

Zum Reaktionsverhalten eines Vinylidentitanocen-Intermediates gegenüber protischen Agenzien—selektive Synthesen von 1-Alkenyltitanocenverbindungen

Rüdiger Beckhaus*, Javier Sang, Jürgen Oster, Trixie Wagner

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Anorganische Chemie, Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056-Aachen, Deutschland

Eingegangen am 22. März 1994

Abstract

A variety of proton donating substrates (ROH, H₂O) react with the vinylidenetitanocene intermediate [Cp₂*Ti=C=CH₂] (3), which is formed in situ by thermolysis of Cp₂*TiC(=CH₂)CH₂CH₂ (4) or Cp₂*Ti(CH=CH₂)(CH₃) (5), to yield vinyltitanium derivatives {Cp₂*Ti(CH=CH₂)(OR), R=CH₃ (8a), C₂H₅ (8b), *n*-C₃H₇ (8c), *i*-C₃H₇ (8d), H (11)}. The formation and properties of other Cp₂*Ti(CH=CH₂)(X) derivatives (X = F (13a), Cl (13b), Br, (13c), NH₂ (14)), formed directly from the corresponding Cp₂*TiX₂ complexes and vinylolithium or by anion exchange from Cp₂*Ti(CH=CH₂)(Cl) (13b), are discussed in the light of the ¹H and ¹³C-NMR data. The structure of vinyltitanocenefluoride, Cp₂*Ti(CH=CH₂)F (13a), has been determined: monoclinic, space group *P*2₁*n*, lattice constants *a* = 8.628(5), *b* = 15.49(1), *c* = 15.23(1) Å, β = 100.28(5)°. The Ti–C(σ) bond length is 2.098(6) Å and the C(σ)–Ti–F angle is 93.5(8)°. In the course of attempts to build up cationic [Cp₂*TiCH=CH₂]⁺ complexes from 4 Cp₂*Ti(OSO₂CF₃)(Cl) (17) can be isolated as a subsequent product, characterised by X-ray structure determination.

Zusammenfassung

Eine Vielzahl protonenaktiver Reagenzien (ROH, H₂O) reagiert mit dem Vinylidentitanocen-Intermediat [Cp₂*Ti=C=CH₂] (3), gebildet in situ durch Thermolyse von Cp₂*TiC(=CH₂)CH₂CH₂ (4) oder Cp₂*Ti(CH=CH₂)(CH₃) (5), zu Vinyltitananderivaten {Cp₂*Ti(CH=CH₂)(OR), R=CH₃ (8a), C₂H₅ (8b), *n*-C₃H₇ (8c), *i*-C₃H₇ (8d), H (11)}. Bildung und Eigenschaften anderer Cp₂*Ti(CH=CH₂)(X) Derivate (X = F (13a), Cl (13b), Br (13c), NH₂ (14)), dargestellt aus den entsprechenden Cp₂*TiX₂ Komplexen und Vinylolithium oder durch Anionenaustausch ausgehend von Cp₂*Ti(CH=CH₂)(Cl) (13b) werden auf Grundlage der ¹H- und ¹³C-NMR Daten diskutiert. Die Struktur von Vinyltitanocenfluorid, Cp₂*Ti(CH=CH₂)F (13a), wurde bestimmt: monoklin, Raumgruppe *P*2₁*n*, Zellparameter *a* = 8.628(5), *b* = 15.49(1), *c* = 15.23(1) Å, β = 100.28(5)°. Die Ti–C(σ) Bindungslänge beträgt 2.098(6) Å und der C(σ)–Ti–F Winkel 93.5(8)°. Bei Versuchen zur Gewinnung kationischer [Cp₂*TiCH=CH₂]⁺ Komplexe ausgehend von 4 wurde Cp₂*Ti(OSO₂CF₃)(Cl) (17) als ein Folgeprodukt erhalten und durch Röntgenstrukturuntersuchung charakterisiert.

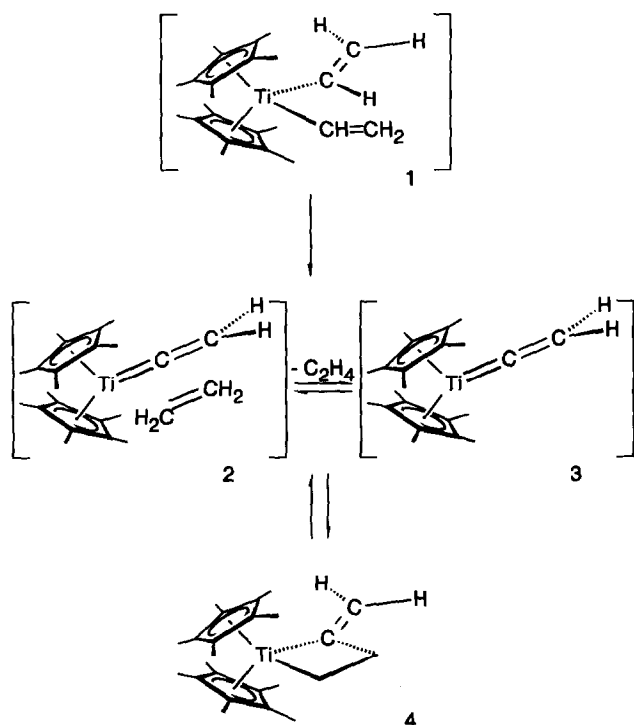
Keywords: Titanium; Metallocenes; Vinylidene complexes; Vinyl complexes; α-H-elimination

1. Einleitung

Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle zeichnen sich durch eine unerwartet große Reak-

tionsvielfalt aus [1]. Für kaum eine andere Verbindungsklasse kann durch die subtile Variation des Metall–Ligand–Gefüges jeweils ein, für Metallorganyle charakteristischer, “Zerfallsweg” mit hoher Selektivität eröffnet werden. So entstehen Dienkomplexe durch reduktive Eliminierungsreaktionen sterisch gering belasteter (L₂M(CH=CH₂)₂-Derivative [2], während für

* Corresponding author.



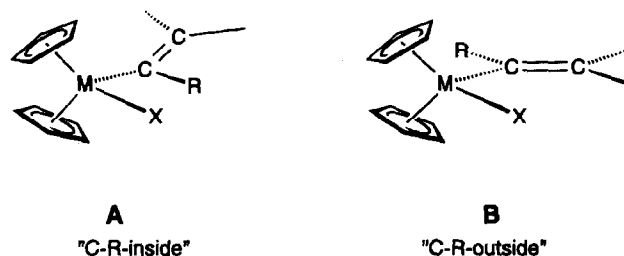
Cp₂Zr(CH=CH₂)₂ (Cp* = C₅(CH₃)₅) [3a], aber auch für substituierte 1-Alkenylreste β-H-Übertragungsreaktionen zu Metallacyclopenten [3b] dominieren. Besondere Aufmerksamkeit gilt der quantitativen Umwandlung von intermediärem Cp₂Ti(CH=CH₂)₂ 1 via 2 zum Methylentitanacyclobutan 4, einer Reaktion, die den Zugang zum Vinylidentitanocen-Fragment 3 eröffnet, welches als typisches SCHROCK-Carbenteilchen [4a] vielfältige Cycloadditionsreaktionen einzugehen vermag [4b–d].

Als wesentliche Vorstufe der H-Übertragungsreaktionen werden agostische L_nM...H-C-Wechselwirkungen angesehen [5]. Bislang wurden für 1-Alkenylmetallverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle vorzugsweise β-H- [6] und nur vereinzelt α-H-agostische Vinylsysteme [4d,6c] nachgewiesen. Koordinativ stark ungesättigte 1-Alkenylverbindungen vom Typ [Cp₂M-C(SiMe₃)=CR₂]⁺ ohne α- oder β-H-Atome im Alkenylrest vermögen das Elektronendefizit am Zentralmetall durch Si-C-Wechselwirkungen auszugleichen [7].

Vergleicht man die thermischen Stabilitäten solcher Cp₂TiR₂ Derivate, welche in Lösung durch intramolekulare α-H-Übertragung zerfallen, so erweisen sich Vinylverbindungen als thermisch besonders labil (Zersetzungsgebiete: Cp₂Ti(CH₃)CH=CH₂) (5) 10–20°C [8a], Cp₂Ti(CH₃)(C₆H₅) (6) 90–100°C [8a],

Cp₂^{*}Ti(CH₃)₂ (7) 110–120°C [8b]). Die Umwandlung 1 → 4 verläuft bereits unterhalb einer Temperatur von –10°C und zeigt die hohe Reaktivität von 1 an. Da die experimentell bestimmten Ti–C-Bindungsdissoziationsenergien (D) für Cp₂^{*}TiR₂-Komplexe eine Nivellierung für Ti–C_{sp³}- und Ti–C_{sp²}-Bindungen verdeutlichen (D_{Ti–C(σ)}: Cp₂^{*}Ti(CH₃)₂ 281 ± 8; Cp₂^{*}Ti(C₆H₅)₂ 280 ± 19 kJ/mol^{–1} [9]), die C–H-Bindungsenergien für C_{sp²}-H-Bindungen (460 kJ/mol^{–1}) höher als für C_{sp³}-H-Bindungen (410–440 kJ/mol^{–1}) liegen [10], kann nur die eliminierungsgünstige Lage der α-Wasserstoffatome der Vinylgruppierungen die hohe kinetische Reaktivität von 1 bzw. 5 bewirken. Gemäß der Hybridisierung der C-Atome des 1-Alkenylrestes sind deren C–H-Bindungen, im Unterschied zu den thermisch stabileren Alkylverbindungen (z. B. Cp₂Ti(CH₃)₂ [11]), stets in der Hauptebene des Metallocenfragmentes angeordnet. Nur spezielle Koordinationsformen, z. B. side-on verbrückende 1-Alkenylreste, vermögen die Substituenten des 1-Alkenylrestes aus der Hauptebene herauszudrehen [12].

