

JOM 23708

Bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)(2-methyliden)titanacyclobutan: Selektive Insertion von Isonitrilen und Diphenylketen—Bildung fünf- und sechsgliedriger Metallacyclen *

Rüdiger Beckhaus und Trixie Wagner

*Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Anorganische Chemie, Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen (Deutschland)*Christiane Zimmermann ¹*Wissenschaftszentrum Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee, D-12484 Berlin (Deutschland)*

Eberhardt Herdtweck

Technische Universität München, Anorganisch-chemisches Institut, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 19. März 1993)

Abstract

The reaction of isonitriles or diphenylketene with the titanacyclobutane derivative $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**2**) ($\text{Cp}^* = [\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$) at room temperature afforded the five- and six-membered metallacycles $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{=NR})$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, **7a**; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, **7b**) and $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{=C}(\text{Ph}_2))\text{O}$ (**11**), respectively, whose structures have been characterized by spectral data and X-ray analysis. By using other cumulene type molecules instead of $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, e.g. carbon dioxide or isocyanates, no insertion reaction is observed. Only monoinsertions in the $\text{Ti}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ bond of **2** are found, without further subsequent reactions. The insertion of a second isonitrile or ketene molecule is prevented by the absence of a free coordination site on the metal complexes **7** and **11**. X-ray structure determination of **7a** revealed that the heterocycle has an η^1 -iminoacyl structure ($\text{Ti}-\text{N}$ distance 3.080(3) Å).

Zusammenfassung

Umsetzungen von Isonitrilen oder Diphenylketen mit dem Titanacyclobutanderivat $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**2**) ($\text{Cp}^* = [\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$) bei Raumtemperatur ergeben die fünf- und sechsgliedrigen Metallacyclen $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{=NR})$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, **7a**; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, **7b**) und $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{=C}(\text{Ph}_2))\text{O}$ (**11**), deren Strukturen durch spektroskopische und Kristallstrukturuntersuchungen charakterisiert wurden. Andere cumulenartige Moleküle anstelle von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, z.B. Kohlendioxid oder Isocyanate, gehen mit **2** keine Insertionsreaktion ein. Es werden nur Monoinsertionsprodukte in die $\text{Ti}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ -Bindung von **2**, ohne weitere Folgereaktionen, gefunden. Die Insertion eines zweiten Moleküls Isonitril oder Keten wird durch das Fehlen einer freien Koordinationsstelle in **7** und **11** verhindert. Für **7a** ergibt sich eine η^1 -Iminoacylstruktur ($\text{Ti}-\text{N}$ -Abstand 3.080(3) Å).

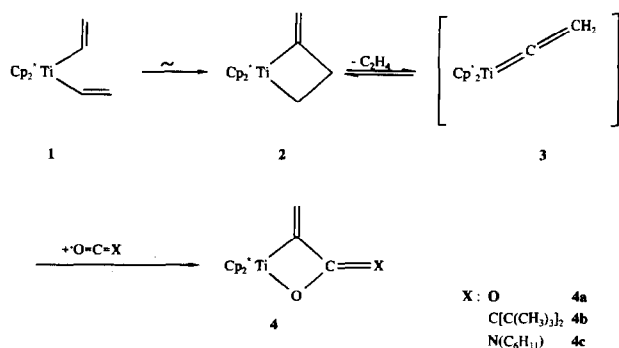
Correspondence to: Dr. R. Beckhaus.

* Teile dieser Arbeit wurden am Anorganisch-Chemischen-Institut der TU München erarbeitet, diesbezüglich dankt R.B. der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Sonderforschungstipendium, und besonders Herrn Prof. Dr. P. Hofmann für Sachmittel und fördernde Diskussionen.

¹ Derzeitige Anschrift: Winkelmannstraße 78b, D-12487 Berlin.

1. Einleitung

Titanacyclobutanderivate haben sich als vielseitige Reagenzien, sowohl für stöchiometrische [1] aber auch katalytische Reaktionen erwiesen [2]. Die Reaktivität wird dabei durch die leichte Fähigkeit zur Olefinabspaltung unter Erzeugung von Titanocenmethylen In-



termediaten $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ charakterisiert [3]. Aus diesem Verhalten leiten sich u.a. Anwendungen zur Methylengruppenübertragung auf organische [1d,4a–c] und anorganische [5] Carbonylverbindungen aber auch katalytische Reaktionen zur Erzeugung “lebender” [6] oder “leitfähiger” [7] Polymere ab. Systematische Untersuchungen über Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle [8] haben einen bequemen Zugang via 1 zum Methylidentitanacyclobutanderivat 2 eröffnet [9,10]. Dieses erweist sich im Unterschied zu unsubstituierten Titanacyclobutanen, die als Quellen für Methylen-Fragmente dienen, als wirkungsvolle Depotform für das homologe Titanaallen $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (3) [11].

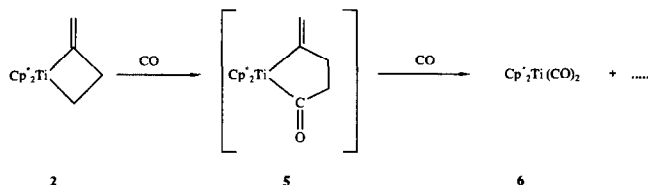
MO-theoretische Berechnungen vom Extended-Hückel Typ haben gezeigt, daß 3 aufgrund seiner Elektronenstruktur optimal für Cycloadditionen geeignet ist [10]. So werden bei höheren Temperaturen (70–100°C) in Gegenwart von Cumulenen und Heterocumulenen die Cycloreversionsprodukte 4 gefunden [11,12].

Während “klassische” Titanacyclobutane bereits bei Raumtemperatur Cycloreversionsreaktionen eingehen [13,3d,f,g] zeichnet sich 2 durch eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität aus (Ethylenabspaltung im Festzustand ab 130°C [9,10], in Lösung je nach Reaktand *ca.* 50–100°C [12,11]). Damit sollten sich bei Reaktionstemperaturen unterhalb der Schwelle zur Ethylenabspaltung auch Insertionen in die Ti–C- σ -Bindungen realisieren lassen, um auch die Zugänglichkeit freier Koordinationsstellen in 2 zu untersuchen. Derartige Reaktionen werden für carbocyclische Metallacyclobutane elektronenarmer Übergangsmetalle aufgrund der erwähnten allgemein dominierenden metatheseartigen Ringöffnung nur vereinzelt gefunden. Ausnahmen bilden die thermisch stabileren 1-Zircona-3-silacyclobutane [14], welche mit Formaldehyd [15], Kohlenmonoxid [16] und Isonitrilen [17] je nach Reaktionsbedingungen Einfach- und Mehrfachinsertionen eingehen können. Die rasche Bildung von Endiolatkomplexen verhindert auch ausge-

hend von carbocyclischen Metallacyclobutanen des Titans bzw. Hafniums bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid [18,19] die Isolierung von Monoinsetionsprodukten [18,19]. Dieses Verhalten ist allgemein für Komplexverbindungen der 4. Nebengruppe mit σ -Organyl- [20] aber auch π -Acceptorliganden [21] charakteristisch.

