



Bis(η^1, η^5 -pentafulven)titan Komplexe: Reagenzien für selektive Reaktionen mit N–H-aciden Substraten und Katalysatoren in der intramolekularen Alkenhydroaminierung

an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Thomas Janssen

geboren am 31. Mai 1980 in Wilhelmshaven

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus* am Institut für Reine und Angewandte Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit vom September 2006 bis Mai 2010 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller

Tag der Disputation: 02.07.2010

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus für die Bereitstellung des interessanten Themas, die guten und angenehmen Arbeitsbedingungen mit vielen Freiräumen, aber auch steter Hilfestellung.

Herrn Prof. Dr. T. Müller danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Detlev Haase („Ich kann das auch alleine, du musst nicht die ganze Zeit daneben sitzen!“) und Wolfgang Saak („Verstehst das?“) danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen möchte ich mich bei Francesco Fabretti bedanken sowie bei Marlies Rundshagen und Dieter Neemeyer für die NMR-Spektren. Burkhard Stigge danke ich für die Elementaranalysen.

Dem AK Doye und vor allem Rene danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei den Hydroaminierungsreaktionen.

Frau Marion Friedemann („Ich war kurz organisieren.“) gilt mein Dank für das Bereitstellen wichtiger Ausgangsverbindungen, die unermüdliche Hilfsbereitschaft und natürlich auch für viele nette fachfremde Gespräche. Auch den zahlreichen Azubis und Praktikanten möchte ich für die Herstellung von mehr oder weniger sauberen Edukten danken.

Natürlich gilt mein Dank auch den gesamten aktuellen (Annika „Möhre?“, Okko „King Kobalt“, Thomas „Strahli“, Nico „Zirkonium ist träges Titan“, Hanna „Hallo“, Carina „Och man...“, Frank „Kindergarten“) und ehemaligen Mitgliedern (Olli „McLovin“, Markus „pro Klimaerwärmung“, Julia „Mafia Wars“, Mira „lies meinen Artikel“, Kai „Wo ist das Problem?“, Jan „Wusstest du schon...“, Florian „Heizung2“ und Ingmar „noch Kaffee da?“) des AK Beckhaus („Dran bleiben!“) für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft, die gemütlichen und lustigen Abende, das Feierabendbier und die Kaffeepausen. Viele von euch sind nicht nur Kollegen, sondern auch Freunde!

Auch den anderen Arbeitsgruppen der AC und OC danke ich für ständige Hilfsbereitschaft und regen Austausch. Natürlich auch an die Frühstücksrunde einen Dank für viele nette Freitage mit dem neusten Klatsch.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner gesamten Familie bedanken: meinen Großeltern, meinen Eltern die mich immer wissen lassen, dass sie mich in allem unterstützen und meiner Freundin Corinna, die so manches Mal über meine schlechte Laune hinweggesehen hat und durch ihre ständige Motivation nicht wenig zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Abkürzungen und Symbole

Å	Ångström
Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
ber.	berechnet
Bipy	Bipyridin
Bn	Benzyl
br	breit (IR) (<i>broad</i>)
BTMSA	Bis(Trimethylsilyl)acetylen
Bu	Butyl
BzCl	Benzoylchlorid
BzFv	benzanelliertes Pentafulven (Benzofulven)
C	Celsius
c	Cylco (zum Beispiel bei Alkanen)
CI	Chemische Ionisation
cm	Zentimeter
COSY	korrelierte NMR-Spektroskopie (<i>Correlation Spectroscopy</i>)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
C^{exo}	exocyclisches C-Atom bei Pentafulvenen
CGA	Koordinationsöffnungswinkel (<i>Coordination Gap Aperture</i>)
Ct	Centroid/Schwerpunkt (Cp-Liganden)
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR), Tage (<i>days</i>)
dd	Dublett vom Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEDA	<i>N,N'</i> -Diisopropylethylendiamin
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
EI	Elektronenstoß Ionisation
Et	Ethylrest
Fv	Pentafulven
g	Gramm
GC-MS	Gaschromatographie mit anschließender Massenspektroskopie
gef.	gefunden
h	Stunde(n) (<i>hour</i>)
i	<i>iso</i>
Ind	Indenyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen (NMR)
K	Kelvin
L	Ligand (allgemein)
l	Liter
m	Multiplett (NMR), Mittel (IR), Masse (MS), Milli, Meter
M	Metall, Molar, Molekül
Me	Methyl

MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
n	unverzweigt (zum Beispiel bei <i>n</i> -Hexan)
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellepsiod Plot</i>
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	parts per million (NMR)
Py	Pyridyl, Pyridin
Pz	Pyrazin
R	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), Stark (IR), Sekunde
T	Temperatur
t	Triplett (NMR), tertiär (<i>t</i>)
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl, Tetramethylsilan (NMR)
TON	Turnover Number
Tol	<i>p</i> -Tolyl
UV	Ultra-Violett
Vis	sichtbares Licht (<i>visible ight</i>)
w	schwach (IR) (<i>weak</i>)
wt%	Gewichtsprozent
xs	Überschuss (<i>Excess</i>)
Z	Formeleinheit der Zelle, Ladung
Zers.	Zersetzung
z. B.	zum Beispiel
α	Kegelwinkel der Cp-Liganden
β	Ct–Ti–Ct-Winkel bei Metallocenderivaten
γ	Winkel zwischen der R–N–R- und der N–Ti–L-Ebene
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge (Spektroskopie)
η	hapto
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
μ	verbrückend
ν	Frequenz

Zusammenfassung

Seit über 10 Jahren werden im AK *BECKHAUS* Pentafulvenkomplexe früher Übergangsmetalle synthetisiert und ihre Reaktivität untersucht. Dabei stellen die sperrig substituierten Bis(pentafulven)titanokomplexe ($\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2$)₂Ti (**1a**: CR₂: Adamantyliden, **1b**: R: *p*-Tolyl) und die benzannelierten Derivate **2** (**2a**: CR₂: Adamantyliden, **2b**: R: *p*-Tolyl) wertvolle Reagenzien zur Synthese von Titanocenderivaten dar.

In dieser Arbeit wurden die Aktivitäten von **1a**, **1b** und **2b** in intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen von geminal disubstituierten Aminoalkenen auf Grund ihrer Ähnlichkeit zu den oft verwendeten Hydroaminierungskatalysatoren Cp₂TiMe₂ und Ind₂TiMe₂ untersucht. Alle drei Komplexe sind gute Hydroaminierungskatalysatoren, aber die besten Ergebnisse wurden mit dem Bis(benzofulven)derivat **2b** erhalten.

Zusätzlich konnte das bekannte Reaktionsmuster von **1** und **2** mit Elektrophilen zu den entsprechenden Titanocenderivaten auf N–H-acide Reagenzien wie Amine, Imine und Hydrazine übertragen werden und in stöchiometrischen Reaktionen Ti–N-haltige Produkte erhalten werden. So konnten aus Anilinderivaten (H₂N–Ar, Ar: *p*-Tolyl, 1-Naphthyl) die Bisamide ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{–CHR}_2$)₂Ti(NHAr)₂ **18a** - **d** in hohen Ausbeuten und unter milden Bedingungen isoliert werden. Durch eine vergleichbare Reaktion von **1** mit Benzophenonimin konnten die Bisenamide ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{–CHR}_2$)₂Ti(N=CPh)₂ **21a** und **21b** erhalten werden.

Das katalytisch relevante Amin **14a** (H₂N–R¹, R¹: CH₂C(Ph)₂CH₂CH=CH₂) bildet in der stöchiometrischen Reaktion mit **1a** das Monoamid ($\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CR}_2$)($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{–CHR}_2$)Ti(NHR¹) **19**, welches kristallographisch charakterisiert werden konnte. Im Gegensatz zur Reaktion von **1** mit Anilinderivaten wird bei dieser Reaktion nur ein Fulvenligand zu dem Cp-Derivat protoniert, während der andere intakt bleibt.

Titanstickstoffdoppelbindungen wurden durch die Reaktion von **1a** mit 1,1-Diphenylhydrazin erhalten. Auf diese Weise konnte das Hydrazidotitanocen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{–CHR}_2$)₂Ti=N–N(Ph)₂ kristallographisch als Pyridinaddukt (py) **22** charakterisiert werden. Bei der Reaktion von **1b** mit 1,1-Diphenylhydrazin und Pyridin (py) zu ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{–CHR}_2$)Ti(=N–N(Ph)₂)(–N–N(Ph)₂)py **23b** werden drei unterschiedliche Ti–N-Bindungen gebildet (dative Ti–N-Bindung: Ti–py 2.211(2) Å, Ti–N-Einfachbindung: Ti–NNPh₂¹⁻ 1.968(2) Å, Ti–N-Doppelbindung: Ti–NNPh₂²⁻ 1.738(1) Å). Die Synthese von **23b** wird durch die Abspaltung eines protonierten Fulven-Liganden begleitet.

Generell sind die Komplexe **1** und **2** wertvolle Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen und wirkungsvolle Reagenzien zur Synthese von Ti–N-haltigen Titanocenderivaten.

Summary

For over 10 years the research group *BECKHAUS* has synthesized pentafulvene complexes of early transition metals and has examined their reactivity. In this process the bulky substituted bis(pentafulvene)titanium complexes ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2$)₂Ti (**1a**: CR₂ : adamantylidene, **1b**: R: *p*-tolyl) and the corresponding benzannelated derivatives **2** (**2b**: CR₂: adamantylidene, **2b**: R: *p*-tolyl) have proved to be valuable reagents for the preparation of titanocene derivatives.

In this work the activity of **1** and **2b** in intramolecular catalytic hydroamination reactions of geminally disubstituted amino alkenes are examined due to the similarity of **1a**, **1b** and **2b** to the often applied hydroamination catalysts Cp₂TiMe₂ and Ind₂TiMe₂. While all three complexes are competent hydroamination catalysts, best results were achieved with the bis(benzofulvene) derivative **2b**.

In addition, the well known reaction scheme of **1** and **2** with electrophilic compounds to give titanocene derivatives was transferred to N–H-acidic compounds like amines, imines and hydrazines to get Ti–N containing compounds by stoichiometric reactions. In this way, the bisamides ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{--CHR}_2$)₂Ti(NHAr)₂ **18a** - **d** are prepared in high yields under mild conditions by using aniline derivatives (H₂N–Ar, Ar: *p*-tolyl, 1-naphthyl). The bisenamides ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{--CHR}_2$)₂Ti(N=CPh₂)₂ **21a** and **21b** are formed in a similar reaction of **1** with benzophenone imine.

In contrast to this, the employment of the catalytic relevant amine **14a** (H₂N–R¹, R¹: CH₂C(Ph)₂CH₂CH=CH₂) in the stoichiometric reaction with **1a** leads to the monoamide ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2$)($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{--CHR}_2$)Ti(NHR¹) **19**, characterized by X-ray diffraction. Unlike in the reaction of **1** with the aniline derivatives only one fulvene ligand is protonated to give the Cp-derivative while the other remains intact.

Titanium nitrogen double bonds were formed by treatment of **1a** with 1,1-diphenylhydrazine. In that manner, the hydrazido titanocene ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{--CHR}_2$)₂Ti=N–N(Ph)₂ was structurally characterized as the pyridine adduct **22**. Three different Ti–N bonds are formed in one step by reaction of **1b** with 1,1-diphenylhydrazine and pyridine (py), leading to ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{--CHR}_2$)Ti(=N–NPh₂)(–N–NPh₂)py **23b** (dative Ti–N bond: Ti–py 2.211(2) Å, single Ti–N bond: Ti–NNPh₂¹⁻ 1.968(2) Å, double Ti–N bond: Ti–NNPh₂²⁻ 1.738(1) Å). The formation of **23b** is accompanied by the liberation of one protonated fulvene ligand.

Generally, the complexes **1** and **2** are valuable catalysts in hydroamination reactions and effective reagents to prepare Ti–N containing titanocene derivatives.

Inhaltsverzeichnis

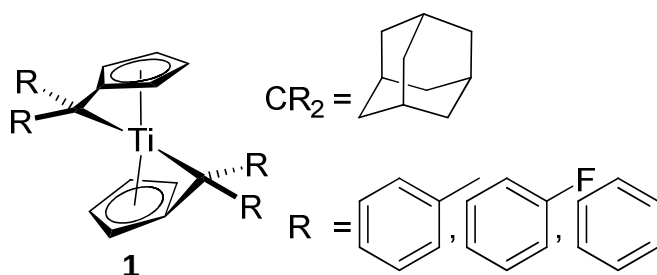
1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Grundlagen	5
2.1	Titanocene und Titanocenderivate	6
2.1.1	Titankomplexe mit Pentafulvenliganden	9
2.1.2	Abknickwinkel und Slipparameter in Fulvenmetallkomplexen	14
2.1.3	Reaktionen von Titankomplexen mit Fulvenliganden	15
2.2	Kegel- und Öffnungswinkel (CGA) von Titanocenderivaten	18
2.3	Titankomplexe mit Amido-, Imido- und Hydrazidoliganden	23
2.3.1	Titankomplexe mit Amin- oder Amidoliganden	25
2.3.2	Titankomplexe mit Imidoliganden	28
2.3.3	Titankomplexe mit Hydrazidoliganden	37
2.4	Hydroaminierungsreaktionen	44
3.	Ergebnisse und Diskussion	49
3.1	Hydroaminierungsversuche	50
3.2	Reaktionen mit Aminen	52
3.2.1	Reaktionen mit Anilinderivaten	53
3.2.2	Reaktion mit katalytisch relevantem Alkenylamin	62
3.2.3	Reaktionen mit Ammoniak	65
3.3	Reaktion mit Benzophenonimin	68
3.4	Reaktion mit <i>N,N</i> -Diphenylhydrazin	72
3.4.1	Synthese des Hydrazidotitanocenderivats	72
3.4.2	Synthese der Mono(cyclopentadienyl)titandi[hydrazido(1+/2+)]derivate ..	76
3.5	Strukturdiskussion: Kegelwinkel α und CGA	80
3.6	Bis(adamantylidenbenzofulven)titan	82
4.	Zusammenfassung und Ausblick	86
5.	Experimenteller Teil	92
5.1	Spezielle Arbeitstechniken und Analytik	92

5.2	Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel	93
5.3	Einzelbeschreibung der Versuche	96
6.	Kristallographischer Anhang	104
7.	Legende nummerierter Verbindungen	110
8.	Literaturverzeichnis.....	113

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Seit nunmehr über 10 Jahren werden im Arbeitskreis *BECKHAUS* Bis(pentafulven)-komplexe des Titans **1** untersucht.^[1, 2] Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte *DIEKMANN* eine Reihe neuer Bis(pentafulven)titan Komplexe isolieren (Abbildung 1.1).^[3]

Bis(pentafulven)titan Komplexe **1**:



Bis(benzofulven)titan Komplexe **2**:

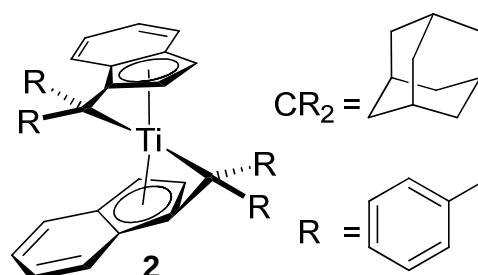


Abbildung 1.1. Bis(fulven)titan Komplexe **1** und Bis(benzofulven)titan Komplexe **2**

Der erste synthetisierte Bis(pentafulven)titan Komplex ist das 1985 synthetisierte Bis(diphenylfulven)titan welches damals durch eine Substitutionsreaktion aus dem Bis(aren)titan(0)komplex (Aren = Toluol) mit dem Diphenylfulven isoliert werden konnte. Erschwerend bei dieser Synthese ist die Herstellung des aufwendig herstellbaren Bis(aren)titan(0)komplexes. Er wird durch Cokondensation von Toluol mit Titandampf gebildet.^[4, 5]

Durch die im Arbeitskreis *BECKHAUS* entwickelten Synthesen sind verschiedene Fulvenkomplexe des Titans gut zugänglich. Neben den Bis(fulven)titan Komplexen konnten auch eine Reihe an Mono(fulven)titan Komplexen generiert werden, die zum Teil ähnliche Eigenschaften aufweisen.^[6-8] Generell handelt es sich bei der Synthese um die Reduktion von Titanchloriden wie $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, CpTiCl_3 oder Cp^*TiCl_3 mit Magnesium in Gegenwart des Fulvens.^[1, 2, 9, 10] Diese Methode ist auch für die Synthese der Bis(fulven)titan Komplexe **1** und **2** gut geeignet. *DIEKMANN* konnte zeigen, dass der Einsatz von $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ als Titanquelle zu verbesserten Ausbeuten führt.^[3, 11]

Für die koordinierten Fulvene lassen sich generell die zwei in Abbildung 1.2 gezeigten Grenzstrukturen formulieren: die gewinkelte (**B1**) und die planare Grenzstruktur (**B2**).

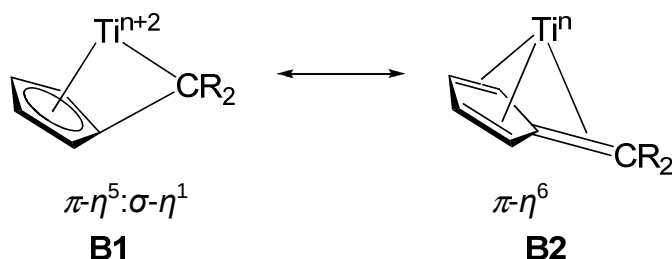


Abbildung 1.2. Grenzstrukturen **B1** und **B2** von Fulventitankomplexen

Neben der Synthese ist auch die Reaktivität der Mono(fulven)titankomplexe sowie der Bis(fulven)titankomplexe **1** und **2** untersucht worden. Dabei sind vor allem elektrophile Angriffe am exocyclischen C-Atom (C^{exo}) der Fulvenliganden bevorzugt. Dieses Reaktionsmuster ist gut zu verstehen, wenn die Grenzstruktur **B1** betrachtet wird. Besonders bei der Reaktion mit H-aciden Verbindungen (HX) wie Chlorwasserstoff (HCl) und Alkoholen (HOR), aber auch bei anderen Elektrophilen wie Carbonylverbindungen (Ketone, Aldehyde) und Nitrilen ist dieses Reaktionsmuster immer wieder zu finden (Abbildung 1.3).^[6-8]

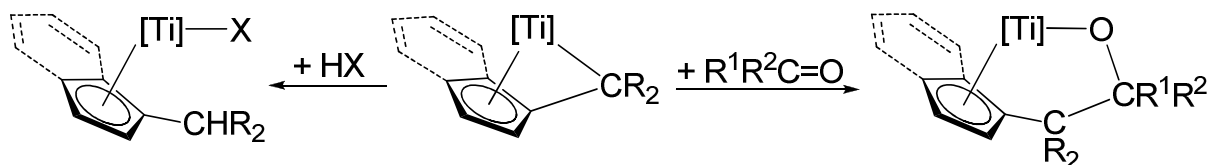


Abbildung 1.3. Allgemeines Reaktionsschema von Fulventitankomplexen mit H-aciden Verbindungen (HX) und Carbonylverbindungen ($\text{R}^1\text{R}^2\text{C=O}$)

Im Rahmen dieser Arbeit sollte im ersten Teil dieses bereits bekannte Reaktionsmuster der Bis(fulven)titankomplexe **1** und **2** genutzt werden, um eine neue Synthesestrategie für Ti–N-Bindungshaltige Metallocenderivate zu entwickeln. Dabei sollte untersucht werden, wie **1** mit primären Aminen reagiert. Denkbar wäre die doppelte Deprotonierung, wie in Abbildung 1.4 gezeigt, und eine Ausbildung eines Titanimidokomplexes **C**.

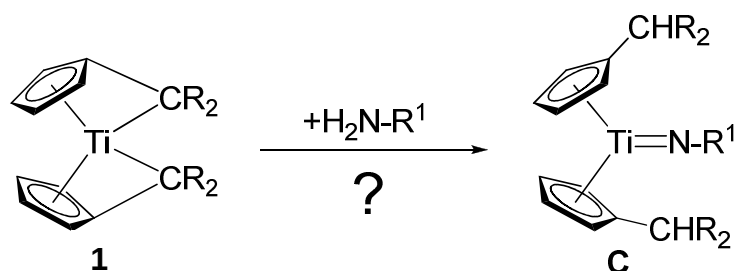


Abbildung 1.4. Ausbildung eines Titanimidokomplexes **C**

Titanimidokomplexe **1** sind von Interesse, da sie eine vielseitige Folgechemie eingehen und im Zusammenhang mit unterschiedlichen Katalysezyklen diskutiert werden, wie zum Beispiel bei der Distickstoffaktivierung^[12-16] und Hydroaminierungsreaktionen^[17-29] von Alkenen und Alkinen.

Neben den primären Aminen sollten auch die Reaktionen mit anderen N–H-aciden Verbindungen wie Imine und Hydrazine untersucht werden. Vor allem letztere haben in den letzten Jahrzehnten für viel Aufmerksamkeit gesorgt, da auch Hydrazido-Zwischenstufen im Katalysezyklus der Distickstoffaktivierung gefunden wurden. Zusätzlich ist eine ähnlich vielseitige Folgechemie wie bei den Titanimidokomplexen bekannt.^[12, 21, 30-48]

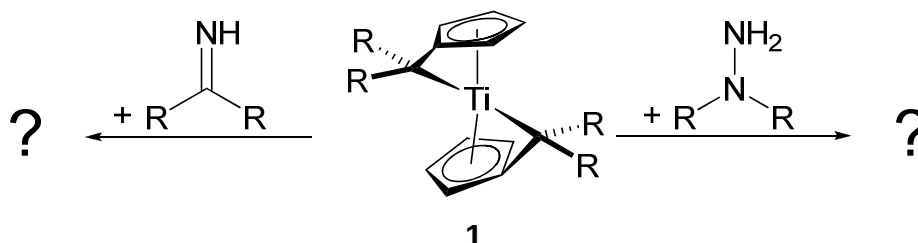


Abbildung 1.5. Reaktion von **1** mit Iminen und Hydrazinen

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob die Bis(fulven)titan-komplexe **1** und **2** geeignete Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen sind. Dieser Teil sollte in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis *DOYE* durchgeführt werden.

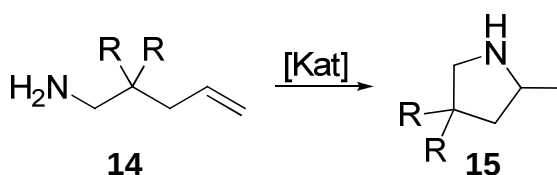


Abbildung 1.6. Intramolekulare Hydroaminierungsreaktion (Kat: **1** und **2**)

Die Ähnlichkeit von **1** und **2** zu den Dialkyltitanocenen Cp_2TiMe_2 und $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$, die zu den häufig genutzten Präkatalysatoren gehören,^[49-51] macht auch die Bis(fulven)-titankomplexe **1** und **2** zu interessanten Präkatalysatoren. Allerdings sind die Bis(fulven)titan-komplexe **1** und **2** schon bei Raumtemperatur sehr reaktiv, im Gegensatz zu Cp_2TiMe_2 und $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$, die hohe Temperaturen brauchen, um mit Aminen zu reagieren.^[49, 52, 53] Auf dieser Tatsache aufbauend sollten die Aktivitäten der Komplexe **1** und **2** in intramolekularen Alken-Hydroaminierungsreaktionen zur Bildung der Pyrrolidinderivate **15** (Abbildung 1.6) untersucht werden. Des Weiteren

wurden Bis(pentafulven)titan-komplex **1** als Werkzeug zur Untersuchung von mechanistischen Details der titankatalysierten, intramolekularen Hydroaminierung verwendet. Zu diesem Zweck sollten auch stöchiometrische Reaktionen von Bis(pentafulven)titan-komplexen **1** mit dem katalytisch relevanten Alkenylamin **14** durchgeführt werden. Das zentrale Element bei diesen Reaktionen war, Edukte einzusetzen, die auch erfolgreich in den katalytischen Hydroaminierungsreaktionen verwendet wurden.

Während Komplexe mit Imidoliganden bei der durch Titan katalysierten Hydroaminierungsreaktion von Alkinen als katalytisch aktive Spezies weitestgehend akzeptiert sind,^[17] ist der Katalysezyklus für die intramolekulare Hydroaminierungsreaktion von Alkenen mit Titan-Katalysatoren noch nicht vollständig geklärt. Aus diesem Grund sollten vor allem Hinweise auf alternative Insertionsmechanismen^[54] und der Verlust des Cp- (bzw. Ind-) Liganden während der katalytischen Reaktion untersucht werden.^[55]

2. Grundlagen

Die heutige Forschung im Bereich der Metallocenchemie ist sehr umfassend und dehnt sich über das gesamte Periodensystem der Elemente aus.^[56-58] Der Beginn der Metallocenchemie ist auf die Synthese des Ferrocens von *PAUSON* und *KEALY* 1951^[59] (Abbildung 2.1) zurückzuführen. Im darauf folgenden Jahr konnte die bis dahin unbekannte Koordinationsweise der Cyclopentadienylliganden (Cp) von *FISCHER*, *WOODWARD* und *WILKINSON* aufgeklärt werden.^[60-62] Die sandwichartige Anordnung der Cyclopentadienylliganden am Eisenzentrum und die damit verbundene, neuartige η^5 -Bindung führte zu weiteren Forschungen und zu einer Reihe weiterer Metallocenverbindungen später Übergangsmetalle des Typs Cp_2M . Neben der Synthese von Ruthenocen Cp_2Ru ^[63] und Nickelocen Cp_2Ni ^[64] gelang auch schon im Jahre 1953 die Synthese von Metallocenderivaten früher Übergangmetalle, wie zum Beispiel Dibromobis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium (Zirconocendibromid) Cp_2ZrBr_2 , Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)vanadium Cp_2VCl_2 und Dibromobis(η^5 -cyclopentadienyl)titan Cp_2TiBr_2 ^[64]. Dabei ist die Metallocenchemie nicht auf die Nebengruppen beschränkt, sondern auch Hauptgruppen-Metallocene wie das Magnesocen Cp_2Mg ^[65] und Calcocen Cp_2Ca ^[66], aber auch Germanocen Cp_2Ge ^[67] und Stannocen Cp_2Sn ^[68] sind bekannt (Abbildung 2.1).

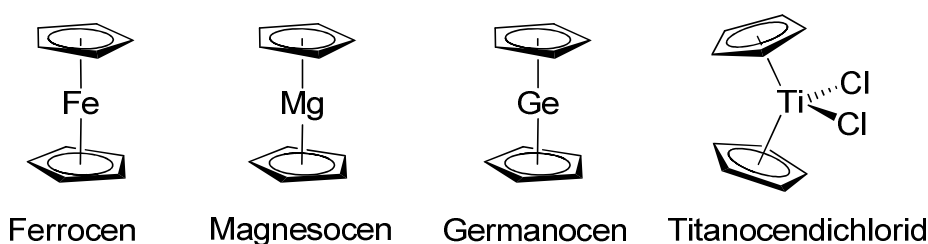


Abbildung 2.1. Auswahl bekannter Metallocenderivate

Metallocene elektronreicher Übergangsmetalle (vorrangig späte Übergangsmetalle) besitzen normalerweise eine axialsymmetrische Sandwichstruktur wie beim Ferrocen, während im Gegensatz dazu Metallocenderivate früher Übergangsmetalle häufig eine gewinkelte, sogenannte *bent*-Metallocenstruktur besitzen. Dabei beträgt der Ct–M–Ct-Winkel β (Ct = Centroid, Schwerpunkt des Cyclopentadienylliganden) im Ferrocen und vergleichbaren Metallocenen später Übergangmetalle 180° . Im Falle der *bent*-Metallocene früher Übergangsmetalle werden entsprechend der gewinkelten Struktur dieser Verbindungen kleinere Werte gefunden (siehe auch Kapitel 2.2).

Der Elektronenmangel dieser Metallocenderivate führt häufig zur koordinativen Absättigung des Metallzentrums durch zusätzliche Metall–Ligand-Wechselwirkungen. Daher werden für die frühen Übergangmetalle häufig Metallocenderivate Cp_2ML_n mit weiteren ($n = 1, 2$ oder 3) Liganden L gefunden.

2.1 Titanocene und Titanocenderivate

1953 wurde Dibromobis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV) Cp_2TiBr_2 als erstes Titanocenderivat synthetisiert und charakterisiert.^[64] Aber erst die Entdeckung von ZIEGLER bereits zwei Jahre später, dass Titanverbindungen in Gegenwart von Aluminiumorganen die Polymerisation von Ethylen bei niedrigen Drücken ermöglichen,^[69] führte zu einer weit ausgeprägten Titanocenchemie.^[70-72]

Aufgrund des Elektronenmangels der freien Titanocene (14-Elektronen-Systeme) kommt es häufig durch die Ausbildung zusätzlicher Titan–Ligand-Wechselwirkungen zur Verringerung des Elektronenmangels gegenüber der 18-Elektronen Regel und damit zur koordinativen Absättigung des Metallzentrums durch weitere Liganden. Stehen keine weiteren Liganden zur Verfügung, entsteht daher nicht das freie Titanocen, sondern das zweikernige, Hydrid-verbrückte $\mu\text{-}\eta^5, \eta^5$ -Fulvalendiyl-bis(μ -hydrido- η^5 -cyclopentadienyltitan) (Abbildung 2.2 links). Der Elektronenmangel an den Titanzentren wird somit durch die Hydridobrücken verringert und das Titanocen wird durch eine schwache Wechselwirkung zwischen den Titan(III)-d1-Zentren weiter stabilisiert. Auch das Decamethyltitanocen [Cp^*Ti] ist in dieser Form nicht stabil, so dass eine Hydridspezies mit einem Fulvenliganden ausgebildet wird, wodurch ein 16-Elektronenkomplex gebildet wird (Abbildung 2.2 rechts).^[73]

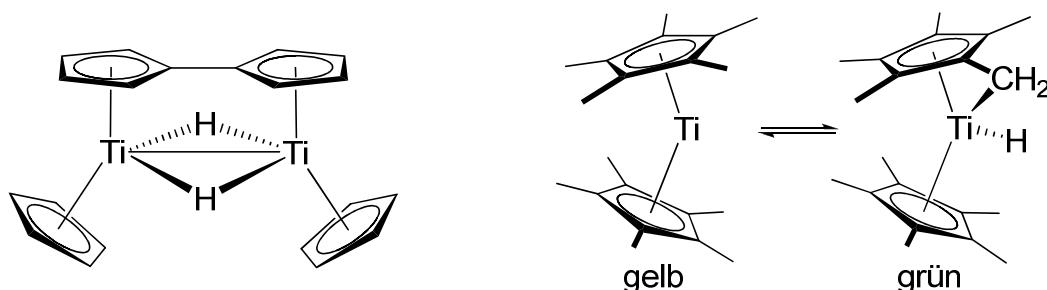


Abbildung 2.2. Folgeprodukte von Cp_2Ti und Cp^*_2Ti

Obwohl das Titanocenfragment ohne zusätzliche Liganden instabil ist, gelang es LAWLESS 1998^[74] sowie MACH 1999^[75] durch Austausch einer Methylgruppe gegen

die sterisch anspruchsvollen *t*-Butyldimethylsilyl- bzw. Trimethylsilylgruppen am 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Cp*) die ersten stabilen Titanocene ohne zusätzliche Liganden zu charakterisieren. Beide Titanocenderivate weisen eine axialsymmetrische Sandwichstruktur mit einem Ct–Ti–Ct-Winkel β von 180° auf und haben keine weiteren Liganden am Ti-Zentrum (Abbildung 2.3). Vergleichbar zu diesen freien Titanocenen ist das von Nixon synthetisierte $(P_3(Ct-Bu)_2)_2Ti$ aus dem Jahr 1999. Dabei sind formal drei CH-Gruppen des Cyclopentadienyl-Liganden durch je ein isolobales Phosphoratom ausgetauscht worden.^[76]

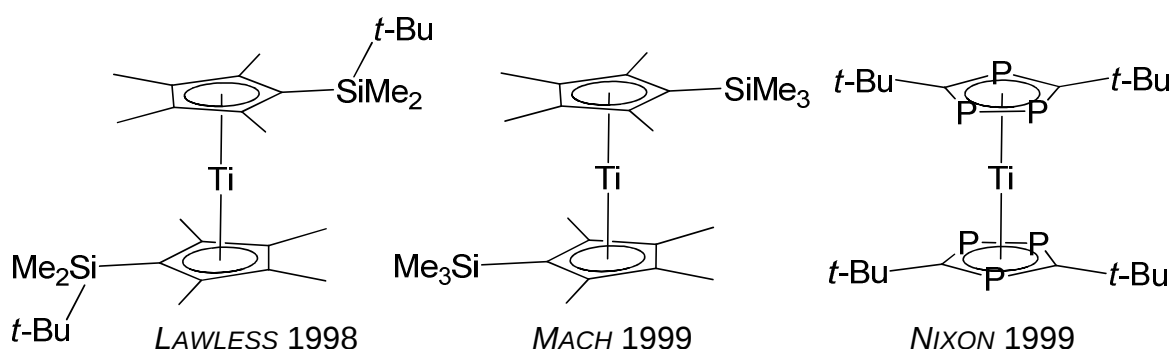


Abbildung 2.3. Stabile freie Titanocene von LAWLESS, MACH und NIXON

Auch wenn freie Titanocene mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylderivaten zugänglich sind, sind *bent*-Titanocenderivate mit zusätzlichen Liganden deutlich verbreiteter und finden mannigfaltige Anwendungen.^[77-85] Um Reaktionen mit „freien“ Titanocenen durchführen zu können, werden diese oft *in situ* generiert. Dabei spielt vor allem die Reduktion von Titanocenderivaten der Oxidationsstufe IV am Titanzentrum eine große Rolle. Zum Beispiel ist die Reduktion von [Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)] Cp_2TiCl_2 mit Magnesium weit verbreitet, um das freie Titanocen *in situ* zu generieren und dieses sofort zur Reaktion zu bringen.^[71, 86] Andere gute Reduktionsmittel für diese Synthesestrategie sind Lithium, Natriumamalgam und Natriumnaphthalid, wobei anschließend die entsprechenden Nebenprodukte entfernt werden müssen, da sie zum Teil unerwünschte Nebenreaktionen hervorrufen können. Ein Beispiel ist Magnesiumchlorid $MgCl_2$, das aufgrund seines lewissauren Charakters zu Nebenreaktionen führen kann.^[87-90] Die Titanocenderivate des Typs Cp_2TiL_2 , wobei L typische σ -Donor- π -Akzeptorliganden (L: CO, H_2CCH_2) oder PMe_3 sind, lassen sich prinzipiell als Titanocenquellen nutzen. Allerdings gehen die austretenden Liganden oftmals störende Nebenreaktionen ein.

Eine wirkungsvolle Quelle für intermediär erzeugte freie Titanocene stellt das sogenannte ROSENTHAL-Reagenz **5** dar. Dabei handelt es sich um einen Titanocen-

acetylenkomplex. Als Acetylen findet das inerte Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) Verwendung. Dabei hat BTMSA den großen Vorteil, dass es wenig reaktiv ist und einen niedrigen Siedepunkt hat, so dass es einfach durch Destillation oder Waschen mit organischen Lösungsmitteln aus dem Produkt entfernt werden kann.^[91-93] Diese Vorteile sind Basis für eine weit ausgedehnte Folgechemie der *ROSENTHAL*-Titanocenquellen,^[94-102] die auch im Arbeitskreis *BECKHAUS* häufig genutzt werden.^[103-108]

Neben den genannten Titanocendihalogeniden und dem *ROSENTHAL*-Reagenz sind viele weitere Titanocenderivate bekannt. Dabei spielen generell die alkylligand-haltigen Titanocenderivate $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}_3)_2$ (**A**, R = Alkyl) eine große Rolle. Diese Komplexe sind für eine große Anzahl unterschiedlichster Anwendungen in der Katalyse^[52, 83, 85, 109-113] sowie für stöchiometrische Reaktionen^[56, 77, 84, 114-123] bekannt, wobei auch die Zirkonium- und Hafniumderivate eine große Rolle spielen.

Der einfachste Vertreter der Verbindungsklasse der alkylligand-haltigen Titanocenderivate ist das Dimethyltitanocen Cp_2TiMe_2 , das bereits 1956 von *WILKINSON* isoliert werden konnte.^[124] Dabei ist Cp_2TiMe_2 deutlich weniger reaktiv als auf den ersten Blick zu erwarten. Es reagiert zum Beispiel nicht mit Elektrophilen wie Wasser, so dass es nach erfolgter Synthese sogar damit gewaschen werden kann.^[113, 125] Trotzdem reagiert es langsam mit Licht und Sauerstoff.^[113] Mechanistische Studien belegen, dass der *SCHROCK*-artige Titanocencarbenkomplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ die aktive Spezies ist, welche aus Cp_2TiMe_2 durch thermische α -Eliminierung von Methan *in situ* generiert werden kann (Abbildung 2.4).^[113, 126]

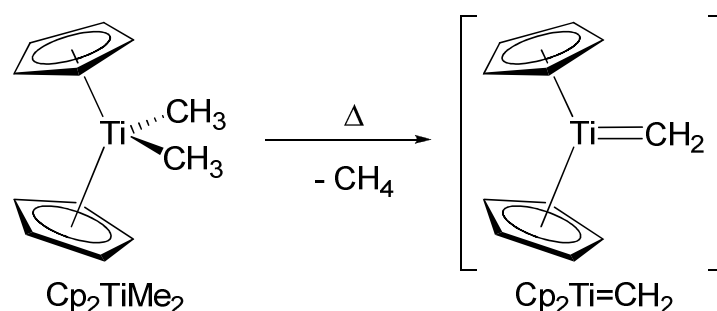


Abbildung 2.4. Bildung eines intermediären Carbenititankomplexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ aus Cp_2TiMe_2 durch thermische α -Eliminierung

Da für die Bildung des intermediär gebildeten Carbenititankomplexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ hohe Temperaturen nötig sind, werden viele katalytische Verwendungen entsprechend bei hohen Temperaturen durchgeführt. Eine praktische Anwendung für Cp_2TiMe_2 ist die Transformation von Ketogruppen zu Methylengruppen,^[112, 127] wobei

die Reaktion deutlich weniger empfindlich auf Luft und Feuchtigkeit reagiert als das ebenfalls einsetzbare *TEBBE*-Reagenz (Cp_2TiCl_2 , AlMe_3), welches zudem basischer ist. Außerdem ist Cp_2TiMe_2 weniger sauer als das *WITTIG*-Reagenz, was bei der Verwendung von enolisierbaren Ketonen oder säure- oder basenempfindlichen Komponenten von Vorteil sein kann.^[113]

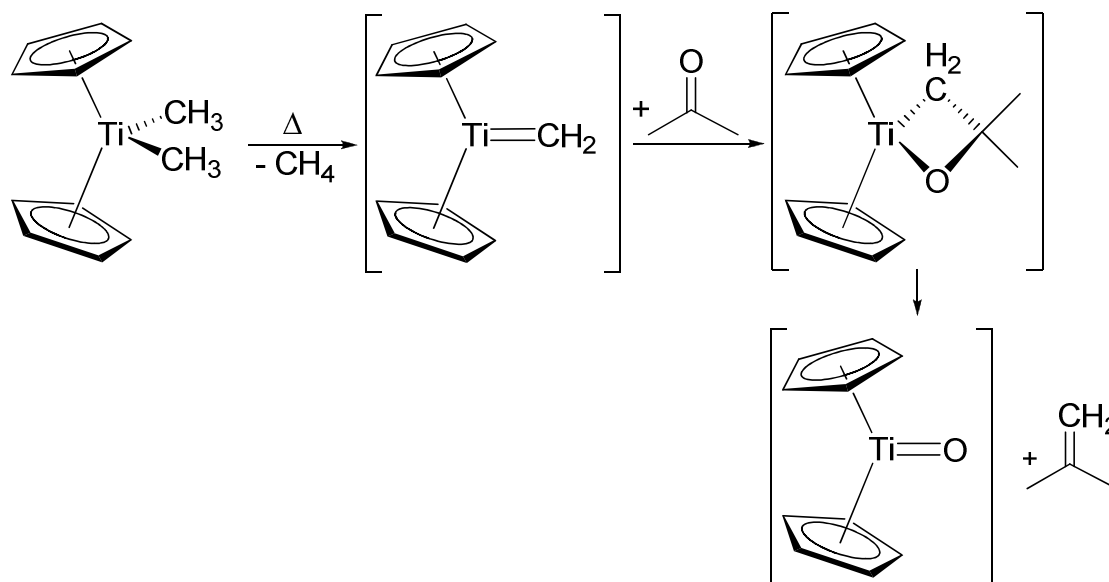


Abbildung 2.5. Carbonyl-olefinierung unter Verwendung von Cp_2TiMe_2 (*PETASIS*-Reagenz)^[83, 85, 113, 127]

2.1.1 Titankomplexe mit Pentafulvenliganden

Durch formale Kombination vom Cp-Anion mit dem σ -gebundenen Alkyl­liganden in Dialkyltitanocen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) **A** sind die in Abbildung 2.6 gezeigten Bis(pentafulven)titan­komplexe **B** zugänglich. Neben den formal so zu erhaltenen Pentafulvenen gibt es eine Reihe weiterer Fulvene wie Tria- und Heptafulvene, die hier allerdings keine weitere Beachtung finden, Die diskutierten Pentafulvene werden im Folgenden als Fulvene bezeichnet.

In Fulvenligandkomplexen sind für das Fulven die dipolare, gewinkelte (**B1**) und die kovalente, planare Grenzstruktur (**B2**) zu beachten. In der kovalenten Grenzstruktur (**B2**) liegt ein olefinisch gebundenes Trien mit einer $\pi\eta^6$ -Koordination vor, während das Fulven in der dipolaren Grenzstruktur (**B1**) $\pi\eta^5:\sigma\eta^1$ gebunden vorliegt (siehe Abbildung 2.6). Der Abknickwinkel des exocyclischen Kohlenstoffatoms (C^{exo}) aus der Ebene des Fünfrings ist dabei ein Indikator, wie groß der jeweilige Anteil der beiden Grenzstrukturen ist.

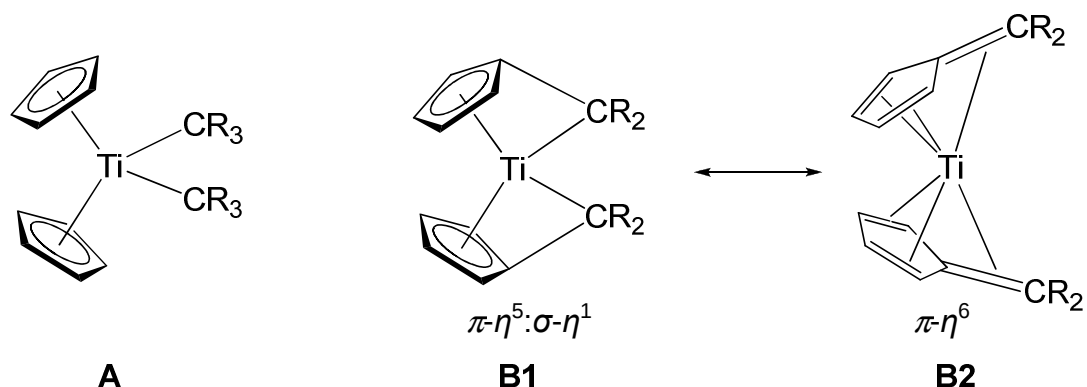


Abbildung 2.6. Titanocenderivate des Typs $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CR}_3)_2$ (**A**) und Bis(fulven)titan-komplexe **B** (**B1** $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$ -, **B2** $\pi\text{-}\eta^6$ -Koordination)

Die für die Synthese benötigten Fulvene können in den meisten Fällen durch eine Kondensationsreaktion von Cyclopentadien mit Ketonen bzw. Aldehyden erhalten werden, die die entsprechenden Reste besitzen.^[128-130] Es sind jedoch auch andere Darstellungswege bekannt.^[131, 132]

Fulvene können ebenfalls in zwei mesomeren Grenzstrukturen beschrieben werden. Zuerst die neutrale Form mit einer exocyclischen Doppelbindung **B2**. Des Weiteren als Betain, in dem der Fünfring anionisch aromatisch und des exocyclische Kohlenstoffatom C^{exo} positiv geladen ist **B1**. Die zwitterionische Grenzform liegt je nach Substitutionsmuster am exocyclischen Kohlenstoffatom C^{exo} des freien Fulvens in nur ca. 5 bis 10 % vor, was mittels UV-Absorptions- und NMR-Spektroskopie bestimmt werden kann, indem das Dipolmoment gemessen wird.^[133-135] Durch diese Resonanzstrukturen wird auch das Reaktionsverhalten von Fulvenen verständlich, da sie zum Beispiel in *DIELS-ALDER*-Cycloadditionen sowohl als Diene als auch als Dienophile auftreten können. Dieses führt zum Teil dazu, dass Fulvene bei tiefen Temperaturen gelagert werden müssen, da sie ansonsten dimerisieren.^[131] Diese oftmals unerwünschten Reaktionen lassen sich durch Wahl geeigneter, sterisch anspruchsvoller Reste am exocyclischen Kohlenstoffatom vermeiden.^[3, 11]

Bereits 1974 wurde von *BERCAW* ein Fulven-Hydrid-Titankomplex formuliert, der aus dem freien Decamethyltitanocen $[\text{Cp}^*\text{Ti}]$ gebildet wird.^[73] Der erste vollständig charakterisierte Titankomplex mit Fulvenligand wurde 1982 ebenfalls von *BERCAW* ausgehend von Cp^*TiMe_2 isoliert, welches durch Thermolyse Methan (CH_4) abspaltet und den Tetramethylfulventitankomplex $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CH}_2)\text{CH}_3]$ bildet.^[136]

Allerdings kommt es bei dem Versuch durch weitere Thermolyse bei höheren Temperaturen den Bis(fulven)titanokomplex $\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CH}_2)_2$ zu bilden zwar zur

Abspaltung eines zweiten Methanmoleküls, aber es wird statt des intakten Cp*-Liganden eine zur exocyclischen Doppelbindung *ortho*-ständige Methylgruppe aktiviert. Somit kommt es zur Bildung des 1,2,3-Trimethyl-4,5-dimethylen-cyclopentenyl-Ligandkomplexes $\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^7\text{-C}_5\text{Me}_3(=\text{CH}_2)_2)$, der dann allerdings nicht mehr als $\pi\eta^5\text{-}\sigma\eta^2$ -Koordination beschrieben wird, sondern viel mehr als η^3 -allyl- η^4 -dien-Koordination.^[137]

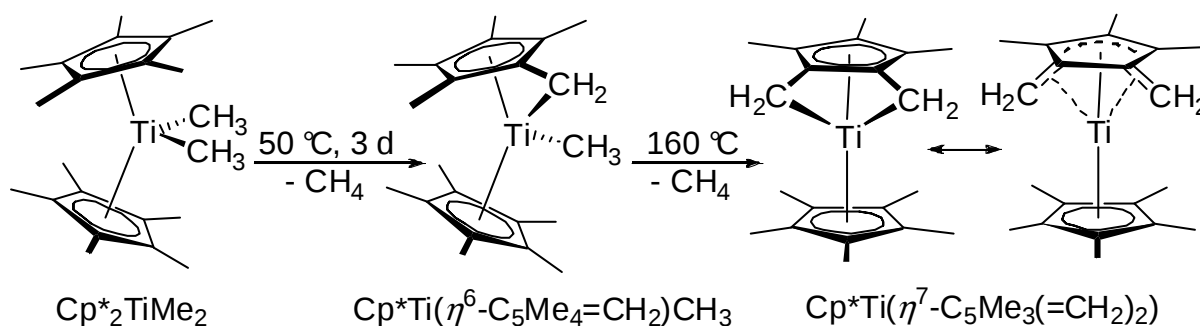


Abbildung 2.7. Durch Thermolyse induzierte intramolekulare Bildung von Fulvenliganden am Titanzentrum aus $\text{Cp}^*_2\text{TiMe}_2$

Damit wurde schon damals deutlich, dass die Bis(fulven)titankomplexe schwerer zugänglich sind als die häufiger vorkommenden Mono(fulven)titankomplexe, die weitere Liganden tragen.

Eine Synthesestrategie zur Darstellung von Mono(fulven)titankomplexen ist zum Beispiel die Reduktion von Cp^RTiCl_3 ($\text{Cp}^R = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Ind}, \text{Cp}^{t\text{-Bu}}$) mit Magnesium, Natrium oder auch Natriumamalgam in Gegenwart eines Äquivalentes Fulven ($\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2$), wodurch $\text{CpTi}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Cl}$ und seine Derivate zugänglich sind.

Auf diesem Weg können $\text{CpTi}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Cl}$ ($\text{R} = p\text{-Tolyl}^{[6]}$ oder $\text{R}^1 = t\text{-Bu}, \text{R}^2 = \text{H}^{[7]}$), $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Cl}$ ($\text{R} = p\text{-Tolyl}^{[6]}$ oder $\text{R}^1 = t\text{-Bu}, \text{R}^2 = \text{H}^{[7]}$) und $\text{IndTi}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Cl}$ ($\text{R} = p\text{-Tolyl}^{[8]}$) erhalten werden. Auch benzannelierte Mono(benzofulven)titan-komplexe wie $\text{Cp}^*\text{TiCl}(\text{BzFv})$ ($\text{R} = p\text{-Tolyl}$) können so isoliert werden (Abbildung 2.8).^[8]

Auch bei den Mono(fulven)titankomplexen liegen die beiden Grenzstruktur **B1** mit $\pi\eta^5\text{:}\sigma\eta^1$ - und **B2** mit $\pi\eta^6$ -Koordination vor.

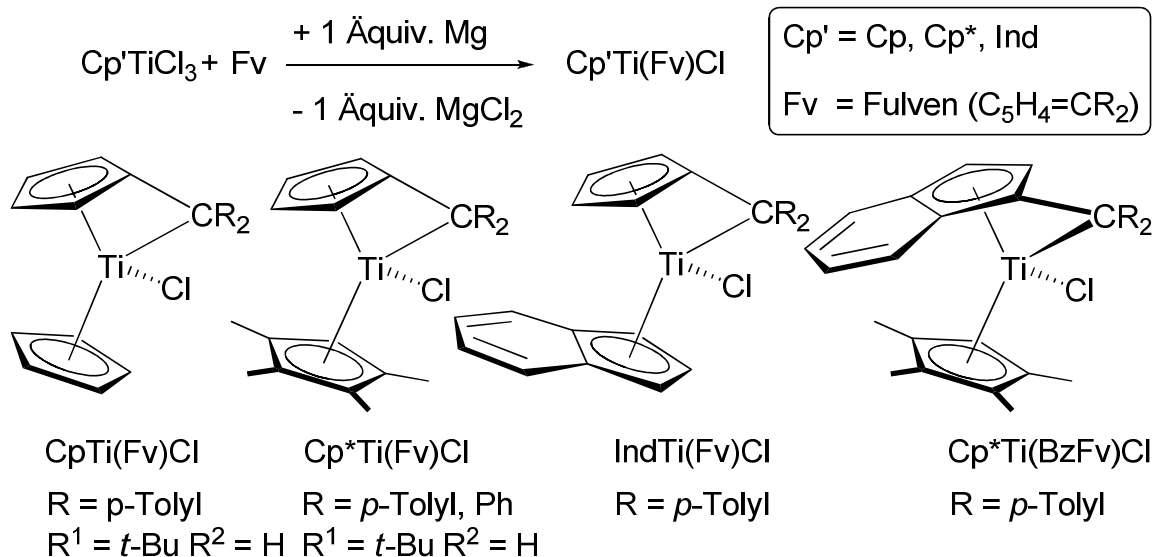


Abbildung 2.8. Im Arbeitskreis *BECKHAUS* entwickelte Synthese von Mono(fulven)-titankomplexen CpTiCl(Fulven)

Bei vollständiger Reduktion von Cp*TiCl₃ durch drei Äquivalente Natriumamalgam und in Gegenwart eines Äquivalentes Fulven ($\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2$) bildet sich der dinukleare Distickstofftitankomplex $[\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Ti}]_2\text{N}_2$ (R = *p*-Tolyl, *p*-F-Phenyl oder CR₂ = Adamantyliden), in dem das Distickstoffmolekül *end-on*-gebunden vorliegt (siehe Abbildung 2.9).

