synthese von 3

Es werden 0.2 g (0.600 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$  (**2**) und 1.0 g (10.6 mmol)  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  (**1**) in 2 mL Tetrahydrofuran vorgelegt. Dazu gibt man 2 Tropfen des Karstedt Katalysators (2.2% Pt). Man lässt 12 h bei 25 °C rühren und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum, wobei 0.25 g (0.584 mmol, 97% bezogen auf eingesetztes **2**) von **3** als orangefarbener Feststoff erhalten wird.

Fp.: 110 °C (Zers.). IR: (KBr)  $[\text{cm}^{-1}]$  1253 (s)  $[\delta_{\text{SiCl}}]$ .  $^1\text{H}$  NMR: ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.33 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_4$ ), 0.40 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{SiCl}$ ), 0.6–0.8 (m, 4 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 6.58 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.66 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.87 (pt,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR: ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -2.2 ( $\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_4$ ), 1.5 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}$ ), 8.6 ( $\text{CH}_2\text{SiC}_5\text{H}_4$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{SiCl}$ ), 120.7 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 121.4, 129.5 ( $\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$ ), 132.2 ( $^i\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR: ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -1.8 ( $\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_4$ ), 33.2 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}$ ). Elementaranalyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{Si}_2\text{Ti}$  (427.77) ber.: C, 44.92%, H, 5.89%; gef.: C, 45.32%, H, 5.91%.

## 6. Synthese von 5

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zu **3**. Es werden 0.20 g (0.600 mmol) **2** und 0.20 g (0.860 mmol) **4** zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man 0.34 g (0.600 mmol, 100% bezogen auf eingesetztes **2**) an **5** in Form einer dunkelroten pastösen Verbindung.

IR: (KBr) [cm<sup>-1</sup>] 1250 (vs) [ $\delta_{\text{SiCl}}$ ], 1050 (s) [ $\nu_{\text{SiO}}$ ]. <sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -0.06 (s, 6 H, Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 0.11 (s, 9 H, Me<sub>3</sub>Si<sup>0</sup>O), 0.38 (s, 6 H, Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.4–0.6 (m, 4 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.92 (m, 2 H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 3 H, MeCH), 1.2–1.5 (m, 6 H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 3.74 (m, 1 H, OCH), 6.56 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.64 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.88 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -3.4 (Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), -1.6 (Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.7 (Me<sub>3</sub>Si<sup>0</sup>O), 7.6 (Si<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 9.3 (Si<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>2</sup> C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 15.2 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 24.4 (MeCH), 24.3, 30.4, 39.8 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 68.9 (OCH), 120.6 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.9, 129.4 (CH/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 132.4 (<sup>i</sup>C/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -2.0 (Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.3 (Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 14.8 (Me<sub>3</sub>Si<sup>0</sup>O). Elementaranalyse: C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>O-Si<sub>3</sub>Ti (565.66) ber.: C, 53.08%, H, 8.55%; gef.: C, 52.77%, H, 8.58%.

## 7. Synthese von 7

Zu einer Lösung von 0.3 g (0.576 mmol) **6** und 0.7 g (2.10 mmol) **2** in 5 mL Tetrahydrofuran werden 2 Tropfen des Karstedt Katalysators gegeben. Nach 12 h Rühren bei 25 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produktgemisch, welches noch unumgesetztes **2** enthält, wird anschließend durch GPC getrennt ( $f = 2$  mL/min,  $t_r = 24.6$  min). Dabei fallen 0.65 g (0.429 mmol, 75% bezogen auf eingesetztes **6**) von **7** als dunkelrote pastöse Verbindung an.

IR: (KBr) [cm<sup>-1</sup>] 1250 (vs) [ $\delta_{\text{SiCl}}$ ], 1050 (s) [ $\nu_{\text{SiO}}$ ]. <sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -0.07 (s, 18 H, Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 0.10 (s, 3 H, MeSi<sup>0</sup>O<sub>3</sub>), 0.28 (s, 18 H, Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.4–0.6 (m, 12 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.92 (m, 6 H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 1.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 9 H, MeCH), 1.2–1.5 (m, 18 H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 3.99 (m, 3 H, OCH), 6.55 (s, 15 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.64 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 6 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.86 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 6 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -4.5 (MeSi<sup>0</sup>O<sub>3</sub>), -3.4 (Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), -2.2 (Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.6 (Si<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 9.3 (Si<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 15.1 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 24.0 (MeCH), 24.4, 30.0, 39.6 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 68.9 (OCH), 120.6 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.7, 129.4 (CH/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 132.4 (<sup>i</sup>C/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -46.8 (MeSi<sup>0</sup>O<sub>3</sub>), -2.1 (Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.3 (Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>). Elementaranalyse: C<sub>67</sub>H<sub>114</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>Ti<sub>3</sub> (1520.52) ber.: C, 52.92%, H, 7.56%; gef.: C, 52.12%, H, 7.40%.

## 8. Synthese von 9

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **7**. Man setzt 0.25 g (0.376 mmol) **8** und 0.61 g (1.83 mmol) **2** ein. Nach entsprechender Aufarbeitung ( $f = 2$  mL/min,  $t_r = 21.3$  min) erhält man 0.54 g (0.270 mmol, 72% bezogen auf eingesetztes **8**) von **9** als dunkelrote pastöse Substanz.

