

zwischen den nicht äquivalenten Siliciumatomen zu ermittelten<sup>[5]</sup> (Abb. 1 oben). Die Kopplungskonstante von 108 Hz ist größer als die 80–90 Hz für  $^1J_{\text{Si-Si}}$ , die man gewöhnlich für Organodisilane erhält. Dies weist darauf hin, daß der s-Charakter in der Si–Si-Bindung von **2** höher als in typischen Disilanen ist. Die  $^1J_{\text{Si-Si}}$ -Kopplung von **2** ähnelt der des isoelektronischen 1,2-Dioxadisiletans<sup>[6]</sup> und spiegelt die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesen Ringsystemen wider.

Zugabe von Nitrobenzol zu einer Lösung von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führte zu sofortiger Entfärbung der gelben Lösung. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigte die Signale eines einzigen Produktes bei  $\delta = -15.8$  und  $-24.9$ . Die analytischen Daten des nach Aufarbeitung erhaltenen farblosen Feststoffs sprechen für die Struktur **3**<sup>[7]</sup>. Das *N*-Oxid **4** konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden<sup>[8]</sup>. Die Kopplungskonstante von 1.2 Hz, aus dem INEPT-INADEQUATE- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1 unten) ermittelt, liegt im erwarteten Bereich (1–4 Hz)<sup>[9]</sup> von  $^2J_{(\text{Si-O-Si})}$ -Kopplungen und spricht für die Struktur **3**. Einen weiteren Beweis für die Struktur lieferte die Oxidation von **2** mit einem Äquivalent *m*-Chlorperbenzoësäure bei  $-78^\circ\text{C}$ , bei der ebenfalls **3** entstand.

Nachdem wir **3** als das 1,3,4-Isomer identifiziert hatten, stellte sich die Frage nach dessen Bildungsmechanismus. Zwei Wege sind möglich (Schema 2): Durch [2+2]-Cyclo-

des Solvens im Vakuum kristallisierte man den Rückstand aus 5 mL Hexan um. Man erhielt 176 mg (59%) des farblosen Feststoffs **2**,  $F_p = 280-284^\circ\text{C}$ ; korrekte Elementaranalyse. MS: ber. ( $M^\ominus$ ) 639.3340, gef. 639.3347 (2.45%);  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.85$  (d, 2 H), 7.38 (d, 1 H), 7.30 (t, 2 H), 6.84 (s, 4 H), 6.82 (s, 4 H), 2.73 (s, 12 H), 2.61 (s, 12 H), 2.28 (s, 6 H), 2.24 (s, 6 H).

[5] Zur Anwendung des INEPT-INADEQUATE-Experiments in der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie siehe: H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4116.

[6] M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 2525. Die  $^1J_{\text{Si-Si}}$ -Kopplungskonstanten der 1,2-Dioxadisiletane liegen zwischen 96 und 98 Hz.

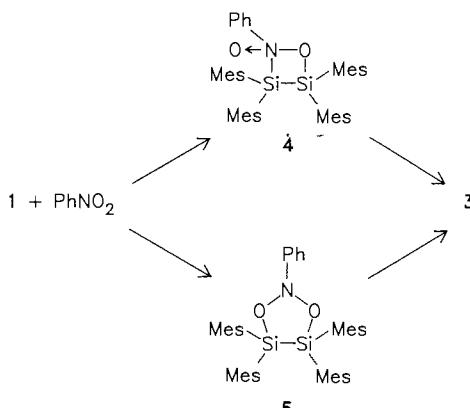
[7] Arbeitsvorschrift für **3**: Zu einer Lösung von 400 mg (0.75 mmol) **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gab man bei Raumtemperatur 76  $\mu\text{L}$  (0.75 mmol) Nitrobenzol, wobei sich die gelbe Lösung sofort entfärbte. Man entfernte das Benzol im Vakuum und kristallisierte den Rückstand aus Hexan um. Man erhielt 310 mg (63%) **3** als farbloses Feststoff.  $F_p = 257-260^\circ\text{C}$ ; korrekte Elementaranalyse. MS: ber. ( $M^\ominus$ ) 655.3289, gef. 655.3322 (100%).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.08$  (t, 2 H), 6.86 (d, 2 H), 6.72 (t, 1 H), 6.69 (s, 4 H), 6.68 (s, 4 H), 2.28 (s, 12 H), 2.23 (s, 6 H), 2.20 (s, 6 H), 2.06 (s, 12 H).

