

Darstellung und Reaktionen von Alkyl-Hydridotrispyrazolylborat-Komplexen des Titans

Junes Ipaktschi und Werner Sulzbach

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Giessen (Deutschland)

(Eingegangen den 6. August 1991)

Abstract

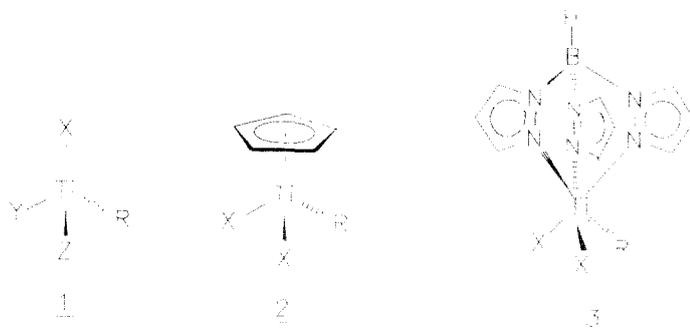
The alkyltitanium compounds $\text{Tp}^*\text{Ti}(\text{OR})(\text{CH}_3)_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**9a**), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**9b**), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**9c**)], $\text{Tp}^*\text{Ti}[\text{O}-\text{CH}(\text{OH}_3)_2]_2\text{CH}_3$ (**10b**), $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**11b**) and $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**11c**) are prepared and characterised by the reaction of alkoxytitanium complexes $\text{Tp}^*\text{Ti}(\text{OR})\text{Cl}_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**6b**), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**6d**), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**6e**)] and $\text{Tp}^*\text{Ti}[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}$ (**7d**), respectively, with the corresponding Grignard reagents. These titanium alkyl complexes do not react with aldehydes. When a stronger electrophile such as *t*-butylisocyanide (**12**) used in the case of **11b** an insertion reaction takes place to give the *t*-butyl imines of acetone (**13**).

Zusammenfassung

Die Alkyltitanverbindungen $\text{Tp}^*\text{Ti}(\text{OR})(\text{CH}_3)_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**9a**), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**9b**), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**9c**)], $\text{Tp}^*\text{Ti}[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_3$ (**10b**), $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**11b**) und $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**11c**) werden durch die Umsetzung der Alkoxytitan-Komplexe $\text{Tp}^*\text{Ti}(\text{OR})\text{Cl}_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**6b**), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**6d**), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**6e**)] sowie $\text{Tp}^*\text{Ti}[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}$ (**7d**) mit dem entsprechenden Grignard-Reagenz hergestellt und charakterisiert. Die Titanalkylverbindungen **9–11** zeigen keine Reaktionen mit Aldehyden. Mit dem stärkeren elektrophilen Verbindung wie z.B. *t*-Butylisocyanid (**12**) reagiert **11b** unter Insertion zu dem *t*-Butylimin von Aceton (**13**).

Die Entwicklung neuer metallorganischer Reagenzien hat in den letzten Jahren auf dem Gebiet der stereoselektiven C–C-Verknüpfungen zu bemerkenswerten Fortschritten geführt [1]. Ein in dieser Hinsicht besonders wichtiges Beispiel sind die Alkoxyorganotitan-Verbindungen des Typs **1**. Sie zeichnen sich im Vergleich zu Grignard- und Organolithium-Verbindungen durch eine verbesserte Chemo- und Diastereoselektivität aus. Wegen der Labilität der Alkoxygruppen am Titan finden sie jedoch nur eine beschränkte Anwendung bei enantioselektiven Synthesen [2]. Eine Verbesserung der konfigurativen Stabilität erreicht man durch den

Correspondence to: Professor J. Ipaktschi, Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Giessen, Deutschland.



X, Y, Z = R'O, R'₂N

Ersatz einer Alkoxygruppen in **1** durch einen Cyclopentadienyl-Liganden. Verbindungen des Typs **2** wurden in letzter Zeit mit Erfolg zur enantioselektiven CC-Verknüpfung eingesetzt [3].

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der konfigurativen Stabilität am Titan ist formal durch den Ersatz einer Alkoxygruppe in **1** durch den Hydridotrispyrazolylborato-Liganden (Tp), bzw. dessen, durch Methyl-Gruppen substituiertes, Derivat (Tp*) in Verbindungen des Typs **3** gegeben.

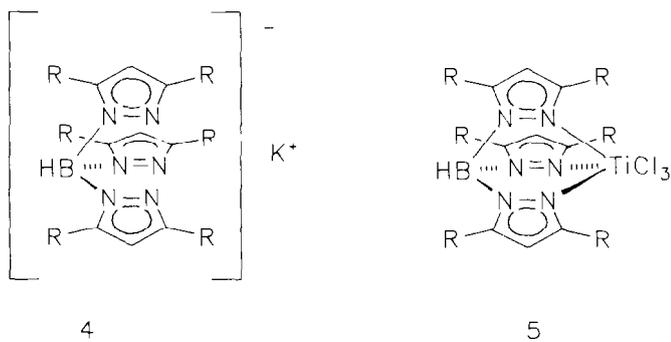
Hydridotrispyrazolylborat (Tp), sowie das Methyl-substituierte Derivat (Tp*) [4] —in Form ihrer Kaliumsalze **5** leicht zugänglich—sind dreizählige Sechselektronen-Donatoren mit einer negativen Ladung, und somit isoelektronisch zu den Cyclopentadien-(Cp) bzw. Pentamethylcyclopentadien-Anionen (Cp*) [5]. Trotz dieser formalen Analogie existieren wesentliche elektronische und sterische Unterschiede zwischen Tp und Tp* einerseits, sowie Cp und Cp* andererseits. Während die Liganden Tp bzw. Tp* am Metallzentrum eine oktaedrische Koordinationssphäre induzieren, besitzen vergleichbare Cp-Komplexe eine pseudotetraedrische "piano stool"-Geometrie [6]. Die sterische Abschirmung des Metallatoms ist im Falle der Tp-Komplexe ebenfalls wesentlich größer, was an Hand der aus Kristallstrukturdaten ermittelten "cone angles" [7] abgeleitet werden kann. Daher war es von Interesse das chemische Verhalten der Alkoxytitanverbindungen **3** im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **2** zu studieren.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Darstellung der Alkoxytitan-Komplexe **6–8**, der Alkyltitanverbindungen **9a–9c**, **10b**, **11b** und **11c** sowie über die Reaktion von **9a** mit Elektrophilen.

