

Zur Umsetzung von Bis(alkinyl)-Titanocenen mit Übergangsmetall-Verbindungen von Cu(II), Pd(II), Pt(II), Fe(III) und Au(III)

W. Frosch, S. Back, K. Köhler, H. Lang *

Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

; Eingegangen am 6 Dezember 1999

Akzeptiert am 24 Januar 2000

Abstract

The reaction behaviour of the bis(alkynyl) titanocenes $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ $\{\text{Ti}\} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; **1**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Fc}$, $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$; **5a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **5b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **5c**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ towards MX_2 ($\text{M} = \text{Pd}$, Pt ; $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Cu}$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , OAc , acac) and MCl_3 ($\text{M} = \text{Fe}$, Au) is described. All reactions are dominated by redox processes. Generally, the reaction of **1** or **5a–5c** with AuCl_3 or MCl_2 ($\text{M} = \text{Cu}$, Pd , Pt) produces the titanocene dichloride $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**3a**) along with the corresponding butadiynes $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (**4**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Fc}$; **7a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **7b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **7c**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) and $\text{M}(0)$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Au , Pd , Pt). As key intermediates the heterobimetallic tweezer complexes $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)\}\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Pd , Pt) are formed. These reactions are strongly solvent dependent. While $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{CuCl}_2$ (**2**) is readily formed as the main product when **1** is reacted with CuCl_2 in diethyl ether, it is found that **2** affords **3a**, **4** and $\text{Cu}(0)$ on prolonged stirring in tetrahydrofuran. In contrast, complexes **5a–5c** produce with equimolar amounts of CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) the compounds $[\text{Ti}]\text{X}_2$ (**3a**: $\text{X} = \text{Cl}$, **3b**: $\text{X} = \text{Br}$), $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (**7a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **7b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **7c**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$), $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)\}\text{CuX}$ (**6a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$; **6b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$, $\text{X} = \text{Br}$; **6c**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$; **6d**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$; $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$) as well as $1/n[\text{CuX}]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br). However, when **5a** is treated with $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ or $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in a 1:1 ratio, heterobimetallic $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuX}$ (**6e**: $\text{X} = \text{OAc}$, **6f**: $\text{X} = \text{acac}$) is the only isolated species. Possible mechanisms for the reactions presented are described.

Zusammenfassung

Die Umsetzung der Bis(alkinyl)-Titanocene $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ $\{\text{Ti}\} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; **1**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Fc}$, $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$; **5a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **5b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **5c**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ mit MCl_2 ($\text{M} = \text{Pd}$, Pt ; $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Cu}$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , OAc , acac) und MCl_3 ($\text{M} = \text{Fe}$, Au) wird beschrieben. In allen Reaktionen dominieren Redox-Prozesse. So führt die Reaktion von **1** oder **5a–5c** mit AuCl_3 oder MCl_2 ($\text{M} = \text{Cu}$, Pd , Pt) zu dem Titanocendichlorid $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**3a**) sowie den entsprechenden Butadienen $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (**4**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Fc}$; **7a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **7b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **7c**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) und $\text{M}(0)$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Au , Pd , Pt). Als Intermediate treten heterobimetalliche Pinzetten-Komplexe der Art $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)\}\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Pd , Pt) auf. Es hat sich gezeigt, daß der Verlauf dieser Reaktionen vom verwendeten Lösungsmittel abhängig ist: Während $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{CuCl}_2$ (**2**) das Hauptprodukt bei der Umsetzung von **1** mit CuCl_2 in Diethylether ist, bilden sich infolge von Redoxprozessen in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel die Verbindungen **3a**, **4** und $\text{Cu}(0)$. Hingegen erhält man bei der Reaktion von **5a–5c** mit äquimolaren Mengen an CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) die Verbindungen $[\text{Ti}]\text{X}_2$ (**3a**: $\text{X} = \text{Cl}$; **3b**: $\text{X} = \text{Br}$), $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (**7a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **7b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **7c**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$), $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)\}\text{CuX}$ (**6a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$; **6b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$, $\text{X} = \text{Br}$; **6c**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$; **6d**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$; $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$) und $1/n[\text{CuX}]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br). Im Vergleich dazu erhält man bei der Umsetzung von **5a** mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ oder $\text{Cu}(\text{acac})_2$ im Verhältnis von 1:1 als einzig isolierbares Produkt die heterobimetalliche Spezies

* Corresponding author. Tel.: +49-371-5311200; fax: +49-371-5311833.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang)

$\{\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuX}$ (**6e**: X = OAc, **6f**: X = acac). Denkbare Mechanismen für die oben aufgeführten Reaktionen werden vorgestellt. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Redox processes; Alkyne; Titanocene; Transition metal halides; Acetate; Acetylacetonate

