

Journal of Organometallic Chemistry, 434 (1992) 287–302
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22514

Synthese und Charakterisierung von Hydridotrispyrazolylborat-Heterobimetall-Komplexen mit Titan und Molybdän

Junes Ipaktschi und Werner Sulzbach

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

(Eingegangen den 23. August 1991)

Abstract

The reaction of TiCl_4 with $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (**2**) and $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$ affords the complexes $\text{Tp}^*\text{TiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($n = 1-3$) (**3**), $\text{Tp}^*\text{TiCl}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ($n = 1-3$) (**4**) and $\text{Tp}^*\text{Ti}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ ($n = 1-3$) (**5**) which are then converted into the heterobinuclear complexes **8** and **9**. Similarly, we succeeded in the synthesis of the heterobimetallacycles $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (**13**) and $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (**14**) by the use of $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ (**10**) and $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$ ($n = 1-2$) (**11**). The shortest distance between Ti and Mo according to the crystal structure analysis is 5.393 Å.

Zusammenfassung

Ausgehend von TiCl_4 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (**2**) sowie $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$, wurden die Komplexe $\text{Tp}^*\text{TiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($n = 1-3$) (**3**), $\text{Tp}^*\text{TiCl}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ($n = 1-3$) (**4**) und $\text{Tp}^*\text{Ti}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ ($n = 1-3$) (**5**) hergestellt und in die Heterobimetallverbindungen **8** und **9** umgewandelt. Auf einer analogen Weise gelingt aus $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ (**10**) und $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$ ($n = 1-2$) (**11**) die Darstellung der Heterobimetallacyklen $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (**13**) und $\text{Tp}^*\text{TiCl}[\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (**14**). Der kürzeste Abstand zwischen Ti und Mo in Verbindung **14** beträgt, gemäß der Kristall-Struktur-Analyse, 5,393 Å.

Heterobimetall-Komplexe in denen zwei Metallatome in geometrischer Nähe zueinander fixiert sind, stellen interessante Moleküle zum Studium verschiedener Phänomene dar [1]. So kann man z.B. die Fischer-Tropsch-Synthese auf molekularer Basis untersuchen [2], durch die Kombination eines Lewis-sauren Metalls mit einem elektronenreichen Element bestimmte Hydrierungen durchführen [3], oder

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

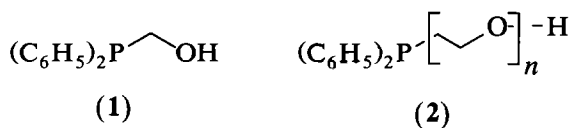
Elektronen-Transfer Prozesse (ET) in räumlich definierter Anordnung studieren [4].

Besonders geeignet zum Studium der intramolekularen ET-Reaktionen sind, bedingt durch die kinetische Stabilisierung von reaktiven Metalloxidationsstufen, die sperrigen Liganden. In diesem Zusammenhang hat sich das Hydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)borat, (Tp^*) als Ligand aufgrund der sterischen Abschirmung des Metallatoms sehr gut bewährt. TP^* —in Form seines Kaliumsalzes leicht zugänglich [5]—ist ein dreizähliger Sechs-Elektronen Donor mit einer negativen Ladung, und somit isoelektronisch zu dem Pentamethylcyclopentadienyl-Anion [6]. In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung von Titan-Phosphan-Liganden 3–5 sowie der Heterobimetallischen Verbindungen 8 und 9 bzw. 13 sowie 14. Als Abstandhalter (“Spacer”) zwischen den beiden Metallen wählten wir die bifunktionellen Alkohole 1 und 2, welche sowohl “weiche” Phosphor- als auch “harte” Sauerstoff-Donorfunktionen enthalten [7].

Resultate und Diskussion

Darstellung der Phosphane 3–5

Die Synthese der Alkohole 1 und 2a erfolgte nach bereits bekannten Methoden [8]. Die homologen Alkohole 2b und 2c wurden analog zu 2a aus 2-(2-Chlor-ethoxy)ethanol bzw. 2-[2-(2-Chlorethoxy)-ethoxy]ethanol, durch die Umsetzung mit einem aus Triphenylphosphin und Lithium in THF hergestellten Gemisch aus Phenyllithium und Diphenylphosphinlithium, dargestellt.

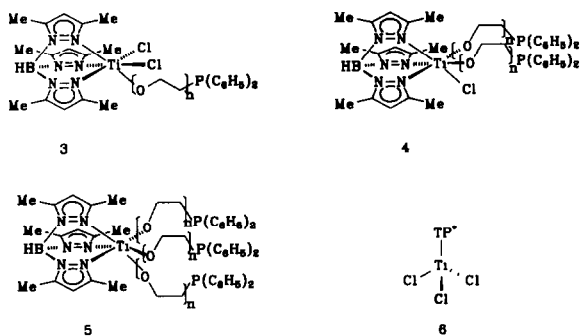


a) $n = 1$ b) $n = 2$ c) $n = 3$

Der direkte Weg zur Darstellung der Ti-Alkoholate 3–5, die eine zusätzliche Koordinationsstelle in Form eines Diphenylphosphin-Restes besitzen, durch die Umsetzung von Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)boratotitantrichlorid (6) mit den Alkoholen 1 und 2 in basischem Medium [9], konnte nur eingeschränkt zur Darstellung dieser Verbindungen eingesetzt werden. Lediglich die beiden Verbindungen 3a und 3b wurden auf dieser Art und Weise mit guten Ausbeuten erhalten.

Eine allgemein anwendbare und wesentlich vielseitigere Methode zur Darstellung der Komplexe des Typs 3–5 ist die Umsetzung von TiCl_4 in THF mit den Alkoholen 2 in Gegenwart von Triethylamin zu den entsprechenden Chlorotitanalkoholaten $\text{Cl}_{4-x}\text{Ti}(\text{OR})_x$ und die anschließende Reaktion mit $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$ [9].

Bis auf 3a und 5a, die als Feststoffe erhalten wurden, waren die Komplexe 3–5 bei Raumtemperatur nicht über einen längeren Zeitraum stabil. In Übereinstimmung mit der Struktur zeigen die Komplexe 3 und 4 in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine 2/1-Aufspaltung für die Protonen des Liganden Tp^* . In den NMR-Spektren dieser Verbindungen fällt auf, daß im Vergleich zu den entsprechenden Alkoholen 2 eine Tieffeld-Verschiebung der Wasserstoff- und ^{13}C -Signale für die CH_2O -Gruppe benachbart zum Titan sowie, bedingt durch den Einfluß des Tp^*Ti -Fragments, eine Erhöhung der $^2J(\text{CP})$ -Kopplungskonstanten in den Komplexen des Alkohols 2a auftritt.

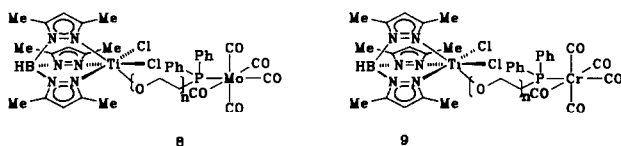
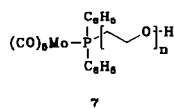


a) $n = 1$ b) $n = 2$ c) $n = 3$

Synthese der Bimetallkomplexe 8 und 9

Die Komplexierung des Phosphoratoms der Tp^* -Titanverbindungen 3–5 durch ein zweites Metallderivat wie z.B. mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ zu den Bimetallverbindungen 8 und 9 war nur in wenigen Fällen erfolgreich. Es gelang auf diese Weise 8a und 9a als gelbes Pulver in guten Ausbeuten zu erhalten. Die Darstellung von 8 über die Komplexierung der Spaceralkohole 2 am Phosphoratom zu 7, Reaktion von 7 mit TiCl_4 in Gegenwart von Triethylamin zu den entsprechenden Chlorotitanalkoholaten und deren anschließende Umsetzung mit $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$ führte in allen Fällen mit wesentlich besserem Erfolg zu den gewünschten Bimetallverbindungen 8.

