

*Journal of Organometallic Chemistry*, 393 (1990) 83–95  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 20817

## Alkenyl- und Ethylkomplexe des Titanocens. Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CMe}=\text{CHMe})]_2\mu\text{-O}$

Georg S. Herrmann, Helmut G. Alt <sup>\*</sup>,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

und Ulf Thewalt <sup>\*</sup>

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Februar 1990)

### Abstract

The acetylene complexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$  (**1**) and  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$  (**2**) and the ethylene complex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$  (**3**) react with alcohols ROH (R = Me, Et, Ph) to give the  $\eta^1$ -alkenyl complexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}'=\text{CHR}')(\text{OR})$  (R' = H, Me) and the ethyl complexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})(\text{OR})$ . The reaction of **1**–**3** with water results in the formation of the oxo-bridged dimeric complexes  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}'=\text{CHR}')]_2\mu\text{-O}$  and  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})]_2\mu\text{-O}$ . The acids HX (X = Cl,  $\text{CF}_3\text{COO}$ ) react with **1** and **2** to give the monomeric  $\eta^1$ -alkenyl compounds  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}'=\text{CHR}')(\text{X})$ . The trifluoroacetate derivatives are very unstable and react with water to yield the stable oxo-bridged complex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCF}_3)]_2\mu\text{-O}$ . The crystal structure of  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CMe}=\text{CHMe})]_2\mu\text{-O}$  is described.

### Zusammenfassung

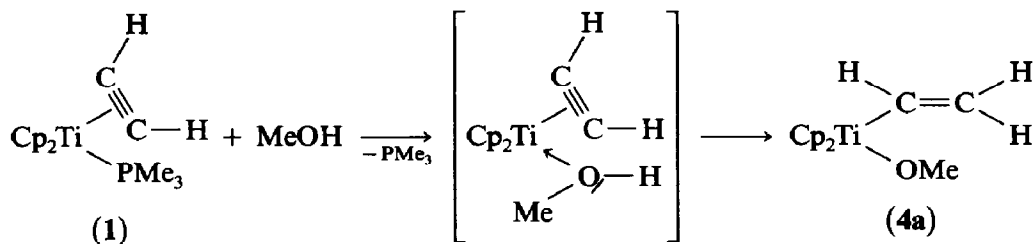
Die Acetylenkomplexe  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_2)$  (**1**) und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{Me}_2)$  (**2**) sowie der Ethylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$  (**3**) reagieren mit Alkoholen ROH (R = Me, Et, Ph) zu den monomeren  $\eta^1$ -Alkenylkomplexen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}'=\text{CHR}')(\text{OR})$  (R' = H, Me) sowie den Ethylverbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})(\text{OR})$ . Bei der Umsetzung von **1**–**3** mit Wasser entstehen die entsprechenden sauerstoffverbrückten Zweikernkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}'=\text{CHR}')]_2\mu\text{-O}$  bzw.  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})]_2\mu\text{-O}$ . Säuren HX (X = Cl,  $\text{CF}_3\text{COO}$ ) reagieren mit **1** und **2** zu den monomeren  $\eta^1$ -Alkenylkomplexen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}'=\text{CHR}')(\text{X})$ . Die Trifluoroacetato-Verbindungen sind sehr unbeständig und reagieren mit Wasser zum stabilen Zweikernkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCF}_3)]_2\mu\text{-O}$ . Von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CMe}=\text{CHMe})]_2\mu\text{-O}$  wird die Röntgenstruktur beschrieben.



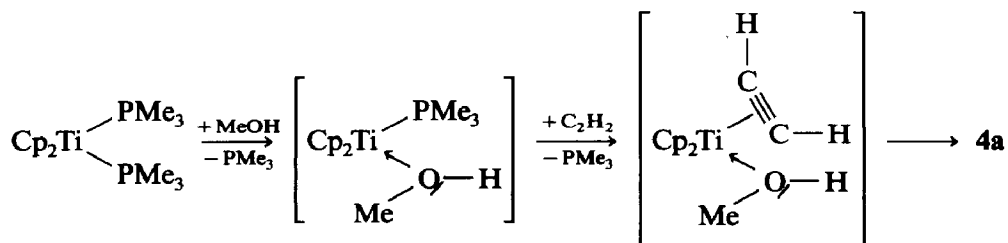
Zweikernige Titanoxane vom Typ 6 und 7 sind seit einigen Jahren bekannt [17–19]. Die Anzahl monomerer Alkenylkomplexe des Titans ist hingegen begrenzt. Durch Insertion von Diphenylacetylen und Bis(pentafluorphenyl)acetylen in eine Ti–C-Bindung von  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  entstehen die Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}=\text{CMeR})(\text{Me})$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  oder  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) [20]. Der Bis-Alkenyl-Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CPh}=\text{CMe}_2)_2$  [21] sowie der  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{trans-CMe}=\text{CHMe})$  [22] werden durch die Reaktion der jeweiligen Titanocenchloride mit den entsprechenden Organolithiumreagenzien gebildet.  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{C}(\text{COOEt})=\text{CH}(\text{COOEt})](\text{Cl})$  [18] wird durch Hydrolyse der zu 6 und 7 analogen Titanoxanverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}'=\text{CHR}')]_2\mu\text{-O}$  ( $\text{R}' = \text{COOEt}$ ) erhalten. Daneben existieren noch einige Beispiele von 1,1-Dimetallaalkenen des Typs  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{C}(\text{AlMe}_2)=\text{CRMe}]$  ( $\text{R} = \text{n-Pent, n-Pr}$ ) [23] sowie 3- bzw. 4-Alkenyltitanocen-Komplexen [14,24].  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^1\text{-CH}=\text{CH}_2)$  wird als Zwischenverbindung bei der Umsetzung von Vinylmagnesiumbromid mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  in Gegenwart von überschüssigem Ethylen formuliert [25]. Bei dem in der Literatur als  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{Cl})$  [26] beschriebenen Komplex handelt es sich nach unseren Untersuchungen um eine andere Verbindung.