Darstellung der Titanalkoholate 6–8

Der direkte Weg zur Darstellung der Ti-Alkoholate **6–8**, die Umsetzung der Polypyrazolatotitanchlorid **5** mit den entsprechenden Natrium-Alkoholaten, führte lediglich bei der Umsetzung von **5b** mit Natrium-Methanolat in guter Ausbeute glatt zur Isolierung von Tp*Ti(OMe)Cl₂ (**6b**).

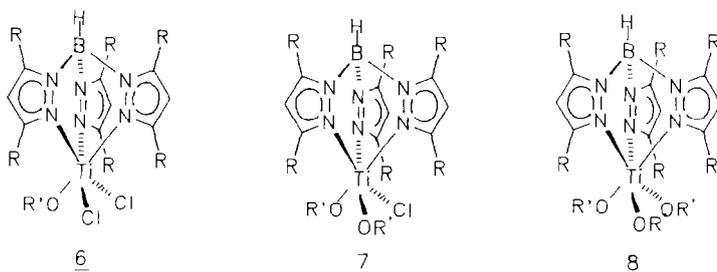
Als allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der Komplexe **6–8** erwies sich die Umsetzung der entsprechenden gemischten Chlorotitanalkoholate Ti(OR)₃Cl_{1–3} mit den Kaliumsalzen **5**.



- a) R = H
b) R = CH₃

Die Chlorotitanalkoholaten $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}$ wurden *in situ* durch Zusammenfügen der berechneten Mengen von TiCl_4 und den entsprechenden Titanalkoholaten hergestellt, und anschließend durch die Umsetzung mit **4** in die Komplexe **6–8** überführt.

Ihrer oktaedrischen Struktur entsprechend zeigen alle isolierten Komplexe **6** und **7** sowohl im ¹H-NMR als auch ¹³C-NMR-Teil-Spektrum des Liganden Tp bzw. Tp* eine 2:1-Aufspaltung für alle H- bzw. C-Atome [8]. In den Spektren der Verbindungen **8** ist wegen ihrer C_{3i}-Symmetrie, nur ein Signalsatz für die Pyrazolringe zu beobachten.



	<u>R</u>	<u>R'</u>
a	H	CH ₃
b	CH ₃	CH ₃
c	H	CH(CH ₃) ₂
d	CH ₃	CH(CH ₃) ₂
e	CH ₃	C(CH ₃) ₃
f	CH ₃	C ₆ H ₅
g	CH ₃	o-Anisyl

Die Resonanzen der Methinprotonen in $\text{Tp}^*\text{TiCl}_{3-x}(\text{OCHMe}_2)_x$, **6d**, **7d** und **8d**, bzw. in den entsprechenden Tp-Komplexen **6c**, **7c**, **8c** sind mit steigendem Substitutionsgrad x zu höherem Feld verschoben, was als Anzeichen einer auch in analogen Cp-Komplexen vorhandenen Beteiligung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs an der Ti-O-Bindung gewertet werden kann [9]. Diese Tendenz setzt sich auch in den ^{13}C -Spektren dieser Verbindungen fort, die chemische Verschiebung der Methin-C-Atome fällt von 90,42 für **6d** auf 77,79 ppm für **8d**.

Beim Vergleich der neu-synthetisierten Tp- bzw. Tp^* -Titankomplexe mit gleichartigen Zirkonderivaten fällt auf, daß die Komplexe **6c** und **7c** im Gegensatz zu ihren Zirkon-Analoga keine gemittelten NMR-Spektren zeigen [8]. Eine Rotation um die Ti/B-Achse findet also auf der NMR-Zeitskala nicht statt. Diese Tatsache läßt sich zusammen mit der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit aller Tp bzw. Tp^* -Komplexe durch den geringeren Ionenradius von Ti^{3+} (60,5 pm) im Vergleich mit Zr^{3+} (72 pm) erklären [10]. Die zu erwartenden kleineren Bindungsabstände zwischen den Liganden und dem Zentralatom verursachen eine größere sterische Behinderung aller Reaktionen an diesem Zentrum.

Titanalkylderivate der Komplexe 9–11

Die Synthese von Cyclopentadienyltitanalkylverbindungen läßt sich durch die Umsetzung der zugehörigen Titanhalogenide mit verschiedenen Organometallderivaten erreichen [11]. Im allgemeinen werden hierfür Organolithium-, Magnesium-, -Aluminium und -Zinkverbindungen verwendet.

