

# Alkinstabilisierte monomere Organo-Kupfer(I)-Verbindungen als Organyl-Transfer Reagenzien

W. Frosch, S. Back, H. Lang \*

Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Strasse der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Deutschland

Eingegangen am 3 Mai 2000; eingegangen in revidierter Form am 23 Juni 2000

Herrn Professor Dr Henri Brunner zum 65. Geburtstag gewidmet

## Abstract

The reaction chemistry of the monomeric organo-copper(I) species  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$   $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}; \text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ; **1a**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; **1b**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **1c**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ; **1d**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ ; **1e**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{'Bu}$ : **8a**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ; **8b**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ } towards different inorganic and organic reagents is described.

On treatment of **1a–1e** with one equivalent of  $\text{X}_2$  (**2a**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **2b**:  $\text{X} = \text{I}$ ) selective cleavage of the copper–carbon  $\sigma$ -bond is observed, producing  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuX}$  (**4a**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **4b**:  $\text{X} = \text{I}$ ) along with  $\text{R-X}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ : **3a**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; **3b**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **3c**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ; **3d**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ ; **3e**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ;  $\text{X} = \text{I}$ : **3f**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ; **3g**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ ). Treatment of  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CR}^3$  (**1d**:  $\text{R}^3 = \text{'Bu}$ , **1e**:  $\text{R}^3 = \text{SiMe}_3$ ) with  $\text{ICN}$  (**7**) produces  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuCN}$  (**9**) and **3f** or **3g**. Copper–carbon  $\sigma$ -bond cleavage is also obtained, when **1a** or **8b** is treated with stoichiometric amounts of  $\text{HX}$  (**10a**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **10b**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{NEt}_3\text{HCl}$ .

In contrast, a carbon–carbon coupling is observed when  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$  (**1**, **8**) is reacted with  $\text{R}^2\text{-X}$  ( $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) in a 1:1 molar ratio. This yields  $\text{R}^2\text{-R}$  and  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuX}$  ( $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ : **4a**,  $\text{X} = \text{Br}$ ; **4b**:  $\text{X} = \text{I}$ ; **4c**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ;  $\text{R}^1 = \text{'Bu}$ : **11a**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ; **11b**:  $\text{X} = \text{Br}$ ; **11c**:  $\text{X} = \text{I}$ ). The latter molecules can be transformed into the corresponding starting materials **1** or **8** by their reaction with, e.g.,  $\text{LiR}$  (**5**). However, when aromatic halides, such as  $\text{IC}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ , are added to  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CR}^3$  (**1d**:  $\text{R}^3 = \text{'Bu}$ , **1e**:  $\text{R}^3 = \text{SiMe}_3$ ), elimination of  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CR}^3$  takes place and the titanium(IV)–copper(I) acetylide  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CCu})\}_2$  (**15**) is formed.

In addition, organo copper(I) compounds can be considered as key molecules in the decarboxylative bromination of copper(I) carboxylates: heating the copper(I)-carboxylate  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuO}_2\text{CR}^2$  (**6a**:  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ , **6b**:  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) to  $100^\circ\text{C}$  produces the organo copper(I) species **1a** and **1b** by loss of  $\text{CO}_2$ . On treatment of **1a** and **1b** with equimolar amounts of  $\text{Br}_2$ , oxidative cleavage of the Cu–C  $\sigma$ -bond is induced and  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuBr}$  (**4a**) as well as  $\text{R}^2\text{-Br}$  are formed. Complex **4a** can be transformed to the starting material **6a** or **6b** by subsequent reaction with  $\text{AgO}_2\text{CR}^2$  ( $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) on precipitation of  $\text{AgBr}$ .

All compounds synthesized were characterized by elemental analysis and spectroscopy (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ). The organic products were characterized additionally by GC–mass spectrometry. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Bis(alkynyl) titanocenes; Organic synthesis; Organo-copper(I); Transfer reagents

## Zusammenfassung

Das Reaktionsverhalten der monomeren Organo-Kupfer(I)-Verbindungen  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$   $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}; \text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ; **1a**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; **1b**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **1c**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ; **1d**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ ; **1e**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{'Bu}$ : **8a**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ; **8b**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ } gegenüber verschiedenen anorganischen und organischen Reagenzien wird vorgestellt.

Die Komplexe **1a–1e** reagieren mit einem Äquivalent  $\text{X}_2$  (**2a**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **2b**:  $\text{X} = \text{I}$ ) unter selektiver Spaltung der Kupfer–Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuX}$  (**4a**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **4b**:  $\text{X} = \text{I}$ ) und  $\text{R-X}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ : **3a**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; **3b**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **3c**,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ; **3d**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ ; **3e**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ;  $\text{X} = \text{I}$ : **3f**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ; **3g**,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ ). Läßt man  $\text{ICN}$  (**7**) auf  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CR}^3$  (**1d**:  $\text{R}^3 = \text{'Bu}$ , **1e**:  $\text{R}^3 = \text{SiMe}_3$ ) einwirken, so bildet sich  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuCN}$  (**9**) und **3f** oder **3g**.

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

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

Eine Spaltung der Kupfer–Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung erfolgt ebenfalls, wenn **1a** oder **8b** mit stöchiometrischen Mengen von HX (**10a**: X = Br, **10b**: X = Cl), NH<sub>4</sub>Cl oder NEt<sub>3</sub>HCl zur Reaktion gebracht wird.

Im Gegensatz dazu gelingt die Knüpfung einer Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindung, wenn man {[Ti](C≡CR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>}CuR (**1**, **8**) mit R<sup>2</sup>-X (R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C≡CSiMe<sub>3</sub>; X = Cl, Br, I) im Verhältnis von 1:1 zur Reaktion bringt. Dabei bilden sich selektiv die Verbindungen R<sup>2</sup>-R und {[Ti](C≡CR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>}CuX (R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>: **4a**, X = Br; **4b**: X = I; **4c**: X = Cl; R<sup>1</sup> = <sup>t</sup>Bu: **11a**: X = Cl; **11b**: X = Br; **11c**: X = I). Durch die Umsetzung der letztgenannten Moleküle mit z.B. LiR (**5**) können die entsprechenden Ausgangsverbindungen **1** bzw. **8** zurückerhalten werden. Bringt man jedoch {[Ti](C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CuC≡CR<sup>3</sup> (**1d**: R<sup>3</sup> = <sup>t</sup>Bu; **1e**: R<sup>3</sup> = SiMe<sub>3</sub>) mit halogenierten Aromaten wie IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4 zur Reaktion, so erhält man unter Eliminierung von Me<sub>3</sub>SiC≡CR<sup>3</sup> das Titan(IV)–Kupfer(I)-Acetylid {[Ti](C≡CSiMe<sub>3</sub>)(C≡CCu)}<sub>2</sub> (**15**).

Organo-Kupfer(I)-Verbindungen sind zudem zentraler Bestandteil der Decarboxylierung mit nachfolgender Bromierung von Kupfer(I)-Carboxylaten: Erwärmt man das Kupfer(I)-Carboxylat {[Ti](C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CuO<sub>2</sub>CR<sup>2</sup> (**6a**: R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, **6b**: R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) auf 100°C, so bilden sich unter Freisetzung von CO<sub>2</sub> die Organo-Kupfer(I)-Spezies **1a** oder **1b**. Deren nachfolgende Umsetzung mit äquimolaren Mengen an Br<sub>2</sub> führt unter oxidativer Spaltung der Cu–C  $\sigma$ -Bindung zu {[Ti](C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CuBr (**4a**) und R<sup>2</sup>-Br. Verbindung **4a** kann durch die Umsetzung mit AgO<sub>2</sub>CR<sup>2</sup> (R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in die entsprechenden Ausgangsmoleküle **6a** oder **6b** umgewandelt werden.

