

Die Beständigkeit von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$ in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der Cyclopentadienyl-Liganden. Die Festkörperstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$

H. Lang ^{a,*}, E. Meichel ^a, T. Stein ^a, S. Back ^a, E. Hovestreydt ^b

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

^b Bruker axs GmbH, Analytical X-ray Systems, Östliche Rheinbrückenstr. 50, D-76187 Karlsruhe, Germany

Eingegangen am 24 März 2001; akzeptiert am 10 April 2001

Abstract

The synthesis of the titanocene dichlorides $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiCl}_2$ (**3**) and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{R})_2\text{TiCl}_2$ (**8a**, R = CH₃; **8b**, R = CH₂CH₃), which contain either electron-donating or electron-withdrawing substituents at the cyclopentadienyl fragments is discussed. While the reaction of **8a** or **8b** with LiC≡CR' in different stoichiometric ratios leads only to product mixtures from which no pure components could be isolated, treatment of **3** with two equivalents of LiC≡CR' (**9a**, R' = C₆H₅; **9b**, R' = 'Bu; **9c**, R' = SiMe₃) selectively produces the bis(alkynyl) titanocenes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$ (**10a**, R' = C₆H₅; **10b**, R' = 'Bu; **10c**, R' = SiMe₃). However, it was found that when complex **10c** is stirred in tetrahydrofuran solutions, Me₃SiC≡C is eliminated and Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃ (**11**) along with $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (**12**) is formed. The solid-state structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**10c**) is reported. Complex **10c** crystallises in the monoclinic space group *P*_c with two independent molecules in the asymmetric unit and with the cell constants *a* = 20.8131(6), *b* = 10.6615(3), *c* = 12.2543(4) Å, β = 101.12(3)°, *V* = 2668.14(14) Å³ and *Z* = 4. **10c** exhibits a pseudotetrahedrally coordination sphere around the Ti(IV) centre comprised of the two σ-bonded alkynyl ligands Me₃SiC≡C and the η⁵-coordinated cyclopentadienyl moieties C₅H₅ as well as C₅H₄SiMe₃. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Synthese der Titanocendichloride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiCl}_2$ (**3**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{R})_2\text{TiCl}_2$ (**8a**, R = CH₃; **8b**, R = CH₂CH₃) welche entweder elektronenschiebende oder elektronenziehende Substituenten an den Cyclopentadienylresten aufweisen, wird beschrieben. Während die Reaktion von **8a** oder **8b** mit LiC≡CR' in unterschiedlichen stöchiometrischen Mengenverhältnissen zu einem Produktgemisch, das bislang nicht in reine Komponenten getrennt werden konnte führt, erhält man bei der Umsetzung von **3** mit zwei Äquivalenten LiC≡CR' (**9a**, R' = C₆H₅; **9b**, R' = 'Bu; **9c**, R' = SiMe₃) selektiv die Bis(alkynyl)-Titanocene $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$ (**10a**, R' = C₆H₅; **10b**, R' = 'Bu; **10c**, R' = SiMe₃). Gefunden wurde, dass Komplex **10c** in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel über einen längeren Zeitraum einen der beiden Me₃SiC≡C-Liganden eliminiert, welches zur Bildung von Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃ (**11**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ (**12**) führt. Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**10c**) wird vorgestellt. Der Komplex **10c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*_c mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit sowie den Zellkonstanten *a* = 20.8131(6), *b* = 10.6615(3), *c* = 12.2543(4) Å, β = 101.12(3)°, *V* = 2668.14(14) Å³ und *Z* = 4. In **10c** weist das Ti(IV)-Zentrum

* Corresponding author. Tel.: +49-371-531-1200; fax: +49-371-531-1833.

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

eine pseudo-tetraedrische Koordinationssphäre auf, die durch die beiden σ -gebundenen Alkynyl-Liganden $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ und den η^5 -koordinierenden Cyclopentadienyl-Bausteinen C_5H_5 und $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ aufgebaut wird. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Alkyne; Butadi-1,3-yne; Titanocene; Reductive elimination; X-ray structure analysis

1. Einleitung

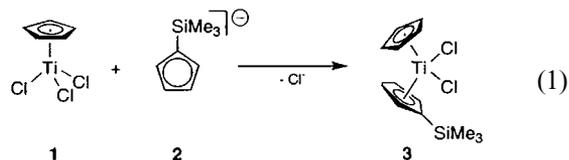
Bis(alkynyl)-Titanocene der allgemeinen Art $\text{R}'\text{C}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}'$ ($[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$, ...; $\text{R}' =$ einbindiger organischer Rest) [1–3] haben sich als metallorganische zweizählige Chelat-Liganden (metallorganische π -Pinzetten) zur Stabilisierung einkerniger niedervalenter Übergangsmetallkomplexbausteine etabliert [4]. Dabei wurde gefunden, daß $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ in Lösung keine reductive Eliminierung der Alkynyl-Bausteine unter Bildung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ eingeht [4]. Im Gegensatz dazu findet man für das entsprechende am Cyclopentadienylrest unsubstituierte Bis(alkynyl)-Titanocen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ die Spaltung einer Titan-Kohlenstoff-Acetylid- σ -Bindung, wodurch in einer Folgereaktion das Butadiin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ sowie der zweikernige Titanocen-Alkynyl-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ gebildet wird [2,5,6]. Die reductive Eliminierung des $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Fragments verläuft dabei rasch. Über theoretische Arbeiten bezüglich der Stabilität von Bis(alkynyl)-Metalloenen wurde kürzlich berichtet [7]. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ läßt sich auf die unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylreste der Titanocen-Bausteine zurückführen. So zeigt sich, daß z.B. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ vergleichsweise stabil ist und erst durch intensive Bestrahlung der Butadiin-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ gebildet wird. Dies ist offenbar auf sterische Gründe zurückzuführen [8]. Um den direkten Einfluß der Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden auf das Reaktionsverhalten von Bis(alkynyl)-Titanocenen in Lösung zu untersuchen, haben wir Verbindungen mit unterschiedlich funktionalisierten Cyclopentadienyl-Gruppen synthetisiert.