So erhielten wir bei der Komplexierung der Spacer 2a bzw. 2b mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Toluol ein Produktgemisch, aus dem 7a bzw. 7b isoliert werden konnte. Übereinstimmend mit den Strukturen 7 sind die spektroskopischen Daten. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind die Resonanzen der dem Phosphoratom benachbarten Methylenheiten entschirmt. Ebenso sind in den ^{13}C -Spektren die $^2J(\text{CP})$ -Kopplungen des Phosphors zu den aliphatischen Kohlenstoffatomen im Vergleich zu den nicht komplexierten Alkoholen 2 deutlich geringer, dagegen steigt der Wert der Kopplungskonstanten $^1J(\text{CP})$. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum macht sich eine



a) $n = 1$ b) $n = 2$

durch die Komplex-Bildung bedingte Entschirmung bemerkbar. Das ^{31}P -Signal von **2a** (δ : -23.13 ppm) erscheint nach der Komplexbildung zu **7a** nun bei 21.63 ppm.

In den IR-Spektren zeigen die Alkohole **7** die charakteristischen Schwingungsbanden für einen Pentacarbonylmolybdän-Phosphinkomplex [10].

In Lösung waren die Komplexe **7** nicht beständig; zur Darstellung der heteronuclearen Komplexe **8** wurden daher die frisch dargestellten Rohprodukte nach Filtration der etherischen Lösungen über Silicagel ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Bimetallkomplexe **8a** und **8b** ließen sich nun aus dem Molybdänkomplex **7a** bzw. **7b** durch die Umsetzung mit einer äquivalenten Menge an TiCl_4 in THF bei 0°C in Gegenwart von Triethylamin und anschließende Zugabe von $\text{K}(\text{Pz}^*)_3\text{BH}$ mit hoher Ausbeute als gelber Feststoff herstellen.

Die Charakterisierung der Verbindungen **8** erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Die Resonanzen für den Liganden Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat bleiben im Vergleich zu den freien Tp^* -Komplexen **3a** und **3b** nahezu unverändert. Ebenso bleibt die für die mono-Substitution charakteristische 2/1-Aufspaltung der Resonanzen der Pyrazolringe sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR erhalten. Einen Einfluß der Komplexbildung der freien Phosphane in **3** durch das $(\text{CO})_5\text{Mo}$ -Fragment auf den Tp^*Ti -Teil in **8** läßt sich somit NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Die Unterschiede in den Spektren **3** und **8** beschränken sich auf die Veränderungen, die auch bei der Komplexbildung der Alkohole **2** gefunden wurden. So ist z.B. im ^1H -NMR von **8a** die dem Phosphoratom benachbarte Methyleneinheit im Vergleich zu **3a** um 0.46 ppm zu tiefem Feld verschoben, für **7b** beträgt diese Verschiebung im Vergleich mit **2a** etwa 0.33 ppm. Auch im ^{13}C -NMR der Verbindung **8** wird eine Veränderung der Kopplungskonstanten $^1J(\text{CP})$ und $^2J(\text{CP})$ gefunden, deren Größenordnung in Übereinstimmung mit den Werten für die Pentacarbonyl-Molybdänkomplexe **7** steht. Die ermittelten Kopplungskonstanten zu den aliphatischen C-Atomen betragen für **8a**: $^1J(\text{CP}) = 18$ und $^2J(\text{CP}) = 12.5$ Hz, die entsprechenden, für **3a** gefundenen Werte sind: $^1J(\text{CP}) = 16$ und $^2J(\text{CP}) = 32$ Hz.

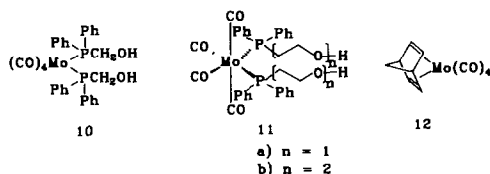
Die IR-Spektren zeigen ebenfalls keine Unterschiede im Vergleich zu den komplexierten Alkoholen **2**, das Vorhandensein von zwei Banden im Bereich von ca. 2080 und 1950 cm^{-1} entspricht den erwarteten Werten für einfache $(\text{CO})_5\text{Mo}$ -Phosphankomplexe.

Heteronucleare Metallacyklen 13 und 14

Eine Voraussetzung zur Darstellung der Metallacyklen des Typs **13** und **14** ist die *cis*-Anordnung der Phosphan-Liganden am Molybdän. Eine geeignete Methode zur Darstellung von *cis*-Diphosphanmolybdäntetracarbonyl-Komplexen ist der Austausch des Norbornadien-Liganden in $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{NBD})$ (**12**) durch entsprechende Phosphane.

Die Reaktion von **1** mit **12** in THF führte zu dem Komplex **10**. Im ^{13}C -NMR dieses Produktes konnte die für das *cis*- $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Fragment erwartete Aufspaltung der Resonanzen eindeutig beobachtet werden [11]. Analog erhielten wir **11** durch die Umsetzung des entsprechenden Alkohols **2a** mit **12** in CH_2Cl_2 in Form einer gelbbraunen glasartigen Substanz. Hier läßt sich die *cis*-Anordnung der Phosphane in den Tetracarbonylmolybdänkomplexen **11** aus dem IR-Spektren ent-

nehmen. So zeigt das IR-Spektrum von **11a**, in Einklang mit der Struktur, vier Banden für die Carbonylschwingung bei 2020, 1925, 1910 und 1885 cm^{-1} . Die Resonanzen der C-Atome im ^{13}C -NMR, die Kopplungen zu den Phosphoratomen besitzen, sind Teile eines AXX'-Spinsystems. Die zu tiefem Feld verschobenen *trans*-CO-Liganden besitzen unterschiedliche Kopplungskonstanten $^2J(\text{CP})$ und $^2J(\text{CP}')$ und erscheinen als Multiplett. Für die *cis*-CO-Liganden sind diese aus Symmetriegründen identisch, hier wird deshalb eine Triplettaufspaltung beobachtet.



Die Darstellung des Metallacyclus **13** erfolgte durch die Umsetzung des *in situ* dargestellten *cis*-(CO)₄Mo-Komplexes **11a** mit TiCl₄ in Gegenwart von Triethylamin zu dem entsprechenden Titanalkoholat und anschließende Zugabe von K[(Pz*)₃BH]. **13** wurde mit *ca.* 25% Ausbeute erhalten, eine etwas höhere Ausbeute brachte die direkte Darstellung des Metallacyclus **13** durch die Reaktion von **4a** mit (CO)₄Mo(NBD) (**12**).

Die Komplexierung von **11** durch das Tp*TiCl-Fragment ist mit der Bildung eines Metallacyclus verbunden. Die cyclische Struktur von **13** bewirkt, daß wie in den Komplexen des Typs **3** und **4** nur noch maximal eine Spiegelebene vertikal zur B/Ti-Achse—C_v-Symmetrie—vorhanden ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum macht sich diese im Vergleich zu **11** erniedrigte Symmetrie von **13** durch die Aufspaltung der Signale für die CO-Liganden sowie für die Resonanzen der Phenylringe bemerkbar. Die beiden *cis*-ständigen CO-Liganden sind chemisch nicht equivalent und erscheinen als unabhängige Triplets bei 214.47 und 203.98 ppm, die beiden CO-Liganden in *trans*-Stellung bleiben isochron und besitzen ein Multiplett bei 214.90 ppm. Die Phenylringe sind wie in **4a** diastereotop, die starke Aufspaltung der Signale in **13** kann auf die stark herabgesetzte Beweglichkeit der Alkoxyreste zurückgeführt werden.