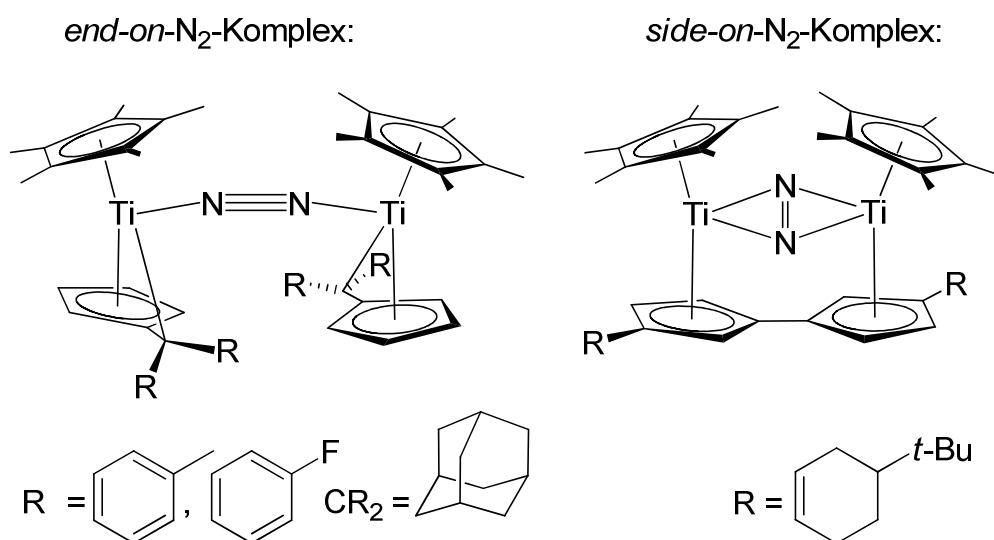
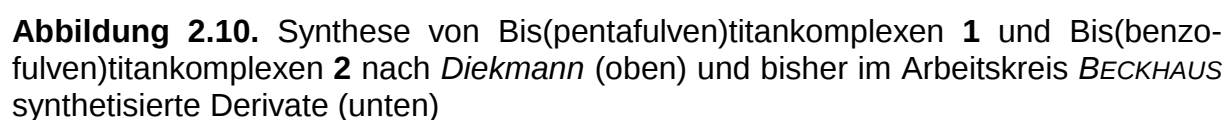


Abbildung 2.9. Distickstofftitankomplexe mit Fulvenliganden aus dem AK *BECKHAUS*

Bei Verwendung des Fulvens mit *p-t*-Bu-Cyclohexenylrest am C^{exo} kommt es anscheinend zunächst zur Bildung des analogen N₂-Ti-Komplexes, aus dem im Anschluss allerdings durch Umlagerung ein weiterer Distickstofftitankomplex entsteht, in dem das N₂-Molekül *side-on*-gebunden vorliegt. Dabei wird das Fulven

Später gelang es *HEINRICHS*^[1] und *BOCKSTIEGEL*^[2] aus dem Arbeitskreis *BECKHAUS*, andere 6,6-Diarylfulvene durch Reduktion des Titan-tetrachlorid-THF-Addukts $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ mit Magnesium zu erzeugen. Dieser Syntheseweg wurde auch in abgewandelter Form von *DIEKMANN* verwendet, um aus dem Titan-trichlorid-THF-Addukt $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ ein Adamantyliden-Derivat **1a** ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2$)₂Ti (CR_2 = Adamantyliden) und zwei benzanellierte Derivate **2** zu synthetisieren (Abbildung 2.10). Dabei stellte sich heraus, dass Bis(pentafulven)titan-komplexe durch die Reduktion von $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ mit Magnesium in Gegenwart des sterisch anspruchsvoll substituierten Pentafulvens in noch höheren Ausbeuten erhalten werden, als bei der Verwendung des Titan-tetrachlorid-THF-Addukts $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ als Titanquelle.^[3, 11]



Bei den benzanellierten Fulvenen handelt es sich zwar ebenfalls um Pentafulvene, sie werden jedoch in den folgenden Kapiteln zur Unterscheidung als Benzofulvene bezeichnet.

Formal handelt es sich bei den Bis(fulven)titankomplexen **1** und **2** um Titan(0)verbindungen, zumindest wenn die Fulvene als neutrale, olefinische Liganden betrachtet werden. Dabei gelten Gruppe-IV-(0)-Verbindungen generell und Titan(0)verbindungen im Speziellen, als relativ selten in der metallorganischen Chemie.^[140] Es kann auch eine dianionische Grenzstruktur formuliert werden, was ein Titan(IV)-Zentrum zu Folge hätte. Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erklärt, können die beiden Grenzformen (Abbildung 2.6) **B1** mit $\pi\eta^5:\sigma\eta^1$ - und **B2** mit $\pi\eta^6$ -Koordination zur Erklärung der Bindungssituation herangezogen werden.^[141]

2.1.2 Abnickwinkel und Slippparameter in Fulvenmetallkomplexen

Zum Vergleich der Struktur von Fulvenligandkomplexen können verschiedene Parameter herangezogen werden. So kann zum Beispiel der Abnickwinkel Θ des exocyclischen C-Atoms (C^{exo}) aus der Ebene des Fünfringes bestimmt werden. Dabei kann Θ als Maß für die Anteile der in Abbildung 2.6 gezeigten Grenzstrukturen angesehen werden. Je größer Θ , desto größer ist der Anteil der gewinkelten Grenzstruktur **B1** mit Ti(IV) und umso kleiner ist der Anteil der planaren Grenzstruktur **B2** mit Ti(0).

Zusätzlich kann bei Fulventitankomplexen ein *Ringslippage* beobachtet werden, was bedeutet, dass sich das Titanzentrum nicht mittig über dem Fünfring befindet und somit nicht die gleiche Ti–C-Bindungslängen zu allen fünf Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylrings vorliegt. In Fulventitankomplexen ist das Titanzentrum häufig in die Richtung der exocyclischen Doppelbindung verschoben, so dass der Ti–C^{ipso}-Abstand der kürzeste ist.

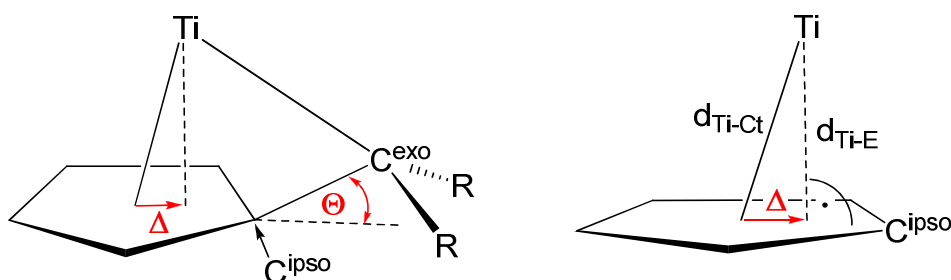


Abbildung 2.11. Abnickwinkel und *Ringslippage* bei Fulvenliganden

Als Maß für diese Verschiebung kann der *Ringslip*-Parameter Δ bestimmt werden. Dieses kann durch eine einfache Rechnung unter Zuhilfenahme des Satzes des Pythagoras nach

$$\Delta = \sqrt{d_{\text{Ti-E}}^2 - d_{\text{Ti-Ct}}^2}$$

aus dem Titancentroidabstand $d_{\text{Ti-Ct}}$ und dem Abstand des Titanzentrums zur Ringebene $d_{\text{Ti-E}}$ bestimmt werden. In Tabelle 2.1 sind Abknickwinkel Θ und Slipparameter Δ der Bis(fulven)titankomplexe **1** und **2** angegeben.

Tabelle 2.1. Abknickwinkel Θ und Slipparameter Δ der Bis(fulven)titankomplexe **1a**, **b** und **2a**, **b**

	1a*	1b	2a	2b
Winkel Θ [°]	37 40	34.1 35.3	35.4 34.4	34.6 32.6
Abstand Δ [Å]	0.27 0.36	0.282 0.267	0.316 0.375	0.309 0.346

* Bedingt durch eine mäßige Qualität des Einkristalls können für **1a** nur weniger genaue Werte angegeben werden.^[11]

Die Abknickwinkel Θ und Slipparameter Δ von Bis(fulven)titankomplexen können einen Hinweis darauf geben, wie stark die jeweiligen Anteile der Grenzformen **B1** und **B2** (Abbildung 2.6) sind. In der Grenzform **B2** sollte das Fulven völlig planar sein, so dass Θ null wäre. Bei Grenzform **B1** kommt es durch die Delokalisierung der Doppelbindungen zur Abwinklung der $\text{C}^{\text{ipso}}-\text{C}^{\text{exo}}$ -Bindung aus der Fünfringebene und damit zu höheren Θ -Werten. Ein weiteres Merkmal der Grenzform **B2** ist das Ringslippage und damit höhere Δ -Werte.

Die hohen Θ - und Δ -Werte deuten auf einen hohen dianionischen Charakter und somit auf einen hohen Anteil der mesomeren Grenzform **B1** hin.

2.1.3 Reaktionen von Titankomplexen mit Fulvenliganden

Im Gegensatz zu den bekannten Dialkyltitanocen-Verbindungen^[113, 125, 136] sind Bis(fulven)titankomplexe schon bei Raumtemperatur sehr reaktiv, zum Beispiel gegenüber Elektrophilen wie Wasser und Luftsauerstoff.^[9] Bei Kontakt der Feststoffe oder Lösungen mit Luft kann eine schnelle Reaktion durch einen Farbwechsel von blau-grün (Bis(pentafulven)titankomplexe **1**) bzw. braun (Bis(benzofulven)titan-komplexe **2**) zu gelb beobachtet werden.

Eine bereits 1985 von *GREEN* vorgestellte Reaktion von Bis(fulven)titankomplexen ist die reversible Addition von Kohlenmonoxid.^[139] Dabei wird die Reaktivität von Fulven-titankomplexen und speziell die Chemie der Bis(fulven)titankomplexe durch die Nukleophilie des exocyclischen C^{exo}-Atoms der Fulvenliganden und die Elektrophilie des Titanzentrums bestimmt. Entsprechend kommt es bei der Reaktion mit H-aciden Substraten (HX) häufig zur Protonierung an der C^{exo}-Position und zur Addition des verbleibenden Anions (X⁻) an das Titanzentrum.^[2, 3, 11, 142] Auch die Insertion von Ketonen und Nitrilen in die Ti–C^{exo}-Bindung folgt diesem Reaktionsmuster (Abbildung 2.12).^[2, 143, 144]

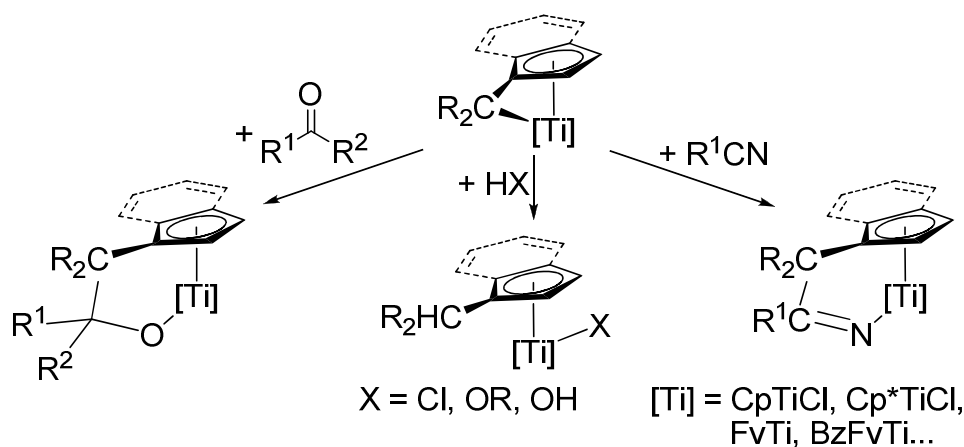


Abbildung 2.12. Allgemeines Reaktionsverhalten von Fulventitankomplexen

So konnte *SCHERER* die Reaktion der dinuklearen Distickstofftitankomplexe $[\text{Cp}^*(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Ti}]_2\text{N}_2$ ($\text{R} = p\text{-Tolyl}$, $\text{CR}_2 = \text{Adamantyliden}$) mit Wasser untersuchen. Bei Zugabe stöchiometrischer Mengen Wasser wird ein μ -Oxokomplex gebildet, bei dem beide C^{exo}-Positionen protoniert sind. Bei einem Überschuss (xs) an Wasser werden die Fulvenliganden abgespalten und ein Tetratitanahexaoxadamantan-Cluster $(\text{Cp}^*\text{Ti})_4\text{O}_6$ gebildet, bei dem die Titanatome die Brückenpositionen im Adamantylgrundgerüst besetzen und über die sechs Sauerstoffatome verbrückt sind (Abbildung 2.13).^[9]

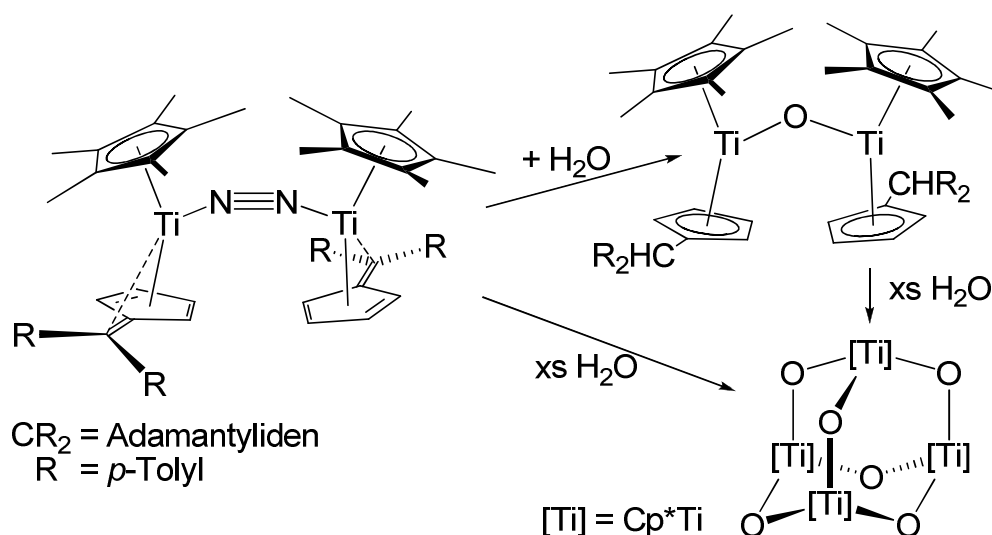


Abbildung 2.13. Reaktion von Distickstofffulventitankomplexen mit Wasser

Als Beispiel speziell für das Reaktionsverhalten von Bis(fulven)titankomplexen soll hier die Reaktion von Bis(di-*p*-tolylfulven)titan **1b** und Bis(di-*p*-tolylbenzofulven)titan **2b** mit HCl aufgeführt werden, bei der das entsprechende Titanocendichloridderivat generiert wird (Abbildung 2.14).^[2, 3, 11]

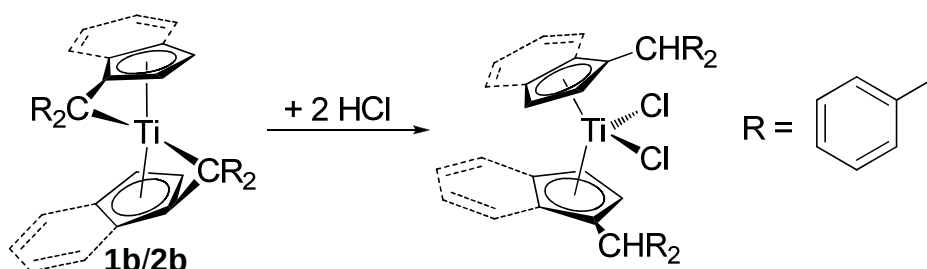


Abbildung 2.14. Reaktion von Bis(di-*p*-tolylfulven)titan **1b** und Bis(di-*p*-tolylbenzofulven)titan **2b** mit Chlorwasserstoff

Dieses Reaktionsmuster, bei dem durch Protonierung der C^{exo} -Position das entsprechende Cp-Derivat entsteht und die anionischen Reste an das Titanzentrum gebunden wird, soll auch im Folgenden eine zentrale Rolle spielen. Dabei ist im Allgemeinen davon auszugehen, dass die entstandenen Verbindungen ein verzerrt tetraedisches Titan(IV)-Zentrum aufweisen und häufig deutlich weniger reaktiv sind als die Bis(fulven)titankomplexe.

Außerdem sind für die *end-on*-Distickstofffulventitankomplexe (Abbildung 2.9) Insertionsreaktionen verschiedener Elemente und Verbindungen in die $\text{Ti}-\text{C}^{\text{exo}}$ -Bindung bekannt. So konnte bei der Reaktion mit den Chalkogenen Selen und Tellur die Abspaltung der Fulvenliganden und die Bildung eines $(\text{Cp}^*\text{Ti})_6\text{E}_8$ -Clusters ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) beobachtet werden. Der gebildete Grundkörper kann als sechsfach flächen-

überkappter Würfel bezeichnet werden, wobei die Chalkogen-Atome E ($E = \text{Se}, \text{Te}$) auf den Ecken des Würfels und die Cp^*Ti -Einheit über den Würfelflächen angeordnet sind (Abbildung 2.15).^[9]

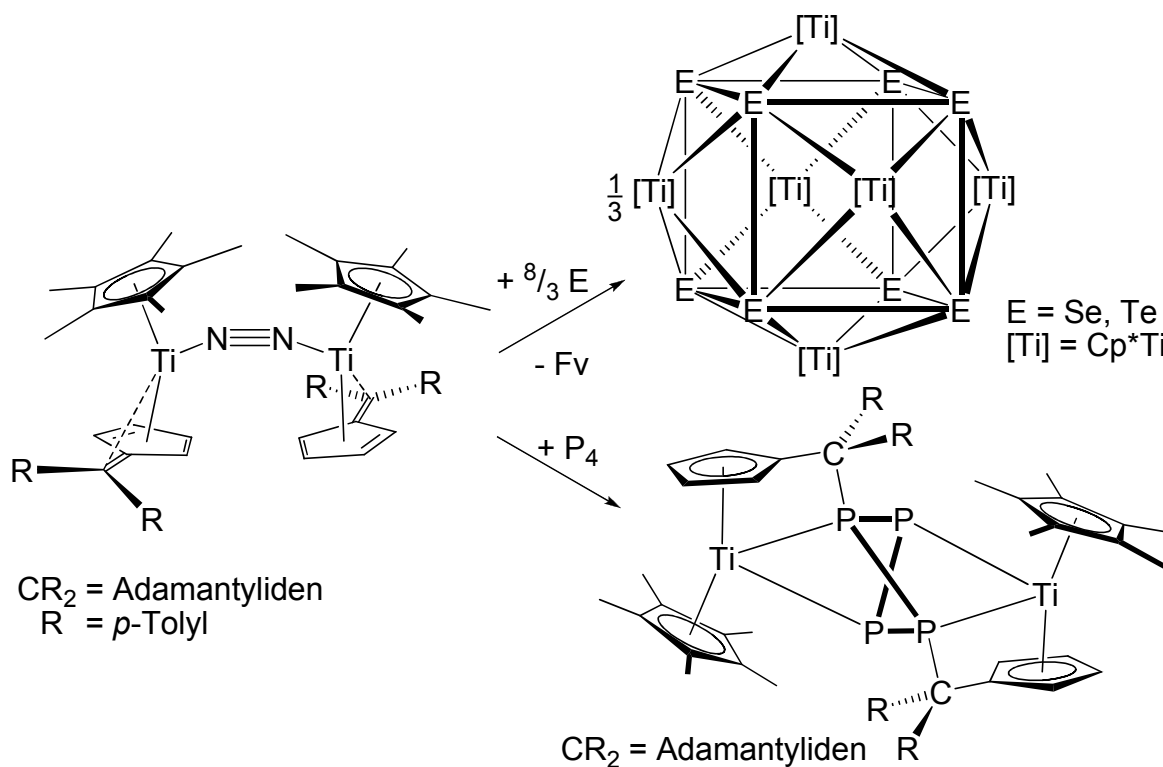


Abbildung 2.15. Reaktionen der Distickstofffulventitankomplexe mit Chalkogenen und weißem Phosphor

Auch die Reaktion mit weißem Phosphor (P_4) ist untersucht worden. Dabei bildet sich ein stark verzerrter P_4 -Tetraeder, der eher als gewellter Ring zu beschreiben ist. Eine Besonderheit ist hier die Ausbildung einer $\text{P}-\text{C}^{\text{exo}}$ -Bindung (Abbildung 2.15).^[145]

2.2 Kegel- und Öffnungswinkel (CGA) von Titanocenderivaten

Zur vergleichenden Betrachtung der Molekülstruktur von Titanocenderivaten bzw. Metallocenderivaten im Allgemeinen können verschiedene geometrische Parameter herangezogen werden. So lässt sich der Kegelwinkel α verschieden substituierten Cyclopentadienylderivaten bestimmen, um den sterischen Anspruch dieser Liganden zu ermitteln. Diese Verfahrensweise zeigt deutliche Analogien zum *TOLMAN*'schen Kegelwinkel zur Klassifizierung von Phosphanen.^[146] Nachfolgend sollen Cp-Derivate untersucht werden. Mit Kenntnis der Kegelwinkel α der substituierten Cp-Liganden lassen sich die Koordinationsöffnungswinkel CGA (**C**oordination **G**ap **A**pture) als Maß für die potentiellen Möglichkeiten zur Koordination von weiteren Substraten,

bestimmen.^[147-149] So können in Folgereaktionen bei Metallocenen mit einem großen CGA auch sterisch anspruchsvolle Substrate reagieren, während ein kleiner Koordinationsöffnungswinkel dieses verhindert. Allerdings ist dieses für Zirconocenderivate etablierte Verfahren nur eingeschränkt auf Fulvenkomplexe übertragbar, da diese eine eingeschränkte bzw. gehemmte Drehbarkeit um die Metallfulvenbindung aufweisen.

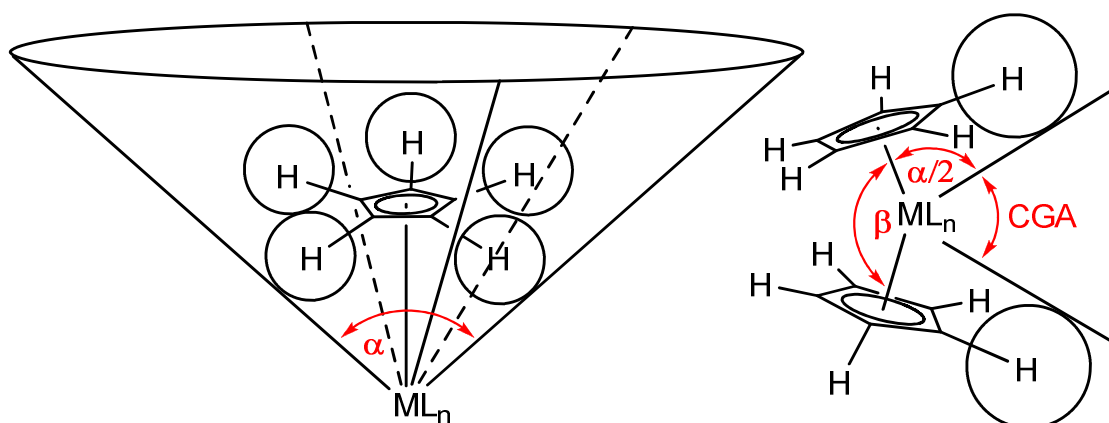


Abbildung 2.16. Kegelwinkel (α) von Cp-Liganden, „Coordination Gap Aperture“-Winkel (CGA) und Ct–Ti–Ct-Winkel (β) (L = Ligand, n = Anzahl an L)

Wie in Abbildung 2.16 bzw. Abbildung 2.17 gezeigt, ist der Halbkegelwinkel $\alpha/2$ nicht nur vom Substitutionsmuster am Cp-Liganden abhängig, sondern auch vom Ti–Ct-Abstand (d_{Ti-Ct}). Zur Bestimmung müssen Daten aus Einkristallröntgenstrukturanalysen vorliegen, wie der $Ct^{Cp1}-Ti-Ct^{Cp2}$ -Winkel β (Ct = Schwerpunkt Cp-Ligand). Zu beachten bleibt, dass sich bei unterschiedlichen Substitutionsmustern an den Cp-Liganden auch unterschiedliche α_{Cp} (α_{Cp1} und α_{Cp2}) ergeben.

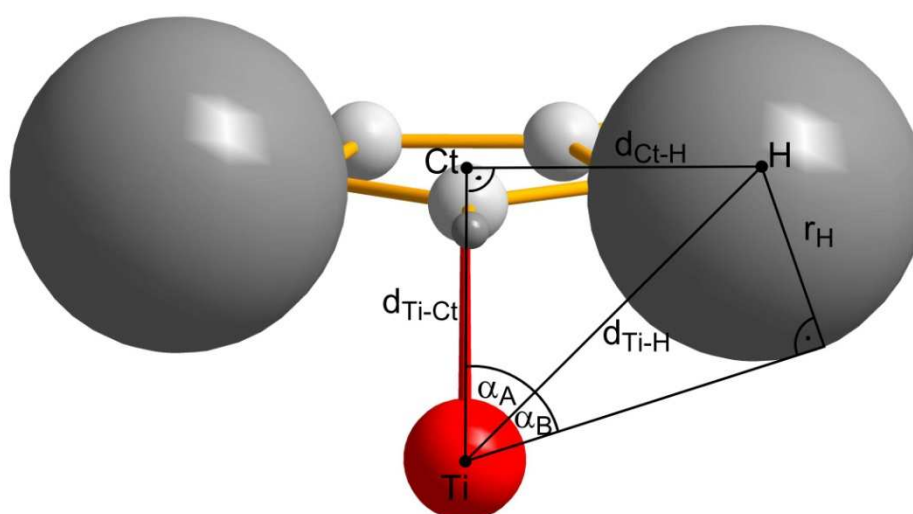


Abbildung 2.17. Berechnung des Kegelwinkels von Cp-Liganden

Liegen die Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse vor, so kann der Halbkugelwinkel $\alpha/2$ in zwei Teilwinkel α_A und α_B unterteilt werden, wie in Abbildung 2.17 gezeigt. Während α_A einfach mittels Auswertungssoftware wie zum Beispiel *Diamond 3* direkt aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden kann, muss α_B über geometrische Verfahren bestimmt werden. Dafür wird das gezeigte rechtwinklige Dreieck konstruiert und der Atomabstand ($d_{\text{Ti-H}}$) vom Mittelpunkt des Titanatoms zum Mittelpunkt des Wasserstoffatoms bestimmt. Außerdem wird der *VAN-DER-WAALS*-Radius von Wasserstoff (r_{H}) von 1,1 Å verwendet,^[150] von dem der erhaltene Kegelwinkel α und damit auch der CGA-Winkel abhängig ist. Wird ein größerer *VAN-DER-WAALS*-Radius zu Grunde gelegt, wird α größer und damit der CGA-Winkel kleiner. Nun kann mittels der Gleichung

$$\sin \alpha_B = \frac{r_{\text{H}}}{d_{\text{Ti-H}}}$$

der Sinus des Winkels α_B bestimmt werden, aus dem dann der Winkel α_B hervorgeht. Daraus kann wiederum der GGA-Winkel bestimmt werden: Bei zwei verschiedenen substituierten Cp-Liganden (Cp1 und Cp2) mit der Gleichung

$$\text{CGA} = 360^\circ - \frac{\alpha_{\text{Cp1}}}{2} - \frac{\alpha_{\text{Cp2}}}{2} - \beta \quad \text{bzw.} \quad \text{CGA} = 360^\circ - \alpha_{\text{Cp}} - \beta$$

bei zwei gleichen Liganden.^[147] Bei der Betrachtung der erhaltenen Werte für den Kegelwinkel α und CGA-Winkel muss beachtet werden, dass bei der Berechnung von freier Drehbarkeit der Cp-Liganden ausgegangen wurde und der minimale CGA bestimmt wurde. Bei der Auswertung der *ansa*-Titanocene wurden nur die Substituenten in β -Position zur Brücke betrachtet. Beim Vergleich der Strukturparameter muss beachtet werden, dass es sich um die Verwendung von Molekülstrukturen im Festkörper handelt. Diese können in Lösung abweichen, was zum Beispiel auf Packungs- und Lösungsmittelleffekte zurückzuführen ist.

Tabelle 2.2. Ct–Ti–Ct-Winkel β , Kegelwinkel α und CGA-Winkel für ausgewählte Titanocenderivate:

		Ct–Ti–Ct ^a Winkel β [°]	Kegelwinkel α [°] ^b	CGA [°]
Cp_2TiCl_2 ^[151]		131	134	95
$(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu\text{-Cl})_2$ ^[152]	Ti1 ^c	132	138	90
	Ti2	131	137	91
$\text{Cp}_2\text{Ti}''\text{Bichinolin}''^{\text{d}}$ ^[106]		134	136	90
Cp_2TiMe_2 ^[153]		135	133/140	89
$\text{CpCp}^*\text{TiCl}_2$ ^[154]		132	137/163	78

$\text{Cp}''_2\text{TiCl}_2$ ^[155]	133	152	75
$\text{Cp}^*\text{Cp}^R\text{TiCl}_2$ (R = <i>neo</i> -Pentyl) ^[156]	131	165/156	68
CpCp^RTi (R = $\text{SiMe}_2t\text{-Bu}$) ^[157]	131	136/195	63
$\text{Cp}'''_2\text{TiCl}_2$ ^[158]	134	166	60
$\text{Cp}^R_2\text{TiCl}_2$ (R = NMe_2) ^[159]	134	165	61
$\text{Cp}^R_2\text{TiCl}_2$ (R = CHp-Tolyl_2) ^[11]	132	170	58
$\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ ^[160]	137	166	57
$\text{Cp}''''_2\text{TiCl}_2$ ^[161]	134	169	57
$\text{Cp}^R\text{Cp}^*\text{TiCl}_2$ (R = Adamantyl) ^[145]	134	166/174	56
$\text{Cp}(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{TiCl}_2$ ^[162]	135	144/198	54
$(\text{Cp}^{i\text{-Pr}})_2\text{TiCl}_2$ ^[163]	133	173	54
$(\text{C}_5\text{Ph}_2\text{Me}_2\text{H})_2\text{TiCl}_2$ ^[164]	133	182/178	47
$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Ph})_2\text{TiCl}_2$ ^[165]	138	181	41
$(1,2\text{-}t\text{-BuC}_5\text{H}_3)_2\text{TiCl}_2$ ^[166]	132	190	38
$(1,3\text{-}t\text{-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{TiCl}_2$ ^[167]	132	193	35
$\text{Cp}^R_2\text{TiCl}_2$ (R = CMe_2Ph) ^[168]	131	195	34
$\text{Cp}^R_2\text{TiCl}_2$ (R = 1,1,2-Me-Propyl) ^[169]	131	199	29
$(\text{C}_5\text{Me}_4t\text{-Bu})_2\text{TiCl}_2$ ^[170]	138	195	27
$\text{Ind}^R_2\text{TiCl}_2$ (R = CHp-Tolyl_2) ^[11]	127	212/204	25

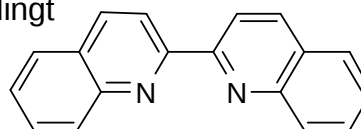
freie Titanocene

$[\text{C}_5(\text{SiMe}_3)\text{Me}_4]_2\text{Ti}$ ^[75]	180	196	<0
$[\text{C}_5(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})\text{Me}_4]_2\text{Ti}$ ^[74]	180	199	<0

ansa-Titanocenderivate

$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ ^[171]	121	132	107
$\text{H}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{TiMe}_2$ ^[172]	122	132	107
$\text{Ph}_2\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ ^[173]	128	135	97
$\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ ^[174]	129	134	97
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}_2)\text{TiCl}_2$ ^[175]	129	134	97
$\text{Me}_2\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ ^[173]	128	138/135	95
$\text{H}_6\text{C}_3(\text{Cp}_2)\text{TiCl}_2$ ^[176]	133	140	87
$\text{PhP}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{TiCl}_2$ ^[177]	130	152/151	79
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{TiCl}_2$ ^[178]	133	157/158	70
$\text{H}_4\text{C}_2(3\text{-}t\text{-Bu-Cp})_2\text{TiCl}_2$ ^[179]	129	186/184	46

^a Ct = Schwerpunkt des Cp-Liganden, ^b Abweichungen für Kegelwinkel α für gleiche Liganden werden gefunden bedingt durch Packungseffekte, ^c $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu\text{-Cl})_2$ Daten für beide Titanzentren, ^d Bichinolin =



Beim Vergleich der in Tabelle 2.2 aufgeführten Werte fällt auf, dass die Ct–Ti–Ct-Winkel β nur wenig variieren. Sie liegen zwischen 127° und 138° für die angeführten

Titanocenderivate bzw. 121° und 133° für die *ansa*-Titanocenderivate, welche typisch für die tetraedisch verzerrte Koordinationsumgebung von Titanatomen sind. Deutlich stärker variieren die Kegelwinkel α der unterschiedlichen Liganden und die daraus resultierenden CGA-Winkel. Der Kegelwinkel α von Cp-Liganden liegt zwischen 133° und 140° , zu finden in Cp_2TiMe_2 , wodurch sich ein CGA-Winkel von 89° ergibt.^[153] In Cp_2TiCl_2 liegt ein Wert von 134° sowie ein CGA-Winkel von 95° vor, welches der größte der hier angeführten CGA-Winkel ist.^[151] In $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu\text{-Cl})_2$ ist ein Winkel α von 137° und 138° für die beiden unterschiedlichen Titanzentren zu finden und die zweitgrößten CGA-Winkel von 91° bzw. 90° .^[152] Größere CGA-Winkel werden lediglich bei *ansa*-Titanocenen wie $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ ^[171] bzw. $\text{H}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{TiMe}_2$ ^[172] mit je 107° beobachtet. Die Verwendung von C_2 -Brücken wie in $\text{Ph}_2\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ ^[173] verringert den CGA-Winkel auf 97° , ähnlich wie in $\text{H}_4\text{C}_2(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ ^[174] mit 97° oder $\text{Me}_2\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ ^[173] mit 95° der CGA-Winkel verringert wird. Ein vergleichbarer Effekt ist auch bei siliziumverbrückten *ansa*-Liganden wie $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}_2)\text{TiCl}_2$ ^[175] mit 97° zu beobachten. Bei Verwendung von räumlich anspruchsvolleren Resten an den Cp-Liganden kommt es zu einer deutlichen Verringerung des CGA-Winkels zum Beispiel in $(\text{Cp}^{i\text{-Pr}})_2\text{TiCl}_2$ ^[163] mit 54° , $(1,3\text{-}t\text{-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{TiCl}_2$ ^[167] mit 35° , $(\text{C}_5\text{Me}_4t\text{-Bu})_2\text{TiCl}_2$ ^[170] mit 27° und $\text{Ind}^{\text{R}}_2\text{TiCl}_2$ ($\text{R} = \text{CHp-Tolyl}_2$)^[11] mit 25° , welches dem kleinsten in dieser Arbeit bestimmten CGA-Winkel entspricht. Der kleinste für *ansa*-Titanocene hier bestimmte CGA-Winkel mit 46° wird in $\text{H}_4\text{C}_2(3\text{-}t\text{-Bu-Cp})_2\text{TiCl}_2$ ^[179] gefunden. Dieses ist bedingt durch die sperrigen *t*-Butylreste in β -Position zur Brücke.

Während der CGA-Winkel für Titanocene mit frei drehbaren Cp-Liganden gut geeignet für einen Vergleich ist, ist er nicht aussagekräftig für Titanocene mit stark eingeschränkter Drehbarkeit der Cp-Liganden. Beispiele hierfür sind die in Abbildung 2.3 gezeigten freien Titanocene $[\text{C}_5(\text{SiMe}_3)\text{Me}_4]_2\text{Ti}$ ^[75] mit einem Kegelwinkel α von 196° , einem Ct–Ti–Ct-Winkel β von 180° und einem daraus resultierenden CGA-Winkel von $<0^\circ$ (rechnerisch -15°), sowie $[\text{C}_5(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})\text{Me}_4]_2\text{Ti}$ ^[74] mit einem Winkel α von 199° , einem Winkel β von 180° und resultierend einem CGA-Winkel von $<0^\circ$ (rechnerisch -19°). Auch wenn diese Werte nicht direkt vergleichbar sind, so zeigen sie doch, dass diese Titanocene so stabil sind, weil sie durch die sperrigen Liganden das reaktive Titanzentrum abschirmen und für Folgereaktionen unzugänglich machen.

2.3 Titankomplexe mit Amido-, Imido- und Hydrazidoliganden

Stickstoffhaltige Liganden sind in heutiger Zeit nicht mehr aus der Koordinationschemie wegzudenken, wobei an dieser Stelle aufgrund der großen Menge an unterschiedlichsten Möglichkeiten lediglich ein kurzer Überblick über Amido-, Imido- und Hydrazidoligandkomplexe des Titans gegeben werden soll.

Bei der Betrachtung von Ti–N-Bindungen gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten (Abbildung 2.18). Es können sowohl dativ gebundene neutrale Amin-Liganden (R_3N), aber auch einfach σ -gebundene Amide (R_2N^-) vorkommen, die formal einfach negativ geladen sind. Bei den formal zweifach negativ geladenen Imido-Liganden (RN^{2-}) gibt es eine große Anzahl an Variationen, da sie sowohl verbrückend als auch terminal koordiniert vorliegen können. Ist kein weiterer Rest am Stickstoffatom gebunden, liegt ein Nitridoligand (N^{3-}) vor, der sowohl verbrückend als auch terminal gebunden sein kann. Hydrazidoliganden werden gesondert in Kapitel 2.3.3 behandelt, da sie als Derivate von Amido- oder Imidoliganden aufgefasst werden können.

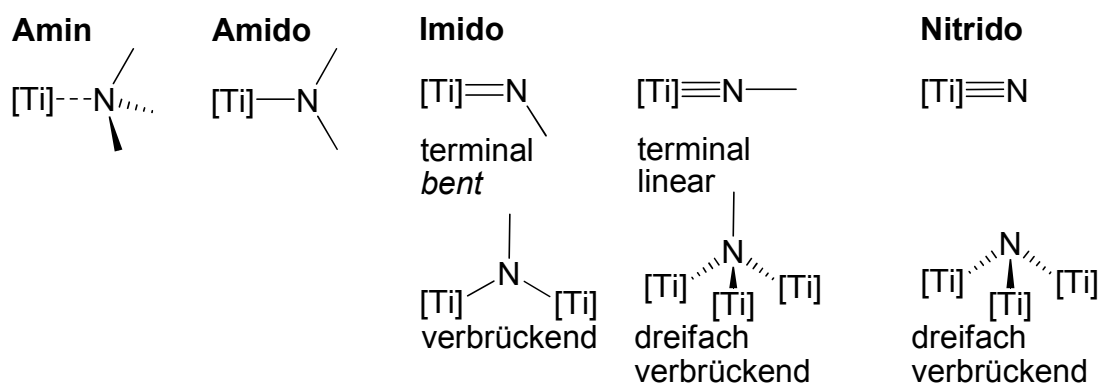


Abbildung 2.18. Unterschiedliche Ti–N-Bindungsmodi

Die Bezeichnungen leiten sich von der IUPAC-Nomenklatur für die anionischen Stickstoffliganden Amido H_2N^{1-} , Imido HN^{2-} und Nitrido N^{3-} ab und werden im Folgenden weiter verwendet, auch wenn eine Vielzahl anderer Namen ebenfalls gebräuchlich sind, wie zum Beispiel Imino, Nitrido und Nitren für Imidoliganden bzw. Isodiazen, Isodiimin, Aminonitren für Hydrazidoliganden.^[180]

Zusätzlich kann es bei Amido-, Imido- und Nitridoliganden durch die Beteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom zur Ausbildung einer weiteren Bindung kommen, so dass zum Beispiel Imidoliganden in linearer, dreifachgebundener bzw. dreifach verbrückender Form vorliegen können (siehe auch Abbildung 2.18).

Genauso kann durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom des Nitridoliganden eine weitere Bindung zum Titan geknüpft werden, so dass die Titanstickstoffbindung kürzer als eine reine Dreifachbindung ist. Darüber hinaus haben Amidoliganden häufig einen Doppelbindungscharakter, der im folgenden Kapitel weiter betrachtet werden soll.^[180]

Das Interesse an stickstoffhaltigen Titankomplexen ist nicht nur auf die Verwendung von neuartigen Liganden mit einzigartigen Eigenschaften beschränkt, sondern liegt auch auf der potentiellen Anwendung in verschiedensten katalytischen Prozessen. Ein sehr bekanntes Beispiel ist die Aktivierung des Distickstoffmoleküls zur Synthese von Ammoniak oder Aminen aus Luftstickstoff.^[9, 181-185] Auch wenn bei dem von *SCHROCK* vorgestellten System Molybdän als Metall eingesetzt wurde, soll hier kurz der Katalysezyklus vorgestellt werden, da in diesem Beispiel sowohl Hydrazido- und Nitrido-, als auch Imido- und Amidospezies beobachtet werden können.^[186-188]

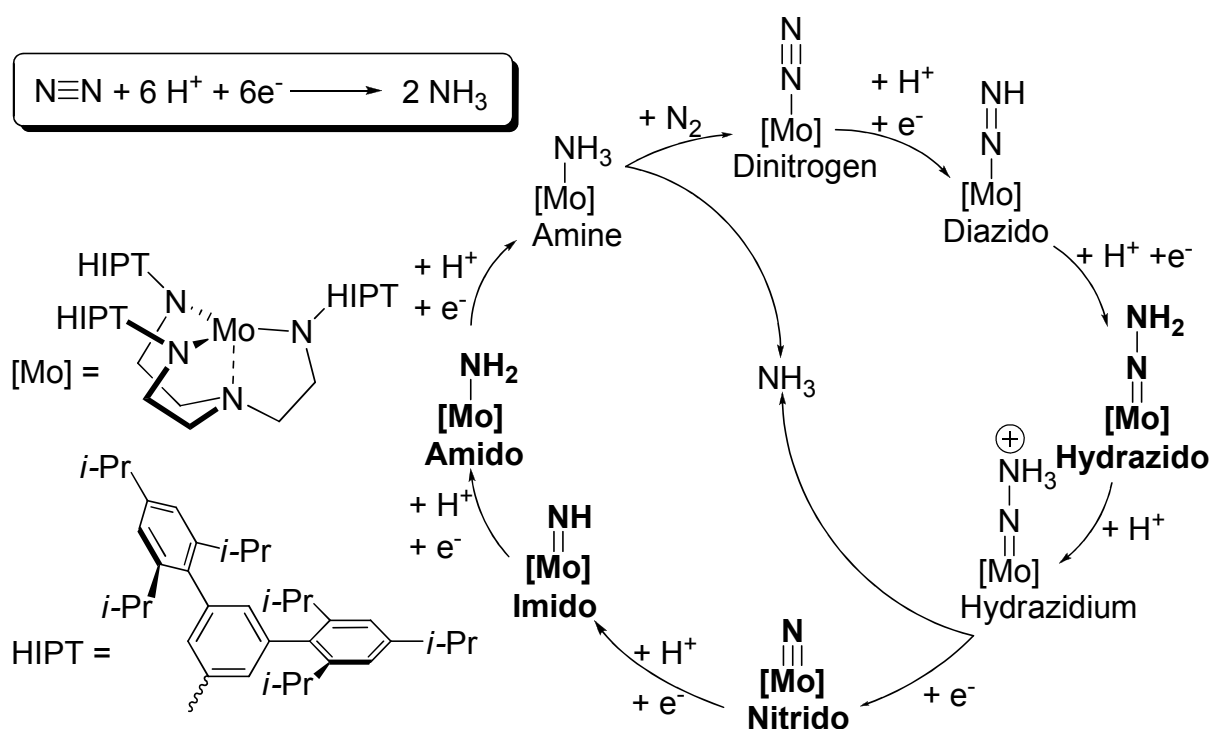


Abbildung 2.19. Katalysezyklus der *SCHROCK*-Ammoniaksynthese

In diesem Beispiel von *SCHROCK* wird das Distickstoffmolekül an das Molybdänzentrum des katalysierenden Komplexes gebunden und über eine Diazidostufe in einen Hydrazidoliganden überführt. Durch einen weiteren Protonierungsschritt wird eine Hydrazidium-Zwischenstufe generiert, die dann im darauf folgenden Schritt ein Molekül Ammoniak abspalten kann und eine Nitridospezies ausbildet. Diese kann dann in einen Imido- und anschließend in einen Amidoliganden überführt werden. Im

letzten Schritt wird daraus ein Aminkomplex der durch Ligandaustausch ein neues Molekül Distickstoff aufnehmen kann und dabei Ammoniak abspaltet. Nachteil dieser Reaktion sind bisher die ungewöhnliche Protonenquelle ([2,6-Lutidinium][BAr₄] mit Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) und das teure Reduktionsmittel (Decamethylchromocen) sowie die geringe *Turnovernumber*.^[186, 187]

Des Weiteren werden Amido- und Imidotitankomplexe als Bestandteil des Katalyse-cyclus der in Kapitel 2.4 beschriebenen Hydroaminierungsreaktionen diskutiert.

2.3.1 Titankomplexe mit Amin- oder Amidoliganden

Amin- und Amidoliganden sind als Liganden für Metalle aus dem gesamten Periodensystem sehr verbreitet. Bei Aminliganden ist nur das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom an der Bindungsbildung beteiligt, während Amidoliganden eine σ -Bindung ausbilden und des Weiteren durch Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms eine Doppelbindung ausbilden können. Bei Amidoliganden muss allerdings verifiziert werden, ob eine Überlappung von Akzeptororbitalen des Metalls mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms überhaupt möglich ist. Dies kann bei Titanocenderivaten wie Cp₂Ti(NR₂)₂ gut an dem Winkel zwischen der Ct–Ti–Ct- und der R–N–R-Ebene bestimmt werden. Sind die Ebenen parallel, wie es bei kleinen Resten am N-Atom der Aminliganden vorkommt, können die Orbitale überlappen und die Ausbildung der Doppelbindung ist möglich. Liegen die Ebenen rechtwinklig zueinander, ist eine Überlappung der Orbitale nicht möglich und es liegt eine reine Ti–N-Einfachbindung vor.^[189, 190] Gut zu beobachten ist dieser Effekt bei Cp*₂TiNRR'-Derivaten. Bei Cp*₂TiN(H)Me ist die R–N–R-Ebene um 13,5° aus der Ct–Ti–Ct-Ebene gedreht, während bei Cp*₂TiN(Ph)Me die R–N–R-Ebene senkrecht (90°) zur Ct–Ti–Ct-Ebene steht.

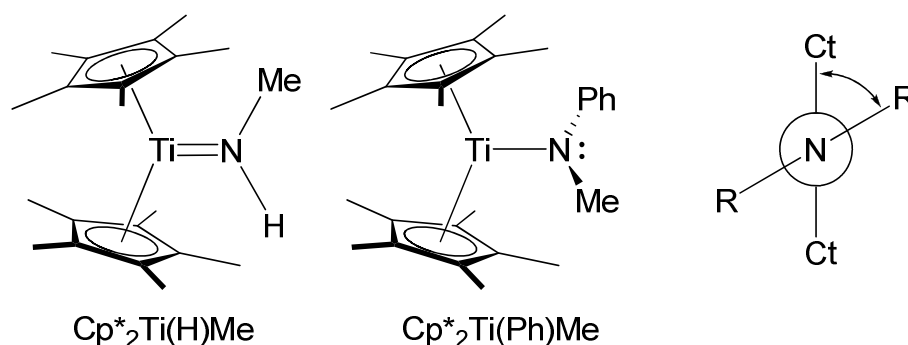


Abbildung 2.20. Verdrehung der R–N–R-Ebene gegen die Ct–Ti–Ct-Ebene in Cp*₂TiN(H)Me mit 13,5° und 90° in Cp*₂TiN(Ph)Me

Dementsprechend weist die Ti–N-Bindung in $\text{Cp}^*_2\text{Ti–N(H)Me}$ mit 1.955(2) Å einen Doppelbindungscharakter auf, während die Ti–N-Bindung in $\text{Cp}^*_2\text{TiN(Ph)Me}$ mit 2.054(2) Å einer Ti–N-Einfachbindung entspricht (Abbildung 2.20).^[189, 191]

Deutlich wird dieser Effekt auch am Beispiel des Titanazavinylidens **3**, das aus dem *in situ* generierten Titanaallen $[\text{Cp}^*_2\text{Ti=C=CH}_2]$ mit Benzophenonimin erhalten werden kann. Das erhaltene Produkt $\text{Cp}^*_2\text{Ti(–CH=CH}_2\text{)(–N=CPh}_2\text{)}$ **3** kann entweder in der linearen, doppelt gebundenen Titanazavinyliden- (Ti=N=CPh_2) oder der gewinkelten, einfach gebundenen Enaminform (Ti–N=CPh_2) vorliegen. Im Fall von **3** liegt die Azavinylidenform vor, was deutlich am Ti=N=C -Winkel von 180° zu erkennen ist.^[192] Für $\text{Cp}_2\text{Ti(N=CPh}_2\text{)}_2$ **4** wird hingegen die Enaminform diskutiert,^[193] erkennbar an den Ti–N=C -Winkeln von $160.8(2)^\circ$ und $161.0(2)^\circ$. Auch die Ti–N-Bindungslängen in den Komplexen **3** und **4** unterscheiden sich signifikant. Während das Azavinyliden **3** einen Ti–N-Abstand von 1.901(2) Å aufweist, liegt im Enamid **4** ein Ti–N-Abstand von 1.944(3) bzw. 1.956(2) Å vor (Abbildung 2.21).

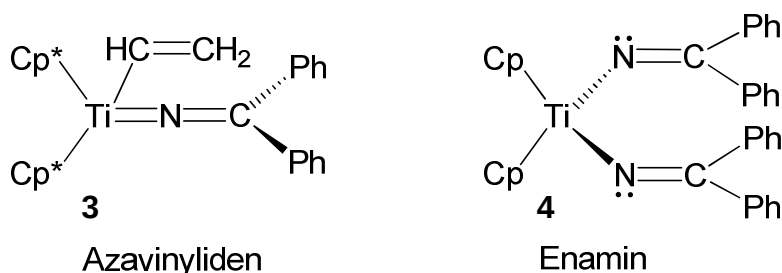


Abbildung 2.21. Azavinyliden- **3** und Enamidotitankomplex **4**

Neben den Bindungswinkeln sind vor allem die Atomabstände gute Indikatoren, welche Bindungsordnung vorliegt. Wie in Tabelle 2.3 zu sehen ist, sind die Ti–N-Bindungslängen von Aminliganden mit rein dativer Bindung im Bereich von 2.20 bis 2.44 Å zu finden, während Amidoliganden je nach Doppelbindungsanteil einen Ti–N-Abstand von 1.85 bis 1.92 Å aufweisen. Im Vergleich dazu liegen die Ti–N-Abstände in Imidotitankomplexen bei 1.72 Å.^[193]

Tabelle 2.3. Ti–N-Bindungslängenvergleich von Amin-, Amido und Imidoliganden^[193]

Aminligand	Ti—N / Ti---N	2.20-2.44 Å
Amidoligand	Ti= N / Ti—N	1.85-1.92 Å
Imidoligand	$\text{Ti}\equiv\text{N}$ / Ti= N	1.70-1.72 Å

Weit verbreitet sind ungeladene stickstoffhaltige Liganden wie Pyridin und Bipyridine, aber auch komplexere Liganden wie 4-Pyrrolidinopyridin (Abbildung 2.24), 4-Dimethylaminopyridin, 2-Aminopyrrolinato ($N^{Xyl}N$, Abbildung 2.27), DIPEDA, TMEDA (Abbildung 2.29) und BIAN (Abbildung 2.32).