Alle dargestellten Verbindungen wurden durch die Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR) charakterisiert. Die organischen Reaktionsprodukte wurden darüber hinaus GC–massenspektrometrisch nachgewiesen. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

## 1. Einleitung

Organo-Kupfer(I)-Verbindungen der allgemeinen Art [CuR] (R = einfach gebundener, organischer Rest) stellen eine Verbindungsklasse dar, die sich erfolgreich zur Synthese einer breiten Palette verschiedenartiger organischer und metallorganischer Moleküle einsetzen läßt [1]. Die Übertragung der Bausteine R erfolgt dabei regio-spezifisch bzw. stereo- und chemoselektiv. Dennoch ist nur wenig über die Eigenschaften der reaktiven Spezies in solchen Kupfer-assistierten Reaktionen bekannt [1]. Gründe hierfür sind u.a. in der oft schwierigen Handhabung und den unterschiedlichen Aggregationsgraden der entsprechenden Kupfer(I)-Organyle im Festkörper und in Lösung gegeben [2]. Aufgrund dieser Tatsache sind einkernige und damit wohldefinierte Organo-Kupfer(I)-Komplexe grundsätzlich von großem Interesse [3]. Eine einfache Möglichkeit monomere Organo-Kupfer(I)-Verbindungen zu stabilisieren, ist in der Verwendung der zweizähligen Chelatliganden [Ti](C≡CR<sup>1</sup>)<sub>2</sub> {[Ti] = ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ti; R<sup>1</sup> = einbindiger organischer Rest} (Typ A Molekül) gegeben [4].



Heterobimetallische Titan(IV)–Kupfer(I)-Komplexe der allgemeinen Art {[Ti](C≡CR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>}CuR (Typ B Molekül) sind auf unterschiedlichen Reaktionswegen zugänglich und im Vergleich zu den unkomplexierten Kupfer(I)-Organylen [CuR] sicherer zu handhaben [4,5]. In Verbindungen des Typs B weist das Kupfer(I)-Zentrum eine trigonal-planare Umgebung auf und die

(C≡CR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>CuR-Einheit repräsentiert ein 16-Valenzelektronen-Komplex-Fragment. Der organische Rest R ist in diesen Verbindungen an das Kupferatom  $\sigma$ -gebunden, während die beiden Alkynyl-Liganden  $\eta^2$ -koordiniert sind.

Wir berichten hier über ausgewählte Reaktionen monomerer, alkinstabilisierter Organo-Kupfer(I)-Verbindungen gegenüber unterschiedlichen anorganischen und organischen Substraten.

## 2. Resultate und Diskussion

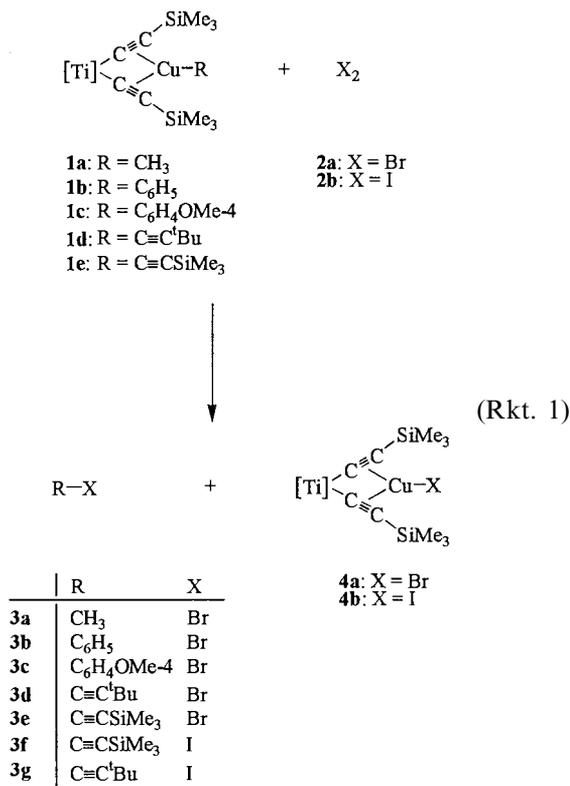
### 2.1. Umsetzung von {[Ti](C≡CR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>}CuR (**1**, **8**) mit Halogenen und Pseudohalogen-Verbindungen

Bringt man äquimolare Mengen von {[Ti](C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CuR (**1a**: R = CH<sub>3</sub>, **1b**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **1c**: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4; **1d**: R = C≡C<sup>t</sup>Bu, **1e**: R = C≡CSiMe<sub>3</sub>) und X<sub>2</sub> (**2a**: X = Br, **2b**: X = I) in Diethylether im Temperaturbereich von –70°C bis +25°C zur Reaktion, so bilden sich unter Abscheidung von {[Ti](C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CuX (**4a**: X = Br, **4b**: X = I) die Organohalogen-Verbindungen R–X (**3a**–**3f**) in quantitativer Ausbeute (Rkt. 1).

Die Komplexe **4a** bzw. **4b** lassen sich durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen der Lithiumorganyle LiR (**5a**: R = CH<sub>3</sub>, **5b**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, **5c**: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4, **5d**: R = C≡C<sup>t</sup>Bu, **5e**: R = C≡CSiMe<sub>3</sub>) in Diethylether bei –70°C wieder in die Ausgangsverbindungen **1a**–**1e** zurückführen (Schema 1).

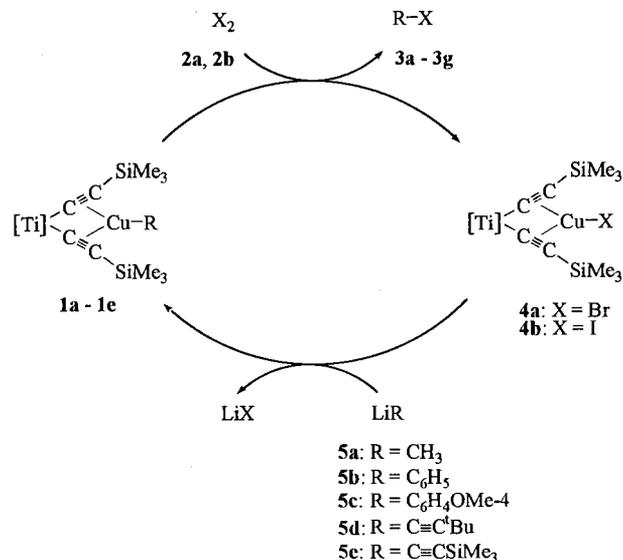
Die oxidative Spaltung der Kupfer–Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung in den heterobimetallischen Titan(IV)–Kupfer(I)-Komplexen **1a**–**1e** durch Zugabe von X<sub>2</sub> ist essentieller Bestandteil der in Schema 2 beschriebenen Reaktionsfolgen [Schema 2, Reaktionswege (a)–(c)].

Diese zeigen die Decarboxylierung von **6a** und **6b** [Schema 2, Reaktionsweg (a)], die Bromierung von **1a** und **1b** [Schema 2, Reaktionsweg (b)] sowie die erneute Einführung der Carboxylat-Funktion in **4a** unter Bildung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuO}_2\text{CR}^2$  (**6a**:  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ , **6b**:  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) [Schema 2, Reaktionsweg (c)] [6].