2. Ergebnisse und Diskussion

Setzt man eine Lösung von 2 in n-Pentan einer Atmosphäre von reinem Kohlenmonoxid aus, so beobachtet man zwischen –78 und 0°C zunächst keine Reaktion. Erst ab 0–10°C erfolgt ein Farbwechsel von rot nach dunkelbraun, wobei eine grüne Zwischenstufe kurzzeitig zu beobachten ist. Als einziges metallhaltiges Reaktionsprodukt läßt sich dabei $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CO})_2$ (6) anhand der charakteristischen Carbonylbanden im IR Spektrum bei 1939 bzw. 1858 cm^{-1} identifizieren [22]. Der stufenweise Farbverlauf der Reaktion sowie eine zwischenzeitlich auftretende IR-Bande bei 1644 cm^{-1} gibt Hinweise auf mögliche Monoinsetionsprodukte wie z.B. 5, deren Isolierung aber nicht realisiert werden konnte. Die Stabilisierung der Reaktionsprodukte durch Endiolatbildung bleibt aus. Dafür erfolgt eine vollständige Ligandverdrängung, wie dies auch für Titanacyclopentane beobachtet wurde [23].

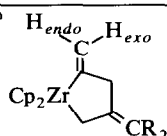


Die Charakterisierung von Insertionsprodukten sollte bei Verwendung der zum Kohlenmonoxid isoelektronischen Isonitrile möglich sein. Dieses entspricht der allgemein höhere Beständigkeit von Iminoacyl- im Vergleich zu Acylderivaten elektronenarmer Metallocenverbindungen auch in Hinblick auf mögliche Folgeraktionen [24]. So beobachtet man bei Umsetzungen von 2 mit Cyclohexyl- bzw. t-Butylisonitril bei Raumtemperatur einen raschen Farbwechsel der Reaktionslösung von rot nach grün, wobei sich durch Einengen und Kühlen gelbgrüne Kristalle isolieren lassen. Die analytischen und spektroskopischen Daten belegen das Vorliegen des Monoinsetionsproduktes 7. In den ^{13}H -NMR-Spektren erscheinen die Signale der Metallocenrümpfe der fünfgliedrigen Insertionsprodukte 7 gegenüber der viergliedrigen Ausgangsverbindung 2 tieffeldverschoben (2: δ 1.64, 7a: δ 1.78, 7b: δ 1.77). Als charakteristisch erweisen sich die Verschiebungen der chemisch nichtäquivalenten exocyclischen Methylenprotonen (vgl. Tab. 1). Die Signale der quaternären

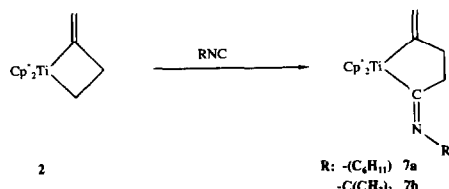
TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten für H_{endo} - und H_{exo} -Protonen von 1-Methylidentitanacyclen (δ (ppm))

	δ^1 (H_{endo})	δ^2 (H_{exo})	Δ ($\delta^2 - \delta^1$)	Literatur
2	5.03	5.96	0.93	[8,9]
4a	4.79	7.17	2.38	[12]
4b	4.57	6.49	1.92	[12]
4c	4.68	7.21	2.53	[12]
7a	3.35	5.48	2.13	a
7b	3.35	5.50	2.15	a
11	3.88	5.83	1.95	a
b	4.04	5.69	1.65	[34]

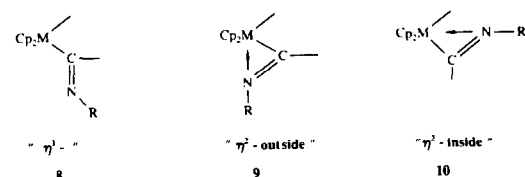
a Diese Arbeit. b



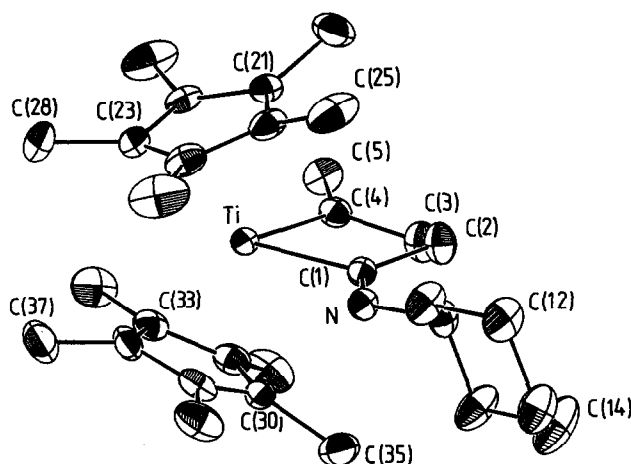
Ringkohlenstoffatome erscheinen erwartungsgemäß bei tiefem Feld, mit Werten von 221.8 und 236.3 ppm (**7a**) bzw. 222.1 und 234.6 ppm (**7b**) für die jeweiligen Ti-C-respective Ti-C=N-Gruppierungen, wobei die Zuordnung durch ^{13}C - ^1H -Korrelation bestätigt wurde. Die Fünfringprodukte **7** erweisen sich als ausgesprochen thermisch stabil. So erfolgt eine Zersetzung erst allmählich im Bereich der Schmelzpunkte oberhalb Temperaturen von 140°C . In den Massenspektren lassen sich die Molekülonen beobachten, wobei der Metallozenrest [Cp_2^*Ti] den Basispeak bildet.



Prinzipiell sind für die Monoinsertionsprodukte ausgehend von gewinkelten Metallocendialkylderivaten η^1 - und η^2 -Koordinationsformen vom Typ **8–10** [24], entsprechend der räumlichen Ausrichtung der Grenzorbitale des Metallozenrumpfes bekannt [25]. Aufgrund der metallacyclischen Struktur von **7** schließt sich eine η^2 -inside Geometrie **10** aus.