[8] Aufgrund des IR-Spektrums konnte nicht zweifelsfrei zwischen **3** und **4** unterschieden werden.

[9] a) G. Pfisterer, H. Dreeskamp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 654; b) R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Magn. Reson.* 17 (1975) 174.

[10] Reaktion von **1** mit 1 Äquiv.  $\text{PhNO}_2$  bei  $-50^\circ\text{C}$  lieferte ein neues Produkt mit einem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 0.64$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ). Das Signal verschwindet beim Erwärmen auf Raumtemperatur, und es entstehen zwei neue Signale bei  $\delta = -15.88$  und  $-24.9$ , den Werten von **3**.

[11] Prof. Dr. M. Weidenbruch teilte uns kürzlich mit, daß die Addition eines Isocyanats an Tetra-*tert*-butydisilane nach einem ähnlichen Mechanismus eine analoge Fünfringverbindung ergibt. Anmerkung der Redaktion: Siehe M. Weidenbruch, B. Flintier, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem. 101* (1989) 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 1.



Schema 2.

addition von Nitrobenzol an **1** entsteht das *N*-Oxid **4**, während eine [3+2]-Cycloaddition zum 1,3,2-Dioxazolidin-Isomer **5** führt. Vorläufige Untersuchungen der Reaktion bei tiefer Temperatur deuten auf **5** als Vorläufer von **3** hin<sup>[10]</sup>. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus sind im Gange<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 24. August 1988 [Z 2940]

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington, D.C.)* 214 (1981) 1343.
- [2] Übersichtsartikel über Disilene: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201; G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419; R. West, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 163.
- [3] Alle Spektren wurden an einem Bruker-AM-360-Spektrometer (71.55 MHz für  $^{29}\text{Si}$ ) mit der INEPT- oder INEPT-INADEQUATE-Pulsfolge und vollständiger Protonenentkopplung aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) beziehen sich auf externes Tetramethylsilan.
- [4] Arbeitsvorschrift für **2**: Eine Lösung von 50 mg (0.46 mmol) Nitrobenzol in 1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gab man zu einer Lösung von 250 mg (0.46 mmol) **1** in 1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die gelbe Lösung entfärbte sich langsam. Nach Entfernung

### Eine *trans*- $\text{Me}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindung mit oktaedrisch koordiniertem Ti-Atom: Alkylierungen und Arylierungen von $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplexen mit Schiff-Basen\*\*

Von Carlo Floriani\*, Euro Solari, Fabio Corazza, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

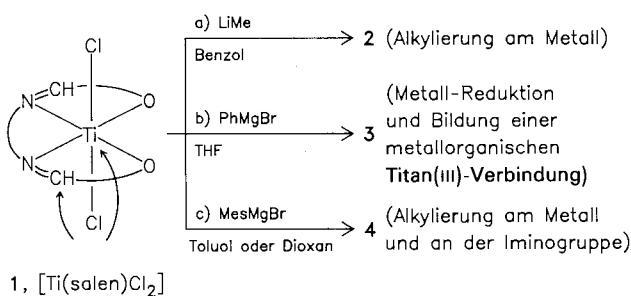
Die Chemie der Titan-Kohlenstoff-Bindung ist von großer Bedeutung sowohl im Hinblick auf metallinduzierte stöchiometrische<sup>[1,2]</sup> als auch auf katalytische Umsetzungen<sup>[3b]</sup>. Viele ihrer charakteristischen Eigenschaften sind jedoch an die Anwesenheit von Cyclopentadienyl-Liganden am tetraedrisch koordinierten Metallatom gebunden<sup>[3c]</sup>. Da die Reaktivität der Ti–C-Bindung stark durch sterische und elektronische Effekte von Hilfsliganden beeinflußt wird, untersuchten wir die Auswirkungen eines starren Liganden wie Salen (Salen = *N,N'*-Ethylenbis(salicylidieniminato)-Dianion), welcher bisher fast ausschließlich in der metallorganischen Chemie von Cobalt(III)-Verbindungen Anwendung fand<sup>[4]</sup>. Einige wenige metallorganische Verbindungen früher Übergangsmetalle mit vierzähligen Liganden wurden kürzlich beschrieben<sup>[5,6]</sup>.  $[\text{Ti}(\text{salen})\text{Cl}_2]$  **1**<sup>[7]</sup> schien ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für metallorganische Derivate zu sein.

