

Alkylierung kontra Protolyse: Alternative Synthesewege der Reaktion von  $\mu$ -Hydroxy-cyclooctadien(1,5)-rhodium(I) Dimer mit Methylderivaten des  $Ti^{IV}$ . Synthese, Röntgenkristallstrukturanalyse und heterogen-katalytische Testung des neuartigen oxoverbrückten Titan-Rhodium-Komplexes  $\{(\mu_3(Rh, Rh, Ti)-O)_4[Rh^I(COD-1,5)]_4[Ti^{IV}(tC_4H_9O)_2]_2\}$

Detlef Selent<sup>a</sup>, Joachim Pickardt<sup>b</sup> und Peter Claus<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zentrum für Heterogene Katalyse in der KAI e.V., Rudower Chaussee 5, 12484 Berlin (Deutschland)

<sup>b</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Juli 1993)

### Abstract

The reaction of  $[(\mu-OH)Rh(COD-1,5)]_2$  with  $CH_3Ti(O^tC_4H_9)_3$  and  $Cp_2Ti(CH_3)_2$ , respectively, is described. Whereas  $CH_3Ti(O^tC_4H_9)_3$  gives alkylation of the  $Rh^I$  complex at low temperatures, the new oxo-bridged complex  $\{(\mu_3-O)_4[Rh(COD-1,5)]_4[Ti(tC_4H_9O)_2]_2\}$  (**1**) is formed at room temperature in the course of a protolysis reaction. The data of an X-ray structural investigation as well as the first results of using **1** as a precursor in heterogeneous catalyzed hydrogenation reactions are discussed.

### Zusammenfassung

Die Reaktion von  $[(\mu-OH)Rh(COD-1,5)]_2$  mit  $CH_3Ti(O^tC_4H_9)_3$  bzw.  $Cp_2Ti(CH_3)_2$  wird beschrieben. Während das  $CH_3Ti(O^tC_4H_9)_3$  bei niedrigen Reaktionstemperaturen zur Methylierung des  $Rh^I$  führt, wird bei 25°C im Zuge einer Protolysereaktion der neue oxoverbrückte Komplex  $\{(\mu_3-O)_4[Rh(COD-1,5)]_4[Ti(tC_4H_9O)_2]_2\}$  (**1**) erhalten. Die Daten einer Einkristallröntgenstrukturanalyse und erste Ergebnisse zur Anwendung von **1** bei heterogen katalysierten Hydrierreaktionen werden diskutiert.

**Key words:** Phosphorus; Titanium; Rhodium; Catalysis; Heterometallics; Hydrogenation

## 1. Einleitung

Heterometallische Übergangsmetallkomplexe werden als Modelle für die Phasengrenze Trägermaterial/Aktivmetall an heterogenen Katalysatoren angesehen. Erst kürzlich wurde über neue Komplexverbindungen des Typs  $(\mu-OSiR_3)_2[Rh(CO)_2]_2$  berichtet, die z.B. für Oberflächenverbindungen des Rhodiums an Siliziumdioxidoberflächen stehen können [1]. In diesen Komplexen liegt jedes Rhodiumatom in Analogie zur auf

$SiO_2$  diskutierten Oberflächenverbindung  $[(O)_2Rh(CO)_2]$  [2] über zwei Sauerstoffbrücken an Siliziumatome gebunden vor.

Im Vergleich dazu sind zwei- und dreikernige heterometallische oxoverbrückte Komplexe, in denen ein frühes d-Element einen Bezug zu Übergangsmetalloxidträgern herstellt, relativ selten [3] und es kann zur Zeit kein generelles Reaktionsprinzip für die Synthese derartiger early-late Komplexe formuliert werden. Grund ist offenbar u.a. die in niedrigen Oxidationsstufen präsenste geringe Oxophilie der Elemente der Gruppe VIIIb, die durch geeignete Ligandenwahl bzw. strukturbestimmt durch Chelatstabilisierung aus-

Correspondence to: Dr. D. Selent.

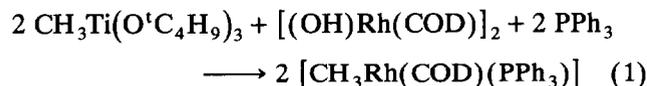
geglichen werden muß. Auf diese Weise wird z.B. aus dem stark nucleophilen  $\text{Cp}_2^*\text{W}=\text{O}$  und  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{CO}]^+$  das substitutionslabile  $[\text{Cp}_2^*\text{W}=\text{O} \rightarrow \text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{CO}]^+$  im Gleichgewicht zugänglich [4]; das einen vierzähligen Stickstoffliganden enthaltende Fragment  $\text{L}_4\text{Ti}(\text{IV})=\text{O}$  erlaubt die Synthese unverbrückter Ti–O–M Einheiten mit  $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Mn}$  und  $\text{Fe}$  [5].

Wir konzentrieren uns auf die Synthese heterometallischer "early-late" Komplexe, die das frühe Übergangsmetall einer Oxidstruktur nachempfunden in Sauerstoffumgebung enthalten, und haben über entsprechende Metall–Metall gebundene zweikernige Alkoxo-Titan(IV)-Derivate  $[(\text{RO})_3\text{Ti}-\text{ML}_n]$  zum Teil schon berichtet [6]. In diesem Zusammenhang interessiert uns die Frage, ob das für die Bildung von M–M' Einheiten erfolgreiche Reaktionsprinzip der Eliminierung von XH aus  $\text{X}-\text{ML}_n$  und  $\text{H}-\text{M}'\text{L}'_m$  ( $\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Amido} \dots$ ) auch zur Bildung oxoverbrückter Strukturen aus Alkylderivaten früher und Hydroxiden elektronenreicher Übergangsmetalle angewendet werden kann und ob für die so synthetisierten Verbindungen eine Relevanz zur Anwendung in der Katalyse besteht.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Reaktion von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD}-1,5)]_2$ mit $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$

Eine Suspension von  $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD})]_2$  reagiert bei  $-78^\circ\text{C}$  bis  $-40^\circ\text{C}$  in einer THF/Toluol-Mischung mit 2 Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  unter Ausbildung einer orangefarbenen Lösung. Nach Zugabe von Triphenylphosphan kann das bereits bekannte  $[\text{CH}_3\text{-Rh}(\text{COD}-1,5)(\text{PPh}_3)]$  in 86% Ausbeute isoliert werden, vgl. Gl. (1). Die Bildung einer Zwischenstufe  $[(\mu\text{-CH}_3)\text{Rh}(\text{COD})]_2$ , wie bei der Alkylierung von  $[\text{ClRh}(\text{COD})]_2$  mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  bewiesen [7], ist hier ebenfalls wahrscheinlich: vor der Phosphanzugabe wird das Signal der verbrückenden Methylgruppen auch noch bei Raumtemperatur im Protonenspektrum bei  $-1,45$  ppm als Triplett mit einer Kopplungskonstanten  $^2J(\text{H}-\text{Rh}) = 1,6$  Hz beobachtet. Das entstehende titanhaltige Reaktionsprodukt wurde nicht identifiziert.