Wir berichten hier über die Synthese der Titanocendichloride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiCl}_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{R})_2\text{TiCl}_2$ sowie deren Umsetzung mit Acetylid. Das Reaktionsverhalten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{H}$ [2,5], SiMe_3) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ in Lösung wird vorgestellt.

2. Resultate und Diskussion

2.1. Synthese und Charakterisierung der Titanocendichloride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiCl}_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{R})_2\text{TiCl}_2$

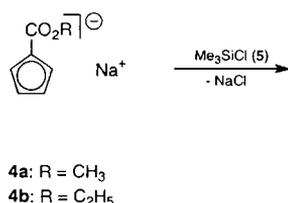
Titanocendichloride mit gleichartigen Cyclopentadienyl-Liganden stellen eine gut untersuchte Verbindungsklasse dar [1–3]. Dagegen ist über Titanocendichloride, die zwei unterschiedlich funktionalisierte Cyclopentadienylreste, z.B. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{TiCl}_2$ ($\text{R} =$ einbindiger organischer Rest) aufweisen, nur wenig bekannt [10]. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß bei der Darstellung solcher Systeme als weitere Produkte $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ sowie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{TiCl}_2$ durch Ummetallierungsprozesse gebildet werden [11]. Eine Isolierung reiner Komponenten aus solchen statistischen Reaktionsmischungen ist oft schwierig [10]. Wir fanden einen einfachen Zugang zu unterschiedlich funktionalisierten Titanocendichloriden, in dem wir $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ in einer Portion mit äquimolaren Mengen an $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ (**1**) in Tetrahydrofuran bei 25 °C zur Reaktion gebracht haben (Rkt. 1).



Im Verlauf der Reaktion von **1** mit **2** ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach rot [9]. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man **3** als hellroten Feststoff in 85% Ausbeute. Die Bildung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_2$ wurde unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Dies kann eindeutig anhand der NMR-Spektren belegt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** findet man für den C_5H_5 -Liganden ein Singulett bei 6.55 ppm; für den $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -Liganden wird das für diesen Baustein typische AA'XX'-Kopplungsmuster mit zwei Pseudotripletts bei 6.63 und 6.87 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz beobachtet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man das Resonanzsignal für den C_5H_5 -Rest bei 120.1 ppm; für die ringständigen Kohlenstoffatome des $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -Liganden werden dagegen - wie erwartet - drei Resonanzsignale bei 121.1, 129.1 sowie 133.2 ppm beobachtet, wobei

letzteres dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylrestes zuzuordnen ist.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Bis(alkinyl)-Titanocenen, die unterschied-



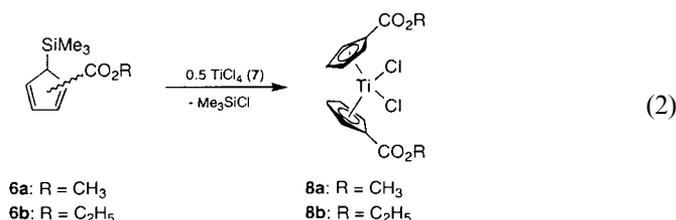
liche Substituenten an wenigstens einem der beiden Cyclopentadienyl-Liganden des Titanocen-Bausteins aufweisen, waren wir u. a. auch daran interessiert, am Cyclopentadienylrest nicht nur elektronenschiebende Bausteine, sondern auch elektronenziehende Gruppen einzuführen. Als solche haben wir uns für den Carboxylatrest entschieden, da entsprechende Verbindungen relativ einfach zugänglich sind [12]. Rausch und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die erfolgreiche Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$, einer Verbindung, die durch die Umsetzung von TiCl_4 mit $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)$ in guter Ausbeute zugänglich ist [12].

Ein weiterer Zugang zu dieser Verbindung, als auch zum entsprechenden Ethylcarboxy-funktionalisierten Titanocendichlorid-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$ ist durch die Verwendung von $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO}_2\text{R})(\text{SiMe}_3)$ (**6a**, R = CH₃; **6b**, R = CH₂CH₃) gegeben. Die Cyclopentadiene **6a** und **6b** lassen sich in einfacher Weise durch die Umsetzung von $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{R})$ (**4a**, R = CH₃; **4b**, R = CH₂CH₃) mit äquimolaren Mengen an Me_3SiCl (**5**) in Diethylether darstellen [13]. Eine Isolierung von **6a** und **6b** gelingt jedoch nicht, da diese sich beim Erwärmen auf 25 °C merklich zu zersetzen beginnen. Daß **6a** bzw. **6b** bei der Umsetzung von **4a** bzw. **4b** mit **5** gebildet wurde, konnte jedoch zweifelsfrei NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur nachgewiesen werden.

Es hat sich gezeigt, daß es bei der Darstellung der entsprechenden Titanocendichloride von Vorteil ist, das Lösungsmittel Diethylether aus den Reaktionslösungen von **6a** bzw. **6b** zu entfernen und durch ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol/Tetrahydrofuran im Verhältnis von 6:1 zu ersetzen. Unterläßt man dies, so erhält man bei der späteren Umsetzung mit TiCl_4 ausschließlich Produktgemische, aus denen sich nur unter Anwendung aufwendiger Trennmethode und damit einhergehender hoher Ausbeuteverluste die entsprechenden Produkte isolieren lassen.