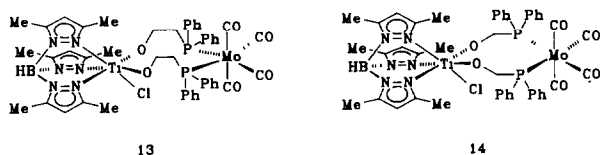
Im ^1H -NMR führt die Diastereotopie der Methylenprotonen von **13** zu einer starken Aufspaltung der entsprechenden Resonanzen. Die dem Sauerstoffatom benachbarte Methyleninheit zeigt Signale bei 3.70 und 5.59 ppm, der vergleichbare offenkettige Komplex **4a** besitzt dagegen ein Multiplett bei 4.60 ppm. In **13** tritt also sowohl eine Hochfeld-, als auch eine Tieffeld-Verschiebung für jeweils ein Proton der CH₂O-Gruppierung auf, die nicht nur mit der Komplexierung der Phosphoratome erklärt werden können, was der Vergleich mit den Verbindungen **2a** und **11a** zeigt. Die Komplexierung von **2a** mit **12** zu **11a** verursacht einen Hochfeld-Shift der entsprechenden Methylenresonanz von $\delta = 3.78$ für **2a** nach 3.40 ppm für **11a**. Für **13** wäre demnach ein δ -Wert von *ca.* 4.2 ppm zu erwarten gewesen. Ähnliche Effekte treten auch an der dem Phosphoratom benachbarten Methyleninheit auf. Die Komplexierung von **4a**, $\delta(\text{CH}_2\text{P}) = 2.49$ ppm, zu **13** führt hier zu zwei Resonanzen bei $\delta = 3.08$ und 3.70 ppm. Der Vergleich mit **2a**, $\delta(\text{CH}_2\text{P}) = 2.38$, und **11a**, $\delta(\text{CH}_2\text{P}) = 2.36$ ppm, zeigt eine unterschiedlich starke Verschiebung zu tiefem Feld für jeweils ein Proton der Methyleninheit an. Die

Ursache dieser ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen ist sicher in der Bildung eines Metallacyclus, und somit in strukturellen Besonderheiten der Verbindung **13** zu suchen.

Die Zuordnung der Resonanzen der Methylenprotonen in **13** konnte mit Hilfe eines CH-korellierten NMR-Spektrums getroffen werden. Die ^{13}C -Resonanz der CH_2O -Gruppe liegt bei 75.89 ppm und zeigt eine Korrelation sowohl zu dem Signal bei $\delta = 5.59$ ppm, als auch zu dem Multipllett bei $\delta = 3.70$ ppm, während die Resonanz der CH_2P -Einheit, die im ^{13}C -NMR bei 35.01 ppm erscheint mit den beiden Multiplletts bei $\delta = 3.01$ und 3.70 ppm korreliert. Da die Zuordnung der ^{13}C -Signale gesichert ist, kann durch das CH-korrelierte NMR von **13** die Zuordnung der ^1H -Resonanzen zur jeweiligen Methyleneinheiten eindeutig getroffen werden.

Darstellung von **14**

Der Metallacyclus **14**, konnte in ca. 10% Ausbeute durch die Umsetzung des in Lösung hergestelltes Phosphankomplexes **10** mit TiCl_4 zu dem entsprechenden Titanalkoholat und anschließende Reaktion mit $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$ hergestellt werden.



Das IR-Spektrum von **14** zeigt vier Banden: $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) = 2035, 1930, 1915, 1890sh, und steht somit in Einklang mit einem *cis*-Tetracarbonyl-Molybdänkomplex. Die diastereotopen Protonen der Methylengruppen in **14** erscheinen im ^1H -NMR als zwei getrennte Dubletts mit geminalen Kopplungskonstanten von 12.5 bzw. 12.7 Hz. Das Fehlen einer Kopplung zwischen den Methylenprotonen und den Phosphoratomen wird darauf zurückgeführt, daß die Summe von $^2J(\text{HP})$ und $^4J(\text{HP}')$ zufällig den Wert Null ergibt [12].

Die Resonanzen der CO-Liganden sowie der Phenyl-C-Atome im ^{13}C -NMR entsprechen im wesentlichen den für Komplex **13** erhaltenen chemischen Verschiebungen und Aufspaltungen, das Signal für die Methylengruppe wird als Triplet bei $\delta = 85.99$ ppm beobachtet.

Röntgenstrukturanalyse von **14**

Kristalle von **14** mit ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus CH_2Cl_2 durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur von **14**, die Phenylringe sind der besseren Übersicht wegen bis auf die *ipso*-C-Atome nicht abgebildet.

Die Kristall- und Strukturdaten für **14** sind in Tab. 1, die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel in Tab. 2 und 3 angegeben.

14 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Beide Metallzentren sind, wie an den Bindungswinkeln abzulesen ist, näherungsweise oktaedrisch koordiniert. Der Ligand Hydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)borat besitzt eine tridentale, faciale Koordination zum Titan-Atom, die beobachteten Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit denen in $[\text{HNMe}_2\text{NHMe}]^+[\text{Tp}^*\text{TiCl}_3]^-$ überein [13]. Auffällig sind der relativ kurze Ti-O-

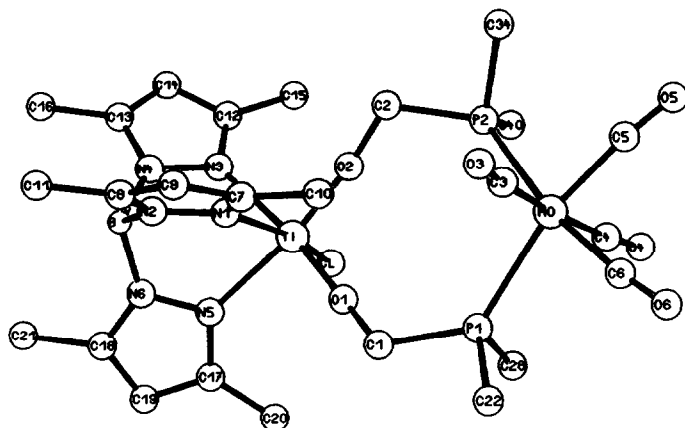


Fig. 1. ORTEP-Plot des Dimetallacyclus 14 (ohne Phenylringe).

Abstand (1.772 bzw. 1.777 Å) sowie die stark aufgeweiteten Winkel Ti–O–C (168.86 bzw. 170.28°). Diese Werte liegen z.B. für $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}$ bei 1.855 Å bzw. 133° [14]. Die Geometrie des Diphenylphosphinitetracarbonylmolybdän-Fragments in 14 stimmt gut mit der Struktur vergleichbarer Komplexe überein [15] und

Tabelle 1

Kristall- und Strukturdaten von 14

Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{BCiMo}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Ti}$
Zelle: a (Å)	19.367(11)
b (Å)	14.596(9)
c (Å)	18.938(13)
α (°)	90.00
β (°)	104.39(5)
γ (°)	90.00
V (Å ³)	5185.57
Z	4
Raumgruppe	$P2_1/a$
Lfd. Nr. in Int. Tables for X-Ray Crystallographie	14
Meßtemperatur (K)	298
D_{ber} (g/cm ³)	1.305
Strahlung	Mo- K_α
(Graphitmonochromator)	0.7107
Meßbereich (2θ) (°)	3–50
Absorptionskorrektur	ja
Extinktionskorrektur	nein
Gesamtzahl unabhängiger Reflexe	13094
davon beobachtet	10036 [$F_o \geq 2\sigma(F)$]
R	0.0988
Parameterzahl	567
Kristallgröße (mm)	$0.5 \times 0.3 \times 0.3$
μ (cm ⁻¹)	8.93

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **14**

Ti–O(2)	1.772(6)	O(1)–C(1)	1.393(10)
Ti–O(1)	1.777(6)	O(2)–C(2)	1.409(10)
Ti–N(1)	2.196(4)	P(1)–C(1)	1.885(9)
Ti–N(5)	2.207(7)	P(2)–C(2)	1.886(9)
Ti–N(3)	2.235(7)	Mo–P(2)	2.576(2)
Ti–Cl	2.343(3)	Mo–P(1)	2.588(2)

zeigt keine erkennbare Beeinflussung durch die Verknüpfung mit dem Tp^*Ti -Rest. Der kürzeste Abstand zwischen Titan und Molybdän beträgt 5.393 Å.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: siehe Lit. 9. Materialien: (Hydroxymethylen)diphenylphosphin **1** [8a], **2** [8b], Tp^*TiCl_3 (**6**) [16] und $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$ [5].