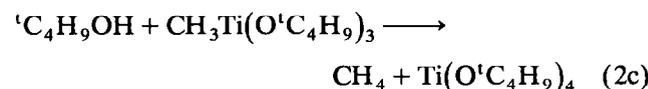
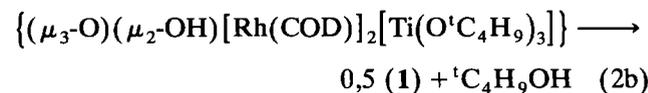
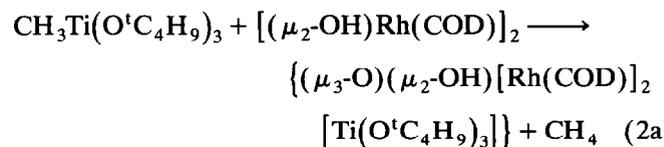
Beim Einsatz des analogen Chloro-Komplexes  $[\text{ClRh}(\text{COD})]_2$  wird unter vergleichbaren Bedingungen keine Methylierung des  $\text{Rh}^{\text{I}}$  beobachtet. Das  $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD})]_2$  stellt hier offenbar auf Grund der Oxophilie des  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  einen besseren Reaktionspartner für die Anionenmetathese dar. Dies kann auch Ur-

sache dafür sein, daß eine hohe alkylierende Wirkung des  $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  schon bei einer normalerweise für die Umsetzung mit Alkylolithiumverbindungen typischen niedrigen Reaktionstemperatur erfolgt.

Eine weitere Alkylierung des  $\text{Rh}^{\text{I}}$  durch Titanorganyle wurde mit der Umsetzung des  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$  mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ti}$  beschrieben. Diese erfordert bei  $5^\circ\text{C}$  eine Reaktionszeit von 2 h und liefert das unter diesen Bedingungen labile, unter *ortho*-Metallierung des Phosphanliganden und Freisetzung von  $\text{Me}_4\text{Si}$  reagierende  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3$  [8].

Im Gegensatz zur Reaktion bei  $-40^\circ\text{C}$  erfolgt bei Umsetzung des Methyl- $\text{Ti}^{\text{IV}}$  mit dem Hydroxo- $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplex in Toluol oder Hexan ab  $0^\circ\text{C}$  eine spontane Gasabspaltung und gleichzeitig schnelle Auflösung des  $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD})]_2$  unter Ausbildung einer anfangs gelb-orangefarbenen Lösung. Die Reaktion bei Raumtemperatur liefert als Folge der Protolysereaktion 0,82 mol Methan pro Mol Titanverbindung. Versuche zur Kristallisation durch Einengen im Vakuum oder Kühlen erbrachten, auch nach Zugabe von Donatorliganden ( $\text{Rh}:\text{L} = 1:1$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{Piperidin}$ ) nur spektroskopisch uneinheitliche, amorphe Niederschläge.

Nach protonenspektroskopischem Befund liegen in den ligandfreien Reaktionslösungen nach ungefähr 20 min. zwei Arten von *t*-Butoxidresten mit  $\delta = 1,40$  und  $\delta = 1,22$  ppm im Verhältnis 2:1 vor, wobei das bei tieferem Feld liegende Signal dem Tetra(*t*-Butoxy)orthotitanat zugeordnet werden kann. Die Lösungen färben sich bei längerem Stehen dunkel, und es erfolgt Kristallisation eines Titan und Rhodium enthaltenden Niederschlages. Dieser stellt nach Ergebnissen der Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse einen oxoverbrückten Komplex der Zusammensetzung  $\{(\mu_3\text{-O})_4[(\text{Rh}(\text{COD}))_4[\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2)\}$  (1) dar. Die folgenden Gln. (2a)–(2c) geben den angenommenen Reaktionsablauf unter Berücksichtigung des angewendeten äquimolaren Ti/Rh-Verhältnisses wieder:



Der nach 20 min  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelte Gehalt an Orthotitanat entspricht der angegebene-

nen Stöchiometrie. Dies belegt die schnelle und vollständige protolytische Abspaltung von Alkoxidligen im Verhältnis  ${}^t\text{BuO}:\text{Ti} = 1:1$  unter den gewählten Reaktionsbedingungen, wobei die vorzugsweise chelatartige Bindung des  $\text{Rh}^{\text{I}}$  über zwei Sauerstoffbrücken erhalten bleibt. Der naheliegende Versuch zur Darstellung von **1** aus dem homoleptischen Alkoxid  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_4$  und  $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD})]_2$  ergab bei Umsetzung in Toluol bei Temperaturen von 25–40°C unabhängig vom Molverhältnis  $\text{Ti}:\text{Rh} = 1:1$  bzw. 1:2 und einer Reaktionszeit von 0,5–3 h nur amorphe, IR-spektroskopisch und nach Ergebnissen der Elementaranalyse mit **1** nicht identische Produkte.

Komplex **1** wird nach einer langsam verlaufenden Kristallisation aus Benzol bei Raumtemperatur in Form luftstabiler orangefarbener Kristalle erhalten, die sich ab 194°C zersetzen und in gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Suspensionen des Komplexes in THF sind aufgrund der Schwerlöslichkeit gegenüber zugemischtem Wasser hydrolysestabil und zeigen keine Reaktion mit den P- und N-Donatorliganden  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Piperidin und  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Als diagnostisch wenig verwertbar erwiesen sich die EI- bzw. FAB-Massenspektrometrie wegen des Fehlens von Fragmenten mit  $m/e > 500$  und der zu geringen Löslichkeit des Komplexes in Glycerol bzw. Sulfolan. Die mittels EIMS gefundenen titanhaltigen Fragmentpeaks bei 421, 405 und 365  $m/e$  sprechen nach Computersimulation für die Eliminierung des dimeren Alkoxides  $[\text{Ti}(\text{O})(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$ . Eine im IR-Spektrum beobachtete starke Bande bei 744  $\text{cm}^{-1}$  liegt im Erwartungsbereich von 710  $\text{cm}^{-1}$  bis 780  $\text{cm}^{-1}$  für die asymmetrischen Streck-schwingungen trinuklearer Fragmente  $\text{M}_2\text{M}'\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) [9]; die beobachtete Schwingung kann damit den in **1** vorhandenen Fragmenten  $\text{Rh}_2\text{Ti}(\mu_3\text{-O})$  zugeordnet werden.