Die $\nu(\text{CN})$ -Stretschwingungen im IR-Spektrum (**7a**: 1567 , **7b**: 1564 cm^{-1}) liegen im Bereich von Iminoacyl-Strukturen von $\text{L}_n\text{M}-\text{C}(\text{=NR})\text{R}'$ -Derivaten [24]. Vergleichbare $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen werden für Iminoacylderivate abgeleitet von Alkyltitanalkoxiden, bei 1560 cm^{-1} [26], aber auch für Titan(III)-Iminoacylver-

Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{=NC}_6\text{H}_{11})$ (**7a**) (ORTEP, 30% Wahrscheinlichkeit).

bindungen bei 1560 cm^{-1} [27], gefunden. Eine verlässliche Zuordnung zu den Geometrien **8–10** im Festkörper kann nur aus der Kristallstruktur abgeleitet werden. So zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **7a** das Vorliegen einer η^1 -Iminoacylstruktur, charakterisiert durch einen nichtbindenden Ti-N-Abstand von $3.080(3)\text{ \AA}$ und einem stumpfen Winkel Ti-C(1)-N von $123.5(3)^\circ$ (Abb. 1). Die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Eine Ti-N-Wechselwirkung, wie sie für η^2 -Iminoacylverbindungen typisch ist, kann damit ausgeschlossen werden. Dementsprechend liegt der Abstand C(1)-N mit $1.270(5)\text{ \AA}$ im charakteristischen Doppelbindungsbereich.

Für η^2 -Geometrien wären ausgeglichene C=N- und Ti-N-Abstände, sowie ein kleinerer Winkel Ti-C-N zu erwarten wie dies z.B. für zahlreiche Iminoacylaryloxidtitanderivate nachgewiesen wurde [26]. Ansonsten ordnet sich der durch Isonitrilinsertion entstandene Ligand in einer den Cp_2^*Ti -Winkel halbierenden Hauptebene des gewinkelten Metallozens an. Dabei wird eine weitgehend koplanare Anordnung der Atome C(5), C(4), Ti, C(1) und N erreicht, wobei C(4) mit $0.057(5)$ bzw. C(1) mit $0.036(5)\text{ \AA}$ die größten Abweichungen aus der Ebene aufweisen. Die verbleibenden Ringatome C(2) und C(3) liegen

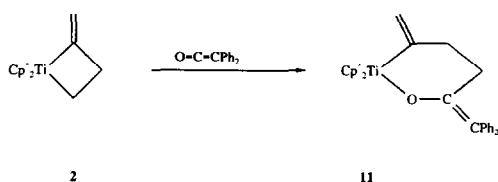
TABELLE 2. Ausgewählte intramolekulare Abstände (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **7a**

Ti-C(1)	2.191(4)	C(4)-Ti-C(1)	81.2(2)
Ti-C(4)	2.177(4)	Ti-C(1)-N	123.5(3)
C(1)-C(2)	1.538(5)	C(1)-C(2)-C(3)	111.3(3)
C(2)-C(3)	1.508(8)	C(2)-C(3)-C(4)	114.9(3)
C(3)-C(4)	1.491(6)	C(5)-C(4)-Ti	130.3(3)
C(4)-C(5)	1.342(6)		

außerhalb dieser Ebene, so daß ein gewellter fünfgliedriger Ring gebildet wird. Die α -C-Atome C(1) und C(4) sind in einem erwartungsgemäßen Abstand von 2.191(4) und 2.177(4) Å zum Titanzentrum angeordnet.

Im Unterschied zu typischen η^2 -Iminoacyclkomplexen erfolgt für **7** keine weitere Reaktion mit überschüssigem Isonitril. Offensichtlich trägt das Ausbleiben der für η^2 -Geometrien charakteristischen Amido-Carben- [26] bzw. Alkoxy-Carben-Resonanzstrukturen (im Fall der Verwendung von Kohlenmonoxid) [28], dazu bei, daß allgemein charakteristische Folgereaktionen, wie die Bildung von Endiamid- [29,17] bzw. Endiolatkomplexen [21,19,20b] ausbleibt. Als Ursache kann dafür die vergleichsweise starke sterische Abschirmung des Titanatoms durch die sperrigen Cp*-Reste bzw. die raumbeanspruchenden Cyclohexyl- und t-Butyl-Substituenten in **7** angesehen werden.

Obwohl Insertionsreaktionen mit kleinen Molekülen, wie Kohlenmonoxid bzw. den angeführten Isonitrilen in Ti-C- σ -Bindungen umfassend untersucht worden sind, sind Insertionsreaktionen mit Kohlendioxid und CO₂-ähnlichen Molekülen weit weniger bekannt [30]. Zu erwarten wäre die Bildung von Metallocencarboxylaten, wie dies für Thoracen- [31] oder Titanocendialkyle [32] erfolgt. Alternativ geht Kohlendioxid bevorzugt mit geeigneten Substraten Cycloadditionsreaktionen (Thermolysebedingungen) ein [33,12]. Bei Raumtemperatur hingegen reagiert **2** weder mit Kohlendioxid noch mit den strukturell verwandten Isoncyanaten, wohl aber mit Diphenylketen, wobei sich im Verlauf von 12 h eine dunkelrote Lösung bildet, aus der nach Einengen und Kühlen ziegelrote Kristalle isoliert werden können. Die analytischen Daten belegen die Bildung des Monoinsertionsproduktes **11**.



Dieses erweist sich als relativ inert gegenüber Luft bzw. Feuchtigkeit und kann unzersetzt aus Aceton umkristallisiert werden. Die beiden nichtäquivalenten Phenylringe zeigen acht unterschiedliche Signale im ¹³C-NMR-Spektrum. Ähnlich den Insertionsprodukten **7** absorbieren die Protonen der exocyclischen Methylidengruppierung auch in **11** bei stark unterschiedlichem Feld. In Analogie zu Cycloadditionsprodukten von Allenen an Zirconiumkomplexen werden die Signale bei tieferem Feld den *exo*-ständigen Protonen zugeordnet (vgl. Fußnote Tab. 1) [34]. Beim Übergang vom carbocyclischen Ring **2** zu den heteroatomsubstituierten

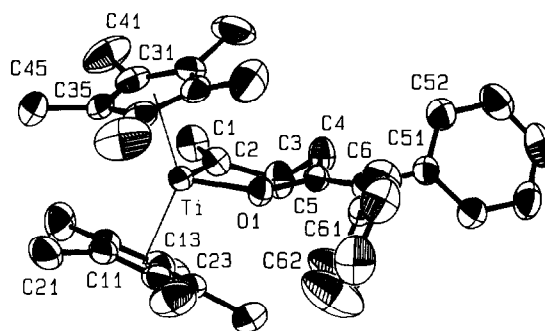
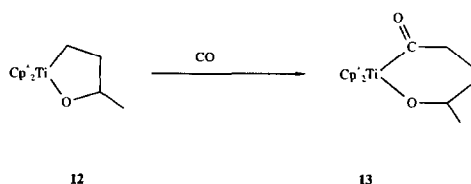


Abb. 2. Schematische Darstellung der der Molekülstruktur von Cp₂TiC(=CH₂)CH₂CH₂C(=CPh₂)O **11** (ORTEP 50% Wahrscheinlichkeit).

Metallacyclen **4**, **7** und **11** ist ein Anwachsen der Differenz Δ von 0.9 auf 1.9–2.5 ppm zu verzeichnen. Die Ringerweiterung bringt zusätzlich eine Hochfeldverschiebung der Signale sowohl für H_{exo} als auch für H_{endo} beim Vergleich der vier- mit den fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringen mit sich.