Synthese der Diphenylphosphinoalkohole **2**—Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einem Gemisch von 0.5 mol Lithiumspänen und 0.1 mol Triphenylphosphin werden 250 ml THF bei -10°C zugegeben. Diese Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h wird die Reaktionslösung vom überschüssigen Lithium abgetrennt und bei -78°C mit 0.1 mol des entsprechenden Chlor-substituierten Alkohols versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 3–4 h gerührt, anschließend wird die Reaktionsmischung mit 100 ml Wasser hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Nach Abtrennen und Trocknen der organischen Phase mit MgSO_4 werden die erhaltenen farblosen Öle an 200 g Silicagel chromatographiert. **2a**: Laufmittel: Methylenchlorid/Essigester (9/1 v/v), Ausbeute 53%. **2b**: Eluiermittel: Methylenchlorid/Essigester (8/1 v/v), Ausbeute 59%. **2c**: Eluiermittel: Methylenchlorid/Essigester (4/1 v/v), Ausbeute 41%.

2-(2-Diphenylphosphinoethoxy)ethanol (2b). Farbloses Öl. IR (Film): $\nu = 3430 \text{ cm}^{-1}$ (breit, OH); 3060, 2880 (C–H), 1120, 1070 (C–O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.44–7.32 (m, 10H); 3.65 (m, 4H); 3.48 (t, $J = 4 \text{ Hz}$, 2H); 2.41 (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H); 2.24 (bs, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 138.19 (d, $J = 12.5 \text{ Hz}$, 2C); 132.62 (d, $J = 19 \text{ Hz}$, 4C); 128.52 (d, $J = 16 \text{ Hz}$, 4C); 128.37 (2C); 71.90 (1C); 68.30 (d, $J = 23 \text{ Hz}$, 1C); 61.52 (1C); 28.85 (d, $J = 14 \text{ Hz}$, 1C). MS (70 eV): m/z 274.1107 (ber. 274.1122). Gef.: C, 69.59; H, 7.07. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ (274.30) ber.: C, 70.06; H, 6.98%.

2-[2-(2-Diphenylphosphinoethoxy)ethoxy]ethanol (2c). Farbloses Öl. IR (Film): $\nu = 3440 \text{ cm}^{-1}$ (breit, OH); 3050, 2870 (C–H), 1130, 1100, 1060 (O–H). $^1\text{H-NMR}$

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) von **14**

Ti–O(1)–C(1)	168.86(133)	Ti–O(2)–C(2)	170.28(71)
P(1)–C(1)–O(1)	115.61(63)	P(2)–C(2)–O(2)	114.41(61)
Mo–P(1)–C(1)	131.74(34)	P(1)–Mo–P(2)	104.91(07)
Mo–P(2)–C(2)	128.03(40)	O(1)–Ti–O(2)	96.36(26)

(CDCl₃): δ (ppm) = 7.50–7.20 (m, 10H); 3.75–3.45 (m, 10H); 2.95 (bs, 1H); 2.39 (t, J = 8 Hz, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 138.26 (d, J = 12 Hz, 2C); 132.65 (d, J = 19 Hz, 4C); 128.53 (d, J = 15 Hz, 4C); 128.39 (2C); 72.56 (1C); 70.32 (1C); 70.12 (1C); 68.53 (d, J = 24 Hz, 1C); 61.63 (1C); 28.78 (d, J = 13 Hz, 1C). Gef.: C, 67.94; H, 7.28. C₁₈H₂₃O₃P (318.35) ber.: C, 67.91; H, 7.28%.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]dichloro(2-diphenylphosphinoethoxy)-titan(IV) (3a)

0.42 g (1.8 mmol) **2a** werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 1.8 mmol (1.3 ml; 1.4 N, Hexan) ⁿBuLi versetzt. Nach 10 min werden 0.83 g (1.8 mmol) **6** zugegeben, danach wird die Reaktionsmischung 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird über 5 g Silicagel filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ether/Hexan umkristallisiert. 400 mg (34%) **3a** als gelbes Pulver mit dem Schmp. 166°C (Zers.). IR (KBr): ν = 2560 cm⁻¹ (BH). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.50, 7.32 (m, 4H, 6H, Ph); 5.80, 5.70 (s, 1H, 2H, H-4 (pz)); 5.08 (m, ³ J (HP) = 4.1 Hz, 2H, H-2); 2.99 (m, 2H, H-1); 2.76, 2.43, 2.36, 2.33 (alle s, 3H, 6H, 3H, 6H, 3-Me, 5-Me (pz)). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 153.83, 151.67, 143.85, 143.01 (1/2/2/1 C-3, C-5 (pz)); 137.24 (d, J = 12.7 Hz; *ipso*-Ph); 132.69 (d, J = 19 Hz, *o*-Ph); 128.94 (*p*-Ph); 128.64 (d, J = 7 Hz, *m*-Ph); 107.38, 106.15 (1/2, C-4 (pz)); 83.65 (d, J = 32 Hz, C-2); 29.85 (d, J = 16 Hz, C-1); 16.02, 15.23, 12.56, 12.45 (1/2/1/2; 3-Me, 5-Me (pz)). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -23.88 ppm. Gef.: C, 54.47; H, 5.42; N, 13.07. C₂₉H₃₆BCl₂N₆OPTi (645.23) ber.: C, 53.98; H, 5.62; N, 13.02%.

Alternative Methode zur Darstellung von 3a. 1.0 g (4.3 mmol) **2a** und 450 mg (4.5 mmol) Triethylamin werden in 40 ml THF vorgelegt und bei 0°C mit 4.3 mmol (5 ml; 0.85 M, CH₂Cl₂) TiCl₄ versetzt. Nach 1.5 h bei Raumtemperatur werden 1.5 g (4.5 mmol) K[(Pz*)₃BH] zugegeben, anschließend wird die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird filtriert und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird mit Methylchlorid an 70 g Silicagel chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Ether/Hexan erhält man 1.83 g (65%) **3a**. Die spektroskopischen Daten des so erhaltenen Produkts sind mit **3a** identisch.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]dichloro-2-(2-diphenylphosphinoethoxy)-ethoxytitan(IV) (3b)

0.56 g (2 mmol) **2b**, 0.90 g (2 mmol) **6** und 0.26 g (2 mmol) Diisopropylethylamin in 50 ml Toluol werden 30 min zu Rückfluß erhitzt. Danach wird vom ausgefallenen Aminhydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in wenig Methylchlorid aufgenommen und an 40 g Silicagel mit Ether/Methylchlorid (1/1 v/v) chromatographiert. Es werden 1.22 g (88%) **3b** als gelbes Öl eluiert. Reinheit und Ausbeute der auf diese Weise dargestellten Proben schwanken in einem weiten Bereich. IR (KBr): ν = 2550 cm⁻¹ (BH). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.40, 7.29 (m, 4H, 6H, Ph); 5.80, 5.70 (s, 1H, 2H, H-4 (pz)); 5.25 (t, J = 5 Hz, 2H, H-4); 3.90 (t, J = 5 Hz, 2H, H-3); 3.61 (m, ³ J (HP) = 7.5 Hz, 2H, H-2); 2.38 (m, 2H, H-1); 2.75, 2.50, 2.36, 2.34 (alle s, 3H, 6H, 3H, 6H, 3-Me, 5-Me (pz)). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 153.72, 151.96, 143.84, 142.96 (1/2/2/1; C-3, C-5 (pz)); 138.10 (d, J = 12.5 Hz; *ipso*-Ph); 132.55 (d, J = 19 Hz, *o*-Ph); 128.52 (*p*-Ph); 128.39 (d, J = 7 Hz, *m*-Ph); 107.33, 106.05 (1/2, C-4 (pz));

85.41 (C-4); 69.91 (C-3); 68.30 (d, $J = 25$ Hz, C-2); 28.63 (d, $J = 13$ Hz, C-1); 15.93, 15.12, 12.55, 12.44 (1/2/1/2; 3-Me, 5-Me (pz)).