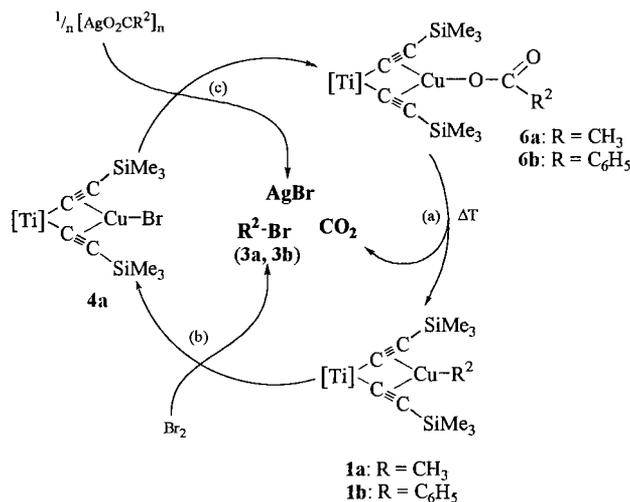


Die Decarboxylierung der Komplexe **6a** und **6b** kann durch kurzzeitiges Erwärmen in Toluol auf 100°C erreicht werden. Während die Isolierung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuCH}_3$  (**1a**) gelingt, muß das instabilere  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuC}_6\text{H}_5$  (**1b**) direkt mit  $\text{Br}_2$  zu **4a** und **3b** umgesetzt werden, um eine merkliche Zersetzung von **1b** zu vermeiden [8]. Die Reaktion von **1a** mit  $\text{Br}_2$  im Verhältnis von 1:1 wird bei  $-70^\circ\text{C}$  in Diethylether als Lösungsmittel vorgenommen. Nach Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  werden **3a** und **4a** in quantitativer Menge erhalten. Der Nachweis von **3a** und **3b** wurde GC-MS-analytisch vorgenommen, der von **4a** spektroskopisch. Die Rückführung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuBr}$  (**4a**) in die Kupfer(I)-Carboxylate **6a** und **6b** gelingt durch deren Reaktion mit äquimolaren Mengen an  $\text{AgO}_2\text{CR}^2$  in Methylenechlorid bei  $25^\circ\text{C}$  unter Abscheidung von Silberbromid in quantitativer Ausbeute.

Die in Schema 2 aufgeführten Reaktionsfolgen, d.h. die Decarboxylierung von **6a** und **6b** [Schritt (a)], die anschließende Bromierung der gebildeten Kupfer(I)-Organyle **1a** bzw. **1b** [Schritt (b)] sowie die Reaktion von **4a** mit  $\text{AgO}_2\text{CR}^2$  [Schritt (c)] können als Elementarschritte der Hunsdiecker-Reaktion, der Verkürzung



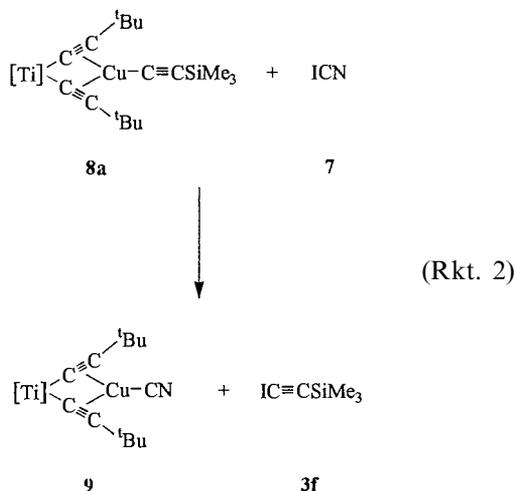
Schema 1. Regenerative Umwandlung der Komplexe **4a** und **4b** in **1a–1e** durch deren Umsetzung mit **5a–5e**.



Schema 2. Decarboxylierung von **6a** bzw. **6b** mit nachfolgender Bromierung von gebildetem **1a** bzw. **1b** zu **4a** und **3a** bzw. **3b**; Elementarschritte der Hunsdiecker-Reaktion [6,7].

von Kohlenstoffketten um ein C-Atom, angesehen werden [7]. Diese Umsetzung entspricht formal dem Ersatz der Carboxyl-Funktion durch ein Halogenatom.

Verwendet man anstelle der Halogene  $\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) Iodcyan (**7**), so erhält man bei dessen Reaktion mit  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**8a**) in Diethylether bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Abscheidung des schwerlöslichen Komplexes  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CuCN}$  (**9**) das Iodoalkinyl  $\text{IC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**3f**) in quantitativer Ausbeute. Die Isolierung von **3f** gelingt destillativ oder durch Extraktion mit Diethylether (Rkt. 2).



Die Charakterisierung der Produkte **3f** und **9** erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit authentischem **3f** und **9**; **3f** wurde zusätzlich durch GC-massenspektrometrische Untersuchungen nachgewiesen [4,9].

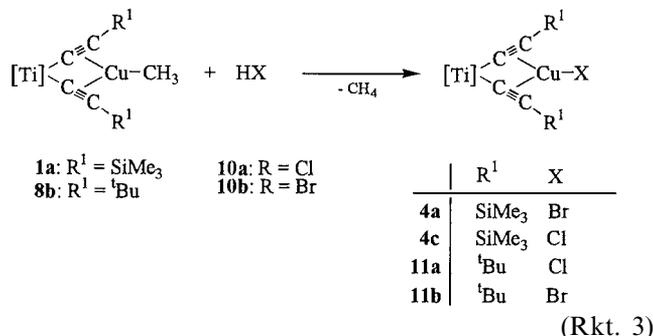
Die Komplexe  $\{[\text{Ti}](\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CuX}$  (**9**: X = CN, **11a**: X = Cl, **11b**: X = Br, **11c**: X = I) konnten zudem auf unabhängigem Weg durch die Reaktion von  $[\text{Ti}](\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2$  mit CuX (X = CN, Cl, Br, I) dargestellt und charakterisiert werden [4].

## 2.2. Umsetzung von $\{[\text{Ti}](\text{C} \equiv \text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$ (**1**, **8**) mit Halogenwasserstoffsäuren; C–C-Kupplungsreaktionen

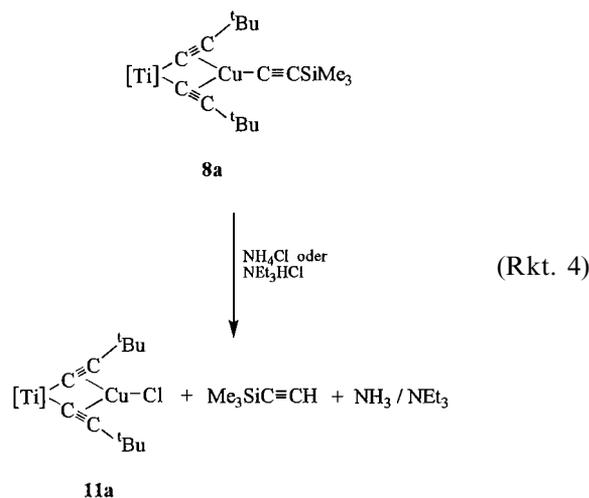
In Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, daß heterobimetallische Komplexe der Art  $\{[\text{Ti}](\text{C} \equiv \text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$  (**1**, **8**) mit Halogenen und z.B. Iodcyan unter selektiver Spaltung der Kupfer–Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung im CuR-Fragment zu den entsprechenden Kupfer(I)-Halogenid-Komplexen **4a** und **4b** sowie den entsprechenden Organohalogen-Verbindungen R–X (**3a**–**3g**) reagieren. Die Spaltung der Titan–Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen in den  $\text{Ti}(\text{C} \equiv \text{CR}^1)_2$ -Bausteinen der Komplexe **1a**–**1e** durch  $\text{X}_2$  wurde unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet, welches im Gegensatz dazu für Organyl-funktionalisierte Metallocene mit Metallen der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente typisch ist [10]. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wird beobachtet, wenn Metallocene des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^4)_2\text{Ti}(\text{R}^5)_2$  mit Brönsted-Säuren zur Reaktion gebracht werden [10]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der heterobimetallischen Komplexe **1** und **8** gegenüber unterschiedlichen Substraten wurden beide Komplexe mit den Halogenwasserstoffsäuren HX (**10a**: X = Cl, **10b**: X = Br) zur Reaktion gebracht.

