

andere zweiwertige Metallionen die (durch zwei funktionelle Zn^{2+} -Ionen vermittelte) katalytische Aktivität stark beeinflusst.^[2, 3] Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt ist die Möglichkeit zur Feinabstimmung der Präorganisation zweier funktioneller Metallionen M_f durch einfache Variation des strukturellen Metalls M_s . Dies erlaubt die systematische Untersuchung der Metall-Metall-Kooperativität bei verschiedenen Reaktionen für eine Reihe von M_f - M_f -Abständen und relativen Orientierungen der Koordinationspolyeder. Andere Lösungsansätze für dieses Problem wurden beschrieben, sie setzen aber die aufwändige Synthese einer Serie ditoper Liganden mit geeigneten Spacern zwischen den Untereinheiten voraus.^[12]

Eingegangen am 15. März 2000 [Z14854]

- [1] E. E. Kim, H. W. Wyckoff, *J. Mol. Biol.* **1991**, 218, 449–464.
- [2] a) G. Cathala, C. Brunel, D. Chappolet-Tordo, M. Lazdunski, *J. Biol. Chem.* **1975**, 250, 6046–6053; b) G. Linden, D. Chappolet-Tordo, M. Lazdunski, *Biochem. Biophys. Acta* **1977**, 483, 100–106.
- [3] J. E. Murphy, T. T. Tibbits, E. R. Kantrowitz, *J. Mol. Biol.* **1995**, 253, 604–617.
- [4] Übersicht: T. Nabeshima, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 151–169; ausgewählte Beispiele: b) F. Wang, A. W. Schwabacher, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8922–8928; c) Y. Kubo, Y. Murai, J.-I. Yamanaka, S. Tokita, Y. Ishimaru, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6019–6023; d) R. Baldes, H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 380–383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 321–323, zit. Lit.
- [5] a) O. S. Tee, M. Bozzi, N. Clement, T. A. Gadosy, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3509–3517; b) E. Iglesias, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13057–13069; die allosterische Induktion intramolekularer Reaktionen durch Metalle wurde beschrieben: c) J. Rebek, Jr., T. Costello, R. Wattle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7487–7493.
- [6] E. Bejan, H. A. Ait-Haddou, J.-C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1996**, 1012–1018.
- [7] S. Ogawa, R. Narushima, Y. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5760–5762.
- [8] Triklone Kristalle, Raumgruppe $P1$, $a = 8.635(1)$, $b = 11.581(3)$, $c = 13.850(2)$ Å, $\alpha = 104.14(1)$, $\beta = 96.83(1)$, $\gamma = 111.29(1)^\circ$, $V = 1217.9(5)$ Å³, $R1 = 0.0396$ für 5213 Reflexe [$I > 2\sigma(I)$].
- [9] Die Zunahme von k_{obs} für 2 \rightarrow 3 Äquivalente Cu ist etwas geringer, als es die Titrationsdaten (Abbildung 1) erwarten lassen. Eine mögliche Erklärung ist die Hemmung der HPNP-Spaltung durch überschüssiges Cu, das über Hydroxo-Brücken an den Katalysator bindet; siehe hierzu E. Kövari, J. Heitker, R. Krämer, *Chem. Commun.* **1995**, 1205–1206.
- [10] R. Krämer, T. Gajda in *Perspectives on Bioinorganic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: R. W. Hay, J. R. Dilworth, K. B. Nolan), JAI, **1999**, S. 209–240.
- [11] a) M. Wall, R. C. Hynes, J. Chin, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1696–1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1633–1635; b) S. Liu, A. D. Hamilton, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7, 1785; c) P. Molenveld, J. F. J. Engbersen, H. Kooijman, A. L. Spek, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6726–6737.
- [12] W. H. Chapman, Jr., R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5462–5469.