## 2.2. Röntgenkristallstrukturanalyse von $(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$ (**1**) (Tabelle 1)

Die Molekülstruktur von **1** im Kristall zeigt Abb. 1. Das Molekül ist hochsymmetrisch gebaut und enthält ein Inversionszentrum. Formal ist es als Dimer des dreikernigen Komplexes  $(\mu_3\text{-O})_2[\text{Rh}(\text{COD})]_2[\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]$  aufzufassen, für dessen Existenz als Monomer bislang keine Belege existieren. In **1** sind die gefalteten Zyklen ( $-\text{Rh}-\text{O}-\text{Rh}-\text{O}-$ ) des Ausgangskomplexes  $[(\mu_2\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD})]_2$  erhalten geblieben; zwei dieser Vierringe werden über die  $\mu_3$ -koordinierten Sauerstoffatome durch zwei Bis(*t*-Butoxy)titanfragmente chelatartig verbrückt. Die Bindungsabstände zwischen dem Titanatom und den Alkoxo- bzw. Brückensauerstoffatomen sind mit  $180 \pm 0,5$  pm nahezu identisch, was auf einen ähnlichen Grad von  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  und diesen verschiedenen Sauer-

TABELLE 1. Kristallstrukturdaten von  $(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$

Summenformel	$\text{Rh}_4\text{Ti}_2\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{O}_8$
$M_r$	1.296,55
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P1$ (Nr. 2)
Gitterparameter	$a = 1084,8(4)$ , $b = 1177,0(4)$ , $c = 1197,4(5)$ pm $\alpha = 67,97(3)$ , $\beta = 70,24(3)$ , $\gamma = 84,20(3)^\circ$ $V = 1333 \times 10^{-30}$ m <sup>3</sup>
Z	1
Dichte (berechnet)	1,61 g cm <sup>-3</sup>
Kristallgröße	0,25 × 0,3 × 0,3 mm <sup>3</sup>
Meßbereich	$0 \leq 2\theta \leq 50^\circ$
Abtastung	$\omega$ -Scan
Gemessene Reflexe	5991
Symmetrieunabhängige Reflexe	5.107
Verwendete Reflexe	2979, $F \leq 2\sigma(F)$
Absorptionskoeff. $\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha)$	15,2 cm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	empirisch (difabs, [10])
Korrekturfaktoren	0,816/1,252
Verfeinerung	Minimieren von $\sum w( F_o  -  F_c )^2$
Parameterzahl	318
$R = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  F_o $	0,05
Max. shift/ $\sigma$	0,02
$\Delta\rho_{\text{fin.}}$ (max/min)	0,89/−0,61 e Å <sup>-3</sup>

stoffatomen schließen läßt. Die Ti–O Abstände und die nur wenig im Bereich von 108,8° bis 111,0° differierenden Winkel O–Ti–O ergeben eine fast ideal tetraedrische Koordination des Titanatoms.

Für die vier im Molekül enthaltenen und identisch gebundenen Rhodiumatome ergibt sich die typische quadratisch planare Koordination des  $\text{Rh}^{\text{I}}$  mit einem Rh–O Abstand von 208 pm und Rh–O–Rh Winkeln von 84,0°. Die Rh–Rh Distanz gehört mit 279 pm zu den bisher kleinsten an dimeren, anionenverbrückten Komplexen des  $\text{Rh}^{\text{I}}$  gefundenen und tangiert den Wert von 278 pm für die  $\text{Rh}^0\text{-Rh}^0$  Wechselwirkung in  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  [11], die Parameter der Rhodium–COD-Bindungen entsprechen denen bekannter Werte (Tabelle 2).

Die Röntgenstruktur läßt in Analogie zu den Oberflächenverbindungen an  $\text{SiO}_2$  erkennen, daß jedes Rhodiumatom über Oxobrücken an zwei unabhängige Titanatome gebunden ist. Die Faltung der Vierringe  $\text{Rh}_2\text{O}_2$  entlang der  $\text{O}_2$ -Achse ist mit 124,6° fast mit dem Diederwinkel von 123,8° im Ausgangskomplex  $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD})]_2$  [12] identisch, während in **1** die Faltung entlang der Verbindungslinie Rh–Rh mit 56,3° um ca. 4,5° kleiner ausfällt. Dies steht im Zusammenhang mit der symmetrischen Anordnung der Sauerstoffatome am  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  und ergibt ein besseres Raumangebot für die Cyclooctadienliganden und die Verbrückung realisierenden  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ -Reste bei der vorliegen-

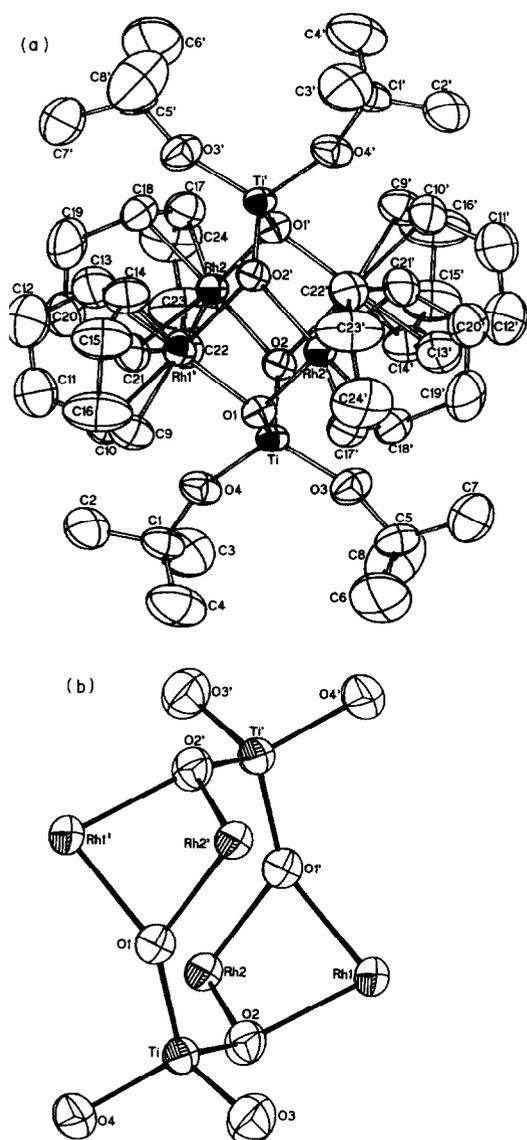


Abb. 1. (a) ORTEP-Gesamtdarstellung von  $\{(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$ ; (b) Metall-Sauerstoffgerüst; (jeweils 50%-Ellipsoide).