1. Einleitung

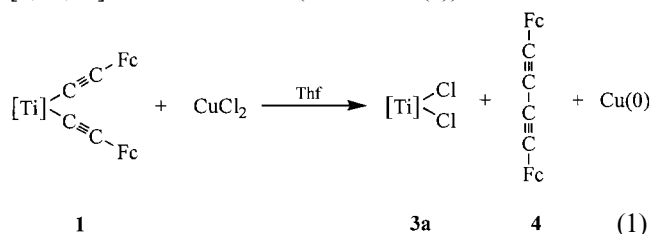
Bis(alkinyl)-Titanocene der Art $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ $\{\text{Ti} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}, (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}, [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]\text{Ti}, [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{SiMe}_2]_2\text{Ti}, \dots\}$ lassen sich als metallorganische π -Pinzetten zur Synthese von heterobimetallischen Komplexen der Form $\{\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{ML}_n$ (R^1 = einfach gebundener organischer Rest, ML_n = niedervalentes 10–12 Valenzelektronen-Komplex fragment) verwenden, die frühe und späte Übergangsmetalle aufweisen [1]. Besonderes Augenmerk wurde bislang auf die Darstellung, das Reaktionsverhalten sowie die Struktur und Bindungsverhältnisse monomerer, alkinstabilisierter Gruppe-11-Metallkomplexe der Art $\{\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ [2], Ag [3], Au [4]; X = einfach gebundener organischer oder anorganischer Rest) gerichtet. Von grundlegendem Interesse sind Kupfer(I)- und Silber(I)-Organyle, da sie in der organischen und metallorganischen Synthese zur Übertragung von organischen Resten vielseitig eingesetzt werden können [2,3,5], genauso wie sie als katalytisch aktive Spezies in Isomerisierungs-, Additions- und Kupplungsreaktionen eine breite Anwendung finden [6].

Trotz des großen Einsatzgebietes in der organischen Synthese ist relativ wenig über die Reaktionsabläufe solcher Gruppe-11-Metall-assistierter Reaktionen bekannt [6]. Aufgrund der Tatsache, daß in den alkinstabilisierten Kupfer(I)-Komplexen $\{\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuX}$ monomere und damit wohldefinierte $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR}^1)_2\text{CuX}$ -Einheiten vorliegen, eignen sich diese zum detaillierten Studium der oben aufgeführten Reaktionen. Über erste orientierende Arbeiten wurde berichtet [5a,7]. Gleichmaßen spielen Kupfer(II)-Verbindungen eine entscheidende Rolle in der organischen, metallorganischen und bioanorganischen Chemie [8]. Deshalb sind wir im Rahmen unserer derzeitigen Arbeiten u.a. daran interessiert, alkinstabilisierte Kupfer(II)-Systeme zu synthetisieren und deren strukturelle und chemische Eigenschaften zu untersuchen.

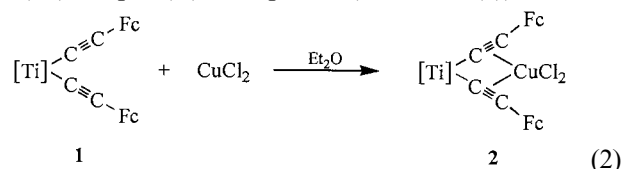
Wir berichten hier über erste Umsetzungen der Bis(alkinyl)-Titanocene $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ $\{\text{Ti} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}; \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{einbindiger organischer oder metallorganischer Rest}\}$ mit den Kupfer(II)-Verbindungen CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Oac}, \text{acac}$). Aufbauend auf die experimentell erhaltenen Resultate, welche die Ergebnisse von Redox-Prozessen sind, wird außerdem das Reaktionsverhalten von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ gegenüber den Übergangsmetallchloriden FeCl_3 , AuCl_3 , PdCl_2 und PtCl_2 vorgestellt.

2. Resultate und Diskussion

Bringt man $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CFc})_2$ [9,10] (**1**) $\{\text{Ti} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_3)_2\text{Ti}, \text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}$ mit äquimolaren Mengen an CuCl_2 in Tetrahydrofuran bei 25°C zur Reaktion, so findet ein Farbwechsel von violett über grün nach rot statt und es scheidet sich elementares Kupfer ab. Nach entsprechender Aufarbeitung können einzig die Verbindungen $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**3a**) [11] und $\text{FcC}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{CFc}$ (**4**) [9,10,12] isoliert werden (Reaktion (1)).

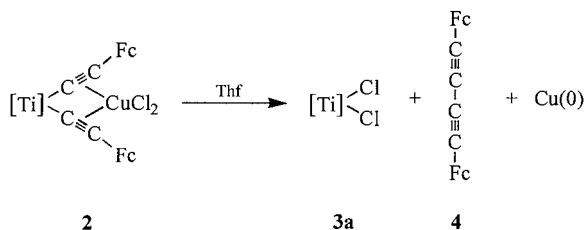


Die temporäre Grünfärbung der Reaktionslösung deutet auf die intermediäre Entstehung eines Komplexes der Art $\{\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{CuCl}_2$ (**2**) hin. Bekräftigt wird dies dadurch, daß bei der Umsetzung von **1** mit Kupfer(I)-Chlorid als stabiles Endprodukt der grüne Titan(IV)-Kupfer(I)-Komplex $\{\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{CuCl}$ gebildet wird [13]. Aufgrund dieser Tatsache wurde versucht, durch Variation der Reaktionsbedingungen gezielt Einfluß auf den Reaktionsverlauf zu nehmen, um den postulierten Komplex **2** in Reinsubstanz zu isolieren. Die zunächst durchgeführten Temperaturstudien bis -70°C führten jedoch nicht zum Erfolg. Es wurden stets Produktgemische erhalten, die sich nicht in die reinen Komponenten auftrennen ließen. Erst die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel ermöglichte es, den Komplex $\{\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2\}\text{CuCl}_2$ (**2**) in Reinsubstanz zu erhalten. Bringt man **1** mit gleichen Teilen an CuCl_2 in Diethylether als Lösungsmittel bei -10°C zur Reaktion, so entsteht in 42% Ausbeute der grüne Titan(IV)-Kupfer(II)-Komplex **2** (Reaktion (2)).