Gemäß der rotameren Einstellung der Vinylgruppierung und der damit verbundenen Änderung der Lage des Substituenten am α-C-Atom kann zwischen den Ausrichtungen A (C–R-inside) und B (C–R-outside) unterschieden werden [13]. Damit besteht die Möglichkeit zur Wechselwirkung einzelner C–H-Bindungen mit lateral oder zentral ausgerichteten Akzeptororbitalen des Metallocenfragmentes [14]. Deren Stärke wird dabei von sterischen und elektronischen Faktoren bestimmt [6c,15a]. So liegt z. B. Cp₂Zr-(CH=CHSiMe₃)Cl in einer C–R-inside Geometrie vor [6c], während die β-agostischen Cp₂Zr(R)C(SiMe₃)=C(SiMe₃)H-Derivate [6a–b] Typ B bevorzugen.



Einfache geometrische Überlegungen favorisieren die Ausrichtung A als besonders günstig für den Ablauf von α-H-Übertragungsreaktionen (z. B. 1 → 2 → 3).

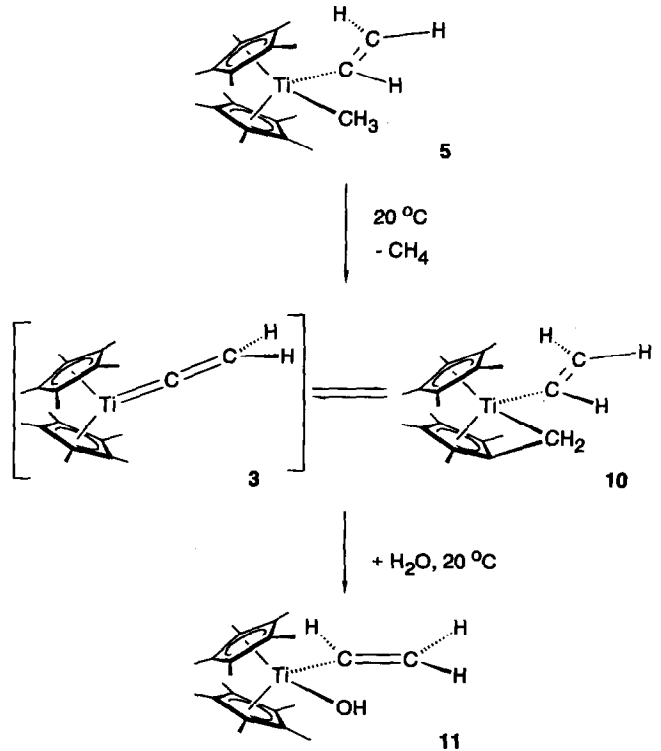
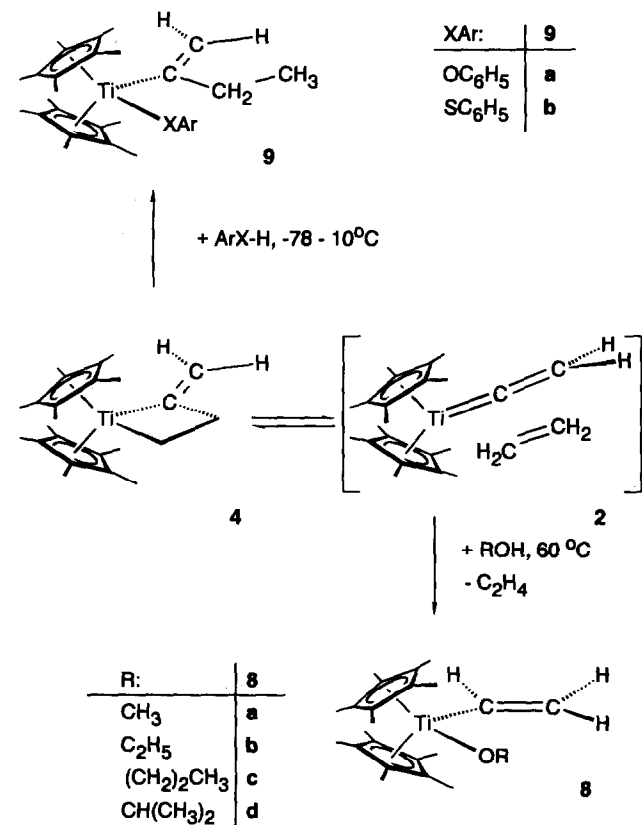
In diesem Zusammenhang sollen nachfolgend erste Ergebnisse zur selektiven Gewinnung von Vinyltitanocenverbindungen vorgestellt werden. Entsprechend des nucleophilen Charakters des via 4 oder 5 leicht zugänglichen Vinylidenintermediates 3 soll die Möglichkeit einer selektiven Protonierung von 3 in α-Stellung untersucht werden. Ansatzpunkte resultieren dabei auch aus der Bildung von Vinyltitanocenolaten aus 4 → 3 und enolisierbaren Ketonen, als Ergebnis einer 1,5-sigmatropen H-Übertragung [16].

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Reaktionen von $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (3) mit Alkoholen und Wasser

Versetzt man Lösungen von $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{C}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (4) in Kohlenwasserstoffen mit aliphatischen Alkoholen, so beobachtet man zunächst bei Raumtemperatur keine Reaktion. Erst nach Erwärmen auf 50–60°C erfolgt die Bildung der Vinyltitanocenalkoxide 8, verbunden mit der Freisetzung von Ethylen. Selbst die Verwendung eines Überschusses an Alkohol ergibt keine weitere protolytische Umsetzung von 8. Mit Phenol bzw. Thiophenol setzt eine Reaktion mit 4 bereits bei Temperaturen von 10 bzw. -78°C ein, deutlich sichtbar an einer Farbvertiefung nach dunkelrot. Als Reaktionsprodukte entstehen allerdings die σ -1-Alkenylverbindungen 9. Deren Bildung erklärt sich im Vergleich zu 8 aus einer protolytischen Spaltung der Ti–C_{sp³}-Bindung des Metallacyclobutanringes 4 aufgrund der höheren Acidität der ArXH Derivate (pK_A -Werte: MeOH 15.22; EtOH 15.84; *n*-PrOH 17.10; *i*-PrOH 16.94; PhOH 9.98; PhSH 6.65 [17]), bevor die thermische Cycloreversion zu 2 einsetzen kann. Mit tert-Butanol wird hingegen keine Reaktion beobachtet.

Auch ausgehend von 5 und dem sich via 3 spontan bildenden Fulvenkomplex 10 lassen sich durch Reaktion mit Alkoholen ebenfalls Vinyltitanocenalkox-



ide 8 nachweisen. Setzt man 5 oder vorzugsweise 10 mit der stöchiometrischen Menge Wasser (dosiert durch die Verwendung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) um, so erhält man das monomere Vinyltitanhydroxid 11 als gelbes, mikrokristallines Produkt mit 86%iger Ausbeute.

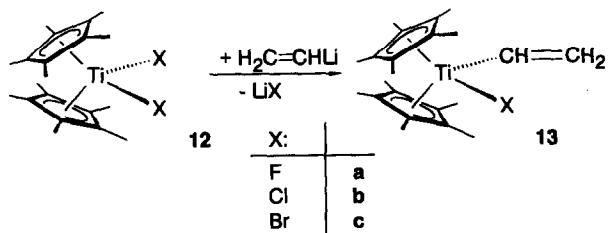
Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 11 läßt sich das Signal der OH-Gruppe bei 7.10 ppm eindeutig lokalisieren. Das OH-Proton absorbiert damit bei tieferem Feld als vergleichbare Zirconium und Hafniumverbindungen (δ -OH: $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{OH})_2$ 3.47; $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}(\text{OH})$ 5.09; $\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{OH})\text{H}$ 4.60 ppm [18]). Im IR-Spektrum läßt sich eine scharfe Bande bei 3657 cm^{-1} , charakteristisch für nichtassoziierte terminale Metallhydroxide, eindeutig lokalisieren ($[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{THF}$: 3620 cm^{-1} [19]). Die NMR-Daten sind mit denen des $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{F}$ (13a) nahezu identisch. Das Massenspektrum von 11 zeigt neben dem erwarteten Molpeak im ersten Fragmentierungsschritt den Verlust der Vinylgruppierung, während ein $[\text{Cp}^*\text{TiOH}]$ -Fragment den Basispeak bildet. Versuche, 11 durch Erhitzen einer intramolekularen Protolyse zu einem $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{O}]$ -Fragment [20] zu unterziehen, waren im Unterschied zum vergleichbaren $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{OH})\text{Ph}$ [21] nicht erfolgreich. Nach Reaktionszeiten von über 48 h bei einer Temperatur von 90°C erfolgt der vollständige Verlust der Vinylgruppe und des OH-Protons, wobei zahlreiche, nicht näher identifizierte Kondensationsprodukte (δ -Cp* = 2.06–2.26 ppm) gebildet werden.

Durch Verwendung von CH_3OD in Umsetzungen

mit **4** oder **5** wird ausschließlich ein in der α -Vinylposition deuteriertes Produkt **8a_D** erhalten. Dieser Befund bestätigt die Annahme, daß **3** ein Intermediat der Cycloreversion von **4** bzw. der Methaneliminierung aus **5** ist, welches als koordinativ stark ungesättigtes Fragment und entsprechend der hohen Oxophilie des Zentralmetalls bzw. des nucleophilen Charakters des Bindungskohlenstoffatoms ausschließlich elektrophil angegriffen wird. Damit kommt dem Vinylidentteilchen **3** eine beachtenswerte Lebensdauer zu, bevor sich das Vinylfulvenderivat **10** bilden kann, welches mit CH₃OD zu einem im Ring deuterierten Vinyltitanocenkomplex reagiert.