Läßt man bei  $-70^\circ\text{C}$  auf  $\{[\text{Ti}](\text{C} \equiv \text{CR}^1)_2\}\text{CuCH}_3$  (**1a**:  $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ , **8b**:  $\text{R}^1 = {}^t\text{Bu}$ ) äquimolare Mengen an **10a** bzw. **10b** in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel einwirken, so erhält man in quantitativer Ausbeute unter

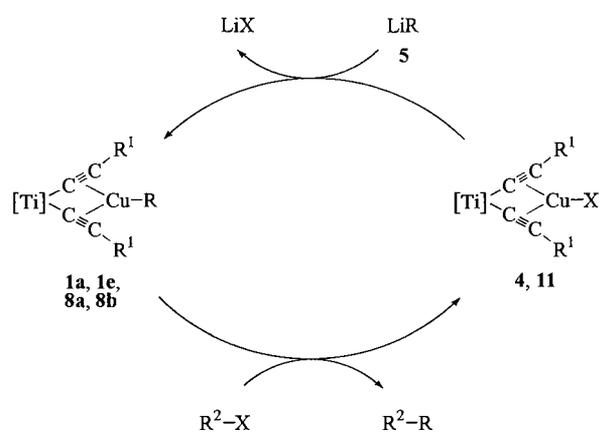
Freisetzung von  $\text{CH}_4$  die entsprechenden Kupfer(I)-Halogenide **4a**, **4c**, **11a** bzw. **11b** (Rkt. 3).



Wie bereits bei der Umsetzung von **1** bzw. **8** mit  $\text{X}_2$  festgestellt wurde, finden selbst bei der Verwendung eines Überschusses an HX keine weiteren Reaktionen statt. Die Kupfer(I)-Halogenide **4a**, **4c**, **11a** bzw. **11b** werden ebenfalls gebildet, wenn man anstelle der Wasserstoffsäure HX die Hydrochloride des Ammoniaks bzw. des Triethylamins,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ , mit **1** oder **8** zur Reaktion bringt. Auch hier steht die selektive Spaltung der Kupfer–Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindung im Vordergrund (Rkt. 4).



Die oxidative Kupplung von terminalen Alkinen zu symmetrischen Diinen, die sog. Glaser-Reaktion [11], gehört zu den Standard-Methoden der Acetylen-Chemie. Zur Durchführung solcher C–C-Kupplungsreaktionen stehen mehrere Varianten zur Auswahl, von denen wir uns im Rahmen dieser Untersuchungen mit zwei näher befaßt haben: (1) Die oxidative Kupplung eines terminalen Alkins in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Sauerstoff und des Kupfer(I)-Chlorids **11a** und (2) die oxidative Kupplung von Kupfer(I)-Acetylenen in Form des  $\{[\text{Ti}](\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CuC} \equiv \text{CR}^3$ -Komplexes ( $\text{R}^3 = \text{SiMe}_3$ , <sup>t</sup>Bu) mit atmosphärischem Sauerstoff. Gefunden wurde, daß unter Glaser-typischen Bedingungen in beiden Fällen keine Reaktion zwischen den Reaktanden eintritt. Die eingesetzten Substrate konnten vollständig zurückgewonnen werden.



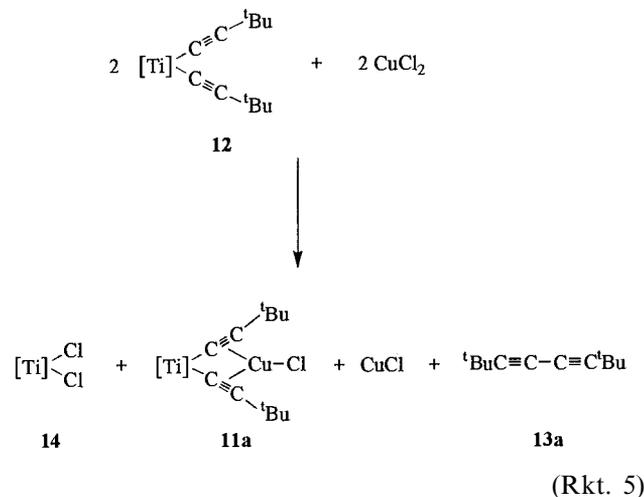
	R <sup>2</sup>	X		R	R <sup>2</sup>
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub>	Br	<b>13b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>3b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	<b>13c</b>	CH <sub>3</sub>	C≡CSiMe <sub>3</sub>
<b>3f</b>	C≡CSiMe <sub>3</sub>	I	<b>13d</b>	C≡CSiMe <sub>3</sub>	C≡CSiMe <sub>3</sub>
<b>3h</b>	CH <sub>3</sub>	I			
<b>3i</b>	CH <sub>3</sub>	Cl			

Schema 3. C–C-Knüpfungsreaktionen unter Verwendung der monomeren Kupfer(I)-Komplexe **1a**, **1e**, **8a** bzw. **8b**.

In der Glaser-Reaktion sind Kupfer(II)-Ionen die eigentlichen Oxidationsmittel [1,2,11]. Die Verwendung von Sauerstoff dient dazu, diese Ionen aus dem reduzierten Kupfer(I)-Baustein zu regenerieren. Die Kupfer(I)-Komplexe sind unter den genannten Reaktionsbedingungen offenbar gegenüber der Oxidation beständig. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in unabhängigen Arbeiten bei dem Versuch der Oxidation von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Cu}^+\text{BF}_4^-$  durch O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemacht. Selbst nach breiter Variation der Reaktionsbedingungen konnten keine Oxidationsprodukte des Kupferbausteins erhalten werden [12,13].

Aufgrund dieser Tatsache wurde versucht, Kupfer(II)-Ionen in den metallorganischen  $\pi$ -Pinzetten  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$  zu stabilisieren und die erhaltenen heterobimetallischen Titan(IV)–Kupfer(II)-Komplexe als aktive Spezies in der oxidativen Kupplung von Alkinen einzusetzen. Bringt man z.B. das Bis(alkinyl)-Titanocen  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2$  (**12**) mit CuCl<sub>2</sub> im Verhältnis von 1:1 in Tetrahydrofuran bei 25°C zur Reaktion, so kann das gewünschte Produkt  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CuCl}_2$  nicht isoliert werden. Man erhält unter oxidativer Kupplung der beiden titangebundenen Alkinyl-Liganden <sup>t</sup>BuC≡C das symmetrische Butadiin <sup>t</sup>BuC≡C–C≡C<sup>t</sup>Bu (**13a**); als weitere Produkte werden  $[\text{Ti}]_2\text{Cl}_2$  (**14**),  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CuCl}$  (**11a**) und  $[\text{CuCl}]$  erhalten (Rkt. 5).

