# Reaktionen von α-heterosubstituierten Alkinen an Metallocenen des Titans und Zirconiums

# Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades "Doktor der Naturwissenschaften" (Dr. rer. nat.) vorgelegt an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

eingereicht von

# Dipl.-Chem. Kai Altenburger

geboren am 2. August 1987 in Suhl

aus Rostock

Rostock, den 06.10.2014

urn:nbn:de:gbv:28-diss2015-0083-3

## Gutachter

1. Gutachter:	Prof. Dr. Uwe Rosenthal
	Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e. V.
2. Gutachter:	Prof. Dr. Wolfram W. Seidel
	Universität Rostock

Datum der Einreichung:	06.10.2014
Datum der Verteidigung:	09.12.2014

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Rosenthal in der Zeit von November 2011 bis September 2014.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Uwe Rosenthal für das abwechslungsreiche und selten überraschungsarme Thema, die Freiräume bei seiner Bearbeitung und die stets sehr konstruktiven Diskussionen und Ratschläge.

Dr. Perdita Arndt danke ich für die gute Betreuung und ihre Hilfe bei der Anfertigung von Publikationen und dieser Arbeit. Ein besonderer Dank gilt Kathleen Schubert für die tatkräftige Unterstützung sowohl im Labor als auch bei Organisationsfragen. Lisanne Becker, Dr. Martin Hähnel, Dr. Katharina Kaleta, Dr. Volodja V. Burlakov und der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima.

Für die Zusammenarbeit bezüglich der Reaktionen des S-substituierten Alkins danke ich Dr. Julia Semmler, Dr. Alexander Villinger und Prof. Dr. Wolfram W. Seidel von der Universität Rostock.

Òscar Àrias, Dr. Alex R. Petrov, Thomas Bannenberg, Peter G. Jones und Prof. Dr. Matthias Tamm von der Technischen Universität Braunschweig danke ich für die Cooperation und die Diskussionen bezüglich der Reaktionen des N-substituierten Alkins.

Ich danke Dr. Anke Spannenberg für ihre große Geduld mit selbst den kleinsten und "sehr unschönen" Kristallen, ihrer großen Hilfsbereitschaft bei der Interpretation der Daten und der schönen Tischdekoration aus eigenem Anbau.

Dr. Wolfgang Baumann und Andreas Koch gilt mein Dank für die gründliche Planung, gewissenhafte Durchführung und die Hilfe bei der Auswertung von NMR-Spezialmessungen.

Für ihre präzise und zuverlässige Arbeit selbst mit schwierigen Proben danke ich der gesamten analytischen Abteilung, denn ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meinen Freunden danke ich für die unvergessliche Zeit sowohl innerhalb als auch außerhalb der Universität. Mein besonderer Dank gilt Kathrin und Ulli für ihre Hilfe, dieses Schriftstück so fehlerarm wie möglich zu machen.

Für die stetige Unterstützung während des gesamten Studiums danke ich meinen Eltern und meinem Bruder.

Dietmar Kreuz gilt mein Dank für seinen sehr guten Unterricht, ohne den ich die Begeisterung an der Chemie wohl nie gefunden hätte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion.

Wisdom comes from experience.

Experience is often a result of lack of wisdom.

Terry Pratchett

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Metallacyclen	1
1.2	Zielstellung	4
2	Ergebnisse	6
2.1	α-heterosubstituierte Alkine	6
2.2	Metallacyclopropene	. 11
2.2.1	Symmetrisch disubstituierte Metallacyclopropene	16
	Vergleich der Bindungslängen und -winkel	17
	Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Daten	20
	Vergleich der Infrarotmessungen	21
2.2.2	Unsymmetrisch substituierte Metallacyclopropene	24
	Vergleich der Bindungslängen und -winkel	24
	Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Daten	27
	Vergleich der Infrarotmessungen	28
2.3	Ringerweiterungen	. 30
2.3.1	Metallacyclopentadiene	30
	Vergleich der Bindungslängen und -winkel	36
	Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Daten	38
	Cp-Aktivierung zu einem Dihydroindenylkomplex	41
	Synthese eines hexasubstituierten Benzols	43
2.3.2	Metalladihydrofurane und Metallafuranone	46
	Reaktivität gegenüber CO <sub>2</sub>	47
	Regioselektivität	52
	Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Daten	56
2.4	Spaltungen	. 59
3	Zusammenfassung	.73
4	Experimentelle Details	.78
4.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	. 78
4.2	Analytische Methoden	. 78

4.3	Synthesen	80
4.3.1	Synthese von $Cp*_2Ti(\eta^2-PinB-C\equiv C-BPin)$ (4)	80
4.3.2	Synthese von <i>rac</i> -(ebthi)Ti( $\eta^2$ - PinB–C=C–BPin) (5)	80
4.3.3	Synthese von $Cp_2Zr(py)(\eta^2 - PinB - C \equiv C - BPin)$ (6)	81
4.3.4	Synthese von Cp <sub>2</sub> Ti( $\eta^2$ - <i>t</i> -BuO–C=C–O <i>t</i> -Bu) (12)	82
4.3.5	Synthese von $Cp_2Zr(py)(\eta^2 - t-BuO-C \equiv C-Ot-Bu)$ (13)	82
4.3.6	Synthese von $Cp_2Ti(\eta^2-OC_4H_8N-C\equiv C-SiMe_3)$ (14)	83
4.3.7	Synthese von $Cp_2Zr(py)(\eta^2-OC_4H_8N-C\equiv C-SiMe_3)$ (15)	83
4.3.8	Synthese von $(Cp_2Ti)_2[\mu_2(\eta^2:\kappa P)-Me_2P-C\equiv C-SiMe_3]_2$ (16)	84
4.3.9	Synthese von $(Cp_2Zr)_2[\mu_2(\eta^2:\kappa P)-Me_2P-C\equiv C-SiMe_3]_2$ (17)	85
4.3.10	Synthese von $Cp_{2}^{*}Ti(\eta^{2}-EtO-C\equiv C-SiMe_{3})$ (18)	86
4.3.1	Synthese von $Cp*_2Ti(\eta^2-Me_2P-C\equiv C-SiMe_3)$ (19)	86
4.3.12	2 Synthese von $Cp_2Zr[\eta^2-C_4(BPin)_4]$ (20)	87
4.3.1	3 Synthese von <i>rac</i> -(ebthi)Zr[ $\eta^2$ -C <sub>4</sub> (BPin) <sub>4</sub> ] ( <b>21</b> )	87
4.3.14	4 Synthese von $Cp_2Ti[\eta^2-C_4(OEt)_2(SiMe_3)_2]$ (24/24a)	88
4.3.1	5 Synthese von CpTi[ $\eta^7$ -C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> (BPin) <sub>4</sub> ] ( <b>26</b> )	89
4.3.1	Darstellung von CpZr(Cl) <sub>2</sub> [ $\mu_2(\eta^4:\eta^2)C_4(BPin)_4$ ]NiCp (27) und C <sub>6</sub> (BPin) <sub>4</sub> Et <sub>2</sub> (28)	90
4.3.1	Synthese von $(CpTi)_2 \{\mu_2[(\kappa C, \kappa O): (\kappa O, \kappa O)] - C_3O_2(SiMe_3)(NC_4H_8O)\}$ (29)	91
4.3.1	8 Synthese von <i>rac</i> -(ebthi)Ti[ $\eta^2(\kappa C, \kappa O)$ -C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (BPin) <sub>2</sub> ] ( <b>30</b> )	91
4.3.1	9 Synthese von $Cp_{2}^{*}Ti[\eta^{2}(\kappa C,\kappa O)-C_{3}O_{2}(NC_{5}H_{10})_{2}]$ ( <b>31</b> )	92
4.3.2	0 Umsetzung von $Cp*_2Ti(\eta^2-Me_2P-C=C-SiMe_3)$ mit $CO_2$	92
4.3.2	Synthese von $Cp_2Zr[\eta^2(\kappa C,\kappa O)-C_3O(Me)_2(NC_4H_8O)(SiMe_3)]$ (32)	93
4.3.22	2 Synthese von Cp <sub>2</sub> Ti[ $\eta^2(\kappa C, \kappa O)$ -C <sub>3</sub> O(Me) <sub>2</sub> (OEt)(SiMe <sub>3</sub> )] ( <b>33</b> )	93
4.3.2	3 Synthese von Cp <sub>2</sub> Zr[ $\eta^2(\kappa C, \kappa O)$ -C <sub>3</sub> O(Me) <sub>2</sub> (OEt)(SiMe <sub>3</sub> )] (35/35a)	94
4.3.24	4 Synthese von $(Cp_2Ti)_2(\mu_2-Cl)[\mu_2(\eta^2:\eta^1)-C_2(Ot-Bu)]$ (36)	95
4.3.2	5 $C_{Alkin}$ -O-Spaltung zu $(Cp_2Zr)_2[\mu_2(\eta^2:\eta^1)C_2(SiMe_3)]_2$ ( <b>38</b> )	96
4.3.2	5 Synthese von $Cp_2Ti(SBn)_2$ ( <b>39</b> ) und $(Cp_2Ti)_2[\mu_2(\eta^2:\eta^2)-C_4(SBn)_2]$ ( <b>40</b> )	96
4.3.2	7 Thermolyse von <b>40</b> zu $[CpTi(\mu_3-S)]_4$ ( <b>41</b> )	97
4.3.2	3 Umsetzung von <b>1a-Zr</b> mit <b>2-S</b> zu $Cp_2Zr(SBn)_2$ ( <b>42</b> )	97
4.3.2	9 Synthese von $(Cp_2Ti)_2[\mu_2(\eta^2:\eta^2)-C_4(OEt)_2]$ (43)	98
4.3.3	Synthese von Cp <sub>2</sub> Ti[ $\eta^2(\kappa C, \kappa H)$ -C <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P(Ph) <sub>2</sub> H] ( <b>45</b> )	98

5	Literaturverzeichnis	100
6	Anhang	107
6.1	Verbindungsliste	107
6.2	Kristallografische Daten	110

# Abkürzungen

% (m/m)	Masseprozent	Me	Methyl
% (v/v)	Volumenprozent	MS	Massenspektrometrie
Abb.	Abbildung	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
Ac	Aceton	NMR	nuclear magnetic resonance,
all-C	nur aus dem Metall und	NOESY	Nuclear Overhauser effect
ATR	abgeschwächte Totalreflektion	ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid
Bn	Benzyl	Ph	Phenyl
bPinBa	Bis(pinacoylboryl)acetylen	Pin	Pinacolyl
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen	pip	Piperidyl
ca.	zirka, etwa, ungefähr	ppm	parts per million, 10 <sup>-6</sup>
Ср	$\eta^5$ -Cyclopentadienyl	ру	Pyridin
Cp*	$\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl	pyr	2-pyridyl
D	Donor-Heteroatom	rac	racemisch
ebthi	<u>E</u> thylen <u>b</u> is( <u>t</u> etra <u>h</u> ydro <u>i</u> ndenyl)	RT	Raumtemperatur (22-25 °C)
eq	äquivalent	Tab.	Tabelle
Et	Ethyl	<i>t</i> -Bu	tertiär-Butyl
et al.	et alii, und andere	THF	Tetrahydrofuran
h	Stunde	UV	ultraviolett
HMBC	heteronuclear multiple bond	Y	Heteroatom
<i>i</i> -pr	iso-Propyl	z. B.	zum Beispiel
IR	Infrarot	TMS	Trimethylsilyl
М	Metall		

# 1 Einleitung 1.1 Metallacyclen

Die Katalyseforschung befasst sich mit der Herabsetzung der Aktivierungsenergie von chemischen Reaktionen. Dadurch können Umsetzungen schneller und bei niedrigerem Energieaufwand ablaufen, wodurch sich erhebliche ökologische und ökonomische Vorteile ergeben. Zum Anderen kann die Katalyse auch bewirken, dass ein Reaktionspfad bevorzugt abläuft und damit selektiv nur die jeweils gewünschten Produkte entstehen. Damit können Abfallmengen reduziert und Zielverbindungen in höchster Reinheit erhalten werden, wobei Letzteres unter anderem für die pharmazeutische Anwendung von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Stark vereinfacht verlaufen übergangsmetallkatalysierte Reaktionen immer nach dem gleichen Schema: die katalytisch aktive Spezies, in diesem Fall die Übergangsmetallverbindung, verbindet sich mit dem Substrat zum Katalysator-Substrat-Komplex. In diesem finden nun eine oder mehrere Bindungsspaltungen oder -knüpfungen statt, wobei sich nach jedem Schritt eine hochreaktive und damit instabile Zwischenstufe bildet, welche als Intermediat bezeichnet wird. Im Anschluss daran bildet sich der Katalysator-Produkt-Komplex, welcher in die katalytisch aktive Spezies und das Produkt zerfällt. Die frei gewordene katalytisch aktive Spezies kann sich nun wiederum mit neuem Substrat zu einem Katalysator-Substrat-Komplex verbinden. Die Intermediate stellen bei diesem Cyclus die Schlüsselverbindungen dar, da die Art ihrer Bildung und der Weg ihrer Weiterreaktion die Endprodukte bestimmen.

Metallacyclen sind eine der wichtigsten Intermediatformen und ihre Untersuchung bezüglich Struktur sowie Reaktivität ist entscheidend für die Entwicklung neuer Katalysen und die Optimierung bestehender. Besondere Bedeutung kommt den gespannten Ringsystemen zu, da diese aufgrund ihrer hohen Ringspannung eine gesteigerte Reaktivität aufweisen und sich somit gut als Intermediate eignen. Eine gute Möglichkeit, um diese Spannung zu quantifizieren, wurde von Johnson et al. beschrieben.<sup>[1]</sup> Die Grundlage bildet die homodesmische Reaktion, eine rein theoretische Reaktion, bei der ein gespanntes Ringsystem in ein ungespanntes, offenkettiges System überführt wird, wobei die Anzahl und die Art der Bindungen gleich bleiben. Die Reaktionsenthalpie dieser hypothetischen Umsetzung entspricht dann der Ringspannung. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Metallacyclen der Gruppe 4 Metalle Titan und Zirconium. Metallacyclopropenen sind dreigliedrige, hochgespannte Ringsysteme. Ihre Struktur wird durch die in Abb. 1 dargestellten Grenzstrukturen beschrieben, wobei das Gewicht jeder Struktur sehr stark von den Substituenten am Ring und dem Metall sowie dessen Liganden abhängt.



Abb. 1: Grenzstrukturen der Metallacyclopropene.

Metallacyclopropene bilden sich häufig durch die Wechselwirkung der Dreifachbindung eines Alkins mit einem Metallzentrum<sup>[2]</sup>, dennoch ist auch die Bildung durch C-C-Bindungsknüpfung zweier kleiner Moleküle, wie beispielsweise von CO<sup>[3]</sup> und Isonitrilen<sup>[4]</sup> bekannt.

Bei den viergliedrigen hochgespannten Metallacyclen weisen die Metallacycloallene zwei Doppelbindungen zwischen den drei Kohlenstoffatomen ihres Ringes auf. Diese Ringsysteme sind besonders interessant, da sie bei der Inhibierung in der Alkinmethathese auftreten<sup>[5]</sup> und als Intermediate in der Ziegler-Natta-Polymerisierung angesehen werden.<sup>[6]</sup> Hierdurch besitzen Erkenntnisse über sie eine hohe Relevanz in der Material- und Rohstoffforschung.



Abb. 2: Gespannte, viergliedrige all-C Metallacyclen.

Der Schlüssel zur Stabilisierung dieser hochgespannten, viergliedrigen Ringe ist die Wechselwirkung der im Ring befindlichen Doppelbindungen mit dem Metallzentrum (Abb. 2). Bisher sind diese Ringsysteme für Molybdän und Wolfram isoliert worden,<sup>[7, 5]</sup> allerdings gelang dies bisher nicht für die frühen Übergangsmetalle der Gruppe 4 Titan, Zirconium und Hafnium, obwohl diese in Polymerisierungsreaktionen aktiv sind und somit über ein solches viergliedriges Intermediat verlaufen können. Eine wirkungsvolle Methode, um gespannte Metallacyclen oder Cyclen im Allgemeinen zu stabilisieren, ist das Ersetzen einzelner Ring-Kohlenstoffatome durch Heteroatome und damit der Übergang von den *all-C*-Metallacyclen zu den *Hetero*metallacyclen. Es konnten bereits derartige Ringsysteme, in denen zwei<sup>[8, 9]</sup> oder alle<sup>[9, 10]</sup> Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind, erfolgreich synthetisiert werden (Abb. 3).



Abb. 3: Erfolgreich dargestellte gespannte, viergliedrige Heterometallacyclen.

Die fünfgliedrigen gespannten Metallacyclen teilen sich in verschiedene Untergruppen, welche sich durch die Lage ihrer Mehrfachbindungen im Ring unterscheiden. Bei Metallacyclopenta-2,3,4-trienen befinden sich drei Doppelbindungen zwischen den vier Kohlenstoffatomen des Ringes (Abb. 4, A). Diese, auch als Metallacyclocumulene bezeichneten, Komplexe bilden sich durch die Reaktion eines Metallzentrums mit 1,3-Butadiinen oder durch Kupplung zweier Acetylidliganden am Metall.<sup>[11, 12]</sup> Mit einer Doppelbindung weniger gehören die Metallacyclopenta-2,3-diene aufgrund der kumulierten Anordnung der verbleibenden Doppelbindungen ebenfalls zu den gespannten Systemen (Abb. 4, B). Sie entstehen unter anderem durch die Reaktion eines Metallzentrums mit einem But-1-en-3-in<sup>[13, 12]</sup> oder durch Kupplung eines Acetylid- mit einem Alkenylliganden<sup>[14, 12]</sup>.



Abb. 4: Fünfgliedrige all-C Metallacyclen.

Die letzte Gruppe der gespannten fünfgliedrigen Ringe sind die Metallacyclopent-3-ine, welche eine Dreifachbindung an der dem Metall gegenüberliegenden Seite des Ringes aufweisen (Abb. 4, C). Ihre Darstellung gelingt beispielswiese durch die Reaktion eines Metallzentrums mit einem Butatrien.<sup>[12, 15]</sup> Der Schlüssel zur Stabilisierung dieser Ringsysteme ist in allen drei Fällen (A-C) eine Wechselwirkung der Mehrfachbindungen mit dem Metall.<sup>[16]</sup> Metallacyclopenta-2,4-diene gehören aufgrund der isolierten Anordnung ihrer Doppelbindungen nicht zu den hochgespannten Systemen (Abb. 4, D). Sie entstehen häufig durch Kupplung zweier Alkine am Metallzentrum.<sup>[17]</sup>

Höhergliedrige Ringsysteme sind ebenfalls bekannt und spielen beispielsweise bei selektiven Oligomerisierungen eine entscheidende Rolle.<sup>[18]</sup>

#### **1.2 Zielstellung**

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben gelang die Synthese eines gespannten, viergliedrigen Ringes, in welchem nur ein Heteroatom enthalten ist, bisher nicht. Diese sind jedoch besonders interessant, da sie dem katalytisch hochrelevanten all-C-System am nächsten sind und auch selbst, beispielsweise in der Hydroaminierung,<sup>[19]</sup> Anwendung finden. Ein geeignetes Substrat für die Bildung eines solchen viergliedrigen Ringes mit einem Metallzentrum sollte hoch ungesättigt sein und bereits ein Heteroatom beinhalten. Diese Kriterien werden sehr gut von  $\alpha$ -heterosubstituierten Alkinen erfüllt, da sie ein Heteroatom in direkter Nachbarschaft zur alkinischen Dreifachbindung tragen. Durch Bindung der Alkineinheit und des Heteroatoms an dasselbe Metallzentrum würde dann ein gespannter, viergliedriger Heterometallacyclus entstehen (Abb. 5).



Abb. 5: Mögliche Darstellung gespannter, viergliedriger Heterometallacyclen.

Hierzu soll untersucht werden, welchen Einfluss in  $\alpha$ -Stellung befindliche Heteroatome an Alkinen auf deren Reaktivität gegenüber Metallocenen früher Übergangsmetalle, auf die Strukturen der erhaltenen Komplexe und auf deren Reaktivitäten haben. Das Reaktionsverhalten von Alkinen wurde bereits an verschiedenen Metallen erforscht und es zeigte sich, dass die Kombination aus Ligand, Metall und Substrat(-Substituent) einen wesentlichen Einfluss darauf hat, welches Produkt gebildet wird. Dies wird auch als L-M-S-Konzept bezeichnet.

In dieser Arbeit werden  $\eta^5$ -gebundene Cyclopentadienyle als Liganden verwendet: das unsubstituierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl (Cp), das  $\eta^5$ -Pentamethyl-Cyclopentadienyl (Cp\*) und das *rac*-Ethylenbis(tetrahydroindenyl) (*rac*-ebthi). Als Metalle kommen die frühen Übergangsmetalle der Gruppe 4 Titan und Zirconium zum Einsatz. Die freien Metallocene sind allerdings nicht stabil, weshalb geeignete Precursor als Metallocenquellen eingesetzt werden müssen.

Hierzu werden die Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexe Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**),<sup>[20]</sup> Cp\*<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -btmsa) (**1b-Ti**),<sup>[20]</sup> *rac*-(ebthi)Ti( $\eta^2$ -btmsa) (**1c-Ti**),<sup>[21]</sup> Cp<sub>2</sub>Zr(py)( $\eta^2$ -btmsa) (**1a-Zr**),<sup>[22]</sup> Cp\*<sub>2</sub>Zr( $\eta^2$ -btmsa) (**1b-Zr**),<sup>[23]</sup> *rac*-(ebthi)Zr( $\eta^2$ -btmsa) (**1c-Zr**)<sup>[21]</sup> (Abb. 6) genutzt, da diese das Metallocen unter milden Bedingungen freisetzen und kaum zu Nebenreaktionen neigen.



Abb. 6: In dieser Arbeit genutzte Metallocengeneratoren.

Der wesentliche Fokus dieser Arbeit liegt auf der Variation der Substrate: Hier kommen die  $\alpha$ -heterosubstituierten Alkine zum Einsatz.

Dabei wurden sowohl die mit Bor (Y = BPin, **2-B**), Sauerstoff (Y = Ot-Bu, **2-O**), oder Schwefel (Y = SBn, **2-S**) disubstituierten Alkine (Y-C $\equiv$ C-Y), als auch die mit Stickstoff (Y = N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O, **3-N**), Sauerstoff (Y = OEt, **3-O**) oder Phosphor (Y = PMe<sub>3</sub>, **3-P**) monosubstituierten Silylalkine (Me<sub>3</sub>Si-C $\equiv$ C-Y) verwendet. Zu Vergleichszwecken sind die Ergebnisse der disubstituierten Alkine mit Stickstoff- (Y = piperidyl, **2-N**),<sup>[24]</sup> Phosphor- (Y = PPh<sub>3</sub>, **2-P**)<sup>[25]</sup> und Siliciumsubstituenten (Y = SiMe<sub>3</sub>, btmsa)<sup>[2]</sup> herangezogen worden (Abb. 7).



Abb. 7: In dieser Arbeit diskutierte  $\alpha$ -heterosubstituierte Alkine.

# 2 Ergebnisse 2.1 α-heterosubstituierte Alkine

Die für diese Arbeit als Substrat gewählten  $\alpha$ -heterosubstituierten Alkine unterscheiden sich stark von den bisher ausführlich untersuchten Alkinen mit Wasserstoff, Kohlenstoff oder Silicium in  $\alpha$ -Position. Das Heteroatom direkt an den alkinischen Kohlenstoffatomen kann zwei Funktionen ausüben: Zum Einen bietet ein Donor-Heteroatom (D) weitere Koordinationsstellen für ein oder mehrere Metalle, wodurch sich neue Reaktionspfade eröffnen und neue Strukturen zugänglich werden können (Abb. 8, A).



Abb. 8: Effekte von  $\alpha$ -Heteroatomen auf die Dreifachbindung eines Alkins.

Zum Anderen kann ein Donor-Heteroatom als  $\pi$ -Donor wirken und Elektronendichte in die Dreifachbindung des Alkins hineinschieben und damit eine Art  $\alpha$ -Effekt hervorrufen (Abb. 8, B). Dieser hebt das HOMO energetisch an und bewirkt eine gesteigerte Reaktivität an der Dreifachbindung. Ein Akzeptor-Heteroatom wie Bor würde den gegenteiligen Effekt haben und Elektronendichte aus der Alkineinheit herausziehen (Abb. 8, C).

Zur Einschätzung der elektronischen Ausgangssituation dieser freien Alkine eignet sich die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie: Kohlenstoffatomkerne, die von hoher Elektronendichte umgeben sind werden stärker abgeschirmt, wodurch sich ihr Signal in den Hochfeldbereich (zu kleineren chemischen Verschiebungen) verschiebt. Als Referenzalkin wird das Bis(trimethylsilyl)acetylen (Me<sub>3</sub>Si-C=C-SiMe<sub>3</sub>, btmsa)<sup>[26]</sup> gewählt, welches sein alkinisches <sup>13</sup>C-NMR Signal bei 114.0 ppm hat. Bei einem Vergleich zeigt sich deutlich, dass die bis-N- und bis-O-substituierten Alkine **2-N** (74.7 ppm)<sup>[24]</sup> und **2-O** (56.9 ppm) wesentlich elektronenreicher sind. Deutlich weniger ausgeprägt ist dieser Effekt bei den Heteroatomen der 3. Periode, in den P- und S-substituierten Alkinen **2-P** (108.0 ppm) und **2-S** (87.9 ppm). Der Grund hierfür liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Größe der p-Orbitale: diese ist bei den Heteroatomen der 2. Periode (N, O) denen des Kohlenstoffs sehr ähnlich, wodurch sich ein großes Überlappungsintegral ergibt. Die deutlich größeren Orbitale der Heteroatome der 3. Periode können schlechter mit denen des Kohlenstoffes überlappen, wodurch auch weniger Elektronendichte übertragen werden kann.

Dieser Effekt bewirkt bei den unsymmetrisch substituierten Alkinen mit Heteroatomen der 2. Periode (**3-N**, **3-O**) eine deutliche Polarisierung des Alkins (Abb. 9). Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der alkinischen Kohlenstoffatome von **3-N** (62,5 ( $C=\underline{C}$ -Si) und 109,3 ppm ( $N-\underline{C}=C$ )) und **3-O** (36,9 ( $C=\underline{C}$ -Si) und 109,9 ppm ( $O-\underline{C}=C$ )) liegen weit auseinander, wobei HMBC-NMR-Experimente

zeigten, dass das Kohlenstoffatom mit der höheren Elektronendichte am Siliciumatom gebunden ist. Für Phosphor, als Heteroatom der 3. Periode, ist dieser Effekt praktisch aufgehoben, die alkinischen Signale finden sich bei 110,6 (C= $\underline{C}$ -Si) und 110,9 ppm (P- $\underline{C}$ =C).

$$\begin{bmatrix} -S_{1} & \longrightarrow & -S_{1} & \bigoplus & -S_{1} & \bigoplus & -S_{2} & -S_{2} & \bigoplus & -S_{2} & -S_{2}$$

Abb. 9: Polarisierung von α-heteroatomsubstituierten Silylalkinen.

Zusätzlich zu diesen mesomeren Effekten, welche die Reaktivität beeinflussen, steigt die thermische Instabilität mit zunehmender Elektronegativität des Heteroatoms. Viehe et al. beschreiben eine Reihe abnehmender Stabilität für einseitig α-heteroatomsubstituierte Alkine: R- $C \equiv C - CR_3 > R - C \equiv C - NR_2 > R - C \equiv C - OR > R - C \equiv C - F$ . Alkine, welche Heteroatome der Periode 3 tragen, zeigen denselben Trend, sind allerdings tendenziell stabiler.<sup>[27]</sup> Der gleiche Sachverhalt wurde für bis-α-heteroatomsubstituierte Alkine durch Berechnungen festgestellt.<sup>[28]</sup> Des mit Donoratomen, besonders Weiteren neigen Alkine und hierbei mit iene Chalcogenheteroatomen (O, S), zu Umlagerungen, wie sie beispielhaft in Abb. 10 dargestellt sind.<sup>[29, 30]</sup>

$$R \xrightarrow{R} z_{R'} \xrightarrow{R} C = z , z = 0, s$$

Abb. 10: Umlagerung α-chalcogensubstituierter Alkine.

Da die  $\alpha$ -heterosubstituierten Alkine vergleichsweise ungewöhnliche Edukte darstellen, sind sie in der Regel, abgesehen von **2-P** und **3-N**, nicht kommerziell verfügbar und nur über die Synthese zugänglich. Jedes Heteroatom verlangt nach einer anderen Synthesestrategie, so dass eine verallgemeinerte Darstellungsweise der Alkine unmöglich ist. Die verschiedenen Herangehensweisen werden im Folgenden kurz beschrieben, um einen Eindruck von den synthetischen Möglichkeiten für  $\alpha$ -heterosubstituierte Alkine zu vermitteln. Das bis-B-substituierte Alkin **2-B** wurde nach einer Patentschrift von Kang et al. synthetisiert.<sup>[31]</sup> Dazu wird Trichlorethen bei -78 °C mit *n*-Butyllithium umgesetzt, woraufhin sich das 1,2-Dilithioacetylen bildet (Abb. 11). Dieses liegt nicht in freier Form vor, sondern ergibt zusammen mit THF und LiCl ein schwerlösliches Addukt. Eine Suspension davon wird bei tiefen Temperaturen (-78 °C) zu einer Lösung von Pinacolyl-isopropoxyboran gegeben, worauf sich das Alkin **2-B** bildet. Nach dem Quenchen der Reaktionslösung mit HCl und einer Aufreinigung durch Soxhlet-Extraktion wird es als weißer Feststoff in guter Ausbeute (77 %) isoliert.



Abb. 11: Synthese des bis-B-substituierten Alkins 2-B.

Die Darstellung des bis-N-substituierten Alkins **2-N** erfolgt nach einer völlig anderen Strategie, welche von Tamm et al. entwickelt wurde.<sup>[32]</sup> In dieser, in Abb. 12 zusammengefassten, sehr eleganten drei-Stufen-Synthese wird zunächst N,N-Dimethylacetamid-acetal mit Piperidin umgesetzt, woraufhin sich das 1,1-Dipiperidino-ethen bildet. Anschließend erfolgt eine Bromierung in Gegenwart von Triethylamin. Der zentrale Reaktionsschritt ist eine Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung, welche nach der Umsetzung des bromierten Produktes mit *n*-Butyllithium stattfindet. Dabei wandert ein Piperidylrest nach der Eliminierung des LiBr vom Kohlenstoffatom C1 auf das C2. Das dadurch entstandene 1,2-Dipiperidinoalkin **2-N** lässt sich als gelbes Öl isolieren.



Abb. 12: Synthese des bis-N-substituierten Alkins 2-N.

Für die Synthese des bis-O-substituierten Alkins **2-O** wurde eine eher klassische Eliminierungsstrategie gewählt, wie sie Bou et al. beschreiben.<sup>[30]</sup> Zu Beginn wird trimeres Glyoxal in drei Stufen zu 1,2-Di(tertiärbutoxy)-1,2-dichlorethan umgesetzt. Dieses durchläuft dann in der Reaktion mit Kaliumtertiärbutanolat eine formale HCl-Eliminierung. Das entstehende

1,2-Di(tertiärbutoxy)-2-chlorethan wird im Anschluss ein weiteres Mal einer formalen HCl-Eliminierung unterzogen wobei mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak stark basische Bedingungen zum Einsatz kommen müssen. Das Alkin **2-O** lässt sich destillativ als farbloses Öl isolieren.



Abb. 13: Synthese des bis-O-substituierten Alkins 2-O.

Das bis-S-substituierte Alkin **2-S** wurde von der Arbeitsgruppe Seidel an der Universität Rostock zur Verfügung gestellt. Die Synthese erfolgt prinzipiell über eine Salzeliminierungsstrategie, allerdings mit der Anwendung von Schutzgruppentechniken.<sup>[33]</sup> Zuerst lithiiert man Trimethylsilylacetylen, addiert elementaren Schwefel und schützt die entstandene Thiolatfunktion mit einer Trimethylsilylethylgruppe. Anschließend wird die Trimethylsilylgruppe mit MeLi\*LiBr abgespalten und nochmals elementarer Schwefel addiert, woraufhin wiederum durch die Reaktion mit 1-Trimethylsilyl-2-bromethan die oben genannte Schutzgruppe eingeführt wird. Die darauffolgende Umsetzung mit n-Bu<sub>4</sub>NF in Gegenwart von Benzylbromid führt zur Bildung des Alkins **2-S** in Form gelb-brauner Kristalle.



Abb. 14: Synthese des bis-S-substituierten Alkins 2-S.

Die Darstellung des O-substituierten Silylakins **3-O** gelang durch eine simple Salzmetathese, wie sie beispielsweise von Müller und Pautex beschrieben wird.<sup>[34]</sup> Hierzu wird Ethoxyacetylen mit n-Butyllithium umgesetzt, worauf sich intermediär das 1-Lithio-2-ethoxyacetylen bildet. Dieses bringt man dann mit Trimethylsilychlorid zur Reaktion, wodurch nach LiCl-Eliminierung **3-O** als farblose Flüssigkeit erhalten werden kann.



Abb. 15: Synthese des O-substituierten Silylalkins 3-O.

Das P-substituierte Silylalkin **3-P** ist bisher unbekannt. Seine Darstellung erfolgte ebenfalls durch eine Salzmetathese-Strategie, wie sie beispielsweise von John et al. für ähnliche Verbindungen dieses Typs genutzt wurde.<sup>[35]</sup> Der Syntheseablauf ähnelt dem für Alkin **3-O** beschriebenen, mit dem Unterschied, dass nicht die Silyl- sondern die heteroatomtragende Gruppe eingeführt wird. Dazu lithiiert man Trimethylsilylacetylen mit *n*-Butyllithium, wodurch sich intermediär das 1-Lithio-2-(trimethylsilyl)alkin bildet. Dieses wird anschließend bei -78 °C vorsichtig mit Dimethylchlorphosphin umgesetzt. Nach Abfiltrieren des Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann das Rohprodukt durch Umkondensieren bei reduziertem Druck in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage als farblose Flüssigkeit erhalten werden.



Abb. 16: Synthese des P-substituierten Silylalkins 3-P.

Die gezeigten Synthesen umfassen Umlagerungen, basische Halogenwasserstoffeliminierungen, Schutzgruppenstrategien und Salzmetathesen, wobei letztere ein häufig genutztes Hilfsmittel sind. Aufgrund dieser Vielfalt ist es unmöglich, eine allgemeine Vorgehensweise für die Darstellung der Alkine zu formulieren. Die Alkine 2-P, 3-N und btmsa sind kommerziell erhältlich und wurden im Verlauf dieser Arbeit nicht synthetisiert.

## 2.2 Metallacyclopropene

Die dreigliedrigen Metallacyclopropene entstehen direkt durch die Anlagerung eines Metallzentrums an die Dreifachbindung eines Alkins und stellen somit in der Regel den ersten Schritt der Reaktion eines Alkins mit einem Metallocen der frühen Übergangsmetalle dar. Aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen höheren Reaktivität und gesteigerten Instabilität der  $\alpha$ -heterosubstituierten Alkine war die Isolierung dieser reaktiven, dreigliedrigen Systeme nur in speziellen Fällen möglich. Da Folgereaktionen häufig assoziativ, das heißt unter Anlagerung eines weiteren Substrates an das Metallacyclopropen verlaufen, ist es zur Stabilisierung der Metallacyclopropene nötig, die freien Koordinationsstellen am Metallzentrum für Folgesubstrate schwerer zugänglich zu machen. Hierzu können sterisch anspruchsvolle Metallocene mit Cp\* oder *rac*-(ebthi) Liganden genutzt werden oder die freien Koordinationsstellen des Metalls werden mit einem Liganden blockiert, welcher keine Folgereaktionen eingeht (z.B. Pyridin).

Aus diesem Grund bildet das bis-B-substituierte Alkin **2-B** nur mit den sterisch anspruchsvollen Titanocengeneratoren **1b-Ti** und **1c-Ti** die stabilen Titanacyclopropene **4** und **5** (Abb. 17), während mit **1a-Ti** kein solches dreigliedriges System erhalten werden konnte.



Abb. 17: Bildung stabiler B-substituierter Titanacyclopropene 4 und 5.

Beim deutlich größeren Metallatom Zirconium stellt sich heraus, dass der sterische Anspruch des *rac*-(ebthi) Liganden in **1c-Zr** nicht mehr ausreicht um die Folgereaktion zu unterdrücken, wodurch kein Zirconacyclopropen entsteht. Der Zirconocengenerator **1b-Zr** mit Cp\* als sterisch anspruchsvollem Liganden geht keine Alkinaustauschreaktion mit **2-B** ein, weder nach längerem Erhitzen auf 80 °C noch durch Bestrahlung mit UV-Licht.

Der entsprechende Komplex mit unsubstituiertem Cp (1a-Zr) bildet mit 2-B ein Zirconacyclopropen, allerdings nur wenn die Dissoziation des Pyridinliganden aktiv verhindert wird. Zu diesem Zweck wurde die Alkinaustauschreaktion in einem Lösungsmittelgemisch durchgeführt, welches 10 % (v/v) Pyridin enthielt. Unter diesen Bedingungen konnte das pyridinstabilisierte Zirconacyclopropen 6 in mäßigen Ausbeuten (35 %) isoliert werden (Abb. 18). Wird kein Pyridin zugesetzt, lässt sich 6 nur in Spuren nachweisen.