den *face to face* Anordnung der zwei Vierringe. Nach unserem Wissen ist das  $\{(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$  das erste strukturell charakterisierte metallorganische Derivat mit Sauerstoffbrücken zwischen Rhodium und Titan (Tabelle 3).

### 2.3. Reaktion von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD}-1,5)]_2$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$

Für die Umsetzung des  $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD})]_2$  mit  $\text{CO}_2$  unter Bildung von  $[(\text{COD})_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3]_3$  wird die Beteiligung mobiler Protonen diskutiert [13]. Darüberhinaus wurde kürzlich mit der selektiven Alkoholyse und Acidolyse von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  erstmals ein direkter Weg zu Titanocen-bis(alkoxy) und -acyl-alkoxy-De-

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und-winkel [grad] von  $\{(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Rh1–Rh2	279.1(1)	Rh2–Rh1–O1	47.8(2)
Rh1–O1	207.6(6)	Rh2–Rh1–O2	48.5(2)
Rh1–O2	209.1(6)	O1–Rh1–O2	82.2(2)
Rh1–C9	209.0(8)	O1–Rh2–O2	81.8(2)
Rh1–C10	207.5(8)	O1–Ti–O3	108.5(3)
Rh1–C13	209.2(9)	O1–Ti–O4	109.0(3)
Rh1–C14	210.0(8)	O3–Ti–O4	111.0(3)
Rh2–O1	207.8(6)	Rh1–O1–Rh2	84.4(2)
Rh2–O2	210.6(6)	Rh1–O1–Ti	126.6(3)
Rh2–C17	210.7(9)	Rh2–O1–Ti	128.2(3)
Rh2–C18	209.0(8)	Rh1–O2–Rh2	83.3(2)
Rh2–C21	212.7(9)	Ti–O3–C5	161.2(6)
Rh2–C22	209.6(9)	Ti–O4–C1	159.5(6)
Ti–O1	180.5(6)		
Ti–O2	179.6(6)		
Ti–O3	180.6(6)		
Ti–O4	180.5(7)		
C17–C18	137.0(2)		

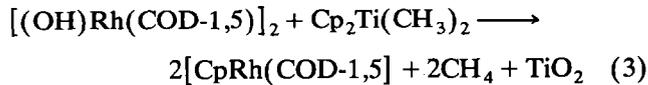
rivaten aufgezeigt [14]. Im Zusammenhang mit der zur Bildung von  $(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$  führenden Protolysereaktion erschienen auch Ver-

TABELLE 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) für  $\{(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Rh1	0.16537(7)	0.07464(7)	0.07070(7)	0.0360
Rh2	0.20489(7)	0.12235(7)	-0.18565(7)	0.0360
Ti	0.1242(2)	-0.1841(1)	0.0125(2)	0.0337
O1	0.2048(6)	-0.0389(5)	-0.0338(6)	0.0399
O2	0.0485(6)	0.1601(5)	-0.0436(6)	0.0398
O3	0.1897(7)	-0.2405(6)	-0.1165(7)	0.0575
O4	0.1523(7)	-0.2898(6)	0.1556(7)	0.0536
C1	0.1882(10)	-0.3999(9)	0.2416(10)	0.0534
C2	0.1648(14)	-0.3868(13)	0.3681(12)	0.0827
C3	0.1028(17)	-0.5037(12)	0.2597(15)	0.1046
C4	0.3308(13)	-0.4182(17)	0.1849(16)	0.1166
C5	0.2528(10)	-0.3156(9)	-0.1858(10)	0.0559
C6	0.3930(13)	-0.3265(20)	-0.1946(18)	0.1358
C7	0.2460(15)	-0.2592(15)	-0.3212(13)	0.1016
C8	0.1801(21)	-0.4331(15)	-0.1240(17)	0.1415
C9	0.3407(10)	0.0345(10)	0.1121(12)	0.0624
C10	0.2449(12)	-0.0415(9)	0.2067(10)	0.0612
C11	0.1736(19)	-0.0315(16)	0.3359(13)	0.1064
C12	0.1094(19)	0.0893(17)	0.3299(14)	0.1138
C13	0.0901(12)	0.1600(13)	0.2040(12)	0.0794
C14	0.1877(11)	0.2352(10)	0.1003(12)	0.0670
C15	0.3221(13)	0.2530(12)	0.0954(18)	0.0950
C16	0.3989(16)	0.1407(13)	0.1170(22)	0.1168
C17	0.4054(10)	0.1184(10)	0.7131(11)	0.0580
C18	0.3334(11)	0.0561(10)	0.6792(9)	0.0557
C19	0.3020(19)	0.1086(16)	0.5554(13)	0.1105
C20	0.2329(14)	0.2232(13)	0.5349(13)	0.0813
C21	0.1690(12)	0.2553(10)	0.6510(10)	0.0561
C22	0.2359(11)	0.3089(9)	0.7000(10)	0.0581
C23	0.3800(14)	0.3441(14)	0.6461(21)	0.1068
C24	0.4645(15)	0.2441(15)	0.6346(17)	0.1128

suche zur Synthese eines dreikernigen, monomeren Komplexes  $(\mu_3\text{-O})_2[\text{Rh}(\text{COD})][\text{Cp}_2\text{Ti}]$  als sinnvoll.