Versetzt man solche Toluol/Tetrahydrofuran-Lösungen, die **6a** oder **6b** enthalten, bei –40 °C mit einem halben Äquivalent von in Toluol gelöstem TiCl_4 , so entstehen unter Bildung von Me_3SiCl die entsprechen-

den Titanocendichloride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{R})_2\text{TiCl}_2$ (**8a**, R = CH₃; **8b**, R = CH₂CH₃). Die roten, luftstabilen Komplexe **8a** und **8b** werden in ca. 35% Ausbeute erhalten (Rkt. 2).



Die Komplexe **8a** und **8b** wurden durch die Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, ¹H-, ¹³C{¹H}-NMR) vollständig charakterisiert.

Der RO₂C-Rest in **8a** bzw. **8b** gibt sich im IR-Spektrum mit zwei Absorptionsbanden starker Intensität bei 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$) und 1158 ($\nu_{\text{C-O}}$) cm⁻¹ eindeutig zu erkennen. Dies entspricht den Werten, wie sie für diese Verbindungsklasse typisch sind [30].

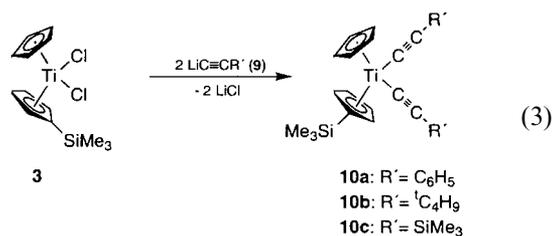
In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **8a** und **8b** findet man zwei Pseudotriplets für die Cyclopentadienyl-Ringprotonen bei ca. 6.6 und 7.2 ppm mit Kopplungskonstanten von $J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz. Das Resonanzsignal bei tieferem Feld kann dabei den in Nachbarstellung zu der elektronenziehenden RO₂C-Gruppe befindlichen Protonen zugeordnet werden [12,14]. Der CH₃-Baustein des Acetatrestes in **8a** wird bei 3.91 ppm als Singulett, die CH₃CH₂-Gruppe in **8b** bei 1.37 ppm als Triplet bzw. bei 4.35 ppm als Quartett mit $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz beobachtet.

Charakteristisch in den ¹³C{¹H}-NMR-Aufnahmen der Titanocendichloride **8a** und **8b** ist das Auftreten eines Singulett bei 189.0 ppm für das entsprechende Carbonyl-Kohlenstoffatom der CO₂R-Einheiten. Die Cyclopentadienyl-Ringkohlenstoffatome treten im Bereich von 121 bis 130 ppm in Resonanz und weisen keine Besonderheiten auf. Die Alkyl-Reste der jeweiligen Carboxylatgruppen werden bei 51.3 (**8a**) bzw. 14.3 und 61.6 ppm (**8b**) beobachtet.

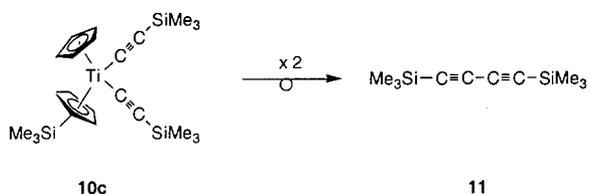
2.2. Darstellung und Charakterisierung der Bis(alkinyl)-Titanocene



Versetzt man eine Tetrahydrofuranlösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiCl}_2$ (**3**) mit $\text{LiC}\equiv\text{CR}'$ (**9a**, R' = C₆H₅; **9b**, R' = ^tBu; **9c**, R' = SiMe₃) im molaren Verhältnis von 1:2, so erhält man die roten (**10a**), orangenen (**10c**) bzw. gelben (**10b**) Bis(alkinyl)-Titanocene $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2$ (**10a**, R' = C₆H₅; **10b**, R' = ^tBu; **10c**, R' = SiMe₃) in guter bis sehr guter Ausbeute (Rkt. 3).



Während die Komplexe **10a–c** im Festkörper sowie **10a** und **10b** in Lösung über Monate beständig sind, unterliegt **10c** einer reduktiven Eliminierung von Me₃SiC≡C unter Bildung des Butadiins Me₃SiC=C=C=CSiMe₃ (**11**) und des dimeren Titanocenmonoalkynyls {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}₂ (**12**) {[Ti] = (η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₅H₄SiMe₃)Ti} (Rkt. 4). Ein identisches Verhalten wurde auch für (η⁵-C₅H₅)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ beobachtet [2,5]. Im Gegensatz dazu ist (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ [1,29], in dem beide Cyclopentadienylgruppen einen Me₃Si-Substituenten aufweisen, in Lösung beständig, selbst über einen Zeitraum von Monaten. Der direkte Vergleich des Redoxverhaltens von **10c** mit demjenigen von (η⁵-C₅H₅)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ zeigt, daß der C₅H₅-funktionalisierte Bis(alkynyl)-Titanocen-Komplex bedeutend schneller als **10c** eine reduktive Eliminierung der Me₃SiC≡C-Liganden eingeht. In einer Folgereaktion bilden sich **11** und [(η⁵-C₅H₅)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂] [2,5].



Während sich (η⁵-C₅H₅)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ bereits nach ca. 36 h vollständig in [(η⁵-C₅H₅)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂] und Me₃SiC=C=C=CSiMe₃ (**11**) umgewandelt hat [5], benötigt **10c** für diesen Prozeß wenigstens 72 h. Nach dieser Zeit wird keine weitere Bildung von **11** und **12** mehr beobachtet. Aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch, welches neben **10c**, **11** und **12** noch weitere Komponenten enthält, läßt sich nur **11** durch Chromatographie an Kieselgel analytisch rein abtrennen. Die Reindarstellung von **12** gelang, selbst durch fraktionierende Kristallisation bei tiefer Temperatur bisher nicht. Mechanistische Untersuchungen bezüglich des Reaktionsablaufes wurden durchgeführt [5,15–17].