Alkylierung und Arylierung verliefen jedoch aufgrund der Anwesenheit des Salen-Liganden und der dadurch vorhandenen unterschiedlichen elektrophilen Zentren kom-

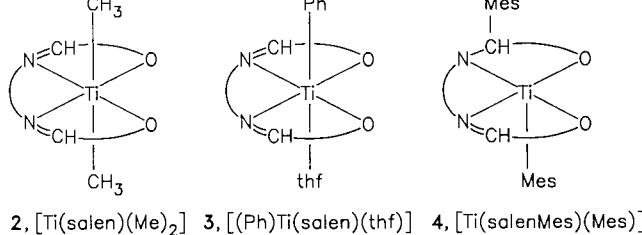
[\*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. E. Solari, Dr. F. Corazza  
I.C.M.A., Université de Lausanne  
Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Schweiz)  
Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Prof. Dr. C. Guastini  
Istituto di Strutturistica Chimica  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR  
Università di Parma, I-43100 Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (S.N.F. 2.131-0.86) unterstützt.

plexer als erwartet. Je nach Nucleophil und Reaktionsbedingungen entstehen aus **1** nach a)-c) von Schema 1 die Komplexe **2–4**. Die Reaktion wird von einer Viel-



1,  $[\text{Ti}(\text{salen})\text{Cl}_2]$



Schema 1. Mes =  $2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ . Die Pfeile bei **1** geben die möglichen Alkylierungspositionen an.

zahl von Faktoren beeinflusst, unter denen die Polarität des Lösungsmittels wahrscheinlich am bedeutendsten ist. Alkylierung von **1** mit Methylolithium in Benzol führt zur Dimethyltitan-Verbindung **2**<sup>[8]</sup>, deren Struktur in Abbildung 1 dargestellt ist<sup>[9]</sup>. Die beiden Methylgruppen sind nahezu *trans*-ständig ( $\text{C1}_{\text{Me}}\text{-Ti-C2}_{\text{Me}}$  154.9(6) $^\circ$ ), und die Ti-C-Bindungslängen<sup>[3]</sup> liegen wie die Strukturparameter der  $[\text{Ti}(\text{salen})]$ -Teilstruktur im Erwartungsbereich<sup>[7b]</sup>. **2** ist ein roter, kristalliner Feststoff, der im festen Zustand stabil ist, sich in Lösung bei Raumtemperatur aber zersetzt. Diese Labilität wird wahrscheinlich von den beiden *trans*-ständigen Alkylgruppen verursacht.

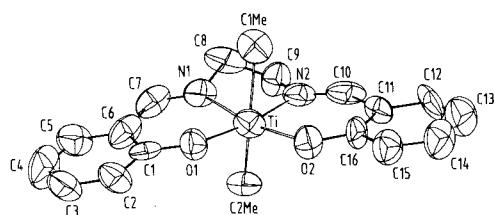


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Ti-O1 1.83(1), Ti-O2 1.86(1), Ti-N1 2.14(1), Ti-N2 2.15(1), Ti-C1Me 2.15(2), Ti-C2Me 2.15(1); Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: O1-Ti-O2 110.9(4), N1-Ti-N2 76.5(6), N1-Ti-O1 86.5(5), N2-Ti-O2 86.1(5), N1-Ti-O2 162.6(5), N2-Ti-O1 162.8(5), C1Me-Ti-C2Me 154.9(6).

Von Methylmagnesiumiodid oder Methylolithium wurde **1** in THF zu  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Spezies reduziert; mit Phenylmagnesiumumbromid entstand der Komplex **3**, der isoliert und strukturell charakterisiert wurde<sup>[10]</sup>. **3** ist sowohl im festen Zustand als auch in Lösung thermisch erheblich stabiler als **2**. Von Mesitylmagnesiumbromid (Mesityl =  $2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) wird **1** in THF ebenfalls reduziert; wird diese Reaktion in Toluol oder Dioxan durchgeführt<sup>[11]</sup>, so entsteht **4**, dessen Struktur Abbildung 2 zeigt<sup>[12]</sup>. Eine der Mesitylgruppen ist an das Metallatom gebunden (Ti-C 2.142(3)  $\text{\AA}$ ), die andere an eines der Imino-Kohlenstoffatome. Das Titanatom ist pseudo-quadratisch-pyramidal ko-

ordiniert, wobei das Metallatom um 0.487(1)  $\text{\AA}$  aus der  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Ebene des Salen-Liganden herausgedrängt ist; dieser ist aufgrund der Alkylierung erheblich verzerrt. Die Alkylierung führt zu einem trianionischen  $[\text{SalenMes}]$ -Liganden, was die erheblichen Unterschiede in den beiden Ti-N- und Ti-O-Bindungslängen erklärt. Zusätzlich zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Ungleichheit der beiden Mesitylsubstituenten sowie der beiden *ortho*-Methylgruppen der metallgebundenen Mesitylengruppe<sup>[11]</sup>.