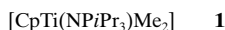
Fünffach koordinierte Carbidozentren in Ti-Al-C-Komplexen**

James E. Kickham, Frédéric Guérin, Jeffrey C. Stewart und Douglas W. Stephan*

Fünzig Jahre nach der Entdeckung der katalytischen Olefinpolymerisation durch Ziegler und Natta sind Polyolefinprodukte gängige Chemikalien. Ihre Herstellung ist eine beträchtliche Triebkraft unserer Wirtschaft – eine, die die Forschung nach wie vor inspiriert. Während der letzten zwanzig Jahre wurde viel Forschungsarbeit in die speziell einstellbaren Single-Site-Katalysatoren investiert.^[1–6] Bei der überwiegenden Mehrheit der Katalysatorsysteme, und auf jeden Fall bei den kommerziell genutzten, müssen aluminiumhaltige Aktivoren verwendet werden. Trotz der Bedeutung dieser Alkylaluminiumreagentien wurden bislang nur wenige wohldefinierte Produkte bei stöchiometrischen Umsetzungen von Verbindungen früher Übergangsmetalle mit Aluminiumreagentien erhalten. Während Aluminiumreagentien einfach als Alkylierungsmittel für Übergangsmetallspezies fungieren könnten, gibt es mehrere Beispiele für C-H-Bindungsaktivierungen, die zu neuartigen Produkten führen. Das gebräuchlichste Reagens dieser Art ist das Tebbe-Reagens^[7,8] $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2]$, das durch Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ und AlMe_3 erhalten wird.

Roesky et al. beschrieben kürzlich die Bildung der sehr interessanten Zr-Al- und Hf-Al-Cluster $[(\text{Cp}^*\text{MMe})(\mu\text{-F})_2\text{AlMe}_2]_2$ bzw. $[(\text{Cp}^*\text{M})_3\text{Al}_6\text{Me}_8(\mu_3\text{-CH}_2)_2(\mu_4\text{-CH})_4(\mu_3\text{-CH})]$.^[9, 10] Hier lösen die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Aluminiumzentren und den Fluoridliganden die Reaktionen zwischen $[\text{Cp}^*\text{MF}_3]$ und AlMe_3 aus. Ganz ähnlich beschrieben wir kürzlich, dass die Wechselwirkungen von AlMe_3 mit den S- und/oder N-Liganden von $[\text{CpTi}(\text{NPR}_3)(\text{SR})_2]$ zur Bildung einer Ti-Thiolat-Al-Carbidospezies führen.^[11] Wir zeigen hier, dass eine bemerkenswerte dreifache C-H-Aktivierung direkt bei Umsetzungen der Dialkylkomplexe $[\text{CpTi}(\text{NPR}_3)\text{Me}_2]$ mit AlMe_3 auftritt. Weiterhin bilden die erhaltenen Ti-Al-Carbidokomplexe Gleichgewichte mit im Überschuss vorhandenem AlMe_3 , sodass ungewöhnlich leichte Umwandlungen der Carbidospezies untereinander möglich sind, wobei Verbindungen mit verzerrt tetraedrischen sowie fünffach koordinierten und pseudo-trigonal-bipyramidalen Strukturen auftreten.

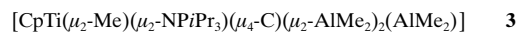
Setzt man **1** in Toluol oder Hexan mit AlMe_3 (mehr als vier Äquivalente) um, entsteht in 16 h rotes, kristallines **2** in 75 % Ausbeute. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** enthält ein



[*] Prof. Dr. D. W. Stephan, Dr. J. E. Kickham, Dr. F. Guérin, J. C. Stewart
School of Physical Sciences, Chemistry and Biochemistry
University of Windsor
Windsor, ON, N9B 3P4 (Kanada)
Fax: (+1) 519-973-7098
E-mail: Stephan@uwindsor.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada) und der Nova Chemicals Corporation unterstützt. F.G. dankt für ein NSERC-Postdoktorandenstipendium.