Versuche, von den Carboxyl-funktionalisierten Titanocendichloriden **8a** und **8b** die jeweiligen Bis(alkynyl)-Titanocene zu erhalten, führten dagegen nicht zum Ziel. Selbst nach breiter Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur und Stöchiometrie) konnten nur Produktgemische erhalten werden, die sich bislang nicht in reine Komponenten

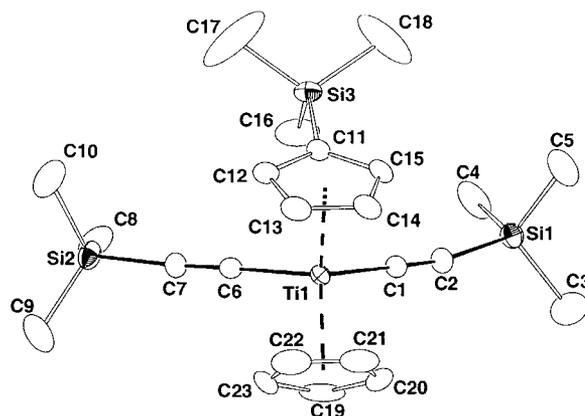
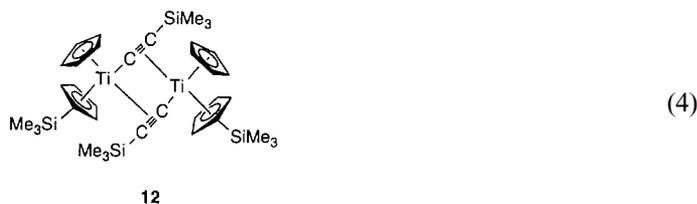


Abb. 1. Festkörperstruktur und Atomnummerierungsschema von **10c** (ZORTEP-Plot, 30% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide). Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°): Ti(1)–C(1) 2.111(4), Ti(1)–C(6) 2.109(4), C(1)–C(2) 1.209(6), C(6)–C(7) 1.205(6), Ti(1)–D(1) 2.062(2), Ti(1)–D(2) 2.053(3); C(6)–Ti(1)–C(1) 100.41(16), Ti(1)–C(1)–C(2) 176.0(4), C(1)–C(2)–Si(1) 170.1(4), Ti(1)–C(6)–C(7) 173.1(4), C(6)–C(7)–Si(2) 174.6(4), D(1)–Ti(1)–D(2) 134.53(11). [D(1), D(2) Zentroide der Cyclopentadienyl-Liganden].

auftrennen ließen. Die Entstehung solcher Produktgemische kann unter anderem damit in Einklang gebracht werden, daß das hinzugesetzte Acetylid Me₃SiC≡C[–] sowohl an der Ti–Cl– als auch an der



Carboxyleinheit RO₂C angreifen kann. Weiterhin zeigte sich, daß das Fehlen elektronendonierender Substituenten an den Cyclopentadienylliganden einen destabilisierenden Effekt auf die Ti–C≡C-σ-Bindung ausübt (s.o.) und somit eventuell gebildetes (η⁵-C₅H₄CO₂R)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ sich unter Spaltung der Ti–C≡C-Bindung zersetzt.

Die Komplexe **10a–c** weisen keine nennenswerten spektroskopischen (IR, ¹H-, ¹³C{¹H}-NMR) Besonderheiten auf. Die in **10a–c** vorhandenen Alkynyl-Liganden R'C≡C geben sich im IR-Spektrum mit einer ν_{C≡C}-Bande bei 2070 (**10b**), 2066 (**10a**) bzw. 2012 cm^{–1} (**10c**) zu erkennen, d.h. bei Werten, wie sie für diese Verbindungsklasse typisch sind [1–3,18].

In den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der Bis(alkynyl)-Titanocene **10a–c** findet man, wie für diese Systeme kennzeichnend ist, zwei Resonanzsignale für die alkinylischen Kohlenstoffatome bei 132.4 und 152.5 für **10a**, 137.6 und 140.1 für **10b** sowie 134.8 und 171.0

Tabelle 1
Kristall- und Meßdaten von **10c**

Summenformel	C ₂₃ H ₃₆ Si ₃ Ti
Molekulargewicht	444.66
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>
Elementarzelle	
<i>a</i> (Å)	20.8131(6)
<i>b</i> (Å)	10.6615(3)
<i>c</i> (Å)	12.2543(4)
β (°)	101.12(3)
<i>V</i> (Å ³)	2668.14(14)
ρ_{ber} (g cm ⁻³)	1.107
<i>F</i> (000)	952
<i>Z</i>	4
Kristallgröße (mm)	0.30 × 0.30 × 0.30
Diffraktometer	Bruker SMART CCD
Strahlung (λ , Å)	Mo-K α (0.71073)
Max. und min. Transmission	0.8740 und 0.8740
Absorptionskoeffizient (μ , mm ⁻¹)	0.461
Meßtemperatur (K)	180
Meßmethode	ω -Scan
Meßbereich (°)	1.9 ≤ θ ≤ 24.7
Index-Bereiche	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	8294
Unabhängige Reflexe	5210
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> ≤ 2 σ (<i>I</i>)]	4983
Verfeinerungsparameter	487
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^a [<i>I</i> ≤ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0350, 0.0844
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^a (all data)	0.0384, 0.0887
<i>S</i> ^b	1.086
Max., Min. Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.269, 0.354

$$^a R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (wF_o^4)]^{1/2}.$$

$$^b S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)^{1/2}] \text{ mit } w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0383P)^2 + 1.5464P] \text{ und } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

ppm für **10c**. Dabei ist der Wert der chemischen Verschiebung bei tieferm Feld stets dem titanständigen Alkynyl-Kohlenstoffatom C _{α} (TiC _{α} ≡C _{β}) zuzuordnen [1–5].