Analoge Zirconiumverbindungen können dagegen sehr leicht durch Hydrozirconierung von Acetylenen erhalten werden [2,6,7,27–29].

Bei der Darstellung der Verbindungen 4 und 5 wird im ersten Schritt das Alkoholmolekül an den Acetylenkomplex – bei 1 unter vorheriger Eliminierung des  $\text{PMe}_3$ -Liganden – angelagert, bevor sich im zweiten Schritt durch die Übertragung des Protons vom Alkohol auf das Alkin die Bildung des Alkenylliganden anschließt, z.B.:

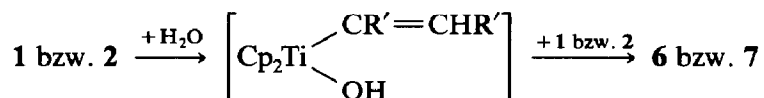


Ein solcher Acetylen-Alkohol-Komplex wird auch als Zwischenstufe bei der Reaktion des Bisphosphan-Komplexes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  mit einem Äquivalent Methanol, bei der eine deutlich sichtbare Farbänderung eintritt, und der anschließenden äquimolaren Zugabe des Acetylens,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , intermediär gebildet. Durch die leichte Substituierbarkeit der  $\text{PMe}_3$ -Liganden wird sowohl im ersten als auch im zweiten Schritt je ein  $\text{PMe}_3$ -Molekül eliminiert, bevor sich durch die Protonenübertragung die Bildung von 4a anschließt.



Eine mögliche Bildung von 1 ist aufgrund des Ausbleibens seiner charakteristischen rotviolettten Farbe auszuschließen.

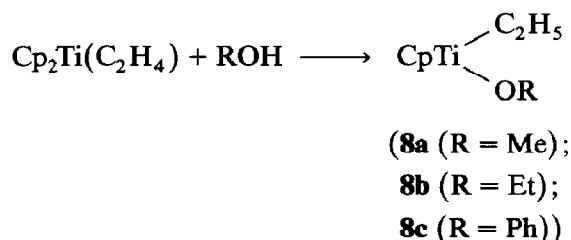
Bei der Entstehung der Zweikernkomplexe **6** und **7** wird vermutlich im ersten Schritt ebenfalls eine monomere Stufe durchlaufen.



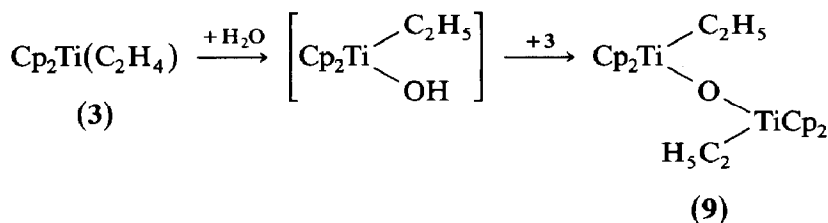
Dieser angenommene Vinyl-Hydroxy-Komplex reagiert allerdings mit einem zweiten Molekül **1** bzw. **2** unter Protonenübertragung zum sauerstoffverbrückten Zweikernkomplex.

#### Umsetzungen des Ethylenkomplexes **3** mit Alkoholen und Wasser

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$  (**3**) bildet mit Alkoholen ROH (R = Me, Et, Ph), analog den Umsetzungen von **1** und **2**, die monomeren Ethyl-Alkoxy-Verbindungen **8**.



Mit Wasser reagiert **3** über die monomere Zwischenstufe, die den Komplexen **8** entspricht, aber im Gegensatz zu der Arylverbindung  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OH})$  [30] nicht nachgewiesen werden kann, mit einem weiteren Molekül **3** zum schon bekannten Zweikernkomplex **9** [16].

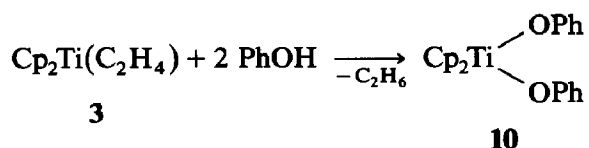


Der im Gegensatz zu **3** phosphanhaltige Ethylenkomplex  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$  [31] reagiert mit Alkoholen ebenfalls zu Ethylkomplexen [32].

Die Beständigkeit der formalen 16-Elektronen-Komplexe **8** und **9** gegen eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung beruht offenbar auf der zusätzlichen  $\pi$ -Bindung des Heteroatoms zum Titan.

Mit **8** vergleichbare Mono-alkyl- bzw. -arylkomplexe sind selten (vgl. [33]): Neben dem schon erwähnten Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OH})$  sind noch die Methoxy- und Ethoxy-Derivate synthetisiert worden [30,34]. Daneben existiert eine Reihe von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})(\text{Cl})$ -Verbindungen (R = Alkyl) [26], unter anderem auch  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})(\text{Cl})$ . Auch von Ethylverbindungen des Zirconiums sind nur wenige Vertreter wie  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{Cl})$  [2,35] oder  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{OR})$  (R = Me, Et, Ph) [32] bekannt.