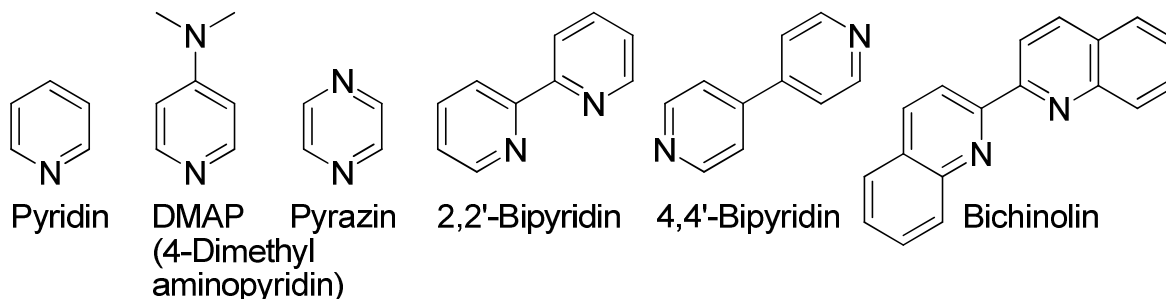


Abbildung 2.22. Beispiele für ungeladene stickstoffhaltige Liganden

Auch die einfach negativ geladenen Amidoliganden finden eine breite Anwendung. Die einfachste Variante ist der einfach negativ geladene H_2N^- -Ligand, wie zum Beispiel in $Cp^*_2Ti(NH_2)^{[194]}$ und $Cp^R_2Ti(NH_2)$ ($Cp^R = 1,3-(Me_3Si)Cp$)^[195]. Deutlich häufiger wird der einfach negativ geladene Dimethylamidoligand (Me_2N^-) verwendet, wie zum Beispiel in $Ti(NMe_2)_4$ ^[196] und $TiCl_2(NMe_2)_2$ ^[197-199] oder $Cp_2Ti(NMe_2)_2$ ^[200, 201]. Diese Verbindungen dienen häufig als preiswerte und gut zugängliche Ausgangsprodukte für eine breit gefächerte Folgechemie, da zum Beispiel durch α -H-Eliminierung Ammoniak (NH_3) bzw. Dimethylamin ($NHMe_2$) abgespalten wird. Diese können als Gase leicht aus der Reaktionslösung entfernt und von dem Produkt getrennt werden.^[197, 201-203] Auch die Anwendung als Präkatalysatoren ist hinreichend bekannt, wie zum Beispiel $Ti(NMe_2)_4$, welches oft als Hydroaminierungskatalysator Verwendung findet.^[204-206]

2.3.1.1 Synthese von Amidotitankomplexen

Amidotitankomplexe sind über eine Vielzahl von Syntheserouten zugänglich, weswegen hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden soll. Die wohl häufigste Syntheseroute ist die Salzmetathese, bei der ein Titanhalogenid mit dem Alkalimetallsalz des Amins (häufig *in situ* generiert) zum Amidotitankomplex und dem Alkalimetallhalogenid reagiert.^[55, 189, 190, 198, 200, 203, 207-210] So konnten zum Beispiel auch die in Abbildung 2.20 gezeigten $Cp^*TiN(H)Me$ und $Cp^*TiN(Ph)Me$ erhalten werden.^[191] Eine weitere Möglichkeit zum Erhalt des Ti–NRR'-Motivs ist die Reaktion der Titanalkylverbindungen mit einem Amin unter Freisetzung von Methan.^[55] Auf

diese Weise konnten die Amidotitankomplexe $\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{TiNH}_2$ aus $\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{TiMe}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}$, 1,3-(Me_3Si)Cp) und Ammoniak erhalten werden.^[194, 195]

Außerdem kann die Reduktion von Aminen mit niedervalenten Titanverbindungen zum Erhalt von Amidotitankomplexen genutzt werden. So reagiert zum Beispiel das *ROSENTHAL*-Reagenz $\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{Ti}^{\text{II}}(\text{BTMSA})$ **5** mit Pyrrol durch oxidative Addition unter Wasserstoffentwicklung zum korrespondierenden Mono(amido)titan(III)komplex ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}$, $\text{Cp}^{\text{*}}$: $\text{BTMSA} = \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$) (Abbildung 2.23).^[211]

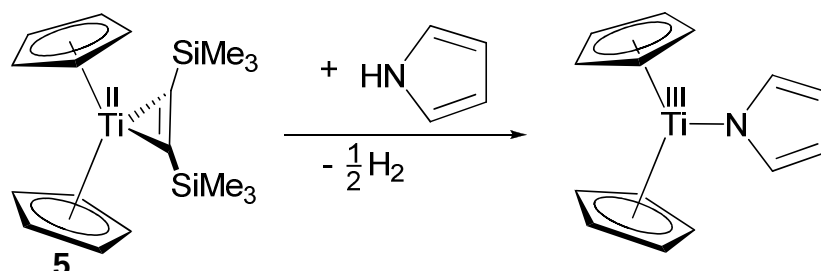


Abbildung 2.23. Oxidative Substitution von Pyrrol an das *ROSENTHAL*-Reagenz **5**

Der in Abbildung 2.21 gezeigte Enamidotitan(IV)komplex **4** kann auch durch reduktive N–N-Bindungsspaltung von Tetraphenylazin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{CPh}_2$ durch das niedervalente *ROSENTHAL*-Reagenz **5** erhalten werden.^[193]

2.3.2 Titankomplexe mit Imidoliganden

Komplexe mit Imidoliganden sind seit über drei Dekaden bekannt. Generell waren Ende der 80er Jahre Komplexe der 5. bis 8. Nebengruppe mit terminalen Imidoliganden etabliert, während die Komplexe der 4. und 9. Nebengruppe erst um 1990 gefunden wurden bzw. vollständig charakterisiert werden konnten.^[30, 212] Auch wenn anfangs wissenschaftliches Interesse der Grund für die Entwicklung der Imidoliganden war, wurde schon früh das Potential für industrielle Prozesse und organische Synthesen zum Beispiel als aktive Spezies in der Katalyse^[17, 18, 55, 202, 213-219] oder als Präkatalysatoren^[213, 219-226] erkannt.^[212, 227, 228] Ergebnisse in jüngster Zeit zeigen, dass dieses Interesse bis heute anhält.^[215, 229-231]

Vergleichbar zu den Amido- und Nitridoliganden, die durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom Doppel- bzw. Vierfachbindungen ausbilden können, kann auch ein dianionischer, terminaler Imidoligand ($\text{Ti}=\text{N}-\text{R}$) als Sechselektronendonator fungieren. Damit ist er in der Lage eine starke $\text{Ti}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung zu bilden und somit ist $(=\text{NR})^{2-}$ isolobal zum terminalen Oxoliganden $(=\text{O})^{2-}$ und zum Cyclopentadienylliganden $(\text{C}_5\text{H}_5)^{1-}$.^[30, 232, 233] Diese Dreifachbindungsanteile können auch in der Molekül-

struktur in der linearen $\text{Ti}\equiv\text{N}-\text{R}$ -Anordnung wiedergefunden werden, da im Falle der reinen Doppelbindung die $\text{Ti}=\text{N}-\text{R}$ -Anordnung gewinkelt sein sollte. Trotzdem wird im Folgenden die $\text{Ti}=\text{N}$ -Bindung als Doppelbindung dargestellt, da dies für Imidoliganden $(=\text{NR})^{2-}$, aber auch für Oxoliganden $(=\text{O})^{2-}$ üblich ist.

Schon 1963 wurde von *BUERGER* und *WANNAGAT* das $\text{Cl}_2\text{py}_2\text{Ti}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ **6** beschrieben (Abbildung 2.24).^[234] Dennoch gelten die von *ROTHWELL* und *ROESKY* vorgestellten Komplexe **7** und **8** als die ersten charakterisierten Titankomplexe mit Imidoliganden, da Ende der achtziger Jahre erstmals die $\text{Ti}=\text{N}$ -Doppelbindung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte (Abbildung 2.24).

ROTHWELL konnte $(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{L})_2\text{Ti}=\text{N}-\text{R}$ **7** ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{-Bu}$; $\text{L} = 4\text{-Pyrrolidino-pyridin}$) direkt durch $\beta\text{-H}$ -Eliminierung aus einem η^2 -Imintitanspezies und dementsprechenden Amin ($\text{Ph}-\text{NH}_2$ oder $t\text{-Bu}-\text{NH}_2$) oder mittels Spaltung von Azobenzol durch dieselbe η^2 -Imintitanspezies (Abbildung 2.30) synthetisieren.^[235]

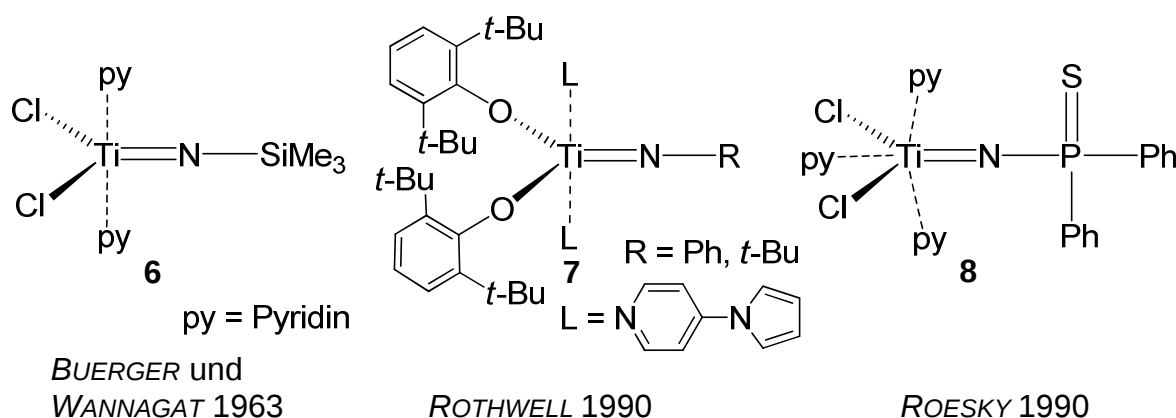


Abbildung 2.24. Die ersten Imidokomplexe des Titans

In derselben Ausgabe der Zeitschrift *Angewandte Chemie* stellte *ROESKY* auch $\text{Cl}_2(\text{py})_3\text{Ti}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ **8** mit dem weniger verbreiteten Diphenylthiophosphin-Rest vor. **9** wurde aus dem entsprechenden *N,N*-Bis(trimethylsilyl)diphenylthiophosphinsäureamid, Pyridin und Titantetrachlorid hergestellt.^[236] Im darauf folgenden Jahr konnte *WOLCZANSKI* das sehr reaktive $(\text{RHN})_2\text{Ti}=\text{N}-\text{Si}(t\text{-Bu})_3$ **9** synthetisieren und eine H/D-Austauschreaktion durch die Aktivierung von Benzol- d_6 beobachten. Dieses wurde als Monomer nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, während von dem Dimer $[(\text{RHN})_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-NSi}(t\text{-Bu})_3)_2$ eine Einkristallröntgenstrukturanalyse möglich war (Abbildung 2.25).^[46]

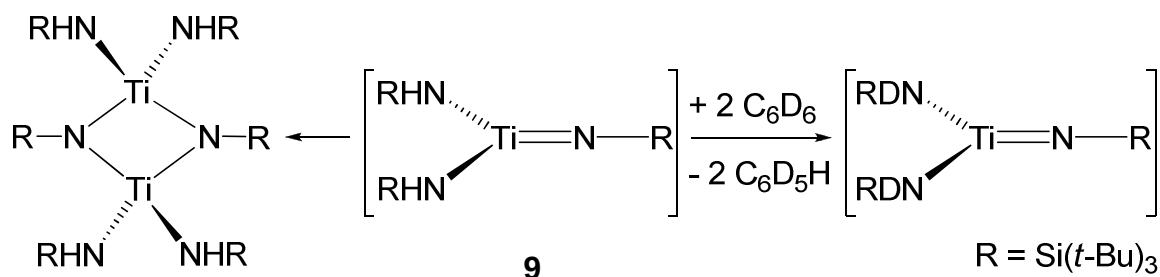


Abbildung 2.25. Dimer von **9** und H/D-Austausch durch Aktivierung von Benzol-d₆ von WOLCZANSKI 1991

Zunächst wurde vermutet, dass es zwei unterschiedliche Arten von Imidotitankomplexen gibt, nämlich den isolierbaren, unreaktiven Typ und den *in situ* generierten, sehr reaktiven Typ.^[30] Diese Beobachtung relativierte sich aber, nachdem eine große Anzahl neuer Imidotitankomponenten charakterisiert und in Folgereaktionen eingesetzt werden konnte.

2.3.2.1 Synthese von Imidotitankomplexen

Zur Synthese von Imidotitankomplexen gibt es verschiedene Möglichkeiten, wobei eine Auswahl an häufigen Synthesestrategien in Abbildung 2.26 gezeigt ist.^[237] Verbreitet sind vor allem β -H-Eliminierungsreaktionen (**a**), wobei je nach Edukt sowohl Amine (**a1**) als auch Alkane (**a2**, **a3**) abgespalten werden können. Dafür werden oft die Edukte *in situ* mittels Salzmetathese aus den korrespondierenden Titandichloriden generiert.^[238] So können Dialkylverbindungen mit Aminen reagieren (**a3**), um durch Abspaltung der Alkane die Imidotitankomplexe zu bilden. Eine andere Möglichkeit sind β -H-Eliminierungsreaktionen aus Bis(amido)titankomplexen (**a1**). Diese führen durch Abspaltung von Aminen zur Bildung der Imidoliganden. Auch gemischte Alkyl-Amidotitankomplexe^[235] können durch Alkanabspaltung die Imidotitankomplexe bilden (**a2**).^[237]

Bei diesen Synthesen mit β -H-Eliminierungsreaktionen werden häufig hohe Temperaturen benötigt, zum Beispiel zur Aktivierung von Cp_2TiMe_2 ^[113, 125, 136]. Außerdem müssen bei der Verwendung von Salzmetathesen die Metallamide bzw. -alkyle in einem zusätzlichen Arbeitsschritt hergestellt werden. Anschließend muss ein Reinigungsschritt des Produktes erfolgen, um das entstehende Salz abzutrennen. Ein interessantes Beispiel ist die Synthese des ersten Titanimidokomplexes **7** von ROTHWELL (Abbildung 2.24), welcher auch durch doppelte β -H-Eliminierung aus $t\text{-BuHN-CHBz}_2$ (Bz = CH_2Ph) entstehen kann.^[235]

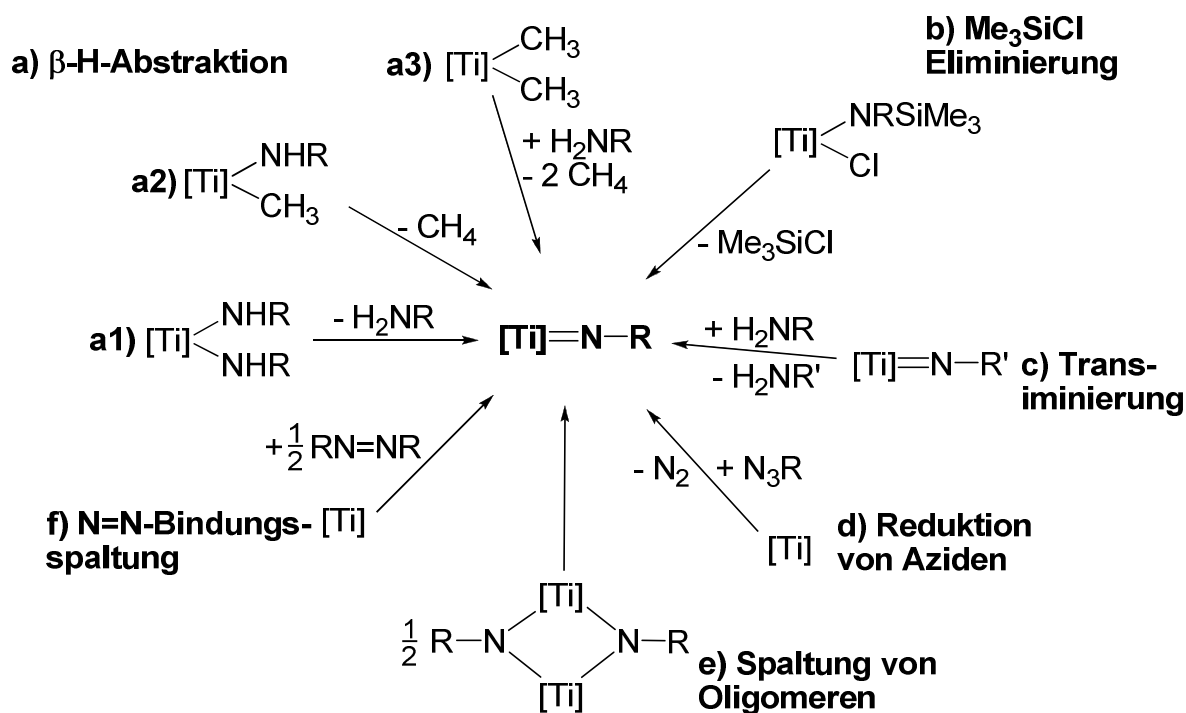


Abbildung 2.26. Auswahl an Synthesestrategien für Imidotitankomplexe

Ein weiteres aktuelles Beispiel für β -H-Eliminierungsreaktionen **a3** ist der von *DOYE* und *GADE* isolierte Titanimidokomplex $(N^{Xyl}N)Ti=N-t-Bu(NH_2t-Bu)$ **10**, der aus dem Dimethylderivat $N^{Xyl}NTiMe_2$ ($N^{Xyl}N$ = 2-Aminopyrrolinato) unter Methanabspaltung erhalten werden kann (Abbildung 2.27). Im Anschluss an die Synthese des Imido-komplexes **10** konnte der Aminligand gegen Pyridin ausgetauscht werden oder der *t*-Bu-Rest am Imidoliganden durch Arylreste (*p*-Tolyl, 2,4,6- $Me_3C_6H_2$, 2,6- $Me_2C_6H_2$, 2,6-*i*- $Pr_2C_6H_2$) substituiert werden. Zusätzlich kann sowohl das Imido- als auch das Dimethylderivat erfolgreich als Katalysator für Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen eingesetzt werden, wobei die Ausbeuten bei Verwendung des Imidoderivates höher sind.^[215]

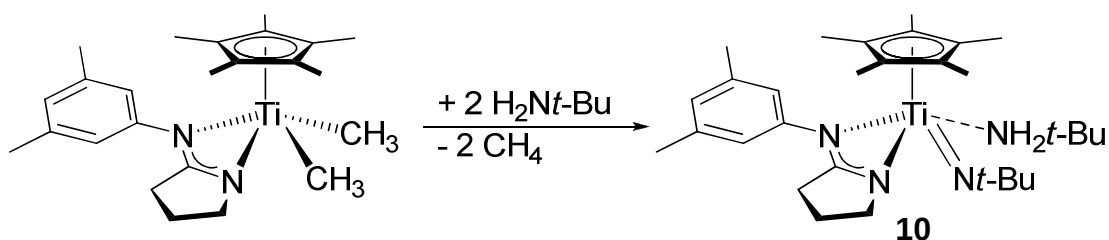


Abbildung 2.27. Synthese von $(N^{Xyl}N)Ti=N-t-Bu(NH_2t-Bu)$ **10**

Eine weitere Syntheseroute ist die Eliminierung von Trimethylsilylchlorid (TMS) (Abbildung 2.26, **b**) aus einem Titanchlorid mit trimethylsilylierten Aminen. Beispiele sind die in Abbildung 2.24 gezeigten Imidotitankomplexe **6** von *BUERGER* und

WANNAGAT^[234] und **8** von ROESKY^[236], die beide durch Trimethylsilylchloridabspaltung erzeugt werden.^[239] Die Auswahl an Resten am Imidoliganden ist hierbei jedoch beschränkt und es muss ein Reinigungsschritt folgen, um das Trimethylsilylchlorid abzutrennen, welches allerdings leicht flüchtig ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Imidotitankomplexen sind Transiminierungsreaktionen (Abbildung 2.26, **c**). Dabei handelt es sich eigentlich nicht um eine Synthese von Imidokomplexen im engeren Sinne, sondern um den formalen Austausch des Restes am Stickstoffatom eines bestehenden Imidoliganden. Dieses mag auf den ersten Blick unsinnig erscheinen, wird aber häufig angewendet, um aus einem gut zugänglichen Imidotitankomplex eine neue Imidotitanspezies zu erhalten. Häufig werden dabei Alkylreste gegen Arylreste ausgetauscht, da bei diesem Austausch neben den Siedepunkten auch die pKs-Werte der Amine entscheidend sind.^[12, 215, 230, 240]

Die Reduktion von Aziden (Abbildung 2.26, **d**) und die damit verbundene Distickstoffabspaltung ist eine weniger verbreitete Möglichkeit, Imidokomplexe zu generieren.^[36, 241, 242] CHIRIK konnte belegen, dass der in Abbildung 2.28 gezeigte zweikernige distickstoffverbrückte Titankomplex $(\text{Cp}''_2\text{Ti})_2(\mu\text{-N}_2)$ mit Aziden RN_3 zum einkernigen Imidotitankomplex $\text{Cp}''_2\text{Ti}=\text{NR}$ ($\text{Cp}'' = 1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$, $\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, SiMe_2) reagiert.^[36]

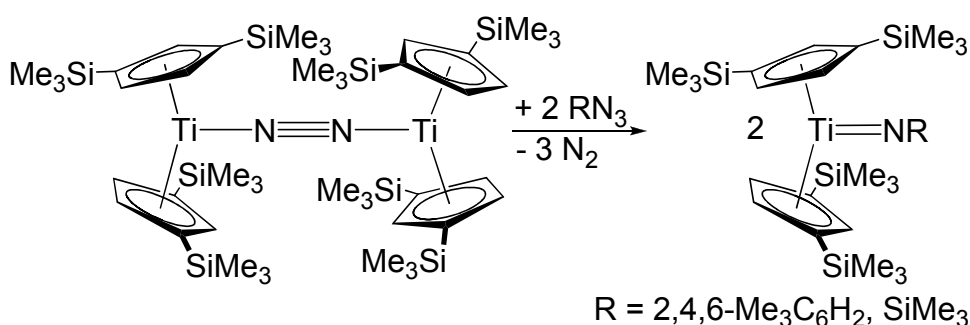


Abbildung 2.28. Reduktion von Aziden zu Imidotitankomplexen von CHIRIK

Die Spaltung von Oligomeren (Abbildung 2.26, **e**) geht ähnlich wie die Transiminierung von bestehenden, aber verbrückt vorliegenden Imidokomplexen aus. Die Spaltung wird häufig durch Austausch eines Liganden gegen einen deutlich sperrigeren Liganden erreicht. Bei der Reaktion des dimeren $(\text{LTiCl})_2(\mu^2\text{-N-}t\text{-Bu})_2$ mit LiCp entsteht zum Beispiel der monomere, terminale Imidotitankomplex $\text{LCpTi}=\text{N-}t\text{-Bu}$ ($\text{L} = 1,4\text{-Diisopropyl-7-(pyridin-2-ylmethyl)-1,4,7-triazonan}$).^[243] Auch die Imido-
brücken von $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2\text{R})_2)_3(\mu^2\text{-N-}t\text{-Bu})_3$ können durch Zugabe verschiedener Donor-

Liganden wie DIPEDA (*N,N'*-Diisopropylethyldiamin), TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) oder auch Ph_3PO gespalten werden, um die entsprechenden terminalen Imidoligandkomplexe zu bilden (Abbildung 2.29).^[244]

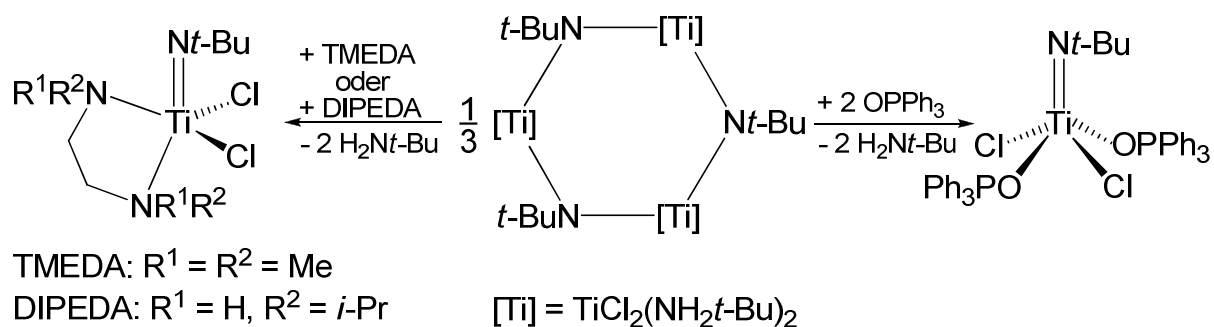


Abbildung 2.29. Spaltung von oligomeren μ^2 -Imidotitankomplexen

Für die Synthese von Titanimidokomplexen sind wenige Beispiele einer reduktiven Azobindungsspaltung (Abbildung 2.26, f) bekannt. Unter anderem kann der in Abbildung 2.24 gezeigte Imidotitankomplex **7** von *ROTHWELL* durch die Spaltung von Azobenzol synthetisiert werden. Dabei wird noch ein halbes Äquivalent Azobenzol frei (Abbildung 2.30).^[235]

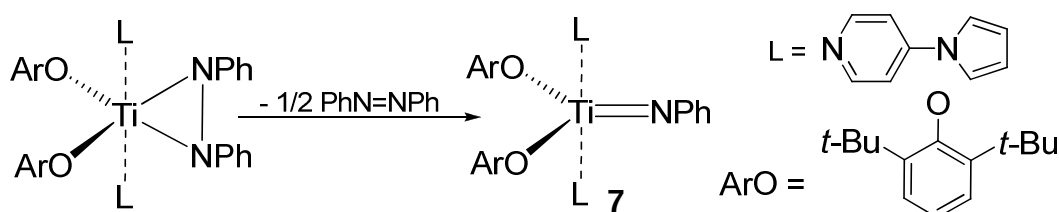


Abbildung 2.30. Bildung des Imidotitankomplexes **7** durch die Spaltung von Azobenzol

Ein weit verbreitetes Reaktionsmuster ist die Dehydrohalogenierung von Titantetrachlorid in Gegenwart von Pyridin (py) mit einem Überschuss an Amin, welches meist den sperrigen *t*-Butylrest besitzt, um $\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{N}-t\text{-Bu}(\text{py})_2$ **11** zu erhalten. Diese einfache und vor allem kostengünstige Synthese ist Grundbaustein einer weit ausgedehnten Folgechemie, wie in Abbildung 2.31 gezeigt. Dabei können sowohl die Reste an der Imidfunktion durch Transiminierung,^[240] aber auch die Liganden am Titan variiert werden.^[12, 30, 213, 240, 245-250]

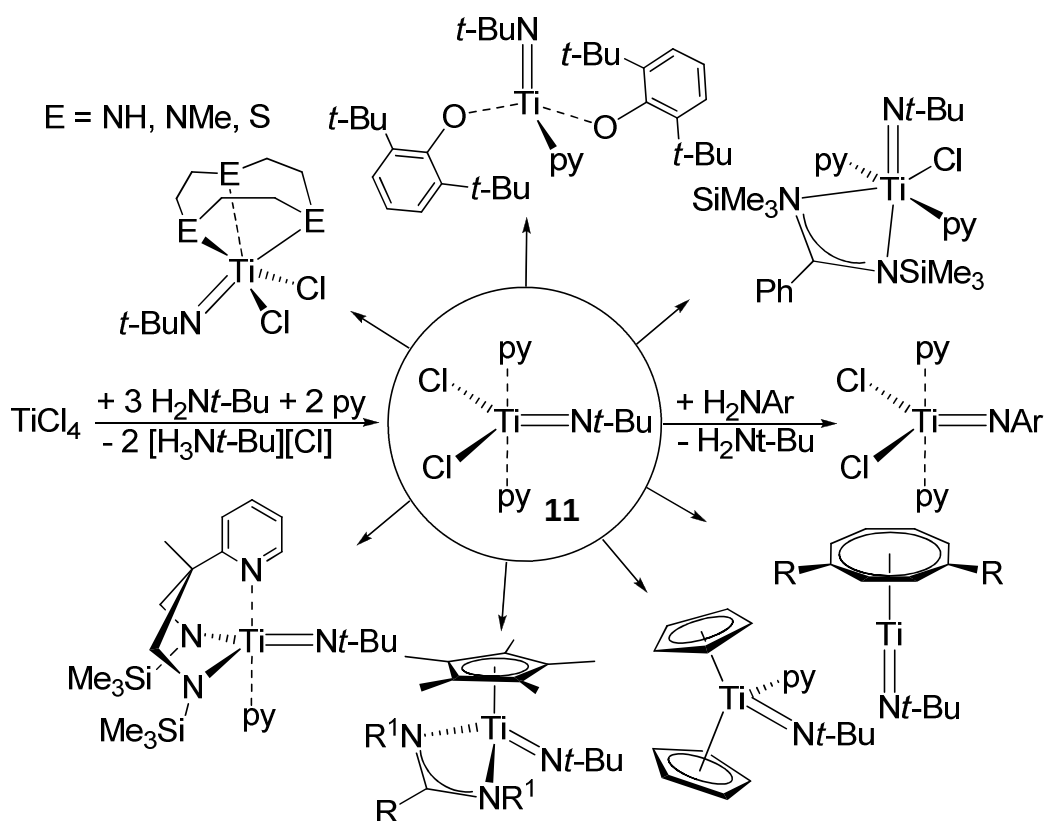


Abbildung 2.31. Dehydrohalogenierung von Titantetrachlorid unter Bildung von **11** und Folgereaktionen (py = Pyridin)

Allerdings ist ein Ligandaustausch an Imidotitankomplexen nicht auf das in Abbildung 2.31 gezeigte System **11** beschränkt. Es ist auch für andere Komplexe bekannt, wie erst in jüngster Zeit von *FUJITA* an einem Imidotantalkomplex gezeigt wurde.^[231] Auch für die Dehydrohalogenierung gibt es ein aktuelles Beispiel von *HEYDUK*, bei dem mit Titantetrachlorid das Addukt $(\text{BIAN})\text{TiCl}_4$ gebildet wird, welches im Anschluss mit drei Äquivalenten $t\text{-BuNH}_2$ umgesetzt wird, um $(\text{BIAN})\text{TiCl}_2=\text{N}-t\text{-Bu}$ und zwei Äquivalente $t\text{-BuNH}_3\text{Cl}$ ($\text{BIAN} = \text{N,N}'\text{-Bis(arylimino)acenaphthylen}$, Aryl: $\text{dpp} = 2,6\text{-Disisopropylphenyl}$ oder $\text{tmp} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$) zu erhalten. Durch anschließende Transaminierung kann der Rest an der Imidofunktion variiert werden (Abbildung 2.32).^[230]

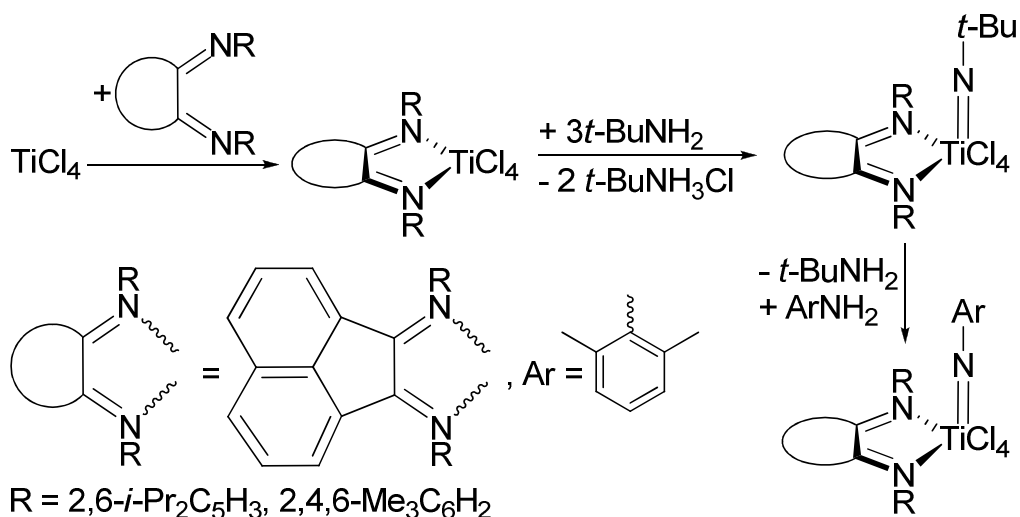


Abbildung 2.32. Dehydrohalogenierung und anschließende Transiminierung von BIANTiCl_4 von HEYDUK

Neben den genannten Möglichkeiten gibt es auch Beispiele zur Bildung von Imido-titankomplexen durch NC-Bindungsspaltung.^[251-256] So kann zum Beispiel ein β -Diimin in bestimmten Multielektronen-Redoxreaktionen als „N–R-Transferreagenz“ eingesetzt werden. Auf diese Weise kann $\text{CH}[(\text{C}(t\text{-Bu})\text{NR})_2\text{TiCl}_2]$ bei Reaktion mit Kaliumgraphit (KC_8) den Azabutadienyltitanimidokomplex $[\text{RN}(t\text{-Bu})\text{CHC}(t\text{-Bu})\text{C}]\text{-Ti=NR}(\text{THF})\text{Cl}$ ($R = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) bilden, wie in Abbildung 2.33 gezeigt.^[237, 254]

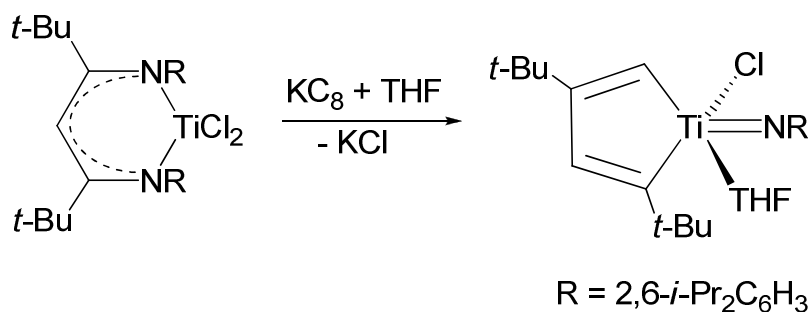


Abbildung 2.33. NC-Bindungsspaltung bei β -Diimininen

Die gezeigten Strategien zur Synthese von Imidotitankomplexen verdeutlichen einerseits die Fülle an Möglichkeiten und andererseits, dass es bisher noch keine allgemein genutzte Syntheseroute gibt. Bei vielen dieser Reaktionen gibt es Nachteile, wie hohe erforderliche Reaktionstemperaturen oder das Auftreten von Nebenprodukten. Eine Synthese ohne Nebenprodukte und bei mildereren Bedingungen wäre wünschenswert.

2.3.2.2 Reaktivität von Imidokomplexen

Nach Bekanntwerden der ersten Imidotitankomplexe wurden anfangs zwei Arten unterschieden: der isolierbare, unreaktive Typ und der *in situ* generierte, sehr reaktive Typ (siehe Kapitel 2.3.2).^[30] Diese Beobachtung relativierte sich aber durch die Entwicklung einer umfassenden Folgechemie. Inzwischen ist die Auswahl an Reaktionen so groß, dass auch hier nur ein kleiner Überblick gegeben werden kann, welcher in dem Explosionsschema in Abbildung 2.34 dargestellt ist. Dabei wird auf die im vorherigen Kapitel erwähnte Transiminierung nicht weiter eingegangen, da sie zu einem weiteren Imidotitankomplex führt.

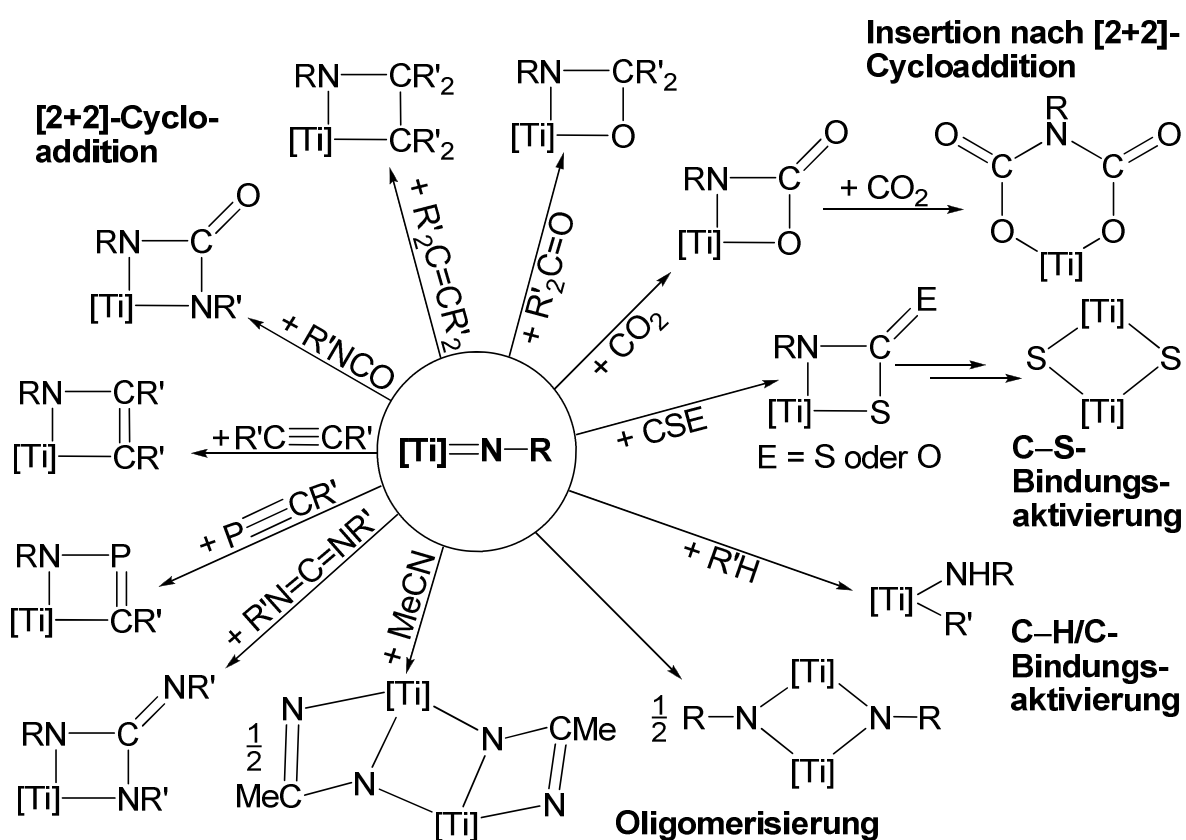


Abbildung 2.34. Reaktionen von Imidotitankomplexen

Wie schon die Synthesestrategien, lassen sich auch die Reaktionen von Imidotitankomplexen in bestimmte Reaktionsmuster einteilen. Dabei fällt auf, dass die Folgechemie der Imidotitankomplexe von [2+2]-Cycloadditionen mit Mehrfachbindungen unterschiedlichster Elemente wie zum Beispiel Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor dominiert wird. Schon in den ersten Versuchen zeigte sich zum Beispiel bei *WOLCZANSKI*, dass das in Abbildung 2.34 gezeigte $[(t\text{-Bu})_3\text{SiO}]_2\text{Ti}=\text{N}-\text{Si}(t\text{-Bu})_3$ **9** mit Ethen mittels [2+2]-Cycloaddition zum Azatitanacyclobutan $[(t\text{-Bu})_3\text{SiO}]_2\text{Ti}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{Si}(t\text{-Bu})_3]$ und durch C-H-Aktivierung zu dem vinyllischen $[(t\text{-Bu})_3\text{SiO}]_2\text{Ti}[\text{NHSi}(t\text{-Bu})_3]$

(CHCH₂) reagiert.^[31] Eine ähnliche Beobachtung machte auch *BERGMANN* bei der reversiblen [2+2]-Cycloadditionsreaktion von Cp₂*Ti=N-Ph mit Ethen, wobei das Azatitanacyclobutan Cp₂*Ti[N(Ph)CH₂CH₂] isoliert und charakterisiert werden konnte.^[21]

Des Weiteren sind [2+2]-Cycloadditionen mit Alkinen (R-C≡C-R),^[21, 37, 215] Allenen (R₂C=C=CR₂),^[32] Ketonen (R₂C=O),^[33] Nitrilen (R-C≡N),^[34, 35] Isonitrilen (R-N≡C),^[34, 36] Phosphaalkinen (R-C≡P),^[35, 37, 38] Isocyanaten (R-N=C=O),^[33, 36, 39-41] Carbodiimiden (R-N=C=N-R)^[33, 41-43] und Kohlenstoffdioxid (O=C=O)^[33, 39, 257] bekannt (Abbildung 2.34).^[12, 41]

Neben häufigen Reaktionen mit Mehrfachbindungen sind aber auch C-H-, H-H-^[21, 36] und S-H-Bindungsaktivierungen^[44, 45] zu beobachten. Zum Beispiel konnte von *WOLCZANSKI* die Aktivierung von Benzol beobachtet werden (Abbildung 2.25)^[46], aber auch die Aktivierung von anderen Aromaten und Aliphaten ist bekannt (Abbildung 2.35).^[12, 47, 48]

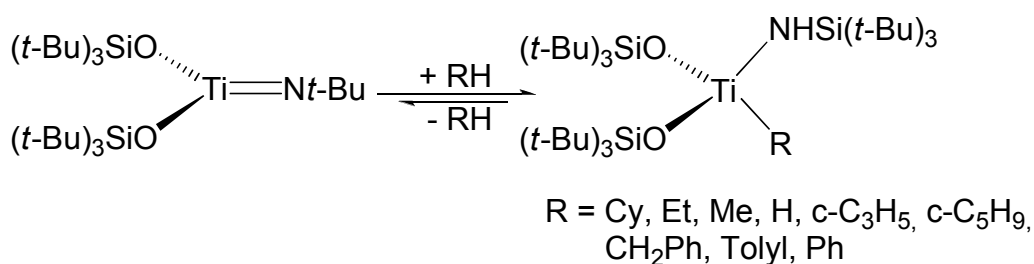


Abbildung 2.35. C-H-Aktivierung durch Imidotitankomplexe

2.3.3 Titankomplexe mit Hydrazidoliganden

Ähnlich wie die Imidoligandkomplexe sind auch die Hydrazidoligandkomplexe schon seit mehreren Dekaden bekannt. Vor allem die Untersuchungen zur Aktivierung von Distickstoff führten zu einem vermehrten Interesse an Hydrazidoliganden, da sie als Zwischenstufen in diesem Katalysezyklus diskutiert werden (Abbildung 2.19).^[186, 187, 258] Bedingt durch die Zusammensetzung bekannter Nitrogenasen sind zu Beginn vor allem Hydrazidoligandkomplexe der späten Übergangsmetalle eingesetzt worden, wobei die Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten über das gesamte Periodensystem der Elemente ausgebreitet wurden.^[202]

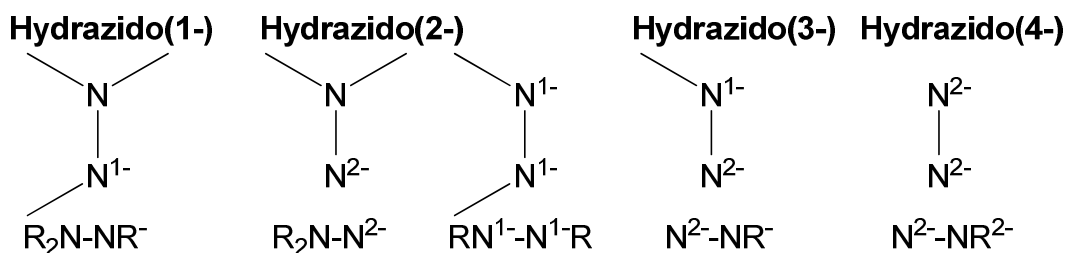


Abbildung 2.36. Mögliche Hydrazidoliganden

Bei den Hydrazidoliganden lassen sich verschiedene Formen unterscheiden.^[180, 202] Dabei kann ein Unterscheidungsmerkmal die Ladung sein, wobei (1-), (2-), (3-) und (4-) denkbar sind (Abbildung 2.36). Trotzdem sind bisher ausschließlich Beispiele mit Hydrazido(1-) und (2-)liganden bekannt.^[202] Außerdem können, wie in Abbildung 2.37 gezeigt, verbrückende und terminale sowie lineare und gewinkelte Formen unterschieden werden.

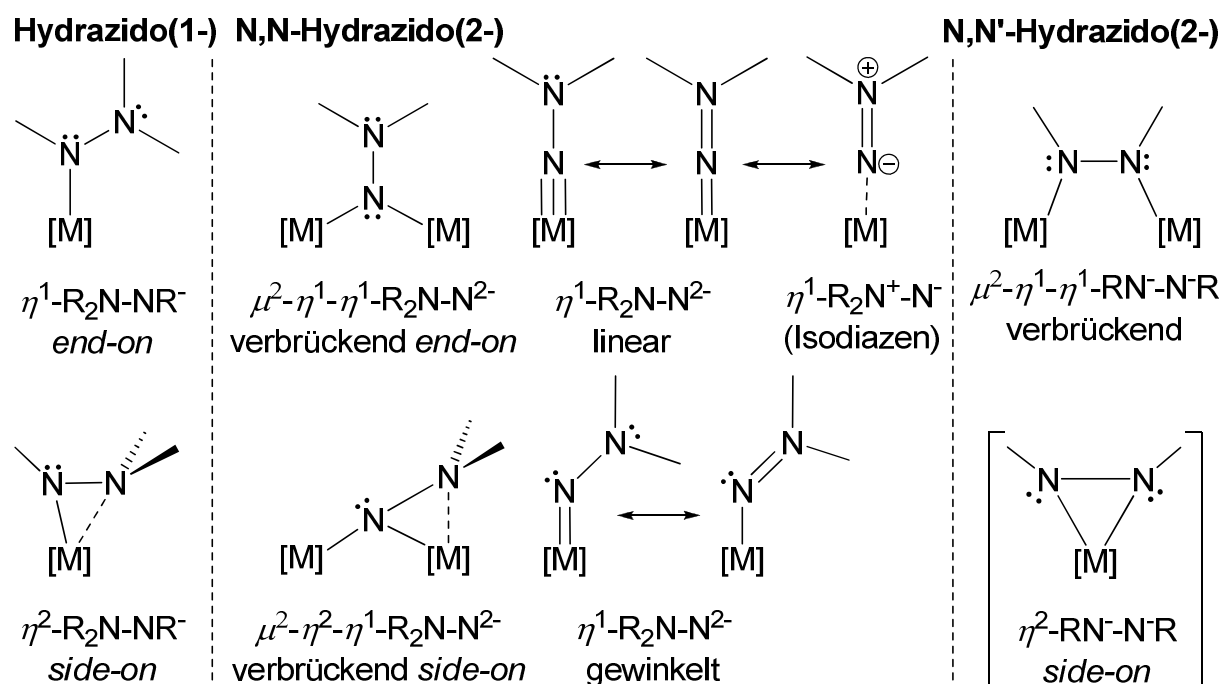


Abbildung 2.37. Koordinationsformen von Hydrazido(1-) und (2-)Liganden

Da Hydrazido(2-)liganden eigentlich eine „Sonderform“ der im vorherigen Kapitel beschriebenen Imidoliganden sind und die Hydrazido(1-)liganden zu den Amidoliganden gezählt werden können, kommt es hier zu vergleichbaren Strukturmotiven. Bei Hydrazido(1-)liganden können die *side-on*-^[202, 259-263] und die *end-on*-Koordinationsform^[264, 265] auftreten. Ähnlich wie bei den Imidotitankomplexen kommt es auch hier sowohl zur Ausbildung von verbrückenden als auch terminalen Formen.

Zusätzlich können bei den verbrückenden Hydrazido(2-)-Liganden die *side-on*-^[197, 202, 266] und die *end-on*-Koordination^[202, 267, 268] auftreten.

Ein Komplex mit *side-on*-koordiniertem, nicht verbrückendem Hydrazido(2-)-Liganden (η^2 -RN–NR, Abbildung 2.37 rechts unten) konnte bisher nicht charakterisiert werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass bei verschiedenen Reaktionen, wie bei der Alkin-Insertion in die N–N-Bindung, eine chelatisierende Hydrazido-Zwischenstufe auftritt. Dabei würde gleichzeitig durch die gespannte N–N-Bindung das α -Stickstoffatom für das nachfolgende Substrat ausgerichtet. Anschließend ist die N–N-Spaltung und eine dem Metallanitren entsprechende Folgereaktion wahrscheinlich. Erste Berechnungen von GADE zeigen, dass die η^1 - und η^2 -Hydrazidoisomere annähernd isotherm sind. Die N–N-Bindungsspaltung zum terminalen Metallanitren ist thermodynamisch nicht möglich, so dass nur durch die Bindung des Substrats die große Energielücke zwischen den beiden Spezies (ca. 60 kcal mol⁻¹) thermodynamisch überwunden werden kann.^[269] Allerdings ist die Bildung eines „nackten“ terminalen Metallanitren unwahrscheinlich, so dass erst das Substrat mit dem α -Stickstoff wechselwirken muss, bevor der irreversible Bruch der N–N-Bindung erfolgt.^[270]

Da die *side-on*-Koordination von nicht verbrückenden Hydrazido(2-)-Liganden nicht isoliert werden kann, werden hier nur die lineare^[197, 265, 268] und gewinkelte^[265] Ti–N–N-Anordnung unterschieden. Die lineare Anordnung ist auf die Ausbildung von bevorzugten Grenzstrukturen mit einer Ti $\equiv$ N-Dreifachbindung ([Ti] $\equiv$ N–NR₂) oder einer Titanadiazacumulenstruktur ([Ti]=N=NR₂) zurückzuführen.^[180] Zur Ausbildung der Isodiazan-Resonanzform ([Ti] $\cdots$ N¹⁻=N¹⁺R₂) kommt es, wenn sehr starke Donoreigenschaften des freien Elektronenpaares am β -Stickstoff und gleichzeitig schwache π -Donoreigenschaften des Metalls vorliegen.^[202] Dies ist allerdings selten der Fall, da unter den gegebenen Umständen die Oxidationsstufe (II) meist reduzierend wirkt, wie zum Beispiel bei Titan(II) und damit die R₂NN²⁻-Form bevorzugt ist.^[202]

Ebenso gibt es wenige Beispiele mit RN¹⁻–N¹⁻R-Liganden. Eine Möglichkeit ist die verbrückende μ^2 - η^1 - η^1 -Form, wie in (Cl₂Ti)₂[μ -N(SiMe₃)N(SiMe₃)]₂ (Abbildung 2.39)^[261] zu sehen ist. Auch die η^2 -Form wäre denkbar, allerdings ist noch kein Beispiel bekannt. Dies ist durch die große Spannung im Titanadiazacyclopropanring bedingt.

2.3.3.1 Synthese von Hydrazidotitankomplexen

Für die Synthese von Hydrazidotitankomplexen gibt es ähnlich wie für die Synthese von Imidotitankomplexen (Abbildung 2.26) verschiedene Strategien. Allerdings sind die in der Literatur bekannten Synthesestrategien nicht so zahlreich.