Abb. 18: Pyridinüberschuss stabilisiert B-substituiertes Zirconacyclopropen 6.

In den in der Literatur beschriebenen Versuchen zu den Gruppe-15-substituierten Alkinen  $2-N^{[24]}$  und  $2-P^{[25]}$  wurde ein ähnliches Reaktionsverhalten beobachtet. Auch hierbei ergaben nur die Metallocene mit sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden stabile Metallacyclopropene (Abb. 19). Alkin 2-N bildet mit 1b-Ti und 1b-Zr die entsprechenden Metallacyclopropene mit Cp\*-Liganden (7 und 8), während aus Alkin 2-P mit 1b-Ti das Titanacyclopropen mit Cp\*-Liganden (9) und mit 1c-Ti und 1c-Zr die entsprechenden *rac*-(ebthi) substituierten Metallacyclopropene 10 und 11 entstehen.



Abb. 19: Literaturbekannte, pniktogen-substituierte Metallacyclopropene.

Die Reaktion von **1a-Ti** mit dem bis-O-substituierten Alkin **2-O** ergibt im Gegensatz zu den obigen Befunden ein Cp-substituiertes Titanacyclopropen (**12**), welches allerdings recht instabil ist und dazu neigt, in ein komplexes Produktgemisch zu zerfallen. Der entsprechende Zirconocengenerator (**1a-Zr**) bildet mit diesem Alkin das pyridinstabilisierte Zirconacyclopropen **13**, dessen Bildung im Gegensatz zu **6** keinen Zusatz an Pyridin benötigt (Abb. 20).

Ergebnisse



Abb. 20: Bildung von O-substituierten Titana- und Zirconacyclopropenen.

Das bis-S-substituierte Alkin **2-S** bildet keine isolierbaren Metallacyclopropene, da selbst bei -78 °C und einem hohen sterischen Anspruch der Cp-Liganden eine Fülle von Folgereaktionen auftritt, worauf in Kapitel 2.4 näher eingegangen wird.

Durch die Verwendung  $\alpha$ -heterosubstituierter Silylalkine zeigte sich, dass sich das Reaktionsverhalten mit dem Ersetzten eines der Heteroatomsubstituenten durch die Silylgruppe signifikant ändert:

Das einseitig N-substituierte Alkin 3-N reagiert mit den Metallocengeneratoren, die unsubstituierte Cp-Liganden tragen (1a-Ti, 1a-Zr), in guten Ausbeuten zu den entsprechenden stabilen Metallacyclopropenen 14 und 15 (Abb. 21), wobei das Zirconacyclopropen 15 wiederum durch Pyridin stabilisiert wird. Dennoch wird zu seiner Herstellung in Analogie zu 13 kein Pyridinüberschuss benötigt. Dies steht in starkem Gegensatz zur Reaktivität des *bis*-N-substituierten Alkins 2-N, da mit diesem in den Umsetzungen mit 1a-Ti und 1a-Zr sofort Folgereaktionen auftreten, ohne dass ein Metallacyclopropen abfangbar ist.



Abb. 21: Synthese der einseitig N-substituierten Metallacyclopropene 14 und 15.

Die Umsetzungen des P-substituierten Silylalkins **3-P** mit den Metallocengeneratoren **1a-Ti** und **1a-Zr** führen zu den isostrukturellen Verbindungen **16** und **17**: Es bilden sich die in Abb. 22 dargestellten Dimere aus zwei Metallacyclopropenen, in welchen die Verbrückung durch eine dative Bindung vom Phosphoratom des einen Metallacyclopropens zum Metallatom des anderen realisiert ist. Derartige Dimere mit Zirconocenen wurden bereits von Tilley et al. beschrieben.<sup>[17a]</sup>



Abb. 22: Bildung der dimeren, P-substituierten Metallacyclopropene 16 und 17.

Für beide Verbindungen konnten Molekülstrukturen erhalten werden, auf welche später im Detail eingegangen wird. Sie bestätigen den durch die Dimerisierung entstandenen sechsgliedrigen Ring, welcher entlang der P-P Achse gefaltet ist. Dadurch entstehen zwei axiale und zwei äquatoriale Methylgruppen am Phosphor sowie zusätzlich zwei axiale und zwei äquatoriale Cp-Ringe. Diese sind deutlich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in einer Doppelung der Cp- und der PMe<sub>2</sub>-Signale zu erkennen. Allerdings zeigt dieses NMR-Spektrum bei Raumtemperatur weder bei 16 noch bei 17 Anzeichen für eine Monomerisierung. Um zu ergründen, ob bei höheren Temperaturen eine solche eintritt, wurden temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beider Verbindungen gemessen. Diese zeigen bei Temperaturen bis 77 °C für den Zirconiumkomplex 17 (Abb. 23) lediglich die Coaleszenz der Cp- und PMe<sub>2</sub>-Signalgruppen, aber kein Auftreten neuer Signale. Daraus kann gefolgert werden, dass bis 77 °C keine Monomerisierung eintritt. Die beobachtete Coaleszenz, welche für die PMe<sub>2</sub>-Signale bei 54 °C liegt, findet ihre Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Ringinversion des zentralen, sechsgliedrigen Ringes, wodurch die axialen und die äquatorialen Positionen ausgetauscht werden. Analoge Aussagen können für den Titankomplex 16 getroffen werden, da auch hier keine Monomerisierung ersichtlich ist. Die Coaleszenztemperaturen liegen jedoch deutlich höher, so dass jene für die PMe<sub>2</sub>-Signale im Bereich bis 77 °C nicht beobachtet werden kann. Bei dieser Temperatur erfolgt allerdings bereits irreversible Zersetzung.



Abb. 23:Temperaturabhängiges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 16.

Somit ist der Titankomplex starrer als der Zirconiumkomplex, bedingt durch den höheren Atomradius des Zirconiums. Dennoch setzt bei keinem der beiden Komplexe eine Monomerisierung ein. Wird das Alkin **3-P** allerdings mit dem sterisch anspruchsvollen Metallocengenerator **1b-Ti** umgesetzt, ist die Dimerisierung unterdrückt und das freie Metallacyclopropen **19** (Abb. 24) kann isoliert werden.



Abb. 24: Erfolgreiche Stabilisierung der einseitig P- und O-substituierten Titanacyclopropene 18 und 19.

Bei Reaktionen der Metallocengeneratoren mit unsubstituiertem Cp (**1a-Ti**, **1a-Zr**) und dem Osubstituierten Silylalkin **3-O** treten sofort Folgereaktionen auf, wodurch kein Metallacyclopropen nachweisbar ist. Allerdings bewirkt auch hier eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am CpLiganden durch Verwendung von **1b-Ti** die Stabilisierung des Metallacyclopropens. In der Folge kann der dreigliedrige Metallacyclus **18** (Abb. 24) isoliert werden.

Es wurde gezeigt, dass trotz des reaktiven und instabilen Charakters der  $\alpha$ -heterosubstituierten Alkine einige Metallacyclopropene für Titan und für Zirconium anfallen. Allerdings sind zu ihrer Stabilisierung meist sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden oder ein zusätzlicher Ligand am Metall notwendig. Dennoch führten die in  $\alpha$ -Position befindlichen Heteroatome häufig zu Folgereaktionen, welche in diesem Ausmaß bei Si- oder C-substituierten Alkinen nicht zu finden sind.

Nach dem Einfluss der  $\alpha$ -Heteroatome auf das Reaktionsverhalten sind nun die Auswirkungen dieser Heteroatome auf die Struktur der dreigliedrigen Metallacyclopropensysteme von Interesse.

## 2.2.1 Symmetrisch disubstituierte Metallacyclopropene

Die Struktur der Metallacyclopropene wird im Allgemeinen durch die in Abb. 25 dargestellten mesomeren Grenzformeln beschrieben.<sup>[36]</sup> Diese reichen vom Alkinkomplex (Abb. 25, A), in welchem die Dreifachbindung allein dative Wechselwirkungen mit dem Metallatom eingeht, über das Metallacyclopropen (Abb. 25, B), welches das Alkin als Zweielektronendonor beschreibt, bis zum Vierelektronendonorsystem (Abb. 25, C). Um den Einfluss der Heteroatome auf die Gewichtung der einzelnen Grenzformeln zu erkennen, wird auf drei in der Literatur häufig zu diesem Zweck herangezogene analytische Verfahren verwiesen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit einem guten Einblick in die Festkörperstruktur, die <sup>13</sup>C-NMR-Messung der alkinischen Kohlenstoffatome, da sie einen Eindruck von der Elektronendichte um diese Atome vermittelt, und schließlich die Infrarotmessung, welche Rückschlüsse auf die Stärke der alkinischen C-C-Bindung zulässt.



Abb. 25: Grenzstrukturen des Metallacyclopropens, y bezeichnet den Bend-Back-Angle.

Die nachfolgende Diskussion behandelt im ersten Teil nur die Metallacyclopropene, welche aus Reaktionen mit symmetrisch disubstituierten Alkinen hervorgegangen sind. Vergleich der Bindungslängen und -winkel



Abb. 26: ORTEP-Darstellung der B-substituierten Metallacyclopropene 5 (links) und 6 (rechts). Wasserstoffatome wurden wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

Um die erhaltenen Komplexe (5-13) in der Reihe der oben dargestellten Grenzformeln einzuordnen, bieten sich drei Parameter an: a) Der  $C_{Alkin}$ - $C_{Alkin}$ -Abstand, welcher für den Alkinkomplex (A) am geringsten und für den Vierelektronendonor (C) am größten ist. b) Der M- $C_{alkin}$ -Abstand sollte bei der rein dativen Bindung der Struktur A größer sein als bei dem Vierelektronendonor C. c) Das Alkin in A befindet sich näher an seiner ursprünglichen Linearität, während über B nach C die Abwinkelung der Substituenten zunimmt. Dies wird mit dem sogenannten Bend-Back-Angle beschrieben, der sich aus der Differenz des  $C_{alkin}$ - $C_{alkin}$ -Heteroatom-Winkels zu 180° ergibt.

Die Bindungslängen der komplexierten Alkinfunktion sind, geordnet nach Heteroatom und Metall, in den mit "Komplex" überschriebenen Spalten von Tab. 1 wiedergegeben. Da auch die Cp'-Liganden einen teils deutlichen Einfluss auf diesen Parameter haben, können für einen direkten Vergleich nur Verbindungen mit gleichem Cp'-Liganden herangezogen werden. Bei den Titanocenkomplexen zeigt ein Vergleich des P-substituierten Komplexes 9 mit dem Sisubstituierten **1b-Ti** keinen signifikanten Unterschied auf. Der N-substituierte Komplex 7 weist dagegen eine signifikant längere Bindung auf als **1b-Ti**. Der Vergleich mit den B-substituierten Komplexen beschränkt sich auf 5 (Cp'<sub>2</sub> = *rac*-(ebthi)), da der entsprechende, Cp\* tragende Titanacyclus 4 keine für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle lieferte.

Heteroatom	fre	eies	Cn'		Titan			Zirconium	
Y	А	lkin	Cp <sub>2</sub>		Komplex	Δ		Komplex	Δ
N	1,20	)6(2) <sup>1</sup>	Cp* <sub>2</sub>	7:	1,332(2)	0,126	8:	1,344(2)	0,138
	2.0.	1 207(5)	<i>rac</i> -(ebthi)	<b>10</b> :	1,309(2)	0,102	11:	1,330(3)	0,123
۲	Z-P:	1,207(5)	Cp* <sub>2</sub>	<b>9</b> :	1,317(3)	0,11		-	-
			Cp <sub>2</sub>	1a-Ti:	1,283(6)	0,075	1a-Zr:	1,312(3)	0,104
Si	btmsa:	1,208(3)	<i>rac</i> -(ebthi)	1c-Ti:	-	-	1c-Zr:	1,300(1)	0,092
			Cp*2	1b-Ti:	1,309(4)	0,101	1b-Zr:	1,320(3)	0,112
В	2-В	- <b>B</b> 1,196	Cp <sub>2</sub>		-	-	6:	1,301(3)	0,105
			<i>rac</i> -(ebthi)	5:	1,289(3)	0,093		-	-

<sup>1</sup>: Wert stammt von einem Derivat von **2-N**, welches Methylgruppen in p-Position des Piperidylrestes trägt

**Tab. 1:**  $C_{alkin}$ - $C_{alkin}$ -Abstände in  $\alpha$ -heterosubstituierten Alkinen (Y =  $O^{[37a]}$ ,  $N^{[32]}$ ,  $P^{[37b]}$ ,  $Si^{[26]}$ ,  $B^{[31]}$ ) und Metallacyclopropenen in Å.

Die Gegenüberstellung von 5 mit dem P-substituierten Komplex 10 zeigt eine signifikant kürzere Bindung des B-substituierten Komplexes auf. Bei Titanacyclopropenen ergibt sich also, dass eine P- und Si-Substitution ähnliche Bindungslängen bewirkt, während Stickstoff als Heteroatom zu einer, im Vergleich zum Si-substituierten Komplex, aufgeweiteten und Bor zu einer verkürzten Bindung führt. Dieser Befund lässt sich nur eingeschränkt auf die Zirconocenkomplexe übertragen: Zwar ist der CAlkin-CAlkin-Abstand im N-substituierten Komplex 8 signifikant größer als im entsprechenden Si-substituierten 1b-Zr, jedoch ist hier auch der Abstand im Psubstituierten (11) größer als im Si-substituierten (1c-Zr). Zusätzlich ist der Abstand im Bsubstituierten Komplex (6) nicht signifikant kleiner als im Si-substituierten (1a-Zr). Für beide Metalle gilt jedoch, dass die CAlkin-CAlkin-Abstände im Bereich einer Csp2-Csp2-Doppelbindung liegen, womit die Beschreibung als Metallacyclopropen (Abb. 25, B) in allen Fällen zutreffend ist. Dennoch sind die Abstände in beiden N-substituierten Komplexen signifikant länger als in ihren jeweiligen Si- Vertretern. In der jeweils rechten Spalte ist die Verlängerung der Bindung bei der Komplexierung des freien Alkins angegeben. Dabei erkennt man, dass die Alkine mit B und Si als Heteroatom ähnliche Veränderungen bei der Komplexierung durchlaufen, während die N-substituierten (7, 8) eine stärkere Bindungsaufweitung in Folge der Komplexierung aufweisen, wobei hier nur Verbindungen mit gleichen Cp'-Liganden gegenübergestellt sind.

Für die Längen der Bindungen zwischen dem Metallzentrum und den alkinischen Kohlenstoffatomen (Tab. 2) ergibt sich, dass die B-, Si- und P-substituierten Metallacyclopropene mit gleichem Cp'-Liganden in der gleichen Größenordnung liegen. Die Abstände in den Titankomplexen befinden sich zwischen 2,08 und 2,14 Å, jene der Zirconiumkomplexe aufgrund des größeren Atomradius des Metalls etwas höher zwischen 2,20 und 2,28 Å. Dem entgegen zeigen die N-substituierten Metallacyclopropene (**7**, **8**) deutlich kürzere Abstände, wobei dieser Unterschied beim Titankomplex (**7**) am ausgeprägtesten ist. Beim B-substituierten Zirconiumkomplex handelt es sich um Verbindung **6**, in welcher ein Pyridinligand zur Stabilisierung vorhanden ist. Da dieser einen Einfluss auf den hier diskutierten Parameter hat, ist der entsprechende Wert nicht ohne Weiteres mit den anderen vergleichbar.

Heteroatom Y	Cp'2		Titan		Zirconium
Ν	Cp* <sub>2</sub>	<b>7</b> :	2,037(1)/2,037(1)	<b>8</b> :	2,157(1)/2,155(1)
р	<i>rac</i> -(ebthi)	<b>10</b> :	2,084(1)/2,096(1)	11:	2,199(2)/2,203(2)
F	Cp* <sub>2</sub>	<b>9</b> :	2,129(2)/2,115(2)		-
	Cp <sub>2</sub>	1a-Ti:	2,136(5)/2,139(4)	1a-Zr:	2,242(2)/2,216(2)
Si	<i>rac</i> -(ebthi)	1c-Ti:	-	1c-Zr:	2,211(7)/2,199(7)
	Cp* <sub>2</sub>	1b-Ti:	2,122(3)/2,126(3)	1b-Zr:	2,221(2)/2,216(2)
B	Cp <sub>2</sub>		-	6:	2,245(2)/2,276(2)
D	<i>rac</i> -(ebthi)	5:	2,113(2)/2,106(2)		-

Tab. 2: M-C<sub>alkin</sub>-Abstände  $\alpha$ -heterosubstituierter Metallacyclopropene in Å.

Die Abweichung der Alkinfunktion von der Linearität des freien Alkins, gemessen als Bend-Back-Angle, ist in Tab. 3 wiedergegeben. Beim Vergleich der Cp\* tragenden Titanocenkomplexe fällt auf, dass die Werte für den N-substituierten Komplex 7, den P-substituierten 9 und den Sisubstituierten 1b-Ti im Bereich von etwa 43 - 49° liegen, mit dem höchsten Wert bei 9. Dagegen ist die Alkineinheit im B-substituierten Komplex mit Bend-Back-Angles von  $30,1(2)^{\circ}$  und  $33,2(2)^{\circ}$  deutlich linearer als im entsprechenden P-substituierten ( $41,5(1)^{\circ}$  und  $42,8(1)^{\circ}$ ). Bei den Zirconocenkomplexen zeigt sich kein Unterschied zwischen P- und Si-Substitution (11 und 1c-Zr). Allerdings ist die Alkineinheit des N-substituierten Komplexes 8 weiter von der Linearität entfernt als es im Si-substituierten Gegenstück 1b-Zr der Fall ist, während die Alkineinheit des B-substituierten Komplexes 6 wesentlich linearer als im entsprechenden Sisubstituierten (1a-Zr) ist.

Heteroatom Y	Cp'2		Titan		Zirconium
N	Cp*2	<b>7</b> :	47,8(1)/46,7(1)	8:	49,1(1)/49,1(1)
р	<i>rac</i> -(ebthi)	<b>10</b> :	42,8(1)/41,5(1)	11:	43,8(2)/41,5(2)
Р	Cp* <sub>2</sub>	<b>9</b> :	48,6(1)/45,3(2)		-
	Cp <sub>2</sub>	1a-Ti:	34,3(4)/32,2(4)	1a-Zr:	44,5(2)/41,3(2)
Si	<i>rac</i> -(ebthi)	1c-Ti:	-	1c-Zr:	43,7(7)/40,6(6)
	Cp* <sub>2</sub>	1b-Ti:	45,2(3)/43,2(3)	1b-Zr:	44,9(2)/44,1(2)
Р	Cp <sub>2</sub>		-	6:	35,5(2)/26,2(2)
В	<i>rac</i> -(ebthi)	5:	33,2(2)/30,1(2)		-

Tab. 3: Bend-Back-Angles  $\alpha$ -heterosubstituierter Metallacyclopropene in °.

Der Vergleich der Festkörperstrukturen der  $\alpha$ -heterosubstituierten Metallacvclopropene offenbart einen Einfluss der Heteroatome auf die Bindungsparameter. Vor dem Hintergrund der drei in Abb. 25 dargestellten Resonanzstrukturen lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen: Die Nsubstituierten Metallacyclopropene 7 und 8 zeigen im Vergleich zu den analogen Sisubstituierten Komplexen einen aufgeweiteten Calkin-Calkin-Abstand, verkürzte M-Calkin-Bindungen und eine stärkere Abweichung von der Linearität. Daraus lässt sich schließen, dass in diesen Komplexen die Resonanzstruktur C ein erhöhtes Gewicht hat. Dementgegen stehen die Komplexe, welche mit Bor ein Akzeptoratom der 2. Periode tragen. Hier unterscheiden sich zwar weder die Calkin-Calkin-Abstände noch die M-Calkin-Abstände in 6 signifikant von denen des Sisubstituierten Komplexes 1a-Zr, allerdings gibt die auffällige Linearität der Alkineinheit einen Hinweis auf eine höhere Bedeutung der Struktur A (Abb. 25). Komplexe, welche mit Phosphor ein Heteroatom der Periode 3 als Substituenten tragen, liegen mit ihren Parametern, abgesehen vom C<sub>Alkin</sub>-C<sub>Alkin</sub>-Abstand in 11, dicht an denen der Si-substituierten Metallacyclopropene. Diese abgeschwächte Abweichung im Vergleich zum Stickstoff, als Donoratom der Periode 2, kann wiederum auf eine schlechtere Überlappung des gefüllten p-Orbitals am Phosphor mit jenem der Alkinfunktion zurückgeführt werden.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gibt lediglich einen Einblick in die Geometrie im Festkörpers, welche nicht unbedingt genau derjenigen in Lösung entsprechen muss. Für den Vergleich von Nickel- mit Titankomplexen sind Beispiele bekannt, in denen die Röntgenkristallstrukturanalyse allein irreführende Schlüsse nahelegte.<sup>[38]</sup> Aus diesem Grund sind aussagekräftige Interpretationen nur durch die Kombination dieser Methode mit anderen, wie der NMR- und IR-Spektroskopie, möglich.

## Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Daten

Die Lage der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum hängt von der Elektronendichte ab, die die Kohlenstoffatomkerne umgibt. Daraus folgend werden zur Abschätzung des Einflusses der Heteroatome auf die Elektronendichte im Metallacyclopropenring die Signallagen der alkinischen Kohlenstoffatome verglichen.

Tab. 4 gibt in der zweiten Spalte die Signallage in den freien Alkinen an, während die darauffolgenden Spalten die absoluten Werte im Komplex, gefolgt von den relativen Lagen, bezogen auf das freie Alkin ( $\delta_{Komplex} - \delta_{freies Alkin}$ ), zeigen. Für die B-substituierten Komplexe konnten keine Signale gefunden werden, da diese von sich aus recht schwachen Resonanzen durch die benachbarten Boratome zu stark aufgespalten sind. Die gefundenen Absolutwerte der Titanacyclopropene zeigen einen deutlichen Trend: Die Signale verschieben sich vom Si- über die P- bis hin zu den N- und O-substituierten Komplexen zu kleineren chemischen Verschiebungen und somit in Richtung des hohen Feldes. Daraus lässt sich schließen, dass in dieser Reihenfolge auch die Elektronendichte im dreigliedrigen Ring zunimmt. Das gleiche Verhalten kann für die Si- und N-substituierten Zirconacyclopropene beobachtet werden. Damit folgen die Metallacyclopropene dem bereits in den freien Alkinen vorgezeichneten Trend.

Heteroatom	frei	ies	Cp'a		Titan			Zirconium	
Y	Alk	in	-1-2		Komplex	Δ		Komplex	Δ
0	<b>2-0</b> :	56,9	Cp <sub>2</sub>	<b>12</b> :	192,5	135,6		-	-
N	2-N:	74,8	Cp*2	7:	202,3	127,5	8:	197,8	123
_	<b>2-P</b> :	107,8	<i>rac</i> -(ebthi)	<b>10</b> :	214,2	106,4		-	-
Р			Cp* <sub>2</sub>	9:	213,4	105,6		-	-
			Cp <sub>2</sub>	1a-Ti:	244,7	130,7	1a-Zr:	220,5*	-
Si	btmsa:	114,0	<i>rac</i> -(ebthi)	1c-Ti:	244,5	130,5	1c-Zr:	259,7	145,7
			Cp* <sub>2</sub>	1b-Ti:	248,5	134,5	1b-Zr:	260,5	146,5

\* = in Toluol-d<sub>8</sub>

**Tab. 4:** Chemische Verschiebungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der alkinischen

Kohlenstoffatome in freien Alkinen und Metallacyclopropenen, sowie der Differenzen  $\Delta$  in ppm.

Die Differenzen  $\Delta$ , welche die Koordinationsverschiebungen wiedergeben, folgen keinem derartig klar gezeichneten Trend. Während die Verschiebungen der O-, N- und Si-substituierten Titanacyclopropene im selben Bereich (bei etwa 130 ppm) liegen, ist die Differenz des P-substituierten Komplexes mit 106 ppm deutlich niedriger. Im Gegensatz dazu sind die Verschiebungen der N- und Si-substituierten Zirconiumkomplexe mit 123 und 146 ppm deutlich verschieden. Der Grund für dieses unstete Verhalten kann darin liegen, dass das aus elektronenarmem Metall und dem Alkin bestehende System durch die Substitution mit einem Donor-Heteroatom zu einem Push-Pull-System erweitert wurde (Abb. 27). Damit nimmt zwar die absolute Elektronendichte mit steigender Donorfähigkeit des Heteroatoms zu, allerdings ist der Elektronendichteverlust an den alkinischen Kohlenstoffatomen durch die Komplexierung nicht in gleichem Maße stetig. Eine mögliche  $\pi$ -Rückbindung, bei der ein mit Elektronendichte reichlich versorgtes Metallzentrum diese teilweise an das Alkin zurückübertragen kann, stellt einen weiteren Einflussfaktor dar.



Abb. 27: Mögliches Push-Pull-System bei donorsubstituierten Metallacyclopropenen.

Damit finden sich auch bei der Betrachtung der <sup>13</sup>C-NMR-Daten deutliche Hinweise darauf, dass Donor-Heteroatome Elektronendichte in das System hineingeben und ein höheres Gewicht auf die Resonanzstruktur C (Abb. 25) legen.

## Vergleich der Infrarotmessungen

Durch die Messung der Frequenz der Streckschwingung der alkinischen Dreifachbindung können Aussagen über die Stärke dieser Bindung getroffen werden. Dabei bewirkt eine stärkere Bindung eine höhere Frequenz und eine höhere Wellenzahl. Umgekehrt steht also eine hohe Wellenzahl für eine starke Bindung. Tab. 5 stellt die Wellenzahlen v (in cm<sup>-1</sup>) von Streckschwingungen der

alkinischen Dreifachbindung der bis- $\alpha$ -heterosubstituierten Metallacyclopropene dar (Spalten "Komplex"). Dabei findet sich, in Analogie zur Darstellung im vorrangegangenen Abschnitt, der Wert für das jeweilige freie Alkin (aus RAMAN-Messungen) in der zweiten Spalte. Die darauffolgenden Spalten enthalten die Absolut- und die Relativwerte der Titana- und Zirconacyclopropene. Die Relativwerte  $\Delta$  ergeben sich wiederum aus v<sub>freies Alkin</sub> - v<sub>Komplex</sub>. Die Absolutwerte folgen keinem erkennbaren Trend und ihre Aussagekraft ist begrenzt, da diese Werte ebenfalls von der Größe der Substituenten am Heteroatom beeinflusst werden. Allerdings zeigen sich bereits hier die B-substituierten Komplexe als jene mit der vermutlich stärksten C=C-Bindung. Wesentlich aussagekräftiger sind aber die Relativwerte, da diese ein Maß für die Schwächung der Bindung bei der Komplexierung sind. Eine stärkere Schwächung steht hierbei für eine stärkere Wechselwirkung des Alkins mit dem Metallzentrum, was wiederum gleichbedeutend mit einem höheren Gewicht der Grenzstruktur C (Abb. 25) ist. Ebenso steht eine weniger ausgeprägte Schwächung bei der Komplexierung für eine schwächere Wechselwirkung mit dem Metall und somit für ein höheres Gewicht der Grenzstruktur A (Abb. 25). Der Trend ist in Tab. 5 für die Zirconocenkomplexe klar zu erkennen: Das Ausmaß der Bindungsschwächung nimmt vom O- über den P- und Si- bis zum B-substituierten Komplex stetig ab. Dieser Trend ist für die Titanacyclopropene ebenfalls erkennbar. Die einzige Ausnahme bildet der N-substituierte Komplex 7, da hier die Schwächung der Bindung überraschend gering ausfällt. Damit ist der Zustand der Alkinfunktion in den B-substituierten Komplexen näher an dem des freien Alkins, was gleichbedeutend mit einer in Grenzstruktur A (Abb. 25) zum Ausdruck gebrachten schwächeren Wechselwirkung mit dem Metall ist. Dementgegen zeigen donorsubstituierte Metallacyclopropene eine deutlich stärker geschwächte Bindung, wie sie in Grenzstruktur C (Abb. 25) zu finden ist.

Heteroatom	frei	es	(n'		Titan			Zirconium	
Y	Alk	in	Cp <sub>2</sub>		Komplex	Δ		Komplex	Δ
0	<b>2-0</b> :	2294	Cp <sub>2</sub>	<b>12</b> :	1573	721	13:	1574/1652	720/642
Ν	<b>2-N</b> :	2182/ 2216	Cp* <sub>2</sub>	7:	1657	525/559		-	-
D	2.0.	2007	<i>rac</i> -(ebthi)	<b>10</b> :	1432	665	11:	1430	667
Р	<b>2-P</b> : 20	2097	Cp* <sub>2</sub>	9:	1433	664		-	-
			Cp <sub>2</sub>	1a-Ti:	1687	420	1a-Zr:	1579/1599	528/508
Si	btmsa:	2107	<i>rac</i> -(ebthi)	1c-Ti:	1594	513	1c-Zr:	1534	573
			Cp*2	1b-Ti:	1598/1563	509/544	1b-Zr:	1516	591
			Cp <sub>2</sub>		-	-	6:	1707	489
В	2-В	2195	<i>rac</i> -(ebthi)	5:	1770	426		-	-
			Cp* <sub>2</sub>	4:	1719	476		-	-

**Tab. 5:** Positionen der Resonanzen der  $C_{Alkin}$ - $C_{Alkin}$ -Bindung im freien Alkin (Spalte 2) und in den Metallacyclopropenen (Spalten 3 und 5) in cm<sup>-1</sup>. Spalten 4 und 6 enthalten die Relativwerte bezogen auf das jeweilige freie Alkin.

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen für Metallacyclopropene mit symmetrischer bis- $\alpha$ -Heteroatomsubstitution treffen: Obwohl sich die erhaltenen Komplexe immer noch am besten als Metallacyclopropene (Abb. 28, B) beschreiben lassen, hat die Natur der Heteroatome einen deutlichen Einfluss. So führt Bor als Akzeptoratom der 2. Periode in den Komplexen **5** und **6** zu einer vergleichsweise linearen Alkineinheit, wobei der Titankomplex **5** zusätzlich einen gegenüber dem entsprechenden P-substituierten Komplex leicht verkürzten C<sub>alkin</sub>-C<sub>alkin</sub>-Abstand aufweist. Darüber hinaus zeigt ihr IR-Spektrum eine starke alkinische Bindung und eine vergleichsweise wenig ausgeprägte Schwächung der alkinischen Bindung bei der Komplexierung. Damit erhält bei B-substituierten Metallacyclopropenen die Grenzstruktur A (Abb. 28) ein erhöhtes Gewicht. Als Grund dafür kann der Umstand angesehen werden, dass das Boratom der Alkineinheit Elektronendichte entzieht, welche dann nicht mehr zur Wechselwirkung mit dem Metall zur Verfügung steht.



Abb. 28: Darstellung der Grenzformeln unter Einbeziehung von Akzeptoren (A) und Donatoren (D).

Als Donoratom der 2. Periode bewirkt Stickstoff im Vergleich zu den entsprechenden Sisubstituierten Komplexen kürzere M-C<sub>alkin</sub>-Abstände und eine stärkere Abwinklung der Substituenten. Darüber hinaus erhöhen N- und O-Substituenten die Elektronendichte im Metallacyclopropenring und die Dreifachbindung der entsprechenden Alkine erfährt eine vergleichsweise ausgeprägte Schwächung bei der Komplexierung. Dies spricht für eine stärkere Wechselwirkung mit dem Metall, wie sie Grenzstruktur C (Abb. 28) beschreibt. Der wahrscheinliche Grund dafür ist, dass Donoratome durch einen +M-Effekt Elektronendichte in die Dreifachbindung des Alkins hineindrücken. Diese zusätzliche Elektronendichte wird dann für eine noch stärkere Wechselwirkung mit dem elektronenarmen Gruppe 4 Metallzentrum genutzt. Beim Donoratom der 3. Periode, Phosphor, sind diese Effekte ebenfalls zu finden, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß. Der Grund dafür findet sich mit hoher Wahrscheinlichkeit in dem oben bereits erwähnten geringen Überlappungsintegral der Phosphor- mit den Kohlenstoff-p-Orbitalen. Die Schlussfolgerungen dieses Kapitels treffen lediglich für die sehr elektronenarmen frühen Übergangsmetalle zu und unterscheiden sich deutlich von denen der wesentlich elektronenreicheren späten Übergangsmetalle.

## 2.2.2 Unsymmetrisch substituierte Metallacyclopropene

### Vergleich der Bindungslängen und -winkel

Um eine möglichst umfassende Einschätzung der Molekülstruktur zu ermöglichen, sollen wiederum die drei Parameter  $C_{alkin}$ - $C_{alkin}$ -Bindungslänge, M- $C_{alkin}$ -Abstand und Bend-Back-Angle diskutiert werden. Anders als im vorangegangenen Abschnitt tritt hierbei durch die ungleiche Substitution der Komplexe eine Asymmetrie auf, wodurch grundsätzlich zwei Molekülteile zu diskutieren sind. Dennoch bleiben die in Abb. 25 dargestellten Resonanzstrukturen weiterhin als Interpretationshintergrund bestehen.



Abb. 29: ORTEP-Darstellung der 1-silyl-2-heterosubstituierten Metallacyclopropene 15 (links) und 16 (rechts). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

In Abb. 29 sind die Molekülstrukturen des Zircona- 15 und des dimeren Titanacyclopropens 16 Struktur eines pyridinstabilisierten dargestellt. Verbindung 15 zeigt die typische Zirconacyclopropens, wobei der Umstand, dass der Pyridinligand in Nachbarschaft des Silvlrestes steht, nur im Festkörper anzutreffen ist. In Lösung tauschen die beiden möglichen Positionen aufgrund des für diesen Strukturtyp bekannten dynamischen Verhaltens sehr schnell aus.<sup>[22]</sup> Bei Verbindung 16 ist die Dimerisierung der zwei Metallacyclopropeneinheiten über zwei dative Wechselwirkungen vom Phosphor zum Titan zu sehen. Der zentrale, sechsgliedrige Ring ist entlang der P-P-Achse um 134,7° (134,4° bei Zirconacyclopropen 17) gefaltet. Dieses Strukturmotiv wurde bereits von Tilley et al.<sup>[17a]</sup> als Reaktionsprodukt  $\alpha$ -P-substituierter Alkine mit Zirconocengeneratoren beschrieben. Dass nun eine solche Möglichkeit der Stabilisierung auch bei Titanocenkomplexen auftritt ist nicht weiter erstaunlich, da phosphinstabilisierte Titanacyclopropene des Acetylens und des 2-Butins bereits länger bekannt sind.<sup>[39]</sup> Der entsprechende Zirconiumkomplex 17 ist isostrukturell mit 16, wobei sich die Bindungslängen in beiden Komplexen, abgesehen von den M-CAlkin- und M-P-Bindungen, nicht signifikant voneinander unterscheiden. Anzumerken ist, dass die drei Verbindungen 15, 16 und 17 jeweils durch einen zusätzlichen Liganden stabilisiert sind, wodurch sie nicht mit den Komplexen des vorangegangenen Kapitels uneingeschränkt vergleichbar sind. Als Referenzsubstanzen werden die Metallacyclopropene des tertiär-butylsubstituierten Silylalkins,  $Cp_2Ti(t-Bu-C=C-SiMe_3)^{[40]}$  und  $Cp_2Zr(THF)(t-Bu-C=C-SiMe_3)^{[41]}$  verwendet, wobei der Zirconiumkomplex nicht mit Pyridin, sondern mit Tetrahydrofuran stabilisiert ist. Die Röntgenkristallstrukturanalyse dieses Zirconiumkomplexes war von geringer Qualität, weshalb die entsprechenden Bindungslängen und -winkel für einen Vergleich nicht herangezogen werden können.

Heteroatom <b>Y</b>		Titan	Zirconium		
С	[41]	1,280(5)	[42]	(1,30(2))	
N		-	15:	1,324(2)	
Р	<b>16</b> :	1,293(2)/1,288(2)	17:	1,307(4)/1,307(4)	

**Tab. 6:**  $C_{alkin}$ - $C_{alkin}$ -Abstände in 1-silyl-2-heterosubstituierten Metallacyclopropenen. Die Wertepaare für Y = P entstehen durch den dimeren Charakter der Verbindungen.

Zu Beginn sollen an dieser Stelle die Calkin-Calkin-Abstände im Komplex, also die Längen der komplexierten alkinischen Bindungen, diskutiert werden. Im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel werden hierbei nur die Absolutwerte diskutiert, da keine Daten der verwendeten freien Alkine verfügbar sind. Die Absolutwerte sind in Tab. 6 wiedergegeben, wobei sich aufgrund des dimeren Charakters der P-substituierten Komplexe je zwei Werte ergeben. Bei der Betrachtung der beiden P-substituierten Komplexe ist ersichtlich, dass ein Wechsel des Metallatoms keinen signifikanten Einfluss auf die Länge der CAlkin-CAlkin-Bindung hat. Dies deckt sich im Wesentlichen mit den Befunden für die symmetrisch bis-heteroatomsubstituierten Metallacyclopropene. Die Bindungslängen der beiden Zirconacyclopropene 15 und 17 unterscheiden sich nicht signifikant. Der Vergleich der C- und P-substituierten Titanacyclopropene ergab ebenfalls keine signifikanten Unterschiede, wodurch sich bestätigt, dass das Phosphoratom nahezu keinen Einfluss auf die alkinische Bindung in diesem Komplex hat.