Es hat sich gezeigt, daß **2** in Tetrahydrofuran, nicht aber in Diethylether löslich ist. Dies hat zur Folge, daß heterotrimetallisches **2** während der Reaktion als Niederschlag aus der Reaktionslösung ausfällt und damit auf einfache Weise durch Filtration von den anderen, in Diethylether löslichen Komponenten abgetrennt werden kann.

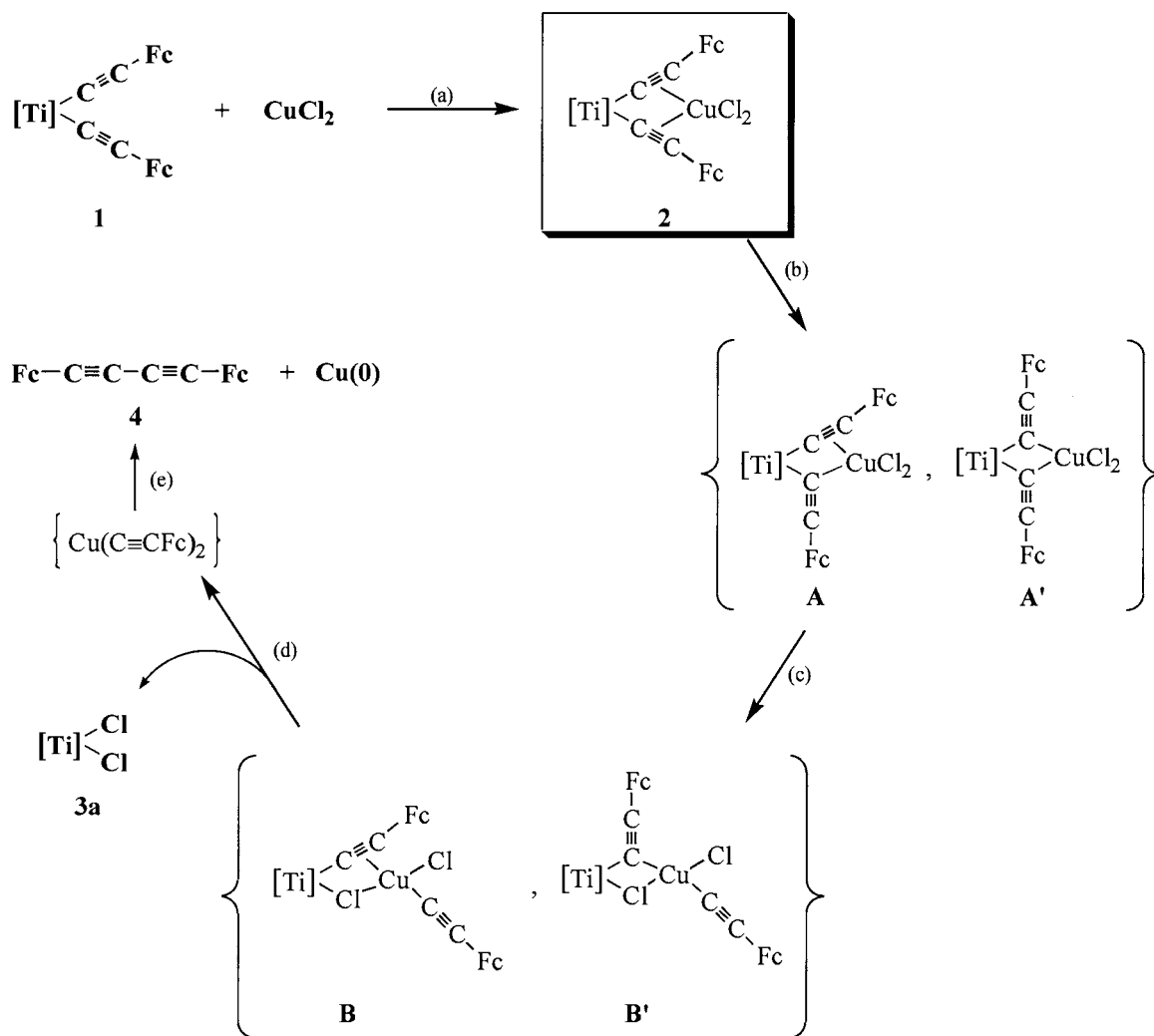
Löst man den erhaltenen Niederschlag von **2** in Tetrahydrofuran, so beobachtet man bei 25°C innerhalb kurzer Zeit einen Farbwechsel von grün nach rot. Unter Abscheidung eines Kupfer-Spiegels werden **3a** und **4** gebildet. Dieser Redoxprozeß verzögert sich, wenn **2** bei tiefer Temperatur gelöst wird (Reaktion (3)).