Sechsgliedrige Titanacyclen sind im Unterschied zu vier- und fünfgliedrigen Ringen weit weniger bekannt. Eine der wenigen durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten Sechsringverbindungen wurde durch Carbonylierung des 1-Oxa-5-titanacyclopentans **12** in Form des η^1 -Acylkomplexes **13** gewonnen [35]. Auch dieser besitzt ähnlich **7** eine für Titanverbindungen ungewöhnliche η^1 -Geometrie für die C=O-Gruppe.



Die unterschiedliche Hybridisierung in **11** führt, wie die von uns ausgeführte Kristallstrukturanalyse zeigt, zur Ausbildung eines gewellten Ringes, der durch einen Faltungswinkel entlang der Achse C(2)–C(4) von 54.5° zu beschreiben ist (Abb. 2). Die wichtigsten Bindungswinkel und Abstände sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Der Winkel Ti–O–C(5) ist dabei auf

TABELLE 3. Ausgewählte intramolekulare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **11**

Ti–C(2)	2.163(2)	O(1)–Ti–C(2)	88.7(5)
C(2)–C(1)	1.320(2)	Ti–O(1)–C(5)	140.6(1)
C(2)–C(3)	1.521(2)	Ti–C(2)–C(1)	130.9(1)
C(3)–C(4)	1.513(2)	Ti–C(2)–C(3)	112.6(1)
C(4)–C(5)	1.509(2)	C(2)–C(3)–C(4)	116.6(2)
C(5)–C(6)	1.346(2)	C(3)–C(4)–C(5)	114.3(1)
C(5)–O(1)	1.341(2)	C(4)–C(5)–O(1)	114.0(1)
Ti–O(1)	1.910(1)		

140.8(1)° aufgeweitet. Die Bindungsabstände liegen im erwarteten Bereich. So zeigen die exocyclischen C–C-Gruppierungen typische Doppelbindungsabstände von 1.3120(2) und 1.346(2) Å für C(2)–C(1) bzw. C(5)–C(6). Der Ti–O-Abstand entspricht mit 1.910(1) Å den Erwartungen für Titanocenolate (Ti–O: Cp^{*}₂Ti(OCH=CH₂)₂ 1.903(2) Å [36]) und ist damit länger als in **13** (1.8443(3) Å [35]) oder typischen Titanocenalkoxiden (Ti–O: Cp₂Ti(Cl)(OC₂H₅) 1.855(2) Å [37]), aber kürzer als in bekannten Titanocendiphenylketen-Komplexen ((Cp₂Ti(η²-OC=C(Ph)₂)₂ 2.037(2) Å, Cp₂TiOC(=CPh₂)OC(=CPh₂) 1.92 Å [38]). Die Ti–C-Bindung in **11** (Ti–C(2) 2.163(1) Å) ist gegenüber **2** (2.068(6) Å [10]) geringfügig aufgeweitet.

Charakteristisch für die Festkörperstruktur von **11** ist eine starke Repulsion zweier Methylgruppen beider Cp^{*}-Ringe untereinander (C(21)–C(45)) sowie zwischen der exocyclischen Methylidengruppierung C(1) und C(23). So liegen C(21) und C(45) um 0.43 Å bzw. C(23) um 0.31 Å außerhalb der durch die quaternären C-Atome der Cp^{*}-Ringe bestimmten Ebenen, während die restlichen Methylgruppen nur eine Auslenkung von 0.09–0.23 Å erfahren. Ähnlich stark differenzierte Werte werden im Fall von **7a** für C(28) und C(37) mit 0.40 und 0.38 Å, im Unterschied zur Abwinklung der restlichen Methylgruppen von 0.10–0.25 Å, gefunden. Die maximalen Auslenkungen liegen damit über denen anderer permethylierter Titanocenderivate (**2** 0.2–0.3 Å [10], Cp^{*}₂Ti(η²-C₂H₄) 0.37 Å [39]). Die Cp^{*}-Ringe in **11** und **7a** weichen, wenn auch im unterschiedlichen Maß, der vorliegenden sterischen Überladung durch eine Verschiebung aus, so daß sich eine Differenz zwischen dem Schwerpunkt eines Cp^{*}-Ringes (Cm_n) und dem Fußpunkt des Lotes durch das Titanatom auf die beste Ebene der fünf quaternären C-Atome (Cp_n) ergibt. Als Ursache für diesen Effekt dürfte die Stellung der exocyclischen Methylidengruppe anzusehen

sein, wie ein Vergleich der Strukturen **2**, **7a** und **11** sowie des Cycloreversionsproduktes **4c** zeigt (Tab. 4).

Dabei ergibt sich, daß die Cp^{*}-Reste immer dann dem sterischen Druck der exocyclischen Methylidengruppierung weichen, wenn diese in Richtung auf das Titanzentrum abgewinkelt ist, womit sich ein vergleichsweise verkürzte Distanz Ti–CH₂ (a) bzw. ein kleinerer Winkel Ti–C=CH₂ (α) ergibt. Die Abstände liegen durchweg im nichtbindenden Bereich zwischen 3.18(6) Å für **11** und 3.31 Å für **4c**. Die fallenden Winkel α (**2** → **11**) repräsentieren einen stärkeren Raumbedarf der Methylidengruppe, der sich einerseits in einem "Ring-Drift" bzw. andererseits kleineren Winkeln Cp–Ti–Cp niederschlägt. Diese Differenzen Δ sind dabei aber noch außerhalb solcher wie sie bei sogenannten "Ring-Slippage-Effekten" im Falle elektronenreicher Metallocenverbindungen, verbunden z.B. mit η⁵–η³-Übergängen, gefunden werden [40].

Die ausschließliche Bildung der Monoinsertionsprodukte **7** und **11** ist offensichtlich auf die Abschirmung einer Koordinationsstelle am Titanatom durch die exocyclische CH₂-Gruppierung zurückzuführen, so daß der "Substratangriff" nur von der sterisch geringer belasteten Seite her erfolgen kann. Eventuelle Unterschiede in den Bindungsenergien der Ti–C-Bindungen in **2** (entsprechend der ungleichen Hybridisierung der Bindungskohlenstoffatome) sind nur von untergeordneter Bedeutung, zumal sich die calorimetrisch bestimmten Bindungsdissoziationsenergien für permethylierte Titanocenderivate mit Ti–C_{sp³}- und Ti–C_{sp²}-Bindungen nivellieren, wie der Vergleich von Cp^{*}₂TiMe₂ (281 ± 8 kJ/mol) und Cp^{*}₂TiPh₂ (280 ± 19 kJ/mol) ausweist [41]. Für die Primärkoordination des Ketens ist entsprechend der Oxophilie von Metallocenkomplexen elektronenarmer Übergangsmetalle eine Beteiligung der (C,O)-Gruppierung des Ketens anzunehmen. Dieses belegt die bevorzugte Bildung von