2.2. Alternative Synthesen

Setzt man Cp₂*TiCl₂ (**12b**) mit H₂C=CHLi im Molverhältnis 1:1 um, so läßt sich selektiv Cp₂*Ti(CH=CH₂)Cl (**13b**) erhalten. Diese Reaktion ist insofern bemerkenswert, da im Fall der Verwendung von Alkyl-lithiumverbindungen meist nur schwer trennbare Gemische von Edukten und Bisorganylverbindungen entstehen. Ausgehend von Cp₂*TiF₂ (**12a**) und Cp₂*TiBr₂ (**12c**) sind die entsprechenden Vinyltitanohalogenide **13a** und **13c** zugänglich.



Für das Vinyltitanocenfluorid **13a** konnte die Struktur im Festkörper durch eine Röntgenstrukturuntersuchung aufgeklärt werden. Im Unterschied zum intensiv roten **13b** ist **13a** leuchtend gelb gefärbt, wobei sich geeignete Kristalle durch langsame Kristallisation bei -30°C aus *n*-Pentan gewinnen lassen. Die Verbindung **13a** zeigt den für gewinkelte Metallocenverbindungen typischen pseudotetraedrischen Aufbau mit auf Lücke angeordneten Cp*-Ringen (s. Abb. 1). Die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Dabei ordnen sich die Vinylgruppe und der Fluoridligand in der Hauptebene des Metallocens an. Gemäß der rotameren Einstellung der Vinylgruppe ist **13a** dem C-H-outside Strukturtyp *B* zuzuordnen. Die Ti-C σ -Bindung ist im Vergleich mit anderen 1-Alkynyltitanverbindungen verkürzt (Ti-C σ : **13a** 2.098(6); Cp₂*Ti(CH=CH₂)(OR) 2.141(2) Å [16]; Cp₂Ti(C(Ph)=CMe₂)Cl 2.239(4) Å [22]). Der Ti-C_{sp²} σ -Abstand in **13a** ist erwartungsgemäß kürzer als charakteristische Ti-C_{sp³}-Abstände (Ti-C_{sp³} σ : Cp₂Ti(CH₃)₂ 2.170(2); 2.181(2) Å [11], Cp₂Ti(CH₂Ph)₂ 2.239(6), 2.210(5) [23]),

Tabelle 1
Ausgewählte intramolekulare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **13a**

Ti-F	1.847(3)	Cp-Ti-Cp	140.4(2)
Ti-C(2)	2.098(6)	C(2)-Ti-F	93.5(8)
C(2)-C(1)	1.35(1)	Ti-C(2)-C(3)	124.0(7)
Ti-Cp ^a	2.101(1)		
	2.109(1)		

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt der quaternären C-Atome der Cp*-Liganden.

aber länger als Ti-C_{sp}-Bindungslängen (Ti-C_{sp} σ : Cp₂*Ti(CO)₂: 2.01 Å [24]). Der Ti-F Bindungsabstand entspricht mit 1.847(3) Å den Erwartungen für terminale Titanfluoride (z. B. in verschiedenen Cp*TiF₃-Derivaten: 1.836(4) Å [25a], 1.822(3), 1.832(3) [25b]). Die Winkel Cp*-Ti-Cp* liegen für **13a** mit (140.4(2)°) bzw. F-Ti-C(2) (93.5(8)°) im Erwartungsbereich für Ti(IV)-Metallocenverbindungen.

Versuche, die Molekülstruktur von **13b** durch Röntgenstrukturuntersuchung zu lösen, scheiterten an einer Fehlordnung von Vinyl- und Chlorid-Liganden. Das beschriebene Titanocenvinylfluorid **13a** ist auch ausgehend von **13b** durch Reaktion mit NaF durch Halogenid austausch zugänglich. Diese Verfahrensweise läßt sich wirkungsvoll zur Einführung einer NH₂-Gruppierung nutzen. Dazu wird **13b** mit einem 10-fachen Überschuß an LiNH₂ bei Raumtemperatur 12 h lang gerührt. Das so erhaltene gelbe, mikrokristalline Produkt geht keine weiteren Reaktionen ein. Im Massenspektrum ist wiederum neben dem Molpeak als Basispeak ein [Cp*TiNH₂]-Fragment zu beobachten.

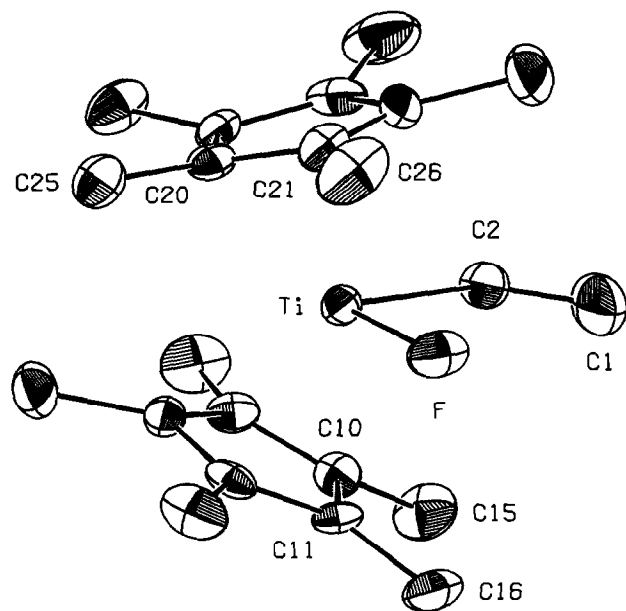
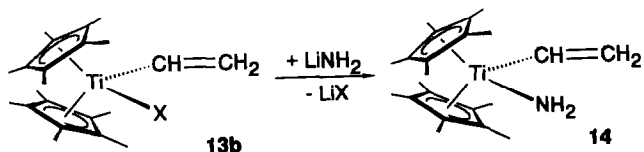


Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von Cp₂*Ti(CH=CH₂)F (**13a**) (ORTEP, 30% Wahrscheinlichkeit).



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen für die Vinylgruppen in **8**, **13a** und **14** ein charakteristisches ABX-Aufspaltungsmuster 1. Ordnung, während **13b**, **13c** und **5** ein ABX-Bild höherer Ordnung widerspiegeln. Insbesondere für **5** und **10** ist eine starke Hochfeldverschiebung des α -H Atoms zu verzeichnen (Tabelle 2). Im Fall der Vinylfulvenverbindung **10** erscheint das H^1 -Signal stark verbreitert (s. Abb. 2). Offensichtlich gleicht das koordinative ungesättigte $\text{Cp}^*(\text{Fv})\text{Ti}$ -Fragment sein Elektronendefizit durch eine

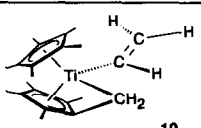
Wechselwirkung mit der α -C-H-Bindung aus. Vergleichbares wurde für $\text{Cp}^*(\text{Fv})\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)$ gefunden, wobei in diesem Fall das o -H-Signal um 1 ppm zu hohem Feld verschoben ist und eine Signalverbreiterung auftritt [26].

Für eine C-H-Wechselwirkung in **10** spricht auch die auf einen Wert von 115 Hz erniedrigte $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante, wie ein Vergleich mit **13a** (135 Hz) oder **11** (129 Hz) (s. Tabelle 3) zeigt. Ansonsten entsprechen die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten den Erwartungen für die betrachtete Verbindungsklasse.

Versuche, **13a** thermisch aus der C-H-outside- in die C-H-inside-Struktur, ähnlich dem Verhalten von 1-Alkenylverbindungen des Niobs [27a] und Tantals [27b] oder auch des Molybdäns [28] und Wolframs [29] umzuwandeln, zeigten, daß **13a** bis zu einer Tempe-

Tabelle 2

 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (δ -Werte) ausgewählter Titanocenvinylverbindungen (C_6D_6 , 25°C , TMS)

Verbindung	δCp^*	δH^1 (J_{HH} [Hz]) ^a	δH^2 (J_{HH} [Hz]) ^a	δH^3 (J_{HH} [Hz]) ^a	Sonstige (J_{HH} [Hz])
11 OH	1.73	6.52 (17.8, 12.7)	5.80 (12.7, 4.27)	4.79 (17.8/4,29)	7.10 (OH)
8a OCH_3	1.76	6.87 (18.3, 12.8)	5.99 (12.8, 3.66)	4.80 (18.3/3,67)	3.90 (OCH_3)
8a_D OCH_3^b	1.76	–	6.00 ($^2J_{\text{HH}}$ 3.71, $^3J_{\text{HD}}$ 1.52)	4.79 ($^2J_{\text{HH}}$ 3.37, $^3J_{\text{HD}}$ 2.87)	3.90 (OCH_3)
8b OC_2H_5	1.77	6.84 (19.0, 12.8)	6.00 (12.8, 3.54)	4.86 (19.0/3,54)	1.08 (CH_3 , 7.08); 4.18 (OCH_2 , 7.08)
8c $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	1.78	6.84 (18.5, 12.8)	6.00 (12.8, 3.51)	4.89 (18.5/3,51)	0.76 (CH_3 , 7.33); 1.51 (CH_2 , 7.79/7.33); 4.1; 0 (OCH_2 , 7.79)
8d $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	1.79	6.81 (18.3, 12.9)	5.95 (13.2, 3.7)	5.04 (18.3/3,7)	1.09 (CH_3 , 6.1); 4.87 (OCH, 6.1/5.8)
13a F	1.74	6.63 (18.3, 13.2)	5.81 (13.1, 3.66)	4.93 (18.3, 3.05)	
13b Cl	1.77	5.79 (17.7, 13.3)	5.63 (13.3, 3.66)	4.98 (17.5, 3.66)	
13c Br	1.81	5.41 (17.4, 13.3)	5.61 (13.3, 3.41)	5.05 (17.4, 3.41)	
14 NH_2	1.75	6.35 (18.0, 12.5)	5.91 (12.4, 5.03)	4.83 (17.9, 5.04)	5.99 (NH_2)
5 CH_3	1.68	5.42 (18.0, 14.0)	5.51 (14.2, 4.43)	4.18 (18.0, 4.85)	–0.54 (Ti– CH_3)
10 	1.72 (15H)	5.11 (br, m)	5.58 (15.1, 3.4)	4.19 (19.4, 3.4)	1.22, 1.43, 1.72, 1.91 (je 3H, CH_3); 1.24 (1H, d, 4.2, = CHH); 1.78 (1H, d, 4.2, = CHH)
15 $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2)\text{Ti}$	1.75 (15H)	–	–	–	1.26 (s, 3H, Me^1); 1.09 (s, 6H, 2 Me^2); 0.97, 0.90 ($\text{H}_{a,b}$, d, d, 4H, 4.4, 2 CH_2) ^c