Ein denkbarer Reaktionsverlauf für die Entstehung von **3a**, **4** und Cu(0) ausgehend von **1** bzw. **2** ist in Schema 1 gezeigt.

Bei der Reaktion von **1** mit CuCl₂ ist als einleitender Schritt die Entstehung des tetrametallischen Titan(IV)–Kupfer(II)-Komplexes **2** [Schema 1, Reaktions-

schritt (a)] gesichert (s.o.). In dieser Spezies sind beide FcC≡C-Liganden des [Ti](C≡CFc)₂-Gerüsts an den einkernigen CuCl₂-Baustein η²-koordiniert. Ein intramolekular verlaufender Ligandenaustausch eines FcC≡C-Restes und Cl-Atoms in **2** zwischen den Titan(IV)- und Kupfer(II)-Zentren über die Intermediate **A** bzw. **A'** [Schema 1, Reaktionsschritt (b)] führt zunächst zu den Typ-**B/B'**-Molekülen [Schema 1, Reaktionsschritt (c)], in denen die FcC≡C- und Cl-Einheiten eine verbrückende Position zwischen den Übergangsmetallen Titan und Kupfer einnehmen (vgl. hierzu auch die Umsetzung von **5a–5c** mit CuX₂ weiter unten). Daß die Entstehung von Typ A/A'- und Typ **B/B'**-Komplexen wahrscheinlich und die in Schema 1 aufgeführte Reaktionssequenz plausibel ist, konnte in unabhängigen Arbeiten dadurch unterstützt werden, daß Übergangsmetallkomplexe wie Pd(C₆F₅)₂ bzw. Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂ mit Bis(alkinyl)-Titanocenen zu Typ-A/A'-Verbindungen reagieren [14,15]. Einen Hinweis darauf, daß Typ-**B/B'**-Moleküle als Intermediate eine



Schema 1. Möglicher Reaktionsverlauf für die Umsetzung von **1** mit CuCl₂ unter Bildung von **3a**, **4** und metallischen Kupfer.

Tabelle 1
Umsetzung von **5a–5c** mit Kupfer(II)-Halogeniden

Verb.	R ¹	R ²	X
6a	SiMe ₃	SiMe ₃	Cl
6b	SiMe ₃	SiMe ₃	Br
6c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl
6d	SiMe ₃	C ₆ H ₅	Cl
6e	SiMe ₃	SiMe ₃	OAc ^a
6f	SiMe ₃	SiMe ₃	acac ^b

^a OAc = Acetat, OC(O)CH₃.

^b acac = Acetylacetonat, C₅H₇O₂.

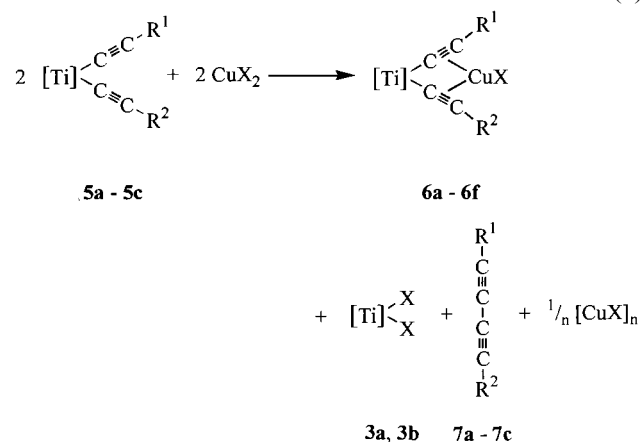
Rolle spielen, ist durch die Isolierung von z.B. {[Ti](Cl)(C≡CSiMe₃)}CuCl gegeben [16]. Weiterer Ligandenaustausch von FcC≡C und Cl in **B** bzw. **B'** ergibt [Ti]Cl₂ (**3a**) und Cu(C≡CFc)₂ [Schema 1, Reaktionsschritt (d)]. Letzteres Molekül reagiert in einer Redox-Reaktion zu FcC≡C–C≡CFc (**4**) und elementarem Kupfer weiter [Schema 1, Reaktionsschritt (e)].

Ein ähnliches Reaktionsverhalten wie bei der Umsetzung von **1** mit CuCl₂ in Tetrahydrofuran (s.o.) beobachtet man auch bei der Reaktion von [Ti](C≡CSiMe₃)₂ (**5a**) [19] mit den Übergangmetallchloriden PdCl₂, PtCl₂ und AuCl₃. Als Produkte entstehen [Ti]Cl₂ (**3a**) [11], Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃ (**7a**) [20] und die entsprechenden Metalle M (M = Pd, Pt, Au) in elementarer Form.