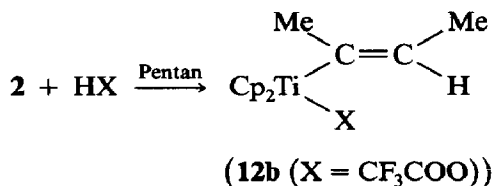
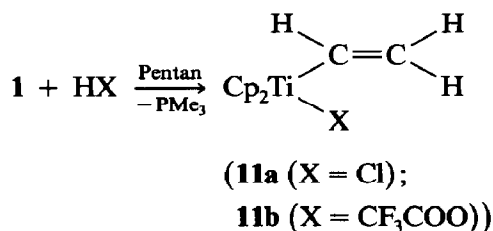
Mit überschüssigem Alkohol, z.B. Phenol, reagiert der Ethylenkomplex **3** unter Ethanabspaltung zur Diphenoxyverbindung **10**.



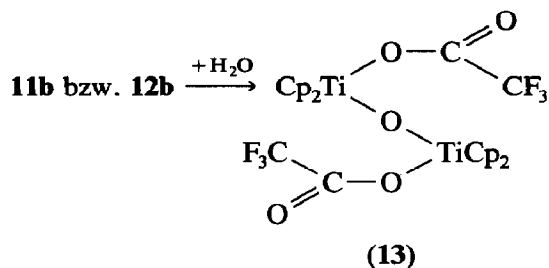
Bis-Alkoxy-Komplexe sind schon seit längerem bekannt (vgl. [36]); für **10** lagen bisher noch keine NMR-Daten [37] vor.

#### Umsetzungen der Acetylenkomplexe **1** und **2** mit Säuren

Die Acetylenkomplexe **1** und **2** sollten – ähnlich wie mit Alkoholen und Wasser – mit anorganischen und organischen Säuren durch Protonenübertragung zu Alkenylkomplexen reagieren. Es gelingt in der Tat bei der Umsetzung von **1** mit gasförmigem Chlorwasserstoff, HCl, in Pentanlösung den entsprechenden Chloro-Vinylkomplex **11a** darzustellen. Mit Trifluoressigsäure, CF<sub>3</sub>COOH, reagieren **1** und **2** analog, doch die entstehenden Produkte **11b** und **12b** sind so unbeständig, daß sie nur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten.



Bei Anwesenheit von Wasser bilden die instabilen Trifluoroacetato-Komplexe **11b** und **12b** den stabilen sauerstoffverbrückten Zweikernkomplex [Cp<sub>2</sub>Ti(OOCCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\mu$ -O (**13**) in nahezu quantitativer Ausbeute.



Da in der Reaktionslösung stets noch gelöstes PMe<sub>3</sub> vorliegt, das mit den Säuren zu den entsprechenden Phosphonium-Salzen reagieren kann, wird besonders bei der Synthese von **11a** beim Einsatz von mehr als einem Äquivalent HCl die Ausbeute gesteigert. In Pentan als Lösungsmittel scheint die Bildung des gelben Komplexes **11a** selektiv abzulaufen, während in Toluol oder Tetrahydrofuran als Solvens ein

anderes rotbraunes Produkt entsteht, das aufgrund  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopischer Befunde der in der Literatur als " $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{Cl})$ " beschriebenen Verbindung entspricht [26]. Möglicherweise laufen in Toluol und Tetrahydrofuran Folgereaktionen unter Bildung von Butadien und Zersetzungsprodukten ab, wie sie bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit Vinylolithium beobachtet wurden [38]. Eine weitere Möglichkeit ist die Entstehung von Vinylchlorid durch die Addition von Chlorwasserstoff an den Acetylenliganden, so wie dies bei Mangankomplexen festgestellt wird [39]. Ein Titanocen- $\pi$ -Vinylchlorid-Komplex konnte bislang jedoch nicht nachgewiesen werden; auch Versuche, den Chloro-Vinyl-Komplex **11a** in den  $\pi$ -Olefinkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl})$  umzuwandeln, so wie dies bei Mangan-Verbindungen möglich ist [40], gelangen bisher nicht.

## Spektroskopische Charakterisierung

### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die beiden Cp-Liganden der Komplexe **4–13** zeigen jeweils nur ein Signal (vgl. Tab. 1). Für die monomeren und die sauerstoffverbrückten, zweikernigen Alkenylkomplexe **4–7** sowie die Ethylkomplexe **8** und **9** liegen die  $\delta(\text{Cp})$ -Werte im Bereich von  $\delta \approx 5.85\text{--}6.05$  ppm. Deutlich tieffeldverschoben ( $\delta \approx 6.20\text{--}6.30$  ppm) sind die Cp-Signale der Komplexe **10–13**, was auf eine niedrigere Elektronendichte am Metall hinweist.

Die Protonen in den unsubstituierten Vinylkomplexen **4**, **6** und **11** können aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und dem typischen ABX-Spinsystem mit seinen signifikanten Kopplungen eindeutig zugeordnet werden. Das Proton an  $\text{C}_\alpha$  ist gegenüber den beiden Protonen an  $\text{C}_\beta$  deutlich tieffeldverschoben und weist die vicinalen Kopplungen  $J_{cis} \approx 12.4$  Hz und  $J_{trans} \approx 18.4$  Hz auf. Aufgrund dieser Kopplungen kann dem zum Proton an  $\text{C}_\alpha$  *trans*-ständigen Wasserstoffatom das hochfeldverschobene Signal zugeordnet werden. Die beobachteten Werte sind signifikant für analoge Übergangsmetallkomplexe [27,41–43], deren Vinylgruppe nicht an ein Metallatom koordiniert [42,44] ist.