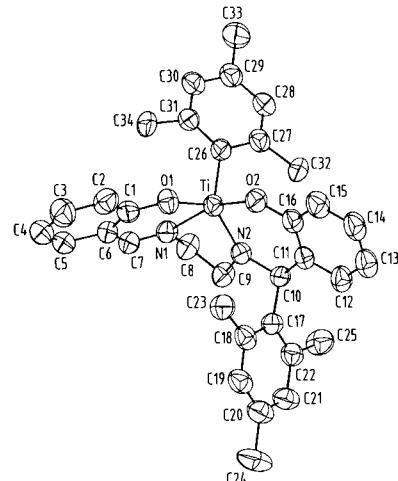


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Ti-O1 1.874(3), Ti-O2 1.822(3), Ti-N1 2.151(3), Ti-N2 1.927(3), Ti-C26 2.142(3); Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: O1-Ti-O2 100.5(1), N1-Ti-N2 76.4(1), N1-Ti-O1 81.7(1), N2-Ti-O2 89.6(1), N1-Ti-O2 162.2(1), N2-Ti-O1 132.7(1).

Die Resultate werfen die Frage auf, ob die Komplexe **3** und **4** eine Diarylmethall-Verbindung als gemeinsame Vorstufe haben. Die Bildung von **3** lässt sich über die homolytische Spaltung einer Ti-C-Bindung erklären. Durch Wanderung einer Alkylgruppe zu einer Iminofunktion könnte der Komplex **4** entstehen.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch lässt sich bei der thermischen Zersetzung von **2** eine Wanderung einer der Methylgruppen zum Imino-Kohlenstoffatom eindeutig nachweisen. Jedoch können wir eine direkte Alkylierung der Iminogruppe nicht ausschließen. Dies wurde zwar bei Cobalt(III)-Komplexen bisher nicht beobachtet<sup>[4]</sup>, doch ist die Elektrophilie der Iminogruppe in **1** bedeutend höher.

Eingegangen am 22. Juli 1988 [Z 2882]

- [1] M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986.
- [2] B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 31; D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 3, Wiley, New York 1983.
- [3] a) M. Bottrill, P. D. Gavens, J. M. Kelland, J. McMeeking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982; b) [3a], Kap. 22.5; c) [3a], Kap. 22.3 und 22.4.
- [4] J. M. Pratt, P. J. Craig, *Adv. Organomet. Chem.* 11 (1973) 404.
- [5] C. Floriani, S. Ciurli, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1401; *Angew. Chem.* 99 (1987) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 70.
- [6] S. Gambarotta, M. Mazzanti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 829.
- [7] a) Sehr einfache Synthese von **1**: G. Dell'Amico, F. Marchetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2197; b) Struktur von **1**: G. Gilli, D. W. J. Cruickshank, R. C. Beddoes, O. S. Mills, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1889.
- [8] Arbeitsvorschrift für **2**: Zu einer Suspension von 3.25 g (8.44 mmol) **1** in 200 mL Benzol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 16.88 mmol Methylolithium in Diethylether getropft. Der schwerlösliche Komplex **1** reagiert vollständig unter Bildung einer rotbraunen Lösung. Nach 2 h wird Lithiumchlorid abfiltriert, nach weiteren 24 h sind aus der Lösung 1.80 g (50.5%) **2** ausgefallen. Umkristallisation von **2** aus Toluol ergab