2.3. Die Festkörperstruktur von **10c**

Aus Diethylether konnten bei -30 °C Einkristalle von **10c** erhalten werden, von denen eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde (Abb. 1). Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) sind in der Legende von Abb. 1 aufgeführt. Die Kristall- und Meßdaten sind der Tabelle 1 (Abschnitt 3) zu entnehmen.

Komplex **10c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc* mit zwei unabhängigen Molekülen **10c** in der asymmetrischen Einheit, die bis auf geringfügige Unterschiede identisch sind. Aufgrund dieser Tatsache ist nur Molekül 1 abgebildet. Das Titan(IV)-Zentrum Ti1 ist von zwei σ -gebundenen Me₃SiC≡C-Liganden sowie den η^5 -koordinierenden C₅H₅- und C₅H₄SiMe₃-Bausteinen pseudo-tetraedrisch umgeben (Abb. 1). Die Titan-Koh-

lenstoffabstände der Ti–C≡CSiMe₃-Einheiten sind mit 2.109(4) [Ti(1)–C(6)] und 2.111(4) Å [Ti(1)–C(1)] im Vergleich zu Titan-Kohlenstoff-Bindungen, in denen sp³- bzw. sp²-hybridisierte titangebundene Kohlenstoffatome vorliegen [z.B. (η^5 -C₅H₅)₂Ti(CH₂Ph)₂: 2.239(6)/2.210(5) Å [19], (η^5 -C₅H₅)₂TiMe₂: 2.170(2)/2.181(2) Å [20], (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(Cl)(CH₂SiMe₃): 2.209(6) Å [21] und (η^5 -C₉H₇)₂TiMe₂: 2.21(2) Å [22]] verkürzt. Entsprechend lange Ti–C-Abstände werden in anderen alkinylsubstituierten Titanocen-Komplexen des Typs (η^5 -C₅H₄R)₂Ti(C≡CR')₂ bzw. [(η^5 -C₅H₃R)₂-SiMe₂]Ti(C≡CR')₂ gefunden [23]. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungsängen entsprechen mit 1.209(6) [C(1)–C(2)] bzw. 1.205(6) Å [C(6)–C(7)] den Werten, wie sie z.B. in organischen (RC≡CR, R'C≡CR; R, R' = einbindiger organischer Rest) oder metallorganischen Alkinen (RC≡CML_n, L_nMC≡CML_n; ML_n = 17-Valenzelektronen Komplexfragment) gefunden werden [24–28]. Der Öffnungswinkel C1–Ti–C6 beträgt 100.41(16)° und ist typisch für diese Art von Komplexen [z. B. (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂: 102.8(2)°].[29] Im Vergleich zu Komplexen, die Ti–C(sp³)- σ -Bindungen aufweisen ist dieser Winkel jedoch aufgeweitet [19–22]. Die Ti–C≡C–Si-Einheiten sind nahezu linear [Ti(1)–C(1)–C(2) 176.0(4), Ti(1)–C(6)–C(7) 173.1(4), C(1)–C(2)–Si(1) 170.1(4), C(6)–C(7)–Si(2) 174.6(4)°] (Abb. 1).

Im allgemeinen entsprechen die Strukturmerkmale von Komplex **10c** denen, wie sie auch für (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ gefunden wurden [29].

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieve 4 Å, Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysator der BASF AG) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N₂) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet [Tetrahydrofuran, Et₂O, Petroether (Siedebereich 40–60 °C): Natrium/ Benzophenon; *n*-Pentan, Methylchlorid: CaH₂]. Zur Chromatographie wurde Kieselgur (Fa. Baker Chemicals) bzw. Kieselgel (Fa. Merck) verwendet. IR (KBr): Perkin–Elmer, Modell 893G. ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR: Bruker AC 200; ¹H-NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃, δ = 7.27); ¹³C{¹H}-NMR: 50.323.MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃, δ = 77.0). EI- bzw. FD-MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8400. C,H-Elementaranalysen: C,H-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

3.1. Allgemeine Bemerkungen

Die Verbindungen $C_5H_5SiMe_3$ [31], $NaC_5H_4CO_2CH_3$ [13], $NaC_5H_4CO_2C_2H_5$ [13] sowie die Komplexe $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ [29a], $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2$ [1,2,5] und $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2$ [1,29b] wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt. Alle weiteren Edukte sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.2. Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)TiCl_2$ (**3**)

Zu einer Lösung von 4.70 g (34.0 mmol) $C_5H_5SiMe_3$ in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 12 ml $nBuLi$ (30.0 mmol, 2.5 M Lösung in Hexan) gegeben. Nach 5 Min Rühren erwärmt man innerhalb von 1 h auf $25\text{ }^\circ\text{C}$. Es wird 5 Min zum Rückfluß erhitzt und anschließend auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dazu gibt man in einer Portion eine Lösung von 7.46 g (34.0 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)TiCl_3$ (**1**) in 20 ml Tetrahydrofuran. Nach wenigen Minuten findet ein Farbumschlag von gelb nach rot statt. Nach 1 h Erhitzen zum Rückfluß werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man **3** (8.30 g, 25.8 mmol, 76% bezogen auf eingesetztes **1**) als orangefarbenen Feststoff.

Smp.: $168\text{ }^\circ\text{C}$. 1H -NMR ($CDCl_3$) (δ): 0.30 (s, $SiMe_3$, 9 H), 6.55 (s, C_5H_5 , 5 H), 6.63 (pt, $J_{HH} = 2.4\text{ Hz}$, C_5H_4 , 2 H), 6.87 (pt, $J_{HH} = 2.4\text{ Hz}$, C_5H_4 , 2 H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) (δ): 0.5 ($SiMe_3$), 120.1 (C_5H_5), 121.1 (CH/C_5H_4), 129.1 (CH/C_5H_4), 133.2 ($^iC/C_5H_4$). EI MS [m/z (rel. Int.)]: 321 (13), [M^+]; 305 (94), [$M^+ - Me$]; 248 (46), [$M^+ - SiMe_3$]; 240 (100), [$M^+ - Me - C_5H_5$]. Elementaranalyse für $C_{13}H_{18}Cl_3SiTi$ (321.16): ber. C, 48.62; H, 5.65; gef. C, 48.23; H, 5.71%.