Während äquimolare Mengen von  $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD})]_2$  mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  bei Raumtemperatur in Toluol oder THF keine Reaktion eingehen, tritt in der Siedehitze eine langsam verlaufende Methanabspaltung ein. Als identisches, lösliches Reaktionsprodukt wurde aus beiden Lösungsmitteln das bekannte  $[\text{CpRh}(\text{COD})]$  in über 70% Ausbeute isoliert und charakterisiert, vgl. Gl. (3):



Nach Ergebnissen der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beträgt der Umsatz in THF nach 10 min etwa 5% und nach 4 h etwa 50%. Zu diesen Zeitpunkten konnte kein Intermediat nachgewiesen werden. Nach insgesamt 17 h Reaktionszeit liegt in den vom Titandioxid filtrierten Lösungen spektroskopisch reines  $[\text{CpRh}(\text{COD})]$  vor. Die Reaktion nach Gl. (3) ist damit komplexer Natur und beinhaltet neben einer Protolysereaktion auch die Übertragung des Cp-Liganden vom  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  auf das  $\text{Rh}^{\text{I}}$ . Diese Alkylierung spricht für eine während der Reaktion erfolgende Erhöhung der Koordinationszahl am  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , die eine Tendenz zur Cp-Abspaltung durch den Wechsel der  $\eta^5$ - in eine  $\eta^1$ -Koordinations der Cyclopentadienylliganden induziert. Ein derartiger Übergang des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Anions von einer  $\pi$ - in eine  $\sigma$ -Koordinations ist für formal als substitutionsinert gesehene koordinativ gesättigte Komplexe der Gruppen VIIb und VIIIb bekannt; bei der Reaktion von  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)$  mit überschüssigem  $\text{PMe}_3$  erfolgt sogar vollständige Verdrängung des Cp aus der Koordinationskugel unter Bildung von  $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{NO})(\text{PMe}_3)_4]^+ \text{C}_5\text{H}_5^-$ . In ähnlichem Zusammenhang ist die Reaktion von Zirkonocendialkylen mit Alkyl-Lithiumverbindungen zu sehen, bei der aus dem intermediär gebildeten  $\text{at}$ -Komplex  $\text{CpLi}$  eliminiert wird [15a–15c]. Nach unserer Einschätzung ist der anvisierte Dreikernkomplex, mit dessen Zersetzung prinzipiell auch die Bildung der in (3) formulierten Produkte erklärbar wäre, bei Abwesenheit weiterer Reaktionspartner dieser  $\pi \rightarrow \sigma$  Umlagerung nicht zugänglich. Damit ist die intermediäre Bildung dieses Komplexes durch eine Protolyse der Titan-Methylbindungen in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  unter Beteiligung mobiler Hydroxylprotonen unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht relevant.

#### 2.4. Zur Gasphasenhydrogenolyse von Ethylazetat mit $\{(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$

Für das  $\{(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$  (1) ist aufgrund der Struktur eine über Oxobrücken be-

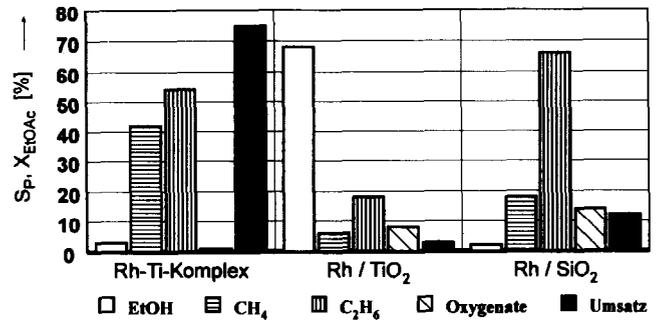


Abb. 2. Vergleich der katalytischen Eigenschaften ( $S_{\text{Pr}}$  = Produktselektivität, X = Umsatz) von  $\{(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4[\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$  (1)/Quarz; Rh/TiO<sub>2</sub> und Rh/SiO<sub>2</sub> in der Hydrierung von Ethylazetat.  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $p = 4 \text{ MPa}$ .

stimmte Nahordnung des  $\text{Rh}^{\text{I}}$  mit dem  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  und damit ein Bezug zu Rh/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren vorgegeben. Wir gehen davon aus, daß diese strukturelle Vorgabe Einfluß auf das für heterogene Katalysatoren beobachtete Reduktionsverhalten und die katalytischen Eigenschaften eines aus 1 als Precursor hergestellten Katalysators haben muß. Abb. 2 zeigt den Vergleich der katalytischen Eigenschaften einer Mischung von kristallinem 1 mit Quarzsand mit den durch Imprägnierung bzw. Ionenaustausch dargestellten Katalysatoren Rh/SiO<sub>2</sub> und Rh/TiO<sub>2</sub> bei der Gasphasenhydrierung von Ethylazetat. Diese Reaktion wird zur Bewertung des Aktivitäts-/Selektivitätsverhaltens von Katalysatoren für die Hydrierung der C=O-Gruppe in monofunktionellen Carbonylverbindungen herangezogen. Als Konkurrenzreaktion tritt besonders an monometallischen Katalysatoren mit Elementen der VIII. Nebengruppe eine multiple Hydrogenolyse der C–O- und C–C-Bindungen auf, die durch eine Modifizierung der Katalysatoren mit Promotoren und Legierungspartnern (z.B. Zn, Sn) fast vollständig unterdrückt werden kann ([16] und dort zitierte Literatur).

Abbildung 2 läßt erkennen, daß die angestrebte selektive Reduktion der Esterfunktion unter den gewählten Bedingungen mit (1)/Quarz nicht realisierbar ist. Die Selektivität bezüglich Ethanol und anderer sauerstoffhaltiger Produkte (Oxygenate = CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>CHO, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) ist im Vergleich zu den anderen Katalysatoren stark verringert, während unter hydrogenolytischer Spaltung der C–C- und C–O-Bindungen vermehrt Methan und Ethan gebildet werden. Besonders auffallend ist jedoch die hohe Aktivität, die sich in den um den Faktor 30 gesteigerten Esterumsätzen gegenüber Rh/TiO<sub>2</sub> dokumentiert. Diese hohe Hydrieraktivität zeigte sich auch bei 0,1 MPa durchgeführten Parallelversuchen: Während der Rh/TiO<sub>2</sub>- bzw. Rh/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei diesem Druck

inaktiv waren, erreichte **1** noch einen Umsatz von 27% Ethylazetat mit einer Produktverteilung, die fast identisch mit der bei 4 MPa beobachteten Selektivität ist. Diese gefundene hohe Aktivität des Rh–Ti-Komplexes überrascht, da aufgrund der sehr kleinen spezifischen Oberfläche des Trägermaterials ( $0,0165 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) nur ungünstige Bedingungen für die Bildung eines hochdispersen Katalysators existieren. Nach physikochemischen Untersuchungen liegen im aus **1** erzeugten Katalysator hochaktive Zentren vor, die in wesentlichen Parametern ( $\text{H}_2$ - und CO-Chemisorption) denen des Rh/TiO<sub>2</sub>-SMSI-Katalysators entsprechen. Die andererseits mit dem Rh/SiO<sub>2</sub>-Katalysator vergleichbare Produktbildung unter multipler Hydrogenolyse belegt die dominierende Eigenschaft als monometallischer Rhodiumkatalysator, die auf das hohe Verhältnis Rh:Ti = 2:1 zurückgeführt werden muß.