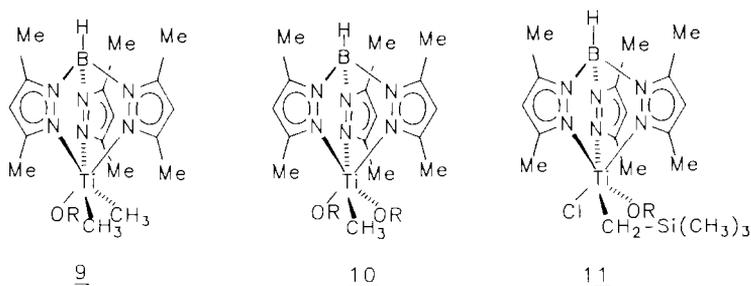
Für die Synthese der metallorganischen Verbindungen **9–11** erwies sich die Reaktion der entsprechenden Chloride mit einem Grignard-Reagenz als besonders vorteilhaft. Durch Umsetzung einer Suspension von **6b** in Ether mit zwei Äquivalenten CH_3MgI bei -10°C konnte die Titanalkylverbindung **9a** in *ca.* 80% Ausbeute isoliert werden. Auf die gleiche Art und Weise waren auch die Komplexe **9b** und **9c** aus **6d** bzw. **6e** zugänglich.

Alle Verbindungen **9** wurden als orange-gelbe Festkörper erhalten und waren kurzzeitig luftbeständig. Sie ließen sich jedoch nicht über einen längeren Zeitraum unverändert aufbewahren, in Lösung erfolgte die Zersetzung bereits innerhalb eines Tages. Ihre eindeutige Charakterisierung konnte NMR-spektroskopisch erreicht werden.

Die Komplexe **9** zeigen in allen NMR-Spektren eine 2:1-Aufspaltung für die Resonanzen der Pyrazol-Ringe des Liganden Tp^* , wobei zwei der Protonen H-4 auffällig zu höherem Feld verschoben sind.

Die Ti- CH_3 -Resonanzen erscheinen im ^1H -NMR zwischen 1,35 und 1,4 ppm und sind somit im Vergleich zu den entsprechenden Cp-Titanalkylverbindungen um *ca.* 0,5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die chemische Verschiebung der an Titan gebundenen Methylgruppen im ^{13}C -NMR, die bei *ca.* 60 ppm beobachtet wird, steht im Einklang mit vergleichbaren Verbindungen dieses Typs [11].

Zur Darstellung von **10b** wurde **7d** in Ether mit einem Äquivalent CH_3MgI umgesetzt. Bei Temperaturen unter 0°C trat zwar eine Gelbfärbung der Reaktionslösung ein, NMR-spektroskopisch konnte aber kein Umsatz nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur trat dagegen im Verlauf einer Stunde unter Bildung eines Niederschlags eine Reaktion zu **10b** ein. **10b** wurde als zitronengelber Festkörper isoliert und war sowohl in Lösung als auch in festem Zustand stabiler als die Verbindungen **9**.



a) R = CH₃ b) R = CH(CH₃)₂ c) R = C(CH₃)₃

Die Diastereotopie der Methylgruppen des Isopropylrestes in **10b** ist durch die Aufspaltung der Resonanzen in den NMR-Spektren klar zu erkennen. Der Ligand Tp* besitzt das gleiche Aufspaltungsmuster wie in den Komplexen des Typs **8**, die chemischen Verschiebungen liegen in den erwarteten Bereichen. Das Signal der an Titan gebundenen Methylgruppe erscheint im ¹H-NMR bei 1.22 ppm, und ist gegenüber **9b** geringfügig zu hohem Feld verschoben. Die gleiche Tendenz zeigt sich im ¹³C-NMR, die Ti-CH₃-Resonanz wird hier bei 43.46 ppm beobachtet.

Zur Einführung einer weiteren Alkylgruppe wurde die Umsetzung der Komplexe **6** mit Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid studiert. Die Reaktion von **6d** mit einem bzw. zwei Äquivalenten (CH₃)₃SiCH₂MgCl in Ether führte zur Bildung einer rotbraunen Reaktionslösung, aus der das monosubstituierte Produkt **11b** in ca. 80% Ausbeute isoliert werden konnte. Die Darstellung einer disubstituierten Verbindung, die im Falle der Komplexe **9** das einzige isolierbare Reaktionsprodukt war, konnte auch durch die Verwendung eines größeren Überschusses an Grignard-Reagenz nicht erreicht werden. Ebenso die Verwendung von THF als Lösungsmittel führte zu einer deutlichen Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, wiederum war nur die Bildung von **11b** zu beobachten. Die Umsetzung von **6e** mit (CH₃)₃SiCH₂MgCl in Ether führte in gleicher Weise zu **11c**.

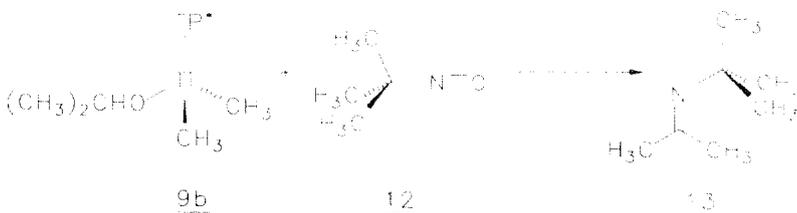
In Übereinstimmung mit dieser Struktur stehen die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **11**. Die Pyrazolringe des Liganden Tp* zeigen im ¹H-NMR je drei Resonanzen für die Wasserstoffatome in 4-Position und die Methylgruppen in 3- sowie in 5-Stellung. Auch im ¹³C-NMR sind für alle C-Atome von Tp* einzelne Signale vorhanden. Die Komplexe **11** besitzen kein Symmetrieelement mehr, das beobachtete Aufspaltungsmuster steht im Einklang mit einem Hydridotrispyrazolytitankomplex, mit drei unterschiedliche Substituenten. Diese Struktur hat außerdem zur Folge, daß die H-Atome der Methylgruppen des Alkylrestes in **11** diastereotop sind, ihre Resonanzen erscheinen in beiden ¹H-NMR-Spektren als Dubletts bei 3.71 bzw. 1.78 ppm für die Verbindung **11b** und bei 4.39 bzw. 1.82 ppm bei der Verbindung **11c**.