3.3. Darstellung von $(\eta^5-C_5H_4CO_2R)_2TiCl_2$ (**8a**, $R = CH_3$; **8b**, $R = C_2H_5$)

Beispielhaft für die Darstellung von **8a** und **8b** wird die Synthese von **8b** beschrieben. Zu einer Lösung von 6.32 g (39.45 mmol) $NaC_5H_4CO_2Et$ in 30 ml Et_2O werden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 4.29 g (39.45 mmol) Me_3SiCl in einer Portion addiert. Nach 40 min Rühren bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Zum gebildeten Rückstand wird ein auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol und Tetrahydrofuran im Verhältnis von 6:1 addiert. Danach werden 3.74 g (19.73 mmol) $TiCl_4$ in 5 ml Toluol auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 10 Min zu der Reaktionslösung getropft. Man rührt 1 h bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird mit 30 ml Petroether gewaschen und

anschließend mit 30 ml Methylenchlorid durch Kieselgur filtriert. Das Titanocendichlorid **8b** (2.45 g, 6.71 mmol, 34% bezogen auf eingesetztes $TiCl_4$) fällt nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum als analysenreiner roter Feststoff an.

3.4. **8b**

Smp.: $197\text{ }^\circ\text{C}$. 1H -NMR ($CDCl_3$) (δ): 1.37 (t, $J_{HH} = 7.1\text{ Hz}$, CH_2CH_3 , 6 H), 4.35 (q, $J_{HH} = 7.1\text{ Hz}$, CH_2CH_3 , 4 H), 6.56 (pt, $J_{HH} = 2.7\text{ Hz}$, C_5H_4 , 4 H), 7.19 (pt, $J_{HH} = 2.7\text{ Hz}$, C_5H_4 , 4 H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) (δ): 14.3 (CH_3), 61.6 (CH_2), 121.5 (CH/C_5H_4), 124.4 (CH/C_5H_4), 129.7 ($^iC/C_5H_4$), 189.0 (CO_2Et). EI MS [m/z (rel. Int.)]: 392 (17), [M^+]; 255 (40), [$M^+ - C_5H_4CO_2Et$]; 92 (100), $C_5H_4CO^+$. Elementaranalyse für $C_{16}H_{18}Cl_2O_4Ti$, (393.10): ber. C, 48.89; H, 4.62; gef. C, 48.60; H, 4.54%.

3.5. Darstellung von **8a**

Nach zur Darstellung von **8b** analoger Reaktionsführung (s.o.) erhält man bei der Umsetzung von 5.0 g (34.25 mmol) $NaC_5H_4CO_2Me$ mit 3.72 g (34.25 mmol) Me_3SiCl und 3.25 g (17.13 mmol) $TiCl_4$ rotes **8a** 2.3 g (6.34 mmol, 37% bez. auf eingesetztes $TiCl_4$).

3.6. **8a**

Smp.: $195\text{ }^\circ\text{C}$. 1H -NMR ($CDCl_3$) (δ): 3.91 (s, CH_3 , 3 H), 6.58 (pt, $J_{HH} = 2.7\text{ Hz}$, C_5H_4 , 4H), 7.20 (pt, $J_{HH} = 2.7\text{ Hz}$, C_5H_4 , 4H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) (δ): 51.3 (CO_2Me), 121.5 (CH/C_5H_4), 124.3 (CH/C_5H_4), 129.7 ($^iC/C_5H_4$), 189.0 (CO_2Me). EI MS [m/z (rel. Int.)]: 364 (11), [M^+]; 241 (25), [$M^+ - C_5H_5CO_2Me - Cl$]. Elementaranalyse für $C_{14}H_{14}Cl_2O_4Ti$, (365.05): ber. C, 46.06, H, 3.89; gef. C, 45.61; H, 3.50%.

3.7. Darstellung von

$(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)Ti(C\equiv CR)_2$ (**10a**, $R' = C_6H_5$; **10b**, $R' = nBu$; **10c**, $R' = SiMe_3$)

3.7.1. Synthese von **10a**

Zu einer Lösung von 1.3 g (12.5 mmol) $HC\equiv CC_6H_5$ in 20 ml Et_2O werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 5.0 ml $nBuLi$ (12.5 mmol, 2.5 M Lösung in Hexan) in einer Portion gegeben. Nach 5 Min Rühren erwärmt man innerhalb von 1 h auf $25\text{ }^\circ\text{C}$. Danach fügt man in einer Portion eine Lösung von 2.0 g (6.23 mmol) **3** in 20 ml Tetrahydrofuran zu und rührt bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ für weitere 4 h. Daraufhin werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Et_2O durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **10a** (2.20 g, 4.86 mmol, 78% bezogen auf eingesetztes **3**) als einen roten Feststoff.

Smp.: 117 °C. IR (KBr) (cm^{-1}): 2066 [$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ): 0.39 (s, SiMe_3 , 9H), 6.48 (s, C_5H_5 , 5H), 6.37 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, C_5H_4 , 2H), 6.45 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, C_5H_4 , 2H), 7.2–7.4 (m, C_6H_5 , 10H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) (δ): 0.1 (SiMe_3), 113.4 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$), 114.5 (C_5H_5), 121.4 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$), 130.8 ($^i\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$), 126.6 ($\text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$), 128.9 ($\text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$), 129.7 ($^i\text{C}/\text{C}_6\text{H}_5$), 130.4 ($\text{CH}/\text{C}_6\text{H}_5$), 132.4 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 152.5 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$). EI MS [m/z (rel. Int.)]: 451 (5) [M^+], 349 (20) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 250 (54) [$\text{M}^+ - 2\text{C}\equiv\text{CPh} - \text{SiMe}_3$], 202 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 - \text{SiMe}_3$]. Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{SiTi}$ (452.51): ber. C, 76.98; H, 6.24; gef. C, 76.60; H, 6.60%.