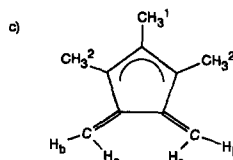
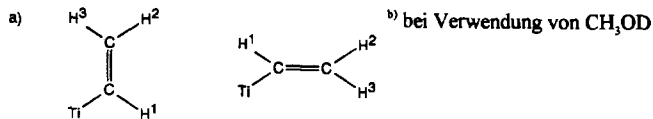


Tabelle 3

¹³C-NMR-spektroskopische Daten (δ -Werte) ausgewählter Titanocenvinylverbindungen (C₆D₆, 25°C, TMS)

Verbindung	δ CP* (J _{CH} [Hz])	δ Ti-CH=CH ₂ (J _{CH} [Hz])	δ Ti-CH=CH ₂ X (J _{CH} [Hz])		
Cp ₂ *Ti(CH=CH ₂)X X:	C ₅ (CH ₃) ₅	C ₅ (CH ₃) ₅			
11 OH	11.8 (q, 126)	119.3 (s)	206.3 (dd, 128, 9)	117.0 (t, 152)	
8a OCH ₃	11.9	119.2	205.7	113.5	61.0 (OCH ₃)
8a_D OCH ₃ ¹⁾	11.9	119.2	205.7	113.5	61.0 (OCH ₃)
8b OC ₂ H ₅	12.1	119.3	206.0	113.5	68.8 (OCH ₂ CH ₃); 21.0 (OCH ₂ CH ₃)
8c O(CH ₂) ₂ CH ₃	12.1	119.3	205.8	113.5	76.3 (OCH ₂ CH ₂ CH ₃); 28.3 (OCH ₂ CH ₂ CH ₃); 10.2 (OCH ₂ CH ₂ CH ₃)
8e OCH(CH ₃) ₂	12.3	119.4	206.3	114.9	27.4 (OCH(CH ₃) ₂); 75.3 (OCH(CH ₃) ₂)
13a F	11.6 (q, 130)	121.4 (s)	208.2 (dd, 133)	114.6 (t, 152)	
13b Cl	12.7 (q, 127)	123.4 (s)	212.9 (d, 135)	118.5 (t, 154)	
13c Br	13.1	123.8	215.3	119.0	
14 NH ₂	11.9 (q, 127)	116.9 (s)	205.1 (dd, 124, 7)	119.6 (dd, 145, 157)	
5 CH ₃	12.1 (q, 126)	119.5 (s)	211.5 (dd, 124, 11)	119.6 (dd, 145; 157)	55.7 (q, 123, TiCH ₃)
10 Cp*(C ₅ Me ₄ (CH ₂))Ti(CH=CH ₂)	12.1 (q, 127)	118.8 (s)	208.1 (d, 115)	113.7 (t, 150)	10.3; 10.6; 10.8; 16.6 (CH ₂ C ₅ (CH ₃) ₄); 76.2 (t, 149, CH ₂ C ₅ (CH ₃) ₄); 119.5; 124.5; 126.0; 127.3; 129.5 (s, CH ₂ C ₅ (CH ₃) ₄)

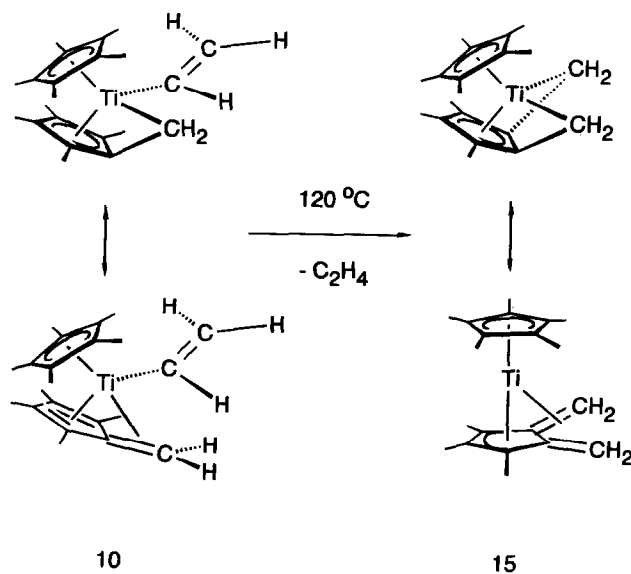
^a bei Verwendung von CH₃OD

ratur von 120°C konformativ stabil ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung treten Zerfallsreaktionen oder Reaktionen mit dem Lösungsmittel im Fall der Verwendung von DMSO ein. Auch die Protonenspektren von **10** bleiben über einen weiten Temperaturbereich von 20 bis 120°C unverändert. Oberhalb 120°C erfolgt ein Farbwechsel von dunkelgrün nach dunkelblau, verbunden mit dem gänzlichen Verlust der Vinylgruppen in Form von Ethylen und der Bildung von **15**.

Die Darstellung von **15** kann sowohl in Lösung bei 120–130°C, als auch in der Gasphase via **10** durch drastische Thermolyse von **4** bei 200–220°C (10⁻² Torr) erfolgen, wobei **15** durch Kristallisation bzw. Sublimation in Form dunkelblauer Kristalle abgetrennt werden kann. Im Massenspektrum zeigt **15** den erwarteten Molpeak bei 316 *m/e*. Die Festkörperstruktur von **15** konnte aufgrund starker Fehlorderungen durch Röntgenbeugung nicht gelöst werden. Die Struktur in Lösung ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 2) und zeigt, daß ein Cp*-Ring intakt bleibt, während der bereits in **10** "verhenkelte" Fulvenligand als Protonenspender fungiert. Das Verhältnis von Methyl- und Methylengruppen (1_{CH₃}:2_{CH₃}:2_{CH₂}), sowie charakteristische Folgereaktionen vergleichbarer Verbindungen [30,31] verdeutlichen, daß die H-Eliminierung aus einer der CH₂-Gruppe benachbarten Methylgruppe im Fulvenligand von **10** heraus erfolgt. Dadurch bildet sich eine Allyl-Dienstruktur für **15** aus, wie dieses in neuesten Arbeiten für mehrkernige Titanverbindungen strukturell belegt ist [30].

2.3. Protonierungsreaktionen von **4** mit Säuren "nicht koordinierender" Anionen

In Hinblick auf die aktuelle Bedeutung von [Cp₂MR]⁺-Derivaten [32] haben wir untersucht, ob sich auch via **4** → **3** kationische Vinylverbindungen [7a–b,15a,33] mit "schwach koordinierenden" Anionen erzeugen lassen. Bei Verwendung der für Metallocenalkylverbindungen erfolgreich einsetzbaren Ammoni-



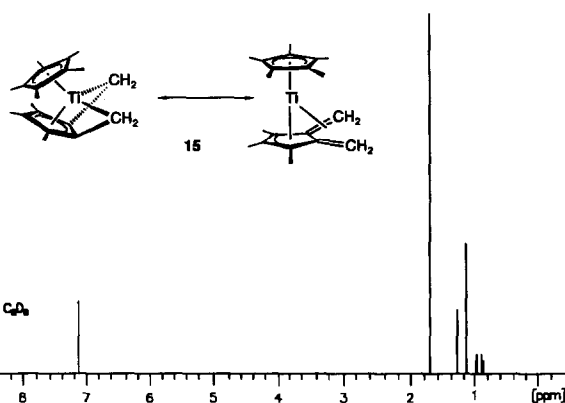
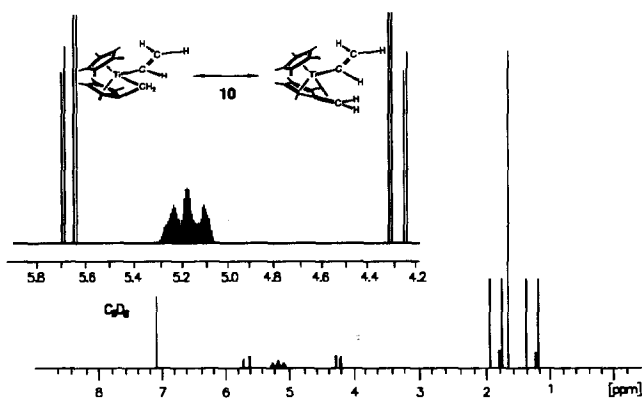
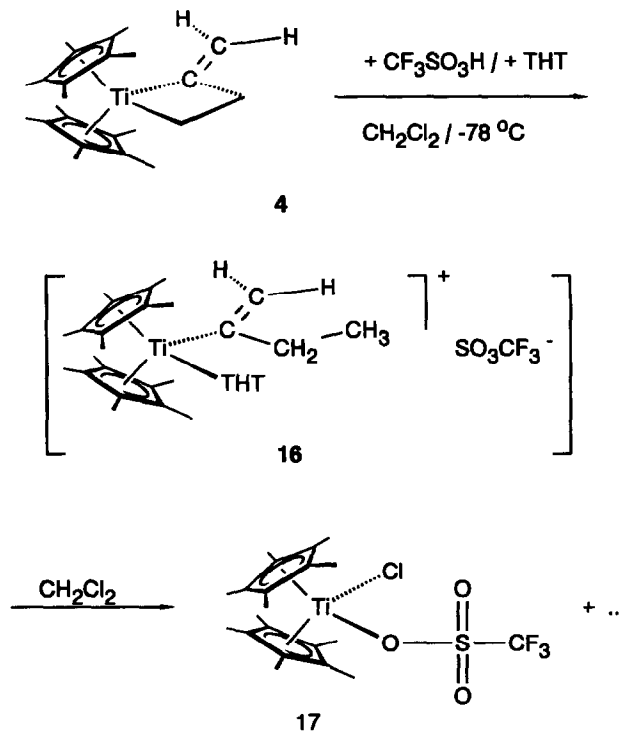