Alternative Methode zur Darstellung von 3b. 0.91 g (3.3 mmol) **2b** und 0.51 g (5 mmol) Triethylamin in 20 ml Methylenchlorid werden bei 0°C mit 4 mmol (3.3 ml; 1.23 M, CH₂Cl₂) TiCl₄ versetzt. Nach 30 min bei Raumtemperatur werden 1.28 g (3.8 mmol) K[(Pz*)₃BH] zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird über 10 g Silicagel filtriert und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird mit Ether an 40 g Silicagel chromatographiert. 0.80 g (30%) **3b**.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolylborato)dichloro-2-(2-(2-diphenylphosphinoethoxy)-ethoxy)ethoxytitan(IV) (3c)

1.71 g (5.4 mmol) **2c** und 0.60 g (6 mmol) Triethylamin werden in 40 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.4 mmol (4.4 ml; 1.23 M, CH₂Cl₂) versetzt. Nach 30 min bei Raumtemperatur werden 1.81 g (5.4 mmol) K[(Pz*)₃BH] zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird filtriert, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand mit Ether an 70 g Silicagel chromatographiert. 1.8 g (45%) **3c** als gelbes Öl. IR (KBr): $\nu = 2560$ cm⁻¹ (BH). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.42–7.30 (m, 10H); 5.80 (s, 1H); 5.69 (s, 2H); 5.29 (t, $J = 5$ Hz, 2H); 3.97 (t, $J = 5$ Hz, 2H); 3.65–3.51 (m, 6H); 2.43–2.36 (m, 2H); 2.75 (s, 3H); 2.51 (s, 6H); 2.36 (s, 3H); 2.33 (s, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 153.79 (1C); 152.04 (2C); 143.88 (2C); 143.02 (1C); 138.29 (d, $J = 13$ Hz, 2C); 132.66 (d, $J = 19$ Hz, 4C); 128.62 (2C); 128.43 (d, $J = 7$ Hz, 4C); 107.40 (1C); 106.12 (2C); 85.56 (1C); 70.54 (1C); 70.48 (1C); 70.06 (1C); 68.57 (d, $J = 25$ Hz, 1C); 28.79 (d, $J = 13$ Hz, 1C); 15.99 (1C); 15.17 (2C); 12.68 (1C); 12.48 (2C).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]chlorobis(2-(2-diphenylphosphinoethoxy)-titan(IV) (4a)

1.38 g (6 mmol) **2a** und 0.71 g (7 mmol) Triethylamin werden in 50 ml THF vorgelegt und bei 0°C mit 3 mmol (3.5 ml; 0.85 M, CH₂Cl₂) TiCl₄ versetzt. Diese Mischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 1.10 g (3.3 mmol) K[(Pz*)₃BH] zugegeben, danach wird die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 30 ml Ether versetzt, filtriert und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird mit Ether aufgenommen und an 100 g Aluminiumoxid (Aktivität I, neutral) chromatographiert. 1.80 g (71%) **4a**, das als blaßgelbes Harz isoliert wird. IR (KBr): $\nu = 2550$ cm⁻¹ (BH). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.37–7.27 (m, 20H); 5.66 (s, 2H); 5.63 (s, 1H); 4.60 (m, 4H); 2.49 (m, 4H); 2.46 (s, 6H); 2.32 (s, 3H); 2.30 (s, 6H); 2.13 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 151.41 (2C); 149.57 (1C); 143.43 (1C); 142.89 (2C); 137.85 (d, $J = 12.4$ Hz, 4C); 132.63 (d, $J = 19$ Hz, 4C); 132.57 (d, $J = 18.5$ Hz, 4C); 128.52 (4C); 128.38 (d, $J = 7$ Hz, 8C); 106.28 (2C); 105.75 (1C); 77.13 (d, $J = 31$ Hz, 4C); 30.95 (d, $J = 15$ Hz, 4C); 14.98 (2C); 13.69 (1C); 12.44 (3C).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]chlorobis(2-(2-diphenylphosphinoethoxy)-ethoxy)titan(IV) (4b)

2.47 g (9 mmol) **2b** und 1.0 g (10 mmol) Triethylamin werden in 50 ml THF vorgelegt und bei 0°C mit 4.6 mmol (3.7 ml; 1.23 M, CH₂Cl₂) TiCl₄ versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird 1.54 g (4.6 mmol) K[(Pz*)₃BH] zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtration

wird das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid/Ether (9/1 v/v) an 70 g Silicagel chromatographiert. 2.2 g (51%) **4b**, das als hellgelbes Öl eluiert wird. IR (KBr): $\nu = 2555 \text{ cm}^{-1}$ (BH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.45–7.35 (m, 20H); 5.76 (s, 3H); 4.87–4.66 (m, 4H); 3.72–3.50 (m, 8H); 2.41–2.36 (m, 4H); 2.59 (s, 6H); 2.40 (s, 3H); 2.38 (s, 3H); 2.37 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 151.65 (2C); 150.28 (1C); 143.52 (1C); 142.93 (2C); 138.35 (d, $J = 13 \text{ Hz}$, 4C); 132.67 (d, $J = 19 \text{ Hz}$, 8C); 128.58 (4C); 128.43 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 8C); 106.37 (2C); 105.86 (1C); 79.12 (2C); 71.17 (2C); 68.43 (d, $J = 25 \text{ Hz}$, 2C); 28.79 (d, $J = 13 \text{ Hz}$, 2C); 15.01 (2C); 13.94 (1C); 12.51 (2C); 12.49 (1C).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolylborato)chlorobis[2-(2-(2-diphenylphosphinoethoxy)ethoxy)ethoxy]titan(IV) (4c)

Zu 2.03 g (6.4 mmol) **2c** und 0.90 g (9 mmol) Triethylamin in 50 ml THF werden 3 mmol TiCl_4 (2.5 ml; 1.23 M, CH_2Cl_2) bei 0°C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nach 2 h bei Raumtemperatur mit 1.08 g (3.2 mmol) $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$ versetzt und über Nacht gerührt. Nach Filtration, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das in Form eines gelblichen Öls erhaltene Rohprodukt mit Ether/Hexan (9/1, v/v) an 200 g Silicagel chromatographiert, 0.75 g (25%) **4c** als blaßgelbes Öl. IR (KBr): $\nu = 2550 \text{ cm}^{-1}$ (BH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.42–7.30 (m, 20H); 5.70 (s, 2H); 5.68 (s, 1H); 4.85–4.69 (m, 4H); 3.72–3.46 (m, 16H); 2.44–2.33 (m, 4H); 2.55 (s, 6H); 2.36 (s, 3H); 2.33 (s, 3H); 2.32 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 151.63 (2C); 150.26 (1C); 143.50 (1C); 142.94 (2C); 138.28 (d, $J = 12.6 \text{ Hz}$, 4C); 132.67 (d, $J = 19 \text{ Hz}$, 8C); 128.61 (4C); 128.43 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 8C); 106.36 (2C); 105.85 (1C); 79.14 (2C); 71.63 (2C); 70.52 (2C); 70.06 (2C); 68.55 (d, $J = 25 \text{ Hz}$, 2C); 28.76 (d, $J = 13 \text{ Hz}$, 2C); 15.01 (2C); 13.90 (1C); 12.53 (2C); 12.49 (1C).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]-tris(2-diphenylphosphinoethoxy)-titan(IV) (5a)

0.82 g (4.3 mmol) TiCl_4 in 50 ml THF werden bei -78°C mit 2.99 g (13 mmol) **2a** und 1.32 g (13 mmol) Triethylamin, gelöst in 60 ml THF, versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Aminhydrochlorid wird abfiltriert, zu der Lösung werden 1.45 g (4.3 mmol) $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$ zugegeben und über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Methylenchlorid/Ether (1/1 v/v) an 70 g Silicagel chromatographiert. Man isoliert 1.50 g (32%) **5a** als farblosen Feststoff mit einem Schmp. von 115°C (Zers.) (aus Ether). IR (KBr): $\nu = 2520 \text{ cm}^{-1}$ (BH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.36–7.25 (m, 30H); 5.58 (s, 3H); 4.31 (m, 6H); 2.32 (m, 6H); 2.29 (s, 9H); 2.17 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 149.55 (3C); 142.61 (3C); 136.60 (d, $J = 12.8 \text{ Hz}$, 6C); 132.64 (d, $J = 18.4 \text{ Hz}$, 12C); 128.36 (6C); 128.23 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 12C); 105.94 (3C); 72.45 (d, $J = 30 \text{ Hz}$, 3C); 32.08 (d, $J = 14 \text{ Hz}$, 3C); 13.53 (3C); 12.40 (3C). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -22.95 \text{ ppm}$. Gef.: C, 65.98; H, 6.38; N, 8.00. $\text{C}_{57}\text{H}_{64}\text{BN}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ti}$ (1032.80) ber.: C, 66.29; H, 6.24; N, 8.14%.