3.7.2. Synthese von **10b**

Durchführung und Aufarbeitung wie für **10a** beschrieben. Experimentelle Details: $\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ (0.51 g, 6.2 mmol), $^n\text{BuLi}$ (2.48 ml, 6.2 mmol), **3** (1.0 g, 3.1 mmol). Ausbeute: 1.29 g (4.4 mmol, 71% bezogen auf eingesetztes **3**).

3.7.3. **10b**

Smp.: 119 °C. IR (KBr) (cm^{-1}): 2070 [$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ): 0.41 (s, SiMe_3 , 9H), 1.23 (s, ^tBu , 18H), 6.10 (s, C_5H_5 , 5H), 6.48 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, C_5H_4 , 2H), 6.61 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, C_5H_4 , 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) (δ): 0.8 (SiMe_3), 28.9 ($\text{CH}_3/^t\text{Bu}$), 31.7 ($^q\text{C}/^t\text{Bu}$), 112.9 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$), 113.2 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$), 113.7 (C_5H_5), 130.8 ($^i\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$), 137.6 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 140.1 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$). EI MS [m/z (rel. Int.)]: 412 (6) [M^+], 340 (3) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 258 (31) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{Bu} - \text{SiMe}_3$], 178 (100) [$\text{M}^+ - 2 - \text{C}_2\text{Bu} - \text{SiMe}_3$]. Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{SiTi}$ (412.53): ber. C, 72.79; H, 8.79; gef. C, 72.72; H, 8.59%.

3.7.4. Synthese von **10c**

Durchführung und Aufarbeitung wie für **10a** beschrieben. Experimentelle Einzelheiten: $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (4.6 g, 46.8 mmol), $^n\text{BuLi}$ (18 ml, 45.0 mmol), **3** (7.39 g, 23.0 mmol). Ausbeute: 8.9 g (20.0 mmol, 89% bezogen auf eingesetztes **3**).

3.7.5. **10c**

Smp.: 119 °C. IR (KBr) (cm^{-1}): 2012 [$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$]. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) (δ): 0.15 (s, SiMe_3 , 18H), 0.28 (s, SiMe_3 , 9H), 6.32 (s, C_5H_5 , 5H), 6.29 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, C_5H_4 , 2H), 6.69 (pt, $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, C_5H_4 , 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) (δ): 0.0 (SiMe_3), 0.2 (SiMe_3), 113.4 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$), 114.1 (C_5H_5), 121.8 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$), 125.0 ($^i\text{C}/\text{C}_5\text{H}_4$), 134.8 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 171.0 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$). EI MS [m/z (rel. Int.)]: 444 (7) [M^+], 371 (6) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 346 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{SiMe}_3$], 250 (78) [$\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{SiMe}_3$]. Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Si}_3\text{Ti}$, (444.67): ber. C, 62.12; H, 8.16; gef. C, 62.33; H, 8.28%.

3.8. Röntgenstrukturanalyse von **10c**

Die Kristall- und Meßdaten der Verbindung **10c** sind der Tabelle 1 zu entnehmen; ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der Legende von Abb. 1 aufgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELX-97 [32]). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die in Abb. 1 wiedergegebene Struktur wurde mit dem Programm ZORTEP [33] angefertigt Abschnitt 4.

3.9. Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**11**) und $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$ (**12**)

500 mg (1.12 mmol) **10c** werden in 50 ml Tetrahydrofuran bei 25 °C gelöst und 3 d unter IR-Kontrolle gerührt. Während dieser Zeit wird die Reaktionslösung zusehends dunkler. Danach entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird zunächst mit kaltem (-10 °C) *n*-Pentan (4×10 ml), dann mit kaltem (-10 °C) Et_2O (3×5 ml) extrahiert. Der verbleibende rote Rückstand wird mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/Methylenchlorid im Verhältnis von 1:1 durch Kieselgur filtriert. Die Eluate werden im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Aus den *n*-Pentan-Fractionen läßt sich **11** (100 mg, 0.50 mmol, 90% bezogen auf **10c**) und **12** (350 mg, 0.50 mmol, 90% bezogen auf **10c**) und aus dem Et_2O -Eluat, **10c** (50 mg, 0.11 mmol, 10% bezogen auf eingesetztes **10c**) isolieren. Das Gemisch der Verbindungen **11** und **12** konnte auch durch fraktionierende Kristallisation nicht in reine Komponenten getrennt werden.

Die Charakterisierung von **11** erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischem **11** [34].

3.10. **12**

IR (KBr) (cm^{-1}): 1795 [$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$]. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) (δ): 0.17 (s, SiMe_3 , 18H), 0.28 (s, SiMe_3 , 18H), 5.45 (s, C_5H_5 , 10H), 5.4 (bs, C_5H_4 , 4H), 5.8 (bs, C_5H_4 , 4H). FD-MS [m/z]: 695.