Die Lage der beiden Methylgruppen in den Alkenylkomplexen **5**, **7** und **12** kann durch die Kopplung des Protons an  $\text{C}_\beta$  mit dem direkt benachbarten Methylsubstituenten bestimmt werden. Diese Methylgruppe ist im Vergleich zum Methylsubstituenten an  $\text{C}_\alpha$  hochfeldverschoben.

Die Ethylgruppe in den Verbindungen **8a** und **8b** ist nur als Multiplett zu erkennen, da sich die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppe in ihrer chemischen Verschiebung kaum unterscheiden. Nur bei **8c** und **9** ist eine eindeutige Identifizierung möglich.

Entsprechende Signale im zu erwartenden Bereich zeigen die Alkoxy-Substituenten in den Verbindungen **4**, **5**, **8** und **10**.

### $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die beiden Cp-Liganden, für die in allen Verbindungen nur ein Signal zu beobachten ist, besitzen in den Komplexen **4–9** eine recht ähnliche chemische Verschiebung im Bereich von  $\delta \approx 111.5\text{--}113$  ppm (vgl. Tab. 2). In den Komplexen **10–13** sind diese Signale deutlich nach tieferem Feld ( $\delta \approx 116\text{--}117$  ppm) verschoben.

Die Kohlenstoffatome der Alkenyleinheit in den Komplexen **4–7** und **11a** geben sich durch ein charakteristisches Muster zu erkennen. Das  $\text{C}_\alpha$ -Atom liegt im

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten <sup>a,d</sup> der Komplexe 4–13

Komplex	δ(Cp)	δ(Ti–CR') [J(HH) in Hz]	δ(=CHR') [J(HH) in Hz]	δ(OR) [J(HH) in Hz]
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OMe) (4a)	5.94	R' = H: 7.17(dd)[18.5/12.4]	R' = H: 5.52(dd)[12.4/2.9] H: 4.87(dd)[18.5/2.9]	3.96
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OEt) (4b)	5.90	R' = H: 7.20(dd)[18.5/12.4]	R' = H: 5.49(dd)[12.4/2.9] H: 4.88(dd)[18.5/2.9]	OCH <sub>2</sub> : 4.16(q)[6.8] CH <sub>3</sub> : 1.01(t)[6.8]
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OPh) (4c)	5.98	R' = H: 7.24(dd)[18.3/12.4]	R' = H: 5.60(dd)[12.4/2.4] H: 5.10(dd)[18.3/2.4]	7.10(m,2) 6.30(m,3)
Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)(OMe) (5a)	5.93	R' = Me: 1.70	R' = Me: 1.44(q)[6.3] H: 4.99(q)[6.3]	3.92
Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)(OEt) (5b)	5.95	R' = Me: 1.72	R' = Me: 1.47(d)[6.3] H: 5.06(q)[6.3]	OCH <sub>2</sub> : 4.17(q)[6.8] CH <sub>3</sub> : 1.05(t)[6.8]
Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)(OPh) (5c)	6.07	R' = Me: 1.74	R' = Me: 1.48(d)[6.6] H: 5.44(q)[6.6]	7.20(m,2) 6.36(m,3)
[Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> μ-O (6)	5.88	R' = H: 7.46(dd)[18.3/12.2]	R' = H: 5.88(dd)[12.2/2.7] H: 5.18(dd)[18.3/2.7]	–
[Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)] <sub>2</sub> μ-O (7)	5.94	R' = Me: 1.68	R' = Me: 1.47(d)[6.6] H: 5.47(q)[6.6]	–
Cp <sub>2</sub> Ti(Et)(OMe) (8a)	5.91	Ti–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> : 1.30(m,5)	–	3.85
Cp <sub>2</sub> Ti(Et)(OEt) (8b)	5.91	Ti–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> : 1.34(m,5)	–	OCH <sub>2</sub> : 4.12(q)[6.8] CH <sub>3</sub> : 1.01(t)[6.8]
Cp <sub>2</sub> Ti(Et)(OPh) (8c)	6.02	Ti–CH <sub>2</sub> : 1.81(q)	CH <sub>3</sub> : 1.42(t)	7.20(m,2) 6.34(m,3)
[Cp <sub>2</sub> Ti(Et)] <sub>2</sub> μ-O (9) <sup>b</sup>	5.85	Ti–CH <sub>2</sub> : 1.47(q)	CH <sub>3</sub> : 1.31(t)	–
Cp <sub>2</sub> Ti(OPh) <sub>2</sub> (10)	6.27	–	–	7.24(m,4) 6.70(m,6)
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) (11a)	6.26	R' = H: 6.74(dd)[17.6/12.4]	R' = H: 5.41(dd)[12.4/1.7] H: 4.81(dd)[17.6/1.7]	–
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OOCCEt) <sub>2</sub> (11b)	6.24	R' = H: 6.87(dd)[18.3/12.4]	R' = H: 5.46(dd)[12.4/n.b.] H: 5.04(dd)[18.3/n.b.]	–
Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)(OOCCEt) <sub>2</sub> (12b)	6.23	R' = Me: 1.63	R' = Me: 1.39(d)[6.6] H: 4.95(q)[6.6]	–
[Cp <sub>2</sub> Ti(OOCCEt)] <sub>2</sub> μ-O (13) <sup>c</sup>	6.31	–	–	–

<sup>a</sup> In CDCl<sub>3</sub>, bei –20 °C, δ(ppm), rel. CHCl<sub>3</sub> (δ = 7.24 ppm). <sup>b</sup> Siehe Ref. [16]. <sup>c</sup> IR: ν(C=O): 1709 cm<sup>-1</sup> (in Toluol); <sup>19</sup>F-NMR: δ(CF<sub>3</sub>) = 0.0 ppm, rel. ext. CF<sub>3</sub>COOH in D<sub>2</sub>O. <sup>d</sup> d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, n. b. = nicht bestimmbar.