Ein denkbarer Mechanismus für die Bildung der oben aufgeführten Produktpalette bei der Umsetzung von **12** mit CuCl<sub>2</sub> wurde für andere Übergangsmetallhalogenide wie MCl<sub>2</sub> (M = Pd, Pt, ...) und M'Cl<sub>3</sub> (M' = Fe, Au, ...) vorgeschlagen [14].



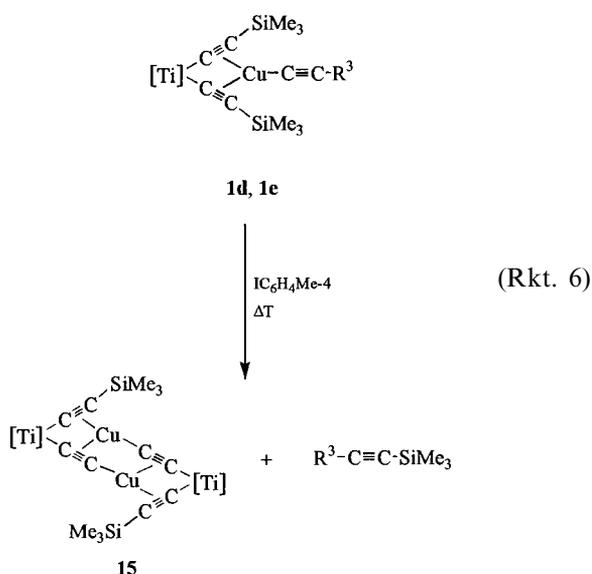
### 2.3. Umsetzung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$ (**1**, **8**) mit Organohalogen-Verbindungen; C–C-Knüpfungsreaktionen

Die Komplexe  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$  lassen sich auch als Organyltransfer-Reagenzien unter Knüpfung von Kohlenstoff–Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen einsetzen (Schema 3).

Die Darstellung der R<sup>2</sup>–R Moleküle **13a**–**13c** (Schema 3) gelingt in der Reaktion von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$  (**1a**, **1e**, **8a**, **8b**) mit äquimolaren Mengen an R<sup>2</sup>–X (**3**) in Diethylether bei tiefer Temperatur (Schema 3). Als weiteres Produkt wird  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuX}$  (R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>: **4a**, X = Br; **4b**, X = I; **4c**, X = Cl; R<sup>1</sup> = <sup>t</sup>Bu: **11a**, X = Cl; **11b**, X = Br) gebildet. Die Ausbeuten an gebildetem **4a**–**4c**, **11a**, **11b** und **13b**–**13d** sind quantitativ. Die Kupfer(I)-Halogenide **4** und **11** lassen sich analog zu der in Schema 1 aufgeführten Reaktion durch ihre Umsetzung mit den metallorganischen Reagenzien unter Abscheidung von LiX in die entsprechenden alkinylstabilisierten Kupfer(I)-Organylausgangsverbindungen **1a**, **1e**, **8a** und **8b** überführen (Schema 3).

In der Reaktion von **1** bzw. **8** mit **3** fallen **4** sowie **11** als schwerlösliche Niederschläge aus der Reaktionslösung aus, während **13d** in Lösung bleibt. Die Isolierung dieser Verbindungen gelingt durch fraktionierende Destillation des Reaktionsgemisches. Während die Reaktion von **1** und **8** mit Alkyl- sowie Alkinylhalogeniden zur Knüpfung von Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen unter Bildung von R<sup>2</sup>–R-Molekülen führt, beobachtet man bei der Umsetzung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CR}^3$  (**1e**: R<sup>3</sup> = SiMe<sub>3</sub>, **1f**: R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Arylhalogeniden wie IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4 ein anderes Reaktionsverhalten als bei Reaktionen vom Stephens–Castro-Typ [15] zu erwarten wäre: Als Produkte werden das dimere Titan(IV)–Kupfer(I)-Acetylid  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CCu})\}_2$  (**15**) [4,16] sowie Me<sub>3</sub>SiC≡CR<sup>3</sup> (R<sup>3</sup> = SiMe<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gebildet. Die Entstehung dieser

Produkte hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab: Während bei 25°C keine Reaktion stattfindet, werden ab 70°C in Toluol unter Spaltung der Kupfer–Acetylid–Kohlenstoff sowie einer Silicium–Alkynyl- $\sigma$ -Bindung im  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuC}\equiv\text{CR}^3$ -Baustein selektiv der Komplex **15** und  $\text{R}^3\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  gebildet. Zwar entsteht **15** auch ohne Zusatz von  $\text{IC}_6\text{H}_4\text{Me-4}$  beim Erwärmen in Toluol, aber der Zusatz des Arylhalogenids bewirkt, daß **15** bedeutend schneller und bei tieferer Temperatur gebildet wird (Rkt. 6).



Das Titan–Kupfer-Acetylid **15** stellt eine Verbindung dar, welche als stabiles Endprodukt auch beim Versuch der Isolierung von alkinstabilisierten  $\text{Cu(I)X}$ -Systemen mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{OR}$  bzw.  $\text{NR}_2$  oder  $\text{PR}_2$  in Komplexen des Typs  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuX}$  isoliert werden kann [14].

### 3. Charakterisierung

Alle synthetisierten Komplexe und organischen Substanzen wurden vollständig durch die Elementaranalyse sowie spektroskopisch (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR), durch Vergleich der erhaltenen analytischen Daten mit authentischen Verbindungen charakterisiert. Wenn möglich, wurden die gebildeten organischen Moleküle GC-massenspektrometrisch nachgewiesen. Die analytischen Daten der im Rahmen dieser Arbeiten neu dargestellten Komplexe  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$  (**1d**:  $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ ; **8a**:  $\text{R}^1 = ' \text{Bu}$ ,  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ),  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuX}$  (**9**:  $\text{X} = \text{CN}$ , **11a**:  $\text{X} = \text{Cl}$ , **11b**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **11c**:  $\text{X} = \text{I}$ ) sind in Abschnitt 4 aufgeführt.

Die oben genannten heterobimetallischen Titan(IV)–Kupfer(I)-Komplexe weisen die für diesen Strukturtyp typischen analytischen Daten auf. Charakteristisch ist,

daß z.B. im IR-Spektrum dieser Verbindungen die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbanden der titanständigen Alkynyl-Bausteine  $\text{C}\equiv\text{CR}^1$  im Bereich von 1900 bis  $1990\text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung treten [4–6,8,9]. Die Streckschwingungsfrequenz  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  der an das Kupfer-Atom  $\sigma$ -gebundenen Alkynyle  $\text{C}\equiv\text{CR}^3$  werden im Vergleich dazu bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  (**8a**) bzw.  $2038\text{ cm}^{-1}$  (**1d**) beobachtet. Weiterhin wird die  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Bande des in **9** vorhandenen CN-Bausteins bei  $2133\text{ cm}^{-1}$  gefunden, d.h. bei einem Wert, der kennzeichnend für  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen ist [17,18].

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **1d**, **8a**, **9** und **11a–11c** wird das für diese Verbindungsklasse typische Kopplungsmuster für die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden mit einem AA'XX'-Spinsystem beobachtet, wobei die chemische Verschiebung der Signale von den Substituenten am Kupfer(I)-Zentrum abhängig ist [4–6,8,9]. Die anderen organischen Reste der  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuR}$ -Bausteine weisen keine nennenswerten Besonderheiten auf (Abschnitt 4).