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]tris(2-(2-diphenylphosphinoethoxy)ethoxy)-titan(IV) (5b)

2.41 g (8.8 mmol) **2b** und 1.0 g (10 mmol) Triethylamin in 50 ml THF werden bei 0°C mit 2.6 mmol (2.1 ml; 1.23 M, CH_2Cl_2) TiCl_4 versetzt. Es wird 2 h bei

Raumtemperatur gerührt und vom entstandenen Aminhydrochlorid abfiltriert. Danach werden 0.87 g (2.6 mmol) $K[(Pz^*)_3BH]$ zu der Lösung zugegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid/Ether (9/1 v/v) an 70 g Silicagel chromatographiert. 1.24 g (41%) **5b**, farbloses Öl. IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2560\text{ cm}^{-1}$ (BH). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.42–7.36 (m, 12H); 7.32–7.22 (m, 18H); 5.64 (s, 3H); 4.40 (t, $J = 6$ Hz, 6H); 3.56–3.41 (m, 12H); 2.36–2.30 (m, 6H); 2.36 (s, 9H); 2.30 (s, 9H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 149.81 (3C); 142.58 (3C); 138.36 (d, $J = 13$ Hz, 6C); 132.58 (d, $J = 18.5$ Hz, 12C); 128.45 (6C); 128.32 (d, $J = 6.6$ Hz, 12C); 105.63 (3C); 74.39 (3C); 72.27 (3C); 68.29 (d, $J = 25$ Hz, 3C); 28.77 (d, $J = 13$ Hz, 3C); 13.71 (3C); 12.40 (3C).

[Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolylborato)]tris[2-(2-(2-diphenylphosphinoethoxy)ethoxy)ethoxy]titan(IV) (5c)

2.47 g (7.7 mmol) **2c** und 1.0 g (10 mmol) Triethylamin in 50 ml THF werden mit 2.4 mmol $TiCl_4$ (2.0 ml; 1.23 M, CH_2Cl_2) bei $0^\circ C$ versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wird vom ausgefallenen Aminhydrochlorid abfiltriert und nach Zugabe von 0.84 g (2.5 mmol) $K[(Pz^*)_3BH]$ 1 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das als blaßgelbes Öl erhaltene Rohprodukt mit Ether an 70 g Silicagel chromatographiert. 1.43 g (45%) **5c** als farbloses Öl. IR (Film): $\nu = 2450\text{ cm}^{-1}$ (BH). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.41–7.30 (m, 30H); 5.65 (s, 3H); 4.41 (t, $J = 6$ Hz, 6H); 3.59–3.45 (m, 24H); 2.41–2.35 (m, 6H); 2.39 (s, 9H); 2.30 (s, 9H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 149.86$ (3C); 142.71 (3C); 138.31 (d, $J = 12.5$ Hz, 6C); 132.68 (d, $J = 19$ Hz, 12C); 128.60 (6C); 128.44 (d, $J = 7$ Hz, 12C); 105.71 (3C); 74.41 (3C); 72.73 (3C); 70.50 (3C); 70.11 (3C); 68.55 (d, $J = 25.5$ Hz, 3C); 28.76 (d, $J = 13$ Hz, 3C); 13.78 (3C); 12.49 (3C).

Darstellung der Pentacarbonylmolybdänkomplexe 7—Allgemeine Arbeitsvorschriften

5 mmol der Alkohole **2** und 5.5 mmol (1.45 g) Molybdänhexacarbonyl werden in 50 ml Toluol gelöst und 1.5 h zu Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Ether aufgenommen und über 30 g Silicagel filtriert.

[2-Diphenylphosphinoethanol]pentacarbonylmolybdän(0) (7a). Nach der Säulenfiltration wird das Rohprodukt an 70 g Silicagel mit Methylenchlorid/Essigester (4/1 v/v) chromatographiert und anschließend aus Ether/Pentan umkristallisiert. 1.26 g (54%) farbloses Pulver vom Schmp. $124^\circ C$ (Zers.). IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2070 (CO); 1945 (CO). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.58–7.35 (m, 10H); 3.70 (m, 2H); 2.71 (m, 2H); 1.57 (bs, 1H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 209.92 (d, $J = 23$ Hz, 1C); 205.52 (d, $J = 9$ Hz, 4C); 136.08 (d, $J = 35$ Hz, 2C); 131.73 (d, $J = 12$ Hz, 4C); 130.18 (d, $J = 1.5$ Hz, 2C); 128.84 (d, $J = 9$ Hz, 4C); 58.87 (d, $J = 7$ Hz, 1C); 35.85 (d, $J = 10$ Hz, 1C). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 21.63$ ppm. Gef.: C, 49.08; H, 2.91. $C_{19}H_{15}MoO_6P$ (466.23) ber.: C, 48.95; H, 3.24%.

[2-(2-Diphenylphosphinoethoxy)ethanol]pentacarbonylmolybdän(0) (7b). 1.67 g (65%) gelbliches Öl. IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2080 (CO); 1940 (CO). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.60–7.42 (m, 10H); 3.61–3.53 (m, 4H); 3.37 (bs, 2H); 2.75 (m, 2H); 1.85 (bs, 1H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 209.81 (1C); 205.54 (d, $J = 9$ Hz, 4C); 136.35 (d, $J = 35$ Hz, 2C); 131.76 (d, $J = 12$ Hz, 4C); 131.11 (d, $J = 1$ Hz, 2C);

128.72 (d, $J = 9$ Hz, 4C); 72.00 (1C); 66.83 (d, $J = 6$ Hz, 1C); 61.59 (1C); 32.70 (d, $J = 21$ Hz, 1C).

Pentacarbonyl{P- μ -(2-diphenylphosphinoethoxy)[hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)-borato]dichlorotitan(IV)}molybdän(0) (8a)

466 mg (1 mmol) **7a** und 0.2 g (2 mmol) Triethylamin in 30 ml THF werden bei 0°C mit 1 mmol TiCl₄ in Form einer Methylenchlorid-Lösung (ca. 1 M) versetzt und danach 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 400 mg (1.2 mmol) K[(Pz*)₃BH] zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und über 10 g Silicagel filtriert. Zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene Rohprodukt mit Methylenchlorid/Hexan (2/1 v/v) an Aluminiumoxid chromatographiert. Ausbeute: 0.39 g (45%) gelber Feststoff vom Schmp. 194°C (Zers.). IR (CH₂Cl₂): ν (cm⁻¹) = 2090 (CO); 1955 (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.61–7.46 (m, 10H); 5.80 (s, 1H); 5.68 (s, 2H); 4.86 (m, 2H); 3.45 (m, 2H); 2.76 (s, 3H); 2.37 (3H); 2.35 (6H); 2.32 (s, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 209.60 (d, $J = 23$ Hz, 1C); 205.21 (d, $J = 9$ Hz, 4C); 153.72 (1C); 151.52 (2C); 143.88 (2C); 143.07 (1C); 135.15 (d, $J = 35.5$ Hz, 2C); 131.62 (d, $J = 12$ Hz, 4C); 130.35 (d, $J = 1.5$ Hz, 2C); 128.90 (d, $J = 10$ Hz, 4C); 107.29 (1C); 106.10 (2C); 81.12 (d, $J = 12.5$ Hz, 2C); 33.43 (d, $J = 18$ Hz, 2C); 15.99 (1C); 14.94 (2C); 12.49 (1C); 12.34 (2C). Gef.: C, 47.03; H, 4.07; N, 9.40. C₃₄H₃₆BCl₂MoN₆O₆PTi (881.25) ber.: C, 46.34; H, 4.12; N, 9.54%.