TABELLE 4. Ausgewählte intramolekulare Abstände (Å) und Winkel (°) von 1-Methylidentitanacyclen

	Cm _n –Cp _n (Δ) ^a	Ti–C=CH ₂ (α)	Ti–CH ₂ (a)	Cp–Ti–Cp (β)	Ti–Cp	Literatur
2	0.0338	152.4	3.29	138.5	2.120 2.125	[10]
4c	0.0447	147.3	3.31	140.8 ^b 140.9 ^c	2.094 2.098	[12]
7a	0.0660	130.3	3.21	141.2 ^b 140.3 ^c	2.117 2.113	f
11	0.1161	130.8	3.19	137.0 ^b 136.0 ^c	2.114/2.150 ^d 2.143/2.147 ^e	f

^a Cm_n bezeichnet den Schwerpunkt der quaternären C-Atome der Cp^{*}-Ringe, Cp_n bezeichnet den Fußpunkt des Lotes durch das Titanatom auf die beste Ebene Cn₁–Cn₅. ^b Cm₁–Ti–Cm₂; ^c Cp₁–Ti–Cp₁; ^d Ti–Cm; ^e Ti–Cp. ^f Diese Arbeit.

η^2 -(C,O)-Ketenkomplexen (**14**) entsprechender Metalocenverbindungen, des Titans [38,42] bzw. Zirconiums [43], andererseits aber auch die Möglichkeit zur Aus-

TABELLE 5. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **7a** und **11**^a

7a: Summenformel $C_{31}H_{47}NTi$, Molmasse $481.62 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße: $0.4 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$, Meßtemperatur: -20°C , CAD4-Diffraktometer (Firma Enraf-Nonius), Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), Zelldimensionen: $a = 10.68(1)$, $b = 12.78(1)$, $c = 13.159(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 116.60(4)$, $\beta = 92.00(6)$, $\gamma = 102.73(7)^\circ$, $V = 1548(5) \text{ \AA}^3$. Raumgruppe: $P1$ (Nr. 2 der Int. Tables) mit $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.033 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.9 \text{ cm}^{-1}$. 3917 gemessene Reflexe ($h, \pm k, \pm l$), ($3^\circ < \theta < 22^\circ$), davon 278 Reflexe in 3 zusammenhängenden hkl -Bereichen ($0-3-1$ bis 031 ; $11-2$ bis $1-44$; $2-44$ bis $22-4$), die jeweils unmittelbar vor einer Neubestimmung der Orientierungsmatrix lagen, wegen unsymmetrischen Untergrundes und Orientierungsfehlern von Strukturlösung und Verfeinerung ausgeschlossen. Für die Verfeinerung (298 Parameter) wurden 2481 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Methoden. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, alle H-Atome wurden unter Anahme eines C-H Bindungsabstandes von 0.98 \AA berechnet und bei der Verfeinerung mitgeführt. Ihre isotropen Temperaturfaktoren entsprechen dem 1.3-fachen Wert des gebundenen Kohlenstoffs (Gewichtungsfaktor $1/\sigma^2(F_o)$). $R = 0.064$, $R_w = 0.073$, $GOF = 2.509$. Keine Extinktionskorrektur. Die Absorptionskorrektur erfolgte empirisch (ψ -scans) anhand von 4 Reflexen (max. Transmission 99.82%, min. Transmission 85.89%). Die Restelektronendichte betrug $0.478 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Die so erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tab. 6 aufgeführt.

11^b: Summenformel $C_{36}H_{46}OTi$, Molmasse 566.7 g mol^{-1} , Kristallgröße: $0.72 \times 0.38 \times 0.26 \text{ mm}$, Meßtemperatur: 21°C , Zelldimensionen: $a = 29.114(5)$, $b = 12.470(2)$, $c = 17.712(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 104.12(1)$, $V = 6236(3) \text{ \AA}^3$. Raumgruppe: $C 2/c$ (Nr. 15 der Int. Tables) mit $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.207 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.0 \text{ cm}^{-1}$, Meßmodus ω -scan, Scanbreite $(0.85 + 0.30 \tan \theta)^\circ$, gemessene Reflexe 5899 ($1^\circ < \theta < 25^\circ$), unabhängige Reflexe 4608 mit $I > 0.01 \sigma(I)$ zur Verfeinerung (545 Parameter) benutzt. $R^*/R_w = 0.059/0.033$, $GOF p = 2.468$; 0.00, Gewichtungsschema $w = 1/\sigma^2(F_o)$, shift/error < 0.001 , $\Delta r + 0.39$; $-0.52 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ neben Titan. ($*R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma(|F_o|)$, $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$, $GOF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(NO - NV)]^{1/2}$). Die so erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tab. 7 aufgeführt.

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angaben der Hinterlegungsnummer CSD-57053, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

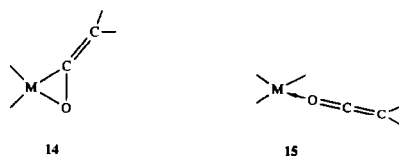
^b Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 25 hochindizierten Reflexlagen verfeinert. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte bei Raumtemperatur auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius; Graphitmonochromator) bei variabler Scan-Breite, wobei zusätzlich $\pm 25\%$ vor bzw. nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung herangezogen wurden. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik. Alle Wasserstoffpositionen sind gefunden und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt [48a,b]. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-IV [49] mit den Programmen MULTAN 11/82 [50], ORTEP II [51], SCHAKAL [52] sowie SDP [53]. Als Rechner stand eine Micro-VAX 3100 zur Verfügung.