Heteroatom	Titan		Zirconium	
Y		M-C(Y)/M-C(Si)		M-C(Y)/M-C(Si)
С	[41]	2,018(3)/2,103(3)	[42]	(2,24(2)/2,26(2))
N		-	15:	2,177(1)/2,231(1)
Р	<b>16</b> :	2,178(1)/2,174(2) 2,177(1)/2,181(2)	<b>17</b> :	2,260(3)/2,259(2) 2,262(2)/2,264(2)

**Tab. 7:** M- $C_{alkin}$ -Abstände 1-silyl-2-heterosubstituierter Metallacyclopropene. Die Wertedoppelung für Y = P entstehen durch den dimeren Charakter der Verbindungen.

Die M-C<sub>Alkin</sub>-Abstände der Verbindungen **15**, **16** und **17** sind in Tab. 7 abgebildet. Eine Doppelung der Werte für die P-substituierten Metallacyclopropene ergibt sich wiederum aus ihrer dimeren Struktur. Beim Betrachten der Werte für die Zirconacyclopropene **15** und **17** ist zu erkennen, dass die Abstände im N-substituierten Komplex (**15**) kürzer sind als jene im P-substituierten (**17**). Dies ist ein Hinweis auf die stärkere Alkin-Metall-Wechselwirkung in **15** im

Sinne der Grenzstruktur C. Der große Unterschied in den Abständen des Komplexes **15** tritt häufig bei Metallacyclopropenen mit Zusatzligand (THF, Pyridin) auf und ist deshalb nicht ausschließlich in Bezug auf den Einfluss des Heteroatoms zu interpretieren.<sup>[22]</sup> Stellt man jedoch den N-substituierten Komplex **15** seinem symmetrisch Si-substituierten Gegenstück **1a-Zr** gegenüber, so zeigt **15** mit 2,177(1) und 2,231(1) Å eine deutlich ausgeprägtere Asymmetrie in den Bindungslängen als **1a-Zr** (2,216(2) und 2,242(2) Å). Damit liefert das Heteroatom zwar nicht den einzigen, aber dennoch einen deutlichen Beitrag zur Asymmetrie der M-C<sub>Alkin</sub>-Bindung.

Heteroatom	Titan		Zirconium	
Y		γ(C≡C-Si)/γ(C≡C-Y)		γ(C≡C-Si)/γ(C≡C-Y)
С	[41]	31,1(3)/41,4(3)	[42]	(39,7/38,7)
N		-	15:	42,4(1)/45,0(2)
Р	<b>16</b> :	32,0(2)/41,8(2)	17.	34,9(2)/42,6(2)
		31,3(2)/42,4(2)	17.	31,4(2)/42,3(2)

**Tab. 8:** Bend-Back-Angles 1-silyl-2-heterosubstituierter Metallacyclopropene. DieWertedoppelung für Y = P entsteht durch den dimeren Charakter der Verbindungen.

Zum Abschluss der Strukturbetrachtung unsymmetrisch substituierter Metallacyclopropene werden nun die Bend-Back-Angles  $\gamma$  betrachtet, welche sich bereits im vorangegangenen Kapitel als aussagekräftig herausstellten. Sie sind in Tab. 8 zusammengefasst, wobei der jeweils erste Wert den Winkel am Siliciumatom und der zweite Wert jenen am entsprechenden Substituentatom Y angibt. Durch die dative Bindung der Phosphoratome an das Metallatom in den Komplexen **16** und **17** ist deren ausgeprägter Bend-Back-Angle in erster Linie als Konsequenz der Bildung des sechsgliedrigen, zentralen Ringes zu sehen. Für die Unabhängigkeit des Wertes von den Donoreigenschaften des Phosphoratoms (in **16**) spricht auch, dass beim C-substituierten Komplex<sup>[40]</sup> nahezu gleiche Winkel gefunden wurden. Betrachtet man die Werte des N-substituierten Zirconacyclopropens **15** und vergleicht diese mit den Werten der entsprechenden symmetrisch substituierten Metallacyclopropene lassen sich folgende Aussagen treffen: Der Bend-Back-Angle am Si-Substituenten liegt mit 42,4(1)° sehr nahe an jenem des entsprechenden, ebenfalls durch Pyridin stabilisierten, Bis(trimethylsilyl)acetylenkomplexes **1a-Zr** (42,9(2)°). Der auf 45,0(2)° bestimmte Bend-Back-Angle am Stickstoffsubstituenten ist dagegen geringfügig größer als dieser.

Bei den Strukturbetrachtungen stellte sich damit heraus, dass im N-substituierten Metallacyclopropen **15** gegenüber dem P-substituierten **17** ein verkürzter M- $C_{Alkin}$ -Abstand vorliegt. Der zusätzliche Pyridinligand in **15** reduziert allerdings den Elektronenmangel am Metallatom und schwächt somit die Metall-Alkin-Wechselwirkung ab. Die Struktur der P-substituierten, dimeren Metallacyclopropene **16** und **17** wird dagegen maßgeblich durch die Bildung des zentralen, sechsgliedrigen Ringes bestimmt.

Auch hier gelten wieder die im vorangegangenen Abschnitt getroffenen Relativierungen bezüglich der Interpretation der Ergebnisse. Somit ergibt sich erst durch die Kombination mit der NMR- und IR-Spektroskopie ein aussagekräftiges Bild.
### Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Daten

Zur Einschätzung der Elektronenverteilung in den Metallacyclopropenen unsymmetrisch substituierter Alkine werden, wie im vorangegangenen Abschnitt, die <sup>13</sup>C-NMR-Daten der alkinischen Kohlenstoffatome genutzt. Es konnten nur für die Titanacyclen **14** und **16** alkinische Signale detektiert werden. Da aufgrund der Asymmetrie jeweils zwei Signale auftreten, wurden diese mit Hilfe von HMBC-Experimenten zugeordnet und in Tab. 9 gegenübergestellt.

Heteroatom	freies Alkin			absolut im Komplex			Δ				
Y		C≡ <u>C</u> -Y	δ	C≡ <u>C</u> -Si		C≡ <u>C</u> -Y	δ	C≡ <u>C</u> -Si	C≡ <u>C</u> -Y	Δδ	C≡ <u>C</u> -Si
С	[41]	116,2	34,0	82,2	[41]	236,4	31,1	205,3	120,2	2,9	123,1
N	<b>3-N</b> :	109,3	46,9	62,4	<b>14</b> :	218,1	42,2	175,9	108,8	4,7	113,5
Р	<b>3-P</b> :	110,6	-0,3	110,9	17:	162,5	-15,9	178,4	51,9	15,6	67,5

**Tab. 9:** <sup>13</sup>C-NMR-Daten der N- und P-substituierten Silylalkine (**3-N**, **3-P**), ihrer entsprechenden Titanacyclopropene (**14**, **16**) und den sich daraus ergebenden Differenzwerten  $\Delta$ .

Für den N-substituierten Titanacyclus **14** zeigt sich, dass die im Alkin gefundene Polarisierung  $\delta$ in gleicher Stärke im Metallacyclopropen zu finden ist. Auch hier befindet sich die höhere Elektronendichte wieder am Si-substituierten Kohlenstoffatom. Die in der letzten Spalte aufgeführten Differenzwerte  $\Delta$  zeigen, dass sich die Elektronendichte bei der Koordinierung an beiden Kohlenstoffatomen zu gleichen Teilen reduziert. Dies trifft auch auf den C-substituierten Komplex zu, wobei dessen Elektronendichteverlust leicht über dem des N-substituierten liegt. Das Ausmaß der Verschiebung der Signale liegt in etwa im Bereich der symmetrisch substituierten Titanacyclopropene (Tab. 4), wobei sich bereits dort zeigte, dass dieser Wert von der Art der Substitution nahezu unberührt ist. Er ist vor allem beim Vergleich verschiedener Metallzentren von Bedeutung,<sup>[38]</sup> da er anzeigt, wie stark ein Metall einem Alkin Elektronen entzieht. Die in den Absolutwerten aufgezeigte Polarisierung des Metallacyclopropens lässt sich am besten in der Grenzstruktur aus Abb. 30 (analog zur Grenzstruktur C, Abb. 28) beschreiben. Als Konsequenz dieser Polarisierung wird die M-C<sub>Alkin</sub>-Bindung in Nachbarschaft zum Stickstoffatom geschwächt, während jene in Nachbarschaft zum Siliciumatom gestärkt wird. Diese Asymmetrie in der Bindungsstärke wird in den folgenden Kapiteln relevant sein.



**Abb. 30:** Polarisierung des Metallacyclopropens bewirkt ungleichmäßige M-C<sub>Alkin</sub>-Bindungsstärkeverteilung.

Der P-substituierte Titanacyclus **16** zeigt eine deutlich schwächere Polarisierung, welche darüber hinaus auch im Vergleich zu **14** gegenläufig ausgerichtet ist: Die höhere Elektronendichte befindet sich am P-substituierten Kohlenstoffatom. Da das Elektronenpaar am Phosphor durch die Koordinierung zum Titan blockiert ist, spielen möglicherweise induktive Effekte eine Rolle. Das Elektronegativitätsgefälle vom Kohlenstoff (2,5) zum Phosphor (2,1) würde einen entsprechenden +I-Effekt zulassen, der dann auch lediglich das benachbarte Kohlenstoffatom mit Elektronendichte versorgt. Interessanterweise findet sich im freien Alkin praktisch keine Polarisierung. Möglicherweise gleicht sich dort der schwache mesomere Effekt mit dem eben beschriebenen induktiven Effekt aus. Betrachtet man in **16** die Veränderung der Signalposition bei der Koordinierung des Alkins  $\Delta$  (Spalte 4), stellen sich diese Werte als drastisch geringer als die bei anderen Titanocenkomplexen dieser Arbeit gefundenen heraus (51,9/67,5 ppm gegenüber 105,6-135,6 ppm, Tab. 4). Dies bedeutet eine schwache Wechselwirkung der P-substituierten Alkinfunktion mit dem Metall.

Vergleicht man die Polarisierungen ( $\delta$ ) im freien Alkin und im Komplex, fällt auf, dass diese Werte bei der Komplexierung geringfügig um  $\Delta\delta$  kleiner werden. Es ist fraglich, ob dies im Sinne eines kleinen Aromatisierungsanteils zu verstehen ist.<sup>[36]</sup>

## Vergleich der Infrarotmessungen

Abschließend wird die Bindungsstärke der  $C_{Alkin}$ - $C_{Alkin}$ -Bindung betrachtet. Während die Werte der N-substituierten Metallacyclopropene **14** und **15** im Vergleich zu den P-substituierten **16** und **17** wie erwartet geringere Bindungsstärken ausweisen, sind diese Unterschiede nicht sehr ausgeprägt. Wesentlich aussagekräftiger als die absolute Signallage in den Spektren ist auch hier wieder die Veränderung, welche die Dreifachbindung bei der Komplexierung erfährt. Diese Werte für die Abschwächung der  $C_{Alkin}$ - $C_{Alkin}$ -Bindungsstärke bei der Komplexierung zeigen einen wesentlich deutlicheren Trend auf (Tab. 10): Hier wird, analog der Befunde vom vorangegangenen Kapitel, die Bindung des N-substituierten Alkins wesentlich stärker abgeschwächt als es beim P-substituierten der Fall ist. Die Bindungsschwächung, welche das C-substituierte Alkin (erste Zeile) bei der Koordination zum Titan oder Zirconium erfährt, liegt von ihrem Wert her zwischen denen der N- und P-substituierten Alkine.

Heteroatom	freies		Titan			Zirconium		
Y	Alkin		Komplex $\Delta$		$\Delta$	Komplex $\Delta$		Δ
С	[41]	2157	[41]	1686	471	[42]	1611	546
N	3-N:	2153	14:	1654	499	<b>15</b> :	1582	571
Р	<b>3-P</b> :	2099	<b>16</b> :	1690	409	<b>17</b> :	1627/1590	472/509

**Tab. 10:** Positionen der Resonanzen der  $C_{Alkin}$ - $C_{Alkin}$ -Bindung im freien Alkin und in den unsymmetrischen Metallacyclopropenen sowie den Differenzwerten  $\Delta$  in cm<sup>-1</sup>.

Nimmt man die erhaltenen Daten aus der Festkörperstruktur, dem <sup>13</sup>C-NMR und der IR-Spektroskopie zusammen, lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen: das N-substituierte unsymmetrische Zirconacyclopropen **15** zeigt gegenüber dem P-substituierten Komplex (**17**)

einen verkürzten M-C<sub>Alkin</sub>-Abstand und einen im Vergleich mit dem Bis(trimethylsilyl)acetylenkomplex (1a-Zr)leicht erhöhten Bend-Back-Angle am Stickstoffsubstituenten. Hinzu kommt, dass die CAlkin-Calkin-Bindung des freien Alkins 3-N bei der Komplexierung (zu 14 und 15) vergleichsweise deutlich geschwächt wird. Daraus lässt sich schließen, dass der Stickstoff als Donoratom der 2. Periode ein erhöhtes Gewicht auf die Grenzstruktur C (Abb. 28) legt, welche sich durch eine starke Wechselwirkung des Metalls mit dem Alkin auszeichnet. Allerdings sind die Effekte deutlich weniger ausgeprägt als bei den symmetrisch disubstituierten Metallacyclopropenen. Dafür kann es zwei Gründe geben: Der Zirconiumkomplex 15 trägt einen zusätzlichen Pyridinliganden. Dieser reduziert durch seine dative Bindung zum Metall dessen Elektronenmangel, womit die Wechselwirkung mit dem elektronenreichen Alkin schwächer ausfällt. Der gewichtigere und auch offensichtlichere Grund trifft aber für sowohl den Titan- als auch den Zirconiumkomplex zu: Beide tragen jeweils nur ein Donoratom, wodurch die entsprechenden Effekte bei weitem nicht so ausgeprägt sind wie mit Donoratomen. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen ein weiteres Merkmal dieser zwei Metallacyclopropene auf: Sie sind beträchtlich polarisiert, wodurch es zu einer starken (M-C(Si)) und einer schwachen (M-C(Y)) M-C<sub>Alkin</sub>-Bindung kommt.

Diese Polarisierung ist jedoch möglicherweise nicht allein eine Konsequenz des  $\alpha$ -ständigen Donoratoms, denn auch das Siliciumatom kann einen Beitrag zur Stabilisierung der Polarisierung, genauer der  $\beta$ -ständigen positiven Ladung, leisten. Hierbei kann Elektronendichte aus der C<sub>Alkin</sub>-Si-Bindung per Hyperkonjugation auf das positivierte Zentrum übertragen werden. Diese Stabilisierung einer  $\beta$ -ständigen positiven Ladung wird auch als  $\beta$ -Silyl-Effekt bezeichnet.<sup>[42]</sup> Ein möglicher Hinweis darauf kann in den C-substituierten Komplexen gefunden werden, da auch diese ein gewisses Maß an Polarisierung aufweisen.

Die unsymmetrisch P-substituierten Metallacyclopropene zeigen  $C_{alkin}$ - $C_{alkin}$ -Bindungslängen und M- $C_{Alkin}$ -Abstände, welche im Bereich der entsprechenden Bis(trimethylsilyl)acetylenkomplexe liegen.<sup>[20, 21, 22, 43]</sup> Auch die Schwächung der  $C_{Alkin}$ - $C_{Alkin}$ -Bindung bei der Komplexierung liegt im Bereich dieser Referenzkomplexe. Die relativ großen Bend-Back-Angle am P-Substituenten finden ihre Ursache darin, dass das verbrückende Phosphoratom versucht, eine möglichst tetraedrische Umgebung zu realisieren. Die oben aufgeführten Parameter ergeben, dass das Phosphoratom keinen erkennbaren mesomeren Einfluss auf die  $C_{alkin}$ - $C_{alkin}$ -Bindung hat. Dies ist leicht zu verstehen, da das für eine Einflussnahme in Form eines +M-Effektes wichtige freie Elektronenpaar in der dativen Phosphor-Metall-Wechselwirkung gebunden ist und somit nicht mehr zur Verfügung steht. Allerdings zeigt die leichte Polarisierung der Alkinfunktion in den Komplexen einen möglichen +I-Effekt an.

# 2.3 Ringerweiterungen

Als Ringerweiterungen sind hier Reaktionen bezeichnet, bei denen in den dreigliedrigen Metallacyclopropenring weitere Ringatome eingebracht werden und dieser damit zu einem vierfünf- oder höhergliedrigen Ring wird. Dies ist eine der möglichen Arten von oben bereits angesprochenen Folgereaktionen. Eine zweite Art sind die Bindungsspaltungen, welche im Kapitel 2.4 zu finden sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe fünfgliedriger Ringsysteme erhalten, welche im Folgenden vorgestellt werden sollen.

## 2.3.1 Metallacyclopentadiene

Metallacyclopentadiene können durch die Insertion eines Alkins in den Metallacyclopropenring erhalten werden (Abb. 31).<sup>[17]</sup> Dies ist eine häufig beobachtete Folgereaktion, wenn es nicht gelingt, die Metallacyclopropene durch den sterischen Einfluss des Cp<sup>4</sup>-Liganden oder einen zusätzlichen Liganden (THF, Pyridin) zu stabilisieren. Die Metallacyclopentadiene sind jedoch teilweise selbst instabil und neigen zur Rückspaltung zu bis-Alkinkomplexen (Abb. 31, A). Damit können sie durch Eliminierung eines Alkins in vereinzelten Fällen mit ihrem entsprechenden Metallacyclopropen im Gleichgewicht stehen.<sup>[44]</sup> Darüber hinaus ist so der Austausch eines Alkins gegen ein anderes Co-Substrat ermöglicht.<sup>[45]</sup>



Abb. 31: Ringerweiterung eines Metallacyclopropens zu einem Metallacyclopentadien über einen bis-Alkinkomplex (A).

Da Metallacyclopentadiene häufig gebildet werden, wenn die Sterik eine Addition eines zweiten Alkins zulässt, treten in diesem Kapitel fast ausschließlich die Metallocene mit unsubstituiertem Cyclopentadienylliganden auf.

Im vorangegangenen Kapitel wurde beschrieben, wie bei der Reaktion von **1a-Zr** mit dem Bsubstituierten Alkin **2-B** das pyridinstabilisierte Zirconacyclopropen **6** nur gebildet werden kann, wenn die Dissoziation des Pyridins aktiv verhindert wird. Verzichtet man auf den Pyridinüberschuss, bildet sich das Zirconacyclopentadien **20** in hohen Ausbeuten, unabhängig davon, ob eine 1:1 oder 1:2 Stöchiometrie eingestellt wird. Das Zirconacyclopropen **6** ist bei der 1:1 Umsetzung noch in Spuren <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachzuweisen, während sich dieser Komplex bei einer 1:2 Stöchiometrie nicht mehr detektieren lässt. Bei der 1:1 Stöchiometrie verbleibt ein halbes Äquivalent **1a-Zr** in der Reaktionslösung. Der fünfgliedrige Zirconacyclus **20** lässt sich auch aus dem dreigliedrigen Komplex **6** gewinnen, indem ein Äquivalent an Alkin **2-B** zugegeben wird (Abb. 32). Bei dieser Reaktion kann selbst der vorher gewählte Pyridinüberschuss die Bildung von **20** nicht verhindern. Das Metallacyclopentadien **20** stellt sich als so stabil heraus, dass seine Synthese ohne nennenswerte Nebenprodukte durch direkte Reduktion ausgehend vom Zirconocendichlorid durchgeführt werden kann. Dabei wird  $Cp_2ZrCl_2$  mit einem Äquivalent Magnesium in Gegenwart von zwei Äquivalenten des Alkins **2-B** umgesetzt.



Abb. 32: Sequentielle Darstellung des Metallacyclopentadiens 20 über das Metallacyclopropen 6.

Der höhere sterische Anspruch des *rac*-(ebthi)-Liganden hat nicht den erwarteten Effekt, die Anlagerung eines zweiten Alkins zu verhindern. Stattdessen führt die Reaktion des entsprechenden Zirconocengenerators **1c-Zr** mit dem Alkin **2-B** zügig und ohne erkennbares Zwischenprodukt zum Zirconacyclopentadien **21**, welches als intensiv gelber Feststoff isoliert wird. Der Reaktionsverlauf ändert sich auch nicht, wenn, wie im oben beschriebenen Versuch, statt der 1:2 Stöchiometrie (Metallocen : Alkin) ein Verhältnis von 1:1 gewählt wird. In letzterem Fall verbleiben 0,5 Äquivalente **1c-Zr** in der Reaktionslösung.



**Abb. 33:** Direkte Bildung des Metallacyclopentadiens **21** ohne nachweisbares Zwischenprodukt.

Dieses Reaktionsverhalten ist allerdings nicht ungewöhnlich und wurde gerade bei einem so großen Metallatom wie Zirconium häufig beobachtet. Da die Reaktionslösungen von 20 und 21 keine signifikanten Mengen des entsprechenden Metallacyclopropens enthalten, ist davon auszugehen, dass sich das in Abb. 31 dargestellte Gleichgewicht fast komplett auf der rechten Seite befindet.

Trotz des häufigen Auftretens dieser Verbindungsklasse und der damit verbundenen hohen Anzahl an Metallacyclopentadienen der Gruppe 4 Metalle wurde bisher kein Beispiel isoliert, bei welchem zwei Bis(trimethylsilyl)acetylen-Moleküle (btmsa) gekoppelt sind. Damit steht kein tetra-Si-substituiertes Metallacyclopentadien für Vergleichszwecke zur Verfügung. Allerdings ist eine beachtliche Anzahl tetra-C-substituierter Metallacyclopentadiene der Gruppe 4 Metalle bekannt.

Bei den Gruppe 15 Heteroatomen sind die tetra-N-Piperidyl-substituierten Titana- (22) und Zirconacyclopentadiene (23) bekannt (Abb. 34).<sup>[24]</sup> Sie entstehen durch die Reaktion des entsprechenden Metallocengenerators (1a-Ti bzw. 1a-Zr) mit dem Bis(piperidyl)alkin (2-N). Im Gegensatz zu den oben beschriebenen B- und C-substituierten Metallacyclopentadienen zeigen die Komplexe 22 und 23 eine erhöhte Instabilität und neigen in Lösung zur Zersetzung. Damit spiegeln sie die im entsprechenden freien Alkin gefundene Instabilität wieder. Tetra-Psubstituierte Metallacyclopentadiene sind dagegen unbekannt. Die Versuche. das Bis(diphenylphosphino)alkin (2-P) mit den Metallocengeneratoren 1a-Ti und 1a-Zr umzusetzen, führten für M = Ti zu einem undefinierten Produktgemisch und für M = Zr zu einem dimeren Metallacyclopropen des in Abb. 22 dargestellten Typs.<sup>[25]</sup>



Abb. 34: Literaturbekannte N-substituierte Metallacyclopentadiene.

Für die mit den Gruppe 16 Heteroatomen Sauerstoff und Schwefel substituierten Alkine wurden keine Metallacyclopentadiene erhalten, da bei diesen nicht Kopplungen, sondern die in Kapitel 2.4 behandelten Spaltungen die Folgereaktionen bestimmen.

Das einseitig mit Sauerstoff substituierte Silylalkin **3-O** bildet, unabhängig von der gewählten Stöchiometrie, in der Reaktion mit **1a-Ti** Metallacyclopentadiene. Damit stellt es die dritte Art der Stabilisierung einseitig donorsubstituierter Alkinkomplexe dar: Während der N-substituierte als stabiles Metallacyclopropen (**14**) erscheint und beim P-substituierten die Stabilisierung durch Dimerisierung zweier Metallacyclopropene (**17**) realisiert wird, weicht das O-substituierte System dahingehend aus, dass es ein weiteres Alkin addiert (**24**). Dies zeigt wiederum deutlich, welchen signifikanten Einfluss die Wahl des Heteroatoms auf die Reaktivität des Alkins hat. Aber nicht nur das Heteroatom an sich, sondern auch die Kombination der Heteroatome hat einen

deutlichen Einfluss: Sowohl das bis-Si-substituierte (in **1a-Ti**) als auch das bis-O-substituierte Alkin (in **12**) bilden ausschließlich Metallacyclopropene.



Abb. 35: Darstellung des Metallacyclopentadiengemisches 24/24a.

Wie in Abb. 35 dargestellt, entsteht ein Gemisch von zwei Metallacyclopentadienen: Ein unsymmetrisches (24), welches in Form grüner Prismen isoliert werden konnte, und ein symmetrisches mit beiden Silvlgruppen in  $\alpha$ -Position (24a), bei welchem der Nachweis bisher nur NMR-spektroskopisch gelang. Die Komplexe entstehen in einem Verhältnis von 5:1 (24:24a). Theoretisch ist allerdings die Bildung dreier Isomere möglich: Komplex 24a, Komplex 24 und ein symmetrischer Komplex mit beiden Silvlgruppen in  $\beta$ -Position (X). Bei einer rein statistischen Produktverteilung sollten diese im Verhältnis 1:2:1 vorliegen. Versuche an Csubstituierten Silvlalkinen (Me<sub>3</sub>Si-C=C-CR<sub>3</sub>)<sup>[40]</sup> ergaben bereits, dass Isomere mit zwei Silvlgruppen in B-Position und somit in Nachbarschaft wohl aus sterischen Gründen nicht realisierbar sind. Allerdings zeigten diese Versuche auch, dass, im Gegensatz zu Abb. 35, die symmetrischen Metallacyclopentadiene mit beiden Silvlgruppen in  $\alpha$ -Position bevorzugt gebildet und als einzige isoliert wurden. Die unsymmetrischen Vertreter konnten bei diesen Versuchen nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Um die bevorzugte Bildung von Metallacyclopentadienen mit der hohen und ungewöhnlichen Regioselektivität hin zum unsymmetrischen Produkt zu verstehen, ist es nötig, die Eigenschaften und insbesondere die elektronische Struktur des Metallacyclopropens als Vorstufe zu betrachten.

Für das einseitig N-substituierte Titanacyclopropen 14 konnte in Abschnitt 2.2.2 nachgewiesen werden, dass das Heteroatom der 2. Periode eine deutliche Polarisierung des dreigliedrigen Ringsystems bewirkt. Diese Schlussfolgerungen können nun auf die Substitution mit dem ebenfalls aus Periode 2 stammenden Heteroatom Sauerstoff übertragen werden. Damit ist das einseitig O-substituierte Metallacyclopropen, als Vorstufe zur Bildung des Metallacyclopentadiens, dem gleichen Effekt unterworfen. Daraus leiten sich dann für die Addition des zweiten Alkins eine Reihe von Konsequenzen ab, welche in Abb. 36 zusammengefasst sind.



Abb. 36: Polarisierung im Metallacyclopropen als Ursache für die Regioselektivität bei der Metallacyclopentadienbildung.

Ausgehend vom polarisierten Metallacyclopropen gibt es zwei unterschiedliche M-C<sub>Alkin</sub>-Bindungen, in welche das zweite Alkin (grün) insertieren kann. Die Insertion in Nachbarschaft zur Silvlgruppe hin zu Produkt X wird nicht beobachtet, da hierzu die stärkere der beiden Bindungen angegriffen werden müsste. Bei der Insertion in die schwächere Bindung gibt es nun wiederum zwei Möglichkeiten für die Orientierung des zweiten Alkins. Da sowohl das Metallacyclopropen als auch das Alkin polarisiert sind, kommt es zu der bevorzugten Wechselwirkung des positiven Pols am Alkin (benachbart zum Sauerstoff) mit dem negativen Pol der M-C<sub>Alkin</sub>-Bindung (lokalisiert am Metall) als auch der des negativen Pols am Alkin (benachbart zum Silicium) mit dem positiven Pol der M-C<sub>Alkin</sub>-Bindung (lokalisiert am Alkin). Das aus diesen beiden Wechselwirkungen resultierende Produkt ist das unsymmetrisch substituierte Metallacyclopentadien 24. Allerdings wird auch die Insertion in dieselbe Bindung entgegen der Polarisierungen zu 24a beobachtet. Dabei kann man deutlich erkennen, dass das Produkt, dessen Bildung den Polarisierungen folgt (24) in einem deutlichen Überschuss vorliegt. Damit ergibt sich die vom Literaturvergleich abweichende Regioselektivität als Folge der Polarisierungen des Alkins und des Metallacyclopropens, welche beide durch das Donor-Heteroatom der Periode 2 hervorgerufen werden.

Anschließend sollte geklärt werden, ob die Bevorzugung von Produkt **24** kinetische Gründe hat oder ob es sich um das thermodynamisch bevorzugte Produkt handelt. Sterisch überfrachtete Metallacyclopentadiene neigen zur Spaltung des fünfgliedrigen Ringes hin zu einem bis-Alkin

Komplex (Abb. 31). In diesem sollte es dann einem der Alkine ohne Schwierigkeiten möglich sein, zu rotieren und nach Rückbildung des fünfgliedrigen Ringes zu vertauschten Resten an diesem Ring zu führen.<sup>[40]</sup> Auf diese Weise würden beide Verbindungen in einem Gleichgewicht stehen, welches stark auf der Seite des thermodynamisch bevorzugten liegt. Um diese Möglichkeit am Produktgemisch 24/24a zu testen, wurde dieses in deuteriertem Benzol gelöst und auf 60 °C erhitzt. In regelmäßigen Abständen aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, dass sich das anfängliche 5:1 Verhältnis in der Tat auf ein 4:1 Verhältnis nach 2 Tagen und ein 3:1 Verhältnis nach 4 Tagen veränderte. Eine genauere Untersuchung der Integrale ergibt allerdings, dass die Konzentration beider Isomere stetig abnimmt, wobei kein definiertes neues Produkt entsteht. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass beide Isomere über die Zeit zerfallen, wobei 24 schneller zerfällt als 24a, und sich damit ihr Verhältnis zueinander ändert. Interessanterweise zeigt sich bei den aus Me<sub>3</sub>Si-C=C-pyr gebildeten Titanacyclopentadienen ebenfalls, dass das asymmetrische Isomer schneller zerfällt als das symmetrische.<sup>[46]</sup> Der Zerfall erfolgte dort über eine Cp-Ringaktivierung, allerdings gibt es bei 24 keinen Beleg für ein ähnliches Verhalten. Zusätzlich zu dieser Untersuchung wurde eine Probe von reinem Isomer 24 den gleichen Bedingungen unterworfen. Dabei konnte neben dem Zerfall dieser Verbindung keine Spur an 24a nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Befunde ist ein mögliches Gleichgewicht zwischen beiden Verbindungen auszuschließen, womit auch die Vermutung, dass das 5:1 Gemisch aus thermodynamischen Gründen entsteht, als unzutreffend angesehen werden muss. Dadurch verbleibt als mögliche Erklärung die kinetisch gesteuerte Bildung der Komplexe. Diese Erklärung lässt sich gut mit derjenigen zur Regioselektivität in Einklang bringen, da die Polarisierung eine initiale Ausrichtung des Alkins beeinflusst und diese, wie oben gezeigt, nach der Bildung des fünfgliedrigen Ringes nicht mehr veränderbar ist.

Das in Bezug auf die Rückspaltung inerte Verhalten der Titanacyclopentadiene **24** und **24a** ist für diese Verbindungsklasse sehr ungewöhnlich und wird auch im folgenden Kapitel von Bedeutung sein.



Abb. 37: Verhalten  $\alpha$ -heterosubstituierter Silylalkine in der Koordinationssphäre von Titano- und Zirconocenen.

Zusammenfassend können damit folgende Punkte festgehalten werden: Symmetrisch C-substituierte Alkine bilden sehr leicht stabile Metallacyclopentadiene, während kein Beispiel für einen isolierten Komplex mit zwei derartig gekoppelten Bis(trimethylsilyl)acetylenen existiert. Für die Heteroatome der Gruppe 15 (N, P) bilden nur die N-substituierten Alkine Metallacyclopentadiene, die symmetrischen, chalcogensubstituierten (O, S) bilden wiederum keine. Von den drei donorsubstituierten, unsymmetrischen Silylalkinen erhält man nur mit jenem, welches Sauerstoff als Heteroatom trägt (**3-O**) ein Titanacyclopentadien (**24**), jedoch kein *Zircona*cyclopentadien (Abb. 37). Das Titanacyclopentadien weist eine ungewöhnliche Regioselektivität und eine hohe Inertheit bezüglich einer Ringinversion auf.

Nach den Betrachtungen über die Möglichkeit zur Bildung von Metallacyclopentadienen sollen nun die Einflüsse der Heteroatome auf die Strukturen dieser Komplexe untersucht werden. Dazu werden die Molekülstrukturen und die Lage der <sup>13</sup>C-Signale der alkinischen Kohlenstoffatome betrachtet.

### Vergleich der Bindungslängen und -winkel

Von den im Zuge dieser Arbeit dargestellten Metallacyclopentadienen war es allein von dem aus dem O-substituierten Silylalkin gebildeten Titanacyclopentadien **24** möglich, Einkristalle zu erhalten, welche für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die dadurch gewonnene Festkörperstruktur ist in Abb. 38 dargestellt. Diese zeigt das für Metallacyclopentadiene typische Muster von zwei  $C_{sp2}$ - $C_{sp2}$ -Doppelbindungen zwischen C1 und C2 mit 1,362(2) Å und zwischen C4 und C3 mit 1,346(2) Å. Die Bindung zwischen C2 und C3 liegt mit 1,476(2) Å im Bereich einer  $C_{sp2}$ - $C_{sp2}$ -Einfachbindung. Der fünfgliedrige Ring weicht mit einem C1-C2-C3-C4-Torsionswinkel von 12,5(2)° von der Planarität ab. Die Abstände zu den Substituenten am Ring zeigen eine erste Besonderheit auf: Während sich sowohl die  $C_{Ring}$ -Si- (1,857(2) Å für C4-Si2 und 1,887(2) Å für C2-Si1) als auch die  $C_{Ring}$ -O-Bindungen signifikant voneinander

unterscheiden, ist dieser Unterschied bei den letztgenannten mit 1,376(2) (C1-O1) und 1,423(2) Å (C3-O2) stärker ausgeprägt. Als mögliche Ursache kann die Übertragung von Elektronendichte von einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs über einen +M-Effekt auf das Ringsystem angesehen werden. Dieser Effekt ist beim Sauerstoffatom in  $\alpha$ -Position (O1) stärker als bei jenem in  $\beta$ -Position.



Abb. 38: ORTEP-Darstellung des Metallacyclopentadiens 24. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

Um einen Eindruck über das Ausmaß des +M Effektes im Metallacyclopentadien **24** zu erlangen, wird dieses mit zwei weiteren Titanacyclopentadienen verglichen (Abb. 39): Das eine (**25**) trägt keine Donorfunktionen und ist stattdessen mit SiMe<sub>3</sub>-Gruppen in den  $\alpha$ -Positionen und mit Phenylgruppen in den  $\beta$ -Positionen substituiert.<sup>[40]</sup> Mögliche mesomere Effekte des Phenylsubstituenten auf das Titanacyclopentadiensystem sind hierbei zu vernachlässigen, da diese Substituenten in der Festkörperstruktur nahezu senkrecht zum fünfgliedrigen Metallacyclus stehen und somit keine Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale möglich ist.



Abb. 39: Titanacyclopentadiene mit keinem (25), zwei (24) und vier (22) Donoratomen.

Der andere Vergleichskomplex (22) wurde von Tamm et al.<sup>[24]</sup> beschrieben und trägt an den vier Positionen des fünfgliedrigen Ringes N-Piperidylgruppen (Donoratome der Periode 2). Die beiden Vergleichskomplexe sind im Gegensatz zu 24 symmetrisch substituiert. Einige ausgewählte Parameter der drei Komplexe 25, 24 und 22 sind in Tab. 11 wiedergegeben.

	25	24	22
Ti-C1/Ti-C4	2,177(4)/2,157(5)	2,158(1)/2,139(1)	2,135(2)/2,134(2)
C1-C2/C4-C3	1,354(6)/1,364(6)	1,362(2)/1,346(2)	1,362(3)/1,374(2)
C2-C3	1,490(6)	1,476(2)	1,501(2)
C1-C2-C3-C4	0,5	12,5(2)	83,5(2)

Tab. 11: Charakteristische Strukturparameter ausgewählter Metallacyclopentadiene in Å.