Der erste vollständig charakterisierte Hydrazidotitankomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde 1978 von *WIBERG* durch Trimethylsilylchloridabspaltung aus Bis(trimethylsilyl)-diazen $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und Cp_2TiCl_2 synthetisiert (Abbildung 2.38).^[267]

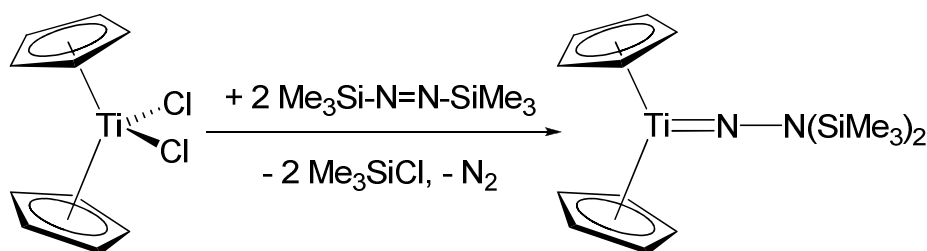


Abbildung 2.38. Synthese des ersten Hydrazidotitankomplexes 1978 von *WIBERG*

Ein anderes, sehr ästhetisches Beispiel für die Trimethylsilylchloridabspaltung von *SCHNICK* führte durch Reaktion von Titan-tetrachlorid mit *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)-hydrazin zum Dihydrazido(1-)titankomplex $\text{Cl}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{NH}(\text{SiMe}_3)]_2$ bzw. Trihydrazido(1-)titankomplex $\text{ClTi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{NH}(\text{SiMe}_3)]_3$ (Abbildung 2.39 oben).^[261]

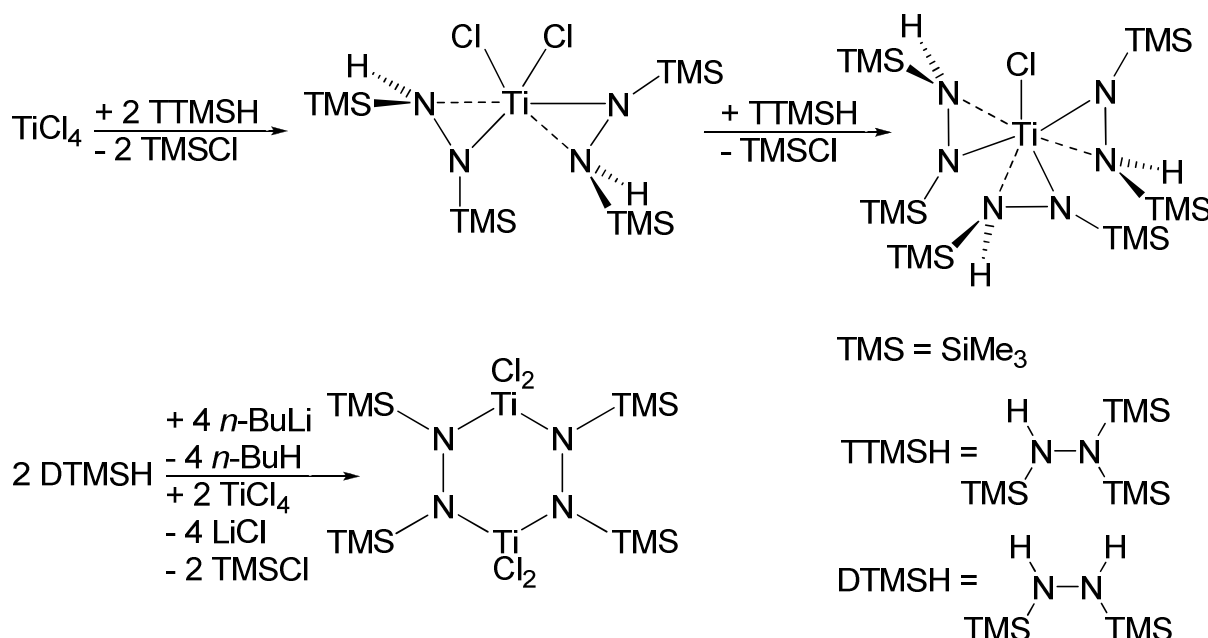


Abbildung 2.39. Trimethylsilylchloridabspaltung (oben) und Salzmetathese (unten) zur Synthese von Hydrazidotitankomplexen nach *SCHNICK*

Ein Beispiel für eine Salzmetathese, ebenfalls von *SCHNICK*, ist in Abbildung 2.39 unten zu sehen. Durch die Deprotonierung von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit *n*-Butyllithium und die anschließende Titantetrachloridzugabe wurde der dinukleare, zweifachverbrückte Titanhydrazido(2-)komplex $(\text{Cl}_2\text{Ti})_2[\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2$ synthetisiert (Abbildung 2.39 unten).^[261]

Eine elegante Synthese ohne Nebenprodukte wurde von *MOUNTFORD* bei der Reaktion von Bis(dimethylamido)titandichlorid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{TiCl}_2$ mit *N,N*-Diphenylhydrazin $\text{Ph}_2\text{N-NH}_2$ beobachtet, wobei der Hydrazido(2-)titankomplex $(\text{Me}_2\text{HN})_2\text{Cl}_2\text{Ti=N-NPh}_2$ entsteht. Dabei werden die Wasserstoffatome des Hydrazins von den Amidoresten aufgenommen, so dass Aminliganden (Me_2HN) entstehen (Abbildung 2.40). Anschließend können die Aminliganden zum Beispiel durch Pyridin oder aber andere Liganden ausgetauscht werden. Die Reaktivität ist vergleichbar zu dem analogen Titanimidokomplex **11** (Abbildung 2.31), so dass viele Reaktionen übertragbar sind.^[197]

Ähnlich funktioniert auch die Synthese nach *ODOM*, wobei die Amine allerdings nicht als Liganden am Metallzentrum verbleiben, sondern als Nebenprodukt anfallen.^[202]

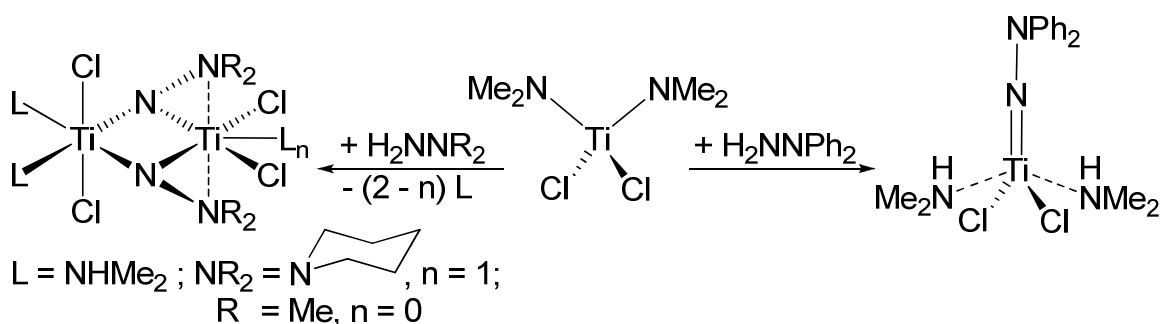


Abbildung 2.40. Synthese von Hydrazido(2-)titankomplexen nach *MOUNTFORD*

Allerdings gelingt die Synthese von *MOUNTFORD* nur mit dem *N,N*-Diphenylhydrazin Ph_2NNH_2 , denn bei Verwendung von *N,N*-Dimethylhydrazin Me_2NNH_2 oder 1-Aminopiperidine $(\text{CH}_2)_5\text{NNH}_2$ wird der in Abbildung 2.40 gezeigte dinukleare $\mu\text{-}\eta^2, \eta^1$ -verbrückte Komplex $\text{Ti}_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-NNMe}_2)_2\text{Cl}_4(\text{HNMe}_2)_2$ bzw. $\text{Ti}_2[\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-NN}(\text{CH}_2)_5]_2\text{Cl}_4(\text{HNMe}_2)_3$ gebildet. Bei dieser Reaktion werden zusätzlich auch ein bzw. zwei Amine als Nebenprodukt abgespalten.^[197]

Auch wenn die erste Titanhydrazidospezies durch Trimethylsilylchloridabspaltung synthetisiert wurde (Abbildung 2.38), sind zur Synthese von Titanimidokomplexen vor allem Transiminierungen bzw. der Austausch von Imidoliganden durch Hydrazido-

liganden verbreitet.^[33, 197, 268] So können sowohl die in Abbildung 2.40 $\mu\text{-}\eta^2, \eta^1$ -verbrückten Komplexe $\text{Ti}_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-NNR}_2)_2\text{Cl}_4(\text{py})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{NR}_2 = \text{N}(\text{CH}_2)_5$) als auch der terminale Hydrazidotitankomplex $(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{N}-\text{NPh}_2$ durch Reaktion des entsprechenden Hydrazinderivats mit $(\text{py})_2\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{N}-t\text{-Bu}$ erhalten werden.^[197]

Eine vergleichbare Synthesestrategie wurde von GADE verfolgt, der durch Transiminierung von $(\text{N}^{\text{Xyl}}\text{N})\text{LCp}^*\text{Ti}=\text{N}-t\text{-Bu}$ **10** mit verschiedenen Hydrazinen die in Abbildung 2.41 gezeigten Hydrazidotitankomplexe $(\text{N}^{\text{Xyl}}\text{N})\text{LCp}^*\text{Ti}=\text{N}-\text{NR}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_2t\text{-Bu}$, py , DMAP ; $\text{N}^{\text{Xyl}}\text{N} = 2\text{-Aminopyrrolinato}$) synthetisieren konnte.^[268]

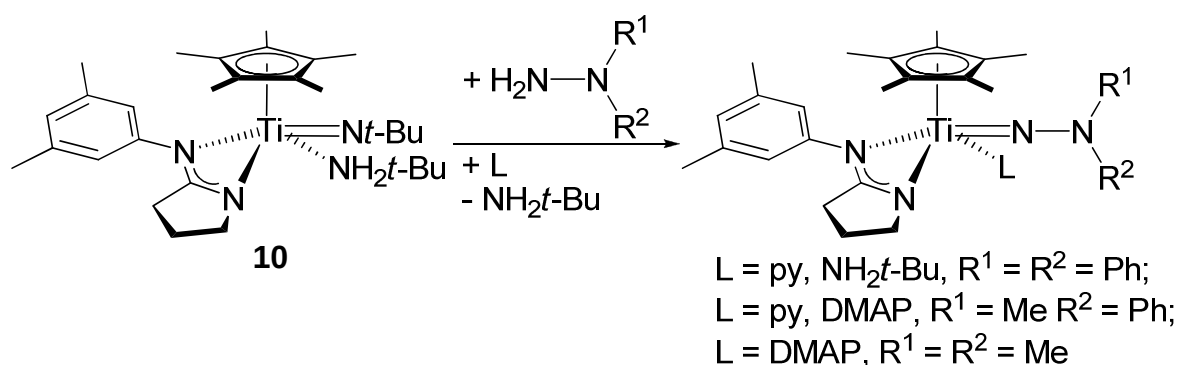


Abbildung 2.41. Transiminierung von $(\text{N}^{\text{Xyl}}\text{N})\text{LCp}^*\text{Ti}=\text{N}-t\text{-Bu}$ **10** nach GADE

Insgesamt bleibt festzustellen, dass es keine Standardmethode zur Herstellung von Hydrazidotitankomplexen gibt, sondern die unterschiedlichsten Synthesewege Verwendung finden.

2.3.3.2 Reaktivität von Hydrazidotitankomplexen

Auch bei der Reaktivität von Hydrazidotitankomplexen zeigt sich die enge Verwandtschaft zu den Titanimidokomplexen, denn trotz der geringen Anzahl an bekannten Reaktionen sind viele Parallelen zu den in Kapitel 2.3.2 (Abbildung 2.34) vorgestellten Reaktionen von Imidotitankomplexen zu erkennen.

Zum Vergleich ist in Abbildung 2.42 die Insertionsreaktion von CO_2 in die $\text{Ti}=\text{N}$ -Doppelbindung des Hydrazidotitankomplexes $\text{MeC}(\text{Ni-Pr})_2\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{N}-\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Me)^[229] gezeigt, die analog zu der Reaktion des Imidoderivates $\text{MeC}(\text{Ni-Pr})_2\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{N}-\text{Ar}$ ($\text{Ar} = p\text{-Tolyl}$, $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) verläuft.^[39]

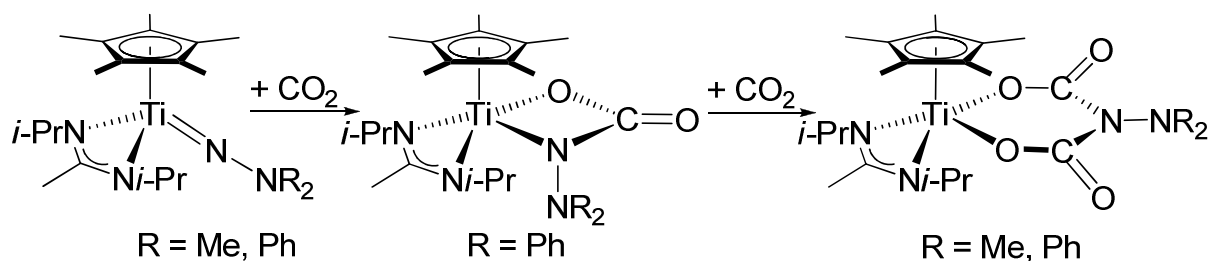


Abbildung 2.42. Insertionsreaktion von CO_2 in die $\text{Ti}=\text{N}$ -Doppelbindung des Hydrazidotitankomplexes $\text{MeC}(\text{Ni-Pr})_2\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{N}-\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{Ph, Me}$)

Auch die Reaktionen von Hydrazidotitankomplexen mit Dreifachbindungen sind der Chemie der Imidotitankomplexen sehr ähnlich. So führt die in Abbildung 2.43 gezeigte Reaktion mit Acetonitril zum dinuklearen [2+2]-Cycloadditionsprodukt.^[37, 229] Die analoge Reaktion ist auch für das *t*-Butylimidoderivat bekannt und ist in Abbildung 2.34 gezeigt.^[35, 37, 229]

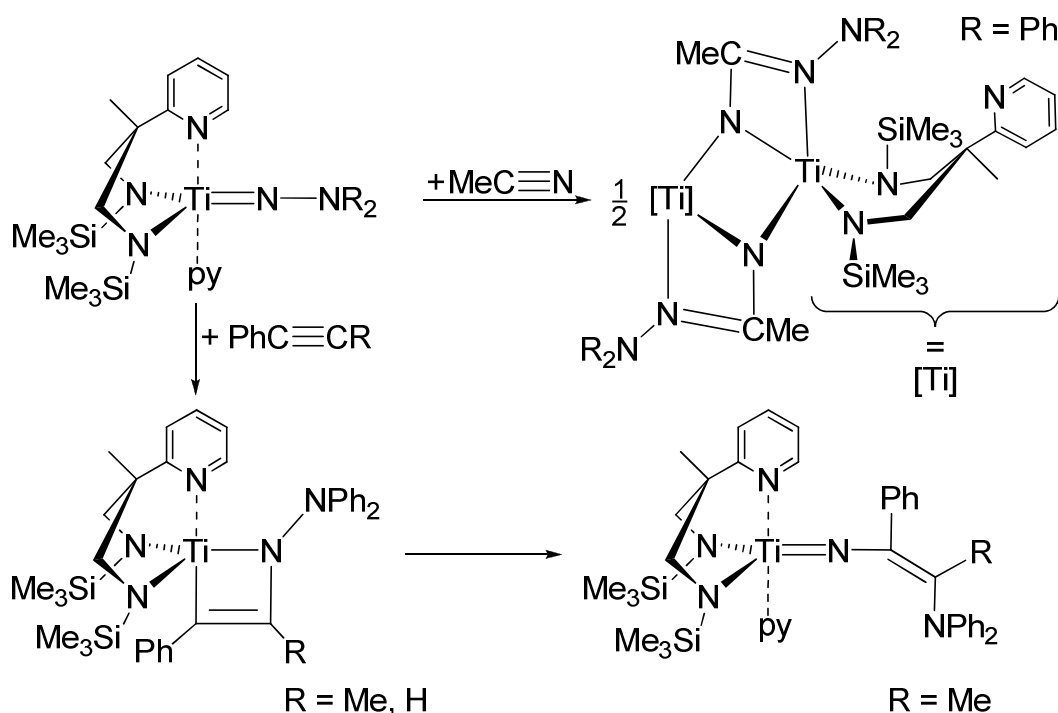


Abbildung 2.43. Reaktionen von Hydrazidotitankomplexen mit $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen

Wie in Abbildung 2.43 gezeigt, verläuft auch die [2+2]-Cycloaddition von Alkinen analog zu den bekannten Reaktionen der Imidoderivate (Abbildung 2.34). Während das Cycloadditionsprodukt von $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ stabil ist, zerfällt das Additionsprodukt von $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$ langsam zu dem gezeigten Enimidokomplex.^[37] Die [2+2]-Cycloaddition von Alkinen ist auch für Imidoderivate bekannt, allerdings sind diese stabil und zerfallen nicht wie die Dimethylhydrazidoderivate.^[37, 271]

2.4 Hydroaminierungsreaktionen

Neben den in Kapitel 2.3 genannten Beispielen spielen Gruppe-IV-Metall-Imido-komplexe (Kapitel 2.3.2) eine wichtige Rolle als vielfach diskutierte Intermediate in Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen und Alkenen, die in Gegenwart von Ti- oder Zr-Katalysatoren durchgeführt werden (siehe zum Beispiel Abbildung 2.46 und Abbildung 2.47).^[29, 214, 272-278] Dabei ist die Hydroaminierungsreaktion, wie in Abbildung 2.44 gezeigt, als direkte Addition von Ammoniak oder primären bzw. sekundären Aminen an eine (C–C)-Mehrfachbindung zu verstehen.

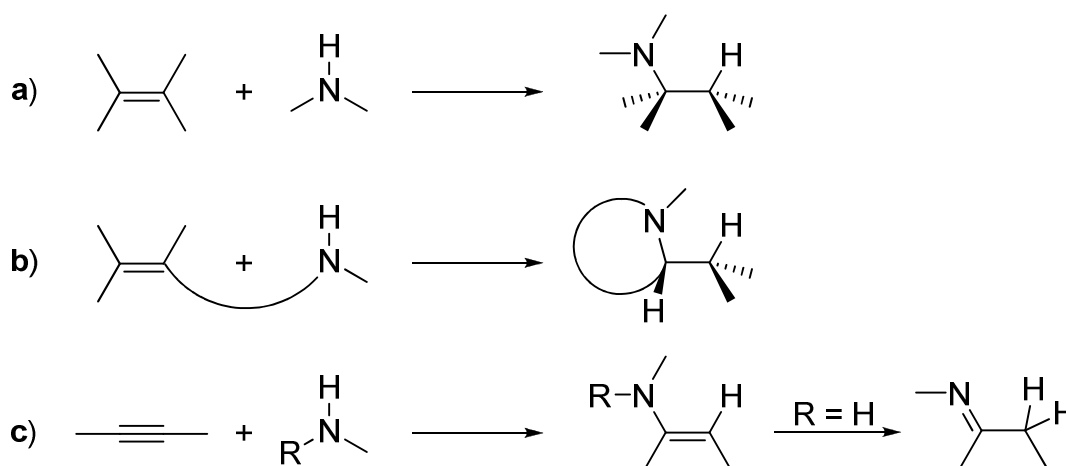


Abbildung 2.44. Schematische Darstellung der Hydroaminierungsreaktionen von a) Alkenen b) Aminoalkenen (intramolekular) c) Alkinen (bei Einsatz von primären Aminen mit anschließender Umlagerung zum Imin)

Hydroaminierungsreaktionen sind wichtig für das Einführen von Aminfunktionen in organische Moleküle, die in vielen Bulk-, aber auch in Feinchemikalien vorkommen. So sind Amine zum Beispiel in vielen pharmazeutischen Präparaten, aber auch in Reinigungsmitteln, Nahrungsergänzungsmitteln, Bakteriziden, Lösungsmitteln, Korrosionsschutzmitteln und Schauminhibitoren zu finden.^[279] Die Hydroaminierungsreaktion bietet eine sehr flexible und vor allem atomeffiziente Möglichkeit, Amine herzustellen. Wie groß das Interesse an dieser Reaktion ist, zeigt Abbildung 2.45, in der die Publikationen zu Hydroaminierungsreaktionen bis zum Jahr 2008 erfasst sind, wobei sich das Interesse angesichts der steigenden Öl und Energiekosten seitdem sicher nicht verringert hat.^[29]

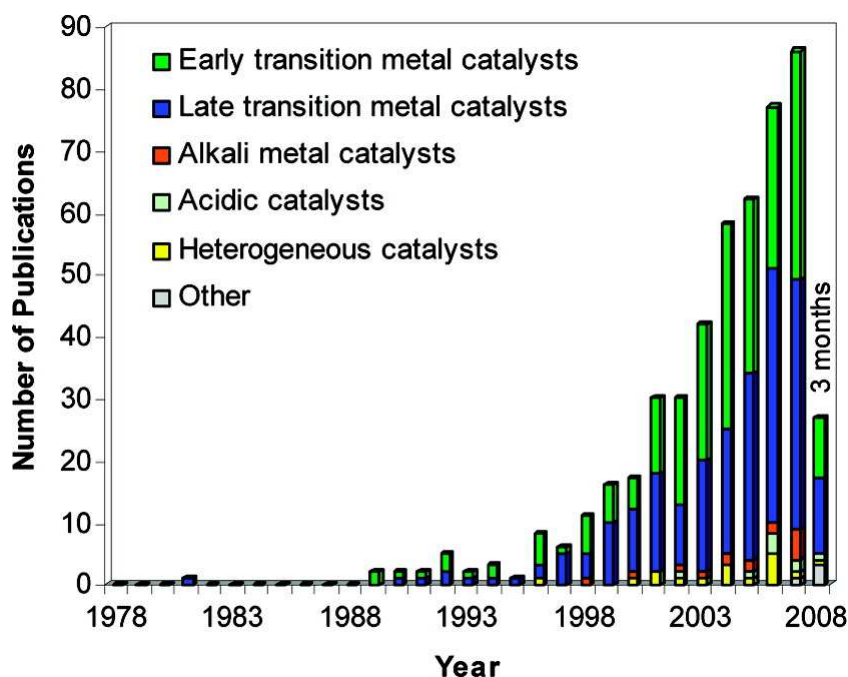


Abbildung 2.45. Anzahl der Publikationen zu Hydroaminierungsreaktionen^[29]

Die Reaktion hat eine thermoneutrale oder sogar leicht exotherme Reaktionsenthalpie ($\Delta G^0 = 14.7 \text{ kJmol}^{-1}$ für die Addition von Ammoniak an Ethylen)^[280, 281], so dass die Aktivierungsenergie das zentrale Problem bei der Entwicklung von Hydroaminierungsreaktionen ist. Diese Reaktionsbarriere beruht auf der elektrostatischen Abstoßung bei der Annäherung des freien Elektronenpaares des Aminstickstoffatoms und der π -Bindung des elektronenreichen Olefins. Die konzertierte [2+2]-Addition der N–H-Bindung an das Alken ist unter thermischen Bedingungen ein orbital-symmetrisch verbotener Vorgang, der aufgrund der großen Differenz zwischen den Energien der C–C- π - und der N–H- σ -Bindung unvorteilhaft ist. Die Aktivierungsbarriere kann dabei nicht durch Erhöhung der Reaktionstemperatur überwunden werden, da die negative Reaktionsentropie das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschiebt. Allerdings kann dieser orbital-symmetrisch verbotene Vorgang durch Lichteinwirkung gefördert werden.^[282] Aus diesem Grund addieren Amine ohne Zugabe eines Katalysators typischerweise nur an aktivierte, elektronenarme Alkene. Dabei kommen als Katalysatoren nicht nur Komplexe der Gruppe-IV-Metalle zum Einsatz,^[17, 18, 22-24, 28, 49-54, 204-206, 215, 219, 283-315] sondern auch Komplexe der Gruppe-V-Metalle^[316], der Lanthanide^[279, 283, 284, 317-319], Actinide^[320-322] und der Platinmetalle^[323-328]. Des Weiteren gibt es Beispiele mit Calcium-^[329, 330] und Cäsiumkomplexen^[331], während Quecksilber- und Thallium-Verbindungen nur bei anfänglichen Versuchen Ende der siebziger und Anfang der achtziger Jahre zum Einsatz kamen.^[332-334] Neuerdings werden auch gold-^[335-340] und zinkhaltige^[341-345] Katalysatoren untersucht

und auch Versuche zur Organokatalyse^[337, 346] (zum Teil in Kombination mit Metallkatalysatoren) sind bekannt.

Im Folgenden wird ausschließlich auf Katalysatoren mit Elementen der Gruppe-IV eingegangen, da in den nachfolgenden Untersuchungen die zentrale Rolle spielen. Während die Hydroaminierungsreaktion von Alkinen sowohl inter-^[18, 22, 24, 28, 49, 51, 52, 286-301] als auch intramolekular^[23, 53, 215, 219, 302, 303, 305] gelingt, ist die entsprechende Reaktion von Alkenen bisher auf die intramolekulare Cyclisierung von Aminoalkenen beschränkt.^[50, 204-206, 304, 306-315] Bei der titankatalysierten Hydroaminierungsreaktion von Alkinen sind Komplexe mit Imidoliganden als katalytisch aktive Spezies weitestgehend akzeptiert.^[17] Diese reagieren mit dem Alkin mittels [2+2]-Cycloaddition über eine vorkoordinierte Spezies^[18] zum Azatitanacyclobuten. Dieses Azatitanacyclobuten reagiert mit einem weiteren Aminmolekül zum Bis(amido)titan-komplex, um dann das Hydroaminierungsprodukt abzuspalten und den aktiven Titanimidokomplex zurückzubilden (Abbildung 2.46).^[17, 18]

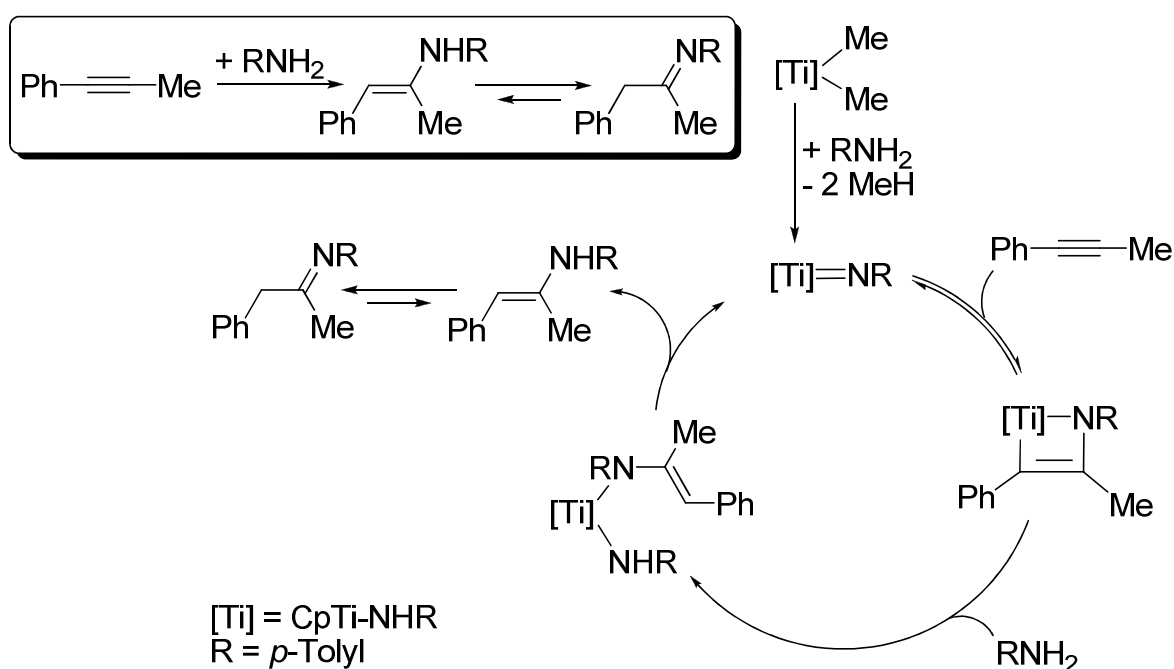


Abbildung 2.46. Katalysezyklus für die Hydroaminierungsreaktion von Alkinen

Im Gegensatz zu dem in Abbildung 2.46 gezeigten Mechanismus der Hydroaminierungsreaktion von Alkinen ist der Mechanismus der Hydroaminierungsreaktion von Alkenen noch nicht vollständig geklärt. Basierend auf dem Wissen über Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen wurde zunächst vorgeschlagen, dass intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen von Alkenen mit neutralen Titankatalysatoren über einen vergleichbaren [2+2]-Cycloadditionsmechanismus verlaufen,

der wie in Abbildung 2.47 gezeigt, auch ein Imidointermediat **II** als katalytisch aktive Spezies enthält.^[205] Dieser Mechanismus geht von einer Bis(amido)spezies **I** aus, die durch α -H-Eliminierung ein Amin abspaltet und die aktive Imidospezies **II** bildet. Diese kann dann über eine weitere Imidospezies **III**, bei der die Doppelbindung des Alkenrestes vororientiert zum Titanzentrum vorliegt, eine [2+2]-Cycloaddition eingehen, so dass das Azatitanacyclobutan **IV** gebildet wird. Dieser viergliedrige Ring wird dann durch Reaktion mit einem weiteren Amin gespalten. Dabei entsteht eine weitere Bis(amido)spezies **V**, die durch erneute α -H-Eliminierung das Hydroaminierungsprodukt **VI** abspaltet und die aktive Imidospezies **II** zurückbildet. Dieser Reaktionsmechanismus ist nicht nur auf die in Abbildung 2.47 gezeigte Bildung von Pyrrolidinderivaten beschränkt, sondern kann zum Beispiel auch auf die Bildung von Piperidinderivaten durch intramolekulare Hydroaminierung übertragen werden.

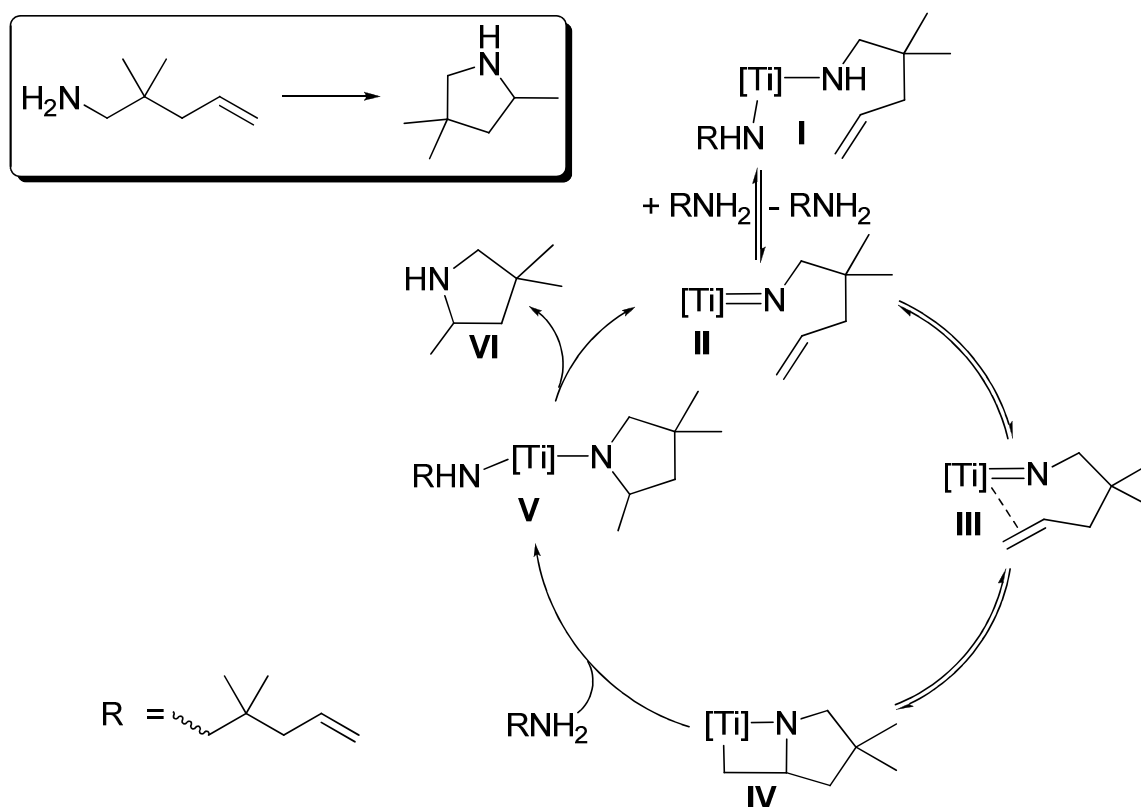


Abbildung 2.47. Ursprünglich vorgeschlagener Katalysezyklus für die Intramolekulare Hydroaminierungsreaktion von Alkenen^[205]

Ein häufig angeführtes Modell für die aktive Imid-Spezies (vergleichbar zu **II/III**) ist der von BERGMAN isolierte Amido-Imido-Titankomplex $\text{CpTi}(\text{NAr})(\text{NHAr})(\text{py})$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-(Me)}_2\text{C}_6\text{H}_3$) **17**.^[27, 55] Das verwendete Amin konnte erfolgreich in Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen verwendet werden, aber die Synthese von **17** wurde unter völlig anderen Reaktionsbedingungen als bei den Hydroaminierungsversuchen

durchgeführt. Trotzdem gibt **17** einen Hinweis auf den Hydroaminierungsmechanismus von Alkinen, welche erfolgreich durch **17** katalysiert werden. Dabei zeigen kinetische, mechanistische^[19-24] und theoretische^[25-27] Studien, dass ein Imidotitankomplex die aktive Spezies in der Hydroaminierungsreaktion von Alkinen und Allenen ist.^[27-29] Diese Ergebnisse lassen sich allerdings nicht direkt auf die Hydroaminierungsreaktionen von Alkenen übertragen, auch wenn **17** oft als Modell für die aktive Spezies **II** (Abbildung 2.47) angeführt wird.^[27, 28]

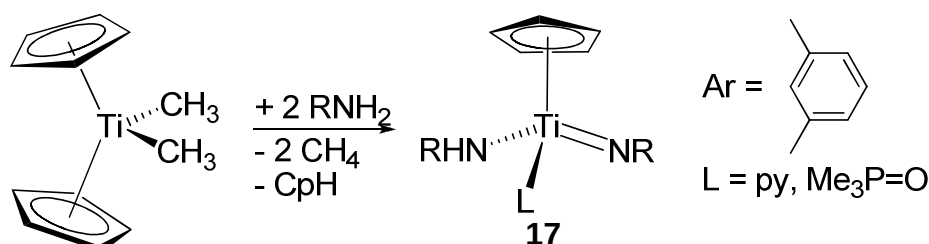


Abbildung 2.48. Modell für die aktive Imid-Spezies **17** von BERGMAN

Zudem werden in jüngster Zeit alternative Mechanismen für die Gruppe-IV-Metall-katalysierten intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen diskutiert, die auf experimentellen^[54] und auf theoretischen Befunden^[347] basieren. *STUBBERT* und *MARKS* haben vorgeschlagen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (für Gruppe-IV-metallkatalysierte Cyclisierungen von Aminoalkenen) eine Insertion der Alkenfunktion in die (Gruppe-IV-) Metallamido-Bindung (M–NHR) eines einfachen Amidokomplexes ist.^[54, 284] Auch wenn ein vergleichbarer Mechanismus bei der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierungsreaktion vorkommt,^[283, 284, 317, 318] ist es trotzdem möglich, dass die aktive Spezies ein Imido-Amido-Metallkomplex ist.^[347] Allerdings muss die Bildung einer solchen Spezies aus den weit verbreiteten Katalysatorvorstufen, wie zum Beispiel Cp₂TiMe₂ oder Ind₂TiMe₂ (Ind = Indenyl), den möglichen Verlust eines Cp- (oder Ind-) Liganden beinhalten.^[55] Im Hinblick auf aktuelle Diskussionen zu mechanistischen Details der Ti-katalysierten Alkenhydroaminierungsreaktionen scheint die Isolierung von Intermediaten des katalytischen Cycluses unausweichlich. Allerdings wurden bisherige mechanistischen Studien, die sich mit der Isolation von möglichen Katalysezyklusintermediaten beschäftigen, unter anderen Bedingungen, mit anderen Edukten und/oder anderen Katalysatorvorstufen durchgeführt als in den katalytischen Untersuchungen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Durch vorherige Arbeiten aus dem Arbeitskreis *BECKHAUS* sind viele interessante Eigenschaften der Mono(pentafulven)titan- und Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a**, **b** bekannt, wobei sich vor allem zeigte, dass elektrophile Angriffe am nukleophilen exocyclischen C-Atom des Fulvenliganden (C^{exo}) bevorzugt sind (siehe auch Kapitel 2.1.3).^[2, 3, 11, 139, 142-144] Dieses typische Reaktionsmuster, bei dem die C^{exo} -Position protoniert wird, macht diese Verbindungen deshalb zu guten Substraten zur Bildung von Titanocenderivaten mit den entsprechenden substituierten Cp^R -Liganden. Dabei sind vor allem salzfreie Synthesen unter milden Bedingungen und ohne Nebenprodukte möglich. Ein anschauliches Beispiel ist die Synthese des entsprechenden Titanocendichloridderivats $Cp^R_2TiCl_2$ ($R = CH(p-Tolyl)_2$) aus dem Bis(ditolylpentafulven)titan Komplex **1b** und HCl.^[3, 11] Zusätzlich sind Bis(pentafulven)titan Komplexe **1** und Bis(benzofulven)titan Komplexe **2** gut zugänglich durch eine Synthese mit $TiCl_3 \cdot 3THF$ als Titanquelle, Magnesium als Reduktionsmittel und in Gegenwart der sperrig substituierten Fulvene **12a**, **b** oder **13a**, **b** (siehe auch Kapitel 2.1.1).^[3, 11]

Die Ähnlichkeit der Bis(fulven)titan Komplexe **1** und **2** zu den Dimethyltitanocenderivaten Cp_2TiMe_2 und Ind_2TiMe_2 ($Ind = Indenyl$), die als Präkatalysatoren in Hydroaminierungsreaktionen verwendet werden können,^[49, 50] legt nahe, dass auch Bis(pentafulven)- **1** und Bis(benzofulven)titan Komplexe **2** aktive Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen sein könnten. Aus diesem Grunde wurde die Aktivität katalytischer Mengen der Bis(pentafulven)titan Komplexen **1** und dem Bis(benzofulven)titan Komplex **2b** in Hydroaminierungsreaktionen untersucht (Kapitel 3.1). In den nachfolgenden Kapiteln 3.2 bis 3.3.4 werden stöchiometrische Reaktionen der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1** mit NH-aciden Substraten wie Aminen, Iminen und Hydrazinen beschrieben. Für die stöchiometrischen Reaktionen wurden die Bis(pentafulven)titan Komplexe **1** bevorzugt, da sie eine höhere Kristallisationsneigung aufweisen. Auch die bessere Zugänglichkeit ist von Vorteil bei den Untersuchungen gewesen, wenngleich dieses nicht ausschlaggebend waren.

In Kapitel 3.5 sollen die durch Reaktionen von **1** mit Aminen, Iminen und Hydrazinen erhaltenen neuen Produkte besonders in Hinblick auf deren strukturellen Ergebnisse aus den Einkristallröntgenstrukturanalysen verglichen werden. Außerdem konnte noch eine neue Modifikation des Bis(adamantylidenbenzofulven)titan Komplexes **2a** erhalten werden, die in Kapitel 3.6 gesondert diskutiert wird.

3.1 Hydroaminierungsversuche

Um die Leistungsfähigkeit der Bis(fulven)titan Komplexe **1a**, **b** und **2b** als Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen zu untersuchen, wurden die in Abbildung 3.1 gezeigten Alkylamine **14a** - **d** als Substrate eingesetzt. Diese können als Standardreagenzien zur Untersuchung der Aktivität von Katalysatoren in intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen von Aminoalkenen betrachtet werden.^[50, 204-206, 306, 307, 311, 312, 314, 315]

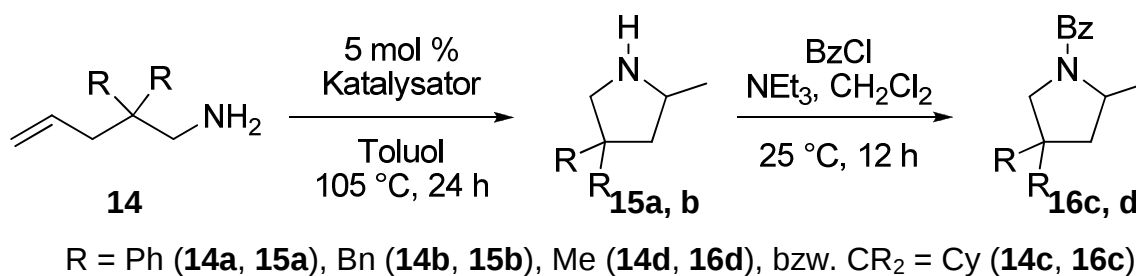


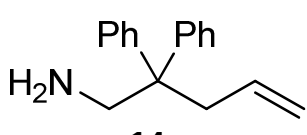
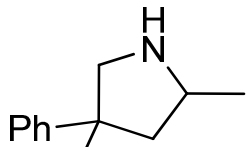
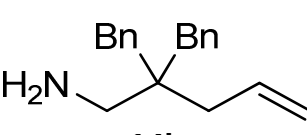
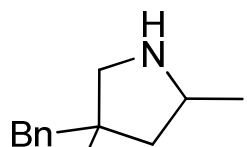
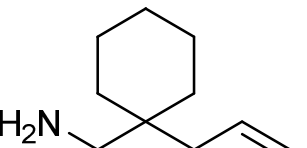
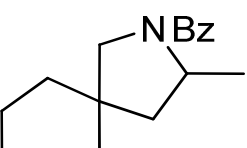
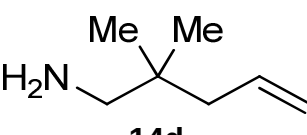
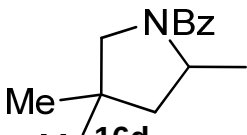
Abbildung 3.1. Intramolekulare Hydroaminierungsreaktion von Aminoalkenen

Erste Hydroaminierungsexperimente wurden mit 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten (**14a**, Tabelle 3.1, Einträge 1-3) in Toluol bei 105 °C in Gegenwart von 5 mol % des Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren wurden **1a**, **1b** und **2b** eingesetzt und untersucht. Zu Beginn muss festgestellt werden, dass alle drei Komplexe erfolgreich die Cyclisierungsreaktion katalysierten und nach 24 Stunden Reaktionszeit eine 100 % Umsetzung erreichten. Dementsprechend konnte nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches durch Säulenchromatographie das gewünschte Pyrrolidin **15a** in guten Ausbeuten (73-88 %) isoliert werden. Ein etwas anderes Ergebnis zeigte sich bei Verwendung des Aminoalkens **14b** (Tabelle 3.1, Einträge 4-6), welches den sterisch weniger anspruchsvollen Benzyl-Rest an der β -Position der Alkylkette trägt. Während die Reaktion dieses weniger stark *THORPE-INGOLD*-aktivierten Substrates in Gegenwart des Bis(benzofulven)titan Komplexes **2b** immer noch innerhalb von 24 Stunden bei 105 °C vollständig verläuft, führt die Verwendung der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a** und **1b** nur zu 70 % bzw. 68 % Umsetzung. Folglich konnte das Pyrrolidin **15b** in guten Ausbeuten (93 %) aus der Reaktion mit dem Katalysator **2b** isoliert werden, während nur mäßige Ausbeuten (58 % und 61 %) bei der Verwendung der Katalysatoren **1a** und **1b** erreicht wurden.

Diese Ergebnisse und die Tatsache, dass der Bis(indenyl)titan Komplex Ind₂TiMe₂ ein aktiverer Hydroaminierungskatalysator ist als der entsprechende Bis(cyclopenta-

dienyl)titan-komplex Cp_2TiMe_2 ,^[49] weisen darauf hin, dass der Bis(benzofulven)titan-komplex **2b** einen aktiveren Hydroaminierungs-Katalysator als die Bis(pentafulven)-titan Komplexe **1a** und **1b** darstellt. Diese Hypothese wird des Weiteren von der Tatsache unterstützt, dass die noch weniger stark *THORPE-INGOLD*-aktivierten Substrate **14c** und **14d** bei 105 °C keine Cyclisierung in Gegenwart von **1a** und **1b** eingehen (Tabelle 3.1, Einträge 7, 8, 10 und 11), während **2b** unter denselben Bedingungen weiterhin in der Lage ist, diese Substrate in die gewünschten Pyrrolidine zu überführen (Tabelle 3.1, Einträge 9 und 12). Aufgrund der niedrigen Siedepunkte der gebildeten Hydroaminierungsprodukte **15** konnten diese nicht direkt isoliert werden. Deshalb wurden die Reaktionslösungen mit Benzoylchlorid und Triethylamin versetzt und erst anschließend aufgereinigt, so dass die nicht flüchtigen Benzamide **16c** und **16d** mit 70 % bzw. 18 % Ausbeute isoliert werden konnten.

Tabelle 3.1. Synthese von Pyrrolidinen durch intramolekulare Hydroaminierung.

Eintrag	Aminoalken	Produkt	Katalysator	Ausbeute [%] ^[a]
1	 14a	 15a	1a	87 ¹⁾
2			1b	73 ¹⁾
3			2b	88 ¹⁾
4	 14b	 15b	1a	61 ¹⁾
5			1b	58 ¹⁾
6			2b	93 ¹⁾
7	 14c	 16c	1a	0 ^{1) 2)}
8			1b	0 ^{1) 2)}
9			2b	70 ^{1) 2)}
10	 14d	 16d	1a	0 ^{1) 2)}
11			1b	0 ^{1) 2)}
12			2b	18 ^{1) 2)}

^[a] Reaktionsbedingungen: 1) Aminoalken (2.40 mmol), Katalysator (0.12 mmol, 5 mol%), Toluol (2.0 ml), 105 °C, 24 h; 2) BzCl (2.64 mmol), NEt₃ (7.2 mmol), CH₂Cl₂ (10 ml), 25 °C, 12 h. Ausbeuten bezogen auf reines isoliertes Produkt.

3.2 Reaktionen mit Aminen

Da sich in den in Kapitel 3.1 beschriebenen Hydroaminierungsversuchen gezeigt hat, dass die Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a** und **b** und der Bis(benzofulven)titan Komplex **2b** aktive Katalysatoren für intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen sind, sollten die Reaktionen der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a** und **b** mit Aminen unter milderen und stöchiometrischen Bedingungen untersucht werden. Obwohl die Ergebnisse aus den Hydroaminierungsversuchen zeigten, dass der Bis(benzofulven)titan Komplex **2b** der aktivere Katalysator ist, wurden die Reaktionen aufgrund der größeren Kristallisationsneigung mit den Bis(pentafulven)titan Komplexen **1a** und **b** durchgeführt. In Versuchen mit den Bis(benzofulven)titan Komplexen **2a** und **b** konnten die Reaktionsprodukte noch nicht charakterisiert werden, da diese eine geringe Kristallisationsneigung aufweisen.

Um die Imidospezies **C** zu stabilisieren und isolieren wurde Pyridin zugegeben. Bei den Reaktionen, in denen Pyridin eingesetzt wurde beachtet man, dass die Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a** und **b** primär mit Pyridin reagieren, was zunächst an einem Farbwechsel von grün zu violett zu beobachten ist. Um diese unerwünschte Reaktion bei den Reaktionen mit primären Aminen zu verhindern, muss das Pyridin später zugegeben werden. Durch gezielte Variation der Reaktionsbedingungen konnte das Reaktionsprodukt von **1b** mit Pyridin inzwischen aufgeklärt werden.^[348] Dabei zeigt sich, dass im Ergebnis einer doppelten Dehydrokopplung eine selektive C–C Bindungsknüpfung zwischen dem Fulvenhenkel und einem Pyridinmolekül unter Bildung eines Pyridinaddukts erfolgt (Abbildung 3.2).^[348]

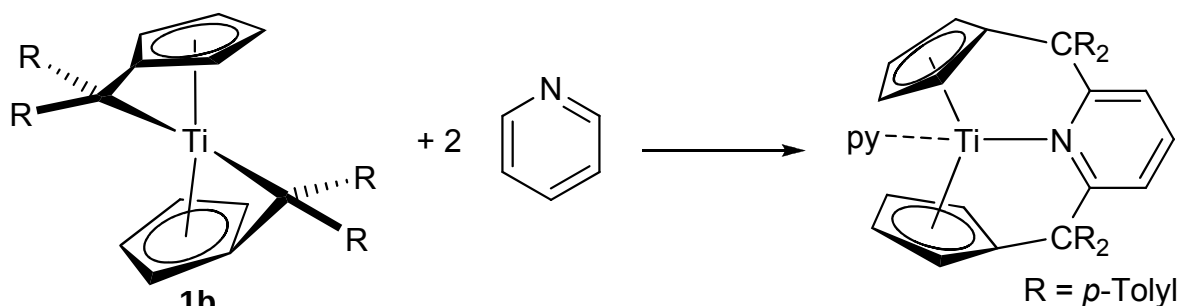


Abbildung 3.2. Reaktion von Bis(ditolylfulven)titan Komplex **1b** mit Pyridin

Da im Folgenden ausschließlich Reaktionen der Bis(pentafulven)titan Komplexen **1a** und **b** beschrieben werden, werden diese vereinfacht als Bis(fulven)titan Komplexe bezeichnet.

3.2.1 Reaktionen mit Anilinderivaten

Zunächst wurden Anilinderivate eingesetzt, um die Reaktivität von **1** mit Aminen zu untersuchen. Dabei wurde sowohl Bis(adamantylidenfulven)titan **1a** als auch Bis(di-tolylfulven)titan **1b** mit den beiden Anilinderivaten 4-Methylanilin und 1-Naphthylamin zur Reaktion gebracht. Bei der Umsetzung kam es zur Bildung der entsprechenden Bis(amido)titanocene **18a - d** (Abbildung 3.3). Das Imidotitanocen **C** wurde auch bei unterstöchiometrischen Reaktionsbedingungen nicht isoliert. Beide C^{exo}-Positionen der Fulvenliganden wurden protoniert, so dass die entsprechenden substituierten Cp-Analoga entstanden sind. Dabei konnten gute Ausbeuten von 38 - 64% kristallinen Produkts isoliert werden.

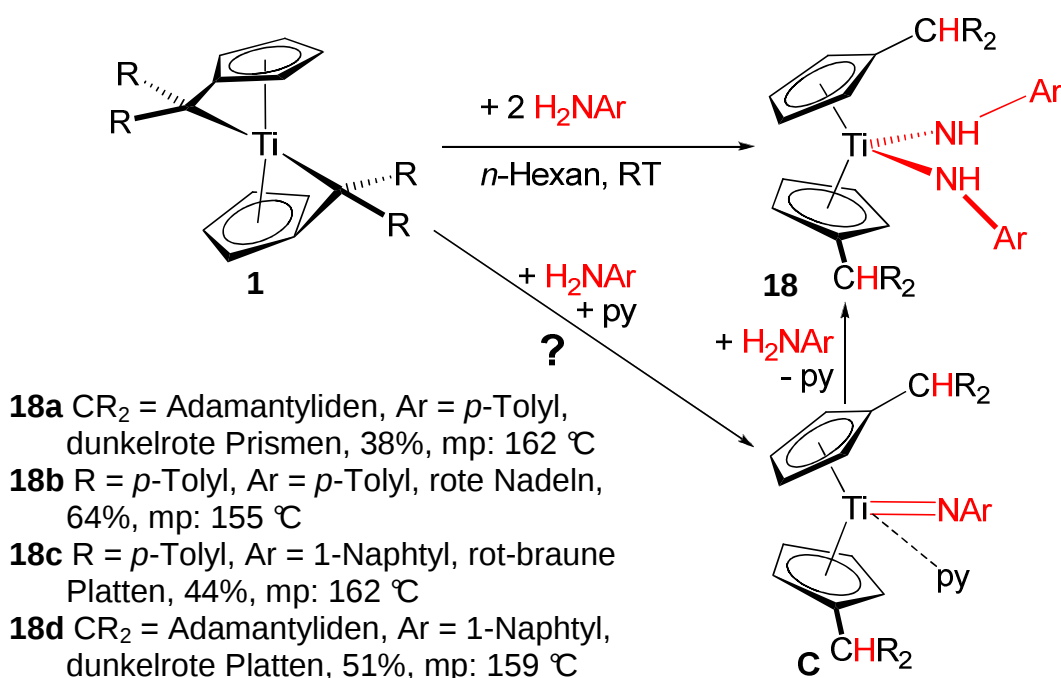


Abbildung 3.3 Reaktion von Bis(fulven)titanokomplexen **1** mit Anilinderivaten

3.2.1.1 Reaktionen mit 4-Methylanilin

Zur Synthese von **18a** wurden **1a** und 4-Methylanilin in einem Schlenkrohr vorgelegt und in *n*-Hexan gelöst. Sofort bei Zugabe des Lösungsmittels war ein Farbwechsel von grün nach rot zu beobachten. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur konnten dunkel-rote Kristalle (mp: 162 °C) in 38% Ausbeute gewonnen werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **18a** ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Das Produkt **18a** wurde unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie isoliert, so dass bei einer eins zu eins Stöchiometrie lediglich die Ausbeuten geringer waren, aber dennoch Produkt **18a** erhalten wurde (Abbildung 3.4).

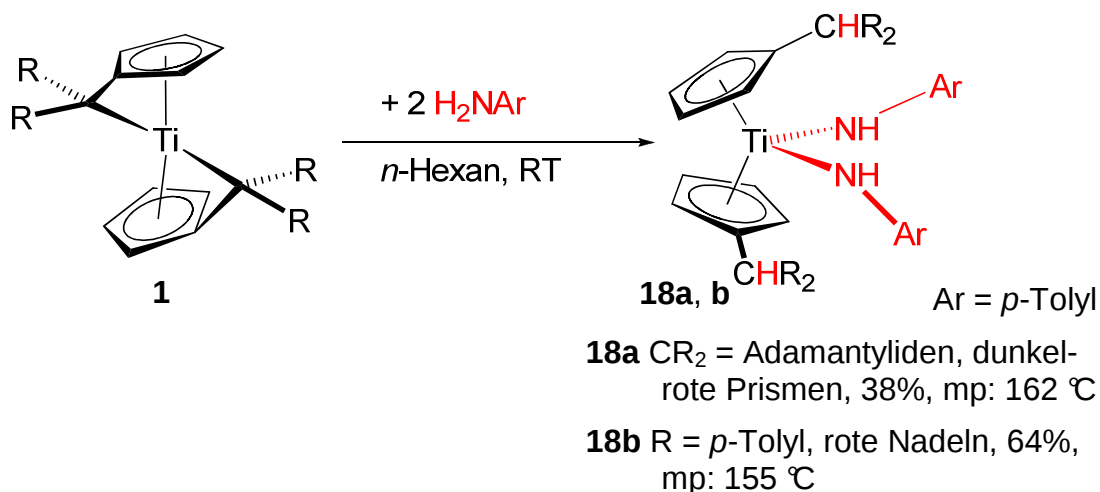


Abbildung 3.4. Reaktion von Bis(fulven)titankomplexen **1** mit 4-Methylanilin

Versuche die in Abbildung 1.4 gezeigte Imidospezies **C** mit Pyridin zu stabilisieren, um diese zu isolieren, führten ausschließlich zum Bis(amido)produkt **18a**. Dieses zeichnet sich durch hohe Stabilität aus, so dass es als Feststoff kurzzeitig ohne Inertbedingungen gehandhabt werden kann, wobei Lösungen schneller reagieren, was durch einen Farbwechsel von rot nach gelb zu erkennen ist. Zudem ist **18a** in *n*-Pentan und *n*-Hexan gut, in Benzol, Toluol und THF sogar sehr gut löslich.