einzelnes Signal bei $\delta = 50.9$. Die ^1H - und ^{13}C (APT)-NMR-Spektren (ATP = attached proton test) sind mit dem Vorhandensein von Cyclopentadienyl- und Phosphinimidliganden in Einklang. Weiterhin enthält das ^1H -NMR-Spektrum vier breite Signale bei $\delta = 0$, deren Integration auf das Vorliegen von etwa 30 Wasserstoffatomen hinweist. Demnach liegt in **2** eine 4:1-Kombination von Al- und Ti-Zentren vor. Beim Umkristallisieren von **2** aus Benzol entstehen Kristalle der neuen Verbindung **3**. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3**



enthält ein einzelnes Signal bei $\delta = 49.8$, und die ^1H - und ^{13}C (APT)-NMR-Spektren unterscheiden sich leicht von denen der Verbindung **2**. Weiterhin weist das ^1H -NMR-Spektrum von **3** drei breite Signale auf, deren Integration auf das Vorhandensein von 21 Wasserstoffatomen schließen lässt (nahe $\delta = 0$). Diese Signale ordnen wir aluminiumgebundenen Methylgruppen zu. Die $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren enthalten drei breite Signale bei $\delta = 149.0$, 114.0 und 38.0 . Diesen Daten zufolge sollte in **3** eine 1:3-Kombination von Ti- und Al-Zentren vorliegen. Die Struktur von **3**^[12] wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 1).

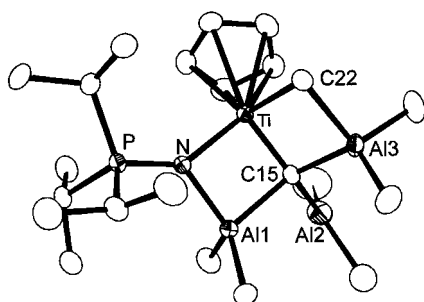
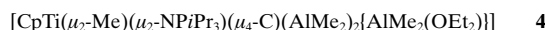


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

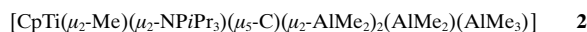
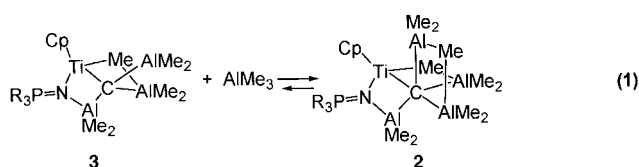
In der Pseudo-Klavierhocker-Koordination des Ti-Zentrums mit drei „Beinen“ in **3** befinden sich ein Cyclopentadienylring, eine Methylgruppe, ein Stickstoffatom des Phosphinimidliganden sowie ein Carbidocentrum. Drei Al-Zentren vervollständigen die Koordinationssphäre der Carbidoereinheit. Eine AlMe_2 -Einheit verbrückt das Carbidocentrum mit dem Phosphinimidstickstoffatom und die zweite das Carbidocentrum mit der titangebundenen Methylgruppe. Das dritte AlMe_2 -Fragment besetzt eine terminale Position am Carbidocentrum. Am interessantesten ist die Umgebung des Carbidocentrums. Die Ti-C_{Carbid}(Ti-C15)-Bindung in **3** ist mit $1.874(4) \text{ \AA}$ beträchtlich kürzer als die terminale Ti-CH₃-Bindung ($2.123(5) \text{ \AA}$) in $[\text{Cp}(t\text{Bu}_3\text{PN})\text{TiMe}(\mu_2\text{-CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$.^[13] Diese relativ kurze Ti-C15-Bindung sowie die Ti-C22-Bindung von $2.301(4) \text{ \AA}$ legen die Vermutung nahe, dass die Ti-C15-Bindung einen gewissen Mehrfachbindungscharakter aufweist. Dies wird dadurch gestützt, dass die Umgebung des Carbidocentrums recht „eben“ ist, wie sich an den Ti-C-Al2- und Al1-C-Al3-Winkeln von $145.4(2)$ bzw. $122.8(2)^\circ$ in **3** zeigt.