TABELLE 6. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **7a**

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)^a$
Ti	0.20535(9)	0.39579(8)	0.20744(8)	2.44(2)
N	0.3306(4)	0.2309(3)	0.0117(4)	3.0(1)
C1	0.2622(5)	0.2339(4)	0.0895(4)	2.8(1)
C2	0.2169(6)	0.1300(5)	0.1200(5)	4.4(2)
C3	0.0982(6)	0.1411(5)	0.1786(5)	4.5(2)
C4	0.0970(5)	0.2677(4)	0.2601(5)	3.2(1)
C5	0.0296(6)	0.2861(5)	0.3481(5)	4.2(2)
C10	0.3766(5)	0.1239(4)	-0.0607(5)	3.6(1)
C11	0.5101(6)	0.1680(5)	-0.0862(6)	4.9(2)
C12	0.5659(6)	0.0644(6)	-0.1649(6)	5.2(2)
C13	0.4743(7)	-0.0183(6)	-0.2750(6)	5.8(2)
C14	0.3389(7)	-0.0642(7)	-0.2515(8)	7.6(3)
C15	0.2871(6)	0.0427(6)	-0.1715(7)	5.6(2)
C20	0.4278(5)	0.4242(5)	0.2855(5)	4.0(2)
C21	0.3515(5)	0.4271(4)	0.3722(5)	3.3(1)
C22	0.3031(5)	0.5303(5)	0.4094(5)	3.3(1)
C23	0.3495(6)	0.5915(4)	0.3462(5)	4.0(2)
C24	0.4202(6)	0.5246(5)	0.2680(5)	4.2(2)
C25	0.5202(6)	0.3500(7)	0.2389(7)	7.0(2)
C26	0.3490(7)	0.3503(5)	0.4321(6)	6.0(2)
C27	0.2316(6)	0.5784(7)	0.5109(6)	6.7(2)
C28	0.3468(8)	0.7218(5)	0.3866(7)	7.2(2)
C29	0.5018(7)	0.5608(7)	0.1902(6)	7.7(2)
C30	0.0487(5)	0.3131(4)	0.0344(5)	3.6(1)
C31	0.1372(5)	0.4114(5)	0.0377(4)	3.7(1)
C32	0.1259(6)	0.5174(4)	0.1336(5)	3.8(1)
C33	0.0305(5)	0.4791(5)	0.1904(5)	3.8(1)
C34	-0.0194(5)	0.3534(5)	0.1270(5)	3.7(1)
C35	0.0119(7)	0.1854(6)	-0.0667(6)	5.6(2)
C36	0.2230(7)	0.4097(6)	-0.0531(5)	5.8(2)
C37	0.1798(7)	0.6439(5)	0.1488(6)	6.1(2)
C38	-0.0249(6)	0.5616(6)	0.2935(6)	5.9(2)
C39	-0.1438(6)	0.2849(6)	0.1448(6)	6.2(2)
H5b	-0.041	0.221	0.345	5.8 ^b
H5a	0.052	0.366	0.416	5.8 ^b

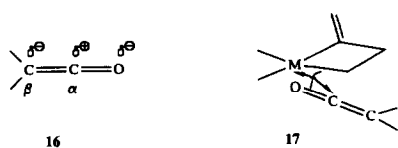
^a $B_{\text{eq}} = 4/3[a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos \gamma)\beta(1,2) + ac(\cos \beta)\beta(1,3) + bc(\cos \alpha)\beta(2,3)]$. ^b Isotrop mitgeführt.

bildung terminaler Geometrien (**15**), unter Beteiligung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs [44,45].



Das Ausbleiben der Reaktionen von **2** mit Kohlendioxid und Isocyanaten erklärt sich aus der geringeren Polarität dieser Moleküle im Vergleich mit Diphenylketen, wie experimentell ebenfalls bei Reaktionen mit Alkylzirconocen Komplexen gefunden wurde [43d]. MO-theoretische Berechnungen verdeutlichen die Ladungsverteilung im Ketenmolekül [46], was die Ausbildung eines elektrophilen C_α -Atoms und negativer Partialladungen der äußeren Atome zur Folge hat (**16**),

woraus sich der gefundene nucleophile Angriff am C_{α} -Atom erklärt (17).



Die vorgestellten Untersuchungen haben gezeigt, daß 2 selektive Monoinserptionsreaktionen mit Nitrilen und Diphenylketen eingehen kann, Folgereaktionen aber offensichtlich durch die exocyclische Methylidengruppierung in α -Stellung zum Titan unterdrückt werden.

3. Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon. Die benötigten Ausgangsstoffe wurden nach Literaturangaben synthetisiert (2 [9], Diphenylketen [47]), bzw. als käufliche Reagenzien (Merck) nach intensiver Trocknung (Molsieb) eingesetzt. Die Massenspektren wurden mit Geräten des Typs HP 5985 B GC/MS-System im Direkteinlaßverfahren bzw. Varian MAT 311A aufgenommen (EI-Parameter: Elektronenenergie 70 eV, Quelltemperatur 200°C). Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit Geräten der Firmen Bruker (400 MHz) und Varian (300 MHz) und JEOL (270 MHz). Die IR-Daten wurden an Spektrometern M80 (Carl Zeiss Jena) und 5DX FT-IR (Nicolet) bestimmt.

3.1. Insertionsreaktionen von 2 mit Isonitrilen (Allgemeine Vorschrift)

Zu einer Lösung von 210.5 mg (0.56 mmol) 2 in 50 ml n-Pentan gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 1.0 mmol des jeweiligen Isonitrils. Dabei färben sich die erhaltenen Lösungen im Verlauf von 30 min dunkelgrün. Nach 2 h ist die Reaktion abgeschlossen, so daß man nach Einengen auf ca. 10 ml Lösung die Insertionsprodukte 7 in Form gelbgrüner Kristalle durch Kühlen auf Temperaturen von -25°C isolieren kann.

7a: Ausb. 205 mg, 0.42 mmol, 75.3%, Fp: 138°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.78$ (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 2.24–2.26 (m, 2H, CH_2 -Ring); 2.27–2.29 (m, 2H, CH_2 -Ring); 2.03–2.09; 1.81–1.84; 1.56–1.68; 1.21–1.30; 1.32–1.43 (m, je 2H, H_{chx}); 3.1–3.6 (m, 1H, $=\text{NCH}_{\text{chx}}$); 3.35; 5.48 (d, 2.3, je 1H von CH_2_{exo}). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 12.8$ (q, 126, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 122.3 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 25.8; 26.6; 34.9 (m, CH_2_{chx}); 61.4 (d, 127, $=\text{NCH}_{\text{chx}}$); 34.5; 38.7, (m, je eine CH_2 -Ring Gruppe); 108.4 (t,