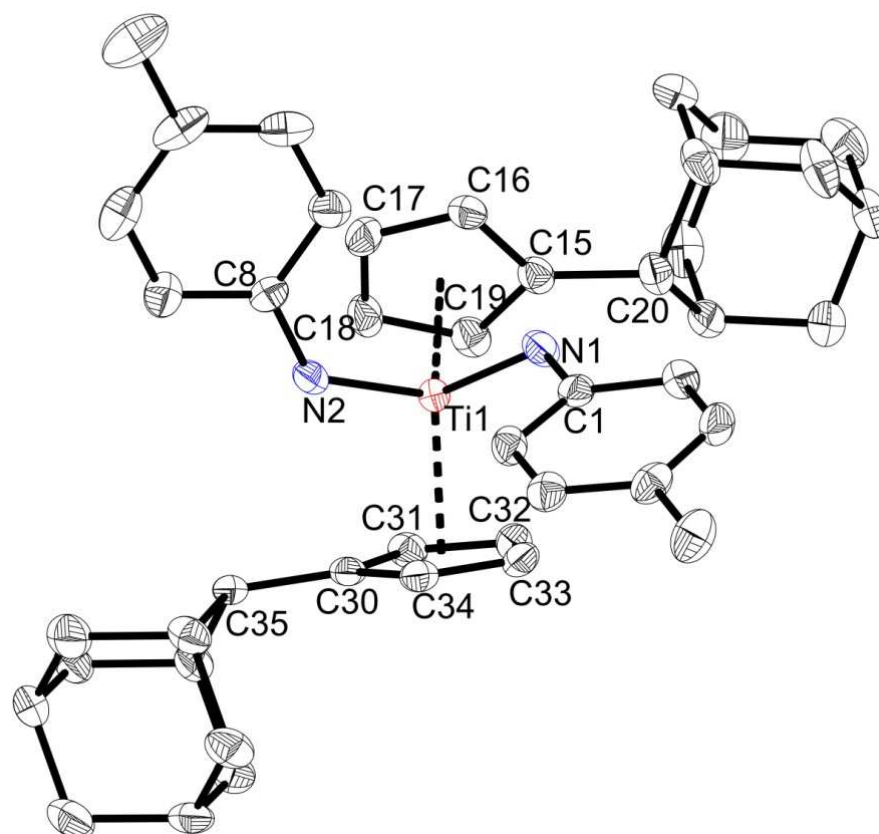


Abbildung 3.5 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18a** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ti1–N1 2.0127(13), Ti1–N2 2.0101(13), Ti1–Ct1 2.122, Ti1–Ct2 2.127, N1–C1 1.392(2), N2–C8 1.399(2), C15–C20 1.534(2), C30–C35 1.5206(18), Ti1–C15 2.4835(15), Ti1–C16 2.4650(15), Ti1–C17 2.4240(16), Ti1–C18 2.3801(16), Ti1–C19 2.4442(16), Ti1–C30 2.5218(13), Ti1–C31 2.4474(15), Ti1–C32 2.3701(16), Ti1–C33 2.4028(16), Ti1–C34 2.4699(15), C15–C19 1.415(2), C15–C16 1.434(2), C16–C17 1.402(2), C17–C18 1.413(2), C18–C19 1.417(2), C30–C31 1.411(2), C30–C34 1.426(2), C31–C32 1.414(2), C32–C33 1.406(2), C33–C34 1.404(2), C1–N1–Ti1 133.27(10), C8–N2–Ti1 135.19(10), N2–Ti1–N1 95.33(6), Ct1–Ti1–Ct2 128.2; Ct1 = Schwerpunkt C15–C19; Ct2 = Schwerpunkt C30–C34.

18a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. In der Molekülstruktur von **18a** ist deutlich zu erkennen, dass es sich um eine amidische Ti–N-Einfachbindung mit 2.0127(13) bzw. 2.0101(13) Å mit geringem Doppelbindungsanteil handelt, da eine Ti–N-Bindung in Titanamido-komplexen mit großem Doppelbindungsanteil im Bereich von 1.85 bis 1.92 Å^[349] liegen würde (siehe Tabelle 2.3). Weitere Eigenschaften werden im Vergleich zu **18b** - **c** diskutiert (siehe Tabelle 3.2).

Bei der Verwendung des Bis(ditolylfulven)titan **1b** kam es zur Bildung des analogen Bis(amido)titanocens **18b**. Dafür wurden **1b** und 4-Methylanilin im Schlenkkolben vorgelegt und in *n*-Hexan gelöst. Sofort bei Zugabe des Lösungsmittels war ein Farbwechsel von rot nach grün zu beobachten und nach einigen Tagen bei Raumtemperatur konnten rote Nadeln (mp: 155 °C) in 64% Ausbeute isoliert werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **18b** ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Auch **18b** ist in *n*-Pentan und *n*-Hexan gut, in Benzol, Toluol und THF sehr gut löslich. Wie bei **18a** wurde auch hier das Bisamid **18b** unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie isoliert und Versuche mit Pyridin die in Abbildung 1.4 gezeigte Imidospezies **C** zu stabilisieren, führten ausschließlich zur Isolierung des Bisamids **18b**. Eine weitere Gemeinsamkeit mit **18a** ist die hohe Stabilität, so dass auch **18b** als Feststoff kurzzeitig ohne Inertbedingungen gehandhabt werden kann, während die Lösungen an der Luft schneller reagieren, was ähnlich wie bei **18a** durch einen Farbwechsel von rot nach gelb deutlich wird.

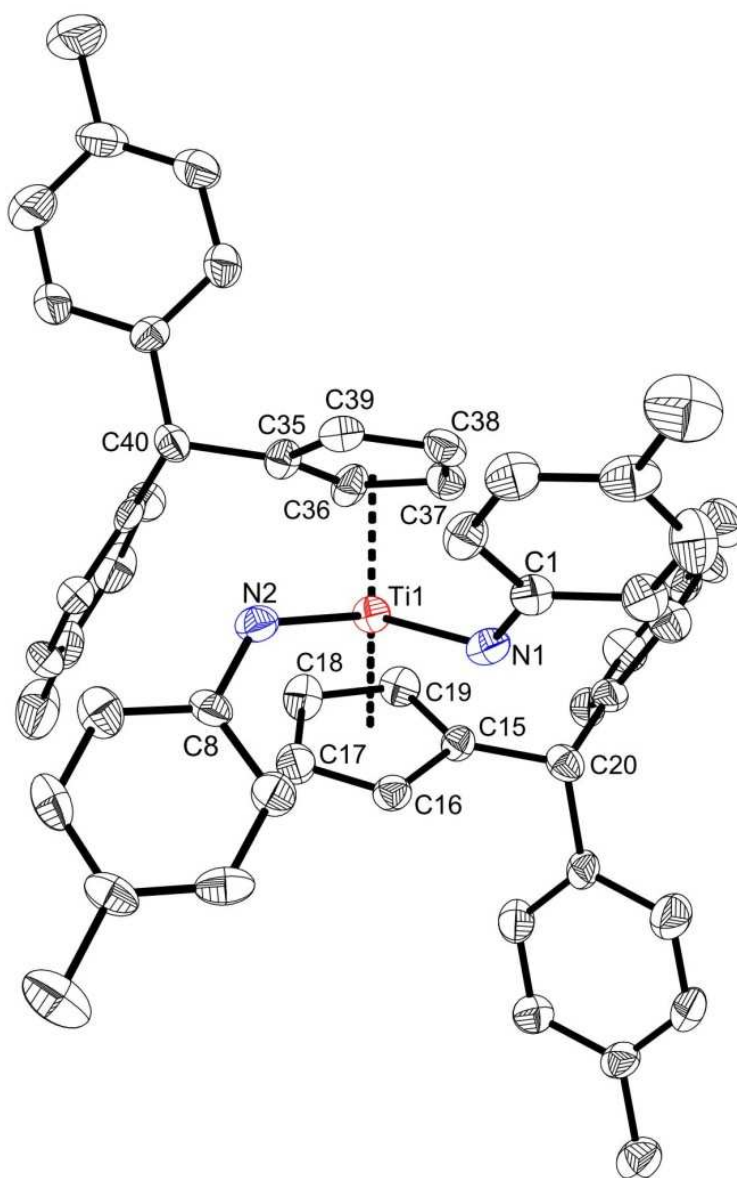


Abbildung 3.6 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18b** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.015(3), Ti1–N2 2.008(3), Ti1–Ct1 2.122, Ti1–Ct2 2.125, Ti1–C37 2.379(4), Ti1–C18 2.380(4), Ti1–C17 2.395(4), Ti1–C38 2.424(4), Ti1–C36 2.451(4), Ti1–C16 2.454(4), Ti1–C19 2.460(4), Ti1–C39 2.469(4), Ti1–C35 2.492(4), Ti1–C15 2.511(4), N1–C1 1.399(5), N2–C8 1.415(5), C15–C19 1.419(5), C15–C16 1.437(5), C15–C20 1.511(5), C16–C17 1.410(5), C17–C18 1.401(6), C18–C19 1.417(5), C35–C36 1.421(5), C35–C39 1.422(5), C35–C40 1.527(5), C36–C37 1.432(5), C37–C38 1.411(6), C38–C39 1.411(5), N2–Ti1–N1 96.54(14), Ti1–N1–C1 132.8(3), Ti1–N2–C8 133.8(3), Ct1–Ti1–Ct2 128.5; Ct1 = Schwerpunkt C15–C19; Ct2 = Schwerpunkt C35–C39.

In der Molekülstruktur von **18b** sind ähnliche Strukturmerkmale wie bei **18a** wiederzufinden. Allerdings kristallisiert **18b** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. So sind die Ti–N-Bindungen mit 2.008(3) und 2.015(3) Å vergleichbar lang und damit auch im Bereich von Ti–N-Einfachbindungen. Dafür sprechen auch die Ti–N–C-Bindungswinkel von 132.8(3) und 133.8(3)°, die typisch

für ein sp^2 -hybridisiertes N-Atom sind. Weitere Eigenschaften und Strukturparameter werden im Vergleich zu **18a**, **c** und **d** diskutiert (siehe Tabelle 3.2).

3.2.1.2 Reaktionen mit 1-Naphthylamin

Auch die Verwendung von 1-Naphthylamin als weiteres Anilinderivat führte zur Bildung der analogen Bisamide **18c** und **18d**. Dabei wurden **1a** bzw. **1b** und 1-Naphthylamin im Schlenkkolben vorgelegt und in *n*-Hexan gelöst (Abbildung 3.7).

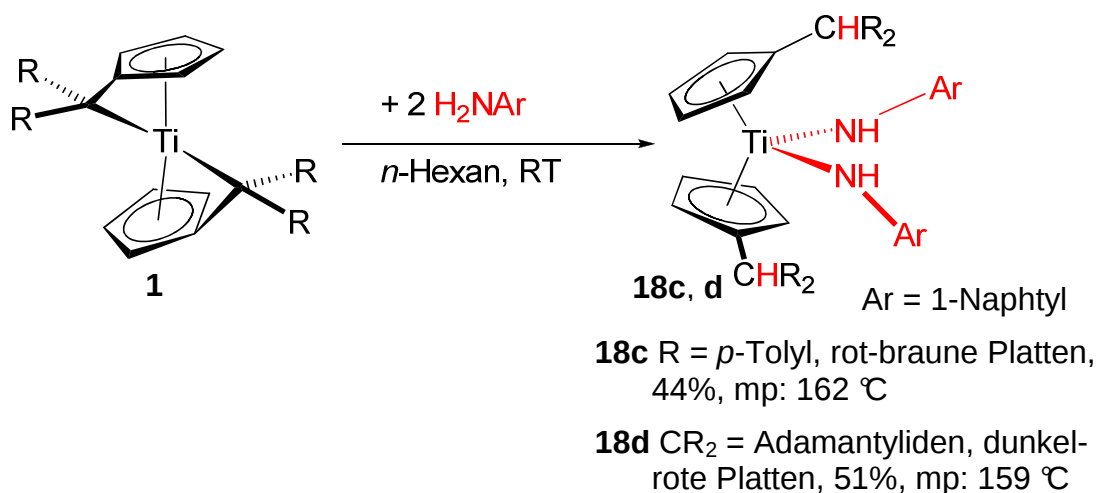


Abbildung 3.7. Reaktion von Bis(fulven)titanokomplexen **1** mit 1-Naphthylamin

Sofort bei Zugabe des Lösungsmittels konnte ein Farbwechsel von grün nach rot beobachtet werden und nach einigen Tagen bei Raumtemperatur konnten geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert werden. Dabei wurde **18c** in Form von rot-braunen Platten (mp: 162 °C) mit 44% Ausbeute erhalten, während **18d** in dunkel-roten Platten (mp: 159 °C) mit 51% Ausbeute kristallisiert. Die Molekülstruktur von **18c** ist in Abbildung 3.8 gezeigt und die Molekülstruktur von **18d** in Abbildung 3.9. Auch hier wurden die Bis(amido)titanocenderivate unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie isoliert und auch hier führten Versuche, die Imidospezies **C** mit Pyridin zu stabilisieren, ausschließlich zur Isolierung des Bisamids **18c** bzw. **d**. Die hohe Stabilität ist auch bei **18c** und **d** gegeben, so dass die Feststoffe kurzzeitig ohne Inertbedingungen gehandhabt werden können. In *n*-Pentan und *n*-Hexan sind **18c** und **18d** gut, in Benzol, Toluol und THF sogar sehr gut löslich, wobei die Lösungen an der Luft deutlich schneller reagieren als die Feststoffe, so dass ein Farbwechsel von rot nach gelb zu beobachten ist.

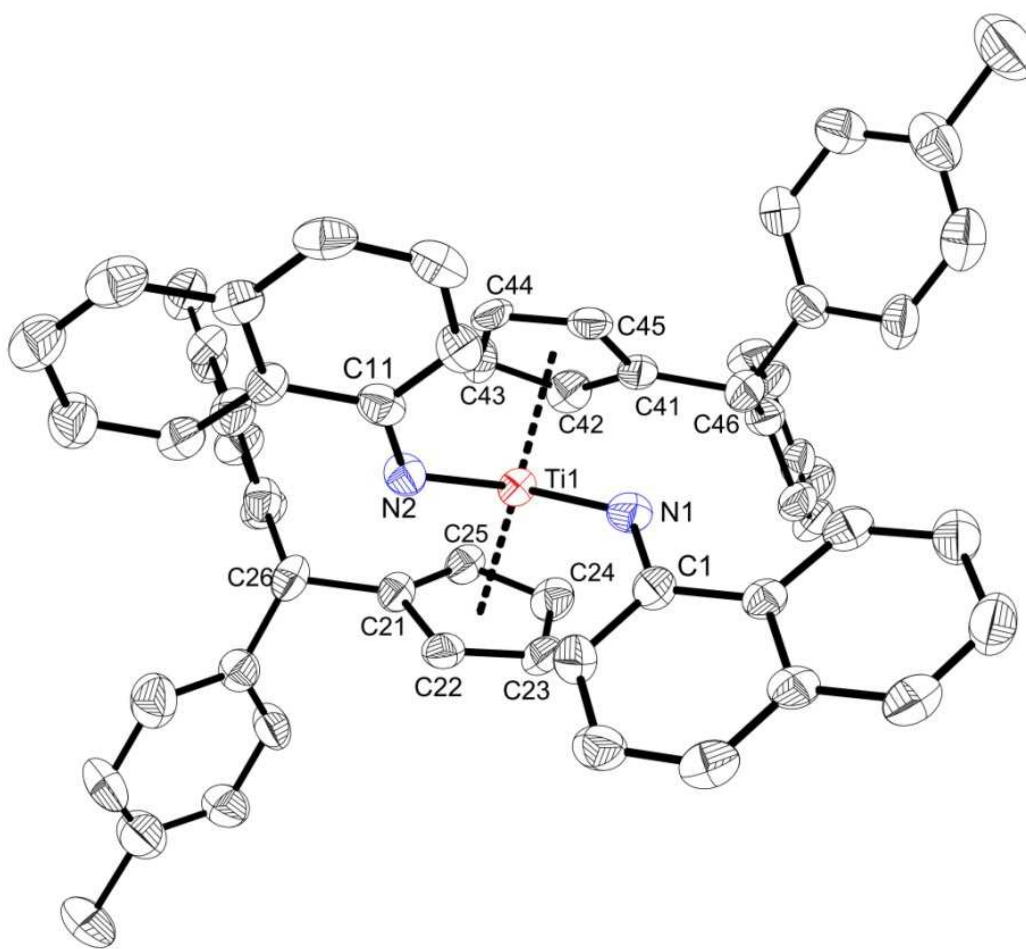


Abbildung 3.8 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18c** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.021(4), Ti1–N2 2.027(3), Ti1–Ct1 2.116, Ti1–Ct2 2.113, Ti1–C24 2.361(4), Ti1–C43 2.378(5), Ti1–C44 2.393(4), Ti1–C23 2.397(4), Ti1–C45 2.442(4), Ti1–C22 2.454(4), Ti1–C25 2.455(4), Ti1–C42 2.460(4), Ti1–C21 2.492(4), Ti1–C41 2.501(4), N1–C1 1.403(5), N2–C11 1.398(5), C21–C25 1.420(6), C21–C22 1.421(6), C21–C26 1.517(5), C22–C23 1.412(6), C23–C24 1.411(6), C24–C25 1.424(6), C41–C42 1.401(6), C41–C45 1.442(6), C41–C46 1.545(6), C42–C43 1.440(6), C43–C44 1.406(6), C44–C45 1.396(6), N1–Ti1–N2 94.53(15), C1–N1–Ti1 136.5(3), C11–N2–Ti1 134.6(3), Ct1–Ti1–Ct2 127.6; Ct1 = Schwerpunkt C21–C25; Ct2 = Schwerpunkt C41–C45.

Während **18c** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert, wird bei **18d** die orthorhombische Raumgruppe $Pbcn$ beobachtet. Das Molekül **18d** liegt auf der zweizähligen Achse, so dass es symmetrisch ist. Somit sind die Bindungen der gleichen Liganden auch gleich lang.

Der Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3.2 zeigt die Ähnlichkeit der Verbindungen **18a - d**.

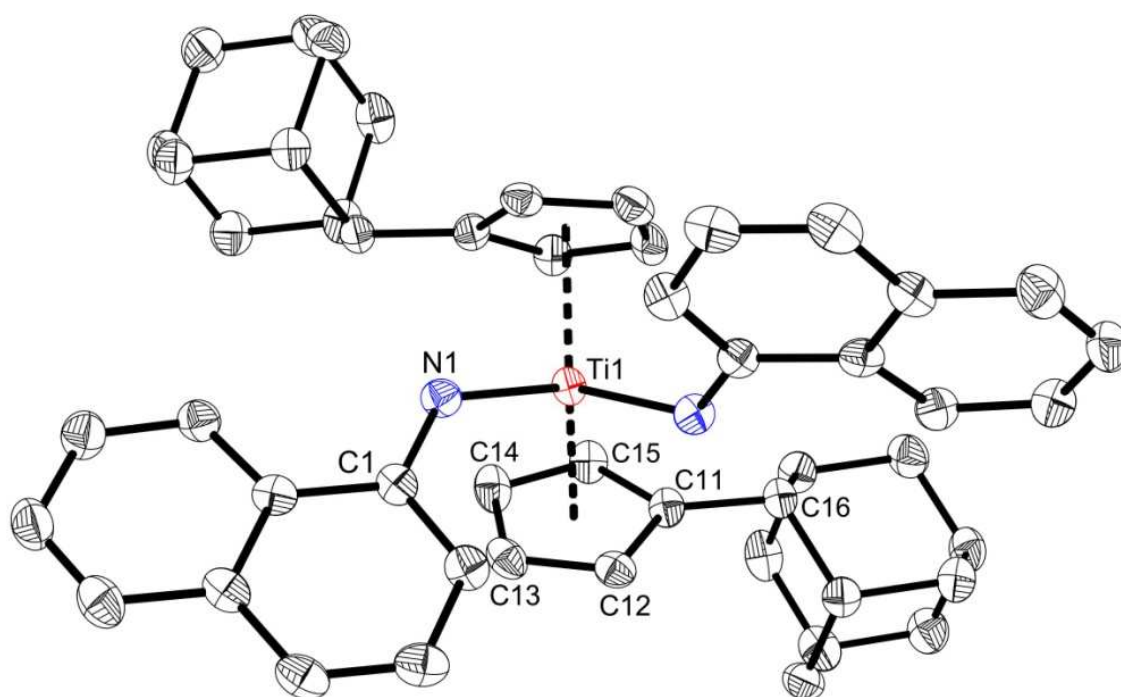


Abbildung 3.9 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18d** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Molekül befindet sich auf der zweizähligen Achse. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.0407(17), Ct1–Ti1 2.102, Ti1–C14 2.367(2), Ti1–C13 2.408(2), Ti1–C15 2.429(2), Ti1–C12 2.437(2), Ti1–C11 2.466(2), N1–C1 1.384(3), C11–C15 1.419(3), C11–C12 1.426(3), C11–C16 1.524(3), C12–C13 1.408(3), C13–C14 1.404(4), C14–C15 1.414(3), N1–Ti1–N1' 98.24(10), C1–N1–Ti1 133.70(15), Ct1–Ti1–Ct1' 128.6; Ct1 = Schwerpunkt C11–C15.

In **18c** liegt eine Ti–N-Einfachbindung mit einer Bindungslänge von 2.021(4) bzw. 2.027(3) Å vor, die nur einen geringen Doppelbindungsanteil hat. Vergleichbar dazu ist die Ti–N-Bindungslänge von 2.0407(17) Å in **18d**. Die Ti–N–C-Bindungswinkel von 136.5(3)° und 134.6(3)° bei **18c** bzw. 133.70(15)° bei **18d** sind typisch für sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome, was auch für eine Ti–N-Einfachbindung spricht. Diese und weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18a** - **d** sind in Tabelle 3.2 zum direkten Vergleich zusammengefasst.

Tabelle 3.2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **18a - d**

Bindungslänge [Å]	18a	18b	18c	18d*
CHR ₂	Adamantyl	R = <i>p</i> -Tolyl	R = <i>p</i> -Tolyl	Adamantyl
Ar	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
Ti–N	2.010(1)	2.008(3)	2.021(4)	2.041(2)
	2.013(1)	2.015(3)	2.027(3)	
N–C	1.392(2)	1.399(5)	1.403(5)	1.384(3)
	1.399(2)	1.415(5)	1.398(5)	
Ti–Ct	2.122	2.122	2.116	2.102
	2.127	2.125	2.113	
Bindungswinkel [°]				
Ct–Ti–Ct	128.2	128.5	127.6	128.6
Ti–N–C	133.3(1)	132.8(3)	136.5(3)	133.7(2)
	135.2(1)	133.8(3)	134.6(3)	
N–Ti–N	95.3(1)	96.5(1)	94.5(2)	98.2(1)

Ct = Schwerpunkt des Cp-Liganden, * = Molekül auf einer zweizähligen Achse.

Die beobachteten Ti–N-Bindungslängen mit 2.01 bis 2.04 Å sind im erwarteten Bereich von Ti–N-Einfachbindungen ohne $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen^[349] und haben somit einen geringen Doppelbindungscharakter. $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen sind möglich, wenn bevorzugt eine waagerechte Orientierung des freien Elektronenpaares vom Stickstoffatom der Ti–NR₂-Einheit zur Spiegelebene des Metallocenfragments eingenommen wird (siehe auch Abbildung 2.20). Dadurch kommt es zur Verkürzung der Ti–N-Einfachbindungen wie zum Beispiel in CpTiCl₂(NHt-Bu) mit 1.879(3) Å^[190] und CpTiCl₂(Ni-Pr₂) mit 1.865(2) Å^[350], die dann schon im Bereich von Ti=N-Doppelbindungen liegen. Ist das freie Elektronenpaar vom Stickstoff senkrecht zur Spiegelebene des Metallocenfragments,^[189, 191] werden längere Ti–N-Einfachbindungen beobachtet, wie zum Beispiel in Cp₂TiCl(C₅H₃N₄), 2.131(5) Å^[351], Cp*₂TiN(Me)Ph 2.054(2) Å^[189] (Tabelle 2.2).

Tabelle 3.3. Ausgewählte Ti–N-Bindungslängen literaturbekannter Amidotitan-komplexe

		Bindungslänge [Å]
Verkürzte Ti–N-Bindung	CpTiCl ₂ (NHt-Bu) ^[190]	1.879(3)
	CpTiCl ₂ (Ni-Pr ₂) ^[350]	1.865(2)
Verlängerte Ti–N-Bindung	Cp ₂ TiCl(C ₅ H ₃ N ₄) ^[351]	2.131(5)
	Cp* ₂ TiN(Me)Ph ^[189]	2.054(2)

In den Bis(amido)titanokomplexen **18a** - **d** liegen reine Einfachbindungen vor, was einerseits gut an den Bindungslängen zu erkennen ist, andererseits aber auch durch die waagerechte Anordnung der Reste an den Stickstoffatomen des Amidoliganden zur Spiegelebene des Metallocenfragments. Dadurch sind die freien Elektronenpaare senkrecht zu dieser Spiegelebene und können somit keine Wechselwirkungen mit dem freien Orbital des Titanatoms aufbauen.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei der Betrachtung der Ti–N–C-Winkel von **18a** - **d** von 133 - 137° (**18a**: 133.3(1)/135.2(1)°, **18b**: 132.8(3)/133.8(3)°, **18c**: 136.5(3)/134.6(3)°, **18d**: 133.7(2)°), die für ein sp^2 -hybridisiertes und damit für ein einfach gebundenes Stickstoffatom sprechen. Das Titan(IV)-Atom hat die typische, verzerrt tetraedische Koordinationsumgebung mit Ct–Ti–Ct-Winkeln von ca. 128° (**18a**: 128.2, **18b**: 128.5, **18c**: 127.6, **18d**: 128.6) und den N–Ti–N-Winkel von 95-98° (**18a**: 95.3(1), **18b**: 96.5(1), **18c**: 94.5(2), **18d**: 98.2(1)) und ist damit mit anderen Titanocenderivaten vergleichbar.^[352]

Aufgrund der guten Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, THF, Benzol und Toluol war auch die zusätzliche Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie möglich. Die charakteristischen Signale von **18a** - **d** sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. So waren die Resonanzen für die NH-Funktion in Form von charakteristisch verbreiteten Singulettis bei 7.39 (**18a**), 7.84 (**18b**), 8.72 (**18c**) und 8.30 (**18d**) ppm zu finden. Auch die zwei analytisch wertvollen Singulettis des C_5H_4 -Fragments waren im erwarteten Bereich für Cyclopentadienyl-Derivate mit 5.64/6.06 (**18a**), 5.13/5.88 (**18b**), 5.61/6.06 (**18c**) und 5.70/6.10 (**18d**) ppm. Damit konnten diese gut von den vier Singulettis der $C_5H_4=CR_2$ -Liganden in den Bis(fulven)titanokomplexen **1a** und **b** mit 4.63, 4.84, 6.06 und 6.55 (**1a**) ppm bzw. 4.20, 4.96, 5.88 und 6.53 (**1b**) ppm unterschieden werden.^[3, 11] Bei Verwendung des Bis(ditolylfulven)titanokomplexes **1b** waren zusätzlich charakteristische Singulettis bei 5.30 (**18b**) bzw. 5.42 ppm (**18c**) für die $C^{exo}H$ -Protonen zu finden.

Tabelle 3.4. Ausgewählte 1H -NMR-Signale (C_6D_6 , 500 MHz, 300 K) von **18a** - **d**

δ [ppm]	18a	18b	18c	18d
CHR ₂	Adamantyl	R = <i>p</i> -Tolyl	R = <i>p</i> -Tolyl	Adamantyl
Ar	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Tolyl	1-Naphthyl	1-Naphthyl
C ₅ H ₄	5.64	5.13	5.61	5.70
	6.06	5.88	6.06	6.10
NH	7.39	7.84	8.72	8.30

Im Massenspektrum von **18a** - **d** konnten weder im CI- noch im EI-Mode M^+ -Signale gefunden werden. Es dominieren das primäre Amidoligand-Abspaltungsprodukt und das Titanocenfragment.

3.2.2 Reaktion mit katalytisch relevantem Alkenylamin

Da die Bis(fulven)titan Komplexe **1a** und **b** sowohl in Hydroaminierungsversuchen katalytische Aktivität aufwiesen (Kapitel 3.1) als auch bei den Reaktionen mit Anilinderivaten eine hohe Reaktivität zeigten, sollten im weiteren Verlauf die Reaktionen mit dem katalytisch relevanten Alkenylamin **14a** untersucht werden. Auch hier wurden die Bis(fulven)titan Komplexe **1a** und **b** aufgrund der höheren Kristallisationsneigung der Produkte verwendet. Dennoch wurden Versuche mit dem Bis(benzofulven)titan Komplexen **2b** durchgeführt. Allerdings konnten die Produkte nicht vollständig charakterisiert werden.

Zur Synthese von **19** wurde eine Lösung von **1a** in Benzol vorgelegt und das 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin **14a** in stöchiometrischen Mengen (1:2) als Lösung in *n*-Hexan zugegeben. Eine sehr schnelle Reaktion konnte durch den sofortigen Farbwechsel der Reaktionslösung von grün nach rot beobachtet werden und nach einigen Tagen bei 6 °C wurden in 14% Ausbeute orange-rote Kristalle (mp: 108 °C) aus der Reaktionslösung isoliert, die geeignet für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.11 gezeigt. In aliphatischen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan und *n*-Hexan ist **19** gut, in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol, aber auch THF sogar sehr gut löslich. Im Gegensatz zu den Bisamiden **18a** - **d** ist das Monoamid **19** sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Dieses ist bei Kontakt mit Luft durch sofortigen Farbwechsel von rot nach gelb zu beobachten.

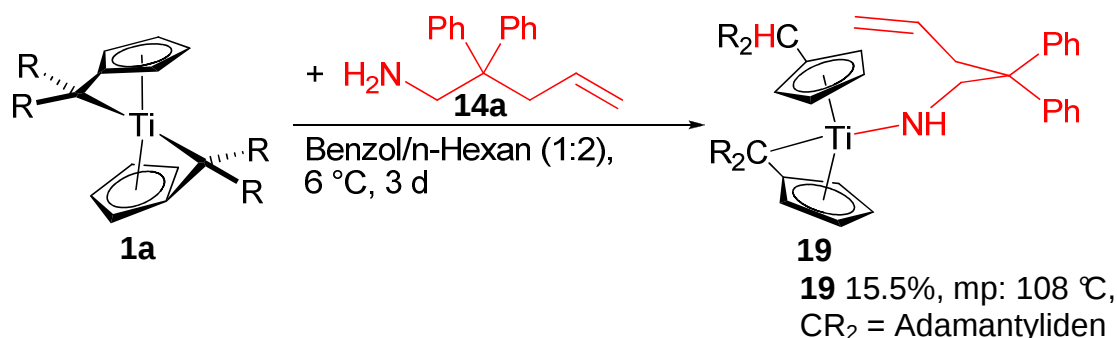


Abbildung 3.10. Reaktion von Bis(adamantylidenfulven)titan **1a** mit dem katalytisch relevanten Alkenylamin **14a**

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit den Anilinderivaten, bei denen die Bisamide **18a** - **d** entstehen, konnte bei der Reaktion mit dem Alkenylamin **14a** ausschließlich das Monoamid **19** isoliert werden, ungeachtet der eingesetzten Stöchiometrie und selbst bei einem deutlichen Überschuss an **14a**. Wie in Abbildung 3.10 gezeigt, wird dabei überraschenderweise nur eines der C^{exo}-Atome der Fulvenliganden protoniert, während der zweite Fulvenligand noch intakt bleibt. Diese Unterschiede in den Reaktionsverläufen lassen sich am einfachsten verstehen, wenn die Aciditäten von Alkylaminen und Anilinderivaten verglichen werden.^[353]

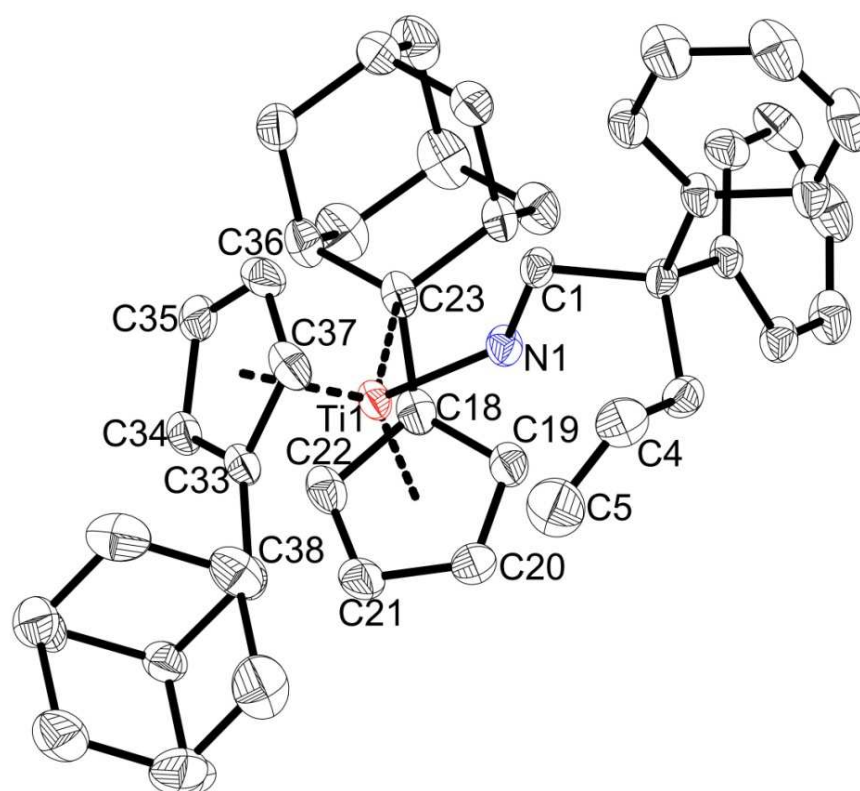


Abbildung 3.11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9386(15), Ti1–Ct1 2.019, Ti1–Ct2 2.058, Ti1–C18 2.1724(19), Ti1–C19 2.3324(18), Ti1–C20 2.472(2), Ti1–C21 2.464(2), Ti1–C22 2.3085(19), Ti1–C23 2.4034(19), Ti1–C33 2.4010(18), Ti1–C34 2.3824(18), Ti1–C35 2.3682(19), Ti1–C36 2.376(2), Ti1–C37 2.3869(19), N1–C1 1.460(2), C4–C5 1.314(4), C18–C19 1.438(3), C18–C22 1.453(3), C18–C23 1.434(3), C19–C20 1.410(3), C20–C21 1.406(3), C21–C22 1.391(3), C33–C34 1.417(3), C33–C37 1.423(3), C33–C38 1.514(3), C34–C35 1.418(3), C35–C36 1.403(3), C36–C37 1.403(3), C1–N1–Ti1 141.32(12), Ct1–Ti1–Ct2 136.4; Ct1 = Schwerpunkt C18–C22; Ct2 = Schwerpunkt C33–C37.

Komplex **19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Adamantyl-Cp-Fragment und der Adamantyliden-Fulvenligand können gut unterschieden werden. So ist die C^{ipso}–C^{exo}-Bindungslänge der Fulvenbindung (C18–C23 1.434(3) Å) deutlich von der verlängerten Bindung in

dem protonierten Liganden (C33–C38 1.514(3) Å) zu unterscheiden. Zusätzlich ist die exocyclische Doppelbindung des Fulvenliganden um 34.5° (θ) aus der Ebene des Fünfringes gebogen, wie es typisch für Fulventitankomplexe ist (θ **1a** 37 bzw. 40°). Auch der *Ringslip*-Parameter Δ ist mit 0.308 Å im Bereich der Bis(fulven)komplexe (θ **1a** 0.27 bzw. 0.36 Å, siehe auch Tabelle 2.1).^[3, 11] Der für einen Amidotitankomplex typische Ti–N–C-Winkel mit 141.32(12)° ist etwas größer als bei den zuvor beschriebenen Bisamiden **18a** - **d** (θ 133-135°) und die Ti–N-Bindung ist mit 1.9386(15) Å im Vergleich zu **18a** - **d** (θ 2.01-2.04 Å, Tabelle 3.2) leicht verkürzt. Damit handelt es sich um eine Einfachbindung mit geringen $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen (siehe Tabelle 3.3).

Die C=C-Doppelbindung des Alkenylaminrests aus **14a** weist im Komplex **19** eine suprafaciale Anordnung mit Orientierung zum Titan-Stickstoffzentrum auf, wie in Abbildung 3.12 nochmal in einem Ausschnitt verdeutlicht. Dieses kann einerseits durch den *THORPE-INGOLD*-Effekt der Phenylgruppen am Alkenylaminrest erklärt werden und andererseits ist die in **19** vorgefundene Geometrie im Einklang mit dem Intermediat **I** im katalytischen Hydroaminierungscyclis (Abbildung 2.47). Durch eine zweite α -H-Verschiebung vom N-Atom zum C^{exo}-Atom des intakten Fulvenliganden könnte sich daraus die aktive Imidospezies (**II**→**III**) ausbilden. Allerdings konnte diese Umlagerung unter experimentellen Bedingungen (5 Stunden, 60 °C, in *n*-Hexan) nicht beobachtet werden.

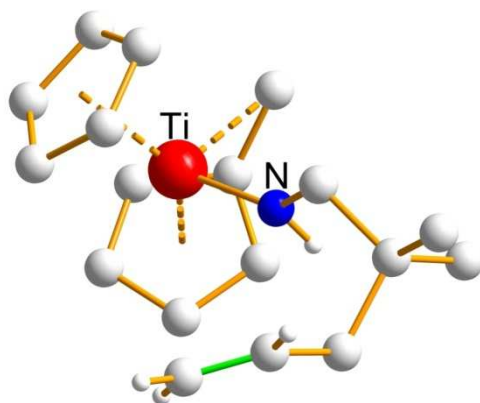


Abbildung 3.12. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **19** (olefinische C=C-Doppelbindung grün).

Wie in der Molekülstruktur, konnten im ¹H-NMR-Spektrum der Adamantyl-Cp-Ligand und der Adamantylidenfulvenligand gut unterschieden werden, wenn zweidimensionale Techniken (C,H-Cosy) zu Hilfe genommen wurden. So wurden für den protonierten Fulvenliganden C₅H₄-Cp^R vier Singulettts mit einer chemischen Verschie-

bung von 5.05, 5.08, 5.72 und 5.86 ppm gefunden, während für den unveränderten Fulvenliganden C₅H₄-Fv zwar auch vier Singulett gefunden wurden, allerdings bei 4.13, 5.24, 5.29 und 5.99 ppm. Das charakteristisch verbreiterte NH-Singulett konnte bei 6.15 ppm beobachtet werden.

Außerdem wurde für Komplex **19** im CI-MS ein M⁺-Signal (*m/z* (%): 681 (8)) gefunden, während im EI-MS im ersten Schritt das Amin **14a** abgespalten wurde, so dass das Fragment [M - C₁₇H₁₈N]⁺ (*m/z*: 445) detektiert werden konnte.

3.2.3 Reaktionen mit Ammoniak

Neben den Reaktionen mit Anilinderivaten und katalytisch aktiven Alkenylaminen wurde auch die Reaktion der Bis(fulven)titan Komplexe **1a** bzw. **b** mit Ammoniak untersucht. Dafür wurde Ammoniakgas durch eine Lösung von **1b** in Benzol geleitet. Nach kurzer Zeit war ein Farbwechsel von grün nach orangerot zu beobachten, wobei die Farbe heller war als zum Beispiel bei den Bis(amido)komplexen **18a** - **d**. Aus der Lösung konnten nach einigen Tagen bei 7 °C orange-rote Kristalle gewonnen werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei stellte sich heraus, dass das chlorhaltige Amidotitanocen **20** isoliert wurde.

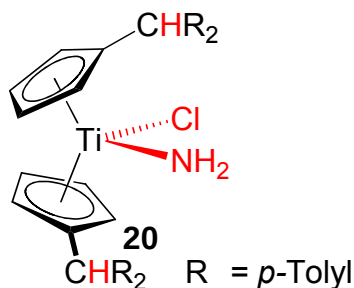


Abbildung 3.13. Isoliertes Produkt **20**

Formal handelt es sich bei **20** um das Ammoniumchlorid-Additionsprodukt von **1b**. Es konnte nicht endgültig geklärt werden, woher das Chlorid stammt. Allerdings liegt die Vermutung nahe, dass nicht vollständig entferntes Magnesiumchlorid aus der Synthese von **1b** als Chloridquelle fungierte. Auch ein Bis(fulven)titan-Magnesiumchlorid-Addukt ist denkbar und könnte erklären, wieso das Magnesiumchlorid bei der Extraktion mit heißem *n*-Hexan nicht vollständig von **1** getrennt werden konnte.

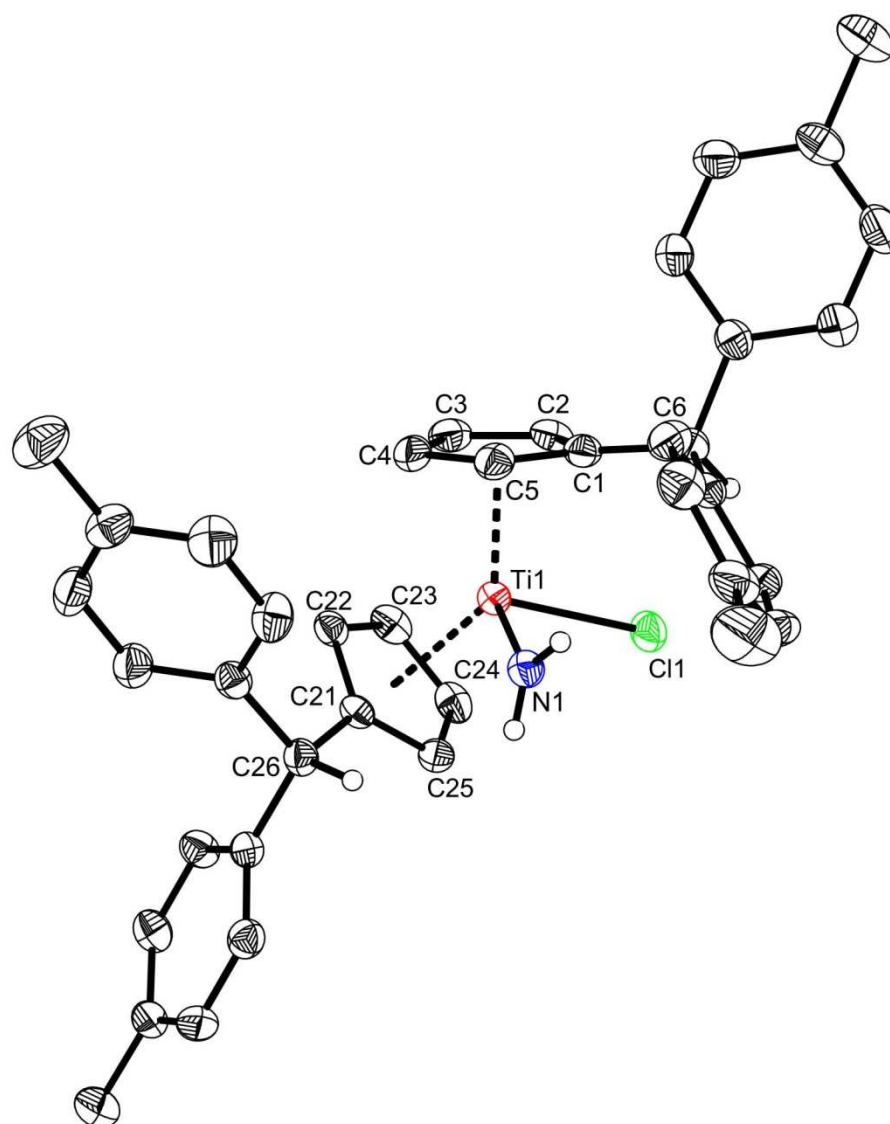


Abbildung 3.14. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **20** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.921(2), Ti1–Cl1 2.4366(7), Ti1–Ct1 2.091, Ti1–Ct2 2.080, Ti1–C4 2.359(2), Ti1–C3 2.382(2), Ti1–C23 2.388(2), Ti1–C22 2.390(2), Ti1–C25 2.393(2), Ti1–C24 2.409(2), Ti1–C2 2.420(2), Ti1–C5 2.423(2), Ti1–C21 2.424(2), Ti1–C1 2.465(2), C1–C5 1.407(3), C1–C2 1.422(3), C1–C6 1.516(3), C2–C3 1.399(3), C3–C4 1.406(3), C4–C5 1.409(3), C22–C21 1.407(3), C22–C23 1.418(3), C23–C24 1.404(3), C24–C25 1.403(3), C25–C21 1.413(3), C21–C26 1.519(3), N1–Ti1–Cl1 94.86(6) Ct1–Ti1–Ct2 132.8; Ct1 = Schwerpunkt C1–C5; Ct2 = Schwerpunkt C21–C25.

20 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen **20** und sechs Molekülen Benzol in der Elementarzelle. Auffällig ist die kurze Ti–N-Bindung mit 1.921(2) Å. Dies entspricht starken $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen^[349] und somit einer verkürzten Ti–N-Einfachbindung (Vergleich Tabelle 2.2). Möglich werden die $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen durch eine waagerechte Orientierung des freien Elektronen-

paares vom Stickstoffatom der Ti–NH₂-Einheit zur Spiegelebene des Metallocenfragments (siehe auch Abbildung 2.20).

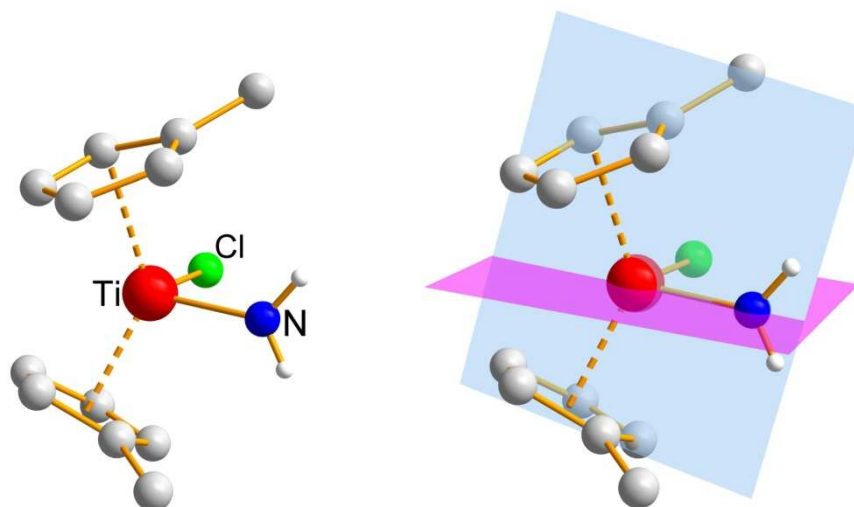
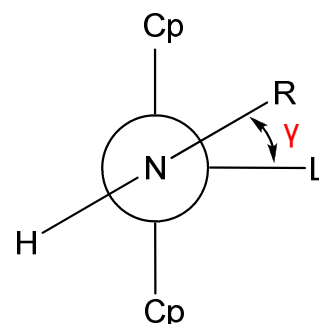


Abbildung 3.15. Ausschnitt aus **20**

Deutlich wird diese Orientierung auch, wenn der Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **20** (Abbildung 3.15) betrachtet wird. Hier kann gut die senkrechte Anordnung des NH₂-Restes beobachtet werden, so dass das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom waagerecht zur Spiegelebene sein muss. Anders verhält es sich bei den Bis(amido)komplexen **18a – d**, bei denen durch die großen Reste am Amidoliganden eine waagerechtere Anordnung der NR₂-Gruppe zur Ct₂Ti-Ebene eingenommen wird. Zum Vergleich wird in Tabelle 3.5 der Winkel γ zwischen der R–N–H- und der N–Ti–L-Ebene (L = Ligand = Cl bei **20**) aufgeführt.

Tabelle 3.5. Winkel γ von **18a – d** und **20**

	R	L	Ti–N-Bindungslänge [Å]	Winkel γ [°]*
18a	<i>p</i> -Tolyl	NHR	2.010(1) / 2.013(1)	55 / 49
18b	<i>p</i> -Tolyl	NHR	2.008(3) / 2.015(3)	64 / 67
18c	1-Naphtyl	NHR	2.021(4) / 2.027(3)	58 / 62
18d	1-Naphtyl	NHR	2.041(2)	63 / 63
20	H	Cl	1.921(2)	87



* Für **18a – d** je zwei da je zwei Amidoliganden gebunden sind

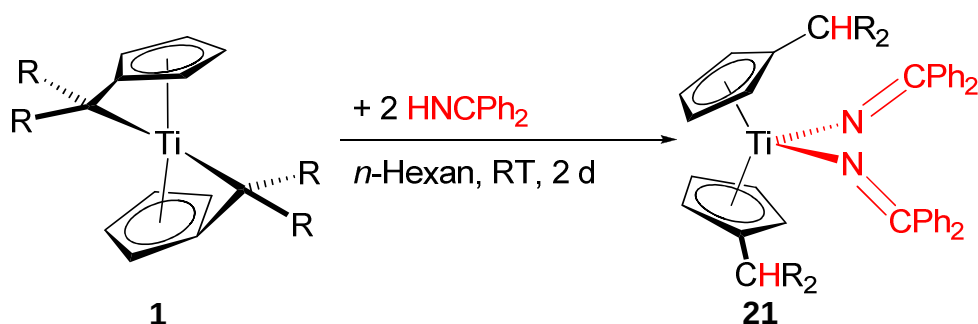
Wie in Tabelle 3.5 gut zu erkennen ist, sind die Winkel γ für die Bis(amido)komplexe **18a – d** mit 49° (**18a**) bis 67° (**18b**) deutlich kleiner als bei **20** mit 87°. Durch diesen annähernd rechten Winkel kann es zu $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen^[349] kommen und es

liegt eine verkürzte Ti–N-Einfachbindung mit 1.921(2) Å vor. Damit ist die Ti–N-Bindung sogar kürzer als in $\text{Cp}^*_2\text{TiN(H)Me}$ mit 1.955(2) Å, welches häufig als Beispiel für verkürzte Ti–N-Einfachbindung angeführt wird.^[191]

Da nur sehr wenig von Produkt **20** isoliert werden konnte, war weitere Analytik leider nicht möglich.

3.3 Reaktion mit Benzophenonimin

Ein vergleichbarer Reaktionsverlauf wie bei den Bis(amido)titanocensynthesen (**18a** - **d**) konnte auch bei der Reaktion von **1a** und **b** mit Benzophenonimin beobachtet werden. Dabei wurden **1a** bzw. **b** und Benzophenonimin als Feststoffe in einem Schlenkrohr vorgelegt und bei Raumtemperatur in *n*-Hexan gelöst. Auch hier konnte sofort bei Lösungsmittelzugabe ein Farbwechsel von grün nach dunkelrot beobachtet werden. Nach einigen Tagen konnten dunkelrote, fast schwarze Kristalle in 74% (**21a**, mp: 179 °C) bzw. 54% (**21b**, mp: 154 °C) Ausbeute gewonnen werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Für kurze Zeit können **21a** und **b** als Feststoff an der Luft gehandhabt werden, wobei Lösungen schneller reagieren, welches durch einen Farbwechsel von dunkelrot zu gelb zu beobachten ist. Gut löslich sind **21a** und **b** in *n*-Hexan und sehr gut löslich in Benzol, Toluol und THF.



21a CR_2 = Adamantyliden, dunkelrote Nadeln, 74%, mp: 179 °C

21b $\text{R} = p\text{-Tolyl}$, 54%, dunkelrote Prismen, mp: 154 °C

Abbildung 3.16. Reaktion von **1** mit Benzophenonimin

Wie in Abbildung 3.16 gezeigt, werden die C^{exo} -Atome der Fulvenliganden protoniert, so dass die entsprechend substituierten Cyclopentadienyl-Derivate gebildet werden, vergleichbar zu der Synthese der Bisamide **18a** - **d**. Die Molekülstruktur von **21a** als Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 3.17 gezeigt, die Molekülstruktur von **21b** in Abbildung 3.18.