NMR-Signale, die den Carbidozentren in **2** und **3** zugeordnet werden könnten, waren in den ursprünglich erhaltenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht enthalten. Dies liegt wahrscheinlich am Zusammentreffen der Einflüsse der großen Relaxationszeit des quartären Kohlenstoffatoms und der Quadrupolnatur der an das Carbidocentrum gebundenen Aluminiumzentren sowie an der geringen natürlichen Häufigkeit des Isotops ^{13}C . Allerdings lieferte die Umsetzung von **1**, das mit ^{13}C -markiertem MeMgBr hergestellt wurde, mit AlMe_3 in Toluol ^{13}C -markiertes **2**. Der Austausch von Methylgruppen zwischen **1** und AlMe_3 führt zu einer statistischen Verteilung von ^{13}C -Atomen im Carbido-C-Atom und den AlMe -Gruppen in **2** und **3**. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der so ^{13}C -markierten Verbindungen **2** und **3** bei $\delta = 298.1$ bzw. 304.7 ordnen wir den Carbidozentren in **2** bzw. **3** zu.

Die Verbindung **3** ist hauptsächlich wegen der Gegenwart des dreifach koordinierten Aluminiumzentrums Al2 nach wie vor Lewis-sauer. Dies wird durch die Koordination von Diethylether an das Al2-Zentrum belegt, wobei **4** entsteht. In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ liegt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Carbidozenters von **4** bei $\delta = 312.8$. Dies spiegelt die leichte Veränderung der Koordinationssphäre des Carbidozenters wider. Bemerkenswerterweise enthält das ^1H -NMR-Spektrum von **4** wesentlich schärfere Signale im Methylbereich als die Spektren von **2** und **3**, was vermutlich daran liegt, dass die Koordination von Diethylether an das Al2-Zentrum den Austausch von Methylgruppen zwischen den benachbarten AlMe_2 -Einheiten verhindert.

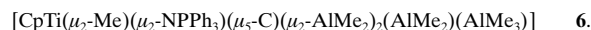


Interessanterweise scheint die Reaktion von **2** mit AlMe_3 im Überschuss in Benzol Teil eines bereits existierenden Gleichgewichts mit **3** zu sein [Gl. (1)]. Dies bestätigt die beschriebene Bildung von **2**.



NMR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen belegten, dass die Gleichgewichtskonstante für die in Gleichung (1) gezeigte Reaktion bei 260 K 129 M^{-1} beträgt. Die Aktivierungsparameter sind: $\Delta G^\ddagger(260 \text{ K}) = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = -57.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ sowie $\Delta S^\ddagger = -0.183 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Wurde ^{13}C -markiertes **2** verwendet, wiesen die NMR-Signale der Carbidozentren unter Verwendung von $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ als Lösungsmittel bei 260 K einen Wert von $\delta = 241.2$ auf. Diese beträchtliche Hochfeldverschiebung gegenüber den Signalen von **3** und **4** weist auf eine drastische Veränderung der Umgebung des Carbidocentrums in **2** hin. Wir postulieren eine Wechselwirkung des Carbidocentrums mit dem zusätzlich vorhandenem AlMe_3 (1 Äquiv.). Dies wird durch die Bildung von Verbindung **6** gestützt, die in 88 % Ausbeute

nach der Umsetzung von $[\text{CpTi}(\text{NPPH}_3)\text{Me}_2]$ **5** mit AlMe_3 im Überschuss isoliert werden konnte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** weist ein einzelnes Signal bei $\delta = 25.4$ auf, und die ^1H -NMR-Daten sind mit der folgenden Formulierung von **6** in Einklang:



Eine Kristallstrukturanalyse von **6**^[12] bestätigte diese Struktur und ergab, dass ein fünffach koordiniertes Carbidozentrum vorliegt (Abbildung 2 a, b). Die wesentlichen Strukturmerkmale gleichen denen von **2**, allerdings ist eine zusätzliche AlMe_3 -Einheit vorhanden, die über das Al4 -Zentrum an