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (270 MHz, C_6D_6 , 25°C) von $\text{Cp}^*\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2\}\text{TiCH}=\text{CH}_2$ (10) (oben) und von $\text{Cp}^*\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Ti}$ (15) (unten).

umteträphenylborate zeigt sich, daß eine Reaktion erst nach Ethylenabspaltung aus 4 bei vergleichsweise hohen Temperaturen von $50\text{--}60^\circ\text{C}$ einsetzt, was allerdings ausschließlich zu Produktgemischen führt. Offensichtlich übersteigen die notwendigen Reaktionstemperaturen die thermischen Stabilitäten der angestrebten $[\text{Cp}_2^*\text{TiR}]^+$ -Komplexe. Acidere Protonierungsmittel, wie $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ reagieren zwar bereits bei -78°C , führen aber nicht zur Zielverbindung. Im ersten Fall erfolgt primär die Bildung eines roten unlöslichen Produktes (vergleichbar [34]), welches sich aber rasch in gelbes $\text{Cp}_2^*\text{TiF}_2$ (12a) umwandelt. Die Verwendung von Trifluormethansulfonsäure in Gegenwart des potentiellen Donorliganden THT (Tetrahydrothiophen) ergibt durch Halogenidabstraktion aus dem gewählten Lösungsmittel den Titanocentriflatkomplex 17. Offensichtlich ist das angenommene Primärprodukt 16 so reaktiv, daß eine spontane Reaktion mit CH_2Cl_2 erfolgt.

Die Molekülstruktur von 17 konnte durch Einkristallröntgenstrukturuntersuchung aufgeklärt werden



(s. Abb. 3). Die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Erwartungsgemäß zeigt 17 den für gewinkelte Cp_2Ti -Derivate charakteristischen pseudotetraedrischen Aufbau mit gestaffelt angeordneten Cp^* -Liganden. Der Ti–O-Abstand liegt mit $2.097(4)$ im Bereich langer Titan–Sauerstoff-Bindungen, die für einen ionogenen Charakter der Bindung typisch sind. Ähnliche Werte werden in Aquakomplexen des Titanocens $\{[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{X})-$

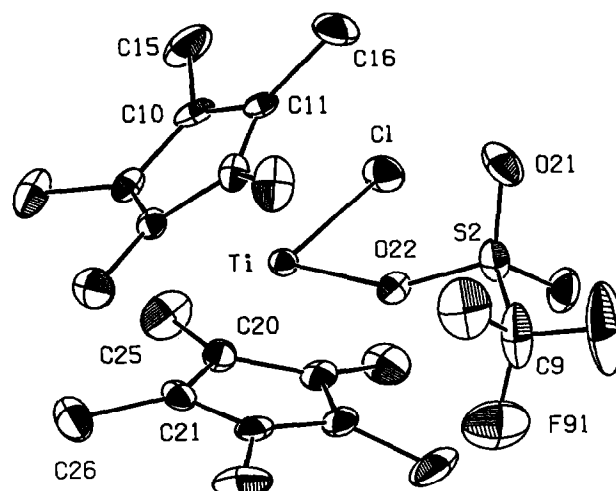


Abb. 3. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)\text{Cl}$ (17) (ORTEP, 30% Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 4

Ausgewählte intramolekulare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **17**

Ti–Cl	2.328(2)	Cp–Ti–Cp	134.7
Ti–O(22)	2.097(4)	O(22)–Ti–Cl	91.9(1)
O(22)–S(2)	1.481(4)	Ti–O(22)–S(2)	142.5(3)
S(2)–O(21)	1.432(5)	O(22)–S(2)–O(21)	113.8(3)
Ti–Cp ^a	2.110(1)	O(21)–S(2)–O(23)	117.2(3)
	2.111(1)	O(22)–S(2)–C(9)	100.9(3)

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt der quaternären C-Atome der Cp*-Liganden

OH], Ti–O_{H2O}: X=H₂O 2.09, 2.06 [35], X=OH 2.11 [35], X=OH 2.080(5) Å [19] bzw. den ionischen Tri-*tert*-butylkomplexen Cp₂Ti(OSO₂CF₃)₂ (Ti–O: 2.003(7), 2.000(7) Å [36a]) oder Cp₂Ti(OSO₂CF₃)(THF) (Ti–O: 2.180(2) Å [36b]) gefunden. Im Unterschied zu [Cp₂Ti(H₂O)₂](CF₃SO₃)₂ [35], aber auch Cp₂TiCl₂ (**12b**) [37], ist in **17** der Winkel Cp*–Ti–Cp* kleiner, während der Winkel O–Ti–Cl aufgeweitet ist. Der Ti–Cl Abstand ist in **17** mit 2.328(2) Å deutlich kürzer als in **12b** (2.352(1), 2.346(1) Å [37]).

2.4. Fazit

Reaktionen von Elektrophilen mit dem intermediär zugänglichen Vinylidenfragment [Cp₂Ti=C=CH₂] **3** zeigen die selektive Gewinnung von 1-Alkenyltitanverbindungen an. Auch ein im Vergleich zu Alkylolithiumverbindungen abgeschwächtes Organylierungsvermögen von H₂C=CHLi macht zahlreiche Cp₂Ti(X)-CH=CH₂ Derivate **13** zugänglich. Besonders durch Reaktionen von **4**, **5** oder **10** mit Alkoholen und Wasser konnten Vinyltitanocenderivate mit einer C–H-outside Struktur gewonnen werden. Die primäre Bildung von C–H-inside konfigurierten Produkten im Sinne einer *cis*-Addition an **3** wird nicht beobachtet. Sterisch anspruchsvolle Substituenten X und solche die über potentielle Möglichkeiten zur Ausbildung von ππ–dπ-Wechselwirkungen verfügen, begünstigen die Bildung von C–H-outside Isomeren.

Markierungsexperimente zeigen, daß ausgehend von **4** und **5** primär Cycloreversionen bzw. eine α-H-Übertragung unter Bildung von **3** erfolgen müssen. Damit sollten Reaktionen sterisch abgeschirmter Metallalkylverbindungen hinsichtlich der Reaktionsmechanismen neu überdacht werden [38], die nicht zwangsläufig nach einem Säure-Base-Mechanismus wie im Fall homoleptischer Metallalkyle verlaufen müssen [39]. Momentan prüfen wir, inwieweit sich die hohen Rotationsbarrieren der gut zugänglichen Verbindungen **13** für selektive Folgereaktionen ausnutzen lassen, zumal C–H-Aktivierungsreaktionen von 1-Alkenylmetallverbindungen offensichtlich immer dann reaktionsbestimmend sind, wenn eingeschränkte Rotationsmöglichkeiten der Vinylgruppierungen bestehen.

3. Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff oder Argon. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach intensiver Vortrocknung frisch unter Stickstoff destilliert. Tetrahydrothiophen (THT) wurde unter Verwendung von Na/K-Legierung absolutiert. Deuterte Lösungsmittel wurden über Molekularsieben (3 Å, 4 Å) getrocknet und vor der Verwendung entgast. Die benötigten Ausgangsstoffe wurden als käufliche Reagenzien (Vin₄Sn, [Me₃NH]BPh₄, PhNMe₂, PhOH und THT - Aldrich -; NaBPh₄, Et₃NHCl und HBF₄OEt₂ - Merck -) ohne weitere Reinigung eingesetzt bzw. nach Literaturangaben synthetisiert: Cp₂TiCl₂ [40]; Cp₂TiF₂ [41]; Cp₂TiBr₂ [41]; H₂C=CHLi [42], Cp₂Ti(CH=CH₂)CH₃ **5** [8a], Cp*(Fv)TiCH=CH₂ **10** [8a,4b], Cp₂TiC(=CH₂)CH₂CH₂ [3a], [NR₃H][BPh₄] [43,44]. Die ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker WP-80 PFT (¹H, 80 MHz und ¹⁹F, 75 MHz), Bruker WP-270 PFT (¹³C, 68 MHz), Varian VXR-300 (¹H, 300 MHz, ¹³C, 75 MHz) sowie Varian Unity 500 (¹H, 500 MHz, ¹³C, 125 MHz) aufgenommen. Die chemische Verschiebung wurde relativ zum verwendeten Lösungsmittel oder zu TMS gemessen (Angaben in [ppm]). Die IR-Spektren wurden auf einem Infrarotspektrometer Perkin-Elmer 842 sowie einem FT-Infrarotspektrometer Perkin-Elmer 1720 X aufgenommen. Für massenspektrometrische Untersuchungen dienten Geräte der Firmen Finnigan (MAT 95) und Varian (MAT CH 5-DF). Die Elementaranalysen wurden vom mikrochemischen Laboratorium am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen und vom Analytischen Laboratorium Gummersbach ausgeführt.