Eine weiterführende Diskussion dieser Befunde und Ergebnisse zur Anwendung von  $\{(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD})]_4\text{-}[\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$  in der chemoselektiven Gasphasenhydrierung von Crotonaldehyd wird in [17] gegeben.

### 2.5. Zur Kenntnis des $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$

Organyl-(RO)<sub>3</sub>Ti-Derivate stellen eine etablierte Verbindungsklasse dar und sind durch Umsetzung der homoleptischen Orthotitanate mit Grignardverbindungen oder Reaktion von  $\text{ClTi}(\text{RO})_3$  mit Methylolithium gut zugänglich [18]. Insbesondere die Verwendung des auch in Substanz isolierten  $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$  hat dazu beigetragen, die im Vergleich zu Lithiumorganyle modifizierte Carbanionenaktivität der  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ -Bindung in der organischen Synthese bei der selektiven Alkylierung von Carbonylfunktionen nutzbar zu machen [19]. Für das verwandte, von uns eingesetzte  $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  liegen bisher nur Literaturangaben zu den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Ti–CH<sub>3</sub> und <sup>1</sup>Butoxygruppe (0,5 bzw. 1,35 ppm in CDCl<sub>3</sub>, [20]) vor.

Die Reindarstellung des  $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  gelingt nach Umsetzung von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Diethylether oder THF bei ungefähr  $-35^\circ\text{C}$ , Extraktion der eingeeengten Reaktionslösung mit *n*-Pentan und destillativer Aufarbeitung. Die Methylverbindung siedet bei  $52^\circ\text{C}/6 \text{ Pa}$  und wird als leichtbewegliche, stark luftempfindliche hellgelbe Flüssigkeit erhalten, deren Assoziationsgrad bei der Kristallisationstemperatur des Benzols etwa 1,2 beträgt (vergl.: für das  $[\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3]_n$  wurde in Benzol osmometrisch ein Wert von  $n = 1,5$  bestimmt, [21]). Bei  $20^\circ\text{C}$  wurden folgende <sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Skala) für die titangebundenen Methylgruppe beobachtet: Toluol-D<sub>8</sub>: 0,72; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 0,35; THF-D<sub>8</sub>: 0,35; THF-D<sub>8</sub>( $-100^\circ\text{C}$ ): 0,25(s) ppm. Die entsprechende Resonanz im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum liegt in Benzol-D<sub>6</sub>

bei 35,29 ppm und zeigt mit 122,8 Hz einen normalen Wert für die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(C–H).

Eine Lösung von  $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  in Toluol bleibt bei Raumtemperatur unter 1 bar CO-Druck unverändert und zeigt keine Reaktion im Sinne eines CO-Einschubs in die Ti–CH<sub>3</sub> Bindung. Auch die mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in Toluol untersuchte Umsetzung mit 2 Äquivalenten  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  im Temperaturbereich von  $25^\circ\text{C}$  bis  $-80^\circ\text{C}$  erbrachte keine Hinweise auf eine Adduktbildung. Bei Einsatz äquimolarer Mengen reagiert das  $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  mit einbasischen starken Säuren erwartungsgemäß glatt unter Methanabspaltung. Die Reaktion mit  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  lieferte so erstmals ein bei Raumtemperatur stabiles heterobimetallisches Derivat mit unverbrückter Ti–Co-Bindung [6a].

### 3. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Anwendung der von Herzog und Mitarbeitern beschriebenen Arbeitstechnik [22] mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Bereitstellung trockener und luftfreier Lösungsmittel erfolgte mittels Natrium-Ketyl oder mehrstündigem Erhitzen am Rückfluß über  $\text{LiAlH}_4$  bei gleichzeitigem Durchleiten von gereinigtem Argon. Halogenkohlenwasserstoffe wurden mit Phosphor(V)-oxid gekocht und unter Argon destilliert. Kommerzielles  $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  (Saxonia),  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (Aldrich) und  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_4$  (Merck) wurden verwendet wie bezogen. Die Darstellung von  $[\text{ClRh}(\text{COD}-1,5)]_2$  erfolgte in Modifizierung der Literaturvorschrift [23] in Isopropanol. Bei der Bildung von  $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD}-1,5)]_2$  nach [24] wurde die anaerobe Arbeitstechnik und ein Überschuß an KOH (5%) angewendet. Die Synthese von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  erfolgte durch Komproportionierung von 3 Äquivalenten  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_4$  mit  $\text{TiCl}_4$  in Toluol bei  $100^\circ\text{C}/7 \text{ h}$ ;  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  wurde gemäß Literatur [25] hergestellt.

IR-Spektren (KBr-Pressling) wurden an einem Carl Zeiss Jena M 80 und EI-Massenspektren (70 eV,  $50\text{--}400^\circ\text{C}$ ) an einem Hewlett Packard 5985W Spektrometer; <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren an Tesla BS 587A (80 MHz), Bruker MSL 400 und Varian Gemini 300 Kernresonanzspektrometern aufgenommen. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen wurden auf die übliche  $\delta$ -Skala ( $\delta_{\text{TMS}} = 0,0 \text{ ppm}$ ) bezogen. Elementaranalysen erfolgten an einem Carlo Erba 1106 Elemental Analyzer. Die Rhodiumbestimmung erfolgte kolorimetrisch als Trichlorostannato-Komplex bei  $\lambda = 475 \text{ nm}$  nach Aufschluß der Analysenproben mit Pyrosulfat/Schwefelsäure.