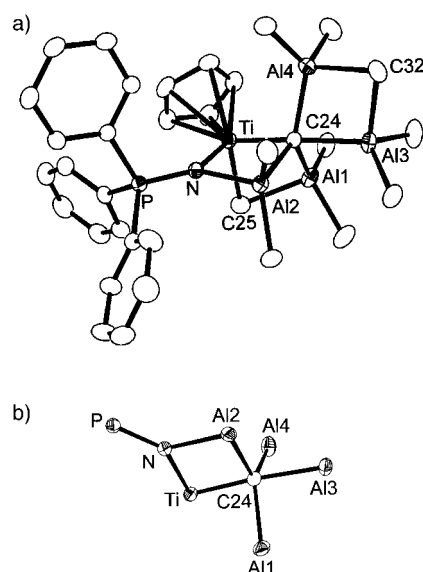


Abbildung 2. a) ORTEP-Darstellung der Struktur von **6** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. b) Umgebung des Carbidozentrums in **6** (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti-C24 1.975(3), Al4-C24 2.085(3), Al1-C24 2.096(3), Al2-C24 2.150(3), Al3-C24 2.118(3); Ti-C24-Al4 104.82(14), Ti-C24-Al1 83.98(12), Al4-C24-Al1 130.77(15), Ti-C24-Al3 175.77(17), Al4-C24-Al3 78.21(11), Al1-C24-Al3 91.80(12), Ti1-C24-Al2 83.60(11), Al4-C24-Al2 114.45(14), Al1-C24-Al2 114.65(14), Al3-C24-Al2 97.90(12).

das Carbidozentrum C24 gebunden und über eine Methylbrücke mit dem Al3-Zentrum verknüpft ist. Das Carbidozentrum in **6** ist verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben. Die Ti-C24-Al3-Verbindungsachse ist mit einem Winkel von 175.77(17)° nahezu linear. Die Winkel dieser pseudoaxial angeordneten Metallzentren zu denen in der pseudoäquatorialen Ebene liegen zwischen 78.21(11) und 104.82(14)°, die Winkel in der trigonalen Ebene zwischen 114.45(14) und 130.77(15)°. Diese Verzerrungen sind mit dem Vorhandensein von Spannung in Einklang, die durch die Verknüpfung zweier viergliedriger Ringe (Ti-C-Al-C- und Ti-C-Al-N-Ring) in diesen Komplexen bedingt ist.

Hyperkoordinierte Carbidospezies wie **2** und **6** sind selten. Schmidbauer und Mitarbeiter^[14] beschrieben das Goldcarbokation $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5\text{C}]^+$. Dieses ist C_{3v} -symmetrisch und weist eine trigonal-bipyramidale Umgebung am Kohlenstoffzen-

trum auf, die denen der durch rechnerische Untersuchungen vorhergesagten Strukturen der Kationen $[\text{CH}_5]^+$ und $[\text{CLi}_5]^+$ ähnelt.^[15] In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschrieben Akiba et al.^[16] das hypervalente organische Carbokation $[(\text{MeO})_2\text{C}\{(\text{MeO})_2\text{C}_{14}\text{H}_7\}]^+$. Wir sehen die Verbindungen **2** und **6** nicht als hypervalent an; sie sind elektronenarme, hyperkoordinierte Verbindungen. Als solche sind sie die ersten neutralen Verbindungen, in denen sich vier- und fünffach koordinierte Kohlenstoffatome in dieser unerwarteten und einfachen Weise ineinander umwandeln.

Experimentelles

2: Eine Lösung von AlMe_3 in Hexan (2.0 M, 2.52 mmol, 1.26 mL Hexan) wurde zu in 10 mL gelöstem **1** (0.200 g, 0.630 mmol) gegeben. In 16 h bildete sich bei Raumtemperatur ein hellorangefarbener Feststoff. Dieser wurde abfiltriert und mit Hexan gewaschen (1 × 5 mL). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.11$ (br.s, 5H; Cp), 1.78 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 9H; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.66 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 9H; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.09 (br.s, 3H; AlCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 50.9$ (br.s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 298.2$ (s; $\text{Ti}(\text{C})\text{Al}_3$), 109.8 (s; Cp), 26.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.8$ Hz; PCHMe_2), 16.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 44.1$ Hz; $\text{PCH}_2(\text{CH}_3)_2$), 9.9 (s; Ti-CH_3), -0.1 , -4.8 , -6.1 (br.s; Al-CH_3).