Die beobachtete Differenz in den chemischen Verschiebungen der bei tieferem Feld erscheinenden Protonen kann ohne weitere Kenntnis der Struktur der Verbindungen **11** nicht erklärt werden. Denkbar ist, daß eine geringfügig

veränderte Orientierung dieser Protonen gegenüber dem Titanatom unterschiedliche Anisotropie-Effekte in den beiden Komplexen verursacht.

Wurde die Reaktion von **6e** mit einem Überschuß an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ in Pentan durchgeführt und zuvor der überschüssige Ether der Grignard-Lösung im Ölpumpenvakuum entfernt, trat sofort eine Gelbfärbung der Reaktionslösung ein. Aus dieser ließ sich ein hellgelbes Pulver isolieren, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Resonanzen besaß, die einem disubstituierten Produkt $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ zugeordnet werden konnten. Diese Substanz zersetzte sich jedoch schon im Verlauf der Messung unter Bildung einer inhomogenen Probe und war auch bei tieferen Temperaturen nicht haltbar.

Die Titanalkylverbindungen **9–11** zeigten bislang keine definierte Reaktionen mit Aldehyden. Erst mit stärkeren Elektrophilen wie z.B. *t*-Butylisocyanid (**12**) erfolgte eine schnelle Umsetzung. Die Reaktion von **9b** mit **12** wurde in Benzol-*d*₆ durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von **12** und **9b** trat eine Verbreiterung der Resonanzen von **9b** auf, die bei Zugabe eines weiteren Equivalents **12** ganz verschwanden. Als einziges Reaktionsprodukt konnte **13** durch Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile aus der Reaktionsmischung erhalten werden. Die Charakterisierung von **13** erfolgte durch Vergleich der NMR-Daten mit einer authentischen Probe.



Die Bildung von **13** läßt sich durch einen Insertionsschritt und eine darauf folgende reduktive Eliminierung erklären. Ein Insertionsprodukt konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi; unkorrigiert. Elementaranalysen: Carlo-Erba Elementaranalyse Modell 1104. IR-Spektren: Beckman IR 4250, Perkin-Elmer 521. NMR-Spektren: Bruker AM 400 und Varian XL 100. Massenspektren: Varian MAT 311-A, Varian MAT 111. Elektronenspektren (UV/VIS): Beckman Acta M VII. Gaschromatographen: Carlo-Erba Fractovap. Modell 2900, Siliconphase OV 101. Carbowax: Varian Aerograph Series 2700, Siliconphase OV 101 und OV 17. HPLC: Säulen: RP 18 (Merck Li Chrosorb), Korngröße $7\ \mu\text{m}$. SI 100 (Merck Li Chrosorb), Korngröße $7\ \mu\text{m}$. Länge: 250 mm Durchmesser: 8 mm, Detektion: Zeiss-Spektralphotometer PM2 DLC, 254 nm. Als Schutzgas diente Schweißargon (99.99%) der Fa. Messer-Griesheim. Reaktionen mit hydrolyse- oder luftempfindlichen Substanzen wurden generell unter Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden vorher evakuiert und mit Argon gefüllt. Die Handhabung dieser Substanzen erfolgte in der üblichen Art und Weise unter Verwendung der Schlenk-Technik. Von TiCl_4

wurden durch Einwaage in einen Meßkolben Lösungen in Hexan oder Methylenchlorid mit bekannter Molarität (ca. 1 M) hergestellt.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]dichloro-methoxytitan(IV) (6b)

Variante (a). 500 mg (1.1 mmol) **6b** und 60 mg (1.1 mmol) NaOCH₃ werden mit 30 ml Toluol versetzt und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 390 mg (78%) analysenreines **6b**. Schmp.: 263°C (Zers.), gelber Feststoff. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ (ppm) 5.81, 5.73 (s, s, 1H, 2H, H-4 (pz)); 4.80 (s, 3H, OMe); 2.77, 2.51, 2.37, 2.34 (alle s, 3H, 6H, 3H, 6H; 3-Me, 5-Me (pz)). ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ (ppm) 153.90, 151.85, 143.91, 143.18 (1C, 2C, 2C, 1C, C-3, C-5 (pz)); 107.41, 106.17 (1C, 2C, C-4 (pz)); 73.36 (1C, OMe); 15.96, 14.99, 12.60, 12.45 (1C, 2C, 1C, 2C, 3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2560 (BH). Gef.: C, 42.92; H, 5.44; N, 18.83. C₁₆H₂₅BCl₂N₆OTi (447.03) ber.: C, 42.99; H, 5.64; N, 18.80%.

Variante (b). 0.85 g (4.5 mmol) TiCl₄ in 40 ml Methylenchlorid werden mit 0.29 g (1.7 mmol) Ti(OMe)₄ versetzt. Anschließend werden 2.0 g (6 mmol) **4b** zugegeben, die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Addition von 40 ml verd. HCl (0.5 M) wird die organische Phase abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet. Durch Chromatographie des Rohprodukts an 40 g Silicagel mit CH₂Cl₂ erhält man 1.78 g (66%) **6b** als gelbes Pulver.