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Bis(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(2-methyliden)titanacyclobutan **4** mit Alkoholen zu **8**

Zu einer Lösung von rund 200 mg **4** in Heptan wird die äquimolare Menge Alkohol bei –78°C hinzugegeben. Nach einer Stunde erwärmt man auf Raumtemperatur und erhitzt 3,5 h lang auf eine Temperatur von 60°C. Man filtriert von Spuren eines ausgefallenen Feststoffes und engt bis zur beginnenden Kristallisation ein (Ausbeute 80–95%).

Reaktion mit Methanol zu **8a**: ¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 1.76 (s, 30H, CH₃), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 4.80 (d/d, J = 18.3, 3.67 Hz, 1H, =CHH_{trans}), 5.99 (d/d, J = 12.8, 3.66 Hz, 1H, =CHH_{cis}), 6.87 ppm (d/d, J = 12.8, 18.3 Hz, 1H, CH). - ¹³C(¹H)-NMR (C₆D₆, 75 MHz): δ = 11.9 (C₅(CH₃)₅), 61.0 (OCH₃), 113.5 (=CH₂), 119.2 (C₅(CH₃)₅), 205.7 ppm (CH=). - MS (70 eV), m/z(%): 376 (70) [M⁺], 318 (100).

Reaktion mit Ethanol zu **8b**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 1.08$ (tr, $J = 7.08$ Hz, 3H, CH_3), 1.77 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.18 (q, $J = 7.08$ Hz, 2H, OCH_2), 4.86 (d/d, $J = 19.0$, 3.54 Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6.00 (d/d, $J = 12.8$, 3.5 Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 6.84 (d/d, $J = 12.8$, 19.0 Hz, 1H, CH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75 MHz): $\delta = 12.1$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.0 (CH_3), 68.8 (OCH_2), 113.5 ($=\text{CH}_2$), 119.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 206.0 ppm (CH=).

Reaktion mit 1-Propanol zu **8c**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 0.76$ (tr, $J = 7.33$ Hz, 3H, CH_3), 1.51 (tr/q, $J = 7.79$, 7.33 Hz, 2H, CH_2), 1.78 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.10 (tr, $J = 7.79$ Hz, 2H, OCH_2), 4.89 (d/d, $J = 18.5$, 3.51 Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6.00 (d/d, $J = 12.8$, 3.51 Hz, 1H, CHH_{cis}), 6.84 (d/d, $J = 12.8$, 18.5 Hz, 1H, =CH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75 MHz): $\delta = 12.1$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 10.2 (CH_3), 28.3 (CH_2), 76.3 (OCH_2), 113.51 ($=\text{CH}_2$), 119.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 205.8 (CH=).

Reaktion mit 2-Propanol zu **8d**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 1.09$ (d, $J = 6.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.79 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.87 (m, $J = 6.1$, 5.8 Hz, OCH), 5.04 (d/d, $J = 18.3$, 3.7 Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.95 (d/d, $J = 13.2$; 3.7 Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 6.81 ppm (d/d, $J = 18.3$, 12.9 Hz, 1H, HC=). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75 MHz): $\delta = 12.2$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 27.4 (CH_3), 75.3 (OCH), 114.9 ($=\text{CH}_2$); 119.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 206.3 (CH=). - MS (70 eV), m/z (%): 404 (40%) [M^+], 378 (36%), 344 (48%), 318 (100%).

Reaktion mit Methanol-OD zu **8a_D**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 1.76$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 3.90 (s, 3H, CH_3), 4.79 (d/t, $J_{\text{HH}} = 3.8$, $J_{\text{HD}} = 2.8$ Hz, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6.00 (d/t, $J_{\text{HH}} = 3.7$, Hz, $J_{\text{HD}} = 2.0$ Hz, $=\text{CHH}_{\text{cis}}$). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75 MHz): $\delta = 11.9$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 61.0 (OCH_3), 113.3 ($=\text{CH}_2$), 119.2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

Reaktion von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(2-methyliden)titanacyclobutan mit Phenol zu **9a**: Zu einer Lösung von 196,4 mg (0.53 mmol) **4** in Pentan gibt man 47.2 mg (0.50 mmol) Phenol bei einer Temperatur von -78°C . Nach einer Stunde wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung rot färbt. Man rührt über Nacht, filtriert und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab. Man erhält **9a** als rote kristalline Substanz (Ausbeute 89%). - $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 1.06$ (tr, $J = 7.02$ Hz, 3H, CH_3); 1.84 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 2.20 (q, 2H, CH_2); 3.99 (d, $J = 1.22$ Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$); 5.68 (d, $J = 0.92$ Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 6.82 (d/m, 2H, o -CH); 7.01 (m, 1H, p -CH); 7.16 ppm (m, 2H, m -CH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 11.8$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 13.3 (CH_3); 40.0 (CH_2); 109.0 ($=\text{CH}_2$); 115.4 (C_o), 119.0 (C_p), 122.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 128.3 (C_m), 164.3 (C_i), 210.0 (Ti-C=).

Reaktion von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(2-methyliden)titanacyclobutan mit Thiophenol zu **9b**: Zu einer Lösung von 209,2 mg (0.56 mmol) **4** in *n*-Pentan als Lösungsmittel werden 57,3 μl (0.56 mmol)

Thiophenol bei einer Temperatur von -78°C getropft. Innerhalb von 15 Minuten färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach einer Stunde erwärmt man auf Raumtemperatur und rührt über Nacht weiter. Man filtriert und destilliert das Lösungsmittel bis zur Trockene, wobei man **9b** als dunkelroten Feststoff erhält (Ausbeute 93%). - $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 1.25$ (tr, CH_3); 1.80 (s, 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 2.17 (q, CH_2); 3.79 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.48 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{cis}}$); 7.22 (m, 1H, p -CH); 7.30 (m, 2H, m -CH); 7.49 ppm (m, 2H, o -CH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 12.1$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.8 (CH_3), 41.1 (CH_2), 120.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 124.7 (C_p), 127.9 (C_m), 129.4 (C_o), 129.7 (C_i), 210 (Ti-C=), ($=\text{CH}_2$) verdeckt.

Darstellung von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(vinyl)titanhydroxid (**11**): Zu einer Lösung von 200 mg (0.56 mmol) $\text{Cp}^*\text{FvTi}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (**10**) in 30 ml THF werden 34,3 mg (0,14 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion 12 h lang, wobei ein langsamer Farbwechsel der Lösung von grün nach rot erfolgt. Anschließend wird filtriert und die Lösung schrittweise eingengt, bis man **11** als gelben, mikrokristallinen Feststoff erhält (Ausbeute 182 mg, 89,7%). - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz): $\delta = 1.73$ (s, 30H, CH_3), 4.79 (d/d, $J = 17.8$, 4.29 Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.80 (d/d, $J = 12.7$, 4.27 Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 6.52 (d/d, $J = 12.7$, 17.8 Hz, 1H, CH), 7.10 (s, 1H, OH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 68 MHz): $\delta = 11.7$ (q, $J = 12.63$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 117.0 (d, $J = 151.9$ Hz, CH_2); 119.3 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 206.3 (d/d, $J = 127.6$, 9.2 Hz, CH). MS (70 eV), m/z (%): 362 (25) [M^+], 335 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3$], 318 (21) [Cp_2^*Ti^+], 317 (32%), 200 (100%). - HR-MS: gef. m/e 362,2100; ber. m/e 362,2089. - IR (C_6D_6): $= 3657 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{OH})$).

Darstellung von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)vinyltitanfluorid (**13a**): Zu einer Lösung von 500 mg (1.4 mmol) $\text{Cp}_2^*\text{TiF}_2$ in 30 ml THF werden bei einer Temperatur von -78°C 1,4 mmol einer etherischen (ca. 0.5 M) Vinylolithiumlösung gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Die Lösung wird zur Trockene eingengt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Aus dem eingengten Filtrat scheiden sich nach Kühlen gelbe Kristalle ab. (Ausbeute 410 mg, 80,4%). - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 1.74$ (s, $^4J_{\text{HF}} = 0.67$ Hz, 30H, CH_3); 4.93 (d/tr, $J = 18.3$, 3.05 Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.81 (d/tr, $J = 13.1$, 3.6 Hz, $J_{\text{HF}} = 1.28$ Hz, 1H, $=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 6.63 (d/d/d, $J = 18.3$, 13.2 Hz, $J_{\text{HF}} = 1.76$ Hz, 1H, CH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 68 MHz): $\delta = 11.6$ (q, $J = 129.7$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 114.6 (tr, $J = 151.5$ Hz, CH_2); 121.4 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 208.2 (d/d, $J = 131.9$, 9.1 Hz, CH). - $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, externer Standard: CFCl_3 in CDCl_3): $\delta = 134.6$. - MS (70 eV): m/z (%): 364 (24) [M^+], 337 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3$], 317 (10) [$\text{M}^+ - \text{HF} - \text{C}_2\text{H}_3$], 202 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cp}^* - \text{C}_2\text{H}_3$]. - HR-MS: gef. m/e 364,2058, ber. m/e 364,2046). -

Gef.: C, 73.12; H, 9.66. $C_{22}H_{33}FTi$ (364.38) ber.: C, 72.52; H, 9.13%.