IR: (KBr) [cm<sup>-1</sup>] 1251 (vs) [ $\delta_{\text{SiCl}}$ ], 1052 (s) [ $\nu_{\text{SiO}}$ ]. <sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -0.08 (s, 24 H, Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 0.27 (s, 24 H, Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.4–0.6 (m, 16 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.92 (m, 8 H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 12 H, MeCH), 1.2–1.5 (m, 24 H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 4.01 (m, 4 H, OCH), 6.55 (s, 20 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.63 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 8 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.87 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 8 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -3.5 (Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), -2.2 (Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.7 (Si<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 9.3 (Si<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 15.0 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 24.1 (MeCH), 24.4, 30.1, 39.6 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 68.8 (OCH), 120.6 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.8, 129.4 (C H/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 132.5 (<sup>i</sup>C/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -86.4 (Si<sup>0</sup>O<sub>4</sub>), -1.9 (Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.6 (Me<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>). ESI-TOF-MS [ $m/z$ ] (rel. Int.): 2036 [M + K]<sup>+</sup> (10), 1963 [M - Cl]<sup>+</sup> (10). Elementaranalyse: C<sub>88</sub>H<sub>148</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>9</sub>Ti<sub>4</sub> (1997.92) ber.: C, 52.90%, H, 7.47%; gef.: C, 52.45%, H, 7.36%.

## 9. Synthese von 11

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zu **7**. Es werden 0.20 g (0.154 mmol) **10** und 0.38 g (1.14 mmol) **2** miteinander zur Reaktion gebracht. Nach zu **7** analoger Reinigung ( $f = 2$  mL/min,  $t_r = 17.2$  min) erhält man **11** als dunkelrote pastöse Verbindung in einer Ausbeute von 0.34 g (0.103 mmol, 67% bezogen auf eingesetztes **10**).

IR: (KBr) [cm<sup>-1</sup>] 1251 (vs) [ $\delta_{\text{SiCl}}$ ], 1048 (vs) [ $\nu_{\text{SiO}}$ ]. <sup>1</sup>H NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -0.02 (s, 36 H, Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>), 0.12 (s, 9 H, MeSi<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), 0.15 (s, 3 H, MeSi<sup>0</sup>O<sub>3</sub>), 0.32 (s, 36 H, Me<sub>2</sub>Si<sup>3</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.4–1.0 (m, 42 H, CH<sub>2</sub>Si), 1.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 18 H, MeCH), 1.2–1.7 (m, 42 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>), 3.94 (m, 6 H, OCH), 6.57 (s, 30 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.66 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 12 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.90 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 12 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -6.8 (MeSi<sup>0</sup>O<sub>3</sub>), -3.4 (Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>), -2.2 (Me<sub>2</sub>Si<sup>3</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), -2.1 (MeSi<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), 7.6 (Si<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> Si<sup>3</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 9.3 (Si<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> Si<sup>3</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 11.2 (CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 15.1 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>), 24.1 (CH<sub>3</sub>CH), 24.4, 30.2, 39.5 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 26.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>), 65.5 (OCH<sub>2</sub>), 69.0 (OCH), 120.7 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 121.8, 129.4 (CH/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 132.6 (<sup>i</sup>C/C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -42.7 (MeSi<sup>0</sup>O<sub>3</sub>), -8.7 (MeSi<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), -2.1 (Me<sub>2</sub>Si<sup>3</sup>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.4 (Me<sub>2</sub>Si<sup>2</sup>). Elementaranalyse: C<sub>145</sub>H<sub>252</sub>Cl<sub>12</sub>O<sub>9</sub>Si<sub>16</sub>Ti<sub>6</sub> (3301.52) ber.: C, 52.75 %, H, 7.69%; gef.: C, 51.98%, H, 7.51%.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dem Freistaat Sachsen sind wir für ein Promotionsstipendium (R.B.) zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- [1] (a) D. Seyferth, R.U.S. Wyrwa, Cont.-in-part of US 611, 495, 1999, p. 37;  
(b) D. Seyferth, R. Wyrwa, U.W. Franz, S. Becke, PCT Int. Appl. (1997) 41;  
(c) D. Seyferth, R. Wyrwa, PCT Int. Appl. (1997) 94.
- [2] (a) S. Arevalo, E. De Jesus, F.J. De la Mata, J.C. Flores, R. Gomez, M.P. Gomez-Sal, P. Ortega, S. Vigo, Organometallics 22 (2003) 5109–5113;
- (b) E. de Jesus, R. Andres, S. Arevalo, J.M. Benito, F.J. de la Mata, J.C. Flores, R. Gomez, Polym. Mat. Sci. Eng. 84 (2001) 1027–1028;
- (c) S. Arevalo, E. de Jesus, F.J. de la Mata, J.C. Flores, R. Gomez, Organometallics 20 (2001) 2583–2592.
- [3] (a) K. Weiss, C. Wirth-Pfeifer, M. Hofmann, S. Botzenhardt, H. Lang, K. Brüning, E. Meichel, J. Mol. Cat. A 182–183 (2002) 143–149.  
(b) H. Lang, B. Lühmann, Adv. Mater. 13 (2001) 1523–1540.
- [4] R. Buschbeck, H. Lang, J. Organomet. Chem. (2004), eingereicht.
- [5] H. Lang, E. Meichel, T. Stein, S. Back, E. Hovestreydt, J. Organomet. Chem. 633 (2001) 71–78.
- [6] (a) K. Brüning, H. Lang, Synthesis (1999) 1931–1936;  
(b) R. Buschbeck, K. Brüning, H. Lang, Synthesis (2001) 2289–2298;  
(c) K. Brüning, B. Lühmann, H.Z. Lang, Naturforsch. 54b (1999) 751–756;  
(d) H. Lang, B. Lühmann, R. Buschbeck, J. Organomet. Chem. (2004), eingereicht;  
(e) R. Buschbeck, H. Sachse, H.J. Lang, Organomet. Chem. (2004), eingereicht.