Tabelle 2

<sup>13</sup>C-NMR-Daten <sup>a,d</sup> der Komplexe 4–13

Komplex	$\delta(\text{Cp})$ [ <sup>1</sup> J(CH) in Hz]	$\delta(\text{Ti-CR}'=)$ [J(CH) in Hz]	$\delta(=\text{CHR}')$ [J(CH) in Hz]	$\delta(\text{OR})$ [J(CH) in Hz]
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OMe) (4a)	112.3[174.0]	188.0[132.5/9.8/2.0]	117.7[154.4/2.4]	66.2[139.8]
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OEt) (4b)	112.0	187.8	118.1	73.6/19.4
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OPh) (4c)	113.4	188.5	118.9	168.9/129.1/116.9/116.1
Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)(OMe) (5a)	111.9	184.6	121.1	65.5
		R' = Me: 15.2	R' = Me: 23.5	
Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)(OEt) (5b)	111.6[173.3]	184.7 [6.1]	121.7[155.0/6.1]	72.9[139.2/3.7]/19.5[125.7/2.4]
		R' = Me: 15.2[124.5/6.1]	R' = Me: 23.6[124.5/11.0]	
Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)(OPh) (5c)	113.1[174.6]	186.8	122.2[144.1/6.1]	168.9/129.1/118.5/117.0
		R' = Me: 15.3[124.5/4.9]	R' = Me: 23.5[124.5/12.2]	
[Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> μ-O (6)	112.6	187.3	121.4	–
[Cp <sub>2</sub> Ti(CMe=CHMe)] <sub>2</sub> μ-O (7)	112.4	185.6	122.5	–
		R' = Me: 14.5	R' = Me: 24.0	
Cp <sub>2</sub> Ti(Et)(OMe) (8a)	111.8	Ti-CH <sub>2</sub> : 48.2	CH <sub>3</sub> : 20.1	65.6
Cp <sub>2</sub> Ti(Et)(OEt) (8b)	111.5	Ti-CH <sub>2</sub> : 46.1	CH <sub>3</sub> : 20.3	73.0/19.4
Cp <sub>2</sub> Ti(Et)(OPh) (8c)	112.8	Ti-CH <sub>2</sub> : 51.2	CH <sub>3</sub> : 20.8	168.8/128.9/118.3/116.8
Cp <sub>2</sub> Ti(Et) <sub>2</sub> μ-O (9) <sup>b</sup>	112.0	Ti-CH <sub>2</sub> : 48.0	CH <sub>3</sub> : 19.6	–
Cp <sub>2</sub> Ti(OPh) <sub>2</sub> (10)	115.9	–	–	170.2/129.1/118.8/117.8
Cp <sub>2</sub> Ti(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) (11a)	116.2	195.6	120.4	–
[Cp <sub>2</sub> Ti(OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> μ-O (13)	117.0	–	–	161.2(q)[37.8 °] 116.9(q)[286.8 °]

<sup>a</sup> In CDCl<sub>3</sub>, bei –20 °C,  $\delta$ (ppm), rel. CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  = 77 ppm). <sup>b</sup> Siehe Ref. [16]. <sup>c</sup> [J(CF) in Hz]. <sup>d</sup> q = Quartett.



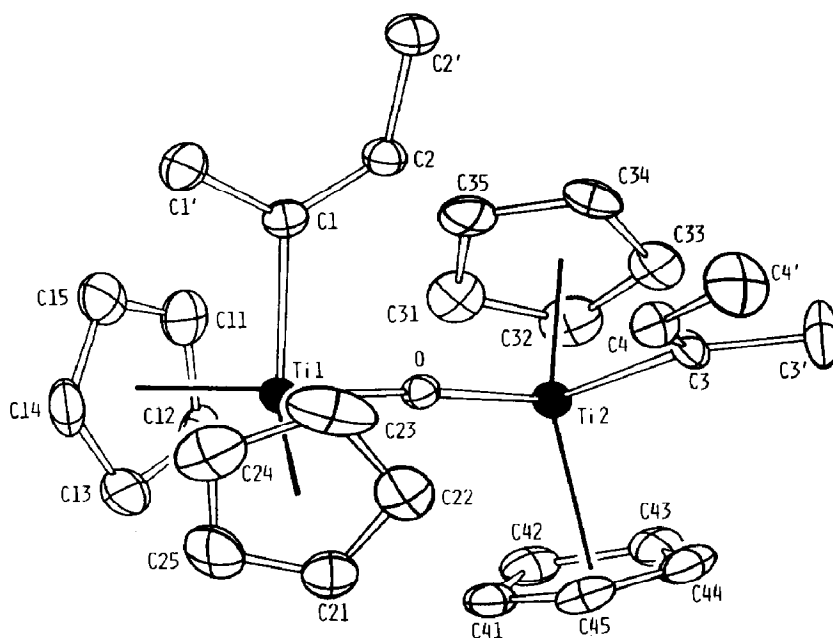


Fig. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CMe}=\text{CHMe})]_2\mu\text{-O}$  (7).