- für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -0.25$  (s, 6 H), 4.31 (s, 4 H), 7.02 (m, 4 H), 7.35 (s, 4 H), 8.37 (s, 2 H).
- [9] **2**: orthorhombisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>,  $a = 22.795(2)$ ,  $b = 14.734(1)$ ,  $c = 6.849(1)$  Å,  $V = 2300.3(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{theo}} = 1.26$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 920$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.88$  cm<sup>-1</sup>. Kristalldimensionen:  $0.19 \times 0.31 \times 0.72$  mm<sup>3</sup>. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und für alle Atome außer Wasserstoff mit Ausnahme der Toluol-Kohlenstoffatome anisotrop verfeinert. Für die Methyl-Kohlenstoffatome des Toluols wurde eine statistische Verteilung über zwei Positionen gefunden und isotrop verfeinert mit einem Besetzungsfaktor von 0.5. Alle Wasserstoffatome außer denen an den fehlgeordneten Methylgruppen wurden in geometrisch berechnete Positionen plaziert und in die letzte Verfeinerung als stark eingeführt ( $U_{\text{iso}} = 0.08$  Å<sup>2</sup>). 882 unabhängige Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], gesammelt bei Raumtemperatur ( $6^\circ < \theta < 46^\circ$ ), wurden verwandt;  $R = 0.038$  [13].
- [10] Arbeitsvorschrift für **3**: Eine Lösung von 14.07 mmol Phenylmagnesiumbromid in 11.7 mL THF wird zu einer Suspension von 2.71 g (7.04 mmol) **1** in 70 mL THF gegeben; dabei entsteht eine grünblaue Lösung. Nach Zusatz von 2.5 mL (30.0 mmol) Dioxan kristallisieren in 5 h bei Raumtemperatur die Magnesiumsalze; sie werden durch Filtration abgetrennt. In 2 d kristallisieren dann 2.28 g (70%) grünblaues **3**·1.5THF.  $\mu_{\text{eff}} = 1.77$  BM bei 294 K. Die Röntgenstrukturanalyse ergab eine pseudo-octaedrische Koordination um das Titanatom mit der Phenylgruppe in *trans*-Stellung zum THF-Molekül; der Salen-Ligand bildet die äquatoriale Ebene.
- [11] Arbeitsvorschrift für **4**: Eine Lösung von 21 mmol Mesitylmagnesiumbromid in 18.6 mL THF wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 4.05 g (10.5 mmol) **1** in 100 mL Dioxan gegeben. Es bilden sich eine grüne Lösung und ein weißer Feststoff. Dieser wird abfiltriert; aus der Lösung scheidet sich in 24 h bei Raumtemperatur **4**·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> als orangegelber, kristalliner Feststoff ab (4.14 g, 65%). In Toluol entsteht analog solvensfreies **4** (70%) ohne jegliche Reduktion zu Titan(III) (grüne Lösung). <sup>1</sup>H-NMR von **4** (aus Toluol) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.60$  (s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 2.12 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 2.49 (s, 6 H), 2.70 (m, 1 H), 3.17 (m, 1 H), 3.39 (m, 1 H), 4.29 (m, 1 H), 6.30–7.25 (eine Reihe von Multipletts, 12 H), 7.28 (s, 1 H).
- [12] **4**: monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 12.804(1)$ ,  $b = 26.566(3)$ ,  $c = 10.014(1)$  Å,  $\beta = 95.27(1)^\circ$ ,  $V = 3391.9(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.255$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1360$ ,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$  Å,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 24.56$  cm<sup>-1</sup>. Kristalldimensionen  $0.21 \times 0.21 \times 0.65$  mm<sup>3</sup>. Lösung der Struktur analog wie bei **1** (siehe [9]). Die Wasserstoffatome, teilweise durch Differenzmethoden lokalisiert, teilweise auf berechnete Positionen plaziert, werden als stark in die letzte Verfeinerung eingeführt ( $U_{\text{iso}} = 0.12$  Å<sup>2</sup>). 3625 unabhängige beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], gesammelt bei Raumtemperatur ( $6^\circ < \theta < 130^\circ$ ), wurden verwandt,  $R = 0.057$ . Die Intensitäten wurden hinsichtlich der Absorption korrigiert [13].
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

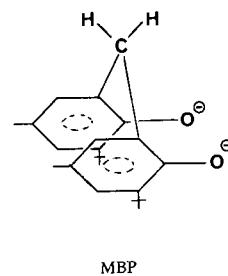
## Eine empfindliche Sonde für Veränderungen in der Koordinationssphäre von Titan: Achtgliedrige Dioxatitanacyclen und ihre metallorganischen Derivate\*\*