Darstellung von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(vinyl)titanchlorid (**13b**): Zu einer Suspension von 11,68 g (0.03 mol) $Cp_2^*TiCl_2$ in 80 ml THF gibt man unter Rühren bei einer Temperatur von $-78^\circ C$ innerhalb von 45 Minuten tropfenweise (0.03 mol) einer frisch bereiteten, ca. 0.5 M Vinylolithiumlösung in Diethylether. Man läßt die Temperatur auf $-25^\circ C$ ansteigen und rührt bis zum vollständigen Umsatz des $Cp_2^*TiCl_2$ bei Raumtemperatur (ca. 12 h). Man engt zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in *n*-Pentan auf und filtriert vom verbleibenden Lithiumchlorid. Nach Einengen und Kristallisieren bei $-35^\circ C$ erhält man **13b** in Form roter Kristalle (Ausbeute: 9.8 g, 86%). Fp: $115^\circ C$ (Zers.). Gef.: C, 69.24; H, 9.00. $C_{22}H_{33}TiCl$ (380.84) ber.: C, 69.38; H, 8.73%.

Darstellung von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(vinyl)titanbromid (**13c**): Zu einer Lösung von 580 mg (1.213 mmol) $Cp_2^*TiBr_2$ in 30 ml THF werden bei $-78^\circ C$ 1,21 mmol einer ca. 1M etherischen Vinylolithiumlösung gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur

Tabelle 5
Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **13a** und **17**^a

Strahlung	Mo(K α)	
Wellenlänge [Å]	0.71	
Monochromator	Graphit	
Scantyp	ω	
	13a	17
Kristallgröße (mm ³)	0.2 × 0.4 × 0.6	0.2 × 0.2 × 0.5
Summenformel	$C_{22}H_{33}FTi$	$C_{21}H_{30}ClF_3O_3STi$
Formelmass	364.41	502.88
F(000)	784	1048
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n(14)$	$P2_1/n(14)$
Z	4	4
Zellkonstanen		
a (Å)	8.628(5)	10.602(8)
b (Å)	15.49(1)	14.325(8)
c (Å)	15.23(1)	14.09(2)
β [°]	100.28(5)	93.70(8)
V [Å ³]	2002(4)	2284(6)
Ber. Dichte [g/cm ⁻³]	1.213	1.463
Gem. Reflexe	3709	3343
Davon unabhängig mit		2048
$I > 1\sigma(I)$		
$I > 2\sigma(I)$	1750	
θ -Bereich [°]	3–28	3–25
Verfeinerte Parameter	217	271
Absorptionskoeff. (cm ⁻²)	4.32	6.19
Absorptionskorrektur	Keine	Keine
Extinktionskorrektur	Keine	Keine
R	0.071	0.069
R_w	0.0675/0.058	
GOF	1.451	1.423

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-xxx-xxx angefordert werden.

Tabelle 6

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **13a**

Atom	x	y	z	B ^a (Å ²)
Ti	0.0712(1)	0.7531(1)	0.40160(7)	2.78(2)
F	-0.0457(5)	0.7540(3)	0.2875(2)	5.16(9)
C1	0.292(1)	0.8023(6)	0.2729(6)	8.2(3)
C2	0.2811(8)	0.7866(5)	0.3585(5)	5.0(2)
C10	0.2298(7)	0.6218(4)	0.4058(5)	3.5(2)
C11	0.0809(7)	0.6045(4)	0.3553(4)	3.1(1)
C12	-0.0285(7)	0.6122(4)	0.4131(5)	3.3(2)
C13	0.0520(8)	0.6319(4)	0.4993(4)	3.4(2)
C14	0.2130(7)	0.6391(4)	0.4940(5)	3.4(2)
C15	0.3827(8)	0.6064(5)	0.3743(5)	5.7(2)
C16	0.0503(9)	0.5811(5)	0.2592(5)	5.0(2)
C17	-0.2036(8)	0.5948(5)	0.3848(6)	5.6(2)
C18	-0.0150(9)	0.6220(5)	0.5834(5)	6.0(2)
C19	0.3484(9)	0.6522(5)	0.5705(5)	5.9(2)
C20	-0.0933(7)	0.8317(4)	0.4875(4)	3.3(1)
C21	-0.1087(8)	0.8720(5)	0.4036(5)	3.9(2)
C22	0.0356(9)	0.9079(4)	0.3968(5)	4.4(2)
C23	0.1421(8)	0.8897(5)	0.4747(5)	4.4(2)
C24	0.0618(7)	0.8429(4)	0.5324(4)	3.3(2)
C25	-0.2294(8)	0.8001(5)	0.5282(5)	5.4(2)
C26	-0.2593(9)	0.8752(6)	0.3361(5)	7.1(2)
C27	0.067(1)	0.9607(5)	0.3182(6)	8.8(3)
C28	0.306(1)	0.9276(6)	0.5005(6)	8.4(3)
C29	0.1260(9)	0.8269(5)	0.6296(5)	5.5(2)

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

erwärmen und rührt über Nacht. Die Lösung wird zur Trockene eingengt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und filtriert. Nach Einengen des Filtrates erhält man ein rotes Öl. - ¹H-NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ = 1.81 (s, 30 H, CH_3), 5.05 (d/d, J = 17.4, 3.41 Hz, 1 H, = CHH_{trans}), 5.41 (d/d, J = 17.4, 13.3 Hz, 1H, HC=), 5.61 (d/d, J = 13.3, 3.1 Hz, 1 H, = CHH_{cis}). - ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6 , 75 MHz): δ = 13.1 ($C_5(CH_3)_5$), 119.0 (CH_2), 123.8 ($C_5(CH_3)_5$), 215.35 (CH).

Darstellung von Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(vinyl)titanamid (**14**): Zu einer Lösung von 500 mg (1.31 mmol) $Cp_2^*Ti(CH=CH_2)Cl$ (**13b**) in 30 ml THF werden bei Raumtemperatur 300 mg $LiNH_2$ (10facher molarer Überschuß) gegeben. Man läßt über Nacht rühren und filtriert von unumgesetztem Lithiumamid. Nach einengen der gelben Lösung erhält man ein ebenso gefärbtes, mikrokristallines Pulver (Ausbeute 410 mg, 86.3%). - Fp: $155^\circ C$ (Zers.). - ¹H-NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 1.75 (s, 30 H, CH_3); 4.83 (d/d, J = 17.9, 5.04 Hz, 1H, = CHH_{trans}), 5.91 (d/d, J = 12.4, 5.03 Hz, 1H, = CHH_{cis}), 5.99 (br s, 2H, NH_2), 6.35 (d/d, J = 18.0, 12.5 Hz, 1H, CH). - ¹³C-NMR (C_6D_6 , 68 MHz): δ = 11.9 (q, J = 127.0 Hz, $C_5(CH_3)_5$), 116.9 (s, $C_5(CH_3)_5$), 119.6 (d/d, J = 145.5 157.3 Hz, CH_2), 205.1 (d/d, J = 124.4, 7.1 Hz, CH). - MS (70 eV), m/z (%): 361 (23) [M^+], 334 (14) [$M^+ - C_2H_3$], 318 (51) [$CP_2^*Ti^+$], 317 (50) [$M^+ - C_2H_3 - NH_3$], 199 (100) [$CP_2^*TiNH_2^+$]. - HR-MS: gef. m/e 361,2251; ber. m/e 361,2249. - Gef.:

C, 72.84; H, 9.52; N, 3.69. C₂₂H₃₅N₂Ti (361.41) ber.: C, 73.11; H, 9.76; N, 3.88%.

Reaktion von Bis(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(2-methyliden)titanacyclobutan mit HBF₄/OEt₂: Zu einer Lösung von 228 mg (0.61 mmol) **4** in *n*-Pentan als Lösungsmittel wird bei einer Temperatur von -78°C eine äquivalente Menge (53.9 mg, 84.4 μl) HBF₄/OEt₂ getropft. Dabei scheidet sich primär ein rotes Öl ab. Die Lösung wird eine Stunde bei -78°C gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird durch eine Kälteedestillation entfernt, wobei sich ein rotes Pulver bildet. Weitere Lösungs- und Kristallisationsoperationen aus Toluol und/oder *n*-Pentan führen zu Cp₂*TiF₂.

Reaktion von Bis(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(2-methyliden)titanacyclobutan mit Trifluormethansulfonsäure zu **17**: Zu einer Lösung von 225,8 mg (0.60 mmol) **4** in CH₂Cl₂ gibt man 1 ml THT, kühlt auf eine Temperatur von -78°C und fügt 53,3 μl CF₃SO₃H hinzu, wobei sich die Lösung sofort dunkelrot färbt. Man erwärmt innerhalb 1 h auf Raumtemperatur, destilliert das Lösungsmittel und löst erneut in CH₂Cl₂. Diese Lösung wird mit *n*-Pentan versetzt, wobei über Nacht bei -20°C rote, im Auflicht metallisch-grün

glänzende Kristalle ausfallen (Ausbeute 50 mg, 17%). - ¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.77 ppm (s, C₅(CH₃)₅). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 1.26 (C₅(CH₃)₅), 131.5 (C₅(CH₃)₅). - MS (70 eV), *m/z* (%): 502 (1) [M]⁺, 467 (1) [M⁺-Cl], 367 (14) [M⁺-Cp*], 353 (6) [M⁺-CF₃SO₃]. - IR (KBr): = 2920 cm⁻¹ (CH₃), 1640 (w, ν(C=C)), 1496, 1428, 1378 (m, d_s(CH₃)), 1324 (m, OSO₂), 1230 (s, C-F), 1194 (s, C-F), 1178 (s, OSO₂), 1004, 762, 628, 521, 505.