In der ersten Zeile sind die Abstände des Metallzentrums zu den daran gebundenen a-Ringatomen angegeben. Hier zeigt sich zwar, dass der Ti-C1-Abstand von 24 kleiner oder gleich der Abstände von Komplex 25 ist und der Ti-C4-Abstand dagegen im Bereich derer von Komplex 22 liegt, jedoch ist die in 24 gefundene Asymmetrie nicht ohne weiteres als Konsequenz der unsymmetrischen Substitution zu interpretieren, da auch Komplex 25 trotz seiner symmetrischen Substitution diese Asymmetrie aufweist. Die in der zweiten Zeile dargestellten Bindungslängen der ringinternen Doppelbindungen zeigen keinen deutlichen Einfluss der Donoratomzahl. Die dritte Zeile gibt die Bindungslängen der dem Metallatom gegenüberliegenden C<sub>B</sub>-C<sub>B</sub>-Bindung an. Dies ist diejenige Bindung, welche bei der Bildung des Metallacyclopentadiens geknüpft wird und auch bei der Rückreaktion über den bis-Alkin-Komplex gespalten werden muss. Die Länge dieser Bindung ist in Komplex 24 signifikant kürzer als in Komplex 22. Der Wert für 25 liegt zwischen diesen beiden, unterscheidet sich jedoch nicht signifikant von diesen. Interessant bei diesen Abständen ist eine mögliche Korrelation zu den Reaktivitäten: Während 25 Rückspaltungen eingeht und 22 sogar noch deutlich stärker dazu neigt, findet bei 24, also der Verbindung mit dem kürzesten C2-C3-Abstand, keine Rückspaltung statt. Die Abweichung des fünfgliedrigen Ringes von der Planarität, gemessen als C1-C2-C3-C4-Torsionswinkel, ist in der vierten Zeile dargestellt. Die Werte scheinen nun wiederum der Anzahl der Donoratome zu folgen: Während 22 (vier Donoratome) mit einem Winkel von 83,5(2)° sehr stark von der Planarität abweicht, ist dies bei 24 (zwei Donoratome) mit 12,5(2)° deutlich schwächer ausgeprägt. Komplex 25 (kein Donoratom) ist mit einem Winkel von 0,5° annähernd planar. Die unterschiedliche Donorstärke von N und O wurde bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, jedoch stellen die Untersuchungen zu den Metallacyclopropenen und den freien Alkinen Sauerstoff als den stärkeren Donor heraus.

Auch bei diesen Ergebnissen ist die Interpretation der Bindungsgeometrien in Bezug auf die elektronische Struktur für sich alleine nicht umfassend aussagekräftig. Aus diesem Grund soll das Bild durch die Betrachtung der NMR-Spektroskopie dieser Komplexe vervollständigt werden.

## Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Daten

Um nun den Einfluss der Heteroatome auf die Verteilung der Elektronendichte im fünfgliedrigen Metallacyclopentadienring einschätzen zu können, kann analog zur Vorgehensweise im

vorangegangenen Kapitel, mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ein Blick auf die Elektronendichte um jedes Ring-Kohlenstoffatom geworfen werden. Zur Zuordnung der Signale wurden NOESY- und HMBC-Spektren angefertigt. Die Signale von 24 sind dabei über einen weiten Bereich von 227,7 ppm bis 111,6 ppm verteilt. Um den Donoratomeinfluss abzuschätzen, werden die erhaltenen Werte wiederum mit denen der Komplexe 25 und 22 verglichen. In Tab. 12 befinden sich neben den Absolutwerten im jeweiligen Komplex auch die Differenzwerte bezogen auf das freie Alkin, welche in Klammern vermerkt sind. Wenig überraschend weisen die direkt am Metallatom gebundenen  $\alpha$ -C-Atome (C1, C4) in den drei Komplexen die am weitesten tieffeldverschobenen Signale auf, während die B-C-Atome bei deutlich höherem Feld liegen. Dieser Unterschied ist bei Komplex 22 mit 210,6 und 85,2 ppm weit stärker ausgeprägt als bei 25 mit 218,8 und 145,4 ppm. Die Signale für Komplex 24 mit seinen zwei Donoratomen liegen nicht etwa zwischen denen für 25 und 22, sondern weisen starke Asymmetrien auf: Während sich die O-substituierten Ringatome mit 227,7 ( $\alpha$ ) und 145,1 ppm ( $\beta$ ) ähnlich denen von Komplex 25 verhalten, liegen die Si-substituierten bei wesentlich höherem Feld. Dabei liegt das Sisubstituierte β-C-Atom zwischen denen der Komplexe 25 und 22, wohingegen das Sisubstituierte  $\alpha$ -C-Atom mit 180,7 ppm erheblich weiter zum hohen Feld verschoben ist als bei Vergleichskomplexen. Diese Signallage ist für den Metallacyclopentadiene früher Übergangsmetalle allgemein ungewöhnlich. Ein Blick auf die Differenzwerte (Werte in Klammern) an eben jenem C4 zeigt, dass die Signalverschiebung, welche das Alkin bei der Komplexierung durchläuft, im Bereich der Komplexe 25 und 22 liegt, selbst wenn es von ihnen die stärkste Signalverschiebung aufweist. Die Signalverschiebung durch Komplexierung orientiert sich für die O-substituierten Ringatome wiederum an jenen des Komplexes 25. Das Sisubstituierte  $\beta$ -C-Atom C2 weist im Gegensatz dazu eine fast doppelt so große Verschiebung auf. Das Titanacyclopentadien 22 zeigt dagegen mit einer Verschiebung von nur 10,5 ppm β-C-Atom Signale, welche erstaunlich nahe an denen des freien Alkins liegen.

	25	24	22	
C1	218,8 (126,3)	227,7 (117,8)	210,6 (135,9)	
C2	145,4 (41,0)	111,6 (74,7)	85,2 (10,5)	
C3	145,4 (41,0)	145,1 (35,2)	85,2 (10,5)	
C4	218,8 (126,3)	180,7 (143,8)	210,6 (135,9)	

Tab. 12: <sup>13</sup>C-NMR Signalpositionen der Ringatome in ausgewählten

Metallacyclopentadienen (Werte in Klammern sind Differenzen, bezogen auf das jeweilige freie Alkin).

Mittelt man die Absolutwerte für die  $\alpha$ - und jene für die  $\beta$ -Positionen lässt sich aussagen, dass mit zunehmender Anzahl der Donoratome auch die Elektronendichte im Kohlenstoffgerüst des Metallacyclopentadiens zunimmt. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass diese, durch die Donoratome in den Ring gegebene, Elektronendichte bei vier Donoratomen (**22**) an den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen (C2, C3) lokalisiert ist, während sie bei zwei Donoratomen (**24**) an den zum Donoratom *benachbarten* Kohlenstoffen (C2, C4) zu finden ist. Diese Si-substituierten Kohlenstoffatome tragen bereits im freien Alkin eine hohe Elektronendichte und verlieren diese beim Vorgang der Komplexierung dementsprechend stärker als das O-substituierte. Zudem scheinen im Komplex 22 zwei  $\alpha$ -ständige Donoratome auszureichen, damit von den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen nahezu keine Elektronendichte mehr entzogen wird. Das eine  $\alpha$ -ständige Donoratom in Komplex 24 reicht dagegen nicht aus um einen solchen Effekt hervorzurufen. Im Vergleich von 24 mit 25 zeigt sich, dass die Werte für C1 und C3 ähnlich sind, während jene von C2 und C4 in 24 zu wesentlich höherem Feld verschoben sind.

Werden nun die Erkenntnisse aus der Röntgenkristallstrukturanalyse und der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zusammengenommen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Donoratome der Periode 2 Stickstoff und Sauerstoff bewirken als Substituenten am Titanacyclopentadien eine Erhöhung der Elektronendichte im Ringsystem. Dies ist zum einen an den kürzeren Titan-C<sub> $\alpha$ </sub>-Abständen in **22** im Vergleich zu **25** als auch an den im Mittel zu höherem Feld verschobenen NMR-Signalen der Ring-C-Atome in **22** und **24** zu erkennen. Darüber hinaus setzt sich die Polarisierung des O-substituierten Silylalkins **3-O** im Titanacyclopentadien fort, wie sie in den Resonanzstrukturen der Abb. 40 beschrieben ist.



Abb. 40: Mögliche Resonanzstrukturen des Titanacyclopentadiens 24.

Hinweise darauf finden sich an verschiedenen Stellen: a) Die C1-O1- ist gegenüber der C3-O2-Bindung ist verkürzt, möglicherweise durch den in den Grenzstrukturen II – IV angegebenen partiellen Doppelbindungscharakter. Dieser Effekt kann prinzipiell auch bei der C3-O2-Bindung auftreten, allerdings zeigten die Betrachtungen von Komplex 22, dass die Donoratome in  $\alpha$ -Position deutlich stärker beeinflusst werden.<sup>[24]</sup> b) Der  $\beta$ - $\beta$ '-Abstand (C2-C3) ist gegenüber Komplex 22 verkürzt. Die Grenzformeln III und IV weisen dieser Bindung wiederum einen partiellen Doppelbindungscharakter zu. Dieser könnte dann auch die Verantwortung für die hohe Inertheit des Komplexes bezüglich einer Rückspaltungsreaktion tragen. c) Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weist auf eine gesteigerte Elektronendichte an den Si-substituierten Ringatomen hin, wie sie in den Formeln II und III zu finden ist. d) Die Ti-C4-Bindung ist kürzer als die Ti-C1-Bindung, wie es in Grenzformel IV beschrieben ist. Allerdings ist dieser Parameter nicht uneingeschränkt belastbar, da auch Komplex 25 über eine derartige Asymmetrie verfügt.

Auch hier kann, wie im vorangegangenen Kapitel, eine Beteiligung des Siliciumatoms an der Stabilisierung dieses polarisierten Titanacyclopentadiens durch den  $\beta$ -Silyl-Effekt diskutiert werden. Dieser würde die positiven Partialladungen an den O-substituierten Ringatomen C1 und C3 stabilisieren.

Nachdem nun der Einfluss der Heteroatome auf die Bildung und die Strukturen von Metallacyclopentadienen untersucht wurde, folgen anschließend zwei Beispiele für die Reaktivitäten von Metallacyclopentadienen. Die Reaktionen dieser fünfgliedrigen Systeme beruhen sehr häufig darauf, dass durch Rückspaltungsreaktionen der bis-Alkin-Komplex oder das Metallacyclopropen gebildet werden, welche dann Reaktionen wie die Addition von Co-Substraten oder Isomerisierungen eingehen. Die folgenden Reaktionen sind jedoch Beispiele, in denen das Metallacyclopentadien als intaktes Molekül reagiert.

#### <u>Cp-Aktivierung zu einem Dihydroindenylkomplex</u>

Der Titanocengenerator **1a-Ti** reagiert mit zwei Äquivalenten des bis-B-substituierten Alkins **2-B**, jedoch handelt es sich bei dem isolierten Produkt nicht um ein Metallacyclopentadien: Stattdessen sind nicht nur die beiden Alkine miteinander gekoppelt, sondern diese sind zusätzlich noch an einen Cyclopentadienylliganden gebunden, obwohl dieser in der Regel als inert angesehen wird. Das damit entstandene System aus einem fünf- und einem sechsgliedrigen Ring wird als Dihydroindenyl bezeichnet. Für die Methylgruppen am B-Substituenten werden vier verschiedene, allerdings eng beieinander liegende Signale erhalten, während die oben beschriebenen Metallacyclopentadiene jeweils nur zwei Signale zeigen. Ein möglicher Grund wäre eine Symmetrieerniedrigung durch eine zusätzliche Wechselwirkung eines Sauerstoffatoms mit dem Titanzentrum.



Abb. 41: Reaktion des bis-B-substituierten Alkins 2-B mit dem Titanocengenerator 1a-Ti.

Diese Reaktivität wird bei keinem anderen  $\alpha$ -heterosubstituierten Alkin beobachtet, da sich entweder stabile Titanacyclopropene oder Titanacyclopentadiene bilden, beziehungsweise Spaltungen eintreten. In der Literatur ist ein solcher Reaktionsablauf nicht unbekannt, jedoch vergleichsweise selten.<sup>[47, 46]</sup> Ein Beispiel wurde von Rosenthal et al. gefunden und zeigt die Bildung eines ähnlichen Komplexes aus demselben Titanocengenerator (**1a-Ti**) und 1-Trimethyl-2-(2-pyridyl)alkin.<sup>[47a]</sup> Die Molekülstruktur dieses Komplexes belegt eine Wechselwirkung des Stickstoffatoms mit dem Metallzentrum. Beide bei diesen Reaktionen eingesetzten Alkine haben die Gemeinsamkeit, dass sie in  $\beta$ -Position ein Donoratom tragen, was vermutlich die Cp-Ringaktivierung begünstigt. Mit dieser Annahme lässt sich eine mögliche Bildungsweise formulieren (Abb. 42).



Abb. 42: Mögliche Bildungsweise von 26 über Haptizitätswechsel durch Donoratom in  $\beta$ -Position.

Zuerst würde sich, wie oben bereits beschrieben, ein Titanacyclopropen und anschließend durch Addition eines zweiten Alkins das Titanacyclopentadien bilden. In diesem kommt das Sauerstoffatom eines der α-ständigen B-Substituenten in die Nähe des Titans. Der anschließend abgebildete Haptizitätswechsel des einen Cyclopentadienvlliganden von  $\eta^5$  zu  $\eta^3$  würde aus der 18-Elektronen-Konfiguration des Titans eine sehr ungünstige 16-Elektronen-Konfiguration entstehen lassen. Durch eine dative Wechselwirkung des nahestehenden Sauerstoffatoms mit dem Metallzentrum könnte allerdings die stabile 18-Elektronen-Konfiguration aufrechterhalten werden. Die dative Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Titan zwingt letzteres zur Aufgabe der n<sup>5</sup>-Koordination zum Cyclopentadienvlring. Diese Haptizitätsänderung generiert eine freie Doppelbindung am Cyclopentadienylliganden, welche vom Titanacyclopentadien-Ringsystem im Sinne einer 2+4-Cycloaddition angegriffen werden könnte. Der hierbei auftretende Schlüsselschritt der Haptizitätsänderung wurde bereits an verschiedenen Stellen, allerdings für die schwereren Vertreter der 4. Gruppe, Zirconium und Hafnium, postuliert. Unter anderem beschrieben Palmer, Basolo, Kool und Rausch einen möglichen  $\eta^5 - \eta^3 - \eta^5 - Haptizitätsübergang bei$ Substitutionsreaktionen an Cp<sub>2</sub>Zr(CO)<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>Hf(CO)<sub>2</sub>, welcher ebenfalls durch die dative Wechselwirkung mit einem Donoratom hervorgerufen wird.<sup>[48]</sup>

Gegen diese Erklärung spricht, dass auch ein Beispiel für eine Cp-Aktivierung zu einem Dihydroindenylkomplex ohne die Anwesenheit einer benachbarten Donorfunktion existiert. Dies wurde bei der Reaktion des gleichen Titanocengenerators (**1a-Ti**) mit 3,9-Dodecadiin beobachtet,

wobei die Reaktion nicht über eine reine Addition an den Cp-Liganden erfolgt, sondern dieser einer Ringöffnung unterworfen ist.<sup>[47b]</sup>

#### Synthese eines hexasubstituierten Benzols

Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Zufallsprodukt existieren auch etablierte Anwendungen für Metallacyclopentadiene der frühen Übergangsmetalle, genauer für Zirconacyclopentadiene. Diese beruhen auf der Fähigkeit zur Transmetallierung, wobei in diesen Komplexen das Zirconiumatom recht leicht durch ein Nickelatom ausgetauscht werden kann. Das so entstandene Nickelacyclopentadien ist nun im Gegensatz zum Zirconiumkomplex in der Lage, ein weiteres Alkin zu addieren. Im Zuge dieser Reaktion tritt das Nickelzentrum aus dem Cyclus aus und ein hexasubstituiertes Benzol wird gebildet (Abb. 43). Der Vorteil dieser Prozedur ist, dass die Substitution des Benzols über die sukzessive Reaktion mit drei Alkinen sehr genau gesteuert werden kann.<sup>[49]</sup> Die Reaktion zu Zirconacyclopropen VII verläuft beispielsweise nach den oben angegebenen Bedingungen selektiv zum dreigliedrigen Ring, da die Weiterreaktion zum fünfgliedrigen Ring durch den Zusatzliganden (py) unterdrückt wird. Erst eine Reaktion mit Alkin 2-B liefert dann das Metallacyclopentadien (VIII), wobei auch die Addition eines Alkins mit anderem Substitutionsmuster denkbar ist, wodurch das entsprechende gemischte Metallacyclopentadien gebildet werden würde. Die Addition des dritten Alkins ist dann erst nach der Transmetallierung zum Nickel (IX) möglich, wodurch wiederum eine unerwünschte Homokupplung zweier gleicher Alkine verhindert werden kann. Damit gelingt es, drei verschiedene Alkine selektiv zu einem Produkt zu kuppeln.



Abb. 43: Sukzessiver, gesteuerter Aufbau von hexasubstituierten Benzolen.

Dieser Reaktionsablauf konnte auch im Wesentlichen erfolgreich auf das Zirconacyclopentadien **20** übertragen werden (Abb. 44). Zur Vereinfachung des Syntheseaufwandes ist dieses aber nicht aus dem Zirconacyclopropen **6** gebildet worden, sondern durch direkte Reduktion des Zirconocendichlorides mit Magnesium in Gegenwart von 2 Äquivalenten des Alkins **2-B**. Das erhaltene Zirconacyclopentadien **20** wurde dann in THF gelöst und zu einer Suspension des Nickelprecursors Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Anschließend wird 3-Hexin zugegeben und die Lösung einen Tag lang bei RT gerührt. Aus der rotbraunen Reaktionslösung lässt sich das 1,2-Ethyl-3,4,5,6-pinacolylborylbenzol (**28**) in Form von farblosen Kristallen isolieren.



Abb. 44: Bildung des hexasubstituierten Benzols 28 und des Inhibierungsproduktes 27.

Allerdings trat in erheblichem Umfang eine Nebenreaktion ein: Das intermediär gebildete Nickelacyclopentadien reagiert mit dem bereits vorhandenen  $Cp_2ZrCl_2$  zu dem ferroltypartigen Komplex 27, welcher in Form tiefroter Kristalle isoliert wurde. Bei dessen Bildung ist darüber hinaus ein Cyclopentadienylligand vom Zirconocendichlorid auf das Nickel übertragen worden und die Triphenylphosphinliganden wurden eliminiert. Das gebildete Nickelacyclopentadien übernimmt in einem  $\eta^4$ -Bindungsmodus die Rolle des abgespaltenen Cp-Liganden am Zirconocendichlorid. Der gesamte Vorgang kann als Produktinhibierung durch  $Cp_2ZrCl_2$  rationalisiert werden. Das Strukturmotiv des Ferrols ist in einer Reihe homo- und heterobimetallischer Komplexe bekannt.<sup>[50]</sup>

Die Trennung von 27, 28 und PPh<sub>3</sub> gestaltet sich vor allem dadurch als sehr schwierig, dass eine säulenchromatografische Auftrennung nicht möglich ist. Zwar sind alle drei Verbindungen ausreichend luftstabil, dennoch zerfallen 27 und 28 praktisch vollständig auf der Kieselgelsäule. Von den verwendeten Pinacolylborylsubstituenten ist zudem bekannt, dass sie bei einer säulenchromatografischen Aufarbeitung abgespalten werden. Die Aufreinigung durch fraktionierte Kristallisation lieferte sehr geringe Mengen der reinen Stoffe, diese dafür als Einkristalle, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Die Struktur von **28** im Festkörper ist in Abb. 45 dargestellt. Der Benzolring wird von den Ring-Kohlenstoffatomen des ehemaligen Zirconacyclopentadiens **20** (C3-C6) und den alkinischen C-Atomen des 3-Hexins (C1, C2) gebildet. Der sechsgliedrige Ring ist planar und die Abstände der Ring-C-Atome zueinander zeigen nur geringe Unterschiede. Lediglich die Bindung C1–C2, also jene zwischen den Ethylgruppen, ist signifikant kürzer als die verbleibenden. Dennoch liegen alle Bindungslängen im Bereich von Hexamethylbenzol (1,400(4) Å).<sup>[51]</sup>



Abb. 45: ORTEP-Darstellung des hexasubstituierten Benzols 28. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

Deutlich ungewöhnlicher ist die in Abb. 46 dargestellte Struktur des Inhibierungsproduktes **27**. In Abb. 46 ist zusätzlich Triphenylphosphin als Co-Kristallisat abgebildet. Dieses Co-Kristallisat ist auch die Hauptursache für die schwierige Aufreinigung des Komplexes.



**Abb. 46:** ORTEP-Darstellung von **27** mit einem Molekül co-kristallisiertem PPh<sub>3</sub>. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

Die vom Zirconacyclopentadien stammende C<sub>4</sub>-Kette, welche ursprünglich aus zwei Alkinen gebildet wurde, ist als Bestandteil des Nickelacyclusses zu erkennen (C1 - C4). Das ursprünglich am Nickel befindliche Triphenylphosphin zeigt keine Wechselwirkung mit einem Metallzentrum; sein Platz wurde durch einen  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienylliganden eingenommen. Das Zirconiumatom ist in einem  $\eta^4$ -Modus an die Kohlenstoffatome des Nickelacycluses gebunden

und trägt zusätzlich einen  $\eta^5$ -Cyclopentadienylliganden und zwei Chloroliganden. Der Nickel-Zirconium-Abstand ist mit 2,7550(5) Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien beider Atome (2,84 Å). Pörschke et al. fanden in einem zwei Nickelzentren enthaltenden Ferrol-artigen Komplex ebenfalls einen Metall-Metall-Abstand, welcher unterhalb der Summe der Kovalenzradien liegt und interpretierten ihn im Sinne einer schwach bindenden Wechselwirkung.<sup>[50e]</sup> Die B-Substituenten am Nickelacyclus sind teilweise aus dessen Ebene herausgebogen, was auf die Koordination des Zirconiums an den Nickelacyclus zurückzuführen sein könnte. Die Abweichung der Boratome von der Ebene liegt zischen 0,041(4) und 0,351(4) Å. Der C2-C3-Abstand ist mit 1,461(4) Å länger als die Bindungslängen C3-C4 (1,404(4)Å) und C1-C2 (1,390(4) Å), welche stark aufgeweiteten C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-Doppelbindungen entsprechen. Diese Aufweitung kann wiederum auf die Koordinierung zum Zirconium zurückgeführt werden. Der Erwartungswert für eine C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-Doppelbindung liegt bei 1,34 Å.<sup>[52]</sup>

In der Literatur wurde die eingangs beschriebene Methode (Abb. 43) erfolgreich eingesetzt, um eine beachtliche Anzahl hexasubstituierter Benzole darzustellen.<sup>[49]</sup> Jedoch trat bei keinem dieser Versuche die Bildung eines zu **27** analogen Komplexes auf. Lediglich bei einem Versuch wurde ein Nickelacyclopentadien isoliert, wobei jedoch keine Wanderung eines Cp-Liganden oder eine Koordinierung zum Zirconium erfolgt. Diesen Unterschied im Reaktionsverhalten auf *einen* allein verantwortlichen Parameter zurückzuführen, ist in einem derartig komplexen Reaktionsgemisch nicht sinnvoll. Eine mögliche Ursache kann sich aber aus dem Umstand ergeben, dass Takahashi et al. vergleichsweise elektronenreiche Zirconacyclopentadien (**20**) dieser Arbeit als elektronenarm anzusehen ist.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Heteroatome einen immensen Einfluss auf die Strukturen und Reaktivitäten von Metallacyclopentadienen früher Übergangsmetalle hat. Während tetra-N-substituierte Metallacyclopentadiene stark zu Rückspaltungsreaktionen neigen, sind tetra-B-substituierte Komplexe vergleichsweise stabil. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass sich die im unsymmetrisch O-substituierten Alkin **3-O** gefundene Polarisierung in hohem Umfang auf den entsprechenden fünfgliedrigen Titanacyclus überträgt. Dies bewirkt eine ungewöhnliche Regioselektivität hin zu einem unsymmetrischen Komplex und eine bisher für diese Verbindungsklasse seltene Inertheit. Das bis-B-substituierte Alkin **2-B** bildet mit dem Titanocengenerator **1a-Ti** einen seltenen Dihydroindenylkomplex, welcher durch die Aktivierung des üblicherweise als inert betrachteten Cyclopentadiens **20** zur Synthese eines hexasubstituierten Benzols ein ferrolartiges Inhibierungsprodukt auf. Die Bildung eines solchen Nebenproduktes ist bei einem derartigen Syntheseprotokoll bisher ohne Beispiel.

## 2.3.2 Metalladihydrofurane und Metallafuranone

Metalladihydrofurane sind ebenfalls fünfgliedrige Metallacyclen, welche jedoch durch die Insertion eines kleinen Carbonylmoleküls wie Aceton oder einem Aldehyd in ein Metallacyclopropen gebildet werden. Damit besteht der fünfgliedrige Ring aus dem Metall, einem Sauerstoffatom in direkter Nachbarschaft dazu und drei Kohlenstoffatomen, wobei sich zwischen den vom Alkin stammenden eine Doppelbindung befindet (Abb. 47). Wird Kohlenstoffdioxid addiert, entstehen Metallafuranone mit einer exocyclischen C-O-Doppelbindung.



Abb. 47: Bildung von Metalladihydrofuranen (links) und Metallafuranonen (rechts).

#### Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub>

Wird gasförmiges, mit Hilfe eines  $P_2O_5$ -Rohres getrocknetes,  $CO_2$  in eine Lösung des asymmetrisch N-substituierten Titanacyclopropens **14** geleitet, ändert sich die Farbe langsam von grün nach rotbraun. Während das NMR-Spektrum nur sehr breite Banden zeigt, welche sich der Interpretation entziehen, kann im Massenspektrum ein Signal bei m/z = 582 gefunden werden. Dieses entspricht dem Titanafuranon, an welches eine zusätzliche Titanoceneinheit koordiniert ist (**29/29a**) (Abb. 48). In der Literatur sind bereits Beispiele für diese Art der Komplexe bekannt; dort wurde auch ihre paramagnetische Natur beschrieben.<sup>[40]</sup> Dieser Paramagnetismus ist verantwortlich für die beobachteten extrem breiten Banden im NMR-Spektrum, womit auch eine Aufklärung der Regioselektivität über zweidimensionale Spektren unmöglich wird. Das Reaktionsprodukt konnte nur als amorpher Feststoff erhalten werden, so dass auch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse keine Antwort auf die Frage der Regioselektivität geben kann. Die Herkunft des Titanocenfragments konnte nicht geklärt werden, mit hoher Wahrscheinlichkeit stammt es aber aus dem Zerfall des Eduktes (**14**).



Abb. 48: Reaktion des Titanacyclopropens 14 mit CO<sub>2</sub>.

Wird dagegen das bis-B-substituierte Titanacyclopropen **5** mit CO<sub>2</sub> auf die gleiche Weise umgesetzt, bildet sich das Titanafuranon direkt und zügig als oranger Feststoff (Abb. 49). In der Literatur wird ein solcher Komplextyp nicht direkt erhalten, sondern entsteht erst nach Oxidation des in Abb. 48 abgebildeten Komplextyps mit Sauerstoff.<sup>[53]</sup> Die Ursache für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten ist ungeklärt.



Abb. 49: Synthese des B-substituierten Titanafuranons 30.

Setzt man das bis-N-substituierte Titanacyclopropen 7 mit  $CO_2$  um, ist eine Farbänderung von rot nach braun zu beobachten. NMR- und Massenspektren zeigen das mögliche Vorhandensein des Insertionsproduktes (31) an, allerdings ist dieses immer mit dem Eduktkomplex 7 verunreinigt. Auch nach wiederholtem Umkristallisieren werden in etwa die gleichen Mengen an 7 und 31 beobachtet. Dies legt den Schluss nahe, dass das  $CO_2$  sehr labil gebunden ist und leicht eliminiert wird, womit 31 und 7 im Gleichgewicht miteinander stehen, welches zudem stark auf der Seite des Metallacyclopropens 7 liegt. Aus diesem Grund konnte das Titanafuranon 31 nicht in reiner Form erhalten werden.



Abb. 50: Synthese des N-substituierten Titanafuranons 31.

Die Reaktion des unsymmetrisch P-substituierten Titanacyclopropens (18) mit CO<sub>2</sub> führt zur Bildung eines dinuklearen Titanocencarbonates [(Cp\*<sub>2</sub>Ti)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] (Abb. 51), welches in Form grüner Nadeln isoliert wurde. Dieses ist wiederum paramagnetisch und lässt sich nur über die Massenspektrometrie nachweisen. Die Verbindung ist litertaturbekannt und ein Vergleich der Schmelzpunkte sowie der Erscheinungsform untermauert die Erkenntnisse aus dem Massenspektrum.<sup>[54]</sup> Das Decamethyltitanocen-bis-carbonyl ist ein diamagnetisches Nebenprodukt welches durch Abgleich mit der Literatur im NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte (<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1,67$  ppm).<sup>[55]</sup> Dieser Reaktionsverlauf ist bereits für einige Beispiele von Titanacyclopropenen mit Cp\*-Liganden bekannt. Der freiwerdende Ligand (**3-P**) konnte nicht nachgewiesen werden.



Abb. 51: Reaktion des Titanacyclopropens 18 mit CO<sub>2</sub>.

Kohlenstoffdioxid hat als Carbonylbaustein einen erheblichen Nachteil: es neigt, wie in Abb. 48 und Abb. 51 zu sehen, zur Bildung von paramagnetischen Verbindungen, wodurch die Charakterisierung über NMR-Spektroskopie unmöglich ist. Wenn man dagegen Aceton als Carbonylbaustein nutzt, verhindert dies zum Einen die Bildung paramagnetischer Verbindungen, zum Anderen sollte es auch die Aufklärung der Regioselektivität vereinfachen: Da die C=O-Bindung des Acetons so insertiert wird, dass sich das Sauerstoffatom am oxophilen Titan befindet, sind seine Methylgruppen in der  $\beta$ -Position des Metalladihydrofuranringes und somit in direkter Nachbarschaft zu dem Alkinsubstituenten, welcher in  $\beta$ -Position gebunden ist, was sich über ein NOESY-NMR-Experiment leicht nachweisen lässt. Die Gruppe, welche bei diesem Experiment einen Kontakt mit den Methylgruppen zeigt, muss sich in  $\beta$ -Position befinden. Durch diese Möglichkeit ist man nicht mehr auf die Bildung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse zur Konfigurationsaufklärung angewiesen.

Das zuletzt erwähnte Titanacyclopropen **18** liefert allerdings auch in der Reaktion mit Aceton kein Insertionsprodukt. Stattdessen ist bei RT keine Reaktion zu beobachten und bei 80 °C zersetzt sich das Edukt (**18**) über den Zeitraum einer Woche unter Alkineliminierung.

Das pyridinstabilisierte, unsymmetrisch N-substituierte Zirconacyclopropen **15** addiert dagegen eine äquimolare Menge Aceton bei Raumtemperatur, wobei die Umsetzung bereits nach Sekunden vollständig ist. Dabei wird der stabilisierende Pyridinligand eliminiert (Abb. 52) und das Zirconadihydrofuran **32** bildet sich. Dies ist das einzige Beispiel dieser Arbeit, bei dem ein Metalladihydrofuran durch direkte Einwirkung von Aceton auf ein isoliertes Metallacyclopropen entsteht.



Abb. 52: Synthese des Zirconadihydrofurans 32.

Wird diese Reaktion mit dem entsprechenden Titanacyclopropen 14 versucht, lässt sich keine Umsetzung bei RT feststellen. Bei Erhöhung der Temperatur auf 70 °C zeigt sich nach vier

Tagen, dass neben dem Edukt (14) nur undefinierte Zerfallsprodukte vorliegen. Dies unterstreicht einmal mehr den Einfluss des Metalls auf den Reaktionsverlauf: während der Zirconiumkomplex schnell und selektiv Aceton addiert ist diese Reaktion beim Titankomplex unmöglich. Ein analoges Verhalten wurde für die Titan-<sup>[43]</sup> und Zirconiumkomplexe<sup>[56]</sup> des btmsa gefunden.

Wird versucht, auf analoge Weise die O-substituierten Silyl-Metalladihydrofurane zu erhalten, stellt sich schnell heraus, dass das Titanacyclopentadien **24** als Precursor ungeeignet ist. Bei dem Versuch, es mit Aceton umzusetzen, findet bei RT keine Reaktion statt. Erhöht man die Temperatur für mehrere Tage auf 80 °C, lässt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch lediglich der langsame Zerfall von **24** feststellen. In der Literatur ist dagegen durchaus bekannt, dass Titanacyclopentadiene ein Alkin gegen ein Co-Substrat wie Aceton austauschen.<sup>[57, 45]</sup> Hierzu wird allerdings die Spaltung des fünfgliedrigen Ringes zu einem intermediär auftretenden bis- $\pi$ -Komplex nötig. Jedoch scheint, wie schon in Kapitel 2.3.1 festgestellt, die ungewöhnliche Inertheit von **24** die Ausbildung dieses entscheidenden Intermediates zu verhindern.



Abb. 53: Synthese des Titanadihydrofurans 33.

Um zum Titanadihydrofuran zu gelangen ist es daher nötig, die Bildung des Titanacyclopentadiens 24 zu umgehen. Dazu wurde der Titanocengenerator 1a-Ti in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Aceton mit einem Äquivalent des Alkins 3-O umgesetzt. Aus der nach 5-6 Stunden entstandenen orangen Reaktionslösung lässt sich das Titanadihydrofuran 33 in Form roter, nadelförmiger Kristalle isolieren.

Eine Reaktion des Zirconacyclopropens desselben Alkins (**3-O**) mit Aceton ist nicht möglich, da ein solches aufgrund einer später beschriebenen (Kapitel 2.4) Folgereaktion nicht isoliert werden kann. Aus diesem Grund wurde die oben für den Titankomplex beschriebene alternative Versuchsdurchführung auch hier angewendet.



Abb. 54: Synthese des Zirconadihydrofurangemisches 35/35a über 34.

Wird der Zirconocengenerator **1a-Zr** mit dem Alkin **3-O** in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Aceton umgesetzt, bildet sich bei RT das literaturbekannte Zirconadihydrofuran **34**<sup>[56]</sup>: Das Aceton wurde in den Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplex addiert, ohne dass ein Austausch des Alkins stattfand. Setzt man anschließend **34** mit einem leichten Überschuss (1,2 eq) des Alkins **3-O** bei 60 °C um, so lässt sich der Alkinaustausch nachträglich realisieren. Allerdings entstehen hierbei, im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Versuchen, zwei Isomere **35** und **35a** im Verhältnis 2,3:1. Auf die Thematik der Regioselektivität wird im späteren Verlauf eingegangen. Es gelang nicht, das in Form oranger Kristalle isolierte Gemisch aus **35** und **35a** zu trennen.

Bei den unsymmetrisch P-substituierten Metallacyclopropenen mit ihrer bereits beschriebenen dimeren Struktur hebt die Einwirkung von Aceton selbst im Überschuss und bei bis zu 80 °C die Dimerisierung nicht auf. Dadurch wird auch die Insertion des Acetons in den dreigliedrigen Metallacyclus verhindert. Aus diesem Grund reagieren weder das P-substituierte Titana- (16) noch das Zirconacyclopropen (17) mit Aceton. Dieses hohe Maß an Inertheit ist für ein phosphinstabilisiertes Titana- oder Zirconacyclopropen eher ungewöhnlich, da Beispiele für beide Metalle bekannt sind, in denen die stabilisierenden PMe<sub>3</sub>-Liganden eliminiert werden und ein Carbonylmolekül wie Aceton insertiert.<sup>[39b]</sup> Diese Reaktionen laufen sonst unter sehr milden Bedingungen, in der Regel bei RT, ab. Somit kann für die hohe Reaktionsträgheit nicht die Phosphinstabilisierung alleine verantwortlich gemacht werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist die Ausbildung des Dimers entscheidend, denn dadurch tritt ein Chelateffekt auf, bei dem zur Addition des Acetons nicht eine, sondern zwei Metall-Phosphor-Bindungen gespalten werden müssen. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Tilley et al. gemacht, wo für die Addition von Alkinen an solche über die Phosphoratome dimerisierte Zirconacyclopropene zur Ausbildung von Zirconacyclopentadienen sehr hohe Temperaturen nötig sind.<sup>[17a]</sup>



Abb. 55: Versuch der in-situ-Umsetzung mit Aceton.

Versucht man die oben für 3-O beschriebenen Alternativbedingungen und setzt die entsprechenden Metallocengeneratoren 1a-Ti und 1a-Zr jeweils mit dem Alkin 3-P in Gegenwart eines zehnfachen Acetonüberschusses um, so findet sich für Zirconium nur eine Mischung undefinierter Zerfallsprodukte. Für Titan konnte neben diesem auch eine beachtliche Menge des dimeren Titanacyclopropens 16 festgestellt werden. Dies zeigt, dass die Dimerisierung die Metallacyclopropene so stark stabilisiert, dass sie keine Folgereaktionen mehr eingehen. Das intermediär gebildete monomere Titanacyclopropen geht darüber hinaus, selbst in Gegenwart eines großen Überschusses an Aceton, nur die Dimerisierungsreaktion ein.

Zusammenfassend gelang es lediglich bei einem Beispiel, das Aceton direkt in ein Metallacyclopropen zu insertieren, allerdings konnten über alternative in-situ-Umsetzungen drei weitere Metalladihydrofurane erhalten werden. Darüber hinaus zeigten neben dem Titanacyclopropen 24 auch die dimeren Metallacyclopropene 16 und 17 Inertheit in Bezug auf die Reaktion mit Aceton. Wenn Metalladihydrofurane erhalten wurden, bildete sich bis auf eine Ausnahme lediglich ein Isomer. Auf die Aufklärung der Regioselektivität wird im Folgenden eingegangen.