[Hydridotris(pyrazolyl)borato]dichloro-isopropoxytitan(IV) (6c)

1.70 g (6 mmol) Ti(OⁱPr)₄ in 75 ml Methylenchlorid und 15 mmol (13.6 ml, 1.1 M, Hexan) Titan-tetrachlorid werden zusammen 10 min bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend werden 5.55 g (22 mmol) **4a** portionsweise als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 8.2 g eines hellgelben Pulvers, das nach Umkristallisation aus 80 ml Toluol 2.53 g (32%) **6c** ergibt. Schmp.: 221°C (Zers.), hellgelber Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 8.25 (bs, 1H); 7.86 (d, J 2 Hz, 2H); 7.60 (m, 3H, H-3, H-5 (pz)); 6.15 (m, 3H, H-4 (pz)); 5.15 (sept., J 6 Hz, 1H, OCHMe₂); 1.50 (d, J 6 Hz, 6H, CHMe₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 143.81, 142.81, 134.01, 133.76 (1C, 2C, 2C, 1C, C-3, C-5 (pz)); 104.69 (3C, C-4 (pz)); 89.12 (1C, OCHMe₂); 23.63 (2C, OCHMe₂). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2515 (BH). Gef.: C, 37.46; H, 4.20; N, 21.54. C₁₂H₁₇BCl₂N₆OTi (390.92) ber.: C, 36.87; H, 4.38; N, 21.50%.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]dichloro-isopropoxytitan(IV) (6d)

1.70 g (6 mmol) Ti(OⁱPr)₄ in 75 ml Methylenchlorid und 15 mmol (13.6 ml, 1.1 M, Hexan) Titan-tetrachlorid werden gemischt und 10 min bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend werden 7.4 g (22 mmol) **4b** portionsweise als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 40 ml HCl (0.5 N), Abtrennen und Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ sowie Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Man erhält 11 g eines gelben Pulvers, das mit CH₂Cl₂ an 200 g Silicagel chromatographiert wird. Fraktioniertes Sammeln des gelben Eluats ergibt 6.1 g (64%) **6d**. Schmp.: 248°C (Zers.), gelber Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 5.79, 5.74 (s, 1H, 2H, H-4 (pz)); 5.71 (sept., J 6.3 Hz, 1H, OCHMe₂); 2.75, 2.56, 2.36, 2.35 (alle s, 3H, 6H, 3H, 6H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.62 (d, J 6.3 Hz, 6H,

OCHMe₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 153.66, 151.52, 143.88, 142.76 (1C, 2C, 2C, 1C, 3-C, 5-C (pz)); 107.39, 106.16 (1C, 2C, 4-C (pz)); 90.42 (1C, OCHMe₂); 23.89 (2C, OCHMe₂); 16.03, 15.33, 12.56, 12.54 (1C, 2C, 1C, 2C, 3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2545 (BH). Gef.: C, 45.42; H, 6.05; N, 17.79. C₁₈H₂₀BCl₂N₆OTi (475.08) ber.: C, 45.51; H, 6.15; N, 17.69%.

*[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]dichloro-*t*-butoxytitan(IV) (6e)*

1.35 g (3.9 mmol) Ti(O^{*t*}Bu)₄ in 50 ml Methylenchlorid und 0.66 ml (6 mmol) Titantetrachlorid werden gemischt und 10 min bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend werden 2.56 g (7.6 mmol) **4b** als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 40 ml HCl (0.5 *N*), Abtrennen und Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ sowie Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Man erhält 2.42 g (65%) **6e** als gelbes Pulver, das bei Bedarf mit Methylenchlorid an Silicagel chromatographiert werden kann. Schmp.: 182°C (Zers.), gelber Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 5.77, 5.73 (s, 1H, 2H, H-4 (pz)); 2.75, 2.63, 2.36 (alle s, 3H, 6H, 9H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.85 (s, 9H, OCHMe₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 153.37, 151.24, 143.90, 142.21 (1C, 2C, 2C, 1C, C-3, C-5 (pz)); 107.50, 106.19 (1C, 2C, C-4 (pz)); 98.10 (1C, OCHMe₂); 29.94 (3C, OCHMe₂); 16.19, 12.70, 12.56 (2C, 3C, 1C, 3-Me, 5-Me (pz)); IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2560 (BH). Gef.: C, 45.09; H, 6.42; N, 16.75. C₁₉H₃₁BCl₂N₆OTi (489.11) ber.: C, 46.66; H, 6.39; N, 17.18%.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]chlorodimethoxytitan(IV) (7b)

0.84 g (4.9 mmol) Ti(OMe)₄ in 40 ml Methylenchlorid und 0.44 ml (4 mmol) Titantetrachlorid werden gemischt und 5 min bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend werden 1.28 g (3.8 mmol) **4b** portionsweise als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 40 ml HCl (0.5 *N*), Abtrennen und Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ sowie Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Man isoliert 1.34 g eines gelben Pulvers, das noch *ca.* 30% **6b** enthält. Nach Umkristallisation aus Toluol werden 0.53 g (31%) **7b** erhalten. Schmp.: 218°C (Zers.), hellgelber Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 5.77 (br s, 3H, H-4 (pz)); 4.28 (s, 6H, OMe); 2.55, 2.37, 2.28 (alle s, 6H, 3H, 9H, 3-Me, 5-Me (pz)). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 151.60, 149.85, 143.50, 143.04 (2C, 1C, 1C, 2C, C-3, C-5 (pz)); 106.40, 105.92 [2C, 1C, C-4 (pz)]; 67.44 (2C, OMe); 14.82, 13.42, 12.50 (2C, 1C, 3C, 3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2560 (BH). Gef.: C, 46.06; H, 6.50; N, 19.18. C₁₇H₂₈BClN₆O₂Ti (442.61) ber.: C, 46.13; H, 6.37; N, 18.99%.