4. Supplementary material

Die Strukturdaten (ohne Struktur Faktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC no. 157939 unter folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Anerkennung

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

Literatur

- [1] H. Lang, D. Seyferth, Z. Naturforsch. 45b (1990) 212.
 [2] G.L. Wood, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, Inorg. Chem. 28 (1989) 382.
 [3] Weitere Beispiele:
 (a) A. Seebald, P. Fritz, B. Wrackmeyer, Spectrochim. Acta Sect. A 41 (1985) 1405;
 (b) R. Jimenez, M.C. Barral, V. Moreno, A. Santos, J. Organomet. Chem. 174 (1979) 281;
 (c) A.D. Jenkins, M.F. Lappert, R.C. Srivastava, J. Organomet. Chem. 23 (1970) 165;
 (d) J.H. Teuben, H.J. Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. 17 (1969) 87;
 (e) M. Köpf, M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 10 (1967) 383.
 [4] Übersichtsartikel:
 (a) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, Coord. Chem. Rev. 206–207 (2000) 101;
 (b) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, Coord. Chem. Rev. 143 (1995) 113;
 (c) H. Lang, M. Weinmann, Synlett (1996) 1;
 (d) H. Lang, G. Rheinwald, J. Prakt. Chem./Chemiker Zeitung 341 (1999) 1;
 (e) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, Adv. Organomet. Chem. 37 (1995) 219;
 (f) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 923;
 (g) R. Nast, Coord. Chem. Rev. 47 (1982) 89.
 [5] (a) U. Rosenthal, H. Görls, J. Organomet. Chem. 439 (1992) C36;
 (b) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V.V. Burlakov, U. Rosenthal, Synlett (1996) 111.
 [6] U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F.G. Kirchbauer, V.V. Burlakov, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 119.
 [7] E.D. Jemmis, K.T. Giju, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6952.
 [8] P.-M. Pellny, F.G. Kirchbauer, V.V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 8313.
 [9] (a) A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, J. Chem. Soc. Dalton (1980) 1156;
 (b) M.F. Lappert, C.J. Pickett, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, J. Chem. Soc. Dalton (1981) 805.
 [10] z.B.
 (a) K.C. Ott, E.J.M. deBoer, R. Grubbs, Organometallics 3 (1984) 223;
 (b) P.G. Grassmann, C.H. Winter, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5073;
 (c) M.D. Rausch, J. Organomet. Chem. 405 (1991) 41;
 (d) M.D. Rausch, J. Organomet. Chem. 381 (1990) 35;
 (e) N.J. Covielle, J. Organomet. Chem. 483 (1994) 159.
 [11] D. Kondakov, E. Negishi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1996) 963.
 [12] M.D. Rausch, J.F. Lewison, J. Organomet. Chem. 358 (1988) 61.
 [13] (a) W.P. Hart, D. Shihua, M.D. Rausch, J. Organomet. Chem. 282 (1985) 111;
 (b) W.P. Hart, D.W. Macomber, M.D. Rausch, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 1196.
 [14] M.D. Rausch, A. Siegel, J. Organomet. Chem. 17 (1969) 117.
 [15] (a) G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, Organometallics 8 (1989) 911;
 (b) G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, Angew. Chem. 98 (1986) 456.
 [16] T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, G.M. Rodriguez, P. Royo, Organometallics 11 (1992) 1229.
 [17] U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V.V. Burlakov, Organometallics 14 (1995) 2961.
 [18] (a) H. Köpf, M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 10 (1967) 383;
 (b) J.H. Teuben, H.J. de Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. 17 (1969) 87;
 (c) A.D. Jenkins, M.F. Lappert, R.C. Srivastava, J. Organomet. Chem. 23 (1970) 165;
 (d) R. Jimenez, M.C. Barral, U. Moreno, A. Santos, J. Organomet. Chem. 174 (1979) 281.
 [19] J. Scholz, F. Rehbaum, K.H. Thiele, R. Goddard, P. Betz, K.H. Krüger, J. Organomet. Chem. 443 (1993) 93.
 [20] U. Thewalt, T. Wöhrle, J. Organomet. Chem. 464 (1994) C17.
 [21] H. Lang, W. Frosch, I.Y. Wu, S. Blau, B. Nuber, Inorg. Chem. 35 (1996) 6266.
 [22] J.L. Atwood, W.E. Hunter, D.C. Hrcirc, E. Samuel, H. Alt, M.D. Rausch, Inorg. Chem. 14 (1975) 1757.
 [23] H. Lang, S. Blau, B. Nuber, Z. Zsolnai, Organometallics 14 (1995) 3216.
 [24] J. Dale, Properties of acetylenic compounds, in: H.G. Viehe (Ed.), Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 53.
 [25] (a) W. Fries, W. Schwarz, H.-D. Hausen, J. Weidlein, J. Organomet. Chem. 159 (1978) 373;
 (b) G.D. Stucky, A.M. McPherson, W.E. Rhine, J.J. Eisch, J.L. Considine, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 1941.
 [26] W.J. Evans, R.A. Keyer, J.W. Ziller, Organometallics 12 (1993) 2618.
 [27] N.A. Bell, J.W. Nowell, G.B. Coates, H.M.M. Shearer, J. Organomet. Chem. 273 (1984) 179.
 [28] G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, Organometallics 12 (1993) 4979.
 [29] (a) M.F. Lappert, C.J. Pickett, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1981) 805;
 (b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, Organometallics 12 (1993) 5008 und dort zit. Lit.
 [30] B. Schrader, Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds, 2nd edn, VCH-Verlag, Weinheim, 1989.
 [31] (a) C.S. Kraihanzel, M.L. Losee, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 4701;
 (b) P.J. Barker, A.G. Davies, R. Henriquez, J.Y. Nedelec, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1982) 745.
 [32] G.M. Sheldrick, SHELX97, Universität Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.
 [33] L. Zsolnai, G. Huttner, ZORTEP, Universität Heidelberg, 1998.
 [34] (a) F. Hoelzl, B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. 179 (1979) 397;
 (b) J. Nakovich, S.D. Shook, F.A. Miller, D.R. Parnell, R.E. Sacher, Spectrochim. Acta Part A 35 (1979) 495.