## <u>Regioselektivität</u>

Die Aufklärung der Regioselektivität der Acetoninsertion erfolgt über NOESY-NMR-Experimente. Dabei wird das Protonen-NMR-Spektrum einer Verbindung so mit sich selbst korreliert, dass die Kopplungen über den Raum, jedoch nicht über die Bindungen, als Signale erscheinen. Damit zeigen zwei Molekülgruppen, welche sich in *räumlicher* Nähe befinden, ein Korrelationssignal im Spektrum. Abb. 56 zeigt das NOESY-Spektrum des Titanadihydrofurans **33**. An der oberen und an der linken Seite befindet sich jeweils das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, die Achsen auf den gegenüberliegenden Seiten geben die dazugehörigen chemischen Verschiebungen in ppm wieder. Im Feld dazwischen sind sowohl rote als auch blaue Signale zu sehen, wobei lediglich die blauen einem Korrelationssignal oder "Kontakt" entsprechen. Die Zuordnung der Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ist an diesen vermerkt, wobei "Ac" für die Acetoneinheit steht. Betrachtet man das linke, als Quartett erscheinende Signal der Ethylgruppe (oberes Spektrum) und geht von diesem senkrecht nach unten findet man folgende Kontaktsignale mit dem linken Spektrum: Der erste Kontakt (c) mit dem Signal der Trimethylsilylgruppe ist trivial, da beide Gruppen am selben Alkin gebunden sind. Der darauffolgende (b) ist ebenfalls trivial, da er die räumliche Nähe der CH<sub>2</sub>-Guppe des Ethylrestes zu seiner CH<sub>3</sub>-Gruppe wiedergibt. Deutlich aufschlussreicher ist der dritte Kontakt (B), da dieser die räumliche Nähe der Ethylgruppe zu den Methylgruppen des Acetonfragmentes beweist. Ergänzend wird auch der Kontakt der Acetonprotonen (oberes Spektrum) mit den Ethylprotonen im linken Spektrum gefunden. Zusätzlich kann links oben (A) der Kontakt zwischen den Cp-Protonen und der Trimethylsilylgruppe beobachtet werden.



Abb. 56: Noesy-NMR-Spektrum von 33 (obere Struktur) und theoretische Positionen der Kontakte des anderen, nicht gebildeten, Isomers (untere Struktur). Nur blaue Signale stellen Kontakte dar.

Wenn sich also die Ethylgruppe in Nachbarschaft zu den Methylgruppen des Acetons befindet bedeutet dies, dass sich die Ethoxyguppe in  $\beta$ -Position befindet. Bestätigt wird dies durch den Kontakt der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe mit den Cp-Protonen, da dieser nur zustande kommt, wenn sich diese in  $\alpha$ -Position befinden. Diese Bedingungen sind nur in dem oben dargestellten Isomer realisiert.Würde das andere mögliche Isomer (in Klammern, unten) vorliegen, sollte sich ein Kontakt der Ethylgruppe mit den Cp-Protonen (X) und einer der Aceton-Methylgruppen mit der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe (Y) ergeben. In beiden, durch je einen Kreis dargestellten, Positionen findet sich aber kein Signal. Damit kann mit Sicherheit gesagt werden, dass das Isomer mit der OEt-Gruppe in  $\beta$ -Position vorliegt. Diese Bestimmung wurde analog für die verbleibenden Metalladihydrofurane durchgeführt.

Nach der Klärung der Regioselektivität soll nachfolgend dessen Ursache diskutiert werden. Die plausibelste Erklärung verläuft ähnlich jener des Titanacyclopentadiens **24** und ist am Beispiel von **33** in Abb. 57 dargestellt: Durch den +M-Effekt des Sauerstoffatoms ist das als Ausgangspunkt anzusehende Titanacyclopropen deutlich polarisiert, was zur Ausbildung einer starken und einer schwachen M-C-Bindung führt. Die Insertion erfolgt, in Analogie zu **24**, ausschließlich in die schwache Bindung. Im Gegensatz zu **24** ist die Orientierung des Acetons aber festgelegt, da das Sauerstoffatom ausschließlich an das oxophile Titan bindet. Aus diesem Grund kann bei der Insertion des Acetons in ein Metallacyclopropen nur das beobachtete Isomer erhalten werden.



Abb. 57: Erklärung der Regioselektivität am Beispiel von 33.

Diese strenge Steuerung der Regioselektivität geht allerdings verloren, wenn das Metalladihydrofuran nicht durch die Insertion des Acetons in ein Metallacyclopropen, sondern durch Alkinaustausch aus einem anderen Metalladihydrofuran hergestellt wird. Dieser Umstand konnte bei der Reaktion des 1,2-Bis(trimethylsilyl)zirconadihydrofurans mit dem Osubstituierten Silylakin **3-O** beobachtet werden (Abb. 54). Hier wurde neben dem erwarteten Isomer mit der Ethoxyguppe in  $\beta$ -Position auch dasjenige mit der Ethoxygruppe in  $\alpha$ -Position gefunden. Damit ist belegt, dass vorrangig die Polarisierung des Metallacyclopropens und nicht die Ausbildung eines möglicherweise thermodynamisch günstigeren Produktes die Regioselektivität bestimmt. So kann auch hier gefolgert werden, dass, wie beim Titanacyclopentadien **24**, die Kinetik statt der Thermodynamik den entscheidenden Einfluss auf die Produktbildung hat.

Die Art des Heteroatoms bestimmt damit maßgeblich die Bildung der Metalladihydrofurane, oder verhindert diese im Falle der P-Substitution ganz. Die Untersuchung bezüglich des Einflusses der Heteroatome auf die elektronische Struktur der erhaltenen Metalladihydrofurane wird anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung vorgenommen, da keine zufriedenstellenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten. Darüber hinaus sind die Daten der IR-Spektroskopie bei diesem Komplextyp wenig aussagekräftig. Um die Signalpositionen der Ring-Kohlenstoffatome zu diskutieren, müssen diese erst ihrer Position im Ring zugeordnet werden.

Dies geschieht, wie schon bei Titanacyclopentadien **24**, durch ein HMBC-NMR-Experiment. Die Auswertung eines solchen Experimentes soll nun beispielhaft für **33** beschrieben werden.

Am oberen Rand des in Abb. 58 dargestellten Spektrums befindet sich das aus dem NOESY-Experiment bereits bekannte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; am linken Rand ist das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dieser Verbindung zu finden. Jeweils gegenüber befinden sich die Werte der chemischen Verschiebung in ppm. Ein HMBC-Spektrum zeigt nur Korrelationen von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen, welche zwei oder drei Bindungen voneinander entfernt sind. Die Signale der fraglichen Ring-Kohlenstoffatome sind links in schwarz von C1 bis C3 durchnummeriert. Das Signal C1 hat einen Korrelationspeak mit den Protonen der Acetoneinheit. Das einzige quartäre Kohlenstoffatom, welches zwei oder drei Bindungen von diesen entfernt und weiter als drei Bindungen von den nächsten Protonen entfernt liegt, ist das Kohlenstoffatom der Acetoneinheit. Das Signal C2 hat zwei Korrelationen: einmal mit der Ethylgruppe und einmal mit den Methylgruppen der Acetoneinheit. Es kann sich damit nur um das O-substituierte Ringatom handeln, da dieses drei Bindungen von den Protonen der Acetoneinheit und ebenfalls drei Bindungen von den Protonen der Ethylgruppe entfernt ist. Das Signal C3 zeigt eine Korrelation mit der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe und ist dem Si-substituierten Ringatom zuzuordnen.



Abb. 58: HMBC-NMR-Spektrum von 33. Klammern markieren die relevanten Signale.

Diese Zuordnung wurde auch für die übrigen erhaltenen Metalladihydrofurane durchgeführt, womit diese nun vergleichbar sind.

## Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Daten

Zur umfassenden Einschätzung des Einflusses der Heteroatome sollen im Folgenden nicht nur die Werte der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Metalladihydrofurane miteinander verglichen werden, sondern auch literaturbekannte Komplexe dieses Typs werden mit einbezogen. Hierzu wurden Titana- und Zirconadihydrofurane gewählt, welche ebenfalls durch die Reaktion mit Aceton entstanden und, wie die Komplexe dieser Arbeit, Silylgruppen in  $\alpha$ -Position tragen. Die Liganden am Metall sind ebenfalls gleich für die betrachteten Komplexe, es handelt sich in allen Fällen um unsubstituierte Cyclopentadienylliganden. Somit ist die einzig variable Stelle der Substituent in  $\beta$ -Position, wobei die Vergleichskomplexe Aryl- und Alkylreste und damit im Gegensatz zu den Komplexen **32**, **33** und **35** keine Donoratome tragen. Die Werte der quartären Kohlenstoffatome der Metalladihydrofurane sind in Tab. 13 dargestellt.

М		Ti		Zr				
R	OEt	Ph	<i>n</i> -Bu	$N(CH_2)_4O$	OEt	SiMe <sub>3</sub>	<i>t</i> -Bu	
	33	[41]	[41]	32	35	[59]	[42]	
C3	179.3	203.2	201.2	185.3	161.0	213.3	184.0	
	(142.4)	(110.7)	(116.8)	(122.8)	(124.1)	(99.3)	(101.8)	
C2	159.4	171.2	171.1	172.8	168.3	193.2	185.4	
	(49.5)	(66.8)	(63.2)	(63.5)	(58.4)	(79.2)	(69.2)	
C1	91.2	90.8	90.2	91.8	88,2	90.5	91.5	

**Tab. 13:** Chemische Verschiebungen der quartären Kohlenstoffatome der Metalladihydrofurane im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. (Werte in Klammern bezeichnen Relativwerte, bezogen auf das freie Alkin)

Die Signallage des vom Aceton stammenden C1 stellt sich als unbeeinflusst von der Wahl des Substituenten heraus, die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von 90-92 ppm. Allein der Wert des O-substituierten Zirconiumkomplexes 35 liegt ein wenig niedriger. Bei den Werten der alkinischen 
ß-Kohlenstoffatome (C2) zeigen sich erste Unterschiede der Donoratom tragenden Komplexe gegenüber jenen mit Aryl- oder Alkylsubstituenten: Während die Signale der letzteren Titankomplexe bei etwa 171 ppm liegen, befindet sich dasjenige vom Osubstituierten Komplex 33 bei 159,4 ppm und somit bei höherem Feld. Für die Zirconiumkomplexe lässt sich die gleiche Aussage in Bezug auf Verbindung 32 treffen, deren Wert bei 172,8 ppm liegt. Dieser liegt ebenfalls wieder bei deutlich höherem Feld als jene der Vergleichskomplexe (193,2 und 185,4 ppm). Die festgestellten Unterschiede treten bei den alkinischen  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen (C1) der Titankomplexe noch deutlicher heraus: Während sich die Signale der Vergleichskomplexe bei 203,2 und 201,2 befinden, liegt jenes von Komplex 33 mit 179,3 ppm um etwa 20 ppm bei höherem Feld. Bei den Zirconiumkomplexen lässt sich keine derartig deutliche Abhängigkeit finden. Der Wert von 32 liegt zwar wiederum etwa 20 ppm niedriger als jener des Si-substituierten Vergleichskomplexes, allerdings liegt jener des *n*-Butylsubstituierten mit 184,0 ppm sehr nahe an jenem von 32 (185,3 ppm). Die Werte für C3 und C2 des O-substituierten Zirconiumkomplexes 35 (161,0 ppm (C3) und 168,3 ppm (C2)) liegen noch einmal deutlich unter jenen von 32.

Auch bei dieser Betrachtung sind die Relativwerte, bezogen auf das freie Alkin, von hohem Wert und geben noch deutlicheren Aufschluss über die elektronische Struktur, als es die oben diskutierten Absolutwerte könnten. Hierbei zeigen die Zirconium-Vergleichskomplexe eine Veränderung bei der Komplexierung von 79,2 und 69,2 ppm am C2 und von 99,3 und 101,8 ppm am C3. Bei der Bildung des N-substituierten Komplexes **32** verschiebt sich das Signal des C2 mit 63,5 ppm deutlich weniger, während jenes am C3 mit 122,8 ppm um mehr als 20 ppm stärker als in den Vergleichskomplexen verschoben ist. Das Gleiche gilt für den Komplex **35** mit Verschiebungen von 124,1 (C3) und 58,4 ppm (C2), obwohl die Absolutwerte im Gegensatz dazu große Unterschiede der beiden Komplexe aufzeigten. Diese Beobachtungen bei den Zirconiumkomplexen lassen sich in analoger Weise auch bei jenen des Titans feststellen: Während die Verschiebungen durch die Komplexierung bei den Vergleichskomplexen 110,7 bzw. 116,8 ppm für C3 und 66,8 bzw. 63,2 ppm für C2 betragen, ist das Signal des C3 im Osubstituierten Komplexes **33** mit 142,4 ppm deutlich stärker verschoben, während jenes am C2 mit 49,5 ppm einer schwächeren Verschiebung unterworfen ist.

Zusammenfassend führen Donor-Substituenten sowohl beim Titan als auch beim Zirconium am C3 und C2 zu Signalen bei deutlich höherem Feld, woraus sich schließen lässt, dass die Donoratome in der Tat die Elektronendichte im Ring erhöhen. Allerdings ist das vom Aceton stammende C1 nicht von diesem Zuwachs betroffen. Die Gegenüberstellung der Zirconiumkomplexe **32** und **35** zeigt, dass das Sauerstoffatom mehr Elektronendichte liefert als das Stickstoffatom. Betrachtet man die Veränderung der Alkineinheit während der Bildung der Komplexe **32**, **33**, **35**, wird ersichtlich, dass dem Kohlenstoffatom am Silicium deutlich mehr Elektronendichte entzogen wird als es in den Vergleichskomplexen ohne Donoratome der Fall ist. Gleichzeitig ist dieser Elektronendichteschwund beim Kohlenstoffatom am Heteroatom deutlich weniger ausgeprägt als in den Vergleichskomplexen. Wie schon in den Metallacyclopropenen und dem Metallacyclopentadien **24** festgestellt, mildert die Einbindung der Alkine in einen Komplex deren Polarisierung, indem es dem alkinischen Kohlenstoffatom mit der höchsten Elektronendichte (C $\equiv$ C-Si) diese auch am stärksten entzieht. Dies kann sogar soweit gehen, dass sich, wie in Komplex **35** ersichtlich, die ursprüngliche Polarisierung der alkinischen C-C-Bindung umkehrt.

Die durch die geänderte Reaktionsführung gewonnenen Isomere **35** und **35a** erlauben zusätzlich einen Vergleich des in der Regel bevorzugten Isomers mit der Donorfunktion in  $\beta$ -Position mit jenem, welches diese Funktion in  $\alpha$ -Position trägt. Der Unterschied am vom Aceton stammenden C3 ist mit Werten von 88,2 (**35**) und 84,1 ppm (**35a**) recht gering, zeigt aber dennoch eine leicht höhere Elektronendichte in **35a** an. Die Signallagen am C2 unterscheiden sich mit 168,3 (**35**) und 151,1 ppm (**35a**) deutlich stärker und weisen auch hier bei **35a** eine höhere Elektronendichte aus. Die größten Differenzen treten jedoch bei dem in  $\alpha$ -Position befindlichen C1 auf: Während der entsprechende Wert bei **35** mit 161,0 ppm sehr weit bei hohem Feld liegt, zeigt jener von **35a** mit 208,7 ppm eine Verschiebung von über 40 ppm hin zu tieferem Feld. Die Ursache dieser Signalverschiebungen findet sich auch hier wieder in der durch das Donoratom hervorgerufenen Polarisierung und dem Umstand, dass der  $\alpha$ -Position des Ringes die meiste Elektronendichte durch das Metall entzogen wird: Während bei **35** die elektronen*reiche* Seite des Alkins (C=C-Si) an das elektronenziehende Metallatom bindet, ist es bei **35a** die elektronen*arme* Seite (O-C=C). Dadurch kommt es in  $\alpha$ -Position von **35a** zu einer sehr geringen Elektronendichte, während die  $\beta$ -Position im Vergleich zu **35** sichtbar elektronenreicher wird. Der Elektronenreichtum an dieser Stelle bewirkt auch, dass das benachbarte C1 einen leichten Zuwachs an Elektronendichte erfährt.

Die Untersuchungen dieses Kapitels zeigten, dass die Wahl des Heteroatoms in  $\alpha$ -Position eines Alkins entscheidenden Einfluss darauf hat, ob ein fünfgliedriger Metallacyclus gebildet wird. Darüber hinaus bestimmt dieses Heteroatom auch die Regioselektivität einer solchen Reaktion. Die gebildeten Metallacyclopentadiene zeigten in einigen Fällen ein für Komplexe dieser Art ungewöhnliches Reaktionsverhalten. wie die außergewöhnliche Inertheit des Titanacyclopentadiens 24 und die Cp-Aktivierung des B-substituierten Titanacyclopentadiens sowie die Ausbildung des Ferrol-artigen Komplexes ausgehend vom B-substituierten Zirconacyclopentadien. Neben der Reaktivität zeigen auch die Strukturen der gebildeten Komplexe die Auswirkungen der Heteroatom-Substitution: So finden sich die im Alkin beobachteten Polarisierungen im Komplex wieder und durch eine zunehmende Substitution mit Donoratomen (über 24 nach 22) bei Titanacyclopentadienen wird ihre Planarität zunehmend gestört. Im Allgemeinen bewirken Donoratome an diesen Komplexen, dass die Elektronendichte im Ringsystem zunimmt. Dies wird besonders aus den <sup>13</sup>C-NMR-Messungen ersichtlich und kann als deutlicher Hinweis auf den +M-Effekt dieser Donoratome angesehen werden.

## 2.4 Spaltungen

Die zweite große Gruppe von Nebenreaktionen stellen die Spaltungen dar. Im Verlauf einer solchen Reaktion wird in der Koordinationssphäre eines Metalls eine der Bindungen des Alkins gebrochen, wobei sich die entstehenden Fragmente in der Regel als Liganden an diesem Metall wiederfinden. Die Möglichkeit einer solchen Spaltung wird im Folgenden für die Metalle der Gruppe 4 beschrieben, während die Einordnung der Ergebnisse anhand des Heteroatoms in  $\alpha$ -Position des Alkins vorgenommen wird.

Für die Heteroatome der 13. Gruppe Bor und Aluminium sind keine Spaltungen bekannt. Auch die B-substituierten Komplexe dieser Arbeit gingen selbst unter drastischen Bedingungen keine Bindungsdissoziationen in der Alkineinheit ein.



Abb. 59: Literaturbekannte C<sub>alkin</sub>-Si-Spaltung an Zirconocen.<sup>[58]</sup>

Anders stellt sich die Situation bei Heteroatomen der 14. Gruppe dar: Während für Kohlenstoff in Komplexen der Gruppe 4 wiederum keine Spaltungen bekannt sind, gibt es mehrere Beispiele mit Silicium als Heteroatom. Abb. 59 zeigt die  $C_{alkin}$ –Si-Spaltung ausgehend von einem Sisubstituierten Zirconacyclopropen, unter Zuhilfenahme eines Carbodiimides.<sup>[58]</sup> Eine solche  $C_{alkin}$ –Si-Bindungsaktivierung ist auch unter Einsatz von Tris(pentafluorophenyl)boran, ausgehend von einem Si-substituierten Titanacyclopropen bekannt.<sup>[59]</sup> Für Hafnium gibt es ebenfalls ein derartiges Beispiel, wobei dafür erhöhte Temperaturen und kein Co-Substrat nötig sind.<sup>[60]</sup> Zusätzlich kennt man die Spaltung beim Zinn, als dem schwereren Homologen des Siliciums, in der Koordinationssphäre des Titans.<sup>[61]</sup> Für die hier auftretende  $C_{alkin}$ –Sn-Spaltung ausgehend vom entsprechend substituierten Titanacyclopropen sind keine Co-Substrate nötig und die Reaktion läuft bereits bei RT ab (Abb. 60).



Abb. 60: Literaturbekannte C<sub>alkin</sub>-Sn-Spaltung an Titanocen.<sup>[61]</sup>

Bei den Heteroatomen der 15. Gruppe zeigt wiederum Stickstoff, als Vertreter der 2. Periode, keinerlei Neigung zur Bindungsspaltung, weder beim symmetrisch di-substituierten Alkin **2-N** von Tamm et al., noch beim unsymmetrischen Alkin **3-N** dieser Arbeit. Zu bemerken ist jedoch,

dass zwar hohe Temperaturen versucht wurden, aber die Untersuchung von Reaktionen mit Co-Substraten noch ausstehen. Für Phosphor als Heteroatom konnte dahingegen eine Spaltung beim mit Alkin **2-P** gebildeten Titanacyclopropen (**9**) beobachtet werden (Abb. 61).<sup>[25]</sup> Dazu war allerdings ein Nickelkomplex als Co-Substrat nötig. Die Bildung des zweikernigen, phosphorverbrückten Nickelkomplexes liefert den Beweis für die C<sub>alkin</sub>–P-Bindungsspaltung, obwohl der Verbleib der Acetylidreste nicht geklärt werden konnte.

$$2 \operatorname{Cp}_{2}^{*}\operatorname{Ti} + 2 \operatorname{H}_{PCy_{3}} \xrightarrow{PCy_{3}} 2 \operatorname{Cp}_{2}^{*}\operatorname{Ti} - \operatorname{Ph}_{Ph} + 2 \operatorname{H}_{PCy_{3}} \xrightarrow{PCy_{3}} 2 \operatorname{Cp}_{2}^{*}\operatorname{Ti} - \operatorname{Ph}_{Ph} + \operatorname{Cy_{3}P}_{Ph} \operatorname{Ni} - \operatorname{PCy_{3}}_{Pcy_{3}} + \operatorname{Cy_{3}P}_{Ph} \operatorname{Ni} - \operatorname{PCy_{3}}_{Ph} + \operatorname{Cy_{3}P}_{Ph} \operatorname{Ni} - \operatorname{PCy_{3}}_{Ph} \operatorname{Ph}_{Ph} + \operatorname{Cy_{3}P}_{Ph} \operatorname{Ni} - \operatorname{PCy_{3}}_{Ph} \operatorname{Ph}_{Ph} \operatorname{Ph}_{Ph} + \operatorname{Cy_{3}P}_{Ph} \operatorname{Ni} - \operatorname{PCy_{3}}_{Ph} \operatorname{Ph}_{Ph} \operatorname{Ph}_{P$$

Abb. 61: Literaturbekannte C<sub>alkin</sub>-P-Spaltung an Titanocen.<sup>[25]</sup>

Für die bis hier beschriebenen, literaturbekannten Spaltungsreaktionen tritt der Bindungsbruch meist erst nach Zugabe eines Co-Substrates oder bei Erhöhung der Temperatur ein. In allen Fällen konnten die entsprechenden Metallacyclopropene vorher isoliert werden.



Abb. 62: C<sub>alkin</sub>-O-Spaltung an Titanocen hin zum dinuklearen Komplex 36.

Das mit einem Heteroatom der 16. Gruppe substituierte Alkin **2-O** ist, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, sowohl in der Lage ein stabiles Titana- (**12**) als auch Zirconacyclopropen (**13**) zu bilden. Wird allerdings neben dem Titanocengenerator **1a-Ti** auch Titanocenmonochlorid zugegeben, tritt bereits bei RT eine C<sub>Alkin</sub>–O-Bindungsspaltung auf, wobei sich ein zweikerniger Komplex bildet (Abb. 62), welcher in Form von roten Kristallen isoliert wird. In diesem sind die Metallatome zum Einen über ein Chloratom und zum Anderen über einen Acetylidliganden verbrückt. Dieser weist eine  $\sigma$ -Bindung zu dem einen und eine  $\pi$ -Bindung zu dem anderen Titanatom auf. In Abb. 63 ist die Molekülstruktur im Festkörper dargestellt. Die C1-C2-Bindungslänge liegt mit 1,268(3) Å im Bereich einer verkürzten C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-Doppelbindung. Infolge der  $\eta^2$ -Koordinierung weicht Acetylidligand mit einem Abstand von über 3,4 Å zu weit voneinander entfernt, um eine Wechselwirkung zu diskutieren.



Abb. 63: ORTEP-Darstellung von 36. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **36** zeigt lediglich *ein* Signal für die Cp-Liganden, obwohl diese, wie aus der Molekülstruktur ersichtlich, inäquivalent sein sollten und damit auch zwei Signale ergeben müssten. Zieht man zum Vergleich den literaturbekannten Komplex **37** heran, welcher anstelle der Tertiärbutoxy- eine Tertiärbutylgruppe trägt, so zeigt dieser in der Tat zwei Signale für die Cp-Liganden.<sup>[62]</sup> Der gleiche Befund gilt für einen Zirconocenkomplex ((Cp<sub>2</sub>Zr)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Cl)[ $\mu_2(\eta^2:\eta^1)$ -C<sub>2</sub>(Ot-Bu)])) mit dem selben Strukturmotiv, welcher ebenfalls kein Donoratom trägt.<sup>[63]</sup> Um diesem Widerspruch auf den Grund zu gehen wurden temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **36** aufgenommen (Abb. 64). Diese ergeben, dass das Signal der Cp-Liganden bei 5,44 ppm unter -50 °C in zwei Signale bei 5,39 und 5,52 ppm zerfällt. Damit weist die Verbindung **36** ein dynamisches Verhalten auf, welches beide Cp-Liganden auf der NMR-Zeitskala bei über -50 °C äquivalent macht.



Abb. 64: <sup>1</sup>H-NMR-Serie von 36, gemessen bei verschiedenen Temperaturen.



Abb. 65: Dynamisches Verhalten von 36 in Lösung.

Die wahrscheinlichste Erklärung ist ein Wechsel von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung, wodurch der Acetylidligand, wie in Abb. 65 dargestellt, zwischen den beiden Titanatomen pendelt. Beim Vergleichskomplex **37** ist dieses dynamische Verhalten stark gehemmt, da er bereits bei RT zwei basisliniengetrennte Signale für die Cp-Liganden zeigt. Der einzige deutliche strukturelle Unterschied zwischen beiden Komplexen ist das  $\alpha$ -ständige Sauerstoffatom in **36**, womit dieses auch als einzig mögliche Ursache für die erhöhte Mobilität des Acetylidliganden anzusehen ist. Bereits für die Metallacyclopropene (Kap. 2.2) wurde gezeigt, dass ein Donoratom in  $\alpha$ -Position die  $\pi$ -Bindung zu einem Metall stärkt. Damit trägt das Sauerstoffatom in **36** dazu bei, die  $\sigma$ - und die  $\pi$ -Bindungsstärke anzugleichen, womit der  $\sigma$ - $\pi$ -Übergang erleichtert wird. Darüber hinaus zeigte das einseitig O-substituierte Alkin **3-O** starke Polarisationseffekte, wie sie auch beim Acetylidliganden in **36** anzunehmen sind. Eine hohe Elektronendichte am C1 würde dann einen möglichen Übergangszustand mit symmetrisch koordiniertem Acetylidliganden (Abb. 65, Mitte) begünstigen, was wiederum den  $\sigma$ - $\pi$ -Übergang erleichtert. Aus den vom <sup>1</sup>H-NMR gewonnenen Daten kann die Energiebarriere für diesen Übergang nach Formel (1) und (2) mit T<sub>c</sub> = 223,5 K und  $\Delta v_c = 49,6$  Hz auf nur 45,44 kJ/mol abgeschätzt werden.<sup>[64]</sup>

$$\Delta G = 19,13 \cdot T_c \cdot 10,32 + \log\left(\frac{T_c}{k_c}\right) (1)$$
$$\frac{k_c}{s^{-1}} = \frac{\pi \cdot \Delta v_c}{\sqrt{2}} (2)$$

Während das bis-O-substituierte Alkin **2-O** sowohl für Titan als auch für Zirconium in der Lage ist, stabile Metallacyclopropene zu bilden, hängt das Verhalten des unsymmetrisch O-substituierten Alkins **3-O** von der Wahl des Metalls ab: Mit **1a-Ti** stabilisiert sich das intermediär gebildete Titanacyclopropen durch die Addition eines weiteren Alkins zum Titanacyclopentadien **24**. Mit Zirconocen, welches aufgrund des höheren Raumangebotes eigentlich für die Bildung von Metallacyclopentadienen prädestiniert ist, wird ein anderer Pfad der Stabilisierung eingeschlagen. Bei der entsprechenden Umsetzung von **1a-Zr** mit **3-O** bildet sich durch C<sub>alkin</sub>–O-Spaltung der dimere, über zwei Acetylidliganden  $\sigma$ - $\pi$ -verbrückte Komplex **38** (Abb. 66). Diese Verbindung ist bereits literaturbekannt und wurde dort durch die Spaltung eines Butadiins gewonnen.<sup>[65]</sup> Der Verbleib der abgespaltenen OEt-Gruppen konnte nicht geklärt werden.


Abb. 66: C<sub>alkin</sub>-O-Spaltung an Zirconocen hin zum Komplex 38.

Bei dem Alkin, welches mit dem schwereren Homologen des Sauerstoffs, dem Schwefel, substituiert ist (2-S) bildet sich auch mit Titanocen kein Metallacyclopropen: Wird 1a-Ti mit 2-S bei RT oder selbst bei -78 °C umgesetzt, bildet sich sofort ein braunes, dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zufolge sehr komplexes Produktgemisch. Lediglich durch die Verwendung von Diethylether als Reaktionsmedium ist es möglich, einen violetten Feststoff zu isolieren. Dieser stellt sich als praktisch unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln und besonders luftempfindlich heraus, wodurch eine belastbare Identifizierung unmöglich wird. Die Aufreinigung kann durch wiederholtes Waschen mit THF und Diethylether erfolgen. Aus der Waschlösung lässt sich der Komplex **39** (Abb. 67) in Form roter Kristalle isolieren. In diesem sind zwei S–Bn-Gruppen an ein Titanocenfragment gebunden, weshalb auf eine C<sub>alkin</sub>–S-Bindungsspaltung zu schließen ist.



Abb. 67: Verlauf der Reaktion des S-substituierten Alkins 2-S mit Titanocen.

Wird eine Suspension des violetten, unlöslichen Feststoffes vorsichtig für zwei Tage in Toluol auf 60 °C erhitzt, erhält man grüne Kristalle, deren später ausführlicher diskutierte Röntgenkristallstrukturanalyse den Verbleib der durch die Spaltung entstandenen Acetylideinheiten belegt: Jeweils zwei dieser Moleküle wurden miteinander zu einem Butadiin gekuppelt, welches in trans-Konfiguration zwischen zwei Titanzentren koordiniert ist (Verbindung 40). Erhitzt man eine Lösung dieser Verbindung für einen Tag auf 80 °C, so bildet sich der kubische Komplex 41, zu dessen Bildung jede S-C-Bindung gespalten wurde. Die Ecken des Würfels sind abwechselnd mit Schwefelatomen und CpTi-Einheiten besetzt. Hierbei handelt es sich auch um die Verbindung, welche sich unabhängig von den Reaktionsbedingungen in jeder aus 1a-Ti und 2-S gebildeten Reaktionslösung findet. Sie ist als einzige Verbindung im Massenspektrum von **40** und dem unidentifizierten violetten Feststoff zu detektieren. Dies liegt an dem Umstand, dass die Proben bei der hier angewendeten Technik aus einem Tiegel thermisch herausgetrieben werden, um in das Spektrometer zu gelangen. Unter diesen Bedingungen bildet sich, wie auch in Lösung, die Verbindung **41**.

Die mögliche Bildungsweise der Komplexe 39 und 40 ist in Abb. 68 dargestellt. Im ersten Schritt (A) könnte sich aus dem Titanocenfragment und 2-S das entsprechende Metallacyclopropen bilden. Dieses kann nun auf zwei Arten abreagieren: Ein zweites Titanocenfragment kann von den Schwefelatomen koordiniert werden (B), wodurch sich ein zweikerniger Komplex mit einer Acetylendithioetherbrücke ausbilden würde, wie er für die späten Übergangsmetalle bekannt ist.<sup>[66]</sup> Dieser könnte anschließend unter Calkin-S-Bindungsspaltung (C) zu einem Monothiolatund einem σ-Acetylidkomplex zerfallen. Der zuletzt genannte wäre nicht stabil und dimerisiert (D) zu einem  $\sigma$ - $\pi$ -verbrückten Acetylidkomplex. Nach C–C-Bindungsknüpfung der Acetylideinheiten würde sich Komplex 40 bilden. Der verbleibende Monothiolatkomplex dimerisiert ebenfalls zu einem doppelt thiolatverbrückten Komplex (F), welcher dann die Bindungen so umlagern könnte, dass aus den zwei Ti(III)-Zentren ein Ti(II)- und ein Ti(IV)-Zentrum entsteht (G). Durch die Abspaltung eines Ti(II)-Fragments (H) würde sich Verbindung **39** bilden. Beim zweiten möglichen Reaktionspfad ergäbe das Titanacyclopropen unter C<sub>alkin</sub>-S-Spaltung einen Titanocenkomplex mit einem  $\sigma$ -Thiolat- und einem  $\sigma$ -Acetylidliganden (I). Eine solche Reaktion wurde für Calkin-Si- und CAlkin-C-Spaltungen an Nickel-, Platin- und Hafniumkomplexen beschrieben.<sup>[67, 60]</sup> Dieser Komplex mit gemischten Liganden könnte anschließend (J) zu einem Komplex mit zwei Thiolatliganden (39) und einem mit zwei Acetylidliganden disproportionieren. Letzterer wäre dann in der Lage, zur Bildung eines zweikernigen Pincer-artigen Komplexes ein zweites Titanocenfragment zu addieren (K). Nach Umlagerung (L), wie sie unter anderem von Lang et al. angenommen wird,<sup>[68]</sup> würde sich der bereits beschriebene  $\sigma$ - $\pi$ -acetylidverbrückte Ti(III)-Komplex bilden, welcher wiederum unter C-C-Bindungsknüpfung zu Verbindung 40 abreagieren könnte. Einzelne Elementarschritte dieser Bildungsweise wurden an ähnlichen Modellverbindungen des Titans und des Zirconiums von Jemmis et al. durch DFT-Rechnungen beschrieben.<sup>[69]</sup> Da der violette, nicht identifizierte Feststoff parallel mit 39 erhalten wurde und in seiner isolierten Form ohne Nebenprodukte den Komplex 40 bildet, ist es wahrscheinlich, dass es sich dabei um den oben beschriebenen  $\sigma$ - $\pi$ acetylidverbrückten Komplex handelt.



Abb. 68: Mögliche Bildungsweise der Komplexe 39 und 40.



Abb. 69: Verlauf der Reaktion des S-substituierten Alkins 2-S mit Zirconocen.

Die Reaktion des Zirconocengenerators **1a-Zr** mit **2-S** verläuft ebenfalls unter C<sub>alkin</sub>–S-Bindungsspaltung, da in Analogie zur Verbindung **39** der Dithiolatkomplex **42** isoliert werden kann (Abb. 69). Obwohl es prinzipiell möglich ist, das bereits für Titanocen beschriebene Reaktionsschema auf Zirconocen zu übertragen, konnte keine dem Komplex **40** ähnliche Verbindung gefunden werden und der Verbleib der Acetylideinheiten ist ungeklärt. Die Verbindungen **39**<sup>[70]</sup> und **42**<sup>[71]</sup> sind bereits literaturbekannt, wobei für **39** bisher keine Molekülstruktur veröffentlicht wurde. Beide Strukturen sind in Abb. 70 dargestellt und zeigen lediglich Unterschiede, welche sich auf den größeren Atomradius des Zirconiums gegenüber dem Titan zurückführen lassen.



Abb. 70: ORTEP-Darstellung von 39 (links) und 42 (rechts, Wiederholungsmessung bei 150 K). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Die Molekülstruktur von 42 wurde von Erker et al. 2002 veröffentlicht.

Für **2-S** war es nicht möglich, ein entsprechendes Metallacyclopropen durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden wie Cp\* und *rac*-(ebthi) zu stabilisieren. Die entsprechenden Umsetzungen führten, unabhängig von der gewählten Temperatur, zu breiten Produktspektren, aus denen sich keine definierte Verbindung isolieren ließ.

Der Strukturtyp von Verbindung **40** ist für Titan bereits länger bekannt, jedoch erfolgte die Darstellung bisher entweder über die Reaktion eines Butadiins mit zwei Ti(II)-Fragmenten<sup>[72]</sup> oder über die Kupplung von zwei Acetylidliganden an zwei Ti(III)-Zentren<sup>[73]</sup>. Setzt man allerdings das bis-Si-substituierte Butadiin ein, so erhält man den  $\sigma$ - $\pi$ -acetylidverbrückten Komplex analog zu **38**.<sup>[74]</sup> Bei der Verwendung von Zirconocengeneratoren konnte gezeigt werden, dass hier, unabhängig vom Substituenten am Butadiin, ausschließlich die entsprechende

C-C-Spaltung hin zum  $\sigma$ - $\pi$ -acetylidverbrückten Komplex stattfindet. Diese Befunde finden ihre Bestätigung in einer Reihe weiterer Versuche und in den DFT-Rechnungen von Jemmis et al..<sup>[69]</sup> Letztere zeigen zusätzlich, dass elektronenschiebende Substituenten am Butadiin oder am Acetylid die Kupplung zur intakten C<sub>4</sub>-Einheit begünstigen, während elektronenziehende die Ausbildung des dimeren,  $\sigma$ - $\pi$ -acetylidverbrückten Komplexes fördern. Vor diesem Hintergrund ist dann auch die Kupplung der Acetylideinheiten in **40** nicht erstaunlich, da die Schwefelsubstituenten in der Tat elektronenschiebend sind. Ungewöhnlich ist allerdings die Generierung dieser Acetylideinheiten durch Spaltung, wobei eine SBn-Gruppe formal als Abgangsgruppe genutzt wird.