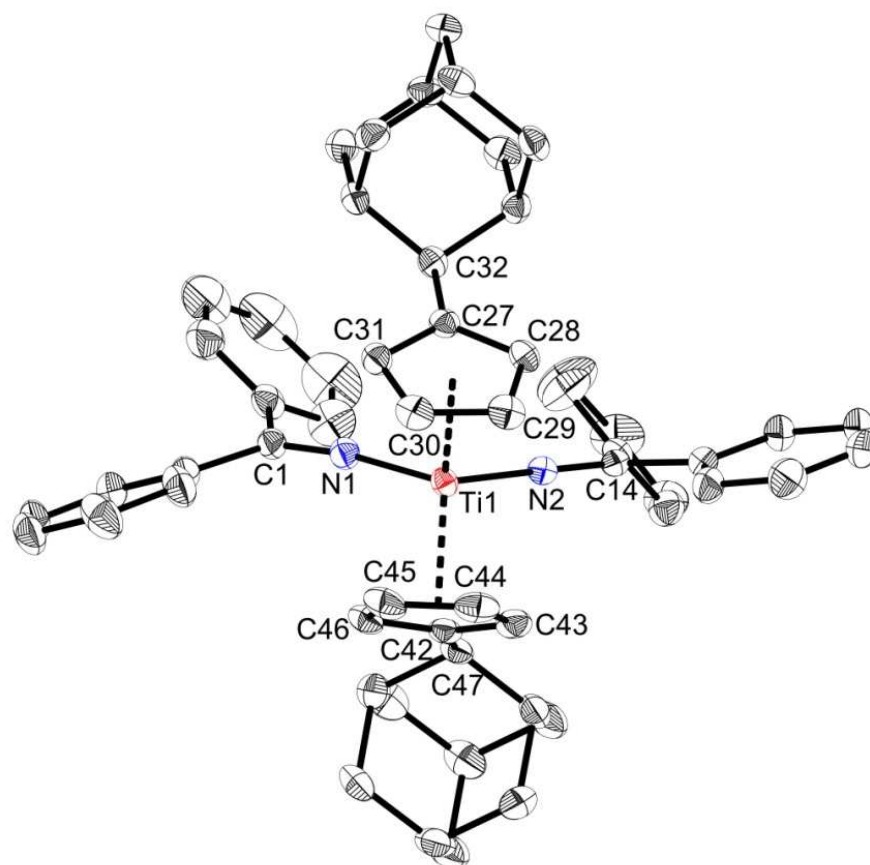


Abbildung 3.17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21a** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9573(18), Ti1–N2 1.9595(18), Ti1–Ct1 2.092, Ti1–Ct2 2.093, N1–C1 1.260(3), N2–C14 1.266(3), Ti1–C27 2.453(2), Ti1–C28 2.423(2), Ti1–C29 2.376(2), Ti1–C30 2.395(2), Ti1–C31 2.425(2), Ti1–C42 2.444(2), Ti1–C43 2.417(3), Ti1–C44 2.396(2), Ti1–C45 2.386(2), Ti1–C46 2.432(2), C27–C28 1.418(3), C27–C31 1.434(3), C27–C32 1.520(3), C28–C29 1.409(3), C29–C30 1.420(3), C30–C31 1.405(3), C42–C46 1.413(3), C42–C43 1.429(3), C42–C47 1.530(3), C43–C44 1.407(3), C44–C45 1.417(4), C45–C46 1.416(3), C1–N1–Ti1 168.61(16), C14–N2–Ti1 168.36(16), N1–Ti1–N2 101.89(7), Ct1–Ti1–Ct2 135.1; Ct1 = Schwerpunkt C27–C31; Ct2 = Schwerpunkt C42–C46.

21a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Im Vergleich dazu kristallisiert **21b** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Ähnlichkeiten im Aufbau von **21a** und **21b** zeigt sich beim Vergleich ausgewählter Bindungsparameter, die in Tabelle 3.6 aufgezählt sind. Die Titanzentren haben eine typische pseudo-tetraedische Koordination mit Ct–Ti–Ct-Winkeln von 135 ° (**21a** 135.1°, **21b** 135.2°) und einem N–Ti–N-Winkel von 102° (**21a** 101.9(1)°, **21b** 101.2(1)°).

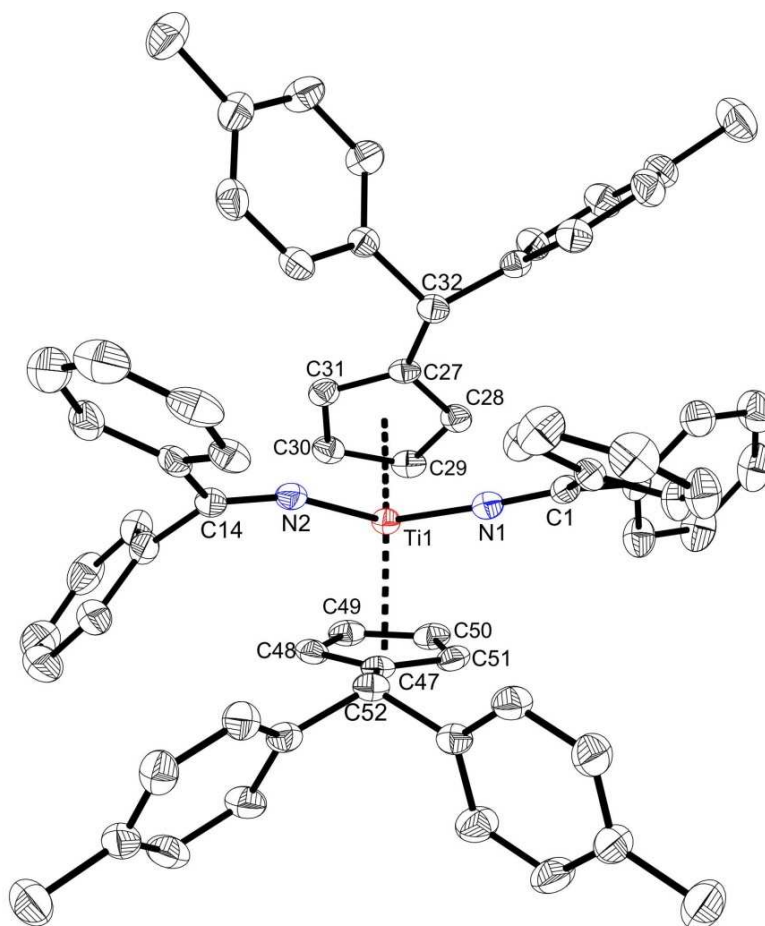
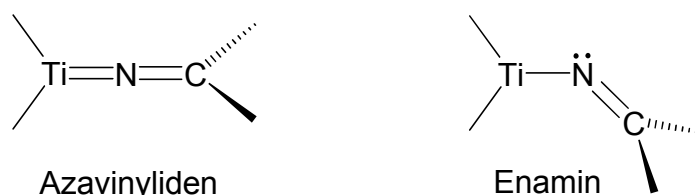


Abbildung 3.18. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21b** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9448(13), Ti1–N2 2.0152(12), Ti1–C29 2.3646(15), Ti1–C49 2.3762(15), Ti1–C30 2.3873(16), Ti1–C50 2.3883(14), Ti1–C28 2.4040(14), Ti1–C48 2.4117(14), Ti1–C51 2.4455(14), Ti1–C47 2.4576(14), Ti1–C31 2.4590(14), Ti1–C27 2.4802(14), N1–C1 1.2715(19), N2–C14 1.2736(17), C27–C31 1.414(2), C27–C28 1.4292(19), C27–C32 1.531(2), C28–C29 1.407(2), C29–C30 1.416(2), C30–C31 1.418(2), C47–C51 1.419(2), C47–C48 1.423(2), C47–C52 1.521(2), C48–C49 1.411(2), C49–C50 1.418(2), C50–C51 1.406(2), N1–Ti1–N2 101.19(5), C1–N1–Ti1 164.83(11), C14–N2–Ti1 151.82(11), Ct1–Ti1–Ct2 135.3; Ct1 = Schwerpunkt C27–C31; Ct2 = Schwerpunkt C47–C51.

Ein vergleichbares Reaktionsmuster wurde im bei Abfangreaktionen des Titanaallenintermediates $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ mit Benzophenonimin beobachtet, wobei $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{N}=\text{CPh}_2)$ (**3**) gebildet wurde.^[192]

Generell lassen sich, wie in Abbildung 3.19 gezeigt, das Azavinyliden- ($\text{Ti}=\text{N}=\text{CR}_2$) und das Enamid-Strukturmotiv ($\text{Ti}-\text{N}=\text{CR}_2$) unterscheiden. Der Unterschied liegt in der Beteiligung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen, wobei im Fall von **21a** und **b** nicht zwei Azavinylidenliganden ausgebildet werden können, da am Titanatom nur ein freies Orbital vorliegt und somit nur eine zusätzliche Bindung aufgebaut werden kann.^[192]

**Abbildung 3.19.** Azavinylyden- und Enamid-Struktur motive

Das essentielle Kriterium, um diese beiden Formen besser unterscheiden zu können, ist der Ti–N–C-Winkel. Zum Vergleich sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3.6 aufgeführt. Im Falle eines Azavinylydens sollte der Winkel 180° betragen wie in **3**, im Gegensatz zu **21a** mit 168.6(2) und 168.4(2)°, bzw. **21b** mit 164.8(1) und 151.8(1)°. Zusätzlich ist die in **3** beobachtete Bindungslänge mit 1.901(2) auch kürzer als in **21** (**21a** 1.957(2) und 1.960(2) bzw. **21b** 1.945(1) und 2.015(1) Å). Die N–C-Bindungsabstände sind im Bereich typischer N=C-Doppelbindungen.

Tabelle 3.6. Ausgewählte Bindungslängen von **21a**, **b** im Vergleich zu Azavinylyden-**3**^[192] und Enamid-Titankomplex **4**^[193]

Bindungslänge [Å]	21a	21b	3 ^[192]	4 ^[193]
Ti–N	1.957(2) 1.960(2)	1.945(1) 2.015(1)	1.901(2)	1.944(3) 1.956(2)
N–C	1.260(3) 1.266(3)	1.272(2) 1.274(2)	1.259(3)	1.265(3) 1.263(3)
Bindungswinkel [°]				
Ti–N–C	168.6(2) 168.4(2)	164.8(1) 151.8(1)	179.1(2)	160.8(2) 161.0(2)
N–Ti–N/C	101.9(1)	101.2(1)	96.41(8)	99.27(11)
Ct–Ti–Ct	135.1	135.3	138.9	

Das zu **21** analoge $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}=\text{CPh}_2)_2$ **4** konnte von *ROSENTHAL* synthetisiert werden. Dabei wurde allerdings nicht wie bei **21a**, **b** und **3** Benzophenonimin eingesetzt, sondern Benzophenonazin ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$), aus dem durch N–N-Bindungsspaltung die gewünschten Enamin-Liganden ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}^-$) gebildet wurden.^[193] Trotz der unterschiedlichen Synthesen sind die Produkte sehr ähnlich, so dass vergleichbare Werte sowohl für die Bindungslängen als auch Bindungswinkel gefunden werden. Die etwas längere Ti–N-Bindung und vor allem der Ti–N–C-Winkel von 160.8(2) bzw. 161.0(2)° zeigen, dass es sich bei **4** auch um Enamidoliganden handelt, die vergleichbar zu den Enamid-Liganden in **21a**, **b** sind.

Im ^1H -NMR-Spektrum wurden zwei charakteristische Triplets ($J = 2.6 \text{ Hz}$) der Cp^{R} -Liganden bei einer chemischen Verschiebung von 5.47 und 5.89 ppm für **21a** bzw. 5.22 und 5.76 ppm für **21b** gefunden, wie in Tabelle 3.7 gezeigt. Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten, die für die Bis(amido)komplexe **18a** - **d** (5.64, 6.06 (**18a**); 5.13, 5.88 (**18b**); 5.61, 6.06 (**18c**); 5.70, 6.10 (**18d**) ppm) gefunden wurden. Diese sind auch im Einklang mit anderen NMR-Verschiebungen von Cyclopentadienylliganden wie zum Beispiel in *ROSENTHALS* Komplex **4** mit 5.57 ppm^[193]. Auch das charakteristische $\text{C}^{\text{exo}}\text{H}$ -Singulett für das *p*-Tolylderivat **21b** kann bei 5.56 ppm gefunden werden.

Tabelle 3.7. Ausgewählte ^1H -NMR-Signale (C_6D_6 , 500 MHz, 300 K) von **21a**, **b** im Vergleich zu **18a** - **d**

δ [ppm]	CHR_2	C_5H_4	
21a	Adamantyl	5.47	5.89
21b	R = <i>p</i> -Tolyl	5.22	5.76
18a	Adamantyl	5.64	6.06
18b	R = <i>p</i> -Tolyl	5.13	5.88
18c	R = <i>p</i> -Tolyl	5.61	6.06
18d	Adamantyl	5.70	6.10
4 ^[193]	H	5.57 (Cp)	

Weder für **21a**, noch für **21b** konnten M^+ -Signale im Massenspektrum (weder im EI-, noch im CI-Modus) detektiert werden. Es dominiert das primäre Enamidoligand-Abspaltungsprodukt und das Titanocenfragment.

3.4 Reaktion mit *N,N*-Diphenylhydrazin

Wie in Kapitel 2.3.3 gezeigt, sind auch Hydrazinderivate gut geeignet, um Titanimido-Spezies zu generieren. Allerdings werden diese häufig aus den Imidotitankomplexen durch Transiminierung gewonnen. Es sind deutlich weniger Reaktionen bekannt, bei denen ein Hydrazidoligand direkt durch Verwendung des entsprechenden Hydrazins eingeführt werden kann.

3.4.1 Synthese des Hydrazidotitanocenderivats

Während die gewünschten Komplexe mit einer $\text{Ti}=\text{N}$ -Doppelbindung bislang nicht durch die Reaktion von **1** mit primären Aminen zugänglich sind, ist die Reaktion des

Bis(adamantylidenfulven)titan **1a** mit *N,N*-Diphenylhydrazin erfolgreich. Dabei wird, wie in Abbildung 3.20 zu sehen, das Hydrazin zweifach zum Hydrazido(2-)liganden deprotoniert. Wie die meisten vorherigen Versuche erwarten ließen, sind auch bei **22** beide C^{exo}-Positionen protoniert, so dass die entsprechend substituierten Cyclopentadienyl-Liganden gebildet werden. Zusätzlich wird das Titanzentrum von dem Pyridin koordinativ abgesättigt.

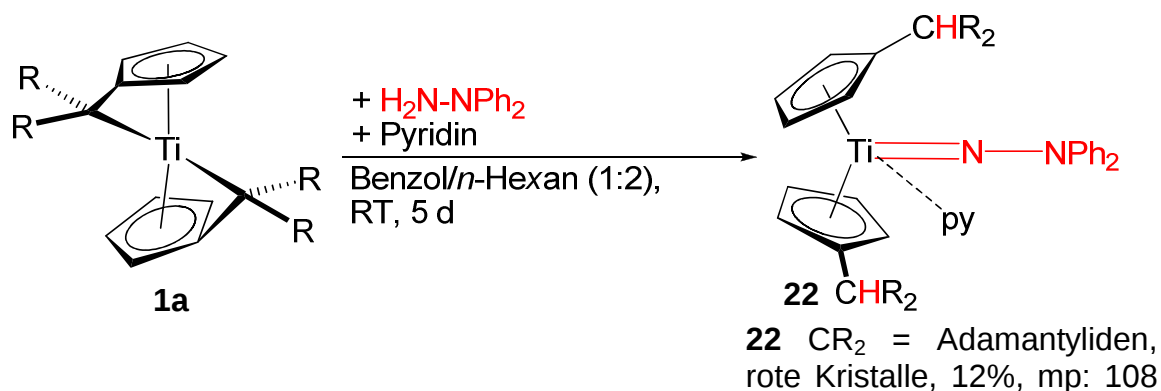


Abbildung 3.20. Reaktion von **1a** mit Diphenylhydrazin

Zur Synthese von **22** wurde eine Lösung von **1a** in Benzol in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in *n*-Hexan gelöstes *N,N*-Diphenylhydrazin zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte sofort von grün nach rot. Anschließend wurde Pyridin zu der Reaktionslösung gegeben, ohne dass eine Veränderung der Farbe beobachtet werden konnte. Nachdem die Reaktionslösung einige Tage bei 6 °C gelagert wurde, konnten für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete braun-rote Kristalle (mp: 108 °C dec.) des Pyridinaddukts **22** in 12% Ausbeute isoliert werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.21 gezeigt. Da **22** sehr reaktiv ist, zerfällt es sowohl in Lösung als auch als Feststoff sofort bei Kontakt zu Luft oder Feuchtigkeit. Wichtig ist, dass die Pyridin-Zugabe erst im Anschluss an die Zugabe der *N,N*-Diphenylhydrazinlösung geschieht, da die Bis(fulven)komplexe **1a** und **b** selbst auch mit Pyridin reagieren (siehe auch Kapitel 3.2).

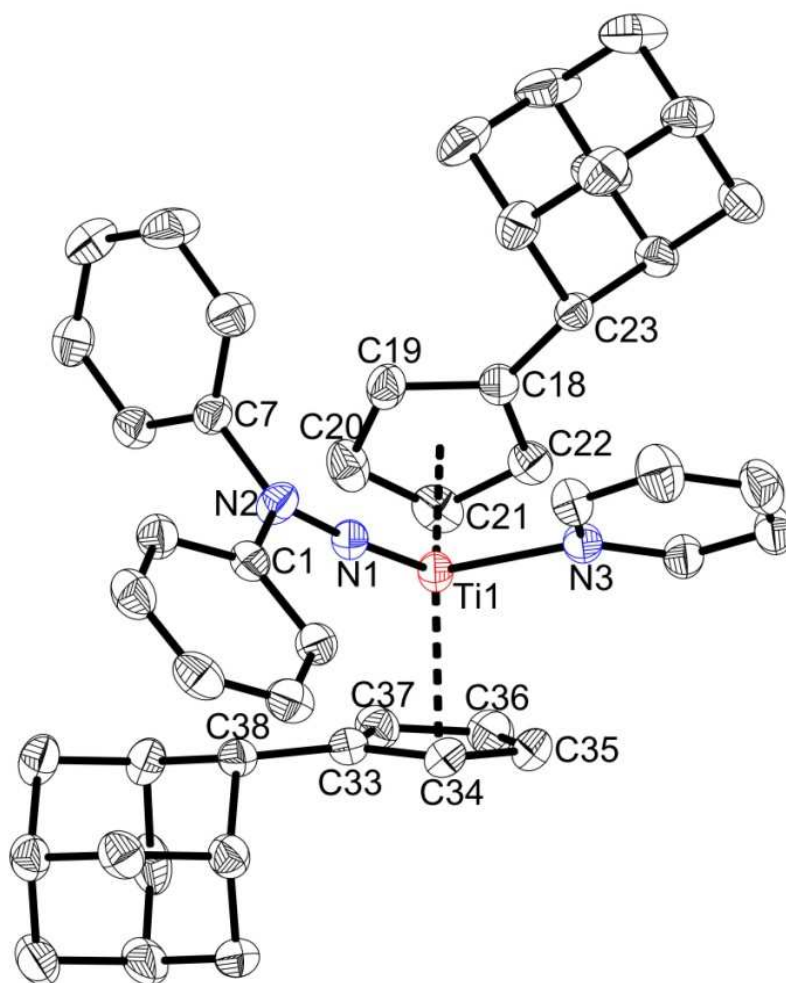


Abbildung 3.21. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.199, Ti1–Ct2 2.192, Ti1–N1 1.7567(13), Ti1–N3 2.2430(14), N1–N2 1.3534(18), N2–C1 1.401(2), N2–C7 1.438(2), Ti1–C18 2.6123(16), Ti1–C19 2.5239(17), Ti1–C20 2.3936(17), Ti1–C21 2.4582(17), Ti1–C22 2.5399(16), Ti1–C33 2.4484(16), Ti1–C34 2.4480(17), Ti1–C35 2.5419(17), Ti1–C36 2.5813(18), Ti1–C37 2.4734(17), C18–C19 1.406(2), C18–C22 1.435(2), C18–C23 1.511(2), C19–C20 1.416(3), C20–C21 1.413(3), C21–C22 1.401(2), C33–C34 1.412(2), C33–C37 1.417(2), C33–C38 1.514(2), C34–C35 1.416(3), C35–C36 1.392(3), C36–C37 1.416(2), N1–Ti1–N3 92.42(6), N2–N1–Ti1 171.05(11), N1–N2–C1 121.99(13), N1–N2–C7 116.78(12), Ct1–Ti1–Ct2 126.2; Ct1 = Schwerpunkt C18–C22; Ct2 = Schwerpunkt C33–C37.

Der Hydrazidokomplex **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Titanzentrum ist typisch pseudo-tetraedisch koordiniert mit einem Ct–Ti–Ct-Winkel von 126.2° und einem N–Ti–N-Winkel von 92.42(6)°. Die Molekülstruktur von **22** (Abbildung 3.21) zeigt, dass es sich um ein seltenes Beispiel für einen *end-on* gebundenen $(\text{NNPh}_2)^{2-}$ -Liganden handelt.

Häufiger sind *side-on* Hydrazido(1-)-Liganden^[259-261] oder auch verbrückende Koordinationsmodi (zum Beispiel $[\text{CpTiCl}(\mu^1:\mu^2\text{-NNPh}_2)]_2$ ^[266], $\text{Ti}_2(\mu\text{-}\eta^2,\eta^1\text{-NNMe}_2)_2\text{Cl}_4$ -

(HNMe₂)₂^[197]). Die Ti=N-Bindungslänge zum Hydrazido(2-)liganden (1,7567(13) Å) ist im Bereich typischer Ti=N-Doppelbindungen. Auch der annähernd lineare Ti=N–N-Winkel (171.05(11)°) weist auf ein sp-hybridisierte s Stickstoffatom hin, wie in den Beispielen in Tabelle 3.8 gezeigt:

Tabelle 3.8. Vergleich der Ti=N- und N–N-Bindungslängen und des Ti–N–N-Winkels von **22** mit verschiedenen η^1 -Hydrazido(2-)titankomplexen

	Ti=N [Å]	N–N [Å]	Ti–N–N [°]
22	1.7567(13)	1.3534(18)	171.05(11)
Ti(η^1 -NNPh ₂)Cl ₂ [HC(Me ₂ Pz) ₃] ^[197]	1.718(2)	1.369(3)	176.03(16)
Ti(η^1 -NNMe ₂)(<i>t</i> -Bu-bpy)(dpma) ^[202]	1.708(3)	1.388(4)	177.3(2)
Ti(η^1 -NNPh ₂)[MeN(CH ₂ CH ₂ NSiMe ₃) ₂]py ^[265]	1.733(5)	1.359(7)	177.7(4)
Ti(NNPh ₂)(Me ₂ Calix) ^[209]	1.717(2)	1.352(3)	177.3(2)
Ti(NN(H)Ph)(<i>t</i> -Bu-bpy)(dpma) ^[264]	1.712(4)	1.350(5)	/
Cp*Ti(N ^{Xyl} N)(NNPh ₂) ^[268]	1.736(2)	1.366(3)	168.2(2)

Pz = Pyrazolyl, *t*-Bu-bpy = 4,4'-Di-*t*-butyl-2,2'-bipyridin, dpma = *N,N*-Di(pyrrolyl- α -methyl)-*N*-methylamin, py = Pyridin, Me₂Calix = Dimethylether von *p-t*-Butyl-calix[4]aren(2-), N^{Xyl}N = (3,5-Dimethylphenylamido)pyrrolidin

Ein Strukturanalogon zu **22** ist das von BERGMAN synthetisierte Zirkoniumderivat Cp₂Zr=NNPh₂(DMAP) (DMAP = Dimethylaminopyridin). Der N–N-Abstand ist mit 1.364(10) Å vergleichbar mit **22** (1.3534(18) Å) und entspricht einer N–N-Einfachbindung mit geringem Doppelbindungsanteil (Tabelle 3.9). Trotzdem ist eine leichte Verkürzung der N–N-Bindungslänge in Ph₂NN⁽²⁻⁾-Ligandkomplexen charakteristisch (Tabelle 3.8).^[265, 354]

Tabelle 3.9. Ausgewählte Bindungslängen für N–N-Einfach- und Mehrfachbindungen

	N–N-Bindungslänge [Å]
N≡N ^[355]	1.0975(2)
PhN=NPh ^[356]	1.255
Ph(H)N–N(H)Ph ^[357]	1.394(7)
Py(H)N–N(H)Py ^[103]	1.3934(14)
Ph ₂ N–NPh ₂ ^[358]	1.406(4)
H ₂ N–NH ₂ ^[359]	1.46

Aufgrund der hohen Reaktivität sowie den spontanen Folgereaktionen von **22** konnte weder im EI-, noch im CI-Massenspektrum ein M⁺-Signal detektiert werden. Obwohl **22** gut löslich in Benzol, Toluol, THF und mäßig löslich in *n*-Hexan ist, können in den Lösungen Umlagerungsprozesse beobachtet werden. Diese führen zur Freisetzung eines Cp^R-Liganden unter Bildung des Mono-Cp^R-Derivats **23a** (siehe Kapitel 3.4.2)

und weiterer nicht charakterisierbarer Produkte. Infolge der hohen Reaktivität und dieser spontanen Folgereaktionen von **22** sind weitere analytische Daten nicht zugänglich.

3.4.2 Synthese der Mono(cyclopentadienyl)titandi[hydrazido(1+/2+)]derivate

Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten *N,N*-Diphenylhydrazin konnte die Freisetzung eines $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$ -Liganden beobachtet werden, was zu dem Mono(cyclopentadienyl)derivat **23** führte. Dabei konnte das freigesetzte $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$ -Derivat mittels GC-MS nachgewiesen werden.

Zur Synthese von **23b** wurde **1b** in Benzol gelöst und zwei Äquivalente in *n*-Hexan gelöstes *N,N*-Diphenylhydrazin zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte sofort von grün nach rot, wobei die Farbe heller als bei **22** war. Anschließend wurde Pyridin zugetropft, wobei auch hier wichtig ist, dass das Pyridin erst im Anschluss zugegeben wird (siehe Kapitel 3.2). Nachdem die Reaktionslösung 70 h gerührt wurde, konnte **23b** in 60% Ausbeute als beigebrauner Feststoff (mp: 111 °C) isoliert werden. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten (Abbildung 3.23). Die Synthese ist unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie. Bei der Reaktion mit den Edukten in äquimolaren Mengen wurde nicht das erwartete Di-*p*-tolylderivat von **22** isoliert, sondern ausschließlich **23b**.

Da **23b** sehr reaktiv ist, zerfällt es sowohl in Lösung wie auch als Feststoff sofort bei Kontakt zu Luft oder Feuchtigkeit, was durch einen Farbwechsel von orangerot über grün (weniger dunkel als **1b**) und schließlich zu gelb zu beobachten ist.

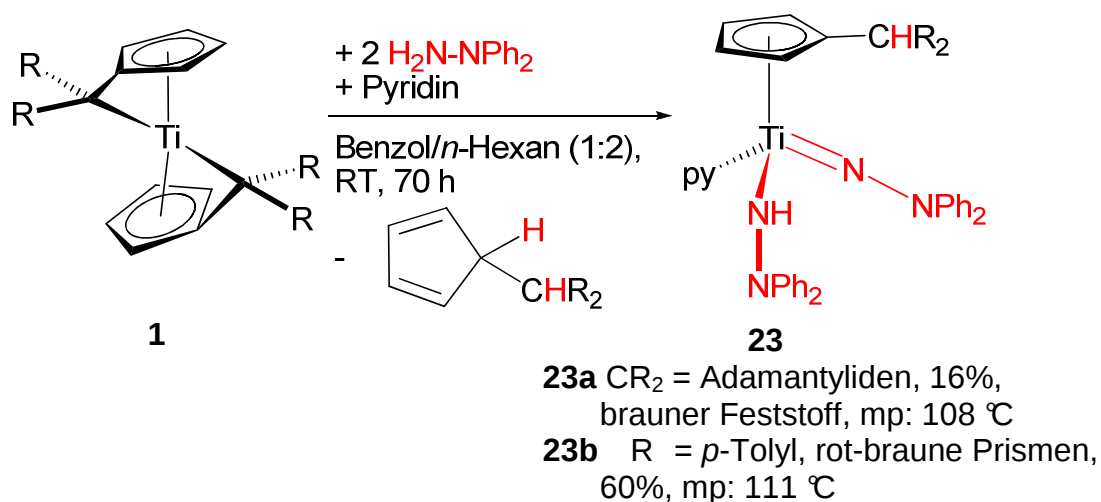


Abbildung 3.22. Reaktion von **1** mit *N,N*-Diphenylhydrazin

Im Gegensatz zu **23b** wurde **23a** durch Erhitzen einer Lösung des Dicyclopentadienylderivat **22** auf 60 °C über mehrere Minuten erhalten. Da keine geeigneten Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, wurde **23a** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Gegensatz zu Lösungen von **22** sind die Lösungen von **23a** und **b** unter Inertbedingungen stabil. Gut löslich sind **23a** und **b** in Benzol, Toluol und THF, weniger gut löslich in *n*-Hexan.

Wie in Abbildung 3.22 gezeigt, kommt es während der Reaktion zur Abspaltung eines Cyclopentadien-Derivates. An der freigewordenen Koordinationsstelle wird ein zweiter Hydrazidoligand gebunden, bei dem allerdings noch ein Proton am koordinierten N-Atom vorhanden ist, so dass sich eine Ti-N-Einfachbindung und eine Formalladung von (1-) für den Hydrazido-Liganden ergeben.

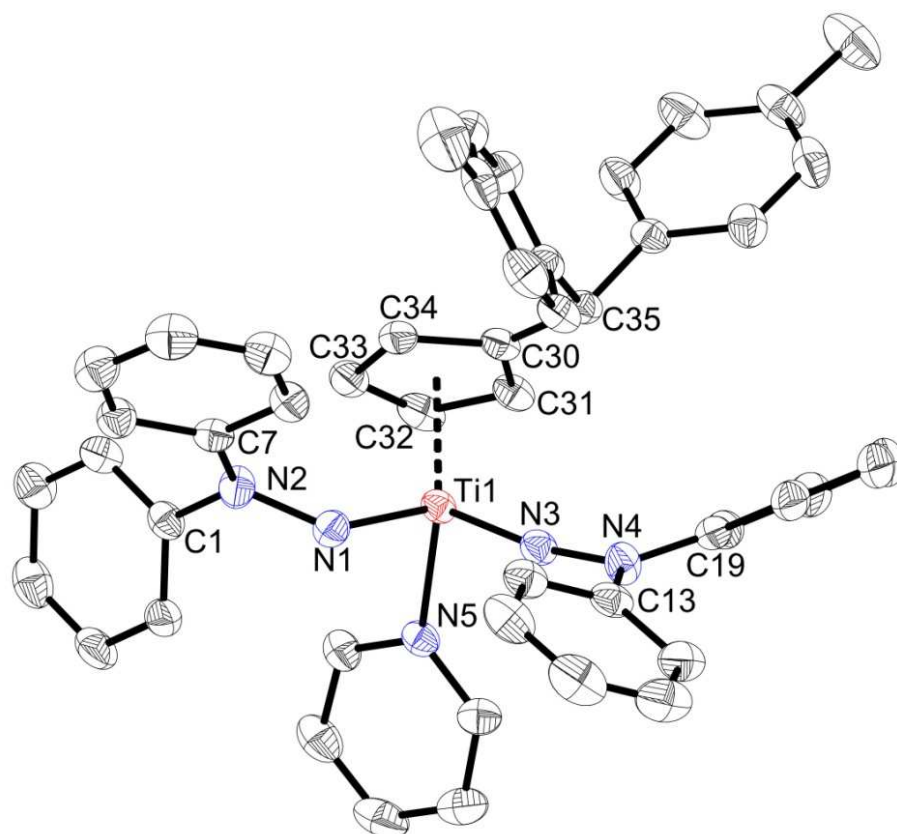


Abbildung 3.23. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **23b** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–Ct1 2.076, Ti1–N3 1.7338(17), Ti1–N1 1.9575(18), Ti1–N5 2.2053(17), N1–N2 1.410(2), N2–C7 1.402(3), N2–C1 1.420(3), N3–N4 1.370(2), N4–C13 1.414(3), N4–C19 1.422(3), Ti1–C30 2.386(2), Ti1–C31 2.382(2), Ti1–C32 2.423(2), Ti1–C33 2.412(2), Ti1–C34 2.375(2), C30–C31 1.421(3), C30–C34 1.410(3), C30–C35 1.523(3), C31–C32 1.410(3), C32–C33 1.402(3), C33–C34 1.420(3), N3–Ti1–N1 101.55(8), N3–Ti1–N5 96.71(7), N1–Ti1–N5 98.83(7), N2–N1–Ti1 131.53(14), C7–N2–N1 117.79(16), N1–N2–C1 116.78(17), N4–N3–Ti1 170.20(14), N3–N4–C13 116.54(17), N3–N4–C19 118.59(17), Ct1–Ti1–N1 115.8, Ct1–Ti1–N3 122.8, Ct1–Ti1–N5 116.9; Ct1 = Schwerpunkt C30–C34.

Der Pianostuhlkomplex **23b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind zum Vergleich mit **22** in der Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Bei Betrachtung der Molekülstruktur von **23b** können die beiden Hydrazidoliganden gut voneinander unterschieden werden. So ist die Bindungslänge der Ti=N-Doppelbindung zum (NNPh₂)²⁻-Ligand mit 1.7338(17) Å vergleichbar mit 1.757(1) Å in **22** und somit deutlich kürzer als die Ti–N-Einfachbindung zum (Ph₂N–N(H))¹⁻-Liganden mit 1.9575(18) Å. Die Ti–N-Einfachbindung liegt damit im Bereich verkürzter Einfachbindungen wie in **19** (1.9386(15) Å), **21a** (1.9573(18) Å) oder **21b** (1.9448(13) Å). Beide Hydrazidoliganden sind *end-on* gebunden, im Gegensatz zu den verbreiteten *side-on* gebundenen Hydrazido(2-)-^[197, 202, 266] oder Hydrazido(1-)-Liganden^[202, 259-263]. Die Ti–N–N-Bindungswinkel in den Ph₂NN²⁻-Liganden sowohl von **23b** als auch von **22** sind wie erwartet annähernd linear (Ø 170°), im Gegensatz zu 131.53(14)° im Ph₂NN(H)¹⁻-Liganden von **22**. Die N–C^{Phenyl}-Bindungslängen (1.40 - 1.44 Å) liegen im erwarteten Bereich.

Tabelle 3.10. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **22** und **23b**

Bindungslänge [Å]	22	23b
Ti–N (NNPh ₂) ²⁻	1.757(1)	1.7338(17)
Ti–N (N(H)NPh ₂) ¹⁻		1.9575(18)
Ti–N (Pyridin)	2.243(1)	2.2053(17)
N–N (NNPh ₂) ²⁻	1.353(2)	1.370(2)
N–N (N(H)NPh ₂) ¹⁻		1.410(2)
N–C (NNPh ₂) ²⁻	1.401(2)	1.414(3)
	1.438(2)	1.422(3)
N–C (N(H)NPh ₂) ¹⁻		1.402(3)
		1.420(3)
Bindungswinkel [°]		
Ti–N–N (NNPh ₂) ²⁻	171.1(1)	170.20(14)
Ti–N–N (N(H)NPh ₂) ¹⁻		131.53(14)

Das Adamantylderivat **23a** konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, da es sehr ähnliche Verschiebungen wie das Tolylderivat **23b** aufweist (Tabelle 3.11). Charakteristisch sind die vier Singulets des Cp^R-Liganden bei 5.62, 5.78, 6.22 und 6.31 ppm in **23a**, im Vergleich zu 5.60, 5.87, 6.10 und 6.19 ppm in **23b** und ein verbreitertes Singulett bei 8.33 ppm in **23a**, bzw. 8.29 ppm in **23b** für die

NH-Funktion. Auch das $C^{\text{exo}}H$ -Signal des Tolylderivates **23b** liegt mit 5.72 ppm im erwarteten Bereich und ist vergleichbar mit den entsprechenden Signalen von **18b** (5.30 ppm), **18c** (5.42 ppm) und **21b** (5.56 ppm). Sowohl bei **23a** als auch bei **23b** konnte weder im EI-, noch im CI-Massenspektrum ein M^+ -Signal detektiert werden.

Tabelle 3.11. Ausgewählte 1H -NMR-Signale von **23a, b**

[ppm]	23a	23b
C_5H_4 (s)	5.62	5.60
	5.78	5.87
	6.22	6.10
	6.31	6.19
NH (s)	8.33	8.29
<i>meta</i> - C_5H_5N (t)	6.22	6.14
<i>para</i> - C_5H_5N (t)	6.66	6.61
<i>ortho</i> - C_5H_5N (d)	8.20	7.68

Nach bestem Wissen handelt es sich bei **23b** um den ersten strukturell charakterisierten *end-on* koordinierten Titan-Hydrazido(1-)-komplex.

Eine vergleichbare Beobachtung wurde zwar von *Mountford* gemacht, dessen Hydrazidotitankomplexe **25** und **26** konnte jedoch noch nicht vollständig charakterisiert werden, da keine geeigneten Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten wurden. Das zu **22** analoge $Cp_2Ti=NNPh_2(py)$ **25** konnte durch Transiminierung des Imidotitankomplexes $Cp_2Ti=N-t-Bu(py)$ **24a** mit *N,N*-Diphenylhydrazin gewonnen und mittels der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Abbildung 3.24).

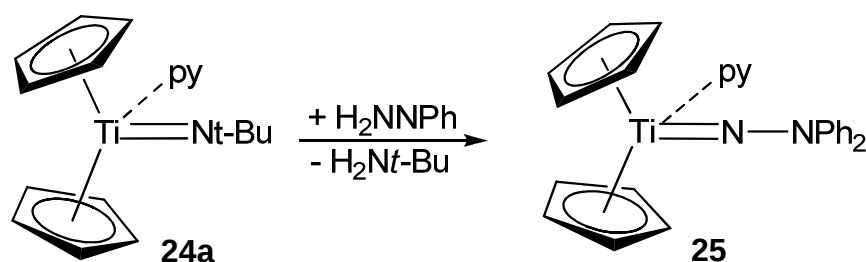


Abbildung 3.24. Synthese von $Cp_2Ti=NNPh_2(py)$ **25** (Analogon von **22**)

Bei dem Versuch von *Mountford* das gemischte $CpCp^*$ -Analogon **24b** durch eine vergleichbare Reaktion zu isolieren, wurde nicht das erwartete $CpCp^*Ti=NNPh_2(py)$ erhalten. Stattdessen wurde die Bildung des in Abbildung 3.25 gezeigten $Cp^*Ti(=NNPh_2)(NHNPh_2)(py)$ **26** unter CpH -Abspaltung beobachtet, welches zu **23**

analog ist. Allerdings konnten trotz aller Versuche weder von $\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{NNPh}_2(\text{py})$ **25** noch von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{=NNPh}_2)(\text{NHNPh}_2)(\text{py})$ **26** geeignete Kristalle für eine Einkristall-röntgenstrukturanalyse erhalten werden.^[37, 265]

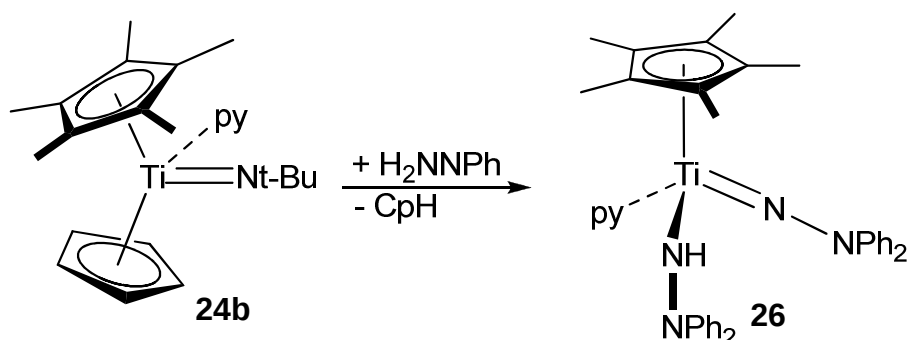


Abbildung 3.25. Synthese von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{=NNPh}_2)(\text{NHNPh}_2)(\text{py})$ **26** (Analogon von **23**)

Das gemischte Hydrazido(1-)/(2-)-Addukt **23** ist vergleichbar mit *Bergmans* Amidol/Imidokomplex $\text{CpTi}(\text{NAr})(\text{NHar})(\text{py})$ **17**, welcher oft als Modell für die aktive Spezies in Cp_2TiMe_2 -katalysierten Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen und Allenen verwendet wird (siehe Kapitel 2.4).^[55]

3.5 Strukturdiskussion: Kegelwinkel α und CGA

Abschließend werden noch die vorgestellten neuen Titankomplexe **18a - d**, **21a, b**, **22** und **23b** hinsichtlich ihrer molekularen Struktur verglichen werden. Dabei sollen vor allem der Kegelwinkel α und der Koordinationsöffnungswinkel (CGA) eine zentrale Rolle spielen, die in Kapitel 2.2 erklärt wurden. So sind in Tabelle 2.2 die Kegelwinkel verschiedener Cp-Derivate und die dazugehörigen CGA-Winkel zusammengetragen, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

Da es sich bei **19** um einen Fulvenkomplex handelt, ist die Betrachtung der CGA-Winkel nicht möglich (siehe Kapitel 2.2). Bei **23b** handelt es sich um einen Mono- Cp^R -Derivat, so dass die Diskussion an dieser Stelle entfällt.

Tabelle 3.12. Ausgewählte Bindungsparameter mit Kegelwinkel α und CGA für Verbindungen **18a - d**, **21a, b** und **22**

		Ct–Ti–Ct- Winkel β [°]	L–Ti–L- Winkel [°]	Kegelwinkel α [°] ¹	CGA [°]
18a	CR ₂ = Adamantyl L = NH <i>p</i> -Tolyl	128.2	95.3(1)	166 / 173	63
18b	R = <i>p</i> -Tolyl L = NH <i>p</i> -Tolyl	128.5	96.5(1)	151 / 159	77
18c ²	R = <i>p</i> -Tolyl	127.3	95.1(1)	173 / 188	52
	L = NH-1-Naphthyl	127.6	94.5(2)	181 / 204	40
18d	CR ₂ = Adamantyl L = NH-1-Naphthyl	128.6	98.2(1)	172	59
20	R = <i>p</i> -Tolyl L1 = Cl, L2 = NH ₂	132.8	94.86(6)	213 / 199	20
21a	CR ₂ = Adamantyl L = N=CPh ₂	135.1	101.9(1)	175	50
21b	R = <i>p</i> -Tolyl L = N=CPh ₂	135.3	101.2(1)	180 / 182	44
22	CR ₂ = Adamantyl L1 = NNPh ₂ , L2 = py	126.2	92.42(6)	160/176	66

Ct = Schwerpunkt des Cp-Liganden, L = Liganden, ¹ = van der Waals Radius H 1.1 Å^[150], aufgrund von Packungseffekten kommt es zum Teil zu Abweichungen der Kegelwinkel α bei Cp-Liganden mit gleichen Resten, ² = zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle

Die in Tabelle 3.12 gezeigten Werte liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar zu den in Kapitel 2.2 gefundenen. Die in Tabelle 3.12 aufgeführten Ct–Ti–Ct-Winkel β variieren mit 127.3° (**18c**) bis 135.3° (**21b**) nur wenig (Tabelle 3.12 121° bis 138°), während die aufgeführten Kegelwinkel α zwischen 151° (**18b**) und 213° (**20**) liegen und damit deutlich stärker variieren. Auch die resultierenden Öffnungswinkel CGA, die stark von den Kegelwinkeln abhängen, unterscheiden sich deutlich mit 20° (**20**) bis 77° (**18b**).

Dabei liegt der Kegelwinkel α für die adamantyl-substituierten Cyclopentadienyl-liganden nur im Bereich zwischen 160° und 176° (bei des in **22**), während α bei den di-*p*-tolyl-substituierten Derivaten zwischen 151° (**18b**) bis 213° (**20**) variiert. Diese großen Unterschiede sind auf die freie Drehbarkeit der Tolyl-Reste zurückzuführen, so dass deren sterischer Anspruch deutlich variabler ist. Damit liegt der Winkel α mit 213° (**20**) im Bereich des größten in Tabelle 2.2 aufgeführten Kegelwinkels für Ind^R₂TiCl₂ (R = CH*p*-Tolyl₂) (204° bzw. 212°)^[3, 11], was sich auf den vergleichbaren Aufbau zurückführen lässt.

3.6 Bis(adamantylidenbenzofulven)titan

Im Zuge der Synthese von Bis(adamantylidenbenzofulven)titan **2b** für die Untersuchung als Präkatalysator für Hydroaminierungsreaktionen (siehe Kapitel 3.1), konnte **2b** in einer neuen Modifikation **I** kristallisiert werden.

Dabei wurde die schon in Kapitel 2.1.1 beschriebene Synthese von *DIEKMANN*^[3, 11] leicht modifiziert. Über Nacht wurde $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in THF als Lösungsmittel in Gegenwart des Benzofulvens **13a** mit Mg reduziert. Anschließend wurde Dioxan zugeben um das entstandene MgCl_2 auszufällen und durch Filtration zu entfernen. Dann wurde im Vakuum das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt mit siedendem *n*-Hexan extrahiert und über mehrere Monate in einer Handschuhbox aus der *n*-Hexan-Lösung kristallisiert.

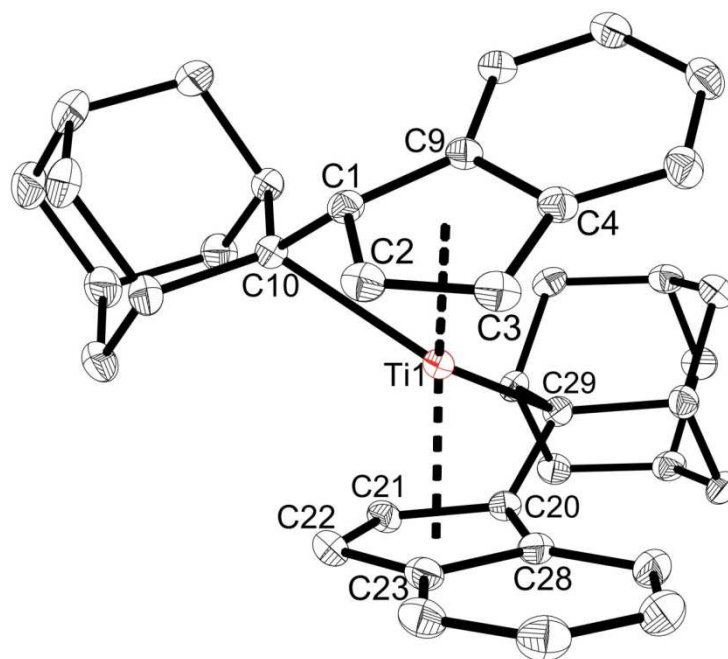


Abbildung 3.26. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2b I** (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (für die neue Modifikation): Ti1–Ct1 1.987, Ti1–Ct2 1.986, Ti1–C10 2.3290(9), Ti1–C29 2.3428(9), Ti1–C1 2.1449(8), Ti1–C2 2.2334(9), Ti1–C3 2.3585(9), Ti1–C4 2.5020(9), Ti1–C9 2.4057(8), Ti1–C20 2.1416(8), Ti1–C21 2.2644(9), Ti1–C22 2.4062(9), Ti1–C23 2.4829(9), Ti1–C28 2.3467(8), C1–C10 1.4531(13), C20–C29 1.4534(13), Ct1–Ti1–Ct2 142.86, C10–Ti1–C29 124.18(3); Ct1 = Schwerpunkt C1-4 und C9, Ct2 = Schwerpunkt C20-C23 und C28.

Die Unterschiede sind in der Molekülstruktur nicht zu erkennen, so dass zum Vergleich die Kristalldaten sowie Angaben zur Messung und zur Strukturlösung in Tabelle 3.13 gegenübergestellt werden.

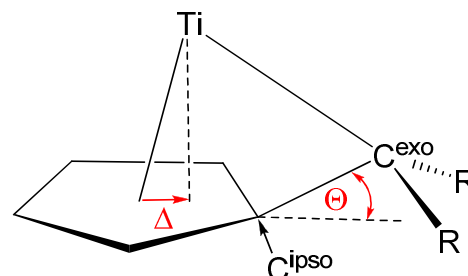
Tabelle 3.13. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **2b**

	Modifikation I	Modifikation II von <i>DIEKMANN</i> ^[3, 11]
Summenformel	C ₃₈ H ₄₀ Ti	C ₃₈ H ₄₀ Ti
Molmasse [g mol ⁻¹]	544.60	544.60
Farbe	Schwarz-braune Blöcke	Schwarz-braune Blöcke
Kristallsystem / Raumgruppe	Monoklin / <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoklin / <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	<i>a</i> = 11.3571(2) <i>b</i> = 14.8371(3) <i>c</i> = 16.9558(3) α = 90 β = 108.2560(10) γ = 90	<i>a</i> = 9.9273(3) <i>b</i> = 12.9692(5) <i>c</i> = 21.7517(7) α = 90 β = 93.293(3) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2713.35(9)	2795.89(16)
Z	4	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.333	1.294
Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	0.342	0.332
Temperatur [K]	153(2)	193(2)
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.35 bis 35.16	2.45 bis 26.00
Anzahl gemessene Refl.	48524	23431
Unabhängige Reflexe	11891 [R(int) = 0.0300]	5159 [R(int) = 0.0773]
Beobachtete Refl. ($I > 2\sigma(I)$)	9270	3186
Absorptionskorrektur	Numerisch	Keine
Transmission (max.; min.)	0.9205 und 0.8418	0.9707, 0.8786
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0907	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0633
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1012	R1 = 0.0741, wR2 = 0.0706

Hierbei fällt auf, dass die beiden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden und dass die Gitterkonstanten abweichen. Dabei sind Kristallsystem und Raumgruppe (monoklin / *P*2₁/*c*) aber unverändert und auch die anderen Parameter sind vergleichbar. Durch die größere Anzahl an gemessenen Reflexen konnten sowohl die endgültigen R-Werte verringert werden. Zum weiteren Vergleich sind in Tabelle 3.14 ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Modifikationen von **2b** gegenüber gestellt.

Tabelle 3.14. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der beiden Modifikationen von **2b**

Bindungslänge [Å]	I	II [3, 11]
Ti–Ct	1.987 1.986	1.988 1.995
Ti–C ^{exo}	2.3290(9) 2.3428(9)	2.341(2) 2.363(2)
Ti–C ^{ipso}	2.1449(8) 2.1416(8)	2.146(2) 2.138(2)
C ^{ipso} –C ^{exo}	1.4531(13) 1.4534(13)	1.447(3) 1.458(3)
Bindungswinkel [°]		
Ct–Ti–Ct	142.86	143.15
Θ	38.5 37.1	37.5 35.6
Δ	0.323 0.317	0.316 0.375



(Erklärung in Kapitel 2.1.2)

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind bei beiden Modifikationen vergleichbar und weichen nur minimal voneinander ab. Die Abweichungen können auf Packungseffekte zurückgeführt werden, wobei kein Muster in den Unterschieden zu erkennen. Bei der Betrachtung der Bindungslängen und –winkel der Molekülstrukturen der beiden Modifikationen erscheint die neue Modifikation etwas symmetrischer (zum Beispiel Θ^I 38.5/37.1, Θ^{II} 37.5/35.6).