Hingegen findet man bei der Reaktion von CuX₂ (X = Cl, Br) mit [Ti](C≡CR¹)₂ (**5a**: R¹ = R² = SiMe₃; **5b**: R¹ = R² = C₆H₅; **5c**: R¹ = SiMe₃, R² = C₆H₅) [19] eine andere Produktverteilung: Neben [Ti]X₂ (**3a**: X = Cl, **3b**: X = Br) und R¹C≡C–C≡CR² (**7a**: R¹ = R² = SiMe₃; **7b**: R¹ = R₂ = C₆H₅; **7c**: R¹ = SiMe₃, R² = C₆H₅) lassen sich Kupfer(I)-Chlorid bzw. Kupfer(I)-Bromid in freier Form, als 1/n [CuX]_n, sowie komplexierter Form, als {[Ti](C≡CR¹)(C≡CR²)}CuX (**6a**: R¹ = R² = SiMe₃, X = Cl; **6b**: R¹ = R² = SiMe₃, X = Br; **6c**: R¹ = R² = C₆H₅, X = Cl), quantitativ isolieren (Tabelle 1, Reaktion (4)). Im Vergleich zu den entsprechenden Ferrocenyl-funktionalisierten Bis(alkinyl)-Titanocenen läßt sich bei der Verwendung der Trimethylsilyl- oder Phenyl-substituierten Komplexe **5a** bzw. **5b** eine zu **2** entsprechende Spezies trotz breiter Variation der Reaktionsbedingungen nicht isolieren.

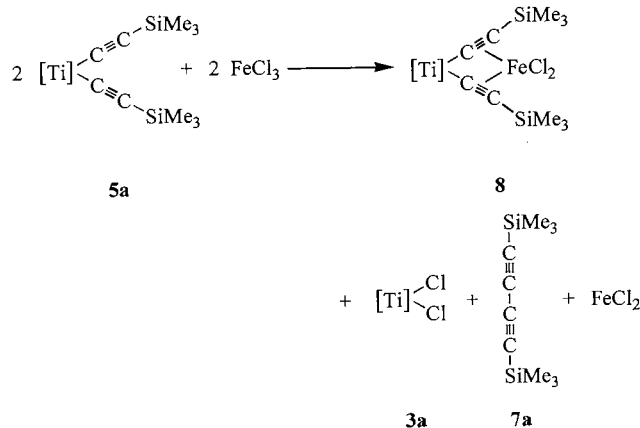
Die Bis(alkinyl)-Titanocene **5a–5c** eignen sich jedoch zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes: Bringt man [Ti](C≡CSiMe₃)(C≡CC₆H₅) (**5c**) mit gleichen Teilen CuCl₂ in Tetrahydrofuran oder Diethylether bei 25°C zur Reaktion, so bildet sich neben [Ti]Cl₂ (**3a**) [11], {[Ti](C≡CSiMe₃)(C≡CC₆H₅)}CuCl (**6d**) und freiem 1/n-[CuCl]_n das unsymmetrisch substituierte 1,3-Butadiin Me₃SiC≡C–C≡CC₆H₅ (**7c**) [20] (Tabelle 1). Die Entstehung von symmetrischen Kupplungsprodukten der Art R¹C≡C–C≡CR² (**7a**: R¹ = R² = SiMe₃, **7b**: R¹ = R² = C₆H₅) wird nicht beobachtet. Dies belegt, daß die in

Schema 1 aufgeführten Reaktionsschritte (c) und (d) einem intramolekularen Prozeß entsprechen (s.o.) (Reaktion (4)).



Während bei der Umsetzung von **5a–5c** mit CuX₂ (X = Cl, Br) alle in Reaktion (4) aufgeführten Produkte isoliert und eindeutig identifiziert werden konnten, läßt sich bei der Reaktion von **5a** mit CuX₂ (X = OAc, acac) nur {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}CuX₂ (**6e**: X = OAc, **6f**: X = acac) [21,22] zweifelsfrei spektroskopisch nachweisen.

Redox-Prozesse spielen zudem bei der Umsetzung von **5a** mit FeCl₃ zu {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}FeCl₂ (**8**) [17], [Ti]Cl₂ (**3a**) [11], Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃ (**7a**) [20] und FeCl₂ eine entscheidende Rolle (Reaktion (5)); weitere Verbindungen konnten unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden.



Die Redox-Partner sind in dieser Reaktion FeCl₃, welches zu FeCl₂ reduziert wird, und die Alkinyl-Liganden Me₃SiC≡C, die zu Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃ [20] gekuppelt werden.

Alle Produkte wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, ¹H-NMR, ¹³C{¹H}-NMR, MS) vollständig charakterisiert und mit den vorliegenden Daten von authentischen Verbindungen verglichen [11,17,20–22]. Die analytischen und spektroskopischen Daten des erstmals hergestellten Titan(IV)-Kupfer(II)-Komplexes **2** sind im Experimenten Teil aufgeführt.

3. Experimenten Teil

3.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å, Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysator der BASF AG) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N₂) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (Tetrahydrofuran, Diethylether: Natrium/Benzophenon; *n*-Pentan, Methylchlorid: CaH₂). Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde bei 25°C und 10⁻² mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin–Elmer FTIR Spektralphotometer 1000 an KBr-Preßlingen, als Film zwischen NaCl-Platten oder als Lösung zwischen CaF₂-Platten aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Bruker Avance 250 Spektrometer aufgenommen: ¹H-NMR (250.130 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl₃, δ = 7.27, rel. SiMe₄; ¹³C{¹H}-NMR (67.890 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl₃, δ = 77.0. FD- und EI-Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8400. C, H, N-Elementaranalysen: C, H, N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

Allgemeine Bemerkungen: Die Verbindungen **1** [9,10] und **5a–5c** [16b,18,19] wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.2. Umsetzung von [Ti](C≡CFc)₂ (**1**) mit CuCl₂.