Abb. 71: ORTEP-Darstellung von 40. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

Die Molekülstruktur des trans-konformierten Butadiinkomplexes **40** ist in Abb. 71 wiedergegeben. Die C1-C1A-Bindungslänge liegt mit 1,468(3) Å im Bereich einer  $C_{sp2}-C_{sp2}$ -Einfachbindung, während die C1-C2- und C1A-C2A-Abstände mit 1,325(3) Å  $C_{sp2}-C_{sp2}$ -Doppelbindungen entsprechen, womit die Lewis-Darstellung in Abb. 68 als zutreffend angesehen werden kann. Die aus C2, C1, C1A und C2A gebildete C<sub>4</sub>-Einheit liegt mit den beiden Titanatomen in einer Ebene. Für die komplexierte C<sub>4</sub>-Einheit wurden nicht äquivalente Bindungsabstände Ti1-C1A (2,117(2) Å) und Ti1-C2 (2,078(2) Å) beobachtet und Bindungswinkel von 127,3(2)° (C2-C1-C1A) und 123,3(2)° (C1-C2-S1) festgestellt. Beim Vergleich mit jenem Komplex, welcher Tertiärbutyl- anstelle der Thiobenzylgruppen trägt<sup>[73a]</sup> zeigt sich, dass die Wahl des Substituenten nur einen marginalen Einfluss auf die Struktur der zentralen TiC<sub>4</sub>Ti-Einheit hat. Lediglich die Winkel zu den Substituenten (C1-C2-S1 bzw.

C1A-C2A-S1A) stellten sich bei **40** als etwa 9° kleiner heraus und der Ti1-C1A-Abstand ist wenig kürzer als er es beim Vergleichskomplex (mit 2,142(3) Å) ist.

Zu Vergleichszwecken sollte anschließend der zu **40** analoge, jedoch mit dem leichteren Homologen, dem Sauerstoff, substituierte Komplex dargestellt werden. Zu diesem Zweck wurde Ethoxyacetylen mit *n*-Butyllithium zur Reaktion gebracht und das daraus erhaltene Lithiumacetylid mit Titanocenmonochlorid als Ti(III)-Quelle umgesetzt (Abb. 72). Diese vergleichsweise klassische Darstellungsmethode führte in guten Ausbeuten (49 %) zur Zielverbindung **43**. Die durch Umkristallisieren in verschiedenen Lösungsmitteln (*n*-Hexan, *n*-Hexan/Et<sub>2</sub>O, Et<sub>2</sub>O, THF, *n*-Hexan/THF) erhaltenen grünen, hexagonalen Kristalle waren allerdings für die Molekülstrukturbestimmung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Einen deutlichen Hinweis auf die Butadiinstruktur liefert das Massenspektrum, denn es zeigt neben dem Molpeak auch die Fragmente bei 465 (M<sup>+</sup>-OEt), 355 (Cp<sub>2</sub>TiC<sub>4</sub>OTiCp<sub>2</sub>), 271 (Cp<sub>2</sub>TiC<sub>4</sub>OEt) und 243 m/z (Cp<sub>2</sub>TiC<sub>4</sub>O), welche für einen schrittweisen Zerfall des TiC<sub>4</sub>Ti-Kerns stehen und beim dimeren,  $\sigma$ - $\pi$ -acetylidverbrückten Komplex nicht auftreten würden.



Abb. 72: Synthese des dinuklearen "Strickleiterkomplexes" 43.

Stellt man das Reaktionsverhalten der bis-S-substituierten Alkine bei frühen und späten Übergangsmetallen wie Cobalt und Ruthenium gegenüber, treten deutliche Unterschiede hervor. Die in Abb. 73 dargestellte, im Arbeitskreis Seidel gefundene Reaktion<sup>[66d]</sup> verläuft über ein stabiles Metallacyclopropen, wohingegen ein solches für die Metalle Ti und Zr nicht nachzuweisen ist. An diesem Komplex kann man unter Zugabe von Piperidin eine S–Bn-Spaltung hervorrufen. Zusätzlich kann die Fluorenylmethoxycarbonylschutzgruppe (Fmoc) abgespalten werden, ohne dass die C<sub>alkin</sub>–S-Bindung in Mitleidenschaft gezogen wird. Dahingegen bevorzugen die Übergangsmetalle der Gruppe 4 die Spaltung der benachbarten C<sub>alkin</sub>-S-Bindung, welche zusätzlich noch bei sehr milden Bedingungen bis -78 °C abläuft. Eine mögliche Ursache für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten kann darin bestehen, dass die Metalle Titan und Zirconium im Gegensatz zum Cobalt über einen Elektronenmangel verfügen, welcher oxidative Additionsreaktionen fördert, die als Schlüsselschritte für die beobachteten Spaltungen angesehen werden können. Gleichzeitig ist Cobalt ein besserer  $\pi$ -Donor, wodurch es das Metallacyclopropen im Sinne einer  $\pi$ -Rückbindung besser stabilisieren kann.



Abb. 73: Beispiel der Reaktion eines späten Übergangsmetalls mit einem S-substituierten Alkin.

Der nach thermischer Behandlung von 40 entstandene, würfelförmige Komplex 41 kristallisiert aus Toluol in Form von schwarzen, hexagonalen Prismen. Aus diesen ließ sich mittels Röntgenkristallstrukturanalyse die Molekülstruktur bestimmen, wie sie in Abb. 74 dargestellt ist. Sie zeigt einen verzerrten Würfel, welcher aus vier  $[Cp_2Ti]$ -Einheiten und vier  $\mu_3$ -gebundenen Schwefelatomen besteht. Die Ti-S-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich und reichen von 2,3508(8) bis 2,4199(8) Å. An den Titanatomen zeigen sich stumpfe Winkel (S-Ti-S), welche im Bereich von 97,8(1) bis 105,4(1)° variieren, wohingegen an den Schwefelatomen spitze Winkel (Ti-S-Ti) mit 74,4(1) bis 79,4(1)° zu finden sind. Eine ähnliche Struktur mit vergleichbaren Parametern wurde von Mach et al. veröffentlicht, wobei sich Cp\*- anstelle der Cp-Liganden befinden.<sup>[75]</sup> Die Darstellung erfolgte allerdings durch die Einwirkung von H<sub>2</sub>S auf eine oxidierte  $Cp*_{2}Ti$ -Spezies ([ $Ti\{\eta^{4}:\eta^{3}-C_{5}Me_{3}(CH_{2})\}$ -Cp\*]). Weitere Beispiele für ungeladene Metall-Schwefel-Cuban-Komplexe der allgemeinen Formel (CpMS)<sub>4</sub> sind auch für die Übergangsmetalle Vanadium<sup>[76]</sup>, Eisen<sup>[77]</sup>, Chrom<sup>[78]</sup> und Cobalt<sup>[79]</sup> bekannt.



**Abb. 74:** ORTEP-Darstellung von **41**. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ct(Cp) = Zentroid der Cp-Liganden.

Betrachtet man die beobachteten Spaltungen, so zeigt sich, dass die Neigung eines Alkins zur Bindungsdissoziation mit steigender Gruppennummer des Heteroatoms zunimmt (Abb. 75). So zeigen die mit Gruppe 13 Heteroatomen substituierten Alkine keine Spaltung, während für Gruppe 14 die Vertreter der 3. Periode diese zeigen, wenn auch unter drastischen Bedingungen oder mit dem Einsatz von Co-Substraten. Ein ähnliches Bild ergibt sich für Heteroatome der Gruppe 15: hier wurde für Stickstoff (2. Periode) keine Spaltung beobachtet, während sich eine solche für Phosphor (3.Periode) unter Einsatz eines Co-Substrates herbeiführen ließ. Die Heteroatome der 16. Gruppe bewirken bereitwillig Spaltungen, ohne dass hohe Temperaturen oder Co-Substrate nötig sind. Mit diesem Trend folgen die Komplexe der Stabilität der freien Alkine, welche, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, von Gruppe 14 Heteroatomen über jene der 15. Gruppe bis hin zu den Chalcogenheteroatomen der 16. Gruppe abnehmen. Letztere neigen auch zusätzlich stark zu Umlagerungsreaktionen. Interessant ist jedoch, dass diese Umlagerungen eine Spaltung der Bindung des Heteroatoms und der benachbarten Gruppe (*t*-Bu, Bn) hervorrufen, während die Berechnungen von Serratosa<sup>[28]</sup> von dem Bruch der C<sub>alkin</sub>-Bindung ausgehen. Die durch frühe Übergangsmetalle vermittelten Spaltungen dieser Arbeit laufen allerdings unter Dissoziation der dazwischen liegenden C<sub>alkin</sub>-Y-Bindung ab.



Abb. 75: Beispiele für Spaltungsprodukte, geordnet nach der Gruppe der Heteroatome.

Um abschießend zu prüfen, wie sich das Verhalten eines Alkins ändert, wenn sich das Heteroatom nicht direkt an der Dreifachbindung befindet, sondern um eine Position davon entfernt ist, wurde die Reaktivität des  $\beta$ -P-substituierten Alkins **44** getestet. Die Reaktionen dieses Alkins mit der Formel Ph<sub>2</sub>P–CH<sub>2</sub>–C=C–CH<sub>2</sub>–PPh<sub>2</sub> wurden bereits an späten Übergangsmetallen beschrieben. Dabei zeigte sich, dass das Alkin bevorzugt über die Phosphoratome koordiniert und auf diese Weise zwei Metallzentren verbrückt. Es wurden Molybdän-, Eisen- und Cobaltkomplexe mit je einer Brücke<sup>[80]</sup> und Molybdän-<sup>[81]</sup>, Nickel-<sup>[80]</sup> und Platinkomplexe<sup>[80]</sup> mit je zwei verbrückenden Alkinen gefunden. In einem Fall konnte auch ein Molybdänkomplex isoliert werden, bei welchem drei über die Dreifachbindung side-on gebundene Alkine an ein Metallzentrum koordiniert sind.<sup>[81]</sup> Die Umsetzung von **44** mit dem Titanocengenerator **1a-Ti** lieferte etwa drei verschiedene Spezies in der Reaktionslösung, woraus die Hauptverbindung isoliert und als **45** identifiziert werden konnte (Abb. 76).



Abb. 76: Reaktion des  $\beta$ -P-substituierten Alkins 44 mit 1a-Ti.

Es war ebenfalls möglich, die Molekülstruktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen (Abb. 77). Verbindung **45** weist einen fünfgliedrigen Ring auf, welcher aus dem Metallatom, zwei Kohlenstoffatomen, einem Phosphor- und einem Wasserstoffatom gebildet wird. Bei der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C2 handelt es sich mit einer Länge von 1,352(2) Å um eine  $C_{sp2}$ - $C_{sp2}$ -Doppelbindung, während die verbleibenden Bindungen Einfachbindungen entsprechen. Der Abstand des ehemals alkinischen Kohlenstoffatoms C1 zum Titanzentrum ist mit über 2,9 Å größer als die Summe der Kovalenzradien (2,36 Å), womit davon auszugehen ist, dass keine Bindung mehr zwischen ihnen besteht. Dieses Kohlenstoffatom weist eine planare Struktur auf, was aus der Winkelsumme von 360,0(1)° hervorgeht. Die starke Abweichung des C2-C1-P1-Winkels (105,1(1)°) von 120° zeigt die Spannung des Metallacyclus. Der C1-P1-Abstand beträgt 1,798(1) Å und liegt damit im Bereich einer Einfachbindung. Ein P1-C1-C2-Ti1 Torsionswinkel von 11,4(1)° spricht für eine leicht gestörte Planarität des fünfgliedrigen Ringes.



Abb. 77: ORTEP-Darstellung von 45. Wasserstoffatome, mit Ausnahme von H1, wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

Komplex 45 enthält, wie in Abb. 76 farblich hervorgehoben, ein vollständiges Molekül 44 (grün) und eine zusätzliche HPPh2-Gruppe (blau). Da außer 44 kein weiteres Phosphin zugesetzt wurde, ist dieses als einzig mögliche Quelle für diese blau hervorgehobene Gruppe anzunehmen. Die Bildung sollte demnach formal über eine Dehydrophosphorylierung des Alkins 44 zu einem Cumulen [H<sub>2</sub>C=C=C=CH(PPh<sub>2</sub>)] und HPPh<sub>2</sub> verlaufen, wobei letzteres dann in die Metall-Kohlenstoffbindung eines aus 44 gebildeten Titanacyclopropens insertiert. Eine solche Dehydrophosphorylierung mit nachfolgender Hydrophosphorylierung erscheint plausibel, da von Westerhausen et al. eine calciumkatalysierte zweifache Hydrophosphorylierung eines Butadiins zu einem β-P-substituierten Alkin beschrieben wurde.<sup>[82]</sup> Die Reaktion zur Bildung von 45 stellt dann lediglich die Addition von HPPh<sub>2</sub> dar, auch wenn sich ein entsprechendes Butadiin nicht nachweisen ließ. Ebenso unklar wie die Bildungsweise ist auch die Analytik dieser Verbindung. Die Elementaranalyse steht mit den Werten C: 76,50 % und H: 5,77 % (berechnet für 45: C: 76,34 % und H: 5,77 %) in sehr gutem Einklang mit dem Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse, während das Massenspektrum neben dem Molpeak ([45]<sup>+</sup>, 785 m/z) auch das Signal für das freie Ligandensystem ([45-Cp<sub>2</sub>Ti]<sup>+</sup>, 607 m/z) zeigt. Die NMR-Spektroskopie weist dagegen nur 2 Signale im Phosphorspektrum auf, welche je nur einem Phosphoratom entsprechen, während im Protonen-NMR-Spektrum nach Auswertung der Integrale nur vier der sechs Phenvlringe vorhanden sind. Das Ring-Wasserstoffatom ist ebenfalls nicht nachzuweisen. Es scheint so, als ob die in Abb. 76 blau dargestellte Gruppe komplett fehlt. Diese Diskrepanz konnte bisher nicht zufriedenstellend geklärt werden und ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

#### 3 Zusammenfassung

Untersuchungen zur Reaktivität  $\alpha$ -heteroatomsubstituierter Alkine in der Koordinationssphäre von Metallocenen des Titans und des Zirconiums ergab, dass die Art des Heteroatoms die Strukturen, Eigenschaften und Reaktivitäten der Komplexe maßgeblich bestimmt. Es konnte eine Vielzahl unterschiedlichster Verbindungen dargestellt werden, die sich nach ihrer Bildungsweise in die Gruppen Koordination, Kupplung und Spaltung einordnen lassen. Darüber hinaus wurden strukturelle Änderungen der Komplexe bezüglich ähnlicher, bekannter Vertreter auf die Einflussname des Heteroatoms zurückgeführt und mit Besonderheiten ihrer Eigenschaften verknüpft werden. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit sind:

 Bereits in den freien Alkinen wird die Dreifachbindung stark von ihren Nachbaratomen beeinflusst: Die bis-N- und bis-O-substituierten Vertreter zeigen eine erhöhte Elektronendichte an der Alkineinheit, während dieser Effekt bei P- und S- (also mit Heteroatomen der 3. Periode) substituierten Alkinen deutlich weniger stark ausgeprägt ist. Bei Alkinen Me<sub>3</sub>Si-C≡C-D, die nur auf einer Seite diese Donoratom tragen, bewirkt es eine starke Polarisierung des Alkins, wobei der negative Ladungsschwerpunkt auf der Seite liegt, die kein Donoratom trägt.

$$D = NR_2, OR, (PR_2) \qquad A = BR_2$$

Abb. 78: Einfluss der  $\alpha$ -Heteroatome auf die freien Alkine.

2. Es gelang, Metallacyclopropene zu stabilisieren, indem die Anlagerung eines weiteren Alkins unterdrückt wird. Dazu wurden die freien Koordinationsstellen durch sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienylliganden oder zusätzliche Neutralliganden wie Pyridin blockiert. Durch diese Maßnahmen sind auch Wechsel im Koordinationsmodus des Alkinliganden unterbunden, welche zu Spaltungsreaktionen führen können.



Abb. 79: Stabilisierung von Metallacyclopropenen. Y = BPin, OEt.

3. Anhand der Parameter M-C<sub>Alkin</sub>-Abstand, C<sub>Alkin</sub>-C<sub>Alkin</sub>-Bindungslänge, Bend-Back-Angle, C<sub>Alkin</sub>-Signallage im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum und der aus dem IR-Spektrum abgeleiteten C<sub>Alkin</sub>-C<sub>Alkin</sub>-Bindungsstärke konnte der Einfluss der Heteroatome (Y) auf die Struktur der symmetrisch substituierten Metallacyclopropene aufgeklärt werden. Das Akzeptoratom (A) Bor entzieht dem Ring Elektronendichte, führt zu einer geschwächten M-C<sub>Alkin</sub>- sowie einer gestärkten C<sub>Alkin</sub>-C<sub>Alkin</sub>-Bindung und bringt die Struktur damit näher an die eines Alkinkomplexes mit rein dativer Bindung heran. Donorheteroatome (D) schieben dagegen Elektronendichte in das System, schwächen die C<sub>Alkin</sub>-Bindung, stärken die Metall-Alkin-Bindung und bringen die Struktur des dreigliedrigen Cycluses näher an die eines 4e<sup>-</sup>-Donor-Systems.



Abb. 80: Auswirkungen von Donor- und Akzeptoratomen auf Metallacyclopropene.

4. Bei Metallacyclopropenen, welche aus den unsymmetrisch substituierten Alkinen entstehen, zeigt sich die im freien Alkin gefundene Polarisierung auch im Komplex. Hier führt diese zur Ausbildung einer schwachen M–C<sub>Alkin</sub>-Bindung, benachbart zum Heteroatom und einer starken M–C<sub>Alkin</sub>-Bindung, benachbart zum Silicium. Dieser Effekt ist ausgeprägter für die Donoratome der 2. Periode, Sickstoff und Sauerstoff, und praktisch aufgehoben für Phosphor als Vertreter der 3. Periode.



Abb. 81: Polarisierung von Metallacyclopropenen.

5. Der Einschub von kleinen Molekülen wie CO<sub>2</sub>, Aceton oder einem weiteren Alkin in die M-C<sub>Alkin</sub>-Bindung des Metallacyclopropens zu Metallafuranonen, Metalladihydrofuranen und Metallacyclopentadienen gelang in vielen Fällen. Lediglich bei sterisch sehr anspruchsvollen Liganden oder den dimerisierten Metallacyclopropenen war eine solche Reaktion nicht herbeizuführen. Der Austausch einer Alkineinheit im O-substituierten Metallacyclopentadien fand nicht statt, obwohl das für diese Komplexklasse ein etabliertes Reaktionsverhalten ist.



Abb. 82: Reaktivität hin zu fünfgliedrigen Ringen.

6. Kommt es zur Bildung eines fünfgliedrigen Ringes, so wird im Falle der unsymmetrisch substituierten Metallacyclopropene die Regioselektivität durch das Heteroatom bestimmt. Die Insertion des kleinen Moleküls erfolgt ausschließlich in die durch die Polarisation geschwächte Metall–C<sub>Alkin</sub>-Bindung. Während die Ausrichtung von CO<sub>2</sub> und Aceton durch das oxophile Metall vorgegeben ist, bilden sich bei der Addition des Alkins zwei Isomere. Dabei wird dasjenige, zu dessen Bildung das polarisierte Alkin der Polarisierung des Metallacyclopropens folgt, bevorzugt gebildet. Erfolgt, ausgehend vom Metallocengenerator, zuerst die Insertierung des Acetons und erst im Anschluss der Austausch des Alkins, geht die Regioselektivität praktisch komplett verloren.



Abb. 83: Regioselektive Insertion von Aceton und Alkinen.

7. Die Eigenschaften der untersuchten fünfgliedrigen Cyclen hängen wiederum stark von den Heteroatomen ab. Während vier Donorsubstituenten die Elektronendichte im Ring stark erhöhen und Rückspaltungen sehr einfach sind, bewirken zwei Donoratome in 1und 3-Position am Metallacyclopentadien eine Polarisierung des Ringsystems, wodurch keine Rückspaltungsreaktionen mehr ablaufen. Bei Zirconadihydrofuranen bewirkt das Donoratom, abhängig davon, ob es die α- oder β-Position besetzt, eine Verstärkung oder eine Abschwächung der für diese Komplexklasse typischen Polarisierung. Die Abschwächung geht sogar so weit, dass die übliche Polarisierung umgekehrt wird.



Abb. 84: Ausgewählte Resonanzstrukturen fünfgliedriger Ringsysteme.

8. Es konnten, ausgehend von Metallacyclopentadienen, ungewöhnliche Umsetzungen beobachtet werden, bei denen der fünfgliedrige Ring ohne vorherige Spaltung der C<sub>4</sub>-Kette reagiert. So wurde bei der Synthese eines hexasubstituierten Benzols, ausgehend von einem Zirconacyclopentadien, die Bildung eines bimetallischen, ferrolartigen Komplexes beobachtet, welcher als Inhibierungsprodukt auftrat. Des Weiteren war es möglich, einen Titanocendihydroindenylkomplex durch die Aktivierung eines üblicherweise als inert angesehenen Cp-Liganden zu erhalten.



Abb. 85: Ungewöhnliche Reaktionsprodukte ausgehend von Metallacyclopentadienen.

9. Donor-Heteroatome begünstigen die Spaltung der Alkine, wobei im Gegensatz zu den späten Übergangsmetallen nicht die Bindung zwischen dem Heteroatom und der benachbarten Gruppe, sondern jene zwischen der Dreifachbindung und dem Heteroatom aktiviert wird. Die Neigung zur Spaltung nimmt mit steigender Gruppennummer des Heteroatoms, mit den chalcogensubstituierten Alkinen als reaktivste Vertreter zu. Darüber hinaus spalten Alkine mit Heteroatomen der 3. Periode leichter als jene mit Heteroatomen der 2. Periode.

	Gruppe 13	Gruppe 14	Gruppe 15	Gruppe 16
Periode 2	-	-	-	Co-Substrat, RT
Periode 3	-	Co-Substrate und/oder hohe Temperaturen	Co-Substrat, RT	keine Co-Substrate, RT/-78 °C

Tab. 14: Bedingungen für Spaltungen, geordnet nach Gruppe und Periode der Heteroatome.

10. Der nach C<sub>Alkin</sub>–O-Bindungsspaltung entstandene, zweikernige Titankomplex mit einer Chlorid- und einer Acetylidbrücke zeigt ein ungewöhnlich dynamisches Verhalten: Die Acetylideinheit "pendelt" zwischen den Metallatomen, wobei mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Komplex mit symmetrischer Einheit als Übergangszustand durchlaufen wird. Dieses dynamische Verhalten ist um ein vielfaches ausgeprägter als bei vergleichbaren Komplexen ohne Donorheteroatom, womit dessen +M-Effekt als Ursache für die hohe Dynamik angesehen werden kann.



Abb. 86: Dynamisches Verhalten der Acetylideinheit (grün).

11. Die übrigen durch  $C_{Alkin}$ –O- beziehungsweise  $C_{Alkin}$ –S-Bindungsspaltung erhaltenen Komplexe folgen in ihrem Verhalten den bekannten Reaktionen und den DFT-Rechnungen: Als elektronenreiche Komplexe dieser Art bilden sie durch  $C_{Acetylid}$ - $C_{Ace$ 



**Abb. 87:** Bildung eines trans-Butadiin- (links) anstelle eines  $\sigma$ - $\pi$ -Acetylidkomplexes (rechts).

# 4 Experimentelle Details4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Die in dieser Arbeit beschriebenen Übergangsmetallverbindungen sind bis auf Ausnahmen oxidations- und hydrolyseempfindlich. Alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen der metallorganischen Verbindungen wurden deshalb unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in standardisierten Glasapparaturen (Schlenktechnik) bzw. in der Glovebox in einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel üblichen Verfahren vorgetrocknet wurden nach den und argongesättigt, über Natriumtetraethylaluminat absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert. Parallel dazu wurden die Lösungsmittel THF, n-Hexan und Toluol mit der Säulentrocknungsapparatur "Pure Solv MD-5" aufgereinigt.

Die Darstellung von 1a-Ti, 1a-Zr, 1b-Ti, 1b-Zr, 1c-Ti und 1c-Zr wurden nach den im Text synthetisiert. angegebenen Literaturvorgaben Die entsprechenden Titanocenund Zirconocendichloride, Trichlorethylen, 3-N, n-BuLi (1,6 M in n-Hexan), Thionylchlorid, Trimethylchlorsilan (alle Sigma-Aldrich), Glyoxal-Trimer-dihydrat (Fluka), Trimethylsilylacetylen (Fluorochem), Dimethylchorphosphin (Strem Chemicals) und Ethoxyacetylen (50% (m/m) in *n*-Hexan) (abcr) sind käuflich erworben worden. Flüssige Stoffe wurden in Schlenkgefäße umgefüllt, entgast, umkondensiert und unter Argon gelagert, während Feststoffe gründlich im Vakuum getrocknet und ebenfalls unter Argon gelagert worden sind.

#### 4.2 Analytische Methoden

#### Elementaranalyse

Die Proben für die Elementaranalyse wurden in der Glovebox präpariert und anschließend auf einem C/H/N/S-Analysator "Leco Tru Spec" vermessen. Zu einigen der Proben wurde  $V_2O_5$  beigemischt, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten.

#### IR-Spektroskopie

ATR-Aufnahmen wurden auf dem Spektrometer "Bruker Alpha FT-IR" gemessen, indem die Probe direkt im Argonstrom aufgetragen wurde.

#### Massenspektrometrie

Genutzt wurde ein Massenspektrometer des Typs Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron). Proben der zu analysierenden Substanz wurden in der Glovebox abgefüllt. Die Messungen erfolgten sowohl im EI- (70 eV) als auch im CI-Modus (*iso*-Butan als CI-Gas).

#### NMR-Spektroskopie

Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden auf Spektrometern des Typs AV 300, AV 400 bzw. Fourier 300 (Bruker) vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm bezogen auf das verwendete Lösungsmittel als internem Standard (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> : <sup>1</sup>H: 7,16 ppm; <sup>13</sup>C: 128,06 ppm; THF-*d*<sub>8</sub>: <sup>1</sup>H: 1,73; 3,58 ppm; <sup>13</sup>C: 25,37; 67,57 ppm). <sup>29</sup>Si-Spektren sind auf SiMe<sub>4</sub> kalibriert. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Natriumtetraethylaluminat unter Argon absolutiert (außer halogenhaltige Lösungsmittel) und vor Gebrauch destilliert.

#### Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden auf einem Diffraktometer des Typs Bruker Kappa APEX II Duo vermessen. Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS 97<sup>83</sup>), die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  (SHELXL 97<sup>83</sup>), die Strukturdarstellung mit DIAMOND.<sup>84</sup>

#### Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte unter Argon in mit Wachs versiegelten Kapillaren mit einer METTLER-TOLEDO MP 70-Schmelzpunktapparatur. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### 4.3 Synthesen

#### 4.3.1 <u>Synthese von $Cp_2^Ti(\eta^2 - PinB - C \equiv C - BPin)$ (4)</u>

 $Cp*_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (**1b-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 244 mg) und bPinBA (**2-B**) (1 eq, 0,5 mmol, 139 mg) wurden in je 15 mL Toluol gelöst. Bei der anschließenden Zugabe der Lösung von **2-B** in die gerührte Lösung von **1b-Ti** trat keine Farbänderung auf. Nach dreitägigem Rühren bei 75 °C konnte NMR-spektroskopisch die Vollständigkeit der Umsetzung nachgewiesen werden. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes in einem *n*-Hevan/Toluol-Gemisch (30:1) fiel das Titanacyclopr



Rückstandes in einem *n*-Hexan/Toluol-Gemisch (30:1) fiel das Titanacyclopropen **4** in Form braun-grüner Kristalle an.

Ausbeute	195,5 mg (65 %).
Schmelzpunkt	132 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ti: C: 68,49 %; H: 9,13 %; gef.: C: 67,49 %; H: 9,25 %.
IR (ATR)	$(cm^{-1}): 1719 (C \equiv C).$
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 1,02 (s, 24 H, CMe <sub>2</sub> ); 1,88 (s, 30 H, Cp*).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 12,1 (Cp*); 24,8 (Me); 81,7 (O <u>C</u> Me <sub>2</sub> ); 121,6 (Cp*).
MS	(EI, 70 eV): $m/z$ (%) 595 (3) [M] <sup>+</sup> , 461 (16) [M - Cp <sup>*</sup> ] <sup>+</sup> , 326 (5) [M - 2 Cp <sup>*</sup> ] <sup>+</sup> , 318 (100) [Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> Ti] <sup>+</sup> , 83 (11) [C <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .

#### 4.3.2 <u>Synthese von *rac*-(ebthi)Ti( $\eta^2$ - PinB-C=C-BPin) (5)</u>

*rac-*(ebthi)Ti( $\eta^2$ -btmsa) (**1c-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 241 mg) und Alkin **2-B** (1 eq, 0,5 mmol, 139 mg) wurden in jeweils 15 mL Toluol gelöst. Die Zugabe der Lösung von **2-B** in die gerührte Lösung von **1c-Ti** bei RT führte zu keiner Farbänderung. Nach dem Erhitzen des gerührten Reaktionsgemisches auf 90 °C für 3 Tage verfärbte sich die Lösung braun-grün. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der



erhaltene braun-grüne Feststoff in n-Hexan gelöst. Durch zweitägiges Lagern der Lösung bei -30 °C fiel das Titanacyclopropen **5** in Form grüner, für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle an.

Ausbeute: 207 mg (70 %).

Schmelzpunkt: 210-213 °C (Zers.).

EA:	ber. für C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ti: C: 68,97 %; H: 8,30 %; gef: C: 69,19 %; H: 8,20 %.
IR (ATR)	$(cm^{-1})$ : 1770 (C=C).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 0,54-0,66 (m, 2 H, CH <sub>2</sub> ); 0,97; 0,98 (s, 24 H, CH <sub>3</sub> ); 0,80-1,26; 1,43-1,55; 1,64-1,76; 1,83-1,99; 2,02-2,20; 3,38-3,50; 3,61-3,73 (m, 20 H, CH <sub>2</sub> ); 4,32 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 3,2 Hz, 2 H, CH); 8,76 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 3,2 Hz, 2 H, CH).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25°C): $\delta$ = 23,2; 24,0; 24,4 (ebthi); 24,8; 25,0 (Me); 25,1; 26,6 (ebthi); 82,0 (O <u>C</u> Me <sub>2</sub> ); 114,1; 115,9; 124,5; 126,6; 127,5 (ebthi).
MS	(EI, 70 eV): $m/z$ (%) 590 (1) [M] <sup>+</sup> , 532 (2) [M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 312 (100) [ <i>rac</i> -(ebthi)Ti] <sup>+</sup> .

#### 4.3.3 <u>Synthese von Cp<sub>2</sub>Zr(py)( $\eta^2$ -PinB-C=C-BPin) (6)</u>

Alkin **2-B** (0,9 eq, 0,5 mmol, 278 mg) wurde in 8 mL Toluol gelöst und zu einer gerührten Lösung von  $Cp_2Zr(py)(\eta^2$ -btmsa) (**1a-Zr**) (1 eq, 0,55 mmol, 261,6 mg) in 8 mL *n*-Hexan und 4 mL Pyridin gegeben. Die Farbe veränderte sich dabei schnell von dunkellila nach rotbraun. Nach einminütigem Rühren verblieb die Lösung 12 h bei RT. Anschließendes Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum lieferte einen rotbraunen Feststoff, welcher in einem



*n*-Hexan/Pyridin-Gemisch (30:1) bei -30 °C umkristallisiert werden konnte. Nach einem Tag fiel das Zirconacyclopropen **6** als kräftig roter Feststoff an.

Ausbeute:	100 mg (35 %).
Schmelzpunkt:	131 °C (dec.).
EA	ber. für C <sub>29</sub> H <sub>39</sub> B <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> Zr: C: 60,21%; H: 6,80%; N: 2,42%; gef.: C: 55,55%; H: 6,76%; N: 1,86%. Abweichungen aufgrund unvollständiger Verbrennung.
IR (ATR)	$(cm^{-1})$ : 1707 (C=C).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25°C): δ 1,15 (s, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 1,29 (s, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 5,65 (s, 10 H, Cp); 6,56 (m, 2 H, m-py); 8,53 (m, 1 H, p-py), 9,15 (m, 2 H, o-py).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25°C): δ = 25,2; 25,2 (CH <sub>3</sub> ); 81,8, 82,0 (O <u>C</u> Me <sub>2</sub> ); 107,1 (Cp); 123,3; 136,6, 155,4 (py).
MS	(CI): $m/z$ (%) 577 (7) [M] <sup>+</sup> , 499 (47) [M - py] <sup>+</sup> , 441 (5) [M - py - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 367 (5) [Zr + <b>2-B</b> ] <sup>+</sup> , 279 (61) [ <b>2-B</b> ] <sup>+</sup> .

#### 4.3.4 <u>Synthese von $Cp_2Ti(\eta^2 - t - BuO - C \equiv C - Ot - Bu)$ (12)</u>

Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 174 mg) wurde in 25 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die Zugabe von C<sub>2</sub>(Ot-Bu)<sub>2</sub> (**2-O**) (1 eq, 0,5 mmol, 85 mg, 100 µL) erfolgte unter kräftigem Rühren mittels einer Microliterspritze.



Während sich die Lösung über 12 h auf RT erwärmte, änderte sich die Farbe nach rot-braun, woraufhin einen weiteren Tag nachgerührt wurde. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum lieferte das Umkristallisieren in wenig *n*-Hexan bei -78 °C nach 4 Tagen das Titanacyclopropen **12** als braune Kristalltrümmer. Aufgrund der Anwesenheit von Titanocenmonochlorid in der Reaktionslösung konnte beim Konzentrieren der Mutterlauge das Spaltungsprodukt **36** in Form von roten Kristallen isoliert werden.

**12**:

Ausbeute	30 mg (17 %).
IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 1573 (C=C).
<sup>1</sup> H-NMR	(400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 1,09 (s, 18 H, <i>t</i> -Bu); 6,18 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(100 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 29,1 (CH <sub>3</sub> ); 77,4 (O <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 115,0 (Cp); 192,5 (C=C).
MS	(EI): $m/z$ (%) 348 (2) [M] <sup>+</sup> , 292 (4) [M- <i>t</i> -Bu] <sup>+</sup> , 236 (4) [M-2( <i>t</i> -Bu)] <sup>+</sup> , 178 (100) [Cp <sub>2</sub> Ti] <sup>+</sup> , 171 (18) [ <b>2-O</b> ] <sup>+</sup> , 113 (27) [ <b>2-O</b> - <i>t</i> -Bu] <sup>+</sup> .

#### 4.3.5 Synthese von $Cp_2Zr(py)(\eta^2 - t-BuO-C \equiv C-Ot-Bu)$ (13)

Cp<sub>2</sub>Zr(py)( $\eta^2$ -btmsa) (1a-Zr) (1eq, 0,5 mmol, 235,5 mg) wurde in THF gelöst Cp<sub>2</sub> und auf -78 °C gekühlt. Die Zugabe von C<sub>2</sub>(Ot-Bu)<sub>2</sub> (2-O) (1 eq, 0,5 mmol, 85 mg, 100 µL) erfolgte unter kräftigem Rühren mittels einer Mieroliterspritze Während sich die Lösung über 12 h auf PT erwärmte änderte s



Microliterspritze. Während sich die Lösung über 12 h auf RT erwärmte, änderte sich die Farbe nach grau-braun. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum lieferte das Umkristallisieren aus THF/*n*-Hexan bei -78 °C das Zirconacyclopropen **13** in sehr geringen Mengen als weißen Feststoff.

IR (ATR)	$(cm^{-1})$ : 1574, 1652 (C=C).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 1,59 (s, 18 H, <i>t</i> -Bu); 5,83 (s, 10 H, Cp), 6,59 (m, 2 H, py), 6,84 (m, 1 H, py), 9,1 (m, 2 H, py).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 29,8 (CH <sub>3</sub> ); 108,6 (Cp), 123,6; 136,5 (py). Signale von C=C, py ( $\alpha$ ) und O <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> konnten nicht eindeutig detektiert werden.

(EI, 70 eV): m/z (%) 783 (1)  $[M+H]^+$ , 301 (100)  $[Cp_2Zr(py)]^+$ , 220 (20)  $[Cp_2Zr]^+$ , 171 (49)  $[2-O]^+$ , 155 (68)  $[CpZr]^+$ .

#### 4.3.6 <u>Synthese von Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N-C=C-SiMe<sub>3</sub>) (14)</u>

 $Cp_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 174 mg) wurde in Toluol gelöst und Alkin **3-N** (1 eq, 0,5 mmol, 92 mg, 99 µL) mittels Microliterspritze bei RT cy zugegeben. Beim Rühren über 2 h bei RT änderte sich die Farbe langsam von braun nach grün. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum



wurde der Rückstand einmal mit wenig *n*-Hexan gewaschen und wiederum im Vakuum getrocknet. Das damit erhaltene Titanacyclopropen **14** fiel als grüner Feststoff an und konnte in einem Toluol/*n*-Hexan-Gemisch umkristallisiert werden.