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen sind die Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome der  $\text{TiC}\equiv\text{CR}^1$ -Einheiten als auch der  $\text{CuC}\equiv\text{CR}^3$ -Fragmente in den für diese Fragmente typischen Bereichen zu finden, wobei die titanständige Alkynyl-Kohlenstoff-Atom  $\text{C}_\alpha$  ( $\text{Ti}-\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta$ ) im Vergleich zu  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$  stets tieffeldverschoben in Resonanz tritt [4]; die Resonanzfrequenz des zu Ti(IV)  $\beta$ -ständigen sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit wird hingegen zu höherem Feld verschoben [4]. Das Kohlenstoff-Atom des in **9a** vorhandenen  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bausteins wird bei  $139.9\text{ ppm}$  beobachtet.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter gereinigtem  $\text{N}_2$  ( $\text{O}_2$ -Spuren:  $\text{CuO}$  Katalysator, BASF AG, Ludwigshafen;  $\text{H}_2\text{O}$ : Molekularsieb  $4\text{ \AA}$ ) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (Tetrahydrofuran, Diethylether: Natrium–Benzophenon; *n*-Pentan, Methylenchlorid:  $\text{CaH}_2$ ). Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde bei  $25^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}\text{ mbar}$  entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin–Elmer FT-IR Spektrometer 1000 an KBr-Preßlingen, als Film zwischen NaCl-Platten oder als Lösung zwischen  $\text{CaF}_2$ -Platten aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei  $298\text{ K}$  an einem Bruker Avance 250 Spektrometer aufgenommen:  $^1\text{H-NMR}$  ( $250.130\text{ MHz}$ ), Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.27$ , rel.  $\text{SiMe}_4$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $67.890\text{ MHz}$ ), Standard in-

tern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77.0$ . FD- und FAB-Massenspektren: Finnigan MAT Spektrometer Typ 8400. C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

Allgemeine Bemerkungen: Die Verbindungen **1a–1c** [5], **8b** [5],  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)\}_2\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$  (**16a**:  $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ; **16b**:  $\text{R}^1 = \text{tBu}$ ) [5a] wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

#### 4.2. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2\text{CuC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ (**1d**) durch Umsetzung von **16a** mit $\text{LiC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ (Methode A) bzw. $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2\text{CuCH}_3$ (**1a**) mit $\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ (Methode B)

Methode A. Zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$  (**16a**) [5a] (300 mg, 0.400 mmol) in 50 mL Diethylether wird bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb von 15 Min eine Lösung von 0.400 mmol (35 mg)  $\text{LiC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$  in 30 mL Diethylether getropft, wobei sich die Reaktionslösung von gelb–braun nach rot färbt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 2 h bei  $25^\circ\text{C}$  rühren und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird mit 50 mL *n*-Pentan mittels Filtration durch Kieselgur von gebildetem  $\text{LiSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$  abgetrennt. Durch Einengen auf 10 mL und Abkühlen des roten Filtrats auf  $-30^\circ\text{C}$  erhält man **1d** in Form eines roten Feststoffes. Ausbeute: 260 mg (0.376 mmol, 94% bezogen auf eingesetztes **16a**).

Methode B. Zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2\text{CuCH}_3$  (**1a**) (145 mg, 0.240 mmol) in 50 mL Tetrahydrofuran werden bei  $0^\circ\text{C}$  in einer Portion 20 mg  $\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$  (0.240 mmol) gegeben. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Komplex **1d** fällt in quantitativer Ausbeute (160 mg, 0.240 mmol) analytisch rein an.

Smp.:  $132^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (NaCl,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2095 ( $\text{CuC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ ), 1902 ( $\text{TiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.25 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.40 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.24 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 5.64 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.94 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.3 ( $\text{SiMe}_3$ ), 0.8 ( $\text{SiMe}_3$ ), 29.1 ( $^t\text{Bu}$ ,  $\text{C}_q$ ), 32.3 ( $^t\text{Bu}$ ), 97.8 ( $\text{CuC}\equiv\text{C}$ ), 112.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 115.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 119.3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 123.9 ( $\text{CuC}\equiv\text{C}$ ), 128.6 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 183.1 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ). FD-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{M}^+$  661. Anal. Gef.: C, 58.22; H, 7.82.  $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{CuSi}_4\text{Ti}$  (661.55), ber.: C, 58.09; H, 8.08%.

#### 4.3. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}_3)_2\}_2\text{CuC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**8a**)

Vorgehensweise und Aufarbeitung wie unter Abschnitt 4.2, Methode A, beschrieben. Experimentelle

Details:  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}_2\text{CuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot 2$  (**16b**) [5a] (290 mg, 0.400 mmol),  $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (35 mg, 0.400 mmol), Diethylether (50 mL),  $0^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 250 mg (0.36 mmol, 90% bezogen auf eingesetztes **16b**).

Smp.:  $132^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (NaCl,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2098 ( $\text{CuC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ), 1941 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.21 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.36 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.43 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ), 5.64 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.93 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.1 ( $\text{SiMe}_3$ ), 0.1 ( $\text{SiMe}_3$ ), 31.1 ( $^t\text{Bu}$ ,  $\text{C}_q$ ), 32.3 ( $^t\text{Bu}$ ), 99.2 ( $\text{CuC}\equiv\text{C}$ ), 112.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 115.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 119.3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 123.9 ( $\text{CuC}\equiv\text{C}$ ), 144.2 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 151.9 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ). Anal. Gef.: C, 61.89; H, 7.93.  $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{CuSi}_3\text{Ti}$  (645.24), ber.: C, 61.42; H, 8.03%.

#### 4.4. Regenerative Umwandlung von **4** und **1** am Beispiel der Umsetzung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2\text{CuBr}$ (**4a**) mit $\text{CH}_3\text{Li}$ (**5a**) zu $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2\text{CuCH}_3$ (**1a**)

Zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}_2\text{CuBr}$  (**4a**) (300 mg, 0.490 mmol) in 70 mL Tetrahydrofuran wird bei  $-70^\circ\text{C}$  eine äquimolare Menge einer 1.6 M etherischen Lösung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  (0.3 mL, 0.490 mmol) getropft. Man läßt 15 Min bei dieser Temperatur rühren und erwärmt danach langsam auf  $25^\circ\text{C}$ . Die anfangs orangefarbene Reaktionslösung wird im Verlauf der Reaktion tiefrot. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  rühren und entfernt anschließend die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der tiefrote Rückstand wird in 10 mL *n*-Pentan aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile im Ölpumpenvakuum und Kristallisation des Rückstandes aus 10 mL *n*-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhält man **1a** als roten Feststoff. Ausbeute: 250 mg (0.421 mmol, 86% bezogen auf eingesetztes **1a**).

Die analytischen und spektroskopischen Daten von **1a** sind Ref. [5] zu entnehmen.