Der Vergleich der Packung in der Modifikation I im Vergleich zu der bekannten Modifikation II von *DIEKMANN* zeigt deutlich die Unterschiede:

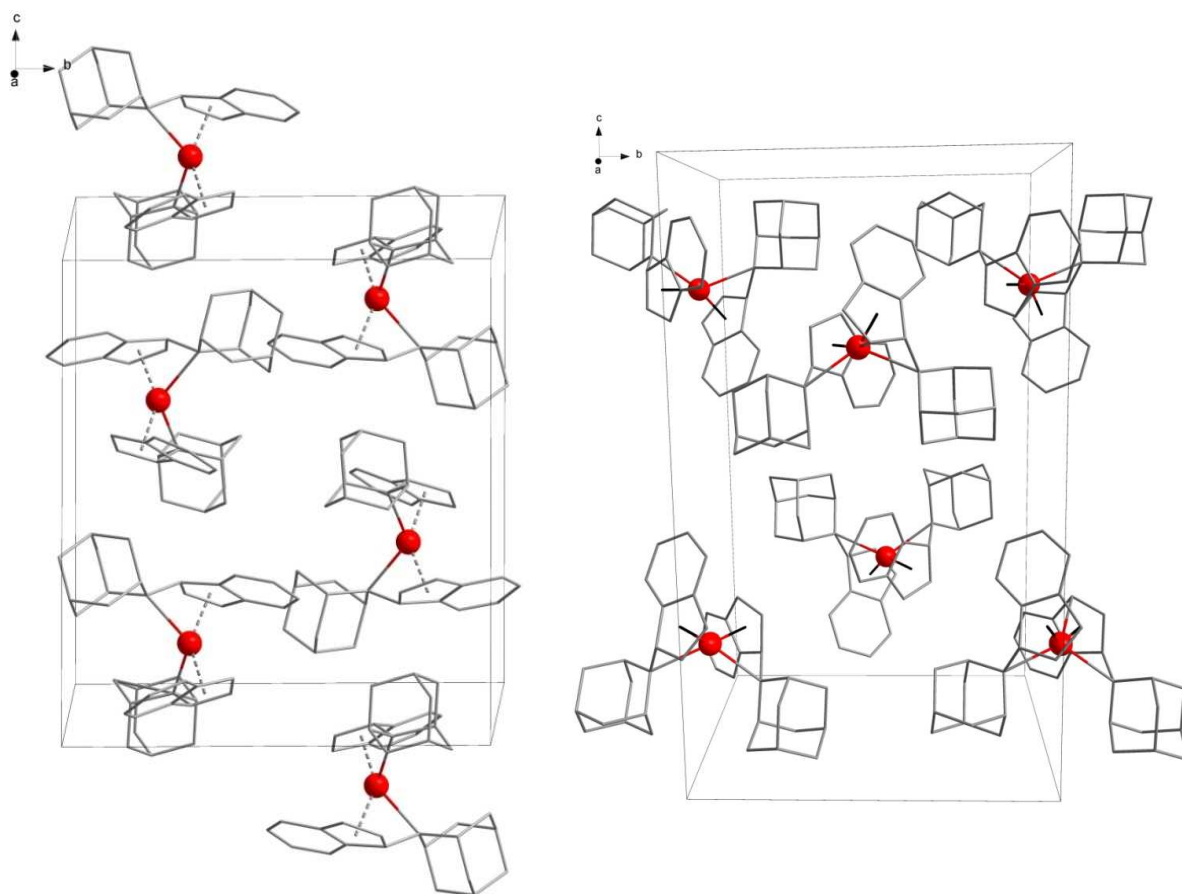


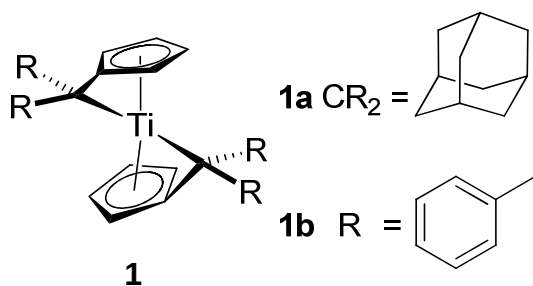
Abbildung 3.27. Anordnung von **2b** in der Elementarzelle (links: Modifikation I, rechts: Modifikation II)

In Abbildung 3.27 sind deutlich die unterschiedlichen Packungen zu erkennen, wodurch die unterschiedlichen Gitterkonstanten zu erklären sind. Allerdings kann nicht endgültig geklärt werden, worin diese unterschiedlichen Packungen begründet sind. Mögliche Gründe für die Isomorphie können die lange Kristallisationsdauer, Konzentrationsunterschiede oder auch die unterschiedlichen Messtemperaturen sein.

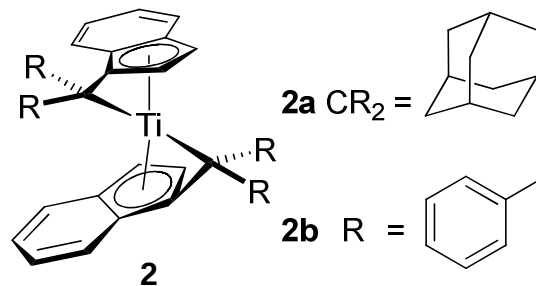
4. Zusammenfassung und Ausblick

Seit vielen Jahren werden die Synthese und das Reaktionsverhalten von Titan-komplexen mit Fulvenliganden im Arbeitskreis *BECKHAUS* untersucht. So konnten neben einer Reihe von Mono(pentafulven)titan-komplexen auch Bis(pentafulven)titan-komplexe synthetisiert werden. So können die Bis(pentafulven)titan-komplexe **1a** und **b** und die Bis(benzofulven)titan-komplexe **2a** und **b** in guten Ausbeuten gewonnen werden. Eine Reihe von Versuchen zur Reaktivität der Titan-komplexe mit Fulvenliganden konnte zeigen, dass ein elektrophiler Angriff am exocyclischen Kohlenstoffatom (C^{exo}) des Fulvenliganden bevorzugt ist.

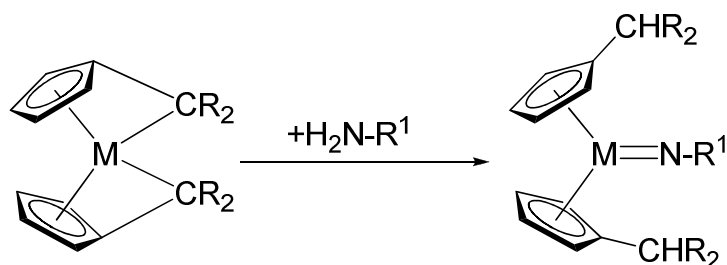
Bis(pentafulven)titan-komplexe:



Bis(benzofulven)titan-komplexe:

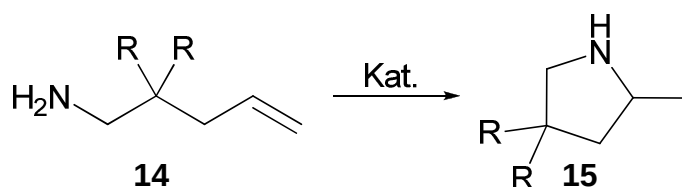


Ziel dieser Arbeit war die Übertragung dieses bekannten Reaktionsmusters auf die Reaktion der Bis(pentafulven)titan-komplexe **1a** und **b** mit N–H-aciden Verbindungen wie primäre Amine, Imine und Hydrazine zu untersuchen. Dabei stand das Imidoligandmotiv mit einer $Ti=N$ -Doppelbindung im Mittelpunkt des Interesses, da dieses als Teil verschiedener katalytischer Cyclen diskutiert wird und eine Vielzahl Folgereaktionen aufweist.

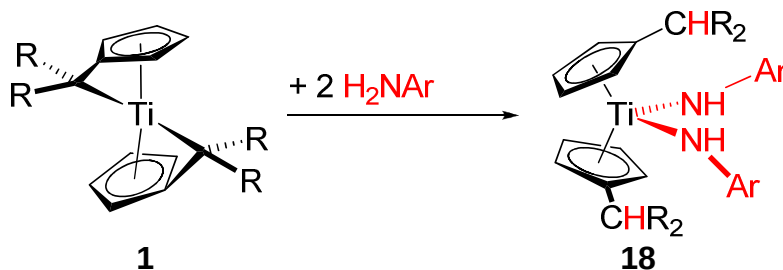


Zusätzlich sollten die katalytischen Eigenschaften der Bis(fulven)titan-komplexe **1a**, **b** und **2** in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen untersucht werden. Dabei sollte ein besonderes Augenmerk auf die katalytischen Intermediate und deren Isolierbarkeit gelegt werden.

In den Versuchen von Hydroaminierungsreaktionen zeigte sich, dass sowohl die Bis(pentafulven)titan Komplexe **1a** und **b** als auch insbesondere der Bis(benzofulven)titan Komplex **2b** gut geeignet sind, die intramolekulare Alkenhydroaminierung zu katalysieren. So konnte gezeigt werden, dass die Cyclisierung der *THORPE-INGOLD*-aktivierten Alkenylamine **14a** und **b** zu den Pyrrolidinderivaten **15** nicht nur von dem benzanellierten Komplex **2b**, sondern auch von **1a** und **b** katalysiert wird. Die weniger stark *THORPE-INGOLD*-aktivierten Alkenylamine **14c** und **d** werden hingegen nur durch den Bis(benzofulven)titan Komplex **2b** cyclisiert. Die guten katalytischen Eigenschaften in der Hydroaminierungsreaktion und die hohe Reaktivität bei milden Bedingungen machen die Bis(fulven)titan Komplexe **1a** und **b** sowie **2b** zu wertvollen Reagenzien zur Untersuchung des Katalysezyklus der Alkenhydroaminierung.



Auf diesen Ergebnissen aufbauend sollte die Reaktion der Bis(pentafulven)titan Komplexe **1** mit primären Aminen untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die Anilinderivate *p*-Methylanilin und 1-Naphthylamin mit **1a** und **1b** zur Reaktion gebracht. Dabei wurden nicht, wie zunächst erwartet, die Imidotitan Komplexe isoliert, sondern unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie die Bis(amido)titanocenderivate **18a** - **d**. Diese zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus und können in Form der Feststoffe sogar kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Versuche, eine Imidospezies mit Pyridin zu stabilisieren und dadurch zu isolieren, gelangen auch bei unterstöchiometrischer Reaktionsführung nicht.



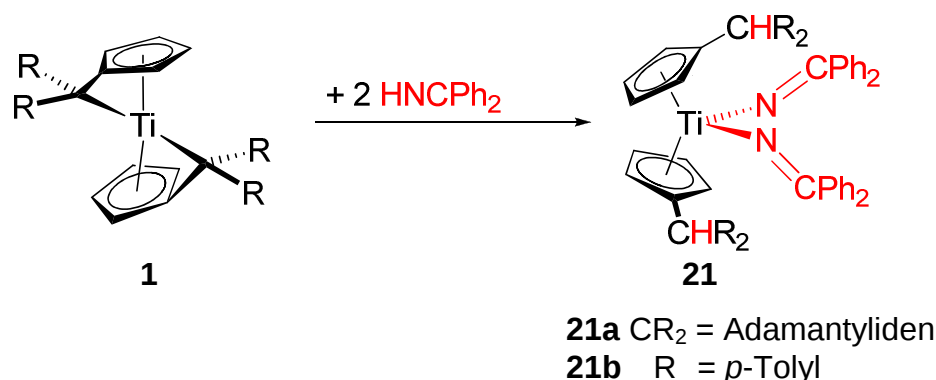
18a CR_2 = Adamantyliden, Ar = *p*-Tolyl

18b R = *p*-Tolyl, Ar = *p*-Tolyl

18c R = *p*-Tolyl, Ar = 1-Naphtyl

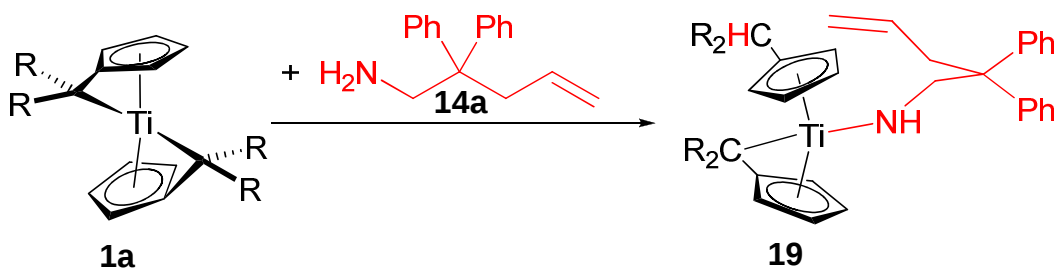
18d CR_2 = Adamantyliden, Ar = 1-Naphtyl

Das generelle Reaktionsmuster von **1a** und **1b** mit N–H-aciden Substraten konnte auch bei der Reaktion mit Benzophenonimin beobachtet werden. So konnte wie erwartet die Reaktion mit zwei Iminmolekülen zu den Bis(enamido)titanocenen **21a** und **b** beobachtet werden. Vergleichbar zu den Bis(amido)komplexen **18a** - **d** konnten auch **21a** und **b** als Feststoffe kurzfristig ohne Inertbedingungen gehandhabt werden.



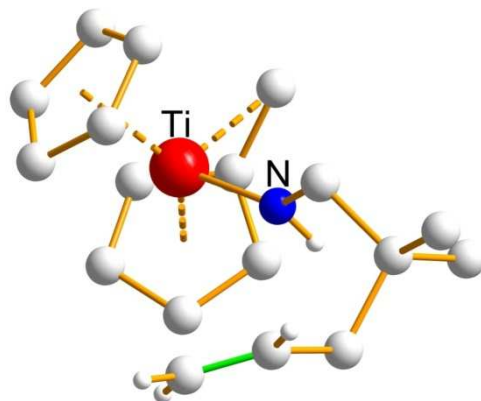
Wie die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, handelt es sich bei **21a** und **b** um Enamid- und nicht um Azavinylidenliganden. Die Ti–N-Bindungslänge und der Ti–N–C-Bindungswinkel sind in der Molekülstruktur vergleichbar zu bekannten Enamido-titanocenen.

Nachdem die Reaktion von **1a** und **1b** mit den N–H-aciden Substraten wie Anilinderivaten hinreichend untersucht war, sollten anschließend auch die Reaktionen mit dem katalytisch relevanten Alkenylamin **14a** untersucht werden. Alkenylamin **14a** wurde gewählt, da es einen hohen Siedepunkt hat, so dass es in der Handschuhbox gehandhabt werden kann. Außerdem zeigte sich in den Hydroaminierungsversuchen, dass es durch **1a** und **1b** cyclisiert werden kann. Bei der Reaktion von **1a** mit **14a** konnten Kristalle gewonnen werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese zeigte, dass sich nicht wie bei den Anilinderivaten ein Bis(amido)komplex gebildet hatte, sondern der Mono(amido)komplex **19**, der unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie isoliert werden konnte. Dieses Mono(amido)komplex **19** besitzt noch einen intakten Fulvenliganden und ist im Gegensatz zu den Bisamiden **18a** - **d** sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.



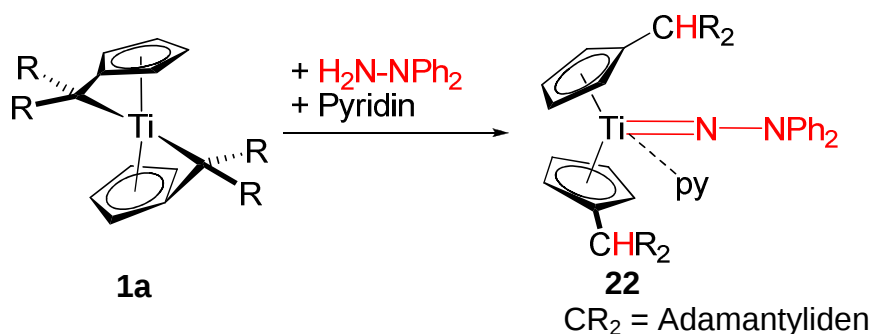
CR₂ = Adamantyliden

Der Mono(amido)komplex **19** kann nicht nur als Teil des Katalysecyclus angesehen werden, sondern zeigt auch die Vororientierung der Doppelbindung im Alkenylrest zum Titanzentrum. Zudem ist **19** aus dem katalytisch aktiven Bis-(adamantylidenfulven)komplex **1a** mit dem cyclisierbaren Alkenylamin **14a** direkt entstanden und damit unter ähnlichen Bedingungen, unter denen auch die Untersuchungen zu den Hydroaminierungsreaktionen durchgeführt wurden.

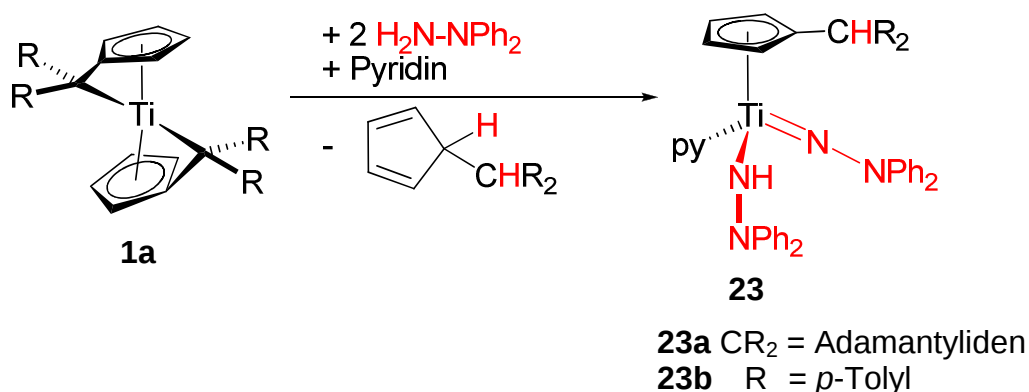


Wenngleich die Synthese einer Ti=N-Doppelbindung aus den Aminen mit **1a** und **1b** nicht zugänglich war, konnte dieses Ziel durch die Reaktion von **1a** und **1b** mit *N,N*-Diphenylhydrazin erreicht werden. Dabei wurden unterschiedliche Produkte für unterschiedliche Substituenten am Fulvenliganden gefunden.

Aus der Reaktion des Bis(adamantylidenfulven)titan **1a** mit *N,N*-Diphenylhydrazin in Gegenwart von Pyridin konnte das einfache Additionsprodukt **22** isoliert werden, bei dem beide Wasserstoffatome des Hydrazins an die C^{exo}-Atome der Fulvenliganden gebunden waren und eine Ti=N-Doppelbindung ausgebildet wurde. Zusätzlich wurde die koordinative Absättigung des Titanzentrums durch ein Pyridinmolekül beobachtet. Allerdings ist **22** instabil und wandelt sich in Lösung rasch um.



Im Gegensatz zu der Reaktion von **1a** mit *N,N*-Diphenylhydrazin konnte aus der Reaktion des Bis(ditolylfulven)titan **1b** mit *N,N*-Diphenylhydrazin der Dihydrazido-titankomplex **23b** isoliert werden, bei dem ein partiell hydrierter Fulvenligand als $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$ -Derivat ($\text{R} = \text{CH}(p\text{-Tolyl})_2$) abgespalten wurde. Dabei können die beiden Hydrazidoliganden anhand ihrer Ladung unterschieden werden, da es sich einmal um einen einfach gebundenen $\text{Ph}_2\text{NN}(\text{H})^1\text{-}$ Liganden handelt, während der zweite Hydrazidoligand als doppelt gebundenes $\text{Ph}_2\text{NN}^{2-}$ vorliegt. Auch bei **23b** kommt es zur koordinativen Absättigung durch ein Pyridinmolekül.



Ein Folgeprodukt von **22** konnte über NMR-Spektroskopie als das Adamantyliderivat **23a** identifiziert werden. Dieses konnte allerdings nicht in für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen gewonnen werden.

Zudem konnte in einer leicht variierten Synthese eine neue Modifikation des Bis(adamantylidenbenzofulven)titan **2a** erhalten werden, die sich von der bekannten Modifikation von *DIEKMANN* durch die Packung der Moleküle unterscheidet, so dass andere Gitterkonstanten gefunden wurden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Bis(fulven)komplexe des Titans **1a**, **b** und **2a**, **b** effiziente, stabile und gut lagerbare Substrate zur Bildung von Titanocenderivaten sind. Dabei können die Synthesen in der Regel unter milden Bedingungen, ohne Nebenprodukte und damit auch salzfrei durchgeführt werden. Außerdem konnten Synthesen von Amido- (**18a** - **d** und **19**), Enamido- (**21a**, **b**) und Hydrazidotitanocenderivaten (**22** und **23a**, **b**) direkt aus Basischemikalien wie Aminen, Iminen und Hydrazinen vorgestellt werden.

Zukünftig sollte aufgrund dieser Eigenschaften die Synthese des Bis(adamantylidenbenzofulven)titan **2a** weiter optimiert werden, damit dies auch für Folgereaktionen und katalytische Untersuchungen zur Verfügung steht.

Darüber hinaus können weiterführende Arbeiten anhand der Isolierung und Charakterisierung der Zwischenprodukte des Katalysezyklus von Hydroaminierungsreaktionen von Alkenen zur Aufklärung beitragen. Weiter sollten in Zukunft die Eigenschaften von Bis(fulven)titanokomplexen in anderen katalytischen Anwendungen untersucht werden. Auch hier könnten sie sich als gute Substrate zur Untersuchung der Katalysezyklen erweisen, indem sie die Isolierung von unterschiedlichen Intermediaten ermöglichen. Denkbar wären sowohl Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen als auch C–H-Aktivierungsreaktionen und andere katalytische Anwendungen von Titanocenderivaten.

Außerdem sollte die Chemie der gut zugänglichen Hydrazidotitankomplexe genutzt werden, um weitere Derivate und Folgereaktionen zu untersuchen. Letztlich sollten weitere Experimente unternommen werden, zu dem gesuchten Imidoliganden zu gelangen und so einen effizienten und flexiblen Weg zu neuen Imidotitanocenderivaten zu eröffnen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken und Analytik

Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle Umsetzungen und Messungen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt indem Schlenktechniken mit einer Stickstoffatmosphäre (Reinheit 5.0, 200 mbar Überdruck) oder Handschuhboxtechniken mit einer Argonatmosphäre (Reinheit 5.0, bis 8 mbar Überdruck) eingesetzt wurden. Glasgeräte wurden vor dem Gebrauch mindestens dreimal im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. Beim Einwiegen und Abfüllen fester Substanzen kam eine Handschuhbox zum Einsatz. Flüssige Substanzen und Lösungen wurden mittels Einwegspritzen oder Teflonkanülen durch ein Septum transferiert oder auch in einer Handschuhbox abgefüllt.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker 500 AVANCE Spektrometer (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 500.1 MHz, ^{13}C -NMR: 125.8 MHz) oder Bruker AVANCE III 500 Spektrometer (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 500.1 MHz, ^{13}C -NMR: 125.8 MHz) oder Bruker 300 AVANCE Spektrometer aufgenommen (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 300.1 MHz, ^{13}C -NMR: 75.5 MHz). Das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels (^1H -NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des Lösungsmittels (^{13}C -NMR) wurde als interner Standard verwendet. Die chemische Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale erfolgte mittels der ^1H -NMR und der H,H-COSY-Daten, die der ^{13}C -NMR-Signale mittels der ^{13}C -NMR und der C,H-COSY-Daten.

Die Signale werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, br = verbreitertes Signal.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan-MAT 212, wobei die Elektronenstoß- (EI) und der chemischen Ionisations-Methoden verwendet wurden.

Die Proben wurden zum Teil als Feststoff, zum Teil als Lösung zugeführt. Es werden nur besonders charakteristische Signale aufgeführt und deren Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) als dimensionslose Zahlen angegeben.

IR-Spektroskopie:

Die IR-Spektren wurden auf einem BIO-RAD FTS-7 (Wellenzahlbereich: 4000 bis 400 cm^{-1}) aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge vermessen. Die Bandenintensitäten werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristalle wurden unter Luftausschluss in das verwendete Gerät gebracht. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem STOE-IPDS oder einem BRUKER ApexII Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) als Röntgenquelle. Die Messungen wurden bei 153(2) K durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97),^[360] die Verfeinerung gegen F2. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang (Kapitel 6).

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden auf einem EuroEA 3000 Elemental Analyser durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden an einem „Mel-Temp“ der Firma Laboratory Devices, Cambridge, durchgeführt. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

5.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen unter Schutzgas über Natrium bzw. Natrium/Kalium und Benzophenon als Indikator getrocknet. Alle

verwendeten Chemikalien haben, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, die Qualität „rein“ oder eine vergleichbare; sie wurden über den üblichen Chemikalienhandel bezogen.

p-Methylanilin, 1-Naphtylamin und Benzophenonimin wurden durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan gereinigt und im Anschluss im Vakuum getrocknet.

TiCl₄•2THF:

Darstellung aus TiCl₄ und THF in Dichlormethan.^[361]

TiCl₃•3THF:

Darstellung durch Reduktion von TiCl₄ oder TiCl₄•2THF mit Aluminium in THF.^[362]

***N,N*-Diphenylhydrazin:**

Darstellung aus *N,N*-Diphenylhydrazinhydrochlorid mit Natronplätzchen in Chloroform und Wasser. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase viermal mit Chloroform gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt und unter Lichtabschluss in der Handschuhbox gelagert.^[33]

Adamantylidencyclopentadien (12a):

Darstellung aus Cyclopentadien und 2-Adamantanon in Methanol mit Pyrrolidin als Base.^[363, 364]

6,6-Di-*p*-tolylfulven (12b):

Darstellung aus Cyclopentadien und 4,4'-Dimethylbenzophenon in Ethanol mit Natriumethanolat als Base.^[365]

10,10-Di-*p*-tolylbenzofulven (13):

Darstellung aus Inden und 4,4'-Dimethylbenzophenon in THF mit *n*-Butyllithium als Base.^[366]

Bis(adamantylidenfulven)titan (1a):

Der Bis(fulven)komplex **1a** wurde aus $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ mit Mg als Reduktionmittel, in Gegenwart des Fulvens **12a** und THF als Lösungsmittel hergestellt. Anschließend wurde mit siedendem *n*-Hexan extrahiert.^[2, 3, 11]

Bis(di-*p*-tolylfulven)titan (1b):

Der Bis(fulven)komplex **1b** wurde aus $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ mit Mg als Reduktionmittel, in Gegenwart des Fulvens **12b** und THF als Lösungsmittel hergestellt. Anschließend wurde mit siedendem *n*-Hexan extrahiert.^[3, 11]

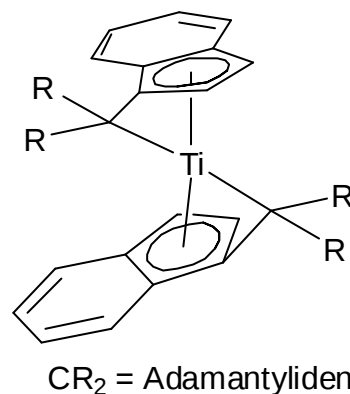
Bis(di-*p*-tolylbenzofulven)titan (2b):

Das Bis(di-*p*-tolylbenzofulven)titan **2b** wurde aus $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ mit Mg als Reduktionmittel, in Gegenwart des Benzofulvens **13** und THF als Lösungsmittel hergestellt. Anschließend wurde mit siedendem *n*-Hexan extrahiert.^[3, 11]

5.3 Einzelbeschreibung der Versuche

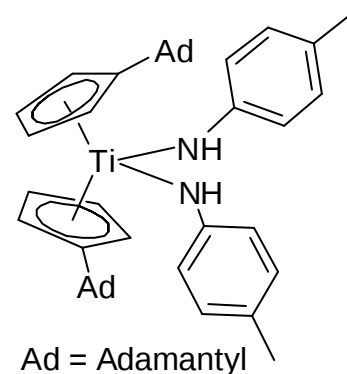
Bis(adamantylidenbenzofulven)titan 2a:

Wie in Kapitel 3.6 beschrieben, konnte eine neue Modifikation des schon bekannten Bis(adamantylidenbenzofulven)titan isoliert werden. Dafür wurde die bekannte Synthese^[3, 11] wie folgt modifiziert: 2,00 g (5,4 mmol) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ wurde über Nacht mit 0,196 g (8,1 mmol) Mg und 2,68 g (10,8 mmol) Adamantylidenbenzofulven **13a** sowie 120 ml THF als Lösungsmittel bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 7 ml (82 mmol) 1,4-Dioxan zugeben um das entstandene MgCl_2 als weißes 1,4-Dioxan-Addukt auszufällen und anschließend über eine Umkehrfrittenkombination (P4 und P5) zu entfernen. Da sich nach 12 Stunden weiteres MgCl_2 -1,4-Dioxan-Addukt abgesetzt hatte wurde nochmals filtriert (P4). Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 300 ml siedendem *n*-Hexan aufgenommen und filtriert (P4). Nach einer weiteren Filtration wurde das Produkt eingeeengt und für 24 Monate zum kristallisieren bei Raumtemperatur in der Handschuhbox gelagert. Die analytischen Daten sind in den Arbeiten von *DIEKMANN* beschrieben.^[3, 11]



$\text{Cp}^{\text{Ad}}_2\text{Ti}(\text{NH}p\text{-Tolyl})_2$ **18a**:

200 mg (0.45 mmol) **1a** und 96 mg (0.9 mmol) *p*-Methylanilin wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und 20 ml *n*-Hexan wurden hinzugefügt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte sofort von grün nach rot. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur und anschließender Filtration konnte ein feinkristallines Pulver isoliert werden. Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigt *n*-Hexanlösung bei Raumtemperatur erhalten. Das Produkt kann im festen Zustand kurzfristig ohne Inertbedingungen gehandhabt werden.



Ausbeute: 112 mg (38%). Schmelzpunkt: 162 °C.

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3364 (s), 3087 (w), 2999 (s), 2896 (vs), 2848 (s), 1601 (s), 1565 (w),

1496 (vs), 1447 (s), 1351 (w), 1294 (w), 1260 (vs), 1170 (s), 1098 (s), 1060 (w), 972 (w), 951 (w), 884 (w), 854 (s), 897 (vs), 764 (s), 649 (w), 571 (w), 529 (w), 511 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, ppm): 1.37 - 2.77 (m, 28 H, adamantyl), 2.18 (s, 6 H, CH_3), 5.64 (s, 4 H, C_5H_4), 6.06 (s, 4 H, C_5H_4), 6.85 (d, $J = 7.8$ Hz, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.97 (d, $J = 7.9$ Hz, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.39 (s, 2 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz, ppm): 20.81 (CH_3), 28.00, 28.14, 32.16, 32.67, 38.07, 38.98, 44.49 (Adamantyl), 110.72, 112.2, 118.49 (C_5H_4), 127.11, 128.29, 128.99, 129.36 (Tolyl).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 106.1 (59) $[\text{NH-}p\text{-tolyl}]^+$, 200.1 (100) $[\text{Cp}^{\text{Ad}}\text{H}]^+$, 335.0 (6) $[\text{Cp}^{\text{Ad}}\text{Ti}(\text{NH-}p\text{-tolyl})]^+$.

$\text{Cp}^{\text{Tol}}_2\text{Ti}(\text{NH}p\text{-Tolyl})_2$ **18b**:

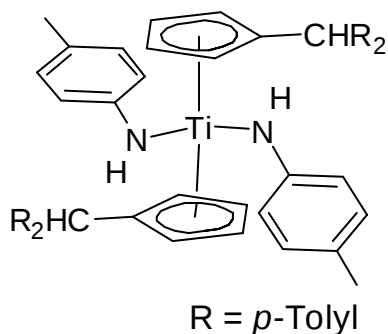
Synthese analog zu **18a** mit 200 mg (0.35 mmol) **1b** und 76 mg (0.7 mmol) p -Methylanilin.

Ausbeute 175 mg (64%). Schmelzpunkt: 155 °C.

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3365 (w), 3001 (s), 2914 (s), 2853 (s), 1602 (s), 1498 (vs), 1445 (w), 1374 (w), 1292 (w), 1257 (vs), 1172 (w), 1105 (s), 1019 (s), 944 (w), 919 (w), 891 (w), 853 (w), 804 (vs), 759 (s), 574 (s), 535 (w), 508 (s), 483 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): 2.08 (s, 12 H, CH_3), 2.22 (s, 6 H, CH_3 -Anilin), 5.13 (s, 4 H, C_5H_4), 5.30 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}$), 5.88 (s, 4 H, C_5H_4), 6.89-6.99 (m, 16 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.09 (d, $J = 8.0$ Hz, 8 H, Anilin), 7.84 (s, 2 H, NH).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 106 $[p\text{-Tolyl-NH}]^+$, 258 $[p\text{-tolyl}_2\text{Fv}]^+$, 260 $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}]^+$, 516.3 $[\text{M} - \text{Cp}^{\text{R}} - 3\text{H}]^+$.

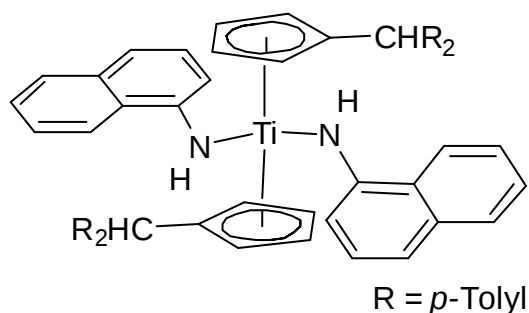


$\text{Cp}^{\text{Tol}}_2\text{Ti}(\text{NH-Naphthyl})_2$ **18c**:

Synthese analog zu **18a** mit 200 mg (0.35 mmol) **1b** und 102 mg (0.7 mmol) 1-Naphthylamin.

Ausbeute: 132 mg (44%).

Schmelzpunkt: 162 °C.



IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3042 (w), 3015 (w), 2914 (w), 1563 (s), 1506 (s), 1438 (s), 1391 (vs), 1284 (s), 1221 (s), 1089 (s), 1018 (s), 918 (w), 882 (s), 815 (s), 784 (s), 764 (vs), 721 (s), 643 (w), 617 (s), 571 (s), 542 (w), 507 (s), 482 (s).

^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz, ppm): 2.03 (s, 12 H, CH_3), 5.42 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}$), 5.61 (t, $J = 2.7$ Hz, 4 H, C_5H_4), 6.06 (t, $J = 2.6$ Hz, 4 H, C_5H_4), 6.82 (d, $J = 7.9$ Hz, 8 H, Toly), 7.03 (d, $J = 8$ Hz, 8 H, Toly), 7.15 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.21 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.35 (t, $J = 7.6$ Hz, 4 H, Naphthyl), 7.44 (td, $J = 7$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.73 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H, Naphthyl), 8.08 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Naphthyl), 8.72 (s, 2 H, NH).

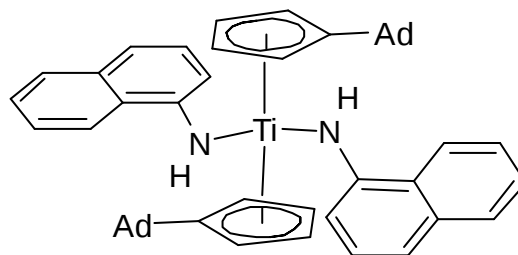
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz, ppm): 20.9 (CH_3), 31.9 (CH_3), 52.2 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CHR}_2$), 110.6 (C_5H_4), 115.0 (C_5H_4), 115.8 (C_5H_4), 118.9 (C_5H_4), 121.9, 124.3, 124.4, 125.3, 127.8, 128.0, 128.2, 128.3, 129.1, 129.2, 129.4, 131.1, 135.0, 136.1, 142.0, 153.9 (NH-C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 143 [Naphthyl-NH_2] $^+$, 258 [Fv] $^+$, 260 [$\text{Fv} + 2\text{H}$] $^+$.

$\text{Cp}^{\text{Ad}}_2\text{Ti}(\text{NH-naphthyl})_2$ **18d**:

Synthese analog zu **18a** mit 178 mg (0.4 mmol) **1a** und 115 mg (0.8 mmol) 1-Naphtylamin.

Ausbeute: 170 mg (61%). Schmelzpunkt: 159 $^\circ\text{C}$.



Ad = Adamantyl

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2997 (s), 2847 (s), 1565 (s), 1504 (m), 1447 (m), 1397 (s), 1286 (s), 1225 (s), 1113 (m), 1090 (m), 1048 (m), 1019 (m), 885 (m), 818 (s), 783 (m), 768 (s), 723 (m), 572 (m), 515 (m), 391 (m).

^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz, ppm): 1.58-1.82 (m, 24 H, Adamantyl), 1.993 (s, 4 H, Adamantyl), 2.964 (s, 2 H, Adamantyl), 5.70 (s, 4 H, C_5H_4), 6.10 (s, 4 H, C_5H_4), 7.24 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.27 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.33 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.42 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.55 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.72 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H, Naphthyl), 7.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, Naphthyl), 8.30 (s, 2 H, NH).

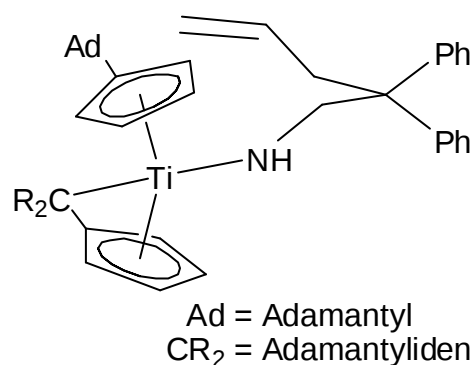
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz, ppm): 28.0, 28.1, 32.2, 32.5, 38.0, 38.6, 44.0 (Adamantyl), 111.0, 112.2, 116.0, 118.9, 121.6, 124.2, 124.7, 125.3, 129.2, 131.1, 135.0, 154.3 (C-N).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 143 (100) [Naphthyl-NH₂]⁺, 200 (43) [Cp^RH]⁺, 267 (22) [Cp^{CH}TiNH-Naphthyl]⁺, 446 (2) [Cp^R₂Ti]⁺, 465 (10) [Cp^RCp^{CH}TiNH-Naphthyl]⁺, 587 (11) [Cp^R₂TiNH-Naphthyl]⁺.

Ber. für C₅₀H₅₄N₂Ti: C 80.53; H 7.45, N 3.83. Gef.: C 80.59, H 7.76, N 3.75.

Cp^{Ad}₂TiNHCH₂CPh₂CH₂CH=CH₂ **19**:

178 mg (0.4 mmol) **1a** wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in 5 ml Benzol gelöst. 95 mg (0.4 mmol) **14a** wurden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und dazugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte sofort von grün nach rot. Geeignete Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden nach einigen Tagen bei 6 °C aus der Reaktionslösung erhalten.



Ausbeute: 42 mg (15.5%). Schmelzpunkt: 108 °C.

IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 3350 (s), 3055 (w), 2900 (vs), 2846 (s), 2360 (w), 2342 (w), 1634 (vw), 1597 (vw), 1494 (s), 1447 (s), 1384 (w), 1260 (s), 1098 (vs), 914 (s), 870 (s), 793 (s), 756 (s), 723 (w), 699 (s), 665 (w), 564 (w).

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, ppm): 1.42-2.90 (m, 29 H, Adamantyl), 2.77 (m, 2 H, -CH₂-CH=), 4.0 (d, J = 6.4 Hz, 2 H, -NH-CH₂-), 4.13, 5.24, 5.29, 5.99 (s, 4 H, C₅H₄-Fv), 4.9, 5.0 (m, 2 H, =CH₂), 5.05, 5.08, 5.72, 5.86 (s, 4 H, C₅H₄-Cp), 5.5 (m, 1 H, -CH=), 6.15 (s, 1 H, NH), 7.03-7.14 (m, 10 H, C₆H₅).

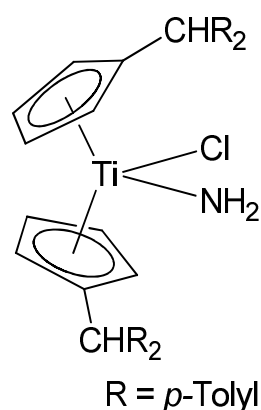
¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, ppm): 28.3-64.3 (Adamantyl/Adamantyliden), 42.3 (-CH₂-CH=), 64.3 (NH-CH₂-), 100.8, 107.7, 108.1, 113.2 (C₅H₄), 107.7, 111.5, 113.2 (C₅H₄-Fv), 109.8 (-CH=), 117.3 (=CH₂), 125.1-128.7 (Ph).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 200 (100) [Cp^RH]⁺, 445 (33) [Cp^RFvTi]⁺.

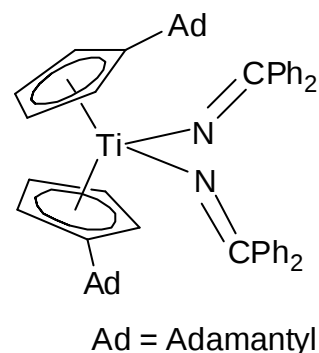
MS (CI, *i*-Butan): m/z (%): 200 (42) [Cp^RH]⁺, 236 (100) [Amin -H]⁺, 443 (14) [Cp^R₂Ti]⁺, 681 (8) [M]⁺. Ber. für C₅₃H₆₉NTi: C 81.33; H 9.06, N 1.82. Gef.: C 81.64, H 8.95, N 1.62.

Cp^{Tol}₂Ti(NH₂)Cl **20:**

226 mg (0.40 mmol) **1b** wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und mit 2 ml Benzol versetzt, so dass es vollständig gelöst war. Anschließend wurde Ammoniakgas durch die Lösung geleitet und nach kurzer Zeit ein Farbwechsel von grün nach orangerot beobachtet. Nach einigen Tagen bei 7 °C konnten geeignete Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Dabei stellte sich heraus, dass das chlorhaltige Amidotitanocen **20** isoliert wurde. Als Chloridquelle wird Magnesiumchlorid aus **1b** angenommen. Weitere Analytik konnte auf Grund der geringen isolierten Menge nicht weiter durchgeführt werden.

**Cp^{Ad}₂Ti(N=CPh₂)₂ **21a**:**

200 mg (0.45 mmol) **1a** wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und mit 40 ml *n*-Hexan versetzt. 163 mg (0.9 mmol) Benzophenonimin wurden zugeben und die Farbe der Reaktionslösung wechselte sofort von grün nach rot. Nach ein paar Tagen bei Raumtemperatur konnte ein fein kristallines Produkt durch Filtration gewonnen werden. Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden bei Raumtemperatur aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung erhalten. In fester Form kann **21a** kurzzeitig ohne Inertbedingungen gehandhabt werden.



Ausbeute: 238 mg (74%). Schmelzpunkt: 179 °C (dec.) .

IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 3054 (w), 2897 (s), 2847 (m), 1616 (s), 1442 (m), 1232 (m), 1025 (m), 887 (m), 777 (s), 694 (s), 621 (m), 475 (m), 409 (m), 343 (w).

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz, ppm): 1.36-1.99 (m, 28 H, Adamantyl), 3.26 (s, 2 H, Adamantyl), 5.47 (t, *J* = 2.6 Hz, 4 H, C₅H₄), 5.89 (t, *J* = 2.6 Hz, 4 H, C₅H₄), 7.19 (t, *J* = 7.2 Hz, 4 H, *para*-C₆H₅), 7.27 (t, *J* = 7.5 Hz, 8 H, *ortho*-C₆H₅), 7.56 (d, *J* = 7.2 Hz, 8 H, *meta*-C₆H₅).

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz, ppm): 23.0, 28.1, 28.2, 32.1, 32.3, 38.1, 38.4, 42.7 (Adamantyl), 101.8, 114.9 (C₅H₄), 128.3, 128.4, 128.5, 128.5, 131.3, 141.5 (C₆, 165.9 (-N=C)).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 180 (29) $[\text{Ph}_2\text{CN}]^+$, 198 (10) $[\text{AdFv}]^+$, 444 (11) $[\text{AdFv}_2\text{Ti} - 2\text{H}]$, 446 (8) $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{Ti}]^+$, 625 (100) $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{TiN}=\text{CPh}_2]^+$.

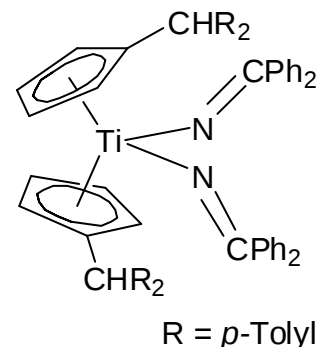
Ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{Ti}$: C 81.86, H 7.24, N 3.47. Gef.: C 81.60, H 7.59, N 3.46.

$\text{Cp}^{\text{Tol}}_2\text{Ti}(\text{N}=\text{CPh}_2)_2$ **21b**:

Synthese analog zu **21a** mit 200 mg (0.35 mmol) **1b** und 99 mg (0.7 mmol) Benzophenonimin.

Ausbeute: 178 mg (54%). Schmelzpunkt: 154 °C (dec.).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3015 (m), 2918 (m), 1609 (s), 1509 (s), 1486 (m), 1441 (m), 1233 (s), 1071 (m), 1056 (m), 1022 (m), 890 (s), 838 (m), 798 (m), 780 (s), 763 (s), 697 (s), 624 (m), 574 (m), 507 (m), 479 (m).



^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz, ppm): 2.01 (s, 12 H, CH_3), 5.22 (t, $J = 2.6$ Hz, 4 H, C_5H_4), 5.56 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}$), 5.76 (t, $J = 2.6$ Hz, 4 H, C_5H_4), 6.79 (d, $J = 7.8$ Hz, 8 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.00 (d, $J = 8.0$ Hz, 8 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.16-7.19 (m, 4 H, *para*- C_6H_5), 7.20-7.24 (m, 8 H, *ortho*- C_6H_5), 7.44 (d, $J = 7$ Hz, 8 H, *meta*- C_6H_5).

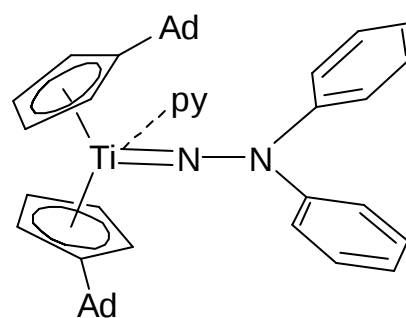
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz, ppm): 20.9 (CH_3), 50.8 (Cp-CHR_2), 104.2 (C_5H_4), 115.6 (C_5H_4), 128.1, 128.3, 128.7, 129.1, 129.5, 131.4, 135.3, 142.5, 142.8, 167.3 ($-\text{N}=\text{C}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 180 (29) $[\text{Ph}_2\text{CN}]^+$, 258 (26) $[\text{Fv}]^+$, 306 (70) $[\text{Cp}^{\text{CH}}\text{TiN}=\text{CPh}_2]^+$, 384 (35) $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{TiN}=\text{CPh}_2 - \text{Tolyl}]^+$, 487 (100) $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{TiN}=\text{CPh}_2]^+$, 565 (18) $[\text{Fv}^{\text{R}}_2\text{Ti}]^+$, 667 (1) $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ti}(\text{N}=\text{CPh}_2)_2]^+$, 745 (36) $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{TiN}=\text{CPh}_2]^+$.

Ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{Ti}$: C 84.22, H 6.31, N 3.02. Gef.: C 84.42, H 6.59, N 3.10.

$\text{Cp}^{\text{Ad}}_2\text{Ti}(\text{N}=\text{NPh}_2)\text{py}$ **22**:

178 mg (0.4 mmol) **1** wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in 2 ml Benzol gelöst. 74 mg (0.4 mmol) *N,N*-Diphenylhydrazin wurden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte sofort von grün nach rot. Anschließend wurden 0.1 ml (1.2 mmol) Pyridin zur Reaktionslösung gegeben. Nach ein paar Tagen bei 6 °C konnten geeignete Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Infolge



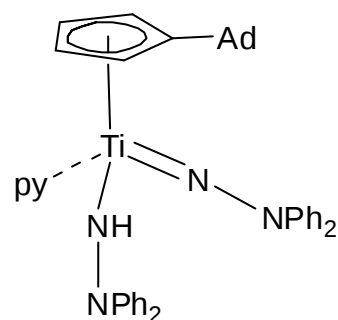
Ad = Adamantyl

der hohen Reaktivität und spontanen Folgereaktionen von **22**, bei denen **23b** und andere nicht charakterisierte Produkte entstehen, sind weitere analytische Daten nicht zugänglich.

Ausbeute: 53 mg (12%); Schmelzpunkt: 108 °C (dec.).

Cp^{Ad}Ti=N-NPh₂(-NH-NPh₂)py 23a:

178 mg (0.4 mmol) **1a** wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in 2 ml Benzol gelöst. 148 mg (0.8 mmol) *N,N*-Diphenylhydrazin wurden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte sofort von grün nach rot. Anschließend wurden 0.1 ml (1.2 mmol) Pyridin zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Minute zum Sieden erhitzt. Das Produkt kann in Form eines hell beigefarbenen Feststoffes durch Filtration nach einigen Tagen bei Raumtemperatur isoliert werden. Geeignete Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.



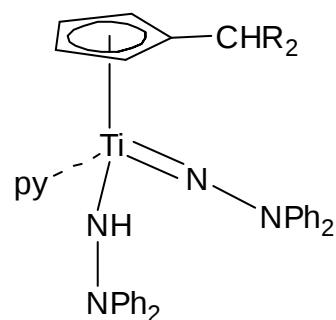
Ad = Adamantyl

Ausbeute: 46 mg (16%). Schmelzpunkt: 108 °C.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, ppm): 1.44-2.34 (m, 14 H, Adamantyl), 3.15 (s, 1 H, Adamantyl), 5.62 (s, 1 H, C₅H₄), 5.78 (s, 1 H, C₅H₄), 6.22 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, *meta*-C₅H₅N), 6.31 (s, 1 H, C₅H₄), 6.32 (s, 1 H, C₅H₄), 6.66 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H, *para*-C₅H₅N), 6.80 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, *para*-C₆H₅), 6.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H, *para*-C₆H₅), 7.08 (t, *J* = 7.8 Hz, 4 H, *meta*-C₆H₅), 7.18 (t, *J* = 7.9 Hz, 4 H, *meta*-C₆H₅), 7.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 4 H, *ortho*-C₆H₅), 7.65 (d, *J* = 7.7 Hz, 4 H, *ortho*-C₆H₅), 8.20 (d, *J* = 4.8 Hz, 2 H, *ortho*-C₅H₅N), 8.33 (s, 1 H, NH).

Cp^{Tol}Ti=N-NPh₂(-NH-NPh₂)py 23b:

565 mg (1 mmol) **1b** wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in 10 ml Benzol gelöst. 370 mg (2 mmol) *N,N*-Diphenylhydrazin wurden in 20 ml *n*-Hexan gelöst und zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte sofort von grün nach rot. Anschließend wurden 0.2 ml (2.4 mmol) Pyridin zugegeben und die Reaktionslösung für 70 h gerührt. Nach Filtration aus dem Reaktionsgemisch wurde



R = *p*-Tolyl

das beigebraune Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung erhalten.

Ausbeute: 449 mg (60%). Schmelzpunkt: 111 °C.

(KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3255 (w), 3015 (w), 2913 (w), 1582 (vs), 1486 (vs), 1441 (s), 1364 (w), 1273 (s), 1260 (w), 1152 (w), 1068 (w), 1020 (w), 937 (w), 804 (vs), 743 (vs), 694 (vs), 574 (w), 503 (s).

^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz, ppm): 2.03 (s, 3 H, CH_3), 2.18 (s, 3 H, CH_3), 5.60 (s, 1 H, C_5H_4), 5.72 (s, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CHR}_2$), 5.87 (s, 1 H, C_5H_4), 6.10 (s, 1 H, C_5H_4), 6.14 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H, *meta*- NC_5H_5), 6.19 (s, 1 H, C_5H_4), 6.61 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, *para*- NC_5H_5), 6.77 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H, *para*- C_6H_5), 6.85 (m, 2 H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.88 (t, $J = 8.3$ Hz, 2 H, *para*- C_6H_5), 7.00 (m, 2 H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.01-7.18 (m, 12 H, C_6H_5), 7.11 (m, 2 H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.31 (m, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.68 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4 H, *ortho*- C_6H_6), 8.03 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2 H, *ortho*- NC_5H_5), 8.29 (s, 1 H, NH).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz, ppm): 20.9 (CH_3), 21.1 (CH_3), 51.8 (Cp-CHR_2), 106.2 (C_5H_4), 109.6 (C_5H_4), 112.4 (C_5H_4), 112.5 (C_5H_4), 119.2 (*para*- C_6H_5), 119.7 (*para*- C_6H_5), 119.8 (*para*- C_6H_5), 120.2 (*para*- C_6H_5), 122.1 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 123.5 (*meta*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 128.3 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 128.5, 128.9 (*meta*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 129.0 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 129.2 (*ortho*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 129.3, 129.4, 129.5, 129.8, 135.1, 135.3, 137.2 (*para*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 142.5, 144.0, 146.9, 149.7, 153.1 (*ortho*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

Ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_5\text{Ti}$: C 78.57; H 6.59, N 8.81. Gef.: C 78.14, H 6.72, N 8.74.