Ausbeute	90 mg (50 %).
Schmelzpunkt	130 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> NOSiTi: C: 63,15 %; H: 7,53 %; N: 3,88 %; gef.: C: 62,80 %; H: 7,88 %; N: 3,75 %.
IR (ATR)	$(cm^{-1})$ : 2149, 1654 (C=C).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = -0,20 (s, 9 H, CH <sub>3</sub> ); 2,15 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3,32 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 6,24 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 2,2 (CH <sub>3</sub> ); 53,1; 67,1 (CH <sub>2</sub> ); 115,8 (Cp); 175,9 (C= <u>C</u> -Si); 218,1 (N- <u>C</u> =C).
MS	(CI): $m/z$ (%) 361 (11) [M] <sup>+</sup> , 345 (6) [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 183 (21) [Me <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O] <sup>+</sup> , 178 (100) [Cp <sub>2</sub> Ti] <sup>+</sup> , 168 (80) [Me <sub>2</sub> SiC <sub>2</sub> NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O] <sup>+</sup> , 112 (13) [CpTi] <sup>+</sup> .

#### 4.3.7 <u>Synthese von Cp<sub>2</sub>Zr(py)( $\eta^2$ -OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N-C=C-SiMe<sub>3</sub>) (15)</u>

 $Cp_2Zr(py)(\eta^2$ -btmsa) (**1a-Zr**) (1 eq, 0,5 mmol, 235 mg) wurde in Toluol gelöst, auf -78 °C gekühlt und Alkin **3-N** (1 eq, 0,5 mmol, 92 mg, 99 µL) mittels Microliterspritze zugegeben. Während sich die Lösung langsam über 12 h auf RT erwärmte, änderte sich die Farbe von lila nach tiefrot. Nach dem Entfernen



der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand in *n*-Hexan suspendiert und einen Tag lang bei -78 °C gelagert. Anschließendes Filtrieren und einmaliges Waschen mit kaltem *n*-Hexan (-78 °C) lieferte das Zirconacyclopropen **15** als roten Feststoff. Rote, rechteckige Kristalle, welche sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse eignen, können durch Umkristallisieren aus THF/*n*-Hexan (10:1) erhalten werden.

MS

#### **Experimentelle Details**

Ausbeute	171 mg (71 %).
Schmelzpunkt	80 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> OSiZr: C: 59,58 %; H: 6,67 %; N: 5,79 %; gef.: C: 59,30 %; H: 6,15 %; N: 5,46 %.
IR (ATR)	$(cm^{-1}): 2149 (w), 1582 (m) (C \equiv C), 1481 (w), 1439 (m), 1357 (w).$
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 0,14 (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ); 3,41 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 3,73 (t, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 5,57 (s, 10 H, Cp); 6,45 (m, 2 H, py); 6,81 (m, 1 H, py); 8,78 (m, 2 H, py).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 4,3 (SiMe <sub>3</sub> ); 54,6; 68,1 (CH <sub>2</sub> ); 106,8 (Cp); 123,5; 136,8; 154,2 (py); Signal für C=C konnte nicht beobachtet werden.
MS	(CI): $m/z$ (%): 404 (15) [M - py] <sup>+</sup> ; [M] <sup>+</sup> wurde nicht detektiert.

### 4.3.8 <u>Synthese von $(Cp_2Ti)_2[\mu_2(\eta^2:\kappa P)-Me_2P-C=C-SiMe_3]_2$ (16)</u>

 $Cp_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 174 mg) wurde in THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und Alkin **3-P** (1 eq, 0,5 mmol, 79 mg) mittels Microliterspritze zugegeben, woraufhin sich die Lösung sofort von braun-gelb nach rot verfärbte. Anschließendes Rühren bei RT für 12 h verfärbte die Lösung nach rot-braun, woraufhin das Entfernen aller



flüchtigen Bestandteile im Vakuum das Rohprodukt als braunen Feststoff ergab. Durch Umkristallisieren in *n*-Hexan bei -78 °C konnte das dimere Titanacyclopropen **16** in Form gelber Plättchen, welche sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse eignen, erhalten werden.

Ausbeute	116 mg (70 %).
Schmelzpunkt	136 °C (Zers.).
EA	ber. für $C_{34}H_{50}P_2Si_2Ti_2$ : C: 60,71 %; H: 7,49 %; gef.: C: 60,90 %; H: 7,31 %.
IR (ATR)	$(cm^{-1})$ : 1690 (m) (C=C), 1491 (w), 1409 (w), 1368 (w), 1240 (m).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 0,36 (s, 18 H, SiMe <sub>3</sub> ); 1,23; 1,42 (m, 6 H, PMe); 4,98 (m, 20 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 2,8$ (SiMe <sub>3</sub> ); 19,2 (m, PMe); 22,5 (m, PMe);102,8; 103,3 (Cp); 162,2; 162,5; 162,8 (P– <u>C</u> =C); 178,2, 178,4; 178,6 (C= <u>C</u> –Si).
<sup>31</sup> P-NMR	(162 MHz, $C_6D_6$ , 297 K) $\delta = 10,1$ (PMe <sub>2</sub> ).

MS

(CI): m/z (%): 672 (2)  $[M]^+$ , 657 (1)  $[M - Me]^+$ , 514 (100)  $[M - 3-P]^+$ , 494 (11)  $[M - Cp_2Ti]^+$ , 397 (21)  $[0,5 M + PMe_2]^+$ , 337 (55)  $[0,5 M]^+$ , 159 (12)  $[3-P]^+$ .

#### 4.3.9 Synthese von $(Cp_2Zr)_2[\mu_2(\eta^2:\kappa P)-Me_2P-C\equiv C-SiMe_3]_2$ (17)

 $Cp_2Zr(py)(\eta^2$ -btmsa) (**1a-Zr**) (1 eq, 0,5 mmol, 235 mg) wurde in Toluol gelöst und Alkin **3-P** (1 eq, 0,5 mmol, 79 mg) mittels Microliterspritze zugegeben, woraufhin sich die Lösung sofort von lila nach grün verfärbte. Anschließendes Rühren bei RT für 12 h verfärbte die Lösung nach grün-braun, woraufhin das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum das Rohprodukt als braunen Feststoff ergab. Durch



Umkristallisieren in *n*-Hexan bei -78 °C konnte das dimere Zirconacyclopropen **17** in Form brauner Kristalle, welche sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse eignen, erhalten werden.

Ausbeute	114 mg (60 %).
Schmelzpunkt	225 °C (Zers.).
EA	ber. für $C_{34}H_{50}P_2Si_2Zr_2$ : C: 53,78 %; H: 6,64 %; gef.: C: 53,85 %; H: 6,66 %.
IR (ATR)	$(cm^{-1})$ : 1627 (w) (C=C), 1590 (w) (C=C), 1442 (w), 1435 (w), 1411 (w).
<sup>1</sup> H-NMR	(400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 0,44 (s, 18 H, SiMe <sub>3</sub> ); 1,25; 1,47 (m, 6 H, PMe); 5,20; 5,23 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(100 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 3,1$ (SiMe <sub>3</sub> ); 18,2 (m, PMe); 21,1 (br, PMe); 102,9; 103,5 (Cp); 174,0; 174,2; 174,5 (P– <u>C</u> =C); 190,8; 191,0; 191,0; 191,1 (C= <u>C</u> –Si).
<sup>31</sup> P-NMR	(162 MHz, $C_6D_6$ , 25 °C): $\delta = -10,0$ (PMe <sub>2</sub> ).
<sup>29</sup> Si-NMR	(80 MHz, $C_6D_6$ , 25 °C): $\delta = -11,5$ .
MS	(CI): $m/z$ (%): 758 (100) [M] <sup>+</sup> , 600 (29) [M - 4] <sup>+</sup> .

#### 4.3.10 Synthese von $Cp_2^Ti(\eta^2-EtO-C=C-SiMe_3)$ (18)

 $Cp*_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (**1b-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 244 mg) wurde bei RT in Toluol gelöst und **3-O** (1 eq, 0,5 mmol, 71 mg) mithilfe einer Microliterspritze in die gerührte Lösung gegeben. Anschließendes Erhitzen der Lösung auf 60 °C für 5 Tage bewirkte eine Farbänderung von gelb nach grün. Nach dem Entfernen der

Cp\*₂Ti⊲l

flüchtigen Bestandteile im Vakuum erfolgte die Aufreinigung durch Umkristallisieren in wenig *n*-Hexan bei -78 °C, woraufhin das Titanacyclopropen **18** als grün-brauner Feststoff anfiel. Dieser stellte sich aber aufgrund eines potentiellen Gleichgewichtes als stark mit **1b-Ti** verunreinigt heraus. Eine weitere Aufreinigung gelang nicht. Die mögliche Kristallisationshemmung kann durch kurzes Eintauchen in flüssigen Stickstoff aufgehoben werden.

Ausbeute	66 % bestimmt aus NMR.
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 0,18$ (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ); 1,08 (t, ${}^{3}J = 7,1$ Hz, 3 H, CH <sub>2</sub> C <u>H<sub>3</sub></u> ); 1,78 (s, 30 H, Cp*); 3,56 (q, ${}^{3}J = 7,1$ Hz, 2 H, C <u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></u> ).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 5,5$ (SiMe <sub>3</sub> ); 12,2 (Me (Cp*)); 15,7 (CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ); 71,0 ( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 121,1 (Cp*) Signale für C=C konnten nicht beobachtet werden.
MS	(CI): $m/z$ (%) 460 (27) [M] <sup>+</sup> , 432 (6) [M - Et] <sup>+</sup> , 416 (6) [M - OEt] <sup>+</sup> , 318 (100) [Cp* <sub>2</sub> Ti] <sup>+</sup> .

#### 4.3.11 <u>Synthese von $Cp_2Ti(\eta^2-Me_2P-C\equiv C-SiMe_3)$ (19)</u>

 $Cp*_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (**1b-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 244 mg) wurde bei RT in THF gelöst  $Cp*_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (**1eq**, 0,5 mmol, 79 mg) mithilfe einer Microliterspritze in die gerührte Lösung gegeben. Anschließendes Erhitzen der Lösung auf 50 °C für 5 Tage bewirkte keine Farbänderung, allerdings zeigte ein <sup>1</sup>H-NMR-Experiment einen nahezu vollständigen Umsatz an. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erfolgte die Aufreinigung durch Umkristallisieren in einem Minimum an *n*-Hexan bei -78 °C, woraufhin das Titanacyclopropen **19** als grün-braunes Öl anfiel. Dieses stellte sich wiederum aufgrund eines potentiellen Gleichgewichtes als stark mit **1b-Ti** verunreinigt heraus. Eine weitere Aufreinigung gelang nicht.

Ausbeute	85 % bestimmt aus NMR.
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 0,12 (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ); 0,87 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> = 3,9 Hz, 6 H, PMe <sub>2</sub> ); 1,79 (s, 30 H, Cp*).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 3,9 (SiMe <sub>3</sub> ); 12,8 (Me (Cp*)); 16,3 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> = 14,8 Hz, PMe <sub>2</sub> ); 122,4 (Cp*) Signal für C=C konnte nicht beobachtet werden.

#### <sup>31</sup>P NMR $(162 \text{ MHz}, C_6D_6, 25 \text{ °C}): \delta = -41.8 \text{ (PMe}_2).$

#### 4.3.12 Synthese von $Cp_2Zr[\eta^2-C_4(BPin)_4]$ (20)

 $Cp_2Zr(py)(\eta^2$ -btmsa) (1a-Zr) (1 eq, 0,5 mmol, 235 mg) und Alkin 2-B (2 eq, 1 mmol, 278 mg) wurden in je 15 mL Toluol gelöst. Bei Zugabe der Lösung von 2-B zur gerührten Lösung von 1a-Zr bei RT änderte sich die Farbe sofort von violett nach gelb-braun und im Verlauf von 2 h bei RT nach rot-braun, wobei ein <sup>1</sup>H-NMR-Experiment den vollständigen Umsatz von 1a-Zr bestätigte. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und dem Umkristallisieren des Rückstandes in n-Hexan



bei -30 °C fiel das Zirconacyclopentadien 20 in Form oranger, nadelförmiger Kristalle an.

Ausbeute	323 mg (83 %).
Schmelzpunkt	215-216 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> B <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Zr: C: 58,71 %; H: 7,52 %; gef.: C: 57,76 %; H: 7,99 %.
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 1,24; 1,26 (s, 48 H, CH <sub>3</sub> ); 6,16 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 25,0; 25,3 (CH <sub>3</sub> ); 81,9; 83,0 (O <u>C</u> Me <sub>2</sub> ); 111,3 (Cp).
MS	(EI): $m/z$ (%):776 (2) [M] <sup>+</sup> ; 499 (14) [M - <b>2-B</b> ] <sup>+</sup> , 220 (16) [Cp <sub>2</sub> Zr] <sup>+</sup> .

#### 4.3.13 Synthese von *rac*-(ebthi) $Zr[\eta^2-C_4(BPin)_4]$ (21)

*rac*-(ebthi)Zr( $\eta^2$ -btmsa) (1c-Zr) (1 eq, 0,5 mmol, 261 mg) und Alkin 2-B (1 eq, 0,5 mmol, 139 mg) wurden in je 15 mL Toluol gelöst. Bei Zugabe der Lösung von 2-B zur gerührten Lösung von 1a-Zr bei RT trat keine Farbänderung ein. Anschließendes Erhitzen der Lösung auf 90 °C für zwei Tage veränderte die Farbe nach rot-braun, wobei <sup>1</sup>H-NMR-Experiment den vollständigen Umsatz an **2-B** ein bestätigte. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im



Vakuum und dem Umkristallisieren des Rückstandes in n-Hexan bei -78 °C fiel das Zirconacyclopentadien 21 als gelber Feststoff an.

Ausbeute	57,9 mg (25 %).
Schmelzpunkt	229-231 °C (Zers.).
EA	ber. für $C_{48}H_{72}B_4O_8Zr$ : C: 63,25 %; H: 7,96 %; gef.: C: 63,03 %; H: 8,10 %.

<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 1,15 – 1,51 (m, 52 H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ); 2,06 – 2,84 (m, 16 H, CH <sub>2</sub> ); 5,63 (d, 2 H, <sup>3</sup> J = 3,0 Hz, Cp); 6,76 (d, 2 H, <sup>3</sup> J = 3,0 Hz, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 22,4$ ; 23,2; 23,7; 23,7; 24,1; 24,7; 25,7; 26,6; 27,0 (CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub> ); 82,1; 83,2 (O <u>C</u> Me <sub>2</sub> ), 103,4; 115,1; 121,8; 122,5; 124,0 (Cp).
MS	(EI): $m/z$ (%): 910 (2) [M] <sup>+</sup> , 826 (1) [M - C <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 784 (2) [M - BPin] <sup>+</sup> , 632 (8) [M - <b>2-B</b> ] <sup>+</sup> , 354 (36) [ <i>rac</i> -(ebthi)Zr] <sup>+</sup> .

#### 4.3.14 <u>Synthese von Cp<sub>2</sub>Ti[ $\eta^2$ -C<sub>4</sub>(OEt)<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (24/24a)</u>

 $Cp_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 174 mg) wurde in THF gelöst und Alkin **3-O** (2 eq, 1 mmol, 142 mg) mittels Microliterspritze zugegeben. Viertägiges Rühren bei RT führte zu keiner signifikanten Farbänderung. Anschließendes Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes in einem Minimum an *n*-Pentan lieferte das Titanacyclopentadien **24** in Form grüner, für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle. Verbindung **24a** konnte nicht isoliert und nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



#### **24**:

Ausbeute	105 mg (45 %).
Schmelzpunkt	125 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Ti: C: 62,31 %; H: 8,28 %; gef.: C: 62,47 %; H: 8,27 %.
IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 1497 (m); 1478 (w); 1431 (w, br); 1400 (w); 1378 (m); 1351 (w).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 0,17$ (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ( $\alpha$ )); 0,43 (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ( $\beta$ )); 1,01 (t, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 3 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( $\alpha$ )); 1,22 (t, ${}^{3}J = 7,0$ , 3 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( $\beta$ )); 2,84 (q, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 2 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( $\alpha$ )); 3,52 (q, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 2 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( $\alpha$ )); 5,93 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, $C_6D_6$ , 25 °C): $\delta = 2,1$ (SiMe <sub>3</sub> ( $\beta$ )); 3,1 (SiMe <sub>3</sub> ( $\alpha$ )); 15,4 (CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ( $\beta$ )); 16,0 (CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ( $\alpha$ )); 66,1 ( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( $\beta$ )); 67,3 ( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( $\alpha$ )); 111,6 (C <sub>quart</sub> ( $\beta$ - <u>C</u> -SiMe <sub>3</sub> ) ( $\beta$ )); 113,0 (Cp), 145,1 (C <sub>quart</sub> ( <u>C</u> -OEt) ( $\beta$ )); 180,7 (C <sub>quart</sub> ( <u>C</u> -SiMe <sub>3</sub> ) ( $\alpha$ )); 227,7 (C <sub>quart</sub> ( <u>C</u> -OEt) ( $\alpha$ )).
MS	(CI): $m/z$ (%): 462 (100) [M] <sup>+</sup> , 417 (6) [M - OEt] <sup>+</sup> , 178 (1) [Cp <sub>2</sub> Ti] <sup>+</sup> .

24a:

Ausbeute 10 % bestimmt aus NMR.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = 0,14$  (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>); 1,15 (t, 6 H, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,73 (q, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6,00 (s, 10 H, Cp).

#### 4.3.15 <u>Synthese von CpTi[ $\eta^7$ -C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>(BPin)<sub>4</sub>] (26)</u>

 $Cp_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 174 mg) und Alkin **2-B** (1 eq, 0,5 mmol, 139 mg) wurden in je 15 mL Toluol gelöst. Nach dem Überführen der Lösung von **2-B** in die gerührte Lösung von **1a-Ti** wurde wenige Sekunden kräftiger gerührt, woraufhin sich die Farbe von braungelb nach dunklem grün-braun zu verändern begann. Durch Abschalten des Rührwerks bildeten sich im Verlauf von 12 h lange, braune und



nadelförmige Kristalle des Titanadihydroindenylkomplexes **26**. Die durch Umkristallisieren in Toluol gewonnenen Kristalle waren nicht geeignet für die Röntgenkristallstrukturanalyse.

Ausbeute	88 mg (48 %).
Schmelzpunkt	184 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> B <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Ti: C: 62,18 %; H: 7,96 % gef.: C: 62,52 %; H: 7,85 %.
IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 2993(w), 2974(w), 2927(w), 2882(w), 1384(m), 1366(m), 1338(w), 1303(m), 1264(m), 1247(m), 1214(m), 1199(w), 1141(s), 1111(m), 1080(w), 1066(m), 1009(w).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 1,17; 1,21; 1,47; 1,48 (s, 12 H, CH <sub>3</sub> ); 1,93 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 1,6 Hz, 2 H, CH); 3,63 (dt, <sup>3</sup> <i>J</i> = 3,2 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> = 1,6 Hz, 2 H, CH); 5,39 (t, 5 H, Cp); 5,46 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 3,3 Hz, 1 H, CH).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 21,9; 24,4; 25,1; 25,5; 25,7; 58,7 (CH, CH <sub>3</sub> ); 82,4; 83,7 (C <sub>quart</sub> ); 101,1 (Cp).
MS	(EI): $m/z$ (%) 733 (11) [M] <sup>+</sup> , 620 (3) [M - CpTi] <sup>+</sup> , 607 (3) [M - BPin] <sup>+</sup> , 494 (7) [M - CpTi - BPin] <sup>+</sup> , 367 (6) [M - CpTi - 2 BPin] <sup>+</sup> , 83 (100) [C <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .

#### 4.3.16 <u>Darstellung von CpZr(Cl)<sub>2</sub>[ $\mu_2(\eta^4:\eta^2)C_4(BPin)_4$ ]NiCp (27) und C<sub>6</sub>(BPin)<sub>4</sub>Et<sub>2</sub> (28)</u>

 $Cp_2ZrCl_2$  (1 eq, 0,5 mmol, 146 mg) und Magnesium (1 eq, 0,5 mmol, 12 mg) wurden in einem Schlenkgefäß eingewogen und unter Rühren in Vakuum getrocknet. Anschließend erfolgte die Zugabe von **2-B** (2 eq, 1 mmol, 278 mg) unter Inertgas, woraufhin das entstandene Gemisch erneut in THF gelöst und einen Tag bei RT gerührt wurde. Nach dem Entfernen des THF im Vakuum und anschließendem Trocknen fiel ein oranger Rückstand an. Die Isolierung des entstandenen Zirconacyclopentadiens erfolgte durch dreimalige Extraktion diese Rückstandes mit *n*-Hexan. Nach dem Entfernen des *n*-Hexans vom Extrakt im Vakuum wurde das orange-



gelbe Zwischenprodukt in THF gelöst. In einem separaten Schlenkgefäß wurde (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> (1 eq, 0,5 mmol, 327 mg) eingewogen, im Vakuum getrocknet und in THF suspendiert, woraufhin die Zugabe der orange-gelben Zirconacyclopentadienlösung und von 3-Hexin (1,5 eq, 0,75 mmol, 85,2 µL) erfolgte. Beim anschließenden Rühren für 4 h bei RT verdunkelte sich die Färbung vom anfänglichen orange über braun bis nach schwarz. Durch Zugabe von *n*-Hexan zur Reaktionslösung ließen sich große Mengen des Triphenylphosphins als gelber Feststoff abtrennen. Als kein gelber Feststoff mehr ausfiel wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Der sich bildende weiße Niederschlag wird verworfen und die rote Lösung im Vakuum getrocknet. Anschließend erfolgt die weitere Aufreinigung durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol/Hexan, wobei zuerst der ferrolartige Komplex 27 in Form magentaroter, sechseckiger Kristalle erhalten wurde und anschließend das hexasubstituierte Benzol 28 als farblose Plättchen anfiel. Beide Verbindungen konnten nur in sehr geringen Mengen sauber isoliert werden, allerdings eigneten sich die erhaltenen Kristalle bereits für eine Röntgenkristallstrukturanalyse. Häufig verblieben Mischungen aus 27, 28 und Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, welche nicht trennbar waren. Die Isolierung von 28 über eine kurze Kieselgelsäule schlug aufgrund der Zersetzung der Verbindung fehl. Auch Auftrennungsversuche über Sublimation und Gelfiltration blieben erfolglos.

**27**:

<sup>1</sup>H-NMR

11-11/1/11	(s, 5 H, Cp).
MS	(CI): $m/z$ (%) 906 (36) [M] <sup>+</sup> , 871 (100) [M - Cl] <sup>+</sup> , 841 (6) [M - Cp] <sup>+</sup> , 803 (13) [M - Cl - Cp] <sup>+</sup> , 679 (20) [M - CpZrCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> .
28:	
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 1,28$ (t, ${}^{3}J = 7,4$ Hz, 6 H, CH <sub>2</sub> C <u>H<sub>3</sub></u> ); 1,31; 1,33 (Me); 2,92 (q, ${}^{3}J = 7,4$ Hz, 4 H, C <u>H<sub>2</sub></u> CH <sub>3</sub> ).
MS	(CI): $m/z$ (%) 639 (100) [M] <sup>+</sup> , 539 (37) [M - OC <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 523 (1) [M - Pin] <sup>+</sup> .

 $(300 \text{ MHz} \text{ C}_{2}\text{D}_{2}, 25 \,^{\circ}\text{C}) \cdot \delta = 1.26 \cdot 1.27 \cdot 1.28 \cdot 1.29 \text{ (s. 12 H. Me)} \cdot 5.57 \cdot 6.70$ 

## 4.3.17 <u>Synthese von $(CpTi)_2 \{\mu_2 [(\kappa C, \kappa O): (\kappa O, \kappa O)] - C_3O_2(SiMe_3)(NC_4H_8O)\}$ (29)</u>

 $Cp_2Ti(\eta^2-OC_4H_8N-C\equiv C-SiMe_3)$  (14) (1 eq, 0,213 mmol, 77 mg) wurde in einem mit Überdruckventil und Magnetrührer ausgestatteten Schlenkgefäß in Toluol gelöst. Trockeneis wurde als CO<sub>2</sub>-Quelle genutzt, wobei dieses in

einen getrockneten Kolben gegeben wurde und das entstehende Gas durch einen P2O5-Trockenturm in das Schlenkgefäß mit 14 geleitet wurde. Die Farbe veränderte sich langsam von grün nach braun, wobei nach 5 h keine Farbänderung mehr festgestellt werden konnte. Nach dem Beenden der Zuleitung und dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum fiel das Rohprodukt als brauner Feststoff an. Das Umkristallisieren gelang in *n*-Hexan bei -78 °C, wobei sich allerdings keine Kristalle bildeten. Die NMR-Spektren zeigten lediglich sehr breite Signale, was als Konsequenz der paramagnetischen Natur von 29 angesehen werden kann. Zusätzlich zu den sehr geringen isolierten Mengen ergab die Elementaranalyse eine ungenügende Umkristallisieren. Der Nachweis Aufreinigung durch das gelang lediglich massenspektroskopisch.

MS (CI): m/z (%) 582 (8) [M]<sup>+</sup>, 391 [M - Cp<sub>2</sub>TiO]<sup>+</sup>.

#### 4.3.18 Synthese von rac-(ebthi)Ti[ $\eta^2(\kappa C,\kappa O)$ -C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(BPin)<sub>2</sub>] (30)

rac-(ebthi)Ti( $\eta^2$ -PinB–C≡C–BPin) (5) (1 eq, 0,114 mmol, 67 mg) wurde in Toluol gelöst und trockenes CO<sub>2</sub> unter Rühren eingeleitet, wobei Trockeneis als CO<sub>2</sub>-Quelle Einsatz fand und die Trocknung des Gases mit Hilfe eines P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Trockenturms geschah. Beim

Einleiten trat eine sofortige Farbänderung von grün nach orange auf und die Einleitung wurde nach 5 min gestoppt. Umkristallisieren in *n*-Hexan bei -78 °C lieferte das Titanafuranon **30** als orangen Feststoff.

Ausbeute	89 mg (92 %).
Schmelzpunkt	129-131 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>35</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ti: C: 66,28 %; H: 7,63 % gef.: C: 66,52 %; H: 7,751 %.
IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 1626 (C=O).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 0,85 - 0,94$ (m, 1 H); 1,08 - 1,51 (m, 28 H); 1,54 - 1,87 (m, 5 H); 1,99 - 2,18 (m, 3 H); 2,33 - 2,43 (m, 3 H); 2,55 - 2,81 (m, 2 H); 2,81 - 3,01 (m, 1 H); 3,14 - 3,39 (m, 1 H); 4,91 (d, 1 H, ${}^{3}J = 2,9$ Hz); 5,38 (d, 1 H, ${}^{3}J = 3,2$ Hz); 6,33 (d, 1 H, ${}^{3}J = 3,2$ Hz); 7,53 (d, 1 H, ${}^{3}J = 3,0$ Hz).



*rac*-(ebthi)Ti

<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 14,3$ ; 21,8; 22,0; 22,3, 22,4; 23,0; 23,9; 24,0, 24,2; 24,8; 25,0; 25,4; 25,6, 27,2; 27,6; 31,9 (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ), 82,7; 83,1 (OCMe <sub>2</sub> ); 110,8; 111,4; 119,8; 124,6; 126,8; 127,2; 129,0; 129,8; 130,8; 134,0 (Arvl); 164,6 (C=O).
MS	(EI): $m/z$ (%) 635 (3) [M] <sup>+</sup> , 606 (6) [M - CO] <sup>+</sup> , 589 (1) [M - CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 355 (10) [M - <b>2-B</b> ] <sup>+</sup> , 312 (15) [ <i>rac</i> -(ebthi)Ti] <sup>+</sup> , 305 (54) [ <b>2-B</b> + CO] <sup>+</sup> .

#### 4.3.19 <u>Synthese von Cp\*<sub>2</sub>Ti[ $\eta^2(\kappa C, \kappa O)$ -C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>] (31)</u>

 $Cp*_{2}Ti(\eta^{2}-H_{10}C_{5}N-C\equiv C-NC_{5}H_{10})$  (7) (1 eq, 0,435 mmol, 222 mg) wurde in Toluol gelöst und trockenes CO<sub>2</sub> unter Rühren eingeleitet, wobei Trockeneis als CO<sub>2</sub>-Quelle Einsatz fand und die Trocknung des Gases mit Hilfe eines P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Trockenturms geschah. Beim Einleiten trat keine Farbänderung auf



und die Temperatur wurde für 2 h unter fortlaufender Einleitung auf 40°C gesetzt. Daraufhin änderte sich die Farbe der Lösung von dunkelrot nach braun. Nachfolgendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab einen braunen Feststoff, welcher aus einer Mischung von 7 und dem Titanafuranon **31** besteht. Die Trennung gelang aufgrund des potentiellen Gleichgewichts zwischen beiden Verbindungen nicht (Verhältnis 7:**31** = 2:1). Die Daten der NMR-Spektren sind diesem Gemisch entnommen und überlagern sich teilweise, wodurch es Abweichungen bei den Integralen des Protonenspektums gibt.

Ausbeute	33 % bestimmt aus NMR.
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 1,59 (s, 6 H, pip); 1,78 (s, 30 H, Cp*); 3,01 (m, 2 H, pip); 3,47 (m, 4 H, pip).
MS	(CI): <i>m</i> / <i>z</i> (%) 555 (6) [M] <sup>+</sup> , 526 (1) [M - CO] <sup>+</sup> , 318 (4) [Cp* <sub>2</sub> Ti] <sup>+</sup> .

#### 4.3.20 <u>Umsetzung von Cp\*<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -Me<sub>2</sub>P-C=C-SiMe<sub>3</sub>) mit CO<sub>2</sub></u>

Cp\*<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -Me<sub>2</sub>P-C≡C-SiMe<sub>3</sub> (**19**) wurde in *n*-Hexan gelöst und trockenes CO<sub>2</sub> unter Rühren eingeleitet, wobei Trockeneis als CO<sub>2</sub>-Quelle Einsatz fand und die Trocknung des Gases mit Hilfe eines P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Trockenturms geschah. Beim Einleiten trat keine deutliche Farbänderung auf. Nach 3 h wurde das Einleiten beendet und die Lösung ohne Rühren für 12 h bei RT belassen. Es bildeten sich grüne Nadeln des paramagnetischen Cp<sub>2</sub>Ti(CO<sub>3</sub>)TiCp<sub>2</sub>, welches massenspektroskopisch nachgewiesen wurde (CI: 696 (100) [M]<sup>+</sup>). Die braune Lösung enthielt Cp\*<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub>, welches mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte (1,67 ppm).<sup>[55]</sup>

#### 4.3.21 <u>Synthese von Cp<sub>2</sub>Zr[ $\eta^2(\kappa C,\kappa O)$ -C<sub>3</sub>O(Me)<sub>2</sub>(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)(SiMe<sub>3</sub>)] (32)</u>

 $Cp_2Zr(py)(\eta^2-OC_4H_8NC_2SiMe_3)$  (15) (1 eq, 0,39 mmol, 189 mg) wurde in Toluol gelöst und Aceton (1 eq, 0,39 mmol, 29 µL) zur gerührten Lösung gegeben. Es trat eine sofortige Farbänderung von tiefrot nach gelb ein. Nach



1 h Rühren bei RT, anschließendem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und einmaligem Waschen mit *n*-Pentan ließ sich das Zirconadihyrofuran **32** als blassgelber Feststoff isolieren. Durch Lagern der *n*-Pentan-Waschlösung bei -78 °C konnte eine weitere Charge **32** erhalten werden.

Ausbeute	111 mg (62 %).
Schmelzpunkt	150 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> SiZr: C: 57,09 %; H: 7,19 %; N: 3,03 %; gef.: C: 57,17 %; H: 7,22 %; N: 3,28 %.
IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 3072 (w), 2964 (w), 2937 (w), 2857 (w), 1595 (vw), 1499 (m), 1442 (w), 1364 (w), 1347 (w), 1291 (w), 1260 (w), 1248 (w), 1234 (m), 1206 (w), 1149 (w), 1123 (w), 1109 (m), 1065 (w), 1010 (m), 970 (m), 926 (w), 900 (m), 840 (m), 794 (s).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 0,23 (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ); 1,33 (s, 6 H, Me <sub>Aceton</sub> ); 2,81 (m, 4 H, NCH <sub>2</sub> ); 3,65 (m, 4 H, OCH <sub>2</sub> ); 6,01 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 3,6 (SiMe <sub>3</sub> ); 30,7 (Me <sub>Aceton</sub> ); 52,7 (NCH <sub>2</sub> ); 67,5 (OCH <sub>2</sub> ); 91,8 (C <sub>quart.</sub> , Aceton); 112,8 (Cp); 172,8 (C <sub>quart.</sub> -N), 185,3 (C <sub>quart.</sub> -SiMe <sub>3</sub> ).
MS	(EI): $m/z$ (%) 462 (15) [M] <sup>+</sup> , 403 (100) [M - acetone] <sup>+</sup> , 375 (47) [M - N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O] <sup>+</sup> .

#### 4.3.22 <u>Synthese von Cp<sub>2</sub>Ti[ $\eta^2(\kappa C, \kappa O)$ -C<sub>3</sub>O(Me)<sub>2</sub>(OEt)(SiMe<sub>3</sub>)] (33)</u>

Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 174 mg) wurde in THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und Aceton (10 eq, 5 mmol, 368 µL) zur gerührten Lösung gegeben. Die anschließende Zugabe des Alkins **3-O** und das Rühren für 12 h



bei RT bewirkte einen Farbumschlag nach rot-orange. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der orange Rückstand in ca. 10 mL *n*-Hexan gelöst, filtriert und bei -78 °C gelagert. Das Titanadihydrofuran **33** kristallisierte in Form rot-oranger Nadeln aus.

#### **Experimentelle Details**

Ausbeute	81 mg (43 %).
Schmelzpunkt	122 °C (Zers.).
EA	ber. für C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> SiTi: C: 63,48 %; H: 7,99 %; gef.: C: 63,37 %; H: 7,98 %.
IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 3069 (w), 2971 (w), 2928 (w), 1536 (m), 1438 (w), 1382 (w), 1348 (w), 1226 (m), 1150 (m), 1082 (m), 1014 (m), 968 (m), 900 (m), 842 (m), 796 (s).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 0,27$ (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ); 1,11 (t, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 3 H, CH <sub>2</sub> C <u>H<sub>3</sub></u> ); 1,36 (s, 6 H, Me <sub>Aceton</sub> ); 3,60 (q, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 2 H, C <u>H<sub>2</sub></u> CH <sub>3</sub> ); 5,99 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 2,9$ (SiMe <sub>3</sub> ), 16,1 (CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ); 28,3 (Me <sub>Aceton</sub> ); 66,0 ( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 91,2 (C <sub>quart, Aceton</sub> ); 115,0 (Cp); 159,4 (C <sub>quart</sub> -OEt); 179,3 (C <sub>quart</sub> -SiMe <sub>3</sub> ).
MS	(CI): $m/z$ (%) 379 (76) [M] <sup>+</sup> , 334 (100) [M - OEt] <sup>+</sup> , 313 (16) [M - Cp] <sup>+</sup> , 236 (68) [Cp <sub>2</sub> TiOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> .

#### 4.3.23 <u>Synthese von Cp<sub>2</sub>Zr[ $\eta^2(\kappa C, \kappa O)$ -C<sub>3</sub>O(Me)<sub>2</sub>(OEt)(SiMe<sub>3</sub>)] (35/35a)</u>

Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**) (1 eq, 0,5 mmol, 174 mg) wurde in THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und Aceton (10 eq, 5 mmol, 368 µL) zur gerührten Lösung gegeben. Die anschließende Zugabe des Alkins **3-O** und das Rühren für 12 h bei RT bewirkte einen Farbumschlag von violett nach hellgelb. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden 115 mg eines gelben Feststoffes isoliert, welcher über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Signale bei 0,20; 0,32; 1,43 und 6,11 ppm) und Schmelzpunkt (104 °C) als Zirconadihydrofuran **34** identifiziert werden konnte. Anschließend wurden 100 mg (1 eq, 0,22 mmol) **34** in *n*-Hexan gelöst und Alkin **3-O** (1,2 eq, 38 mg, 0,267 mmol)



zugegeben. Nach zweitägigem Rühren bei 60 °C erfolgte die Aufreinigung durch Filtration (weißer Schleier), Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit kaltem (-78 °C) *n*-Hexan, woraufhin das Produktgemisch **35/35a** als oranger Feststoff anfiel (Verhältnis 2,3:1). Eine zufriedenstellende Trennung der beiden Isomere gelang nicht.

Gemisch aus 35 und 35a:

Ausbeute	38 mg (41 %).
Schmelzpunkt	130 °C.
EA	ber. für C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> SiZr: C: 56,96 %; H: 7,17 % gef.: C: 57,21 %; H: 7,27 %.

IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 2964 (w), 1670 (w), 1605 (w), 1522 (w), 1442 (w), 1350 (w), 1244 (m), 1218 (w), 1156 (m), 1080 (m), 1015 (m), 956 (m), 904 (w), 834 (s), 792 (s), 748 (m), 685 (m), 607 (m).
MS	(CI): $m/z$ (%) 421 (20) [M] <sup>+</sup> , 375 (20) [M - OEt] <sup>+</sup> , 185 (100) [M - Cp <sub>2</sub> ZrO] <sup>+</sup> , 141 (40) [ <b>3-O</b> ] <sup>+</sup> .
35:	
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 0,30 (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ); 1,17 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7,0 Hz, 3 H CH <sub>2</sub> C <u>H<sub>3</sub></u> ); 1,42 (s, 6 H, Me <sub>Aceton</sub> ); 3,71 (q, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7,0 Hz, 2 H, C <u>H<sub>2</sub></u> CH <sub>3</sub> ); 6,03 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 3,1 (SiMe <sub>3</sub> ), 16,2 (CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ); 29,1 (Me <sub>Aceton</sub> ); 66,4 ( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 88,2 (C <sub>quart, Aceton</sub> ); 113,0 (Cp); 161,0 (C <sub>quart</sub> -SiMe <sub>3</sub> ); 168,3 (C <sub>quart</sub> -OEt).
35a:	
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 0,45$ (s, 9 H, SiMe <sub>3</sub> ); 1,18 (t, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 3 H CH <sub>2</sub> C <u>H<sub>3</sub></u> ); 1,47 (s, 6 H, Me <sub>Aceton</sub> ); 3,15 (q, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 2 H, C <u>H<sub>2</sub></u> CH <sub>3</sub> ); 6,00 (s, 10 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 2,3$ (SiMe <sub>3</sub> ), 16,5 (CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ); 31,0 (Me <sub>Aceton</sub> ); 68,0 ( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 84,1 (C <sub>quart, Aceton</sub> ); 112,7 (Cp); 151,2 (C <sub>quart</sub> -SiMe <sub>3</sub> ); 208,7 (C <sub>quart</sub> -OEt).

#### 4.3.24 <u>Synthese von $(Cp_2Ti)_2(\mu_2-Cl)[\mu_2(\eta^2:\eta^1)-C_2(Ot-Bu)]$ (36)</u>

Darstellung siehe 4.3.4. Da **36** nur als Nebenprodukt erhalten wurde, standen nur sehr geringe Mengen zur Verfügung, wodurch die Aufreinigung erschwert wurde und keine zufriedenstellende Elementaranalyse angefertigt werden konnte.



Schmelzpunkt	124 °C (Zers.).
IR (ATR)	$(cm^{-1}): 1755 (C=C).$
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 1,31 (s, 9 H, <i>t</i> -Bu); 5,39 (s, 20 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 27,8 (CH <sub>3</sub> ), 81,7 (O <u>C</u> (CH <sub>3</sub> )); 106,9 (Cp); 174,4; 195,9 (C=C).
MS	(CI): $m/z$ (%) 392 (34) $[(Cp_2Ti)_2Cl]^+$ , 213 (76) $[Cp_2TiCl]^+$ ; 178 (100) $[Cp_2Ti]^+$ .

#### 4.3.25 <u>C<sub>Alkin</sub>-O-Spaltung zu (Cp<sub>2</sub>Zr)<sub>2</sub>[ $\mu_2(\eta^2:\eta^1)C_2(SiMe_3)]_2$ (38)</u>

Ethoxyacetylen (50 % (m/m) in *n*-Hexan) (1 eq, 0,59 mmol, 120  $\mu$ L) wurde in *n*-Hexan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach der vorsichtigen Zugabe von *n*-Butyllithium (1,6 mol/L in *n*-Hexan) (1 eq, 0,59 mmol, 370,3  $\mu$ L) unter Rühren wurde die Lösung über 12 h auf RT erwärmt. Nach erneutem Kühlen der entstandenen Suspension auf -78 °C erfolgte die Zugabe von

Trimethylsilylchlorid (1 eq, 0,59 mmol, 75,1  $\mu$ L), woraufhin 0,5 h bei -78 °C und 4 h bei RT gerührt wurde (Kolben A). In einem separaten Schlenkgefäß (Kolben B) wurde Cp<sub>2</sub>Zr(py)( $\eta^2$ -btmsa) (**1a-Zr**) (1 eq, 0,59 mmol, 279 mg) bei RT in THF gelöst. Die Lösung aus Kolben A wurde in Kolben B filtriert, einmal mit *n*-Hexan gewaschen und für 12 h bei RT gerührt. Das anschließende Lagern der Lösung bei -78 °C lieferte einen gelben Feststoff, welcher als der  $\sigma$ - $\pi$ -verbrückte Komplex **38** identifiziert werden konnte. In der Lösung befanden sich noch 4 Cp- und 4 Ethylspezies, deren Identität allerdings nicht geklärt werden konnte.

#### 4.3.26 <u>Synthese von Cp<sub>2</sub>Ti(SBn)<sub>2</sub> (39) und (Cp<sub>2</sub>Ti)<sub>2</sub>[ $\mu_2(\eta^2:\eta^2)-C_4(SBn)_2$ ]</u> (40)

Eine Lösung von Bis(dithiobenzyl)alkin (**2-S**) (1 eq, 0,5 mmol, 135 mg) in 20 mL Et<sub>2</sub>O wurde bei RT zu einer Lösung von Cp<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -btmsa) (**1a-Ti**) (1,5 eq, 0,75 mmol, 267 mg), in ebenfalls 20 mL Et<sub>2</sub>O, gegeben und 2,5 Tage bei RT gerührt. Die entstandene schwarze Lösung wurde abfiltriert und der zurückgebliebene schwarz-violette Rückstand einmal mit THF und zweimal mit Et<sub>2</sub>O gewaschen (je 20 mL). Der so erhaltene violette Feststoff (Schmelzpunkt 189-193 °C (Zers.), IR (ATR)(cm<sup>-1</sup>) : 3080 (w), 3024 (w), 2930 (w), 1598 (w), 1504 (w), 1492 (m), 1438 (m), 1363 (w), 1222 (w), 1195 (w), 1154 (w), 1126 (w), 1063 (w), 1013 (m), 788 (s)) war zu unlöslich um



NMR-Untersuchungen oder Umkristallisierungen durchzuführen. Durch vorsichtiges Erhitzen einer Suspension dieses Feststoffes in Toluol bei 60 °C für 4 Tage änderte sich die Farbe der Lösung von farblos nach grün und Verbindung **40** fiel in Form dunkelgrüner rhombischer Kristalle an, welche mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Durch Entfernen des Lösungsmittels von den vereinigten Waschlösungen des violetten Feststoffes und Umkristallisieren des Rückstandes in Toluol/*n*-Hexan (ca. 1:2) wurde der Dithiolatkomplex **39** als roter, kristalliner Feststoff (Schmelzpunkt 158-160 °C) erhalten. Die erhaltenen analytischen Daten stimmen mit jenen aus der Literatur überein.<sup>[70]</sup>

**40**:

 Ausbeute
 71 mg (44 %).

 Schmelzpunkt
 122-124 °C (Zers.).



<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 4,38 (s, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 5,53 (s, 20 H, Cp); 7,21-7,28 (m, 2 H, Ph); 7,31-7,39 (m, 4 H, Ph); 7,47-7,56 (m, 4 H, Ph).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 107,8 (Cp). Weitere Signale konnten aufgrund der geringen Löslichkeit nicht beobachtet werden.
MS	Zeigt lediglich Signale von 41 (siehe unten).

#### 4.3.27 <u>Thermolyse von 40 zu [CpTi(µ<sub>3</sub>-S)]<sub>4</sub> (41)</u>

Komplex **40** (0,03 mmol, 20 mg) wurde in 0,7 mL Toluol- $d_8$  suspendiert und in ein Young-Röhrchen transferiert. Nachdem für einen Tag auf 100 °C erhitzt und langsam auf RT abgekühlt wurde, lag eine braune Lösung mit braunen, sechseckigen und für die



Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristallen des kubischen Komplexes **41** vor. Die erhaltenen Mengen waren zu gering für eine Auswaage. Die Bestimmung der Ausbeute über NMR-Spektroskopie gelang aufgrund der unvollständigen Löslichkeit nicht.

Schmelzpunkt	172-174 °C (Zers. vor Schmelzen).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, Toluol- $d_8$ , 25 °C): $\delta$ = 5,87 (s, 20 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, Toluol- $d_8$ , 25 °C): $\delta$ = 109,7 (Cp).
MS	(EI, 70 eV): $m/z$ (%) = 580 (92) [M] <sup>+</sup> , 515 (15) [M - Cp] <sup>+</sup> , 450 (14) [M - 2 Cp] <sup>+</sup> , 385 (7) [M - 3 Cp] <sup>+</sup> .

#### 4.3.28 Umsetzung von 1a-Zr mit 2-S zu Cp<sub>2</sub>Zr(SBn)<sub>2</sub> (42)

Cp<sub>2</sub>Zr **S**-Bn

Eine Lösung von Bis-(dithiobenzyl)alkin (2-S) (1 eq, 1 mmol, 270 mg) in 30 mL Toluol wurde bei -78 °C zu einer Lösung von Cp<sub>2</sub>Zr(py)( $\eta^2$ -btmsa) (1a-Zr) (1 eq, 1 mmol, 471 mg) in ebenfalls 30 mL Toluol gegeben, langsam auf RT erwärmt und 2 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde 5 mal mit je 20 mL *n*-Hexan extrahiert und das Lösungsmittel von den vereinigten Extrakten anschließend im Vakuum entfernt. Komplex 42 fiel in Form eines gelben Feststoffes an, welcher in Toluol umkristallisiert werden konnte. Die gefundenen analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[70, 71]</sup> Der nach der Extraktion verbliebene Feststoff stellte sich als sehr komplexes Produktgemisch dar, wodurch der Verbleib der Acetylideinheiten nicht aufgeklärt werden konnte.

#### 4.3.29 Synthese von $(Cp_2Ti)_2[\mu_2(\eta^2:\eta^2)-C_4(OEt)_2]$ (43)

 $Cp_2Ti(n^2-btmsa)$  (1a-Ti) (0.5 eq, 0.25 mmol, 87 mg) und  $Cp_2TiCl_2$  (0.5 eq, Cp<sub>2</sub>T 0.25 mmol, 62 mg) wurden in einen Schlenkkolben (Kolben A) eingewogen, in THF bei RT gelöst und 15 min gerührt. Anschließendes, sorgfältiges Trocknen der Reaktionsmischung dient dem Entfernen des btmsa. Der erhaltene grüne Rückstand ([Cp<sub>2</sub>TiCl]<sub>2</sub>) wurde wiederum in THF gelöst. In

einem separaten Schlenkgefäß (Kolben B) wurde Ethoxyacetylen (50 % (m/m) in n-Hexan) (1 eq, 0,5 mmol, 70 mg Lösung, 100 µL) in n-Hexan gelöst und auf -78 °C gekühlt, woraufhin vorsichtig unter Rühren n-BuLi (1,6 mol/l in n-Hexan) (1 eq, 0,5 mmol, 313 µL) zugegeben und die entstandene Lösung über 12 h auf RT erwärmt wurde. Es bildete sich ein beiger Niederschlag. Kolben A und Kolben B wurden auf -78 °C gekühlt und die Suspension aus Kolben B in Kolben A überführt und einmal mit Hexan gespühlt. Anschließendes Erhitzen der Lösung auf 60 °C für 5 Tage führte keine Farbänderung herbei. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum wurde der Butadiinkomplex 43 als grüner Feststoff erhalten. Das Umkristallisieren wurde in THF/n-Hexan-Gemischen durchgeführt und ergab dunkelgrüne Nadeln, welche allerdings nicht für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute	61 mg (49 %).
Schmelzpunkt	212 °C (Zers. vor Schmelzen).
IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 3382 (m), 2970 (w), 2928 (w), 2868 (w), 1654 (w), 1630 (w), 1528 (m), 1471 (w), 1440 (w), 1378 (w), 1345 (w), 1129 (w), 1096 (m), 1072 (m), 1014 (m), 797 (s).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 1,32$ (t, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 6 H, CH <sub>3</sub> ); 4,09 (q, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 4 H, CH <sub>2</sub> ); 5,46 (s, 20 H, Cp).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 16,5 (CH <sub>3</sub> ); 70,3 (CH <sub>2</sub> ); 107,0 (Cp); 230,9 (C <sub>quart</sub> ).
MS	(EI, 70 eV): $m/z$ (%) = 494 (8) [M] <sup>+</sup> , 465 (4) [M - Et] <sup>+</sup> , 355 (1) [M - OEt] <sup>+</sup> , 271 (11) [Cp <sub>2</sub> TiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O] <sup>+</sup> , 243 (18) [Cp <sub>2</sub> TiC <sub>4</sub> O] <sup>+</sup> , 178 (100) [Cp <sub>2</sub> Ti] <sup>+</sup> , 113 (8) [CpTi] <sup>+</sup> .

#### 4.3.30 Synthese von $Cp_2Ti[\eta^2(\kappa C, \kappa H)-C_2(CH_2PPh_2)_2P(Ph)_2H]$ (45)

 $Cp_2Ti(\eta^2$ -btmsa) (1a-Ti) (1 eq, 0.5 mmol, 174 mg) und Alkin 44 (1 eq, 0.5 mmol, 211 mg) wurden in Toluol gelöst und 12 h bei RT gerührt, wobei keine feststellbare Farbänderung auftrat. Während die Lösung anschließend für 4 h bei 60 °C gerührt wurde änderte sich die Farbe nach tiefrot. Nach dem Entfernen des



TiCp<sub>2</sub>
Lösungsmittels und dem Trocknen des Rückstandes im Vakuum erfolgte die Umkristallisierung aus *n*-Hexan. Komplex **45** fiel dabei in Form brauner, für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle an. Wie bereits diskutiert, passen die NMR-Daten nicht mit der Struktur oder der übrigen Analytik zusammen.

EA	ber. für C <sub>50</sub> H <sub>45</sub> P <sub>3</sub> Ti: C: 76,34 %; H: 5,77 % gef.: C: 76,50 %; H: 5,77 %.
IR (ATR)	(cm <sup>-1</sup> ): 3045 (w), 1583 (w), 1478 (w), 1431 (m), 1305 (w), 1180 (w), 1094 (w), 1067 (w), 1012 (w), 998 (w), 794 (m), 737 (s), 692 (s).
<sup>1</sup> H-NMR	(300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta$ = 2,16 (m, 1 H); 2,99 (m, 1 H); 3,40 (m, 1 H); 5,03 (d, <i>J</i> = 2,4 Hz, 5 H); 5,20 (d, <i>J</i> = 2,4 Hz, 5 H); 6,84 (m, 4 H, Ph); 6,97 (m, 1 H); 7,29 (m, 10 H, Ph); 7,92 (m, 6 H, Ph).
<sup>13</sup> C-NMR	(75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): $\delta = 27,2$ ; 27,3; 27,7; 27,8 (CH <sub>3</sub> ,CH); 43,0; 43,5 (CH <sub>2</sub> ); 99,9; 101,3; 101,4 (Cp); 118,3; 118,4; 118,5; 118,7; 127,3; 127,5; 127,8; 127,9; 128,1; 128,2; 128,2; 128,5; 128,6; 128,6; 128,7; 129,6; 129,6; 130,4; 130,5; 132,8; 133,0; 133,0; 133,3; 133,3; 133,5.
<sup>31</sup> P-NMR	(162 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) $\delta$ = 7,1 (d, J = 12,9 Hz), 89,7 (d, J = 13,0 Hz).
MS	(CI): $m/z$ (%) = 785 (1) [M] <sup>+</sup> , 607 (36) [M - Cp <sub>2</sub> Ti] <sup>+</sup> , 423 (83) [44] <sup>+</sup> , 237 (100) [44 - PPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> .

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] a) K. J. Daoust, S. M. Hernandez, K. M. Konrad, I. D. Mackie, J. Winstanley, R. P. Johnson, J. Org. Chem 2006, 71, 5708-5714; b) R. P. Johnson, K. J. Daoust, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 362-367.
- [2] für Gruppe 4 Metallocene: T. Beweries, U. Rosenthal, *Science of Synthesis Knowledge Updates 2011/4* **2012**, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, New York, 11-71.
- [3] a) R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc 1988, 110, 7564-7566; b) C. M. Alvarez, M. A. Alvarez, M. E. García, D. García-Vivó, M. A. Ruiz, Organometallics 2005, 24, 4122-4124; c) M. E. García, D. García-Vivó, M. A. Ruiz, Organometallics 2008, 27, 543-554.
- [4] ausgewählte Beispiele: a) A. C. Filippou, W. Grünleitner, J. Organomet. Chem. 1990, 393, C10-C16; b) A. C. Filippou, W. Gruenleitner, Z. Naturforsch B 1991, 46, 216-230; c) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, N. S. Marchant, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 717-718; d) C. Collazo, D. Rodewald, H. Schmidt, D. Rehder, Organometallics 1996, 15, 4884-4887; e) A. C. Filippou, B. Lungwitz, G. Kociok-Köhn, Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 1905-1910 und darin zitierte Literatur.
- [5] J. H. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10281-10299.
- [6] L. L. Böhm, Angew. Chem. 2003, 115, 5162-5183; Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 5010-5030.
- [7] a) L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6729-6730; b) L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 5987-5998.
- [8] O. Theilmann, M. Ruhmann, A. Villinger, A. Schulz, W. W. Seidel, K. Kaleta, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* 2010, 122, 9469-9473; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 9282-9285.
- [9] T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 18-28.
- [10] K. Kaleta, M. Ruhmann, O. Theilmann, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 611-617.

- [11] a) S. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* 2011, 366, 1-18; b) N. Suzuki, D. Hashizume, *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 1307-1326; c) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 719-728; d) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* 2005, 24, 456-471.
- [12] U. Rosenthal, Angew. Chem. 2008, 120, 5196-5199; Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 5118-5121.
- [13] a) N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, Angew. Chem. 2008, 120, 5276-5280; Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 5198-5202; b) N. Suzuki, T. Shimura, Y. Sakaguchi, Y. Masuyama, Pure Appl. Chem. 2011, 83, 1781-1788.
- [14] a) U. Rosenthal, Angew. Chem. 2004, 116, 3972-3977; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 3882-3887; b) J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, Angew. Chem. 2008, 120, 2662-2665; Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2622-2625; c) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1996-2007.
- [15] a) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* 2002, 295, 660-663; b) N. Suzuki, N. Aihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki, M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *126*, 60-61.
- [16] T. Beweries, U. Rosenthal, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 649-650 und darin zitierte Literatur.
- [17] ausgewählte Beispiele: a) A. D. Miller, S. A. Johnson, K. A. Tupper, J. L. McBee, T. D. Tilley *Organometallics*, 2009, 28, 1252-1262; b) S. A. Johnson, F.-Q. Liu, M. C. Suh, S. Züricher, M. Haufe, S. S. H. Mao, T. D. Tilley J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 4199-4211; c) A. D. Miller, J. F. Tannaci, S. A. Johnson, H. Lee, J. L. McBee, T. D. Tilley J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 4917-4927.
- [18] a) A. K. Tomov, J. J. Chirinos, D. J. Jones, R. J. Long, V. C. Gibson, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 10166-10167 und darin zitierte Literatur; b) M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, D. Haasbroek, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness D. H. Morgan, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 10723-10730 und darin zitierte Literatur.
- [19] F. Pohlki, S. Doye Chem. Soc. Rev. 2003, 32, 104-114.
- [20] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal H. Görls J. Organomet. Chem. 1994, 476, 197-206.
- [21] C. Lefeber, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, Organometallics 1996, 15, 3486-3490.
- [22] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77-83.

- [23] J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, L. Petrusová, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* 1996, 15, 3752-3759.
- [24] O. Árias, A. R. Petrov, T. Bannenberg, K. Altenburger, P. Arndt, P. G. Jones, U. Rosenthal, M. Tamm, *Organometallics* **2014**, *33*, 1774-1786.
- [25] M. Haehnel, S. Hansen, K. Schubert, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17556-17565.
- [26] C. K. J. Bruckmann, Acta Cryst. 1997, C53, 1845-1846.
- [27] H. G. Viehe, Angew. Chem. 1967, 79, 744-755; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967, 6, 767-778.
- [28] F. Serratosa, J. Chem. Educ. 1973, 50, 402-403.
- [29] A. Bou, M. A. Pericàs, A. Riera, F. Serratosa, Org. Synth. 1987, 65, 68-80.
- [30] A. Bou, M. A. Pericàs, F. Serratosa, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1441-1449.
- [31] Y. K. Kang, P. Deria, M. J. Therien (Univ. Pennsylvania), US2011257356 (A1), 2011.
- [32] A. R. Petrov, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11804-11808.
- [33] W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, Eur. J. Org. Chem. 2007, 3526-3532.
- [34] P. Müller, N. Pautex, Helv. Chim. Acta 1991, 74, 55-64.
- [35] A. M. Aguiar, J. R. S. Smiley, C. J. Morrow, J. P. John, G. W. Prejean J. Org. Chem., 1969, 34, 2684-2686.
- [36] E. D. Jemmis, S. Roy, V. V. Burlakov, H. Jiao, M. Klahn, S. Hansen, U. Rosenthal, *Organometallics* **2009**, *29*, 76-81.
- [37] a) B. H. Müller *Dissertation* **2003**, Humboldt Universität zu Berlin; b) J. Bart, *Acta Cryst B* **1969**, *25*, 489-497.
- [38] U. Rosenthal, C. Nauck, P. Arndt, S. Pulst, W. Baumann, V. V. Burlakov, H. Görls, J. Organomet. Chem. 1994, 484, 81-87.
- [39] a) H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch L. B. Kool, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3717-3718; b) H. G. Alt, G. S. Herrmann, J. Organomet. Chem. 1990, 390, 159-169.
- [40] C. Lefeber, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, J. Organomet. Chem. 1995, 501, 179-188.

- [41] C. Lefeber, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 189-194.
- [42] Beschrieben beispielsweise in: a) B. Chiavarino, M. E. Crestoni, J. Lemaire, P. Maitre, S. Fornarini, J. Chem. Phys. 2013, 139, 071102-1-071102-4; b) H. A. Laub, H. Mayr, Chem. Eur. J. 2014, 20, 1103-1110.
- [43] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* 2003, 22, 884-900.
- [44] A. D. Miller, J. L. McBee, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 4992-4999.
- [45] G. Erker, R. Zwettler, J. Organomet. Chem. 1991, 409, 179-188.
- [46] A. Tillack, W. Baumann, A. Ohff, C. Lefeber, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 187-193.
- [47] a) U. Rosenthal, C. Lefeber, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, J. Organomet. Chem. 1995, 503, 221-223; b) D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, R. Beckhaus, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 919-924; c) T. Takahashi, Z. Song, K. Sato, Y. Kuzuba, K. Nakajima, K.-i. Kanno, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11678-11679; d) T. Takahashi, Z. Song, Y.-F. Hsieh, K. Nakajima, K.-i. Kanno, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 15236-15237; e) Y. Mizukami, H. Li, K. Nakajima, Z. Song, T. Takahashi, Angew. Chem. 2014, 9045-9049; Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 8899-8903.
- [48] G. T. Palmer, F. Basolo, L. B. Kool, M. D. Rausch J. Am. Chem. Soc, 1986, 108, 4417-4422.
- [49] T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, M. Kotora, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 11093-11100.
- [50] a) P. Jutzi, A. Karl, J. Organomet. Chem. 1977, 128, 57-62; b) M. Angoletta, P. L. Bellon, F. Demartin, M. Manassero, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 150-154; c) L. C. Ananias de Carvalho, M. Dartiguenave, F. Dahan, Y. Dartiguenave, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane, Organometallics 1986, 5, 2205-2211; d) W. Bonrath, S. Michaelis, K. R. Pörschke, B. Gabor, R. Mynott, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 1990, 397, 255-260; e) S. Michaelis, K. R. Pörschke, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 1992, 426, 130-141; f) K. Mochida, W. Hatanaka, T. Wada, A. Sekine, Y. Ohashi, A. Yamamoto, Chem. Lett. 1998, 27, 991-992; g) J. M. Dysard, T. D. Tilley, Organometallics 2000, 19, 4720-4725; g) S. Pasynkiewicz, A. Pietrzykowski, B. Kryza-Niemiec, J. Zachara, J. Organomet. Chem. 1998, 566, 217-224.
- [51] J. Stride, Acta Cryst. B 2005, 61, 200-206.
- [52] J. March Advanced Organic Chemistry, 2. Auflage, McGraw-Hill, Tokio, 1877.

- [53] V. V. Burlakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, U. Rosenthal, A. Spannenberg, R. Kempe, O. G. Ellert, V. B. Shur, J. Organomet. Chem. 1997, 542, 105-112.
- [54] V. V. Burlakov, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, U. Rosenthal, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 241-247.
- [55] D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 1265-1267.
- [56] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, J. Organomet. Chem. 1994, 484, 203-207.
- [57] a) J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* 1993, *12*, 2911-2924; b) T. Takahashi, M. Kageyama, V. Denisov, R. Hara, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* 1993, *34*, 687-690.
- [58] K. Kaleta, M. Ruhmann, O. Theilmann, T. Beweries, S. Roy, P. Arndt, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5463-5473.
- [59] P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1455-1458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1414-1418.
- [60] T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* 2007, *119*, 7031-7035; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 6907-6910.
- [61] V. Varga, K. Mach, J. Hiller, U. Thewalt, P. Sedmera, M. Polasek, *Organometallics* 1995, 14, 1410-1416.
- [62] H. Kooijman, M. Hogenbirk, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, A. L. Spek, *Acta Cryst. E* 2005, *61*, m1329-m1331.
- [63] T. Takahashi, Y. Nishihara, W.-H. Sun, R. Fischer, K. Nakajima, *Organometallics* **1997**, *16*, 2216-2219.
- [64] E. Kleinpeter *NMR-Spektroskopie*, **1992**, Bart Verlagsgesellschaft mbH.
- [65] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Organometallics* 1994, 13, 2903-2906.
- [66] a) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, Angew. Chem. 2005, 117, 7976-7979; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 7798-7800; b) W. W. Seidel, M. J. Meel, F. Hupka, J. J. Weigand, Dalton Trans. 2010, 39, 624-631; c) W. W. Seidel, W. Dachtler, J. Semmler, M. Tänzler, M. Folk, A. Villinger, Chem. Eur. J. 2013, 19, 14702-14711; d) K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. J. Meel, A. Villinger, W. W. Seidel, U. Rosenthal, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 4258-4267.

- [67] a) B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* 1999, *18*, 4660-4668;
  b) C. Müller, R. J. Lachinotte, W. D. Jones, *Organometallics* 2002, *21*, 1190-1196.
- [68] a) H. Lang, M. Weinmann, Synlett 1996, 1-10; b) D. Zhang, D. B. McConville, J. M. Hrabusa III, C. A. Tessier, W. J. Youngs, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 3506-3507; c) H. Lang, G. Rheinwald, J. Prakt. Chem. 1999, 341, 1-19; d) H. Lang, D. S. A. George, G. Rheinwald, Coord. Chem. Rev. 2000, 206-207, 101-197.
- [69] E. D. Jemmis, K. T. Giju, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6952-6964.
- [70] H. Köpf, M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 1965, 340, 139-145.
- [71] S. Courtenay, S. Smith, E. Hollink, U. Blaschke, G. Kehr, Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci. 2002, 57, 1184-1188.
- [72] a) V. V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefeber, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* 1995, *128*, 967-971; b) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, *Organometallics* 1995, *14*, 2961-2968; c) P.-M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov, A. Tillack, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* 1997, *109*, 2728-2730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, *36*, 2615-2617; d) P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, N. Peulecke, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, R. Kempe, V. Francke, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* 1999, *578*, 125-132; e) P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* 1999, *18*, 2906-2909.
- [73] a) F. G. Kirchbauer, P.-M. Pellny, H. Sun, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* 2001, 20, 5289-5296; b) T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, G. M. Rodriguez, P. Royo, *Organometallics* 1992, 11, 1229-1234 c) J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 1969, 17, 87-93.
- [74] U. Rosenthal, H. Görls, J. Organomet. Chem. 1992, 439, C36-C41.
- [75] J. Pinkas, I. Cisarova, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, Organometallics 2011, 30, 1034-1045.
- [76] S. A. Duraj, M. T. Andras, B. Rihter, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2763-2767.
- [77] a) R. A. Schunn, C. J. Fritchie, C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 892-899; b) C. H. Wei, G. R. Wilkes, P. M. Treichel, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 900-905.
- [78] C. Wei, L.-Y. Goh, R. F. Bryan, E. Sinn, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 796-798.
- [79] G. L. Simon, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 2164-2174.
- [80] R. B. King, A. Efraty, *Inorg. Chim. Acta* 1970, *4*, 123-128.

- [81] G. Hogarth, J. Y. Pang, J. Organomet. Chem. 1996, 515, 193-203.
- [82] T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 5451-5455.
- [83] G. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008, 64, 112-122.
- [84] K. Brandenburg, DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact Gbr, 2007, Bonn, Germany.

# 6 Anhang6.1 Verbindungsliste



M = Ti, kein L : **1a-Ti** M = Zr, L = py : **1a-Zr** 

R



M = Ti: **1b-Ti** M = Zr: **1b-Zr** 



M = Ti: **1c-Ti** M = Zr: **1c-Zr** 





2-B



2-N

















3-P







9

















Si





## Literaturverzeichnis





# 6.2 Kristallographische Daten

	5	6	15
Summenformel	$C_{34}H_{48}B_2O_4Ti$	$C_{29}H_{39}B_2NO_4Zr$	$C_{24}H_{32}N_2OSiZr$
Molmasse [g/mol]	590,24	578,45	483,83
Farbe	gelb	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/c$	Pbca	$P2_1/n$
Gitterkonstanten:			
a [Å]	17,1147(4)	13,1439(2)	9,5186(2)
b [Å]	12,2358(3)	14,7727(3)	22,0367(5)
c [Å]	17,2454(4)	30,4269(6)	12,0631(3)
α [°]	90,00	90,00	90,00
β [°]	116,707(1)	90,00	109,643(1)
γ [°]	90,00	90,00	90,00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3226,1(1)	5908,0(2)	2383,09(9)
Formeleinheiten Z	4	8	4
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,215	1,301	1,349
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,301 (Mo Kα)	0,405 (Mo Kα)	0,528 (Mo Kα)
Gemessene Reflexe	78869	56622	51743
Symmetrieunabhängige	7408	6775	5755
Beobachtete Reflexe	6050	5375	5078
Anzahl der Parameter	368	381	265
GOF $(F^2)$	1,035	1,044	1,047
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0538	0,0326	0,0221
$wR_2$ (alle Daten)	0,1353	0,0817	0,0528

	16	17	24
Summenformel	$C_{34}H_{50}P_2Si_2Ti_2$	$C_{34}H_{50}P_2Si_2Zr_2$	$C_{24}H_{38}O_2Si_2Ti$
Molmasse [g/mol]	672,66	759,30	462,62
Farbe	gelb	braun	grün
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$
Gitterkonstanten:			
a [Å]	8,2029(3)	10,2106(2)	7,9363(2)
b [Å]	19,0098(6)	44,8771(8)	17,7592(4)
c [Å]	22,6506(7)	8,3716(1)	18,2372(5)
α [°]	90,00	90,00	90,00
β [°]	91,977(1)	112,452(1)	97,136(1)
γ [°]	90,00	90,00	90,00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3529,9(2)	3545,3(1)	2550,5(1)
Formeleinheiten Z	4	4	4
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,266	1,423	1,205
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	5,506 (Cu Kα)	0,767 (Mo Kα)	0,446 (Mo Kα)
Gemessene Reflexe	25597	42505	28838
Symmetrieunabhängige Reflexe	6225	6948	5561
Beobachtete Reflexe	6001	6379	4771
Anzahl der Parameter	371	371	270
$\operatorname{GOF}(F^2)$	1,047	1,218	1,048
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0254	0,0321	0,0296
$wR_2$ (alle Daten)	0,0639	0,0654	0,0798
	ļ		

	27	28	36
Summenformel	$C_{56}H_{73}B_4Cl_2NiO_8PZr$	$C_{34}H_{58}B_4O_8$	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> ClOTi <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	1169,18	638,04	488,74
Farbe	orange	farblos	braun
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/c$	Pbca	$P2_{1}/c$
Gitterkonstanten:			
a [Å]	19,0672(9)	21,9452(4)	11,4906(2)
b [Å]	12,7303(6)	15,4476(3)	8,1444(3)
c [Å]	23,597(1)	22,5330(5)	24,554(1)
α [°]	90,00	90,00	90,00
β [°]	98,415(2)	90,00	101,438(2)
γ [°]	90,00	90,00	90,00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5666,2(5)	7638,7(3)	2252,2(2)
Formeleinheiten Z	4	8	4
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,371	1,110	1,441
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	170(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3,466 (Cu Ka)	0,075 (Mo Ka)	0,843 (Mo Ka)
Gemessene Reflexe	48789	55664	50940
Symmetrieunabhängige	9737	7504	5175
Beobachtete Reflexe	8636	5901	4021
Anzahl der Parameter	641	433	274
$\operatorname{GOF}(F^2)$	1,036	1,057	1,027
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0375	0,0446	0,0319
$wR_2$ (alle Daten)	0,0948	0,1233	0,0733

	39	40	41
Summenformel	$C_{24}H_{24}S_2Ti$	$C_{38}H_{34}S_2Ti_2$	$C_{20}H_{20}S_4Ti_4$
Molmasse [g/mol]	424,45	650,57	580,20
Farbe	rot	braun	dunkelbraun
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/n$	C2/c	C2/c
Gitterkonstanten:			
a [Å]	12,8348(2)	26,6277(6)	18,1469(5)
b [Å]	9,7228(2)	8,9374(2)	8,2013(2)
c [Å]	16,4166(3)	15,8971(3)	15,9455(4)
α [°]	90,00	90,00	90,00
β [°]	91,030(1)	125,653(1)	115,287(1)
γ [°]	90,00	90,00	90,00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2048,30(6)	3074,1(1)	2145,7(1)
Formeleinheiten Z	4	4	4
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,376	1,406	1,796
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,628 (Mo Kα)	0,682 (Mo Ka)	1,829 (Mo Ka)
Gemessene Reflexe	30727	29652	27784
Symmetrieunabhängige Reflexe	5077	3548	2656
Beobachtete Reflexe	4114	3040	2506
Anzahl der Parameter	244	178	119
GOF $(F^2)$	1,041	1,076	1,200
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0290	0,0360	0,0345
$wR_2$ (alle Daten)	0,0742	0,0931	0,0795

	42	45
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> S <sub>2</sub> Zr	C <sub>50</sub> H <sub>45</sub> P <sub>3</sub> Ti
Molmasse [g/mol]	467,77	786,67
Farbe	gelb	braun
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/n$
Gitterkonstanten:		
a [Å]	12,9211(3)	10,1847(5)
b [Å]	9,7977(2)	36,955(2)
c [Å]	16,5906(3)	11,0612(6)
α [°]	90,00	90,00
β [°]	90,569(1)	101,967(1)
γ [°]	90,00	90,00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2100,22(8)	4072,7(4)
Formeleinheiten Z	4	4
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,479	1,283
Temperatur [K]	150(2)	150(2)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,728	0,363
Gemessene Reflexe	45911	61953
Symmetrieunabhängige Reflexe	5208	9845
Beobachtete Reflexe	4801	8556
Anzahl der Parameter	244	491
GOF $(F^2)$	1,057	1,065
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0199	0,0352
$wR_2$ (alle Daten)	0,0512	0,0876
	1	

### Auszüge dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

#### Publikationen:

 $Di-\mu$ -sulfido-bis{[*rac*-1,2-bis( $\eta^{5}$ -4,5,6,7-tetrahydroinden-1-yl)ethane]zirconium(IV)} toluene monosolvate

M. Haehnel, K. Altenburger, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Acta Cryst. E* **2012**, *68*, m1425.

Synthesis and Characterisation of Selected Group 4 Metallocene Complexes with 1,2-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl[1',3',2']dioxaborolan-2'-yl)acetylene

K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3200-3205.

Examples of Different Reactions of Benzyl sulfanyl-Substituted Alkynes with Selected Complexes of  ${\rm Ti}^{\rm II}$  and  ${\rm Co}^{\rm I}$ 

K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. J. Meel, A. Villinger, W. W. Seidel, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *24*, 4258-4267.

Coordination Behavior and Reactivity of  $\alpha$ -Heterosubstituted Trimethylsilylalkynes at Titanoand Zirconocene

K. Altenburger, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5948-5957.

Cyclizations of 1,2-Bis(pinacolylboryl)acetylene at Zirconocene

K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 44-48.

Reactions of  $[Cp_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$  with 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)but-2-yne: Coupling and Isomerization versus Phosphorylation

K. Altenburger, F. Reiß, K. Schubert, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Arndt and U. Rosenthal, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, DOI: 10.1002/ejic.201500032.

Vorträge:

Reactions of  $\alpha$ -Di-heterosubstituted Alkynes with Group 4 Metallocenes

K. Altenburger, M. Haehnel, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal *Catalysis for Sustainable Synthesis (CaSuS) Workshop*, 16. - 18. September 2013, Rostock.

How  $\alpha$ -Heteroatoms of Alkynes influence the Coordination to Titano- and Zirconocene

K. Altenburger, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal *12<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium*, 17. - 19. Februar 2014, Innsbruck.

Poster:

Unusual C-S bond activation by Titanocene [Cp2Ti]

K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, J. Semmler, W. W. Seidel, U. Rosenthal *11<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium*, 6. - 8. Februar 2013, Hannover.

Reactions of  $\alpha$ -Di-Heterosubstituted Alkynes with Group 4 Metallocenes

K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal *16. Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, 19. - 20. September 2013, Bremen.

 $\alpha$ -Heterosubstituted Trimethylsilylalkynes at Titano- and Zirconocene

K. Altenburger, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal *AGICHEM*, 9<sup>th</sup> *Anglo-German Conference on Inorganic Chemistry*, 30. Juli - 01. August 2014, Edinburgh.

 $\alpha$ -Di-Heterosubstituted Alkynes in the Coordination Sphere of Titano- and Zirconocene

K. Altenburger, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal *17. Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, 11. - 12. September 2014, Rostock.