Von Carlo Floriani\*, Fabio Corazza, William Lesueur, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Gibt es eine effiziente Möglichkeit, Veränderungen in der Koordinationssphäre von Metall-Ionen spektroskopisch nachzuweisen? Eine wäre, das Metall-Ion in einen Heterocycus einzubauen und Strukturänderungen in Abhängigkeit von den Koordinationsverhältnissen zu unter-

suchen. In der Organotitanchemie erwies sich das 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolat)-Dianion MBP als eine solche Sonde. Darüber hinaus kann MBP 1. als Oxo-matrix zur Verankerung metallorganischer Fragmente dienen, 2. als zweizähniger O<sup>+</sup>–O<sup>-</sup>-Ligand fungieren, der seine Wechselwirkung mit dem koordinierten Metallatom an die Veränderungen in dessen Koordinationssphäre anpassen und einen sehr stabilen Metallacyclus bilden kann, und 3. enthält MBP Methylenwasserstoffatome, die vom koordinierten Metallatom beeinflusst werden können.

Wir berichten hier über die Synthese funktionalisierbarer achtgliedriger Dioxatitanacyclen und einiger metallorganischer Derivate unter Hervorhebung der Bedeutung von MBP als Hilfsligand. Organotitan-Verbindungen mit Oxo-Liganden spielen eine bedeutsame Rolle bei organischen Synthesen<sup>[1,2]</sup>, in der Metallorganischen Chemie<sup>[1–3,4b]</sup> sowie bei katalytischen Prozessen<sup>[4c]</sup>.



$[(\text{mbp})\text{TiCl}_2]$	$[\text{CpTiCl}(\text{mbp})]$	$[(\text{mbp})\text{TiCl}_2\text{L}]$	$[(\text{mbp})\text{TiR}_2]$
<b>1</b>		<b>2</b>	<b>3</b> , L = <i>t</i> BuNC <b>5</b> , R = Me <b>4</b> , L = thf <b>6</b> , R = Ph

TiCl<sub>4</sub> reagiert mit MBPH<sub>2</sub> in *n*-Hexan unter spontaner HCl-Entwicklung und Bildung roter Kristalle von  $[(\text{mbp})\text{TiCl}_2]$  **1**<sup>[5]</sup>, die sich gut in organischen Solventien lösen. Abbildung 1 zeigt die im festen Zustand vorliegende Boot-Konformation des Metallacyclus **1**<sup>[6]</sup>. Folgende strukturelle Besonderheiten fallen auf: Die Ti-O-Abstände sind in Übereinstimmung mit einer sehr hohen Ti-O-Bindungsordnung (wahrscheinlich > 2) außerordentlich kurz<sup>[3b]</sup>; die Oxo-Liganden dürfen folglich mehr als zwei Elektronen zur Bindung beisteuern. Die Donoreigenschaften der Oxo-Liganden sollten sich wie die Ti-O-Bindungsordnung mit der Koordinationszahl am Metallatom ändern<sup>[3]</sup>.

Eine Erhöhung der Koordinationszahl des Metallatoms erreichten wir durch den Austausch eines Chlor- durch einen Cp-Liganden [Cp =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] und durch Addition eines einzähnigen Liganden an **1**. Bei der Reaktion von MBPNa<sub>2</sub> mit [CpTiCl<sub>3</sub>] entsteht [CpTiCl(mbP)] **2**<sup>[7]</sup>, wäh-

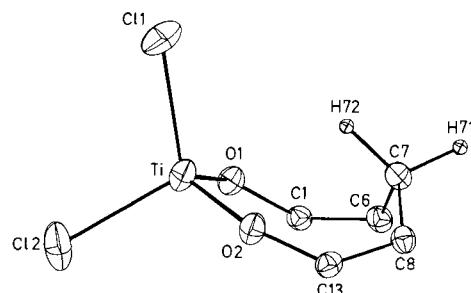


Abb. 1. Struktur von  $[(\text{mbp})\text{TiCl}_2]$  **1** im Kristall (ORTEP, 50%-Ellipsoide). Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-Cl1 2.215(2), Ti-Cl2 2.206(2), Ti-O1 1.760(4), Ti-O2 1.742(4); O1-Ti-O2 106.5(2), Cl2-Ti-O1 108.1(2), Cl2-Ti-O1 110.6(2), Cl1-Ti-O2 111.0(2), Cl1-Ti-O1 111.1(2), Cl1-Ti-Cl2 109.5(1), Ti-O1-C1 143.6(4), Ti-O2-Cl3 155.8(4).