6. Kristallographischer Anhang

Tabelle 6.1 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18a**

Summenformel	$C_{44}H_{54}N_2Ti$	
Laborkennung	TJAAU1	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	658.79	
Farbe	Dunkelrote Prismen	
Kristallgröße [mm^3]	0.45 x 0.31 x 0.17	
Kristallsystem / Raumgruppe	Monoklin / $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 11.7970(6)$	$\alpha = 90$
	$b = 13.6327(5)$	$\beta = 97.930(6)$
	$c = 22.8239(12)$	$\gamma = 90$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	3635.6(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.204	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.268	
Temperatur [K]	153(2)	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.34 bis 26.13	
Anzahl der gemessenen Reflexe	38728	
Unabhängige Reflexe	7181 [$R(int) = 0.0548$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4561	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9558 und 0.8888	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0305$, $wR2 = 0.0630$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0584$, $wR2 = 0.0670$	

Tabelle 6.2 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18b**

Summenformel	$C_{60}H_{68}N_2Ti$	
Laborkennung	TJAAS2	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	865.06	
Farbe	Rote Nadeln	
Kristallgröße [mm^3]	0.45 x 0.07 x 0.06	
Kristallsystem / Raumgruppe	Monoklin / $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 14.3597(12)$	$\alpha = 90$
	$b = 20.5396(16)$	$\beta = 97.327(8)$
	$c = 17.2165(10)$	$\gamma = 90$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	5036.4(7)	
Z	4	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.141	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.209	
Temperatur [K]	153(2)	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.21 bis 26.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	43875	
Unabhängige Reflexe	9386 [$R(int) = 0.2338$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2498	
Absorptionskorrektur	Keine	
Transmission (max.; min.)	0.9876 und 0.9118	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0467$, $wR2 = 0.0729$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.1825$, $wR2 = 0.0961$	

Tabelle 6.3 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18c**

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{Ti}$
Laborkennung	TJNPHA
Molmasse [g mol^{-1}]	937.12
Farbe	Rot-braune Platten
Kristallgröße [mm^3]	0.35 x 0.17 x 0.04
Kristallsystem / Raumgruppe	Monoklin / $P2_1/c$
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 33.399(3)$ $\alpha = 90$ $b = 18.5238(11)$ $\beta = 90.453(10)$ $c = 17.2508(11)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	10672.3(14)
Z	8
Berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.166
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.202
Temperatur [K]	153(2)
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.02 bis 26.13
Anzahl der gemessenen Reflexe	89546
Unabhängige Reflexe	20303 [$R(\text{int}) = 0.2384$]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4430
Absorptionskorrektur	Keine
Transmission (max.; min.)	0.9864 und 0.9116
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0456$, $wR2 = 0.0660$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.2116$, $wR2 = 0.0921$

Tabelle 6.4 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18d**

Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Ti}$
Laborkennung	ADNAPH
Molmasse [g mol^{-1}]	730.85
Farbe	Dunkelrote Platten
Kristallgröße [mm^3]	0.35 x 0.21 x 0.09
Kristallsystem / Raumgruppe	Orthorhombisch / $Pbcn$
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 27.621(4)$ $\alpha = 90$ $b = 8.5889(10)$ $\beta = 90$ $c = 16.100(2)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	3819.5(9)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.271
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.263
Temperatur [K]	153(2)
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.64 bis 26.08
Anzahl der gemessenen Reflexe	31194
Unabhängige Reflexe	3740 [$R(\text{int}) = 0.1581$]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1997
Absorptionskorrektur	Keine
Transmission (max.; min.)	0.9767 und 0.9137
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0404$, $wR2 = 0.0829$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0847$, $wR2 = 0.0905$

Tabelle 6.5 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **19**

Summenformel	$C_{47}H_{55}NTi$	
Laborkennung	TJAEY2	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	681.82	
Farbe	Orange-rote Kristalle	
Kristallgröße [mm^3]	0.35 x 0.21 x 0.05	
Kristallsystem / Raumgruppe	Triklin / $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 10.3527(5)$	$\alpha = 73.898(3)$
	$b = 12.7086(6)$	$\beta = 82.947(3)$
	$c = 15.6582(7)$	$\gamma = 66.625(3)$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	1816.67(15)	
Z	2	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.246	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.270	
Temperatur [K]	153(2)	
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.32 bis 30.11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40975	
Unabhängige Reflexe	10585 [$R(int) = 0.0411$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7340	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9864 und 0.9116	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0544$, $wR2 = 0.1306$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0900$, $wR2 = 0.1499$	

Tabelle 6.6 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **20**

Summenformel	$C_{58}H_{58}ClNTi$	
Laborkennung	TJEH2	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	852.40	
Farbe	Orangerote Plättchen	
Kristallgröße [mm^3]	0.17 x 0.13 x 0.04	
Kristallsystem / Raumgruppe	Triklin / $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 10.3117(3)$	$\alpha = 109.008(2)$
	$b = 15.5178(4)$	$\beta = 96.479(2)$
	$c = 15.7100(5)$	$\gamma = 94.680(2)$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	2342.77(12)	
Z	2	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.208	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.278	
Temperatur [K]	153(2)	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.65 bis 27.53	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37647	
Unabhängige Reflexe	10773 [$R(int) = 0.0651$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6587	
Absorptionskorrektur	Keine	
Transmission (max.; min.)	0.9903 und 0.9537	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0481$, $wR2 = 0.0961$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.1027$, $wR2 = 0.1149$	

Tabelle 6.7 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **21a**

Summenformel	$C_{59}H_{65}N_2Ti$	
Laborkennung	TJACG1	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	850.03	
Farbe	Dunkelrote Nadeln	
Kristallgröße [mm^3]	1.10 x 0.34 x 0.13	
Kristallsystem / Raumgruppe	Monoklin / $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 12.2434(8)$	$\alpha = 90$
	$b = 34.6448(14)$	$\beta = 105.166(7)$
	$c = 11.6890(6)$	$\gamma = 90$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	4785.4(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.180	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.219	
Temperatur [K]	153(2)	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.09 bis 26.09	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40335	
Unabhängige Reflexe	8895 [$R(int) = 0.0629$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	5282	
Absorptionskorrektur	Keine	
Transmission (max.; min.)	0.9721 und 0.7948	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0420$, $wR2 = 0.1038$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0748$, $wR2 = 0.1128$	

Tabelle 6.8 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **21b**

Summenformel	$C_{66}H_{58}N_2Ti$	
	TJACH1	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	927.04	
Farbe	Dunkelrote Prismen	
Kristallgröße [mm^3]	0.50 x 0.40 x 0.12	
Kristallsystem / Raumgruppe	Triklin / $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 9.5871(5)$	$\alpha = 84.730(8)$
	$b = 12.7235(7)$	$\beta = 85.758(7)$
	$c = 21.3444(15)$	$\gamma = 78.816(7)$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	2539.2(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.213	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.212	
Temperatur [K]	153(2)	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.32 bis 26.15	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31899	
Unabhängige Reflexe	9380 [$R(int) = 0.0496$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	5868	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9750 und 0.9013	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0296$, $wR2 = 0.0554$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0575$, $wR2 = 0.0590$	

Tabelle 6.9 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **22**

Summenformel	$C_{47}H_{53}N_3Ti$	
Laborkennung	TJAEN12	
Molmasse [g mol ⁻¹]	707.82	
Farbe	Rote Kristalle	
Kristallgröße [mm ³]	0.78 x 0.56 x 0.37	
Kristallsystem / Raumgruppe	Monoklin / $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 12.2755(4)$	$\alpha = 90$
	$b = 13.1717(5)$	$\beta = 99.800(2)$
	$c = 23.3612(8)$	$\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	3722.1(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.263	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.268	
Temperatur [K]	153(2)	
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.07 bis 29.21	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40459	
Unabhängige Reflexe	9952 [R(int) = 0.0320]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7599	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9079 und 0.8191	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1119	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0670, wR2 = 0.1273	

Tabelle 6.10 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **23b**

Summenformel	$C_{58}H_{58}N_5Ti$	
Laborkennung	TJEL1	
Molmasse [g mol ⁻¹]	872.99	
Farbe	Rot-braune Prismen	
Kristallgröße [mm ³]	0.27 x 0.21 x 0.14	
Kristallsystem / Raumgruppe	Triklin / $P-1$	
Gitterkonstanten [Å, °]	$a = 12.8053(4)$	$\alpha = 93.880(2)$
	$b = 12.8506(4)$	$\beta = 104.058(2)$
	$c = 15.4208(5)$	$\gamma = 102.959(2)$
Zellvolumen [Å ³]	2378.78(13)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.219	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.224	
Temperatur [K]	153(2)	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.59 bis 28.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	35642	
Unabhängige Reflexe	11313 [R(int) = 0.0436]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7031	
Absorptionskorrektur	Keine	
Transmission (max.; min.)	0.9694 und 0.9425	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1096	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1020, wR2 = 0.1289	

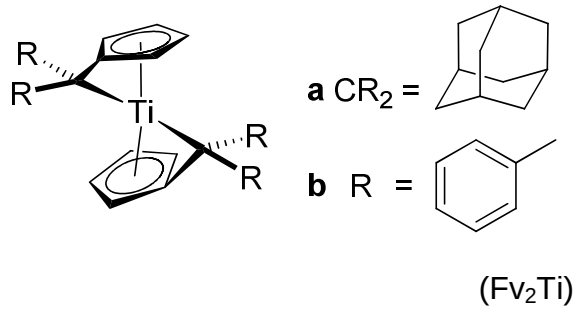
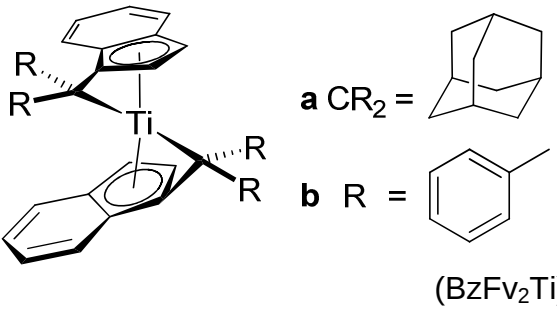
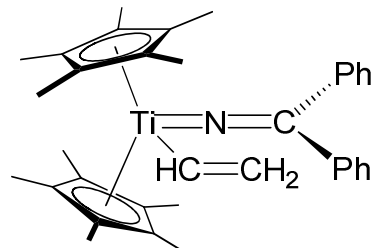
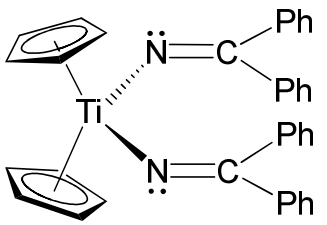
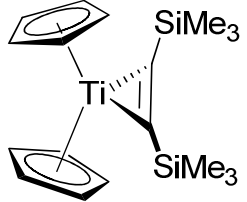
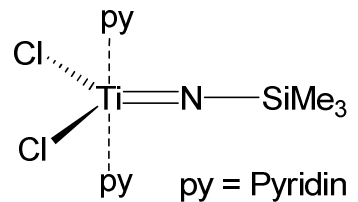
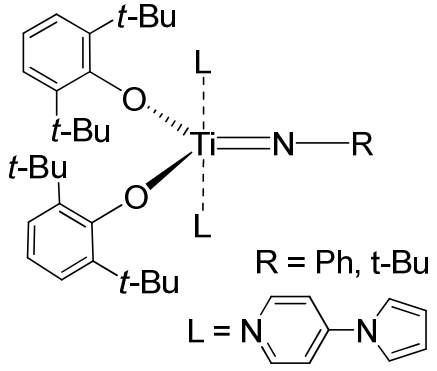
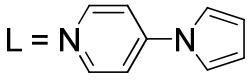
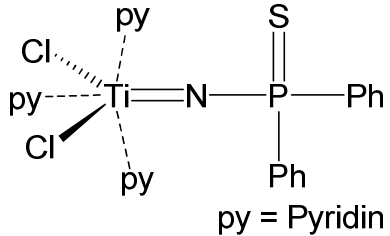
Tabelle 6.11 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **2b***

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Ti}$
Laborkennung	DA1HEX
Molmasse [g mol^{-1}]	544.60
Farbe	Schwarz-braune Blöcke
Kristallgröße [mm^3]	0.52 x 0.36 x 0.25
Kristallsystem / Raumgruppe	Monoklin / $P2_1/c$
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 11.3571(2)$ $\alpha = 90$ $b = 14.8371(3)$ $\beta = 108.2560(10)$ $c = 16.9558(3)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	2713.35(9)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.333
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.342
Temperatur [K]	153(2)
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.35 bis 35.16
Anzahl der gemessenen Reflexe	48524
Unabhängige Reflexe	11891 [$R(\text{int}) = 0.0300$]
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	9270
Absorptionskorrektur	Numerisch
Transmission (max.; min.)	0.9205 und 0.8418
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0357$, $wR2 = 0.0907$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0546$, $wR2 = 0.1012$

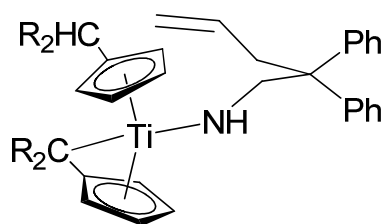
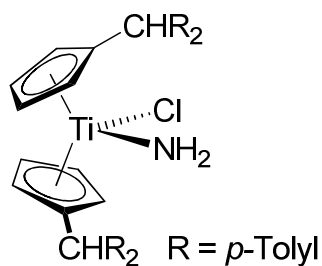
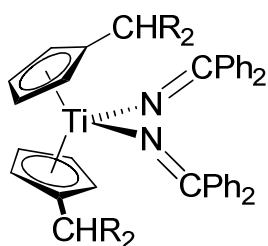
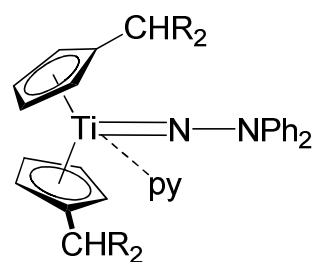
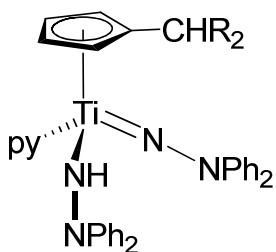
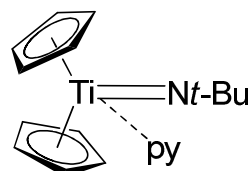
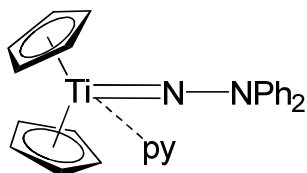
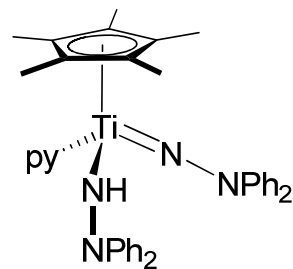
(* = Modifikation I)

Zusätzlich sind die kristallographischen Daten von **18a - d**, **19**, **21a - b**, **22** und **23b** beim Cambridge Data Center unter den folgenden Nummern hinterlegt: CCDC 75899 (**18d**), 75900 (**18a**), 759001 (**21a**), 759002 (**21b**), 759003 (**22**), 759004 (**23b**), 759005 (**19**), 759006 (**18c**) 761178 (**18b**).^[367]

7. Legende nummerierter Verbindungen

1. Bis(fulven)titankomplex  (Fv₂Ti)	2. Bis(benzofulven)titankomplex  (BzFv₂Ti)
3. Cp*₂Ti(CH=CH₂)(N=CPh₂) 	4. Cp₂Ti(N=CPh₂)₂ 
5. Cp^R₂Ti(BTMSA) (Rosenthal-Reagenz) 	6. Cl₂py₂Ti=N-SiMe₃  py = Pyridin
7. [(2,6-<i>i</i>-Pr₂C₆H₃O)₂(L)₂Ti=NR]  R = Ph, <i>t</i>-Bu L = 	8. [Cl₂(py)₃Ti=NR] (R = P(S)Ph₂)  py = Pyridin

9. $(\text{RHN})_2\text{Ti}=\text{N}-\text{Si}t\text{-Bu}_3$	10. $(\text{N}^{\text{Xyl}}\text{N})\text{Ti}=\text{N}-t\text{-Bu}(\text{NH}_2t\text{-Bu})$
11. $\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{N}-t\text{-Bu}(\text{py})_2$	12. Fulvene a $\text{CR}_2 =$ b $\text{R} =$
13. Benzofulvene a $\text{CR}_2 =$ b $\text{R} =$	14. 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (a) a $\text{R} = \text{Ph}$ b $\text{R} = \text{Bn}$ c $\text{CR}_2 = \text{Cy}$ d $\text{R} = \text{Me}$
15. Pyrrolidine a $\text{R} = \text{Ph}$ b $\text{R} = \text{Bn}$	16. Benzamide c $\text{CR}_2 = \text{Cy}$ d $\text{R} = \text{Me}$
17. $\text{CpTi}(\text{NAr})(\text{NHAr})(\text{py})$ $\text{Ar} =$ $\text{L} = \text{py}, \text{Me}_3\text{P}=\text{O}$	18. $\text{Cp}^{\text{R}_2}\text{Ti}(\text{NHAr})_2$ a $\text{CR}_2 = \text{Adamantyliden}, \text{Ar} = p\text{-Tolyl}$ b $\text{R} = p\text{-Tolyl}, \text{Ar} = p\text{-Tolyl}$ c $\text{R} = p\text{-Tolyl}, \text{Ar} = 1\text{-Naphtyl}$ d $\text{CR}_2 = \text{Adamantyliden}, \text{Ar} = 1\text{-Naphtyl}$

19. $\text{Cp}^{\text{R}}\text{FvTi}-(\text{NH}-\text{R}^1)$  $\text{CR}_2 = \text{Adamantyliden}$ $(\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ 20. $\text{Cp}^{\text{R}_2}\text{Ti}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  CHR_2 R = *p*-Tolyl21. $\text{Cp}^{\text{R}_2}\text{Ti}(\text{N}=\text{CPh}_2)_2$ **a** $\text{CR}_2 = \text{Adamantyliden}$ **b** R = *p*-Tolyl22. $\text{Cp}^{\text{R}_2}\text{Ti}=\text{NNPh}_2(\text{py})$  $\text{CR}_2 = \text{Adamantyliden}$ 23. $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ti}=\text{NNPh}_2-\text{NNPh}_2(\text{py})$ **a** $\text{CR}_2 = \text{Adamantyliden}$ **b** R = *p*-Tolyl24. $\text{Cp}^{\text{R}_2}\text{Ti}=\text{N}-t\text{-Bu}(\text{py})$ (a = Cp_2 , b = CpCp^*)**a** = Cp_2 **b** = CpCp^* 25. $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{NNPh}_2(\text{py})$ 26. $\text{Cp}^*\text{Ti}(=\text{NNPh}_2)(\text{NHNPh}_2)(\text{py})$ 

8. Literaturverzeichnis

- [1] J. Heinrichs, *Dissertation, RWTH Aachen* **1999**, 1-216.
- [2] G. Bockstiegel, *Dissertation, Universität Oldenburg* **2003**, 1-125.
- [3] M. Diekmann, *Dissertation, Universität Oldenburg* **2006**, 1-179.
- [4] G. G. Tairova, O. N. Krasochka, V. I. Ponomaryov, E. F. Kvashina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, D. P. Kiryukhin, L. O. Atovmyan, Y. G. Borod'ko, *Transition Metal Chemistry* **1982**, 7, 189-190.
- [5] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden, D. Young, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 866-867.
- [6] J. Stroot, M. Friedemann, A. Lützen, W. Saak, R. Beckhaus, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, 628, 797-802.
- [7] R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs, *Angewandte Chemie* **2001**, 113, 2112-2115.
- [8] W. Küppers, *Dissertation, Universität Oldenburg* **2003**, 1-126.
- [9] A. Scherer, *Dissertation, Universität Oldenburg* **2005**, 1-198.
- [10] E. Bölter, *Dissertation, Universität Oldenburg* **2008**, 1-117.
- [11] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Organometallics* **2006**, 25, 339-348.
- [12] N. Hazari, P. Mountford, *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, 839-849.
- [13] L. Morello, P. Yu, C. D. Carmichael, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 12796-12797.
- [14] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1982**, 1015-1017.
- [15] Grigory B. Nikiforov, I. Vidyaratne, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Angewandte Chemie* **2009**, 121, 7551-7555.
- [16] C. M. Kozak, P. Mountford, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 1206-1209.
- [17] F. Pohlki, S. Doye, *Angewandte Chemie* **2001**, 113, 2361-2364.
- [18] A. Tillack, H. Jiao, I. C. Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chemistry- A European Journal* **2004**, 10, 2409-2420.
- [19] S. Y. Lee, R. G. Bergman, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4255-4276.
- [20] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, 12, 3705-3723.
- [21] J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 13405-13414.
- [22] P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 1708-1719.
- [23] R. Severin, D. Mujahidin, J. Reimer, S. Doye, *Heterocycles* **2007**, 74, 683-700.
- [24] A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 2753-2763.
- [25] S. Tobisch, *Dalton Transactions* **2006**, 4277-4285.
- [26] S. Tobisch, *Chemistry - A European Journal* **2007**, 13, 4884-4894.
- [27] B. F. Straub, R. G. Bergman, *Angewandte Chemie* **2001**, 113, 4768-4771.
- [28] A. Tillack, I. G. Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Angewandte Chemie* **2002**, 114, 2646-2648.
- [29] T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chemical Reviews* **2008**, 108, 3795-3892.
- [30] P. Mountford, *Chemical Communications* **1997**, 2127-2134.
- [31] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 2179-2180.

- [32] A. Bashall, P. E. Collier, L. H. Gade, M. McPartlin, P. Mountford, D. Trösch, *Chemical Communications* **1998**, 2555-2556.
- [33] A. J. Blake, J. M. McInnes, P. Mountford, G. I. Nikonov, D. Swallow, D. J. Watkin, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 379-391.
- [34] A. Bashall, P. E. Collier, L. H. Gade, M. McPartlin, P. Mountford, S. M. Pugh, S. Radojevic, M. Schubart, I. J. Scowen, D. J. M. Trösch, *Organometallics* **2000**, *19*, 4784-4794.
- [35] S. M. Pugh, D. J. M. Trösch, D. J. Wilson, A. Bashall, F. G. N. Cloke, L. H. Gade, P. B. Hitchcock, M. McPartlin, J. F. Nixon, P. Mountford, *Organometallics* **2000**, *19*, 3205-3210.
- [36] T. E. Hanna, I. Keresztes, E. Lobkovsky, W. H. Bernskoetter, P. J. Chirik, *Organometallics* **2004**, *23*, 3448 -3458.
- [37] J. D. Selby, C. Schulten, A. D. Schwarz, A. Stasch, E. Clot, C. Jones, P. Mountford, *Chemical Communications (Cambridge)* **2008**, 5105-5103.
- [38] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, P. Mountford, *Chemical Communications* **1999**, 661-662.
- [39] A. E. Guiducci, C. L. Boyd, E. Clot, P. Mountford, *Dalton Transactions* **2009**, 5960-5979.
- [40] H. Wang, H. S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3772-3779.
- [41] A. E. Guiducci, C. L. Boyd, P. Mountford, *Organometallics* **2006**, *25*, 1167-1187.
- [42] T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8100-8101.
- [43] T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chemical Communications* **2003**, 2612-2613.
- [44] P. Mountford, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *528*, 15-18.
- [45] D. Swallow, J. M. McInnes, P. Mountford, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, 2253-2260.
- [46] C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 2985-2994.
- [47] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 10696-10719.
- [48] T. R. Cundari, T. R. Klinckman, P. T. Wolczanski, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 1481-1487.
- [49] A. Heutling, F. Pohlki, S. Doye, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 3059-3071.
- [50] C. Müller, W. Saak, S. Doye, *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008*, 2731-2739.
- [51] K. Marcseková, B. Wegener, S. Doye, *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, *2005*, 4843-4851.
- [52] E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 3584-3586.
- [53] L. Ackermann, R. G. Bergman, *Organic Letters* **2002**, *4*, 1475-1478.
- [54] B. D. Stubbert, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6149-6167.
- [55] J. S. Johnson, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 2923-2924.
- [56] P. Jutzi, F. Edelmann, J. E. Bercaw, R. Beckhaus, E. Negishi, P. Royo, J. Okuda, R. L. Halterman, C. Janiak, A. H. Hoveyda, A. Togni, I. Manners, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [57] H. Sitzmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *214*, 287-327.

- [58] N. J. Long, *Metallocenes - An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science, Oxford, **1997**.
- [59] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [60] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377-379.
- [61] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [62] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 3458-3459.
- [63] G. Wilkinson, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 6146-6147.
- [64] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 1011-1012.
- [65] W. Buender, E. Weiss, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *92*, 1-6.
- [66] E. O. Fischer, G. Stolzle, *Chemische Berichte* **1961**, *94*, 2187-2193.
- [67] M. Grenz, E. Hahn, W.-w. D. Mont, J. Pickardt, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 69-70.
- [68] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, 925-927.
- [69] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, *67*, 541-547.
- [70] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 1112-1114.
- [71] R. Beckhaus, *Titanocenes*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [72] Y. Qian, J. Huang, M. D. Bala, B. Lian, H. Zhang, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 2633 - 2690.
- [73] J. E. Bercaw, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 5087-5095.
- [74] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 10264-10265.
- [75] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach, *Organometallics* **1999**, *18*, 3572-3578.
- [76] F. G. N. Cloke, J. R. Hanks, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chemical Communications* **1999**, 1731-1732.
- [77] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, *Organometallic Chemistry of Titanocene and Zirconocene Complexes with Bis(trimethylsilyl)acetylene as the Basis for Applications in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [78] R. Beckhaus, *Activating Unreactive Substrates: The Role of Secondary Interactions / Bis-azines in the coordination sphere of early transition metals*, 1 ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.
- [79] J. A. A. Edit Y. Tshuva, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 9999, NA.
- [80] T. Takeda, *Titanium-Based Olefin Metathesis and Related Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [81] K. Suzuki, L. Hintermann, S. Yamamanoi, *Cationic Zirconocene Species in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [82] N. A. Petasis, *Titanium-Carbene Mediated Reactions, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [83] N. A. Petasis, D. K. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 7208-7214.
- [84] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 1327-1330.
- [85] N. A. Petasis, I. Akritopoulou, *Synlett* **1992**, 665-667.
- [86] Y. Dang, H. J. Geise, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *405*, 1-39.
- [87] D. W. Stephan, *Organometallics* **1992**, *11*, 996-999.

- [88] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Organometallics* **1993**, 12, 2820-2824.
- [89] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 461, 85-90.
- [90] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 1174-1175.
- [91] U. Rosenthal, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 670, 84-96.
- [92] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Y. T. Struchkov, G. Oeme, V. B. Shur, M. E. Volpin, *Metalloorg. Khim.* **1990**, 3, 476-477.
- [93] V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovsky, V. B. Shur, M. E. Volpin, *Metalloorg. Khim.* **1988**, 1, 953-954.
- [94] T. Krüger, C. Albrecht, T. Ruffer, H. Lang, J. Griebel, R. Kirmse, D. Steinborn, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2008**, 634, 1030-1034.
- [95] M. Schaffrath, A. Villinger, D. Michalik, U. Rosenthal, A. Schulz, *Organometallics* **2008**, 27, 1393-1398.
- [96] H. J. Breunig, T. Borrmann, E. Lork, C. I. Rat, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 5364-5368.
- [97] U. Rosenthal, *Transition Metal Acetylides*, Wiley VCH, Weinheim, **2005**.
- [98] M. Horacek, P. Stepnicka, R. Gyepes, I. Cisarova, J. Kubista, L. Lukesova, P. Meunier, K. Mach, *Organometallics* **2005**, 24, 6094-6103.
- [99] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 4739-4749.
- [100] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, 22, 884-900.
- [101] A. Ohff, T. Zippel, P. Arndt, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1998**, 17, 1649-1651.
- [102] V. Varga, K. Mach, G. Schmid, U. Thewalt, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 454, C1-C4.
- [103] O. Theilmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2009**, 28, 2799-2807.
- [104] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chemistry- A European Journal* **2005**, 11, 969-978.
- [105] S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 1609-1614.
- [106] I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 14190-14191.
- [107] I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, G. Wittstock, W. Saak, D. Haase, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 7610-7620.
- [108] T. Jung, R. Beckhaus, T. Klüner, S. Höfener, W. Kloppe, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, 5, 2044-2049.
- [109] R. Taube, L. Krukowka, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, 347, C9-C11.
- [110] H. Q. Liu, J. F. Harrod, *Organometallics* **1992**, 11, 822-827.
- [111] Y. X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 3649-3657.
- [112] P. DeShong, P. J. Rybczynski, *Journal of Organic Chemistry* **1991**, 56, 3207-3210.
- [113] H. Siebeneicher, S. Doye, *Journal fuer Praktische Chemie (Weinheim, Germany)* **2000**, 342, 102-106.
- [114] F. De Angelis, A. Sgamellotti, N. Re, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 1023-1028.
- [115] D. Balboni, I. Camurati, A. C. Ingurgio, S. Guidotti, F. Focante, L. Resconi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 683, 2-10.

- [116] D. Balboni, I. Camurati, G. Prini, L. Resconi, S. Galli, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 6588-6597.
- [117] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 320, 37-45.
- [118] S. L. Buchwald, B. T. Watson, R. T. Lum, W. A. Nugent, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 7137-7141.
- [119] H. G. Alt, M. D. Rausch, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, 5936-5937.
- [120] V. L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares, L. Gastaldi, *Inorganic Chemistry* **1985**, 24, 991-995.
- [121] G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1977**, 1946-1950.
- [122] S. L. Borkowsky, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *Organometallics* **1993**, 12, 486-495.
- [123] N. A. Petasis, D. K. Fu, *Organometallics* **1993**, 12, 3776-3780.
- [124] T. S. Piper, G. Wilkinson, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1956**, 3, 104-124.
- [125] K. Clauss, H. Bestian, *Liebigs Annalen der Chemie* **1962**, 654, 8-19.
- [126] D. L. Hughes, J. F. Payack, D. Cai, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Organometallics* **1996**, 15, 663-667.
- [127] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 6392-6394.
- [128] F. G. A. Stone, *Angewandte Chemie* **1984**, 96, 85-96.
- [129] J. Thiele, *Chemische Berichte* **1900**, 33, 666-673.
- [130] K. J. Stone, R. D. Little, *Journal of Organic Chemistry* **1984**, 49, 1849-1853.
- [131] M. Neuenschwander, *Chapter 16. Fulvenes*, Vol. 2, John Wiley Sons Ltd, Chichester, **1989**.
- [132] K. P. Zeller, *Pentafulvene*, Vol. V/2c, Thieme, Stuttgart, **1985**.
- [133] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angewandte Chemie* **1963**, 75, 35-46.
- [134] G. W. Wheland, D. E. Mann, *Journal of Chemical Physics* **1949**, 17, 264-268.
- [135] A. P. Scott, I. Agrant, P. U. Biedermann, N. I. V. Riggs, L. Radom, *Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62, 2026-2038.
- [136] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, 1, 1629-1634.
- [137] J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 7758-7759.
- [138] R. Teuber, R. Köppe, G. Linti, M. Tacke, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, 545-546, 105-110.
- [139] J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1985**, 2037-2049.
- [140] F. G. N. Cloke, *Comprehensive Organometallic Chemistry II; Titanium Complexes in Oxidation States Zero and Below*, Vol. 4, Pergamon Elsevier Science Ltd, Oxford, **1995**.
- [141] R. Koch, E. Bölter, J. Stroot, R. Beckhaus, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, 4539-4544.
- [142] J. Stroot, *Dissertation, Universität Oldenburg* **2001**, 1-210.
- [143] J. Stroot, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, A. Lützen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 1729-1737.
- [144] J. Stroot, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, 628, 755-761.
- [145] T. Janssen, *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2006**, 1-73.

- [146] C. A. Tolman, *Chemical Reviews* **1977**, 77, 313-347.
- [147] C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chemische Berichte* **1996**, 129, 1517-1529.
- [148] P. Burger, K. Hortmann, H. H. Brintzinger, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 127-140.
- [149] K. Hortmann, H. H. Brintzinger, *N. J. Chem.* **1992**, 16, 51-55.
- [150] R. S. Rowland, R. Taylor, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 7384-7391.
- [151] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Canadian Journal of Chemistry* **1975**, 53, 1622-1629.
- [152] F. Lacroix, C. E. Plecnik, S. Liu, F.-C. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 687, 69-77.
- [153] U. Thewalt, T. Wöhrle, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 464, C17-C19.
- [154] R. D. Rogers, M. M. Benning, L. K. Kurihara, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, 293, 51-60.
- [155] B. E. Bursten, M. R. Callstrom, A. J. Cynthia, L. A. Paquette, M. R. Sivik, R. S. Tucker, C. A. Wartchow, *Organometallics* **1994**, 13, 127-133.
- [156] J. Stroot, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 49-50.
- [157] R. Wolfgramm, C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 347, 114-122.
- [158] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *Acta Crystallographica Section E* **2001**, 57, m181-m182.
- [159] K.-P. Stahl, G. Boche, W. Massa, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, 277, 113-126.
- [160] T. C. McKenzie, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, 102, 457-466.
- [161] K. Mach, R. Gyepes, *Private Communication* **2006**, CCDC 267997.
- [162] U. Thewalt, G. Schmid, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, 412, 343-353.
- [163] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 1045-1047.
- [164] J. Pinkas, M. Horáček, J. Kubista, R. Gyepes, I. Cisarová, N. Pirio, P. Meunier, K. Mach, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, 1623-1630.
- [165] M. Horáček, M. Polášek, V. Kupfer, U. Thewalt, K. Mach, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1999**, 64, 61-72.
- [166] R. P. Hughes, J. R. Lomprey, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, G. A. P. Yap, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 517, 89-99.
- [167] I. F. Urazowski, V. I. Ponomaryov, O. G. Ellert, I. E. Nifant'ev, D. A. Lemenovskii, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, 356, 181-194.
- [168] R. Centore, Z. Csok, A. Tuzi, *Acta Crystallographica Section C* **2004**, 60, m625-m627.
- [169] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, N. P. Rath, *Organometallics* **1999**, 18, 404-412.
- [170] L. G. Lukešová, R.; Pinkas, J.; Horáček, M.; Kubišta, J.; Cejka, J.; Mach, K., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2005**, 70, 1589-1603.
- [171] R. M. Shaltout, J. Y. Corey, N. P. Rath, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 503, 205-212.
- [172] A. Y. Agarkov, V. V. Izmer, A. N. Riabov, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 619, 280-286.

- [173] P. Burger, J. Diebold, S. Gutmann, H. U. Hund, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 1319-1327.
- [174] K. P. Bryliakov, D. E. Babushkin, E. P. Talsi, A. Z. Voskoboynikov, H. Gritzo, L. Schröder, H. R. H. Damrau, U. Wieser, F. Schaper, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2005**, *24*, 894 - 904.
- [175] C. J. Bajgur, W. R. Tikkanen, J. L. Pettersen, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2539-2546.
- [176] E. F. Epstein, I. Bernal, *Inorganica Chimica Acta* **1973**, *7*, 211-218.
- [177] J. H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **1998**, *18*, 6-9.
- [178] S. Xu, X. Dai, T. Wu, B. Wang, X. Zhou, L. Weng, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *645*, 262-267.
- [179] S. Collins, Y. Hong, N. J. Taylor, *Organometallics* **1990**, *9*, 2695-2703.
- [180] W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coordination Chemistry Reviews* **1980**, *31*, 123-175.
- [181] A. Scherer, K. Kollak, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 989.
- [182] A. Scherer, S. Fürmeier, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, A. Meetsma, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2009**, *28*, 6969-6974.
- [183] F. Tuczek, N. Lehnert, *Angewandte Chemie* **1998**, *110*, 2780-2782.
- [184] F. Studt, L. Morello, N. Lehnert, M. D. Fryzuk, F. Tuczek, *Chemistry- A European Journal* **2003**, *9*, 520-530.
- [185] F. Studt, N. Lehnert, B. E. Wiesler, A. Scherer, R. Beckhaus, F. Tuczek, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 291-297.
- [186] R. R. Schrock, *Chemical Communications* **2003**, 2389-2391.
- [187] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76-78.
- [188] F. Studt, F. Tuczek, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 5783-5787.
- [189] J. Feldman, J. C. Calabrese, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 1042-1044.
- [190] D. M. Giolando, K. Kirschbaum, L. J. Graves, U. Bolle, *Inorganic Chemistry* **1992**, *21*, 3887-3890.
- [191] W. W. Lukens Jr., M. R. Smith III, R. A. Andersen, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 1719-1728.
- [192] R. Beckhaus, M. Wagner, R. Wang, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1998**, *624*, 277-280.
- [193] T. Zippel, P. Arndt, A. Ohff, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1998**, *17*, 4429-4437.
- [194] E. Brady, W. Lukens, J. Telford, G. Mitchell, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 558-560.
- [195] C. D. Sofield, M. D. Walter, R. A. Andersen, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **2004**, *C60*, m465-m466.
- [196] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Proceedings of the Chemical Society* **1959**, 225-226.
- [197] T. B. Parsons, N. Hazari, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 8442-8458.
- [198] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.
- [199] E. Benzing, W. Kornicker, *Chemische Berichte* **1961**, *94*, 2263-2267.
- [200] K. Issleib, G. Bätz, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1969**, *369*, 83-88.
- [201] G. Chandra, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1940-1945.
- [202] Y. Li, Y. Shi, A. L. Odom, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1794-1803.

- [203] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581.
- [204] H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chemical Communications (Cambridge)* **2005**, 5205-5207.
- [205] J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Organic Letters* **2005**, *7*, 1959-1962.
- [206] D. A. Watson, M. Chiu, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 4731-4733.
- [207] M. Chiu, H. M. Hoyt, F. E. Michael, R. G. Bergman, H. van Halbeek, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 6162-6165.
- [208] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. Van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1004-1010.
- [209] A. J. Clulow, J. D. Selby, M. G. Cushion, A. D. Schwarz, P. Mountford, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 12049-12062.
- [210] A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, R. Serrano, P. R. Raithby, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *467*, 79-84.
- [211] P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2007**, 475-491.
- [212] D. E. Wigley, *Progress in Inorganic Chemistry* **1994**, *42*, 239-482.
- [213] G. J. Hayday, C. Wang, N. H. Rees, P. Mountford, *Dalton Transactions* **2008**, 3308-3310.
- [214] N. Vujkovic, J. L. Fillol, B. D. Ward, H. Wadepohl, P. Mountford, L. H. Gade, *Organometallics* **2008**, *27*, 2518-2528.
- [215] K. Weitershaus, B. D. Ward, R. Kubiak, C. Müller, H. Wadepohl, S. Doye, L. H. Gade, *Dalton Transactions* **2009**, 4586-4602.
- [216] T. Wondimagegn, Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Organometallics* **2004**, *23*, 3847-3852.
- [217] D. A. Pennington, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Polyhedron* **2005**, *24*, 151-156.
- [218] M. Said, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2004**, 359-360.
- [219] L. Ackermann, R. G. Bergman, R. N. Loy, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11956-11963.
- [220] B. Lian, T. P. Spaniol, P. Horrillo-Martínez, K. C. Hultsch, J. Okuda, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 429-434.
- [221] N. Adams, H. J. Arts, P. D. Bolton, D. Cowell, S. R. Dubberley, N. Friederichs, C. M. Grant, M. Kranenburg, A. J. Sealey, B. Wang, P. J. Wilson, M. Zuideveld, A. J. Blake, M. Schröder, P. Mountford, *Organometallics* **2006**, *25*, 3888-3903.
- [222] N. A. H. Male, M. E. G. Skinner, S. Y. Bylikin, P. J. Wilson, P. Mountford, M. Schröder, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5483-5491.
- [223] J. Jin, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 13-15.
- [224] T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2002**, *21*, 2839-2841.
- [225] C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier, *Organometallics* **2004**, *23*, 1845-1850.
- [226] M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrewe, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, 459-467.
- [227] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds - The Chemistry of Transition Metal Complexes Containing Oxo, Nitrido, Imido, Alkylidene, or Alkylidyne Ligands*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [228] R. R. Schrock, *Accounts of Chemical Research* **1990**, *23*, 158-165.
- [229] P.-J. Tiong, A. D. Schofield, J. D. Selby, A. Nova, E. Clot, P. Mountford, *Chemical Communications (Cambridge)* **2010**, *46*, 85-87.

- [230] K. M. Clark, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Inorganic Chemistry*, **49**, 2222-2231.
- [231] K. Michiue, T. Oshiki, K. Takai, M. Mitani, T. Fujita, *Organometallics* **2009**, *28*, 6450-6457.
- [232] D. N. Williams, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Niel, V. C. Gibson, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, 739-751.
- [233] D. S. Glueck, J. C. Green, R. J. Michelman, I. N. Wright, *Organometallics* **1992**, *11*, 4221-4225.
- [234] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatshefte für Chemie* **1963**, *94*, 761-771.
- [235] J. E. Hill, R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 713-714.
- [236] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 712-713.
- [237] A. R. Fout, U. J. Kilgore, D. J. Mindiola, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 9428-9440.
- [238] H. Lettau, *Chemie der Heterocyclen*, Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig, **1980**.
- [239] R. Bettenhausen, W. Milius, W. Schnick, *Chemistry- A European Journal* **1997**, *3*, 1337-1341.
- [240] A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, W. S. Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 1549-1558.
- [241] S. M. Mullins, A. P. Duncan, R. G. Bergman, J. Arnold, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6952-6963.
- [242] S. D. Gray, J. L. Thorman, L. M. Berreau, L. K. Woo, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 278-283.
- [243] P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *564*, 209-214.
- [244] T. S. Lewkebandara, P. H. Sheridan, M. J. Heeg, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 5879-5889.
- [245] M. E. G. Skinner, T. Toupance, D. A. Cowhig, B. R. Tyrrell, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 5586-5603.
- [246] S. C. Dunn, P. Mountford, D. A. Robson, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 293-304.
- [247] P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, *Chemical Communications* **1998**, 1007-1008.
- [248] P. D. Bolton, M. Feliz, A. R. Cowley, E. Clot, P. Mountford, *Organometallics* **2008**, *27*, 6096-6110.
- [249] Y. Li, S. Banerjee, A. L. Odom, *Organometallics* **2005**, *24*, 3272-3278.
- [250] S. C. Dunn, N. Hazari, N. M. Jones, A. G. Moody, A. J. Blake, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 2111-2124.
- [251] G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, J. Magull, T. Labahn, D. Vidovic, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, N. S. Hosmane, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2669-2681.
- [252] F. Basuli, R. L. Clark, B. C. Bailey, D. Brown, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chemical Communications (Cambridge)* **2005**, 2250-2252.
- [253] G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2006**, *25*, 2649-2655.
- [254] F. Basuli, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 246-254.
- [255] H. Hamaki, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2006**, *25*, 2457-2464.
- [256] H. Hamaki, N. Takeda, N. Tokitoh, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 1795-1802.
- [257] C. L. Boyd, E. Clot, A. E. Guiducci, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 2347-2367.

- [258] J. Chatt, A. A. Diamantis, G. A. Heath, N. E. Hooper, G. J. Leigh, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1977**, 688-697.
- [259] I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 385-392.
- [260] D. L. Hughes, G. J. Leigh, D. G. Walker, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1989**, 1413-1416.
- [261] B. Goetze, J. Knizek, H. Nöth, W. Schnick, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 1849-1854.
- [262] R. Hemmer, U. Thewalt, D. L. Hughes, G. J. Leigh, D. G. Walker, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 323, C29-C32.
- [263] D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, D. G. Walker, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1989**, 2389-2395.
- [264] S. Patel, Y. Li, A. L. Odom, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 6373-6381.
- [265] J. D. Selby, C. D. Manley, M. Feliz, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *Chemical Communications (Cambridge)* **2007**, 4937-4939.
- [266] D. L. Hughes, I. A. Latham, G. J. Leigh, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 393-398.
- [267] N. Wiberg, H. W. Häring, G. Huttner, P. Friedrich, *Chemische Berichte* **1978**, 111, 2708-2715.
- [268] K. Weitershaus, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics* **2009**, 28, 3381-3389.
- [269] H. Herrmann, J. L. Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 8578-8582.
- [270] D. J. Mindiola, *Angewandte Chemie* **2008**, 120, 1580-1583.
- [271] B. D. Ward, A. Maisse-François, P. Mountford, L. H. Gade, *Chemical Communications (Cambridge)* **2004**, 704-705.
- [272] I. Bytschkov, S. Doye, *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, 935-946.
- [273] F. Pohlki, S. Doye, *Chemical Society Reviews* **2003**, 32, 104-114.
- [274] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 3079-3160.
- [275] S. Doye, *Synlett* **2004**, 1653-1672.
- [276] A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225-233.
- [277] A. V. Lee, L. L. Schafer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2007, 2245-2255.
- [278] R. Severin, S. Doye, *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, 1407-1420.
- [279] K. C. Hultsch, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, 347, 367-391.
- [280] D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, 26, 349-359.
- [281] R. Taube, *Reaction with Nitrogen Compounds: Hydroamination*, Vol. 1, Vch, Weinheim, **1996**.
- [282] B. M. Trost, W. Tang, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 14542-14543.
- [283] I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Transactions* **2007**, 5105-5118.
- [284] A. Motta, G. Lanza, I. L. Fragala, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, 23, 4097-4104.
- [285] A. L. Reznichenko, K. C. Hultsch, *Organometallics* **2009**, 29, 24-27.
- [286] C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, 20, 5011-5013.
- [287] C. Cao, Y. Shi, A. L. Odom, *Organic Letters* **2002**, 4, 2853-2856.
- [288] E. Haak, H. Siebeneicher, S. Doye, *Organic Letters* **2000**, 2, 1935-1937.
- [289] Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, 20, 3967-3969.
- [290] V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Organic Letters* **2003**, 5, 4767-4770.
- [291] V. Khedkar, A. Tillack, M. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 3123-3126.

- [292] Z. Zhang, L. L. Schafer, *Organic Letters* **2003**, 5, 4733-4736.
- [293] M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, *Organometallics* **2006**, 25, 4079-4089.
- [294] M. L. Buil, M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, A. C. Mateo, E. Onate, *Organometallics* **2007**, 26, 554-565.
- [295] M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, A. C. Mateo, E. Onate, *Organometallics* **2005**, 24, 5084-5094.
- [296] A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye, *Angewandte Chemie* **2005**, 117, 3011-3013.
- [297] A. V. Lee, L. L. Schafer, *Synlett* **2006**, 2973-2976.
- [298] D. L. Swartz II, A. L. Odom, *Organometallics* **2006**, 25, 6125-6133.
- [299] A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 8875-8878.
- [300] A. Tillack, V. Khedkar, H. Jiao, M. Beller, *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, 2005, 5001-5012.
- [301] Z. Zhang, D. C. Leitch, M. Lu, B. O. Patrick, L. L. Schafer, *Chemistry - A European Journal* **2007**, 13, 2012-2022.
- [302] C. Li, R. K. Thomson, B. Gillon, B. O. Patrick, L. L. Schafer, *Chemical Communications (Cambridge)* **2003**, 2462-2463.
- [303] D. Mujahidin, S. Doye, *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, 2689-2693.
- [304] J. A. Bexrud, C. Li, L. L. Schafer, *Organometallics* **2007**, 26, 6366-6372.
- [305] I. Bytschkov, S. Doye, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 3715-3718.
- [306] H. Kim, Y. K. Kim, J. H. Shim, M. Kim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, 348, 2609-2618.
- [307] A. V. Lee, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, 25, 5249-5254.
- [308] C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, 2499-2503.
- [309] R. K. Thomson, J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, 25, 4096-4071.
- [310] M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 358-362.
- [311] J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 361-363.
- [312] A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, *Chemical Communications (Cambridge)* **2008**, 1422-1424.
- [313] D. C. Leitch, P. R. Payne, C. R. Dunbar, L. L. Schafer, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 18246-18247.
- [314] S. Majumder, A. L. Odom, *Organometallics* **2008**, 27, 1174-1177.
- [315] G. Zi, X. Liu, L. Xiang, H. Song, *Organometallics* **2009**, 28, 1127-1137.
- [316] S. B. H. Herzon, J. F., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 14940-14941.
- [317] S. Hong, T. J. Marks, *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37, 580-591.
- [318] K. C. Hultsch, *Organic & biomolecular chemistry* **2005**, 3, 1819-1824.
- [319] Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, 15, 3770-3772.
- [320] M. S. Eisen, T. Straub, A. Haskel, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, 271-273, 116-122.
- [321] A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, 15, 3773-3775.
- [322] T. Straub, A. Haskel, T. G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2001**, 20, 5017-5035.
- [323] G. B. Bajracharya, Z. Huo, Y. Yamamoto, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70, 4883-4886.
- [324] C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 1070-1071.

- [325] J. L. McBee, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16562-16571.
- [326] F. E. Michael, B. M. Cochran, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4246-4247.
- [327] A. Takemiya, J. F. Hartwig, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6042-6043.
- [328] J. Zhou, J. F. Hartwig, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12220-12221.
- [329] M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2042-2043.
- [330] S. Datta, P. W. Roesky, S. Blechert, *Organometallics* **2007**, *26*, 4392-4394.
- [331] D. Tzalis, C. Koradin, P. Knochel, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 6193-6195.
- [332] J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1975**, 704-705.
- [333] J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195-196.
- [334] J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1980**, 2732-2737.
- [335] C. Brouwer, C. He, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1776-1779.
- [336] X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1779-1781.
- [337] A. Stephen K. Hashmi, C. Hubbert, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 1010-1012.
- [338] J.-E. Kang, H.-B. Kim, J.-W. Lee, S. Shin, *Organic Letters* **2006**, *8*, 3537-3540.
- [339] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 5302-5306.
- [340] R. A. Widenhoefer, X. Han, *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, *2006*, 4555-4563.
- [341] M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, S. R. Schulz, S. Schön, N. Meyer, P. W. Roesky, S. Blechert, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 6654-6666.
- [342] M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, P. W. Roesky, S. Blechert, *Dalton Transactions* **2008**, 2844-2848.
- [343] M. Dochnahl, J.-W. Pissarek, S. Blechert, K. Loehnwitz, P. W. Roesky, *Chemical Communications (Cambridge)* **2006**, 3405-3407.
- [344] K. Löhnwitz, M. J. Molski, A. Lühl, P. W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 1369-1375.
- [345] A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 7972-7976.
- [346] B. Simmons, A. M. Walji, D. W. C. MacMillan, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 4413-4417.
- [347] C. Müller, R. Koch, S. Doye, *Chemistry* **2008**, *14*, 10430-10436.
- [348] G. Harzmann, *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2010**.
- [349] W. A. Herrmann, M. Denk, R. W. Albach, J. Behm, E. Herdtweck, *Chemische Berichte* **1991**, *124*, 683-689.
- [350] R. M. Pupi, J. N. Coalter, J. L. Petersen, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *497*, 17-25.
- [351] A. L. Beauchamp, D. Cozak, A. Mardhy, *Inorganica Chimica Acta* **1984**, *92*, 191-197.
- [352] D. Cozak, M. Melnik, *Coordination Chemistry Reviews* **1986**, *74*, 53-99.
- [353] A. Habibi-Yangjeh, E. Pourbasheer, M. Danandeh-Jenagharad, *Monatshefte für Chemie* **2009**, *140*, 15-27.
- [354] P. J. Walsh, M. J. Carney, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 6343-6345.
- [355] P. G. Wilkinson, N. B. Hounk, *Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 528-534.

- [356] F. H. Allen, O. Kennrad, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1-S19.
- [357] D. C. Pestana, P. P. Power, *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 528-535.
- [358] A. Hoekstra, A. Vos, P. B. Braun, J. Hornstra, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1975**, B31, 1708-1715.
- [359] L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Vol. 11*, Chemical Society, London, **1958**.
- [360] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467-473.
- [361] G. Hidalgo, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *(Pentamethylcyclopentadienyl)titanium, -zirconium, and -hafnium Trihalides - M[h5-C5(CH3)5]X3 (M= Ti, X = Cl, Br, I; M = Zr, Hf, X = Cl)*, Vol. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [362] M. Wagner, *Dissertation, Universität Oldenburg* **1999**, 1-121.
- [363] M. B. Abrams, J. C. Yoder, C. Loeber, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, 18, 1389-1401.
- [364] S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2002**, 21, 934 - 945.
- [365] J. Jeffery, E. J. Probits, R. J. Mawby, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 2423-2427.
- [366] A. Scherer, K. Kollak, A. Lützen, M. Friedeman, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 1003-1010.
- [367] T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organometallics* **2010**, 29, 1806–1817.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Veröffentlichungen

Artikel

Thomas Janssen, René Severin, Mira Diekmann, Marion Friedemann, Detlev Haase, Wolfgang Saak, Sven Doye and Rüdiger Beckhaus, "Bis(η^1, η^5 -pentafulvene)titanium Complexes: Catalysts for Intramolecular Alkene Hydroamination and Reagents for Selective Reactions with N–H-acidic Substrates" *Organometallics* **2010**, 29 (7), 1806-1817

Vorträge

„Reaktionen von Bis(η^1, η^5 -pentafulven)titankomplexen mit N–H-aciden Verbindungen und in Hydroaminierungsreaktionen“ *Norddeutsches Doktorandenkolloquium* **2009**, Oldenburg

Posterbeiträge

„Reactions of bis(η^1, η^5 -pentafulvene) titanium complexes and catalytic application in hydroamination reactions“ *Norddeutsches Doktorandenkolloquium* **2008**, Bremen

„Novel Reactions of Fulvene Complexes with early Transition Metals“ *Norddeutsches Doktorandenkolloquium* **2007**, Braunschweig