Pentacarbonyl{P- μ -[2-(2-diphenylphosphinoethoxy)ethoxy][hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]dichlorotitan(IV)}molybdän(0) (8b)

Analog zur Darstellung von **8a** wurden aus 510 mg (1 mmol) **7b** und 400 mg (1.2) mmol K[(Pz*)₃BH] 520 mg (56%) **8b** als gelber Feststoff erhalten. IR (CH₂Cl₂): ν (cm⁻¹) = 2080 (CO); 1940 (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.50–7.41 (m, 10H); 5.80 (s, 1H); 5.71 (s, 2H); 5.10 (t, $J = 5$ Hz, 2H); 3.83 (t, $J = 5$ Hz, 2H); 3.56 (m, 2H); 2.76 (m, 2H); 2.74 (3H); 2.46 (6H); 2.37 (3H); 2.34 (s, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 209.90 (1C); 205.52 (d, $J = 9$ Hz, 4C); 153.85 (1C); 151.98 (2C); 143.95 (2C); 143.06 (1C); 135.96 (d, $J = 35$ Hz, 2C); 131.75 (d, $J = 12$ Hz, 4C); 130.11 (2C); 128.77 (d, $J = 9$ Hz, 4C); 107.44 (1C); 106.15 (2C); 85.08 (2C); 70.09 (2C); 66.65 (d, $J = 6$ Hz, 2C); 32.61 (d, $J = 20$ Hz, 2C); 16.02 (1C); 15.15 (2C); 12.59 (2C); 12.48 (2C).

Pentacarbonyl{P- μ -(2-diphenylphosphinoethoxy)[hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)-borato]dichlorotitan(IV)}chrom(0) (9a)

630 mg (2.9 mmol) Cr(CO)₆ werden durch 24 h Bestrahlen in 25 ml THF bei Raumtemperatur mit einer Hg-Niederdruck-Lampe (150 W) in (THF)Cr(CO)₅ überführt. 9 ml dieser Lösung werden zu 650 mg (1 mmol) **3a** in 10 ml THF zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer weiteren Zugabe von 5 ml der (THF)Cr(CO)₅-Lösung und 1 h bei Raumtemperatur ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand an 40 g Silicagel (Methylenchlorid/Hexan 2/1 v/v) chromatographiert. Ausb. 630 mg (75%) **9a** als gelbes Pulver vom Schmp. 172°C (Zers.). IR (CH₂Cl₂): ν (cm⁻¹) = 2075 (CO); 1945 (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.66–7.57 (m, 4H); 7.51–7.42 (m, 6H); 5.79 (s, 1H); 5.68 (s, 2H); 4.85 (m, 2H); 3.46 (m,

2H); 2.75 (s, 3H); 2.35 (s, 3H); 2.34 (s, 6H); 2.32 (s, 6H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 220.99 (d, $J = 6.8$ Hz, 1C); 216.36 (d, $J = 13.3$ Hz, 4C); 153.87 (1C); 151.61 (2C); 143.90 (2C); 143.11 (1C); 134.81 (d, $J = 36.4$ Hz, 2C); 131.56 (d, $J = 11$ Hz, 4C); 130.46 (d, $J = 1.8$ Hz, 2C); 129.02 (d, $J = 9.5$ Hz, 4C); 107.37 (1C); 106.15 (2C); 80.75 (d, $J = 8.3$ Hz, 2C); 33.31 (d, $J = 18.6$ Hz, 2C); 16.04 (1C); 14.99 (2C); 12.56 (1C); 12.41 (2C). ^{31}P -NMR: $\delta = 40.32$ ppm. Gef.: C, 48.67; H, 4.10; N, 9.95. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{BCl}_2\text{CrN}_6\text{O}_6\text{PTi}$ (837.28) ber.: C, 48.77; H, 4.33; N, 10.04%.

Darstellung der cis-Molybdäntetracarbonyl-Komplexe 10 und 11—Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.3 g (1 mmol) **12** und 2 mmol des betreffenden Alkohols **1** und **2** werden mit 20 ml THF versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Für nachfolgende Umsetzungen wird diese Lösung direkt verwendet. **10** wird ohne Isolierung zur Herstellung von Metallacyclus **14** eingesetzt. **11a** wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als Rohprodukt vermessen. Zur Reinigung von **11b** wird das Lösungsmittel ebenfalls im Vakuum entfernt, und der Rückstand an 40 g Silicagel chromatographiert. Mit THF/Hexan (2/1 v/v) werden zunächst geringe Mengen **12**, **7b** und **2b** erhalten, anschließend wird mit THF eluiert. Man erhält 0.50 g (66%) **11b**.

cis-[Bis-(2-diphenylphosphinoethanol)]tetracarbonylmolybdän(0) (**11a**). Gelbbraunes Harz. ^1H -NMR (Rohprodukt, CDCl_3): δ (ppm) = 7.35 (m, 20H); 3.40 (m, 4H); 2.36 (m, 4H); 2.13 (bs, 2H). ^{13}C -NMR (Rohprodukt, CDCl_3): δ (ppm) = 215.18 (m, 2C); 209.85 (t, $J = 19$ Hz, 2C); 136.28 (m, 4C); 132.10 (t, $J = 6$ Hz, 8C); 129.55 (4C); 128.40 (t, $J = 4$ Hz, 8C); 58.76 (2C); 35.49 (t, $J = 10$ Hz, 2C).

cis-[Bis-(2-(2-diphenylphosphinoethoxy)ethanol)]tetracarbonylmolybdän(0) (**11b**). Gelbbraunes Öl. ^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 7.33 (m, 20H); 3.52 (t, $J = 4$ Hz, 4H); 3.31 (m, 4H); 3.26 (t, $J = 4$ Hz, 4H); 2.44 (m, 4H); 2.18 (bs, 2H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 214.98 (m, 2C); 209.44 (t, $J = 19$ Hz, 2C); 136.08 (m, 4C); 131.96 (t, $J = 6$ Hz, 8C); 129.39 (4C); 128.19 (t, $J = 4.3$ Hz, 8C); 71.68 (2C); 66.57 (bs, 2C); 61.29 (2C); 32.54 (t, $J = 10$ Hz, 2C).

Tetracarbonyl{P,P'- μ -bis(2-diphenylphosphinoethoxy)[hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]chlorotitan(IV)}molybdän(0) (13)

Zu einer Lösung von 670 mg (0.8 mmol) **4a** in 50 ml THF werden 240 mg (0.8 mmol) **12** zugegeben. Nach 20 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an 40 g Silicagel (CH_2Cl_2 /Hexan 2/1 v/v) chromatographiert. Man erhält 360 mg (44%) **13** als gelbes Pulver, Zers. oberhalb 210°C.