Die Kristallstrukturanalysen von **13a** (**17**) erfolgten bei -15 (-20)°C auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius. Die Strukturlösung [45] erfolgte mittels Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Methoden. All Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung mitgeführt (*d*_{C-H} = 0.98 Å, *B*_H = 1.3 · *B*_C). Gewichtungsfaktor 1/σ² (*F*_o). Die Reste elektrodichte betrug 0.507 (0.398) e⁻/Å³ 1.08 (1.12) Å vom Metallatom entfernt.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. G. E. Herberich gilt unser Dank für die Gewährung von Institutsmitteln zur Durchführung der Untersuchungen. Herrn Dr. E. Herdtweck (TU München) danken wir für seine Bemühungen zur Lösung der Struktur von **15**.

Literatur und Noten

- [1] R. Beckhaus, *Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle (Habilitation Thesis)*, Fakultät für Naturwissenschaften der TH Leuna-Merseburg/Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der RWTH Aachen, 1991/1993.
- [2] L₂M: Cp₂Zr, Cp₂Hf [**2a,2b**], ((CH₃)₃C)₃OZr [**2c**] - Korrektur zu [**2d**]; (a) R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C7; (b) R. Beckhaus und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 23; (c) A. Herfurth und K.-H. Thiele, *Proc. XIXth Polish-German Colloquium on Organometallic Chemistry*, (1993) O1; (d) U. Böhme und K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 75.
- [3] (a) R. Beckhaus, K.-H. Thiele und D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 43; (b) S.L. Buchwald und R.B. Nielsen, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1047.
- [4] (a) R. Beckhaus, S. Flatau, S.I. Troyanov und P. Hofmann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 291; (b) R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 281; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 264; (4c) R. Beckhaus, in D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim (Hrsg.), *Organic synthesis via Organometallics*, Vieweg, Braunschweig, 1993, S. 131; (d) R. Beckhaus, J. Oster und T. Wagner, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1003.
- [5] (a) J.E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6106; (b) M. Brookhart, M.L.H. Green und L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.*,

Tabelle 7

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **17**

Atom	x	y	z	B ^a (Å ²)
Ti	0.2562(1)	0.28156(8)	0.47152(8)	2.05(2)
Cl	0.4083(2)	0.3218(1)	0.5900(1)	3.82(4)
S2	0.2610(2)	0.1096(1)	0.6236(1)	3.42(4)
F91	0.2096(6)	-0.0249(4)	0.5123(5)	8.5(2)
F92	0.2088(7)	-0.0509(4)	0.6599(5)	12.4(2)
F93	0.0582(5)	0.0151(4)	0.5901(4)	7.2(2)
O21	0.1999(5)	0.1409(4)	0.7048(4)	4.6(1)
O22	0.2293(4)	0.1600(3)	0.5356(3)	2.8(1)
O23	0.3908(5)	0.0871(4)	0.6374(4)	4.4(1)
C9	0.1834(9)	0.0066(6)	0.5944(7)	6.0(2)
C10	0.1606(7)	0.4142(5)	0.5255(5)	3.0(2)
C11	0.1173(7)	0.3460(5)	0.5830(5)	3.0(2)
C12	0.0418(6)	0.2912(5)	0.5239(5)	2.6(1)
C13	0.0386(6)	0.3233(5)	0.4296(5)	2.4(1)
C14	0.1123(6)	0.4008(4)	0.4322(5)	2.8(2)
C20	0.3846(7)	0.3260(5)	0.3454(5)	3.2(2)
C21	0.2756(6)	0.2862(5)	0.2997(4)	3.0(1)
C22	0.2731(7)	0.2000(5)	0.3295(5)	3.2(2)
C23	0.3880(7)	0.1822(5)	0.3835(5)	3.4(2)
C24	0.4537(6)	0.2595(5)	0.3946(5)	2.9(2)
C15	0.2319(9)	0.4943(5)	0.5608(7)	5.8(2)
C16	0.1345(8)	0.3410(6)	0.6893(5)	5.1(2)
C17	-0.0387(7)	0.2168(6)	0.5527(6)	5.0(2)
C18	-0.0519(7)	0.2897(6)	0.3514(5)	4.4(2)
C19	0.1072(8)	0.4727(5)	0.3581(6)	4.7(2)
C25	0.4343(8)	0.4180(5)	0.3309(7)	5.5(2)
C26	0.2004(8)	0.3258(7)	0.2152(6)	5.7(2)
C27	0.1780(8)	0.1330(6)	0.2931(7)	5.6(2)
C28	0.4339(8)	0.0937(5)	0.4130(7)	5.6(2)
C29	0.5878(7)	0.2678(7)	0.4364(6)	5.1(2)

^a B_{eq} = 4/3 · [a² · β_{1,1} + b² · β_{2,2} + c² · β_{3,3} + ac(cos β) · β_{1,3}]

- 36 (1988) 1; (c) R.H. Crabtree, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 828; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993).
- [6] (a) U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Organometallics*, 12 (1993) 5016; (b) U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1228; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1193; (c) I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwettler und G. Erker, *Organometallics*, 9 (1990) 517; (d) G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund und C. Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 372; (e) F.R. Lemke, D.J. Szalda und R.M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8466.
- [7] (a) J.J. Eisch, A.M. Piotrowski, S.K. Brownstein, E.J. Gabe und F.L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7219; (b) N. Koga und K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 108; (c) A.D. Horton und A.G. Orpen, *Organometallics*, 10 (1991) 3910.
- [8] (a) G.A. Luinstra und J.H. Teuben, *Organometallics*, 11 (1992) 1793; (b) C. McDade, J.C. Green und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 1 (1982) 1629.
- [9] J.A.M. Simoes und J.L. Beauchamp, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 629.
- [10] K.P.C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 1. Aufl. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990.
- [11] U. Thewalt und T. Wörle, *J. Organomet. Chem.*, 464 (1994) C17.
- [12] G. Erker, K. Kropp, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 2 (1983) 1555.
- [13] Die von den Autoren verwendete Namensgebung orientiert sich an der für Metallocen- η^2 -acylverbindungen geläufigen Beschreibung der Ausrichtung der C=O-Gruppierung, siehe G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 103.
- [14] J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- [15] R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu und G. Erker, *Organometallics*, 12 (1993) 3828.
- [16] R. Beckhaus, I. Strauß und T. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 464 (1994) 155.
- [17] H.G.O. Becker *Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen*, 3. völlig neu bearbeitete Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974.
- [18] G.L. Hillhouse und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5472.
- [19] M. Bochmann, A.J. Jaggar, L.M. Wilson, M.B. Hoursthouse und M. Motevalli, *Polyhedron*, 8 (1989) 1838.
- [20] M.R. Smith, P.T. Matsunaga und R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7049.
- [21] (a) W.A. Howard, M. Waters und G. Perkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 4917; (b) M.J. Carney, P.J. Walsh, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *Organometallics*, 11 (1992) 761; (c) M.J. Carney, P.J. Walsh und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 6426; (d) M.J. Carney, P.J. Walsh, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8751.
- [22] C.J. Cardin, D.J. Cardin, D.A. Morton-Blake, H.E. Parge und A. Roy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987) 1641.
- [23] J. Scholz, F. Rehbaum, K.-H. Thiele, R. Goddard, P. Betz und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993) 93.
- [24] D.J. Sikora, M.D. Rausch, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1265.
- [25] (a) H.W. Roesky, M. Sotoodeh und M. Noltemeyer, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 869; (b) M. Sotoodeh, I. Leichtweis, H.W. Roesky, M. Noltemeyer und H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 913.
- [26] L.E. Schock, C.P. Brock und T.J. Marks, *Organometallics*, 6 (1987) 232.
- [27] (a) G.E. Herberich und H. Mayer, *Organometallics*, 9 (1990) 2655; (b) J. Amaudrut, J.-C. Leblanc, C. Moise und J. Sala-Pala, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 167.
- [28] (a) M.M. Kubicki, R. Kergoat, L.G. de Lima, M. Cariou, H. Scordia, J.E. Guerschais und P. L'Haridon, *Inorg. Chim. Acta*, 104 (1985) 191; (b) H. Scordia, R. Kergoat, M.M. Kubicki und J.E. Guerschais, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 371; (c) A. Nakamura und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1886.
- [29] L. Carlton und J.L. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987) 895.
- [30] S.I. Troyanov, K. Mach und V. Varga, *Organometallics*, 12 (1993) 3387.
- [31] J.W. Pattiasina, C.E. Hissink, J.L. de Boer, A. Meetsma, J.H. Teuben und A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7758.
- [32] (a) R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, 32 (1991) 325; (b) M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (1993) 1220.
- [33] A.D. Horton und A.G. Orpen, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 912.
- [34] M. Bochmann und L.M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1610.
- [35] U. Thewalt und B. Honold, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 291.
- [36] (a) U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Kristall.*, 153 (1980) 307; (b) K. Berhalter und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 53.
- [37] T.C. McKenzie, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 457.
- [38] R. Schobert, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 201.
- [39] (a) E.M. Meyer und A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 898; (b) H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1975) 373; (c) C.F. Lappert, D.S. Patil und J.B. Pedley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 830.
- [40] J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5087.
- [41] P.G. Gassman, W.H. Campbell und D.W. Macomber, *Organometallics*, 3 (1984) 385.
- [42] C.S. Johnson Jr., M.A. Weiner, J.S. Waugh und D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1306.
- [43] F.E. Crane Jr., *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1794.
- [44] D.M. Amorose, R.A. Lee und J.L. Petersen, *Organometallics*, 10 (1991) 2191.
- [45] B.A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Konigsveld, G.C. Bassi (Hrsg.), *The Enraf-Nonius CAD4-SDP A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. Delft University, SDP-PLUS Version 1.1 (1984) and VAXSDP.