#### 4.5. Umsetzung von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}_2\text{CuR}$ ( $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ; **1a**, $\text{R} = \text{CH}_3$ ; **1b**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **1c**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ; **1d**, $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ ; **1e**, $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ; $\text{R}^1 = ^t\text{Bu}$ : **8a**, $\text{R} = \text{CH}_3$ ; **8b**, $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ) mit Halogenen $\text{X}_2$ (**2a**: $\text{X} = \text{Br}$ , **2b**: $\text{X} = \text{I}$ ) am Beispiel der Reaktion von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}_2\text{CuCH}_3$ (**8b**) mit $\text{I}_2$ (**2b**); Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}_2\text{CuI}$ (**11c**) und $\text{CH}_3\text{-I}$ (**3h**)

Zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}_2\text{CuCH}_3$  (**8b**) (120 mg, 0.210 mmol) in 40 mL Diethylether wird bei  $-70^\circ\text{C}$   $\text{I}_2$  (**2b**) (35 mg, 0.210 mmol) in 10 mL Diethylether gegeben, 15 Min bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt. Dabei entsteht ein orangefarbener Niederschlag von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2\}_2\text{CuI}$  (**11c**). Man läßt noch 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  rühren und dekantiert die überstehende Lösung von **11c** ab. Nach dem Waschen des verbleibenden Rückstandes mit *n*-Pentan ( $2 \times 5$  mL) erhält man

**11c** in analysenreiner Form. Ausbeute: 130 mg (0.204 mmol, 97% bezogen auf eingesetztes **8b**).

Gebildetes  $\text{CH}_3\text{-I}$  (**3h**) wurde GC-MS spektrometrisch in der Reaktionslösung nachgewiesen.

**11c**. Mp.: 177°C (Zers.); IR (NaCl,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1992 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.27 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.48 (s, 18H, 'Bu), 6.07 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.14 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.0 ( $\text{SiMe}_3$ ), 31.3 ('Bu), 31.7 ('Bu,  $\text{C}_q$ ), 114.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 117.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 120.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 135.2 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 153.3 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ); Anal. Gef.: C, 49.79; H, 6.66.  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{CuSi}_2\text{Ti}$  (675.15), ber.: C, 49.81; H, 6.57%.

4.6. Umsetzung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuR}$  (**8a**:  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ , **8b**:  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) mit  $\text{I-CN}$  (**7**); Synthese von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuCN}$  (**9**) und  $\text{R-I}$  (**3a**:  $\text{R} = \text{CH}_3$ , **3e**:  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ )

Zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuR}$  (0.180 mmol; **8a**:  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ , 115 mg; **8b**:  $\text{R} = \text{CH}_3$ , 100 mg) in 50 mL Diethylether wird bei  $-70^\circ\text{C}$  ICN (**7**) (30 mg, 0.180 mmol), gelöst in 5 mL Tetrahydrofuran, langsam zugegeben und 20 Min bei dieser Temperatur gerührt. Danach erwärmt man die Reaktionslösung langsam auf  $25^\circ\text{C}$ , wobei ein gelber Niederschlag von **9** entsteht. Man läßt noch 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  rühren und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum. Der gelbe Rückstand wird zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen.  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuCN}$  (**9**) (100 mg, 0.175 mmol, 97% bezogen auf eingesetztes **8a** bzw. **8b**) wird in analysenreiner Form als gelber Feststoff erhalten.

Verbindungen **3a** und **3e** wurden GC-massenspektrometrisch sowie IR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen [19c].

Mp.:  $159^\circ\text{C}$ ; IR (NaCl,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2133 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1969 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.24 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.48 (s, 18H, 'Bu), 5.86 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.97 (pt,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.0 ( $\text{SiMe}_3$ ), 30.8 ('Bu), 31.4 ('Bu,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 113.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 116.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 120.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.1 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 139.9 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 149.0 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ); Anal. Gef.: C, 60.83; H, 7.51; N, 2.21.  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{CuNSi}_2\text{Ti}$  (574.27), ber.: C, 60.65; H, 7.72; N, 2.44%.

4.7. Umsetzung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuCH}_3$  (**1a**:  $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ , **8a**:  $\text{R}^1 = \text{'Bu}$ ) mit  $\text{HX}$  (**10a**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **10b**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ); Synthese von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuX}$  ( $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ ; **4a**,  $\text{X} = \text{Br}$ ; **4c**,  $\text{X} = \text{Cl}$ ;  $\text{R}^1 = \text{'Bu}$ : **11a**,  $\text{X} = \text{Cl}$ ; **11b**,  $\text{X} = \text{Br}$ )

Zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2\}\text{CuCH}_3$  (0.200 mmol; **1a**:  $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ , 120 mg; **8a**:  $\text{R}^1 = \text{'Bu}$ , 115 mg) in 40 mL Tetrahydrofuran werden bei  $-70^\circ\text{C}$  0.200 mmol HX (**10a**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **10b**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ) in 5 mL Tetrahydrofuran

addiert und 5 Min bei dieser Temperatur gerührt. Danach läßt man auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmen, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von tiefrot nach orange aufhellt. Man läßt noch 30 Min bei  $25^\circ\text{C}$  rühren und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum. Der orangefarbene Rückstand wird mit Diethylether ( $2 \times 5$  mL) gewaschen. Die Verbindungen **4a**, **4c**, **11a** bzw. **11b** werden als orangefarbene Feststoffe erhalten [Ausbeuten bezogen auf eingesetztes **1a** bzw. **8a**: **4a**: 130 mg, 0.193 mmol (96%); **4c**: 120 mg, 0.194 mmol (97%); **11a**: 120 mg, 0.195 mmol (98%); **11b**: 110 mg, 0.191 mmol (95%)].

Die analytischen und spektroskopischen Daten der Komplexe **4a** und **4c** sind in Ref. [20] aufgeführt.

**11a**. Mp.:  $211^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (NaCl,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1977 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.27 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.45 (s, 18H, 'Bu), 6.03 (bs, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.1 ( $\text{SiMe}_3$ ), 30.9 ('Bu), 31.7 ('Bu,  $\text{C}_q$ ), 114.3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 116.9 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 120.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 134.0 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 150.5 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ); FAB-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{M}^+ - \text{Cl}$  547 (100),  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}^+$  322 (70); Anal. Gef.: C, 57.64; H, 7.49.  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{ClCuSi}_2\text{Ti}$  (583.71), ber.: C, 57.61; H, 7.60%.

**11b**. Mp.:  $205^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (NaCl,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1974 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.27 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.47 (s, 18H, 'Bu), 6.07 (bs, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.2 ( $\text{SiMe}_3$ ), 31.3 ('Bu), 32.3 ('Bu,  $\text{C}_q$ ), 114.3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 117.2 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 120.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 136.9 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ), 150.7 ( $\text{TiC}\equiv\text{C}$ ); FD-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{M}^+$  628 (100); Anal. Gef.: C, 52.88; H, 6.75.  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{BrCuSi}_2\text{Ti}$  (628.18), ber.: C, 53.53; H, 7.06%.

4.8. Umsetzung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**8a**) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NEt}_3\text{HCl}$ ; Synthese von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuCl}$  (**11b**) und  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$

Zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**8a**) (140 mg, 0.220 mmol) in 100 mL Tetrahydrofuran werden bei  $25^\circ\text{C}$  0.220 mmol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 mg) bzw.  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  (30 mg) in einer Portion gegeben. Nach 2 h werden alle flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch Kristallisation aus Tetrahydrofuran bei  $-30^\circ\text{C}$  erhält man **11b** in 94% Ausbeute (120 mg, 0.207 mmol).

Die spektroskopischen Daten von **11a** sind unter Abschnitt 4.7 aufgeführt.