TABELLE 7. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von 11

Atom	x	y	z	B_{eq} (\AA^2) ^a
Ti	0.13119(1)	0.16025(3)	0.10787(2)	2.786(8)
O1	0.11856(5)	0.2451(1)	0.19028(7)	3.20(3)
C1	0.16446(9)	-0.0693(2)	0.1799(1)	4.89(7)
C2	0.14687(8)	0.0265(2)	0.1878(1)	3.42(5)
C3	0.13091(9)	0.0459(2)	0.2622(1)	4.40(6)
C4	0.14923(8)	0.1465(2)	0.3074(1)	4.16(6)
C5	0.12877(7)	0.2492(2)	0.2682(1)	3.05(5)
C6	0.12040(7)	0.3363(2)	0.3078(1)	3.10(5)
C11	0.07341(7)	0.1569(2)	-0.0184(1)	3.95(5)
C12	0.08106(7)	0.0500(2)	0.0063(1)	3.87(6)
C13	0.06227(7)	0.0365(2)	0.0725(1)	3.78(6)
C14	0.04482(7)	0.1362(2)	0.0894(1)	3.72(6)
C15	0.05245(7)	0.2118(2)	0.0346(1)	3.77(6)
C21	0.07348(9)	0.1985(3)	-0.0983(1)	6.05(8)
C22	0.0997(1)	-0.0398(2)	-0.0346(1)	6.26(8)
C23	0.05274(9)	-0.0701(2)	0.1042(1)	5.61(7)
C24	0.01873(8)	0.1568(2)	0.1514(1)	5.22(6)
C25	0.03589(9)	0.3252(2)	0.0271(2)	6.40(8)
C31	0.21119(7)	0.1213(2)	0.0852(1)	3.99(6)
C32	0.21772(7)	0.1815(2)	0.1536(1)	3.91(6)
C33	0.19816(8)	0.2824(2)	0.1336(1)	3.93(6)
C34	0.17719(7)	0.2839(2)	0.0534(1)	3.80(6)
C35	0.18727(7)	0.1844(2)	0.0228(1)	3.92(6)
C41	0.23511(9)	0.0155(2)	0.0782(2)	7.66(9)
C42	0.24988(9)	0.1516(3)	0.2314(2)	7.45(9)
C43	0.2010(1)	0.3792(2)	0.1846(2)	7.04(8)
C44	0.1572(1)	0.3814(2)	0.0070(2)	7.69(9)
C45	0.18664(9)	0.1596(3)	-0.0602(1)	7.61(9)
C51	0.13231(7)	0.3371(2)	0.3948(1)	3.27(5)
C52	0.17684(8)	0.3146(2)	0.4403(1)	4.40(6)
C53	0.18633(9)	0.3124(2)	0.5209(1)	5.40(7)
C54	0.15145(9)	0.3340(2)	0.5575(1)	5.41(7)
C55	0.10693(9)	0.3583(2)	0.5141(1)	5.16(7)
C56	0.09758(8)	0.3621(2)	0.4340(1)	4.15(6)
C61	0.09989(7)	0.4377(2)	0.2696(1)	3.23(5)
C62	0.0562(1)	0.4428(2)	0.2189(2)	7.65(9)
C63	0.0380(1)	0.5382(3)	0.1848(2)	9.4(1)
C64	0.0622(1)	0.6308(2)	0.2011(2)	6.15(8)
C65	0.10519(9)	0.6283(2)	0.2511(1)	5.48(7)
C66	0.12359(9)	0.5329(2)	0.2851(1)	4.86(7)

$$^a B_{\text{eq}} = 4/3[a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ac(\cos \beta)\beta(1,3)].$$

150, $=\text{CH}_2_{\text{exo}}$); 222.1 (s, $\text{TiC}(=\text{CH}_2)$); 236.3 (s, $\text{TiC}(=\text{N})$). MS (EI, 70 eV): 481 m/z ($[M^+]$, 15%), 318 m/z ($[M^+]-\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$, 100%). Gef.: C, 77.09; H, 9.57; N, 2.95. $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{NTi}$ (481.62) ber.: C, 77.31; H, 9.83; N, 2.91%.

7b: Ausb. 190 mg, 0.42 mmol, 73.8%, Fp: 141°C (Zers.), $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.77$ (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 1.24 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); 2.22; 2.24 (m, je 2H, CH_2 -Ring); 3.35; 5.50 (d, 2.4, je 1H, CH_2_{exo}). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 12.9$ (q, 126, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 122.2 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 31.4 (q, 125, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); 57.9 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); 39.2; 38.9 (t, 124, je ein CH_2 -Ring); 108.7 (t, 150, $=\text{CH}_2_{\text{exo}}$); 221.8 (s, $\text{TiC}(=\text{CH}_2)$); 234.6 (s, $\text{TiC}(=\text{N})$). MS (EI, 70 eV): 455 m/z ($[M^+]$, 12%), 318

m/z ($[M^+]$ - $C_9H_{15}N$, 100%). Gef.: C, 76.27; H, 9.83; N, 3.02. $C_{29}H_{45}NTi$ (455.59) ber.: C, 76.45; H, 9.96; N, 3.07%.

3.2. Insertion mit Diphenylketen (11)

Zu einer Lösung von 360 mg (0.97 mmol) **2** in *n*-Heptan als Lösungsmittel gibt man bei Raumtemperatur 470 mg (2.42 mmol) Diphenylketen und rührt zur Vervollständigung der Reaktion über einen Zeitraum von 12 h bei 35°C. Nach Filtrieren von wenig unlöslichem Rückstand erhält man durch Einengen und Kühlen auf -30°C **11** in Form ziegelroter Kristalle (327 mg, 0.58 mmol, 59.5%), die durch Dekantieren und Trocknen im Vakuum abgetrennt werden können (Fp: 95°C).

1H -NMR (C_6D_6 , 25°C): δ = 1.73 (s, 30H, $C_5(CH_3)_5$); 2.28–2.23 (m, 2H, CH_2 -Ring); 2.35–2.31 (m, 2H, CH_2 -Ring); 3.88 (d, 1.1, 1H von CH_{2exo}); 5.83 (d, 2.1, 1H von CH_{2exo}); 7.09–7.12 (m, 2H, C_6H_5 , H_p), 7.32 (t, 7.2, 2H, C_6H_5 , H_m); 7.33 (t, 7.2, 2H, C_6H_5 , H'_m); 7.36 (dd, 8.3, 1.5, 2H, C_6H_5 , H_o); 7.48 (dd, 8.5, 1.3 2H, C_6H_5 , H'_o). ^{13}C (1H)-NMR (C_6D_6 , 25°C): δ = 12.5 ($C_5(CH_3)_5$); 35.0; 43.2 (je eine CH_2 -Ring Gruppe); 112.4 (CH_{2exo}); 112.8 ($C(Ph)_2$); 123.3 ($[C_5(CH_3)_5]$); die nicht äquivalenten Phenylringe ergeben acht unterschiedliche C-Signale, 124.0; 125.6 (C_p); 127.6; 128.4 (C_m); 131.0; 132.0 (C_o); 143.5; 145.2 (C_i); 164.2 (Ti-OC=); 215.4 (Ti-C). MS (EI): (E 567 m/z ($[M^+]$) + H, 18%). Gef.: C, 80.36; H, 8.07. $C_{38}H_{46}OTi$ (566.58) ber.: C, 80.54; H, 8.18%.

Dank

Für Unterstützung dieser Arbeit sind wir dem Fonds der Chemischen Industrie zu Dank verpflichtet. R.B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. Herrn Dr. E. Gründemann und Frau Dr. S. Flatau (Wissenschaftszentrum Berlin-Adlershof) danken wir für 2-D-NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen.