Die für die Gasphasenhydrierung von Ethylazetat verwendeten Katalysatoren wurden durch Tränken von

TiO<sub>2</sub> (Degussa) mit Rhodiumtrichlorid-hydrat; nach der in [16] beschriebenen Vorschrift für das Rh/SiO<sub>2</sub> und durch Mischen von kristallinem 1 mit Quarzsand der Korngröße 0,2–0,4 mm (Fluka) hergestellt. Die Aktivierung von 1/Quarz (0,5 mol.% Rh) und Rh/SiO<sub>2</sub> (0,77 mol.% Rh) wurde bei 300°C, von Rh/TiO<sub>2</sub> (0,5 mol.% Rh) bei 500°C jeweils im Wasserstoffstrom bei 0,1 MPa durchgeführt. Die Hydrierreaktion erfolgte in einem computergestützten Mikroreaktorsystem mit GC-on line Kopplung, für das detaillierte Angaben in [16] und [26] zugänglich sind.

### 3.1. Einkristallröntgenstrukturanalyse des $\{(\mu^3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_4[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2]_2\}$

Die Messung erfolgte bei 293 K an einem Syntex P2<sub>1</sub> Diffraktometer (graphitmonochromatisierte Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71,07$  pm). Die Strukturaufklärung erfolgte mit der Patterson-Methode (SHELXS-86 [27]), die anisotrope Verfeinerung mit dem Programm SHELX-76 [28]. Kristallographische Berechnungen wurden mit PLATON [29] durchgeführt. Zu weiteren Angaben siehe Tabellen 1–3. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56779, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

### 3.2. Darstellung von $\text{CH}_3\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)$ aus $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ , $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{PPh}_3$

Eine Suspension von 280 mg (0,613 mmol) Rhodiumkomplex in 5 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb von 15 min tropfenweise mit 12,3 ml einer kalten, 0,1 m Lösung des Titanreagenz (1,23 mmol) in Toluol versetzt. Man rührt 30 min, weitere 30 min bei  $-35^\circ\text{C}$  und setzt bei dieser Temperatur 387,2 mg (1,47 mmol, 20% Überschuß) PPh<sub>3</sub> zu. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur (2 h) läßt man über Nacht stehen und befreit im Vakuum vom Lösungsmittel. Der ölige orangefarbene Rückstand wird bei  $-30^\circ\text{C}$  in 10 ml Hexan verrührt; man filtriert und wäscht 4 × mit je 2–8 ml kaltem Hexan. Umkristallisation aus Toluol/Hexan ergibt 513 mg (1,05 mmol) CH<sub>3</sub>Rh(COD)(PPh<sub>3</sub>), entsprechend 86% der Theorie. Anal. Gef.: C, 66,71; H, 7,00. Ber.: C, 66,40; H, 6,75%. <sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  6,29 (d, <sup>1</sup>J(C–Rh) = 23,7 Hz, Rh–CH<sub>3</sub>); 31,44, 32,15 (COD–CH<sub>2</sub>); 80,79 (d, <sup>1</sup>J(C–Rh) = 7,7 Hz, COD–CH=CH *trans* zu CH<sub>3</sub>); 95,72 (d, <sup>1</sup>J(C–Rh) = 8,4 Hz, COD–CH=CH *trans* zu PPh<sub>3</sub>); PPh<sub>3</sub>-Ligand: 128,52 (d, <sup>3</sup>J(C–P) = 9,3 Hz, *m*-C); 130,05 (s, *p*-C); 135,17 (d, <sup>2</sup>J(C–P) = 12,5 Hz, *o*-C); 135,42 (d, <sup>1</sup>J(C–P) = 23,9 Hz,  $\sigma$ -C). EI-MS: *m/e* 488(12%, M<sup>+</sup>); 473(60%, M<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>).

### 3.3. Darstellung von $\{(\mu^3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_4[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2]_2\}$

Zu einer Suspension von 298 mg (0,65 mmol) [(OH)Rh(COD)]<sub>2</sub> in 4 ml Hexan werden unter Rühren und Gewährleistung eines Druckausgleiches bei Raumtemperatur 6,5 ml einer 0,2 m Lösung von CH<sub>3</sub>Ti(O<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (1,3 mmol) gegeben. Man rührt die entstandene, zunächst orangefarbene homogene und dann langsam nachdunkelnde Lösung 30 min und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockne ab. Der Rückstand wird in 2–8 ml Benzol aufgenommen und von einer ev. auftretenden Trübung filtriert. Lagerung des Filtrates bei Raumtemperatur ergibt eine langsame, ungefähr 7 Tage erfordernde Abscheidung (Fällen mit Hexan oder Einengen der Lösung im Vakuum bedingt amorphe, z.T. ölige Produkte) orangefarbener Kristalle in analysenreiner Qualität. Ausbeute: 67,4 mg (0,052 mmol) = 15,9%, bezogen auf eingesetztes Rhodium. Längere Kristallisationszeiten sind zur Steigerung der Ausbeute möglich, ergeben aber einen weiteren, nicht näher charakterisierten schwerlöslichen schwarzen Niederschlag.

Anal. (ber. f. C<sub>48</sub>H<sub>84</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub> = 1296,55 g mol<sup>-1</sup>): C, 44,26(44,46); H, 6,56(6,48); Rh, 31,59(31,47)%. Eigenschaften: Fp = 194°C (Zers.). Die auskristallisierte Verbindung ist sehr schwerlöslich in Hexan, Benzol, Toluol, THF, Diethylether, Dimethoxyethan, Diethylglykoldimethylether, Dioxan-1,4, Aceton, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol, Alkohol, Glycerol, Pyridin, DMF und Sulfolan. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten in Lösung waren nicht zugänglich. EI-MS (Zuordnung nach Computersimulation für M<sup>+</sup> = [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>Ti(O)]<sub>2</sub>; 420 g mol<sup>-1</sup>): *m/e* 477(38%, M<sup>+</sup> + <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 421(27%, M<sup>+</sup> + H); 365(12%, M<sup>+</sup> – <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 325(100%, [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>TiOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\nu$ (%T) 2972(37,5); 2932(38,9); 2872(38,8); 2828(44,9); 1648(71,8); 1476(68,0); 1356(56,3); 1324(69,2); 1192(39,7); 1016(37,0); 996(34,8); 868(69,4); 744(28,9); 580(54,3) cm<sup>-1</sup>.