Vergleich zum  $\text{C}_\beta$ -Atom deutlich tieffeldverschoben vor. Dagegen findet man die Methyl-Substituenten von 5 und 7 an  $\text{C}_\alpha$  bei höherem Feld. Durch das Aufspaltungsmuster und die entsprechenden  $^2J(\text{CH})$ -Kopplungen in den  $^{13}\text{C}$ -NOE-Spektren kann eine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Diese Resultate sind vergleichbar mit denen ähnliche Zirkoniumverbindungen [28]. Ein analoges Muster für die beiden Alkenylkohlenstoffatome zeigen z.B. auch die kürzlich beschriebenen fünfgliedrigen Titanacyclen  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{HMe})\text{O}]$  und  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2]$  [13,14].

Das tieffeldverschobene Signal der Ethylkomplexe 8 und 9 im Bereich von  $\delta \approx 48$  ppm gehört zu der metallständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Ähnliche Werte werden bei den Titanacyclopenten-Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{RC}=\text{CRCH}_2\text{CH}_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) [13,14] sowie dem 3-Alkenyl-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2\mu\text{-O}$  [14] beobachtet.

Der Trifluoracetatoligand im sauerstoffverbrückten Zweikernkomplex 13 zeigt zwei charakteristische jeweils zu Quartetts aufgespaltene Signale für die  $\text{CF}_3$ - und  $\text{COO}$ -Gruppen. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungen liegen in einem Bereich, der auch für den Bis-trifluoracetato-Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCF}_3)_2$  [45\*] sowie für verschiedene Wolfram-Trifluoracetatokomplexe gefunden wurde [46–48].

#### Festkörperstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CMe}=\text{CHMe})]_2\mu\text{-O}$ (7)

Die Molekülstruktur des sauerstoffverbrückten Zweikernkomplexes 7 wird in Fig. 1 gezeigt. Die wichtigeren Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 aufgeführt.

Im allgemeinen stimmen die Daten mit denen der beiden bekannten Vertreter dieses Struktur-Typs, nämlich  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CCF}_3=\text{CHCF}_3)]_2\mu\text{-O}$  [17] und  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CPh}=\text{CHPh})]_2\mu\text{-O}$  [19], überein. Der  $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstand beträgt 1.837(4) und 1.850(4)

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 3

Die wichtigeren Abstände (Å) und Winkel (°) für 7<sup>a</sup>

Ti(1)–O	1.837(4)	Ti(2)–O	1.850(4)
Ti(1)–C(1)	2.200(7)	Ti(2)–C(3)	2.203(7)
Ti(1)–Z(1)	2.13	Ti(2)–Z(3)	2.12
Ti(1)–Z(2)	2.14	Ti(2)–Z(4)	2.11
C(1)–C(2)	1.34(1)	C(3)–C(4)	1.32(1)
C(1)–C(1')	1.53(1)	C(3)–C(3')	1.53(1)
C(2)–C(2')	1.52(1)	C(4)–C(4')	1.52(1)
Ti(1)–O–Ti(2)	171.6(3)	O–Ti(2)–C(3)	98.2(2)
O–Ti(1)–C(1)	96.6(2)	Z(3)–Ti(2)–Z(4)	130.2
Z(1)–Ti(1)–Z(2)	128.9	Ti(2)–C(3)–C(3')	122.2(5)
Ti(1)–C(1)–C(1')	121.7(5)	Ti(2)–C(3)–C(4)	117.7(5)
Ti(1)–C(1)–C(2)	118.0(5)	C(3')–C(3)–C(4)	120.0(7)
C(1')–C(1)–C(2)	120.2(6)	C(3)–C(4)–C(4')	125.5(7)
C(1)–C(2)–C(2')	126.2(6)		

<sup>a</sup> Z(1), Z(2), Z(3) und Z(4) sind die Zentren der C(11), C(21), C(31) bzw. C(41) enthaltenden Cp-Ringe.

Å und ist vergleichbar mit den beiden oben genannten Titanoxanen (1.85–1.86 Å) sowie zahlreichen anderen sauerstoffverbrückten Titanocenen (1.83–1.84 Å [49–53]). Der Ti–O–Ti-Winkel von 7 (171.6(3)°) liegt zwischen denen der beiden oben angeführten Titanoxane (168.8(7)° [19], 171.0(2) und 169.1(2)° in zwei unabhängigen Molekülen [17]) und dem von [Cp<sub>2</sub>Ti(Et)]<sub>2</sub>μ-O (9) (173.2(2)° [16]). Die Ti–C-Bindungslänge von 7 ist mit ≈ 2.20 Å geringfügig kürzer als die analogen Ti–C-Abstände in den sauerstoffverbrückten Alkenylkomplexen (≈ 2.24 [17] bzw. 2.25 und 2.26 Å [19]), jedoch länger als im Titanacyclopentadien-Komplex Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>) (≈ 2.14 und 2.17 Å [54]). Dagegen bewegen sich die C=C-Doppelbindungs-Abstände der drei Titanoxane alle im Bereich von 1.32–1.35 Å; auch der C=C-Doppelbindungsabstand von Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>) ist mit ≈ 1.37 Å nur geringfügig länger. Diese Abstände unterscheiden sich jedoch deutlich von dem einer C–C-Einfachbindung, wie sie in [Cp<sub>2</sub>Ti(Et)]<sub>2</sub>μ-O (≈ 1.51 Å [16]) vorliegt.