Literatur

- (a) J.R. Stille, B.D. Santarsiero und R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 843; (b) K.M. Doxsee und J.B. Farahi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1452; (c) L.F. Cannizzo und R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 2316; (d) J.R. Stille und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 855; (e) K.M. Doxsee und J.B. Farahi, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7239.
- (a) W. Risse, D.R. Wheeler, L.F. Cannizzo und R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 22 (1989) 3205; (b) W. Risse und R.H. Grubbs, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 10 (1989) 73; (c) L.F. Cannizzo und R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 21 (1988) 1961; (d) L. Gilliom und R.H. Grubbs, *J. Mol. Catal.*, 46 (1988) 255; (e) D.A. Straus und R.H. Grubbs, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 9; (f) W. Risse

- und R.H. Grubbs, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 211; (g) L.F. Cannizzo und R.H. Grubbs, *Macromolecules*, 20 (1987) 1488.
- (a) T. Ikariya, S.C.H. Ho und R.H. Grubbs, *Organometallics*, 4 (1985) 199; (b) L.R. Gilliom und R.H. Grubbs, *Organometallics*, 5 (1986) 721; (c) J.B. Lee, K.C. Ott und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7491; (d) J.D. Meinhart, E.V. Anslyn und R.H. Grubbs, *Organometallics*, 8 (1989) 583; (e) J.M. Hawkins und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2821; (f) W.C. Finch, E.V. Anslyn und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2406; (g) E.V. Anslyn und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4880.
 - (a) J.R. Stille und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1664; (b) S.L. Buchwald und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5490; (c) K.A. Brown-Wensley, S.L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J.R. Stille, D. Straus und R.H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1733.
 - E.V. Anslyn, B.D. Santarsiero und R.H. Grubbs, *Organometallics*, 7 (1988) 2137.
 - L.R. Gilliom und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 733.
 - T.M. Swager und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 894.
 - R. Beckhaus, *Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle (Habilitation Thesis)*, Fakultät für Naturwissenschaften Technische Hochschule Leuna-Merseburg, 1989.
 - R. Beckhaus, K.-H. Thiele und D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 43.
 - R. Beckhaus, S. Flatau, S. Trojanov und P. Hofmann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 291.
 - R. Beckhaus, *Methylidentitanacyclobutane vs. Titanocene-Vinylidene — Versatile Building Blocks*, in: D. Enders, H.-J. Gais und W. Keim (Hrsg.), *Organic Synthesis via Organometallics (OSM 4)*, Proceedings of the Fourth Symposium in Aachen, July 15 to 18, 1992, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1993, S. 131–149.
 - R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 281; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 264.
 - (a) T.R. Howard, J.B. Lee und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6876; (b) P.B. Mackenzie, K.C. Ott und R.H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 59.
 - W.R. Tikkanen, J.Z. Liu, J.W. Egan Jr. und J.L. Petersen, *Organometallics*, 3 (1984) 825.
 - W.R. Tikkanen und J.L. Petersen, *Organometallics*, 3 (1984) 1651.
 - J.L. Petersen und J.W. Egan Jr., *Organometallics*, 6 (1987) 2007.
 - F.J. Berg und J.L. Petersen, *Organometallics*, 8 (1989) 2461.
 - D.A. Straus, *Ph. D. Thesis*, California Institute of Technology, vlg. [7] in [20b] (1983).
 - G. Erker, P. Czisch, R. Schlund, K. Angermund und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 356; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 364.
 - (a) P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 693; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 712; (b) P. Hofmann, P. Stauffert, M. Frede und K. Tatsumi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1559; (c) C. McDade und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 281.
 - R. Beckhaus, D. Wilbrandt, S. Flatau und W.-H. Böhmer, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 211.
 - D.J. Sikora, D.W. Macomber und M.D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1986) 317.
 - J.X. McDermott, M.E. Wilson und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6529.
 - L.D. Durfee und I.P. Rothwell, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1059.
 - J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
 - L.R. Chamberlain, L.D. Durfee, P.E. Fanwick, L. Kobriger, S.L.

- Latesky, A.K. McMullen, I.P. Rothwell, K. Folting, J.C. Huffman, W.E. Streib und R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 390.
- 27 E.J.M. de Boer und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **166** (1979) 193.
- 28 (a) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, R. Hoffmann, K.G. Moloy und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 4467; (b) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 4440; (c) P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, **13** (1980) 121.
- 29 L.R. Chamberlain, L.D. Durfee, P.E. Fanwick, L.M. Korbriger, S.L. Latesky, A.K. McMullen, B.D. Steffey, I.P. Rothwell, K. Folting und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 6068.
- 30 (a) P. Braunstein, D. Matt und D. Nobel, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 747; (b) A. Behr, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 681; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 661.
- 31 K.G. Moloy und T.J. Marks, *Inorg. Chim. Acta*, **110** (1985) 127.
- 32 R.F. Johnston und J.C. Cooper, *Organometallics*, **6** (1987) 2448.
- 33 I.S. Kolomnikov, T.S. Lobeeva, V.V. Gorbachevskaya, G.G. Aleksandrov, Y.T. Struchkov und M.E. Volpin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 972.
- 34 J.R. Schmidt und D.M. Duggan, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 318.
- 35 K. Mashima, H. Haraguchi, A. Ohyoshi, N. Sakai und H. Takaya, *Organometallics*, **10** (1991) 2731.
- 36 M.D. Curtis, S. Thanedar und W.M. Butler, *Organometallics*, **3** (1984) 1855.
- 37 J.C. Huffman, K.G. Moloy, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 3009.
- 38 G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A.C. Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 2995.
- 39 S.A. Cohen und J.E. Bercaw, *Organometallics*, **4** (1985) 1006.
- 40 J.M. O'Connor und C.P. Casey, *Chem. Rev.*, **87** (1987) 307.
- 41 J.A.M. Simoes und J.L. Beauchamp, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 629.
- 42 (a) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Ciesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 1921; (b) D.A. Straus und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5499.
- 43 (a) G.S. Bristow, P.B. Hitchcock und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 462; (b) E.J. Moore, D.A. Straus, J. Armantrout, B.D. Santariero, R.H. Grubbs und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 2068; (c) R.M. Waymouth, B.D. Santariero, R.J. Coots, M.J. Bronikowski und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 1427; (d) S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesa-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 654.
- 44 B. Schiott und K.A. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 337.
- 45 D.M. Hamilton Jr., W.S. Willis und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4255.
- 46 T.T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 273.
- 47 E.C. Taylor, A. McKillop und G.A. Hawks, in H.O. House (Hrsg.), *Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1972, Vol. 52, S. 36.
- 48 (a) D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham, 1974; (b) D.T. Cromer und J.T. Waber, *ibid.*, Bd. IV, Tab. 2.2.B, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 49 W. Scherer, P. Kiprof, E. Herdtweck, R.E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, *STRUX-IV, ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, TU München und Universität Marburg, 1985/87.
- 50 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN 11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal structures from X-ray Diffraction Data*. University of York, England, and Louvain, Belgium, 1982.
- 51 C.K. Johnson, *ORTEP II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- 52 E. Keller, *SCHAKAL, ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 1986/88.
- 53 B.A. Frenz, Enraf-Nonius, *SDP-PLUS Structure Determination Package*, Version 4.0, Enraf-Nonius, Delft, Holland, 1988.