4.9. Umsetzung von  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2$  (**12**) mit  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{CN}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ); Synthese von  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\text{CuX}$  (**9**:  $\text{X} = \text{CN}$ , **11a**:  $\text{X} = \text{Cl}$ , **11b**:  $\text{X} = \text{Br}$ , **11c**:  $\text{X} = \text{I}$ )

Zu  $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2$  (**12**) (120 mg, 0.250 mmol) in 50 mL Tetrahydrofuran gibt man bei  $25^\circ\text{C}$  in einer Portion die entsprechende  $\text{CuX}$ -Verbindung (0.250 mmol;  $\text{X} = \text{CN}$ , 25 mg;  $\text{X} = \text{Cl}$ , 25 mg;  $\text{X} = \text{Br}$ , 35 mg;  $\text{X} = \text{I}$ , 50 mg) und läßt 5 h bei dieser Temperatur

rühren, wobei sich die Reaktionslösung von orange nach rot ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bzw. gelb ( $X = \text{CN}$ ) färbt. Anschließend wird durch Kieselgur (Säulendimension:  $5 \times 3 \text{ cm}^2$ ) filtriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man **9** als gelben (**11a**), orangefarbenen (**11b**) oder roten Feststoff (**11c**). Ausbeute (bezogen auf eingesetztes **12**): **9**, 135 mg (0.233 mmol, 93%); **11a**, 150 mg (0.235 mmol, 94%); **11b**, 135 mg (0.231 mmol, 92%); **11c**, 160 mg (0.236 mmol, 95%).

Die analytischen und spektroskopischen Daten der Komplexe **9** und **11a–11c** sind unter in Abschnitt 4.6 (**9**), 4.7 (**11a, 11b**) bzw. Abschnitt 4.5 (**11c**) aufgeführt.

4.10. Umsetzung von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{CuR}$  (**1a**:  $R = \text{CH}_3$ , **1e**:  $R = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ) bzw.  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuR}$  (**8a**:  $R = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ , **8b**:  $R = \text{CH}_3$ ) mit Organohalogen-Verbindungen am Beispiel der Reaktion von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**8a**) mit  $\text{IC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**3e**); Synthese von  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuI}$  (**11c**) und  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**13d**)

Zu  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{CuC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**8a**) (195 mg, 0.300 mmol) in 70 ml Tetrahydrofuran wird bei  $25^\circ\text{C}$  eine äquimolare Menge an  $\text{IC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**3e**) (70 mg, 0.300 mmol) in einer Portion gegeben. Nach 5 h Rühren werden alle flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum entfernt. Aus dem orangefarbenen Rückstand wird **13d** durch zweimaliges Waschen mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert. **11c** bleibt als Feststoff in analysenreiner Form zurück (185 mg, 0.285 mmol, 95% bezogen auf eingesetztes **8a**).

Die analytischen und spektroskopischen Daten von **11c** bzw. **13d** sind in Abschnitt 4.4 (**11c**) bzw. in Ref. [19] aufgeführt.

## Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Konrad-Adenauer-Stiftung (W.F.) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Messung der Massenspektren sind wir Herrn Thomas Jannack, Arbeitsgruppe Prof. Huttner, Universität Heidelberg, zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- [1] (a) R.J.K. Taylor, *Organocopper Reagents*, Oxford University Press, 1994. (b) B.H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* 41 (1992) 135. (c) G.H. Posner, *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley Interscience, New York, 1980. (d) B.H. Lipshutz, *Synthesis* (1987) 325. (e) J.F. Normant, *Synthesis* (1972) 63. (f) W. Carruthers, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Ebel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 7, Pergamon, Oxford, 1982, Ch. 49.
- [2] (a) P.P. Power, *Prog. Inorg. Chem.* 39 (1991) 76. (b) A.J. Jukes, *Adv. Organomet. Chem.* 12 (1974) 215. (c) G. van Koten, J.G. Noltes, in: F.G.A. Stone, E.W. Ebel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 2/14, Pergamon Press, 1982, S. 709. (d) A.M. Sladkov, I.R. Gol'ding, *Russ. Chem. Rev.* 48 (1979) 868. (e) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* 23 (1977) 131. (f) G. Bähr, P. Barba, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vol. XIII/1, Georg-Thieme, Stuttgart, 1970, S. 735. (g) D.W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* 95 (1989) 41. (h) E. Wehmann, G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, M.A. Rotteveel, C.H. Stam, *Organometallics* 7 (1988) 1477. (i) E. Wehmann, G. van Koten, D.M. Knotter, H. Spelten, D. Heijdenrijk, N.S. Mak, C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 293. (j) B. Lenders, D.M. Grove, W.J.J. Smeets, P. van der Sluis, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 10 (1991) 786. (k) D.M. Knotter, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5895. (l) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesa-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 1156.
- [3] (a) S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesa-Villa, C. Guastini, *Organometallics* 3 (1984) 1444. (b) P.S. Coan, K. Folting, J.C. Huffmann, K.G. Caulton, *Organometallics* 8 (1989) 2724. (c) P.W. Corfield, H.M.M. Shearer, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 502. (d) R. Uson, A. Laguna, A. Uson, P.G. Jones, K. Meyer-Base, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 341. (e) X. He, M.M. Olmstead, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 9668. (f) R. Lingnau, J. Strähle, *Angew. Chem.* 100 (1988) 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 436. (g) T.A. Wark, D.W. Stephan, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 363. (h) D.W. Stephan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 129. (i) T.T. Nadasdi, D.W. Stephan, *Organometallics* 11 (1992) 116. (j) P.S. Braterman, V.A. Wilson, *J. Organomet. Chem.* 31 (1971) 131. (k) H.J. Küppers, K. Wieghardt, Y.-H. Tsay, C. Krüger, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* 99 (1987) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 575. (l) H. Maelger, F. Olbrich, J. Kopf, D. Abeln, E. Weiss, *Z. Naturforsch. Teil B* 47 (1992) 1276. (m) A. Haaland, K. Rypdal, H.P. Verne, W. Scherer, W.R. Thiel, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2443.
- [4] (a) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113. (b) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1. (c) H. Lang, G. Rheinwald, *J. Prakt. Chem./Chem. Zeitung* 341 (1999) 1. (d) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* 206–207 (2000) 101.
- [5] (a) 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. (b) 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. (c) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner, J. Strähle, *Organometallics* 18 (1999) 598.
- [6] H. Lang, W. Frosch, in: H. Werner, P. Schreier (Eds.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg, 1998, p. 177.
- [7] C. Hunsdiecker, H. Hunsdiecker, E. Vogt, *Chem. Zentralblatt* (1937) 2258.
- [8] M.D. Janssen, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 123.
- [9] H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 85.
- [10] (a) H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch. Teil B* 45 (1990) 212. Weitere Beispiele für Bis(alkinyl)-Titanocene: (b) G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 382. (c) A. Sebald, P. Fritz, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta Part A* 41 (1985) 1405. (d) R. Jimenez, M. C. Barral, V. Moreno, A. Santos, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 281. (e) A. D. Jenkins,

- M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 165. (f) J. H. Teuben, H. J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 17 (1969) 87. (f) M. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 383.
- [11] C. Glaser, *Chem. Ber.* 2 (1869) 422.
- [12] N. Mansilla, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* eingereicht.
- [13] N. Mansilla, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 602 (2000) 72.
- [14] W. Frosch, S. Back, K. Köhler, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 601 (2000) 226.
- [15] K. Sonogashira, in: B.M. Trost, I. Fleming, M.F. Semmelhack (Eds.), *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 3, Pergamon, 1991, p. 521.
- [16] M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* 12 (1993) 5008.
- [17] K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 553 (1998) 31.
- [18] B.N. Storhoff, H.C. Lewis, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977) 1.
- [19] (a) E.J. Corey, J.O. Albright, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2114. (b) G. Zweifel, S. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 700. (c) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [20] M.D. Jansen, M. Herres, L. Zsolnai, S. Balu, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 85.