## Experimenteller Teil

### Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden routinemäßig unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und frisch destilliert. Zur Aufnahme der IR-Spektren stand das Spektrometer Perkin Elmer 983G zur Verfügung. Die NMR-Spektren wurden an den Geräten JEOL FX 90Q bzw. Bruker AC 300 aufgenommen, die Massenspektren mit dem Instrument Varian MAT CH7 (Elektronenstoß-Ionenquelle IXB). Der Bisphosphan-Komplex Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde nach Literaturangaben dargestellt [55].

### Darstellung der Alkenylkomplexe 4–7

*Allgemeine Vorschrift.* 0.33 g (1 mmol) Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in ca. 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge des Alkins (22.4 ml C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bzw. 78.3 μl C<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) umgesetzt. Es bildet sich bei 1 eine dunkelblau-violette, bei 2 eine gelbgrüne Lösung. Zu diesen Lösungen wird die

äquimolare Menge des Alkohols ROH (R = Me, Et, Ph) bzw. ein Tropfen destilliertes Wasser gegeben und daraufhin etwa 30 bis 60 Minuten gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan (**4** und **5**), bzw. mit einem Pentan/Toluol-Gemisch (**6** und **7**) extrahiert. Die gelbe bis orange Lösung wird filtriert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Die Ausbeuten bewegen sich zwischen 60–80%. Von **7** wurde eine Elementaranalyse durchgeführt:

**7**: Gef.: C, 69.48; H, 7.02.  $C_{28}H_{34}OTi_2$  (482.34) ber.: C, 69.72; H, 7.11%. MS:  $m/e = 427 [M - (CMe=CHMe)]^+$ .

**5c**:  $C_{20}H_{22}OTi$  (326.27); MS:  $m/e = 326 (M^+)$ .

#### *Darstellung der Ethylkomplexe 8 und 9*

*Allgemeine Vorschrift.* 0.33 g (1 mmol)  $Cp_2Ti(PMe_3)_2$  werden in ca. 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung mit überschüssigem Ethylen umgesetzt. Sofort bildet sich eine hellrote Lösung, die  $Cp_2Ti(C_2H_4)$  (**3**) enthält. Nach fünfminütigem Rühren gibt man die äquimolare Menge des Alkohols ROH (R = Me, Et, Ph) bzw. einen Tropfen destilliertes Wasser zur Lösung. Nach etwa 30 bis 60-minütigem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan (**8**), bzw. mit einem Pentan/Toluol-Gemisch (**9**) extrahiert, die erhaltene Lösung filtriert und im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Die Ausbeuten betragen 75–80%. Von **8a** wurde eine Elementaranalyse durchgeführt:

**8a**: Gef.: C, 64.51; H, 7.76.  $C_{13}H_{18}OTi$  (238.17) ber.: C, 65.56; H, 7.62%. MS:  $m/e = 209 [M - (C_2H_5)]^+$ .

#### *Darstellung von $Cp_2Ti(OPh)_2$ (**10**)*

Die aus 0.33 g (1 mmol)  $Cp_2Ti(PMe_3)_2$  und überschüssigem Ethylen erhaltene hellrote Tetrahydrofuran-Lösung von **3** wird mit einem 4-fachen Überschuß Phenol versetzt. Die Lösung wird ca. 30 Minuten gerührt und dann das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit einem Pentan/Toluol-Gemisch extrahiert und die Lösung filtriert. Die nun klare Lösung wird im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Ausbeute: 95%.  $C_{22}H_{20}O_2Ti$  (364.28); MS:  $m/e = 364 (M^+)$ .

#### *Darstellung der Alkenylkomplexe 11 und 12*

*Allgemeine Vorschrift.* 0.33 g (1 mmol)  $Cp_2Ti(PMe_3)_2$  werden in ca. 100 ml Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge des Alkins (22.4 ml  $C_2H_2$  bzw. 78.3  $\mu$ l  $C_2Me_2$ ) umgesetzt. Es bildet sich bei **1** eine dunkelblauviolette, bei **2** eine gelbgrüne Lösung. Diese Lösungen werden bei 0° C mit ca. 2–2.5 mmol gasförmigem Chlorwasserstoff bzw. 1–1.5 mmol Trifluoressigsäure umgesetzt. Man läßt im Falle von **11a** ca. 1–2 Stunden, bei **11b** und **12b** ca. 30 Minuten rühren und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert und die Lösung abermals filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Ausbeuten: 50–70%.

#### *Darstellung von $[Cp_2Ti(OOCCF_3)]_2\mu-O$ (**13**)*

Eine Tetrahydrofuran-Lösung von **11b** oder **12b**, die wie oben beschrieben hergestellt wurde, wird mit einem Tropfen destilliertem Wasser versetzt und ca. 30 Minuten gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit einem Pentan/Toluol-Gemisch extrahiert und das Lösungsmittel stark eingengt. In

der Kälte fällt 13 aus. Nach dem Dekantieren der Mutterlauge wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 90%. Von 13 wurde eine Elementaranalyse durchgeführt: Gef.: C, 48.18; H, 3.67.  $C_{24}H_{20}F_6O_5Ti_2$  (598.17) ber.: C, 48.19; H, 3.37%.