3.2.1. Synthese von [Ti]Cl₂ (**3a**) und FcC≡C–C≡CFc (**4**)

[Ti](C≡CFc)₂ (**1**, 100 mg, 0.140 mmol) gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei –10°C in einer Portion zu CuCl₂ (20 mg, 0.150 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben. Man läßt 30 min bei dieser Temperatur rühren, wobei sich die Reaktionslösung von violett nach rot färbt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der erhaltene Rückstand durch Chromatographie an Kieselgur (Säulendimension: 4 × 15 cm, –30°C, *n*-Pentan) getrennt, wobei zunächst FcC≡C–C≡CFc (**4**) mit Diethylether und anschließend [Ti]Cl₂ (**3a**) mit Tetrahydrofuran eluiert werden kann.

Die Verbindungen **3a** (365 mg, 0.130 mmol, 93% bezogen auf eingesetztes **1**) und **4** (55 mg, 0.130 mmol, 93% bezogen auf eingesetztes **1**) wurden durch Ver-

gleich der spektroskopischen Daten mit authentischem **3a** [11] bzw. **4** [12a,c] charakterisiert.

3.2.2. Synthese von {[Ti](C≡CFc)₂}CuCl₂ (**2**)

[Ti](C≡CFc)₂ (**1**, 100 mg, 0.140 mmol) wird in 30 ml Diethylether gelöst und bei –10°C in einer Portion zu CuCl₂ (20 mg, 0.140 mmol) in 20 ml Diethylether gegeben. Man läßt 20 min bei dieser Temperatur rühren, wobei sich die Reaktionslösung von violett nach grün färbt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der erhaltene Rückstand mit kaltem Diethylether (2 × 5 ml) gewaschen. Man erhält {[Ti](C≡CFc)₂}CuCl₂ (**2**) als grünes Pulver in 42% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes **1**, 50 mg, 0.059 mmol).

Mp. 105°C (Zers.); IR (KBr, ν, cm⁻¹) 1973 (C≡C); EIMS [*m/e* (rel. Int.)] M⁺ 873 (5), M⁺ – Cl 837 (15), M⁺ – CuCl₂ 740 (100); Analyse für C₄₀H₄₄Cl₂CuFe₂Si₂Ti (870.37), ber. C, 55.17; H, 5.11. Gef. C, 54.73; H, 5.43%.

3.3. Umsetzung von [Ti](C≡CSiMe₃)₂ (**5a**) mit FeCl₃

Zu FeCl₃ (155 mg, 0.940 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei 25°C [Ti](C≡CSiMe₃)₂ (**5a**, 490 mg, 0.940 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben, wobei ein Farbumschlag von hellrot nach rot–violett stattfindet. Man läßt 1 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum kann aus dem violetten Rückstand mit *n*-Pentan Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃ (**7a**, 90 mg, 0.47 mmol, 50% bezogen auf eingesetztes **5a**) extrahiert werden (Nachweis durch IR-, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie) [20]. Der verbleibende Feststoff wird aus Tetrahydrofuran–*n*-Pentan bei –30°C fraktionierend kristallisiert.

[Ti]Cl₂ (**3a**, 185 mg, 0.47 mmol, 50% bezogen auf eingesetztes **5a**) wird durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit authentischem **3a** identifiziert [11]. Der Nachweis der paramagnetischen Verbindung {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}FeCl₂ (**8**, 300 mg, 0.47 mmol, 50% bezogen auf eingesetztes **5a**) erfolgt durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie [17]. Komplex **8** kann zudem durch Umsetzung mit CuCl in den diamagnetischen Komplex {[Ti](C≡C–SiMe₃)₂}CuCl (**6a**, 290 mg, 0.47 mmol, 100% bezogen auf eingesetztes **5a**) überführt werden (Nachweis durch IR-, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie) [17].

3.4. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [Ti](C≡CR¹)(C≡CR²) (**5a–5c**) mit CuX₂ (X = Cl, Br); Bildung von **3**, **6** und **7**

CuX₂ (X = Cl; 95 mg, 0.710 mmol; X = Br; 160 mg, 0.710 mmol) wird in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und

bei 25°C zu einer äquimolaren Menge an $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ (**5**, 0.710 mmol, 370 mg; **5a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **5b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **5c**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) in 50 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach 2 h Rühren bei 25°C wird die resultierende rote Reaktionslösung durch Kieselgur (3×4 cm) filtriert, um entstandenes $1/n[\text{CuCl}]_n$ abzutrennen. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile des orange-roten Eluats im Ölpumpenvakuum entfernt. Im Produktgemisch sind insgesamt drei Verbindungen, nämlich **3**, **6** und **7** im Verhältnis von 1:1:1 enthalten: $[\text{Ti}]\text{X}_2$ (**3a**: $\text{X} = \text{Cl}$; **3b**: $\text{X} = \text{Br}$), $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (**7a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **7b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **7c**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) und $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}\equiv\text{CR}^2)_2\}\text{CuX}$ (**6a**: $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **6b**: $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; **6c**: $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **6d**: $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$). Sie können durch Chromatographie an Kieselgel (Säulendimension: 3×15 cm, -20°C , *n*-Pentan) in die einzelnen Komponenten getrennt werden.