[Hydridotris(pyrazolyl)borato]chlorodi-isopropoxytitan(IV) (7c)

1.08 g (4.8 mmol) Ti(O^{*i*}Pr)₄ in 40 ml Methylenchlorid und 0.44 ml (4 mmol) Titantetrachlorid werden gemischt und 5 min bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend werden 0.96 g (3.8 mmol) **4a** portionsweise als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung 6 h zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 40 ml HCl (0.5 *N*), Abtrennen und Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ sowie Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Man erhält 1.1 g eines blaßgelben Pulvers, das aus 10 ml Isopropanol umkristallisiert wird und 0.55 g (34%) **7c** ergibt. Schmp.: 156°C (Zers.), farbloser Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 7.94, 7.76, 7.58, 7.50 (alle

d, *J* 2 Hz, 2H, 1H, 1H, 2H, H-3, H-5 (pz)); 6.20 (m, 3H, H-4 (pz)); 4.90 (sept., *J* 6 Hz, 2H, OCHMe₂); 1.32, 1.24 (d, *J* 6 Hz, 6H, 6H, CHMe₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 142.16, 141.14, 133.98, 133.41 (2C, 1C, 1C, 2C, C-3, C-5 (pz)); 104.26 (3C, C-4 (pz)); 82.21 (2C, OCHMe₂); 24.64 (4C, OCHMe₂); IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2525 (BH). Gef.: C, 42.84; H, 5.65; N, 20.19. C₁₅H₂₄BClN₆O₂Ti (414.56) ber.: C, 43.46; H, 5.83; N, 20.27%.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]chlorodi-isopropoxytitan(IV) (7d)

Eine Lösung von 2.56 g (9 mmol) Ti(OⁱPr)₄ in 40 ml Methylenchlorid und 0.88 ml (8 mmol) Titan-tetrachlorid werden 5 min bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend werden 5.05 g (15 mmol) **4b** portionsweise als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung 4 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 40 ml HCl (0.5 N), Abtrennen und Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ sowie Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Man erhält ca. 7 g eines gelblichen Pulvers, das aus Isopropanol (15 ml/1 g) umkristallisiert werden kann und 4.89 g (65%) **7d** ergibt. Alternativ kann **7d** durch Umkristallisieren aus Hexan (40 ml/1 g) gereinigt werden. Schmp.: 210°C (Zers.), hellgelber Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 5.64, 5.66 (s, 1H, 2H, H-4 (pz)); 5.21 (sept., *J* 6 Hz, 2H, OCHMe₂); 2.59, 2.44, 2.32, 2.28 (alle s, 2H, 1H, 1H, 2H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.28 (d, *J* 6 Hz, 12H; CHMe₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 151.28, 149.66, 143.57, 142.49 (2C, 1C, 1C, 2C, C-3, C-5 (pz)); 106.20, 105.56 (2C, 1C, C-4 (pz)); 83.04 (2C, OCHMe₂); 25.10, 24.53 (2C, 2C, OCHMe₂); 15.31, 14.63, 12.57 (2C, 1C, 3C, 3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2550 (BH). Gef.: C, 50.46; H, 7.26; N, 17.06. C₂₁H₃₆BClN₆O₂Ti (498.72) ber.: C, 50.57; H, 7.27; N, 16.85%.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]tri-isopropoxytitan(IV) (8d)

Zu einer Suspension von 1.28 g (3.8 mmol) **4b** in 20 ml Methylenchlorid werden 4 ml ClTi(OⁱPr)₃ (1 M, Hexan, 4 mmol) gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit wenig Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleiben 2.2 g eines gelblichen Pulvers, das nach Umkristallisation aus 20 ml Isopropanol 0.64 g (32%) **8d** ergibt. Schmp.: 162°C (Zers.), farbloser Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 5.64 (s, 3H, H-4 (pz)); 4.94 (sept., *J* 6 Hz, 3H, OCHMe₂); 2.50, 2.32 (s, 9H, 9H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.25 (d, *J* 6 Hz, 18H, CHMe₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 149.55, 142.19 (3C, 3C, C-3, C-5 (pz)); 105.27 (3C, C-4 (pz)); 77.79 (3C, OCHMe₂); 25.73 (6C, OCHMe₂); 14.80, 12.70 (3C, 3C, 3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2530 (BH). Gef.: C, 54.80; H, 8.25; N, 16.17. C₂₄H₄₃BN₆O₃Ti (522.35) ber.: C, 55.19; H, 8.30; N, 16.09%.

Umsetzung von 4b mit Phenoxytitanchloriden. Allgemeine Arbeitsvorschrift

3 mmol (0.57 g) TiCl₄ werden in 50 ml THF vorgelegt, und bei -78°C mit 10 mmol Triethylamin sowie anschließend mit 10 mmol des betreffenden Phenols in 25 ml THF versetzt. Diese Mischung wird 2 h zu Rückfluß erhitzt und vom entstandenen Aminhydrochlorid abfiltriert. Nach Waschen des Niederschlags mit 25 ml THF werden 3.3 mmol (1.11 g) **4b** zugegeben, danach wird die Reaktionslösung über Nacht unter Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abrotiert, der Rückstand mit Methylenchlorid/Ether (9/1 v/v)

aufgenommen und über 40 g Silicagel filtriert. Zur weiteren Reinigung werden die so erhaltenen Reaktionsprodukte noch aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]triphenoxytitan(IV) (8f)

Ausbeute: 1.24 g (66%), Schmp.: 259°C (Zers.), gelber Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 7.08 (dd, *J* 8.2/7.5 Hz, 6H, *m*-Ph); 6.78 (t, *J* 7.2 Hz, 3H, *p*-Ph); 6.61 (dd, *J* 8.5/1.5 Hz, 6H, *o*-Ph); 5.65 (s, 3H, H-4 (pz)); 2.48, 1.93 (s, s, 9H, 9H, 3-Me, 5-Me (pz)). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 165.94 (3C, OC (Ph)); 151.39, 142.92 (3C, 3C, C-3, C-5 (pz)); 128.80, 120.20, 119.17 (6C, 3C, 6C, (Ph)); 105.88 (3C, C-4 (pz)); 13.41, 12.63 (3C, 3C, 3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2550 (BH). Gef.: C, 63.54; H, 5.68; N, 13.47. C₃₃H₃₇BN₆O₃Ti (625.12) ber.: C, 63.41; H, 5.96; N, 13.44%.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]tri(2-methoxy)phenoxytitan(IV) (8g)