Alternative Arbeitsvorschriften. 460 mg (2 mmol) **2a** und 300 mg (1 mmol) **12** in 50 ml THF werden 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung auf 0°C gekühlt und nacheinander 300 mg Triethylamin und 1 mmol TiCl_4 (1.2 ml; 0.85 M, CH_2Cl_2) zugegeben. Nach 30 min bei Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 400 mg (1.2 mmol) $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gehalten, zur Aufarbeitung wird filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Chromatographie an 30 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivität I) mit CH_2Cl_2 /Hexan (2/1 v/v) erhält man 230 mg (22%) **13**. IR (KBr): $\nu = 2550$ cm^{-1} (BH); (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2030 (CO); 1935 (CO); 1900 (CO). ^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 7.78–7.71, 7.48–7.25 (m, 4H, 16H, Ph); 5.66, 5.62 (s,

2H, 1H, H-4 (pz)); 5.64–5.55 (m, 2H, CH_2P); 3.81–3.60 (m, 4H, CH_2P , CH_2O); 3.16–3.01 (m, 2H, CH_2O); 2.51, 2.30, 2.29, 2.26 (s, 2H, 1H, 2H, 1H, 3-Me, 5-Me (pz)). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 214.90 (m, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 58.9$ Hz, 2C, *trans*-CO); 214.47 (t, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 19.2$ Hz, 1C, *cis*-CO); 203.98 (t, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 16.6$ Hz, 1C, *cis*-CO); 151.59, 150.39, 143.69, 143.09 (2C, 1C, 1C, 2C, C-3, C-5 (pz)); 140.57 (m, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 58.5$ Hz, 2C, *ipso*-Ph); 135.49 (m, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 55.9$ Hz, 2C; *ipso*-Ph); 133.48 (t, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 12.2$ Hz, 4C, *o*-Ph); 130.24 (t, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 9.7$ Hz, 4C, *o*-Ph); 130.20, 128.96 (2C, 2C, *p*-Ph); 128.51 (t, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 7.2$ Hz, 4C, *m*-Ph); 128.45 (t, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 8.0$ Hz, 4C, *m*-Ph); 106.42, 105.78 (2C, 1C, C-4 (pz)); 75.89 (t, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 16.2$ Hz, 2C, CH_2O); 35.01 (t, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 12.3$ Hz, 2C, CH_2P); 14.89, 13.94, 12.44 (2C, 1C, 3C, 3-Me, 5-Me (pz)). ^{31}P -NMR: $\delta = 19.47$ ppm. Gef.: C, 53.79; H, 4.47; N, 8.01. $\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{BClMoN}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Ti}$ (1046.98) ber.: C, 53.92; H, 4.81; N, 8.03%.

Tetracarbonyl{P,P'-bis(μ -diphenylphosphinomethoxy)[hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]chlorotitan(IV) molybdän(0) (14)

430 mg (2 mmol) **1** und 300 mg (1 mmol) **12** in 10 ml Methylenchlorid werden 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 40 ml THF und 400 mg (4 mmol) Triethylamin zugegeben. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und mit 1 mmol TiCl_4 (1.2 ml; 0.85 M, CH_2Cl_2) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 380 mg (1.1 mmol) $\text{K}[(\text{Pz}^*)_3\text{BH}]$. Nach 24 h wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an 50 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivität I) mit Methylenchlorid/Hexan (2/1 v/v) chromatografiert. Man erhält 150 mg (14%) **14** als orangefarbenes Pulver mit dem Schmp. 206°C (Zers.) [Methylenchlorid/Ether]. IR (KBr): $\nu = 2560$ cm^{-1} (BH); (CH_2Cl_2) ν (cm^{-1}) = 2035 (CO); 1930 (CO); 1915 (CO); 1890 (CO). ^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 7.75–7.69, 7.68–7.61, 7.45–7.36 (alle m, 4H, 4H, 12H, Ph); 5.69 (s, 2H, H-4 (pz)); 5.67 (d, $J = 12.5$ Hz, 2H, OCHH'); 5.51 (s, 1H, H-4' (pz)); 5.17 (d, $J = 12.7$ Hz, 2H, OCHH'); 2.48, 2.31, 2.26, 1.99 (alle s, 2H, 2H, 1H, 1H, 3-Me, 5-Me (pz)). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ (ppm) = 214.93 (m, $^2J(\text{CP}) + ^2J(\text{CP}') = 64.7$ Hz, 2C, *trans*-CO); 211.01 (t, $^2J(\text{CP}) + ^2J(\text{CP}') = 9$ Hz, 1C, *cis*-CO); 207.35 (t, $^2J(\text{CP}) + ^2J(\text{CP}') = 8.6$ Hz, 1C, *cis*-CO); 152.43, 150.68, 145.22, 143.86 (2C, 1C, 1C, 2C, C-3, C-5 (pz)); 138.98 (m, $J = 60.5$ Hz, 2C, *ipso*-Ph); 135.65 (m, $J = 60.5$ Hz, 2C, *ipso*-Ph); 133.39 (t, $J = 10.4$ Hz, 4C, *o*-Ph); 132.30 (t, $J = 10.5$ Hz, 4C, *o*-Ph); 130.45, 129.79 (2C, 2C, *p*-Ph); 128.95 (t, $J = 8.5$ Hz, 4C, *m*-Ph); 128.78 (t, $J = 8.2$ Hz, 4C, *m*-Ph); 106.64 (105.83 (2C, 1C, C-4 (pz)); 85.99 (t, $J = 16.9$ Hz, 2C, OCH₂); 15.57, 15.13, 12.76, 12.62 (1C, 2C, 1C, 2C, 3-Me, 5-Me (pz)). Gef.: C, 53.14; H, 4.51; N, 8.28. $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{BClMoN}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Ti}$ (1018.95) ber.: C, 53.04; H, 4.55; N, 8.25%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung. Weiterhin gilt unser Dank den Herrn Dr. Holger Glaum, Dr. Thomas Wisser, Dipl.-Chem Martin Schläger, Dr. Michael Serafin und Wilfried Scheld, Anorganisches Institut der Universität Giessen, für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Literatur

- 1 S. Lo Schiavo, E. Rotondo, G. Bruno Giuseppe und F. Faraone, *Organometallics*, 10 (1991) 1613; J. Hunter, B. Murphy und J. Nelson, *J. Chem. Educ.*, 68 (1991) 59; D. Selent, R. Beckhaus und T. Bartik, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) C15; R.W. Hiltz, R.A. Franchuk und M. Cowie, *Organometallics*, 10 (1991) 1297; P. Bergerat, O. Kahn und M. Guillot, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1965; M. Ogasu, M.D. Rausch und D. Robin, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 279.
- 2 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; W.A. Herrmann, *Kontakte*, (1991) 22.
- 3 R.M. Bullock und C.P. Casey, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 167.
- 4 Ch. Elschenbroich, G. Heikenfeld, M. Wunsch, W. Massa und G. Baum, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 397.
- 5 A. Hartmann, Dissertation, Justus-Liebig Universität Giessen, 1990; W. Sulzbach, Dissertation, Justus-Liebig Universität Giessen, 1991; S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3170; S. Trofimenko, *ibid.*, 89 (1967) 6288
- 6 H. Lehmkuhl, J. Näser, G. Mehler, T. Keil, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott, G. Schroth, B. Gabor, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 441; S. Trofimenko in S.J. Loppard (Hrsg.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 34, John Wiley & Sons, New York, 1986; S. Trofimenko, in S.J. Loppard (Hrsg.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 34, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- 7 Vgl. auch A.W.G. Platt und P.G. Pringle, *Inorg. Chim. Acta*, 160 (1989) 33.
- 8 (a) H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner und O. Schuhmacherf, *Liebigs Ann. Chem.*, 659 (1962) 49; (b) D. Chantreux, J.-P. Gamet, R. Jacquier und J. Verducci, *Tetrahedron*, 40 (1984) 3087
- 9 J. Ipaktschi und W. Sulzbach, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1992) 59
- 10 T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang und J.H. Wotly, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3200.
- 11 V.V.S. Reddy, J.E. Whitten, K.A. Redmill, A. Varshney und G.M. Gray, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 207.
- 12 J. Chatt, G. Leigh und R.M. Slade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2021.
- 13 D.L. Hughes, G.L. Leigh und D.G. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1153.
- 14 J.C. Huffman, K.G. Moloy, J.A. Marsella und K.G. Caultron, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3009; J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 389.
- 15 W.T. Tikkanen, Y. Fujita und J.L. Petersen, *Organometallics*, 5 (1986) 888.
- 16 J.K. Kouba und S.S. Wreford, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2313.