Ausbeuten: Umsetzung von **5a** mit CuCl_2 : **3a**: 130 mg (0.33 mmol, 45% bezogen auf eingesetztes **5a**). **6a**: 180 mg (0.30 mmol, 40% bezogen auf eingesetztes **5a**). **7a**: 50 mg (0.28 mmol, 40% bezogen auf eingesetztes **5a**).

Umsetzung von **5a** mit CuBr_2 : **3b**: 110 mg (0.25 mmol, 30% bezogen auf eingesetztes **5a**). **6b**: 180 mg (0.29 mmol, 40% bezogen auf eingesetztes **5a**). **7a**: 40 mg (0.21 mmol, 30% bezogen auf eingesetztes **5a**).

Umsetzung von **5b** mit CuCl_2 : **3a**: 120 mg (0.30 mmol, 40% bezogen auf eingesetztes **5a**). **6c**: 150 mg (0.24 mmol, 35% bezogen auf eingesetztes **5a**). **7b**: 70 mg (0.34 mmol, 45% bezogen auf eingesetztes **5a**).

Umsetzung von **5c** mit CuCl_2 : **3a**: 110 mg (0.28 mmol, 40% bezogen auf eingesetztes **5a**). **6a**: 200 mg (0.32 mmol, 45% bezogen auf eingesetztes **5a**). **7c**: 50 mg (0.25 mmol, 35% bezogen auf eingesetztes **5a**).

3.5. Umsetzung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**5a**) mit $\text{Cu}(\text{acac})_2$; Darstellung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{acac})$ (**6f**)

Man erhitzt eine Lösung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**5a**, 320 mg, 0.620 mmol) und $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (380 mg, 1.460 mmol) in 50 ml Toluol auf $75-80^\circ\text{C}$. Nach einer Reaktionszeit von 8 h wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der dunkelbraune, ölige Rückstand wird in *n*-Pentan gelöst und durch Kieselgur (3×5 cm) filtriert. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt. Man erhält $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{acac})$ (**6f**) in einer Ausbeute von 195 mg (0.290 mmol, 46% bezogen auf eingesetztes **5a**). Die Charakterisierung von **6f** erfolgte durch den Vergleich der erhaltenen spektroskopischen Daten (IR-, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie) mit authentischem **6f** [21].

3.6. Umsetzung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**5a**) mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$; Darstellung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}(\text{OAc})$

Bei der Umsetzung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**5a**, 280 mg, 0.542 mmol) mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (100 mg, 0.542 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran bei 25°C erfolgt innerhalb von 30 min eine geringfügige Farbvertiefung der orangefarbenen Reaktionslösung. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der orange-rote Rückstand wird an Kieselgur (Säulendimension: 3×15 cm, -30°C , *n*-Pentan) chromatographiert. $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**7a**) kann mit *n*-Pentan (Ausbeute: 50 mg, 0.252 mmol, 93% bezogen auf eingesetztes **5a**) und $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuOAc}$ (**6e**, Ausbeute: 155 mg, 0.241 mmol, 89% bezogen auf eingesetztes **5a**) mit Tetrahydrofuran eluiert werden.

Die Charakterisierung der Verbindungen **6e** und **7a** wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit authentischem **6e** [22] bzw. **7a** [20] vorgenommen.

3.7. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**5a**) mit MCl_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)

MCl_2 (0.620 mmol; $\text{M} = \text{Pd}$, 180 mg; $\text{M} = \text{Pt}$, 270 mg) in 20 ml Tetrahydrofuran fügt man zu einer äquimolaren Menge an $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**5a**, 0.620 mmol, 320 mg) gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran. Es beginnt sich bei 25°C elementares M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) abzuscheiden. Nach 3 h Rühren bei 25°C wird mit Tetrahydrofuran durch Kieselgur (3×5 cm) filtriert um das gebildete Metall M abzutrennen. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile des roten Eluats im Ölpumpenvakuum entfernt. Im Produktgemisch liegen zwei Verbindungen im Verhältnis von 1:1 vor: $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**3a**) und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**7a**). Sie können durch Chromatographie an Kieselgel (Säulendimension: 4×15 cm, -20°C , *n*-Pentan) getrennt werden: **7a** wird mit *n*-Pentan (Ausbeute: 120 mg, 0.614 mmol, 99% bezogen auf eingesetztes **5a**) und **3a** mit Methylchlorid (Ausbeute: 230 mg, 0.585 mmol, 96% bezogen auf eingesetztes **5a**) eluiert.

Die Charakterisierung von **3a** bzw. **7a** wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit authentischem **3a** [11] bzw. **7a** [20] vorgenommen.