### 3.4. Umsetzung von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$

383,1 mg (0,84 mmol) Rhodiumkomplex werden in 4 ml THF aufgenommen und mit 4,5 ml einer 0,187 m Lösung (= 0,84 mmol) des Titanmethyls in THF versetzt. Es wird 17 h am Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen vom hellbraunen Bodensatz filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der feste Rückstand wird mit 2 ml kaltem Toluol gewaschen, durch Aufnehmen in wenig THF und Lagerung der Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Man filtriert, wäscht 2 × mit je 2 ml kaltem Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 340,3 mg (1,23 mmol) entsprechend 73% [CpRh(COD-1,5)]. Anal. Gef.: C, 56,75; H, 5,66. Ber.: C, 56,56; H,

5,43%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,48; 1,83(8H, COD- $\text{CH}_2$ ); 3,88(4H, COD- $\text{CH}$ ); 5,08(5H, Cp) ppm. EI-MS:  $m/e$  276 (51%,  $\text{M}^+$ ); 168 (100%,  $\text{M}^+$ -COD); 103 (40%,  $\text{M}^+$ -COD-Cp) Fp: 105°C.

### 3.5. Darstellung von $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$

Zu einer auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 21,84 g  $\text{CITi}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  in 250 ml Diethylether (72,2 mmol) werden unter Rühren innerhalb von 70 min 75,2 ml einer 0,96  $m$  etherischen Lösung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  (72,2 mmol) gegeben. Man erwärmt innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur und rührt noch 1 h. Die entstandene schwarz-gelbe Lösung wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat im Vakuum bei  $25^\circ\text{C}$  zur Trockne eingeeengt. Extraktion des Rückstandes mit 120 ml  $n$ -Pentan ergibt eine hell olivfarbene Lösung, die filtriert und per Kurzwegdestillation bei einer Sumpftemperatur von max.  $75^\circ\text{C}$  aufgearbeitet wird. Kp.  $52^\circ\text{C}/6$  Pa. Ausbeute: 12,4 g (44,0 mmol) = 61%. Anal. Gef.: C, 55,16; H, 10,39. Ber.: C, 55,34; H, 10,63%. M (kryoskopisch in Benzol) 340; 335  $\text{g mol}^{-1}$ , entsprechend einem Assoziationsgrad von 1,2 bei  $5,5^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $\text{D}_8$ ):  $\delta$  0,75 (s, 3H, Ti- $\text{CH}_3$ ); 1,34 (s, 27H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (Benzol- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  32,60 (qrt,  $^1J(\text{C-H}) = 124,7$  Hz, Ti-O- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 35,29 (qrt,  $^1J(\text{C-H}) = 122,8$  Hz, Ti- $\text{CH}_3$ ); 80,82 (s, Ti-O- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

Die Verbindung läßt sich bei  $-23^\circ\text{C}$  in fester Form über mehrere Monate lagern; wiederholtes Auftauen und Lichtzutritt führen zu langsamer Zersetzung unter Verfärbung nach grün bis schwarz.

### Dank

P. Claus und D. Selent danken für die Förderung im Rahmen des Wissenschaftlerintegrationsprogrammes (WIP), Proj.-Nr. 018500 und 018687.

### Literatur

- G. Pályi, C. Zucci, R. Ugo, R. Psaro, A. Sironi und A. Vizi-Oroz, *J. Mol. Catal.*, 74 (1992) 51.
- B.C. Gates, *J. Mol. Catal.*, 52 (1989) 1, und dort zitierte Literatur.
- (a) D.W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.*, 95 (1989) 41; (b) F. Bottomley, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 339; (c) B.O. West, *Polyhedron*, 8 (1989) 219.
- R.S. Pilato, D. Rubin, G.L. Geoffroy und A. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1986.
- (a) C.-H. Yang und V.L. Goedken, *Inorg. Chim. Acta*, 117 (1986) L191; (b) C.-H. Yang, J.A. Ladd und V.L. Goedken, *J. Coord. Chem.*, 19 (1988) 235.
- (a)  $\text{R} = {}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ,  ${}^i\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ , Ph,  $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{CO})_4$ ;  $\text{R} = {}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ : D. Selent, R. Beckhaus und T. Bartik, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) C15; D. Selent, R. Beckhaus und J. Pickardt, *Organometallics*, 12 (1993) 2857. (b)  $\text{R} = {}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{ML}_n = \text{CpFe}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  und  $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ : D. Selent und M. Ramm, Publikation in Vorbereitung.
- M.A. Kulzick, R.T. Price, R.A. Andersen und E.L. Muettterties, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 105.
- C.S. Cundy, M.F. Lappert und R. Pearce, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 161.
- L. Messuk, U.A. Jayasoorija und R.D. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2009.
- N. Walker und D. Stuart, *DIFABS, Acta Cryst.*, A39 (1983) 158.
- E.R. Corey, L.F. Dahl und W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1202.
- D. Selent und M. Ramm, Publikation in Vorbereitung
- E.G. Lundquist, K. Folting, J.C. Huffmann und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 26 (1986) 205, und dort zit. Lit. 22.
- R. Schobert, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 201.
- (a) J.M. O'Connor und C.P. Casey, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 307; (b) C.P. Casey, J.M. O'Connor und K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1241; (c) K.-H. Thiele und A. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 527 (1985) 95.
- P. Claus, M. Lucas und K. Schrödter, *Chem-Ing.-Tech.*, 65 (1993) 569.
- P. Claus, D. Selent, M. Lucas und K. Schrödter, Publikation in Vorbereitung.
- G. Wilkinson und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982, Vol. 3, S. 444 ff.
- B. Weidmann und D. Seebach, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 12.
- C. Blandy, M.T. Sadani und D. Gervais, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 278 (1974) 1323.
- M.D. Rausch und H.B. Gordon, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 85.
- S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1.
- G. Giordano und R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, 28 (1990) 88.
- R. Uson und L.A. Oro, *Inorg. Synth.*, 23 (1985) 129.
- G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1911.
- P. Claus, M. Lucas, B. Lücke, T. Berndt und P. Birke, *Appl. Catal.*, 79 (1991) 1.
- G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for crystal structure solution*, Univ. Göttingen, Germany, 1986.
- G.M. Sheldrick, *SHELXS-76, A program for crystal structure determination*, Univ. of Cambridge, England, 1976.
- A.L. Spek, *PLATON, The Euclid Package*, in D. Sayre (Hrsg.), *Computational Crystallography*, S. 528, Clarendon Press, Oxford, 1982.