Ausbeute: 0.97 g (45%), roter Feststoff, Schmp.: 213°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 6.76 (dd, *J* 8.0/1.5 Hz, 3H, Ph); 6.69 (dt, *J* 7.6/1.5 Hz, 3H, Ph); 6.57 (dt, *J* 7.6/1.5 Hz, 3H, Ph); 6.38 (bd, *J* 7.6 Hz, 3H, Ph); 5.60 (s, 3H, H-4 (pz)); 3.82 (s, 9H, OMe); 2.47, 1.91 (s, s, 9H, 9H, 3-Me, 5-Me (pz)). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 156.41, 151.28, 148.37, 142.45 (3C, 3C, 3C, 3C, OC (Ph), C-3, C-5 (pz)); 121.78, 121.08, 120.16, 113.43 (3C, 3C, 3C, 3C (Ph)); 105.55 (3C, C-4 (pz)); 56.69 (3C, OMe); 12.84, 12.55 (3C, 3C, 3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2540 (BH). Gef.: C, 59.88; H, 6.03; N, 11.76. C₃₆H₄₅BN₆O₆Ti (714.48) ber.: C, 60.52; H, 6.06; N, 11.76%.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 9

Zu 1 mmol der Chlorotitankomplexe **6b**, **6d** oder **6e** in 40 ml Ether werden bei -8°C (Eis/Ethanol) aus einer Spritze 2.2 mmol CH₃MgI als *ca.* 1 M Lösung in Ether zugegeben. Zunächst bildet sich dabei eine braunrote Lösung, die sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines Niederschlages aufhellt. Die Reaktionsmischung wird 3 h gerührt und erwärmt sich dabei auf *ca.* 10°C. Anschließend wird 1 ml Dioxan zugegeben, noch 15 min gerührt und über eine Glasfritte (D3) abfiltriert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum erhält man die Komplexe **9** als blaß orange-gelbe Festkörper. Versuche, die Rohprodukte durch Umkristallisation aus Ether/Hexan bzw. Chromatographie an Silicagel (Ether/Pentan 2/3 v/v) zu reinigen, erbrachten keine Verbesserung der Reinheit.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]methoxydimethyltitan(IV) (9a)

Ausbeute: 0.36 g (89%), Schmp.: 135°C, orange-gelber Feststoff. ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 5.84, 5.38 (s, 1H, 2H, H-4 (pz)); 4.78 (s, 3H, OMe); 2.70, 2.31, 2.28, 2.09 (alle s, 3H, 3H, 6H, 6H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.37 (s, 6H, TiMe). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 152.26, 150.22, 143.32, 142.94 (1/2/2/1, C-3, C-5 (pz)); 107.89, 105.99 (1/2, C-4 (pz)); 65.41 (OMe); 59.08 (TiMe); 15.83, 14.00, 13.00, 12.30 (3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2550, 2530 (BH).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]-isopropoxydimethyltitan(IV) (9b)

Ausbeute: 0.42 g (93%), Schmp.: 156°C, orange-gelber Feststoff. ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 5.85 (s, 1H, H-4 (pz)); 5.63 (m, *J* 6 Hz, 1H, OCHMe₂); 5.39 (s,

2H, H-4' (pz)); 2.68, 2.33, 2.32, 2.10 (alle s, 3H, 6H, 3H, 6H, 3-, 5-Me (pz)); 1.70 (d, J 6 Hz, 6H, OCHMe₂); 1.36 (s, 6H, TiMe). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 152.03, 149.94, 143.36, 142.65 (1/2/2/1; C-3, C-5 (pz)); 107.86, 105.98 (1/2, C-4 (pz)); 80.77 (OCHMe₂); 58.60 (TiMe); 25.89 (OCHMe₂); 15.81, 14.47, 12.99, 12.38 (3-, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2540 (BH).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]-t-butoxydimethyltitan(IV) (9c)

Ausbeute: 0.43 g (95%). Schmp.: 153°C, orange-gelber Feststoff. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2550, 2530 (BH). ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 5.88, 5.40 (s, 1H, 2H, H-4 (pz)); 2.66, 2.40, 2.36, 2.11 (alle s, 3H, 6H, 3H, 6H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.92 (s, 9H, OCM₃); 1.40 (s, 6H, TiMe). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 152.03, 149.94, 143.36, 142.65 (1/2/2/1, C-3, C-5 (pz)); 107.86, 105.98 (1/2, C-4 (pz)); 80.77 (OCHMe₂); 58.60 (TiMe); 25.89 (OCHMe₂); 15.81, 14.47, 12.99, 12.38 (3-Me, 5-Me (pz)).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]di-isopropoxymethyltitan(IV) (10b)

2.49 g (5 mmol) **7d** in 100 ml Ether werden bei Raumtemperatur mit 6.5 mmol (6.5 ml, 1 M, Ether) MeMgI versetzt. Die Reaktionsmischung wird noch 1 h gerührt, anschließend werden 2 ml Dioxan zugegeben. Nach ca. 30 min wird über eine Glasfritte (D3) abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 2.38 g (99%) **10b** als hellgelbes Pulver. Schmp.: 175°C. ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 5.66, 5.46 (s, 2H, 1H, H-4 (pz)); 5.15 (m, J 6 Hz, 2H, OCHMe₂); 2.76, 2.25, 2.18, 2.09 (alle s, 6H, 3H, 6H, 3H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.41, 1.28 (d, J 6 Hz, 6H, 6H, OCHMe₂); 1.22 (s, 3H, TiMe). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 150.72, 149.28, 143.45, 142.24 (2/1/1/2; C-3, C-5 (pz)); 106.49, 105.38 (2/1, C-4 (pz)); 78.59 (OCHMe₂); 43.46 (TiMe); 26.15, 25.91 (OCHMe₂); 15.32, 14.19, 12.69, 12.31 (2/1/2/1, 3-Me, 5-Me (pz)). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2550, 2530 (BH).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 11