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Konrad-Adenauer-Stiftung (W.F.) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Ahrens und Frau U. Stöß sind wir für das Erstellen dieses Manuskripts und Frau Ute Winterhalter und Herrn Th. Jannack für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

Literatur

- [1] z.B. (a) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev. im Druck*. (b) H. Lang, G. Rheinwald, *J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.* (1999) 1. (c) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1. (d) J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 79. (e) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 219. (f) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113. (g) W. Beck, B. Niemer, M. Wiesner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 923.
- [2] (a) M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4817. (b) H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1993) 85.
- [3] (a) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner, J. Strähle, *Organometallics* 18 (1999) 598. (b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Organometallics* 12 (1993) 5008.
- [4] K. Köhler, S.J. Silverio, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, H. Lang, *Organometallics* 16 (1997) 4970.
- [5] (a) H. Lang, W. Frosch, in: H. Werner, P. Schreier (Eds.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 1998, p. 177. (b) M.D. Janssen, M. Herres, A. Dedieu, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 925.
- [6] z.B. (a) R.Y.K. Taylor, *Organo Copper Reagents, A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, 1994. (b) B.J. Hathaway, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 5, Pergamon, Oxford, 1987, p. 533. (c) R.J. Lancashire, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 5, Pergamon, Oxford, 1987, p. 775. (d) G. van Koten, S.L. James, J.T.B.H. Jastrzebski, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 3, Pergamon, Oxford, 1996, p. 57. (e) C.E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* 131 (1994) 1. (f) C.E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* 115 (1992) 141. (g) A.M. Sladkov, I.R. Golding, *Russ. Chem. Rev.* 48 (1979) 868. (h) H. Hunsdiecker, C. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 75 (1942) 291. (i) J. Cason, B.M. Walker, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 669. (j) N.J. Bunce, N.G. Murray, *Tetrahedron* 27 (1971) 5323.
- [7] (a) W. Frosch, S. Back, G. Rheinwald, K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics*, eingereicht. (b) W. Frosch, H. Lang, *Organometallics*, eingereicht.
- [8] z.B. (a) S. Knoblauch, F. Hartl, D.J. Stufkens, H. Henning *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 303. (b) F. Thaler, C.D. Hubbard, F.W. Heinemann, R. van Eldik, S. Schindler, I. Fabian, A.M. Dittler-Klingemann, F.E. Hahn, *C. Orvis Inorg. Chem.* 37 (1998) 4022. (c) W. Kaim, J. Rall *Angew. Chem.* 108 (1996) 47. (d) J. Hanss, H.J. Krüger *Angew. Chem.* 108 (1996) 2989. (e) M. Becker, S. Schindler *GIT Lab.* 10 (1996) 973.
- [9] (a) S. Back, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* 17 (1998) 41. (b) S. Back, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 563 (1998) 73.
- [10] Für ähnliche Verbindungen siehe auch: (a) Y. Hayashi, M. Osawa, K. Kobayashi, Y. Wakatsuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 1617. (b) Y. Hayashi, M. Osawa, J. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* 542 (1997) 241.
- [11] (a) M.F. Lappert, C.J. Pickett, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 805. (b) P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding, R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2106.
- [12] (a) N.D. Jones, M.O. Wolf, D.M. Giaquinta, *Organometallics* 16 (1997) 1352. (b) J.-G. Rodriguez, A. Oñate, R.M. Martín-Villamil, I. Fonseca, *J. Organomet. Chem.* 513 (1996) 71. (c) Z. Yuan, G. Stringer, I.R. Robe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, N.J. Taylor, T.B. Marder, *J. Organomet. Chem.* 452 (1993) 115. (d) T.S. Abram, W.E. Watts, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.* 6 (1976) 31. (e) M. Rosenblum, N.M. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* 6 (1966) 173. (f) K. Schlögl, H. Egger, *Monatsh. Chem.* 94 (1963) 376.
- [13] S. Back, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [14] (a) J. Forniés, M.A. Gomez-Saso, E. Lalinde, F. Martinez, M.T. Moreno, *Organometallics* 11 (1992) 2873. (b) J.R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, F. Martinez, *Organometallics* 15 (1996) 4537. (c) J.R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, F. Martinez, *J. Organomet. Chem.* 470 (1994) C15. (d) J.R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martin, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2196.
- [15] J.R. Berenguer, L.R. Falvello, J. Forniés, E. Lalinde, M. Tomás, *Organometallics* 12 (1993) 6.
- [16] (a) H. Lang, S. Blau, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Organometallics* 14 (1995) 1850. (b) H. Lang, W. Frosch, I.Y. Wu, S. Blau, B. Nuber, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6266. (c) H. Lang, Chr. Weber, *Organometallics* 14 (1995) 4415.
- [17] (a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 409 (1991) C7. (b) M. Herres, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 480 (1994) 235.
- [18] H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch. Teil B* 45 (1990) 212.
- [19] Für ähnliche Systeme siehe auch: (a) G.L. Wood, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 382. (b) A. Sebal, P. Fritz, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta A* 41 (1985) 1405. (c) R. Jimenez, M.C. Barral, V. Moreno, A. Santos, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 281. (d) A.D. Jenkins, M.F. Lappert, R.C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 165. (e) J.H. Teuben, H.J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 17 (1969) 87. (f) M. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 383.
- [20] W.E. Davidsohn, M.C. Henry, *Chem. Rev.* 67 (1967) 73.
- [21] K. Köhler, Ph.D. Thesis, Universität Heidelberg, 1996.
- [22] H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 82.