### Röntgenkristallographie

Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur auf einem Philips PW1100-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  0.71069 Å). Der Kristall war in einem Glasröhrchen eingeschlossen. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $Z = 4$ ; Gitterkonstanten:  $a$  13.444(3),  $b$  16.250(6),  $c$  11.122(5) Å,  $\beta$  93.22(2)°;  $D_x$  1.321 g/cm<sup>3</sup>. Intensitätsdaten:  $\theta_{max}$  23°;  $\theta/2\theta$ -Messmodus; Lp-, aber keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 6.2$  cm<sup>-1</sup>) angebracht. 3367 unabhängige Reflexe: Die 2616 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  für die weiteren Rechnungen benutzt. Struktur mittels der Patterson-Methode gelöst. Bei den abschließenden Rechnungen die Cp-H-Atome an ihren berechneten Positionen berücksichtigt, aber nicht verfeinert und die CH<sub>3</sub>-Gruppen als starre Gruppen behandelt.  $R$  0.074,  $R_w$  0.070. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53385, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

### Literatur

- 1 P.C. Wailes und H. Weigold, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 405.
- 2 P.C. Wailes, H. Weigold und A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 373; idem, *ibid.*, 43 (1972) C32.
- 3 P.C. Wailes, H. Weigold und A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) 181; idem, *ibid.*, 34 (1972) 155.
- 4 D.W. Hart und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 8115.
- 5 C.A. Bertelo und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 228.
- 6 D.W. Hart, T.F. Blackburn und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 679.
- 7 J.A. Labinger, D.W. Hart, W.E. Seibert und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3851.
- 8 T.F. Blackburn, J.A. Labinger und J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3041.
- 9 C.A. Bertelo und J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 262.
- 10 J. Schwartz und J.A. Labinger, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 333.
- 11 E. Negishi und T. Takahashi, *Aldrichim. Acta*, 18 (1985) 31; *Synthesis*, (1988) 1.
- 12 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch und L.B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3717; *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 61.
- 13 H.G. Alt, G.S. Herrmann, M.D. Rausch und D.T. Mallin, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C53.
- 14 H.G. Alt und G.S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 159.
- 15 H.G. Alt, G.S. Herrmann und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C50.
- 16 H.G. Alt, K.-H. Schwind, M.D. Rausch und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C7.
- 17 M.D. Rausch, D.J. Sikora, D.C. Hrcir, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3817.
- 18 B. Demerseman und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 665.
- 19 V.B. Shur, S.Z. Bernadyuk, V.V. Burlakov, V.G. Andrianov, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 157; V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Vol'pin, *ibid.*, 347 (1988) 77.

- 20 W.H. Boon und M.D. Rausch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 397; W.H. Boon, M.D. Rausch und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 299.
- 21 C.J. Cardin, D.J. Cardin, J.M. Kelly, R.J. Norton und A. Roy, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) C23.
- 22 E. Klei und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 79.
- 23 T. Yoshida und E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1276; D.E. van Horn, L.F. Valente, M.J. Idacavage und E. Negishi, *J. Organomet. Chem.*, 156 (1978) C20.
- 24 H. Lehmkuhl, Y.-L. Tsien, E. Janssen und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2426.
- 25 H. Lehmkuhl, E. Janssen und R. Schwickardi, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 171.
- 26 J.A. Waters und G.A. Mortimer, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 417.
- 27 G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 1555.
- 28 C. McDade und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 281.
- 29 G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, R. Schlund, I. Hyla-Kryspin und R. Gleiter, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) C15.
- 30 M.A. Chaudhari, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 206.
- 31 H.G. Alt, C.E. Denner, U. Thewalt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C83.
- 32 H.G. Alt und C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) C15; idem, *ibid.*, 391 (1990) 53.
- 33 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 3 (1982) 405.
- 34 M.A. Chaudhari und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 838.
- 35 H. Sinn und G. Oppermann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 986.
- 36 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1982, p. 373.
- 37 K. Andrä, *Z. Chem.*, 7 (1967) 318; K. Andrä, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 567.
- 38 R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 23; *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C7.
- 39 H.G. Alt und H.E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 211.
- 40 U. Schubert und J. Grönen, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1237.
- 41 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 42 C.P. Casey, S.R. Marder, R.E. Colborn und P.A. Goodson, *Organometallics*, 5 (1986) 199 und darin enthaltene Zitate.
- 43 B.E. Mann, B.L. Shaw und N.I. Tucker, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 2667.
- 44 H. Lehmkuhl und T. Keil, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) C38.
- 45 Der Komplex wurde für den Vergleich hergestellt und spektroskopisch vermessen:  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ , bei  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{Cp})$ : 6.62 ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{Cp})$ : 120.2 ppm;  $\delta(\text{COO})$ : 161.4(q),  $^2J(\text{CF})$  40.3 Hz;  $\delta(\text{CF}_3)$ : 115.5(q),  $^1J(\text{CF})$  289.3 Hz; IR:  $\nu(\text{C=O})$ :  $1710\text{ cm}^{-1}$  (in Toluol).
- 46 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 105.
- 47 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 301.
- 48 H.G. Alt, H.I. Hayen und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 339.
- 49 U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 531.
- 50 U. Thewalt und B. Kebbel, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 59.
- 51 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 479 (1981) 113.
- 52 Y. Le Page, J.D. McCowan, B.K. Hunter und R.D. Heyding, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 201.
- 53 B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H.G. Alt, L.B. Kool und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 105.
- 54 J.L. Atwood, W.E. Hunter, H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2454.
- 55 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 394.