Zu 1 mmol der Tp*Ti-Komplexe **6d** bzw. **6e** in 30 ml Ether werden bei 0°C aus einer Spritze 1 mmol (1 ml, 1 M, Ether) Me₃SiCH₂MgCl zugegeben. Die Mischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, dabei färbt sich die Reaktionslösung nach einiger Zeit braunrot. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 70 ml Pentan extrahiert. Die Komplexe **11** werden so als hellbraune Festkörper erhalten.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]chloro-iso-propoxy(trimethylsilyl)-methyltitan(IV) (11b)

Ausbeute: 0.37 g (70%). Schmp.: 167°C. ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) (bezogen auf δ Benzol-*d*₆ 7.16 ppm) 5.67, 5.54 (s, 1H, 1H, H-4 (pz)); 5.48 (m, J 6 Hz, 1H, OCHMe₂); 5.29 (s, 1H, H-4 (pz)); 3.71 (d, J 12.4 Hz, 1H, TiCH₂); 2.74, 2.61, 2.35, 2.24, 2.13, 2.02 (alle s, 3H, 3H, 3H, 3H, 3H, 3H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.78 (d, J 12.4 Hz, 1H, TiCH₂); 1.78, 1.38 (d, J 6 Hz, 3H, 3H, OCHMe₂); 0.0 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 152.75, 150.76, 150.34, 143.38, 143.22, 142.61 (C-3, C-5 (pz)); 108.06, 106.65, 106.09 (C-4 (pz)); 90.20 (TiCH₂); 85.02 (OCHMe₂); 24.67, 24.52 (OCHMe₂); 17.04, 15.86, 15.27, 12.76, 12.54, 12.19 (3-Me, 5-Me (pz)); 2.30 (SiMe₃). IR (KBr) von **10b**: ν (cm⁻¹) 2550 (BH).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]chloro-t-butoxy(trimethylsilyl)methyltitan(IV) (11c)

Ausbeute: 0.43 g (80%). Schmp.: 134°C. ¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) 5.69, 5.51, 5.25 (s, 1H, 1H, 1H: H-4 (pz)); 4.39 (d, *J* 11.7 Hz, 1H, TiCH₂); 2.99, 2.65, 2.41, 2.25, 2.14, 2.01 (alle s, 3H, 3H, 3H, 3H, 3H, 3H, 3-Me, 5-Me (pz)); 1.82 (d, *J* 11.7 Hz, 1H, TiCH₂); 1.80 (s, 9H, OCHMe₃); -0.31 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (ppm) = 152.65, 150.53, 150.02, 143.41, 143.31, 142.27 (C-3, C-5 (pz)); 108.31, 106.57, 106.07 (C-4 (pz)); 91.55 (OCMe₃); 90.17 (TiCH₂); 30.85 (OCMe₃); 17.56, 17.01, 15.72, 12.74, 12.61, 12.25 (3-Me, 5-Me (pz)); 1.90 (SiMe₃). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2560 (BH).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

Literatur

- 1 K.H. Dötz und R.W. Hoffmann (Hrsg.), *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1991.
- 2 M.T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1986; D. Seebach, B. Weidmann und L. Widler, in R. Scheffold (Hrsg.), *Modern Synthetic Methods*, Vol. 3, Salle, Frankfurt am Main, Sauerländer, Aarau, 1983.
- 3 R.O. Duthaler, A. Hafner und M. Riediker, *Pure Appl. Chem.*, 62 (1990) 631; K. Oertle, H. Beyerle, R.O. Duthaler, W. Lottenbach, M. Riediker und E. Steiner, *Helv. Chim. Acta.* 73 (1990) 353; R.O. Duthaler, P. Herold, S. Wyler-Heller und M. Riediker, *Helv. Chim. Acta.* 73 (1990) 659; A. Hafner, R. Duthaler und G. Bold, *Eur. Patent Appl.* EP 387196 A1, 12. September 1990.
- 4 A. Hartmann, Dissertation, Justus-Liebig Universität Giessen, 1990; W. Sulzbach, Dissertation, Justus-Liebig Universität Giessen, 1991; S. Trofimenko, in S.J. Loippar (Hrsg.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 34, John Wiley and Sons, New York, 1986; S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3170; S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6288.
- 5 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3904; S. Trofimenko, P. Meakin und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5677.
- 6 M.D. Curtis und K.-B. Shiu, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1213; M.D. Curtis, K.-B. Shiu und J.C. Huffman, *Organometallics*, 2 (1983) 936; S. May, P. Reinsalu und J. Powell, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1582.
- 7 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 8 Vgl. auch: D.L. Reger und M.E. Tarquini, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1064; *ibid.*, 21 (1982) 840; D.L. Reger, M.E. Tarquini und L. Lebiada, *Organometallics*, 2 (1983) 1763.
- 9 J.C. Huffman, K.G.G. Moloy, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3009; J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 389.
- 10 N.N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1985.
- 11 M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M.A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *Organometallics*, 8 (1989) 476; W.C. Finch, E.V. Anslyn und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2406; K.C. Ott, E.J.M. deBoer und R.H. Grubbs, *Organometallics*, 3 (1984) 223; J.H. Nieman, J.W. Pattiasina und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 157; C. McDade, J.C. Green und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 1 (1982) 1629; M.L.H. Green und C.R. Lucas, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) 259; A. Segnitz, in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 13, 7, Thieme Verlag, Stuttgart, 1975, S. 261.