3: Mehrmaliges Umkristallisieren von **2** aus Benzol lieferte dunkelrotes, kristallines **3** in 80% Ausbeute. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.19$ (br.s, 5H; Cp), 1.84 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.78 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 9H; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.72 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 9H; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.12 (br.s, 3H; AlCH_3), -0.10 (br.s, 9H; AlCH_3), -0.24 (br.s, 9H; AlCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 49.8$; $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 149.00$ (br.s), 114.00 (br.s), 38.00 (br.s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 304.7$ (s; $\text{Ti}(\text{C})\text{Al}_3$), 109.9 (s; Cp), 27.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56.6$ Hz; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 16.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 42.4$ Hz; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 10.2 (s; Ti-CH_3), -0.6 , -4.5 (s; AlCH_3); Elementaranalyse [%] von $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{Al}_3\text{NPTi}$: ber.: C 54.43, H 9.76, N 2.89; gef.: C 54.20, H 9.39, N 2.75.

4: Beim Umkristallisieren von **3** aus Benzol in Gegenwart von Diethylether (Überschuss) entstand **4**. Ausb. > 95% (^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.30$ (s, 5H; Cp), 3.48 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 3H; OCH_2CH_3), 1.95 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 3H; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 3H; OCH_2CH_3), 0.83 (2 × dd, 18H; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.18 (s, 3H; AlCH_3), -0.05 (s, 3H; AlCH_3), -0.08 (s, 6H; AlCH_3), -0.19 (s, 9H; AlCH_3), -0.38 (s, 3H; AlCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 48.9$; $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 62.0$ (br.s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 312.8$ (s; $\text{Ti}(\text{C})\text{Al}_3$), 109.9 (s; Cp), 64.9 (s; OCH_2CH_3), 27.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.8$ Hz; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 17.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 44.1$ Hz; $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 13.3 (s; OCH_2CH_3), 10.6 (s; Ti-CH_3), -1.1 , -2.4 , -3.7 , -4.9 , -7.8 (s; AlCH_3).

6: Beim Zugeben von in 0.41 mL Hexan gelöstem AlMe_3 (2.0 M, 0.810 mmol) zu einer hellgelben Lösung von **5** (68 mg, 0.162 mmol) in Benzol (4 mL) unter Rühren bildete sich sofort eine orangefarbene Lösung. Nach 16 h Rühren lag eine dunkelorange/rostbraune Lösung vor, die zur Trockne eingedampft wurde, wobei ein orangeroter Feststoff verblieb. Ausb.: 0.088 g (88%). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.43$ (m, 6H; C_6H_5), 7.01 (m, 9H; C_6H_5), 5.83 (s, 5H; Cp), 0.50 (br.s, 3H; CH_3), -0.03 (br.s, 12H; AlCH_3), -0.21 (s, 6H; AlCH_3), -0.39 (m, 9H; AlCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.2$ (s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 134.2$, 132.1, 129.3, 127.3 (PC_6H_5), 113.2 (s; Cp); die Signale von Al- und Ti-gebundenen Methylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Elementaranalyse [%] von $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Al}_4\text{NPTi}$: ber.: C 61.91, H 7.64, N 2.12; gef.: C 61.65, H 7.37, N 2.01.

Eingegangen am 6. März 2000 [Z14810]

- [1] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.
- [2] B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catal. Today* **1999**, *51*, 215.
- [3] R. F. Jordan, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 285.

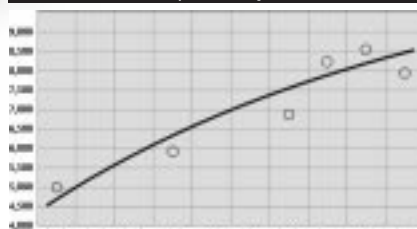
- [4] H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 1745.
 [5] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15.
 [6] G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 243.
 [7] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6149.
 [8] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.
 [9] A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 967.
 [10] A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, 15, 909.
 [11] F. Guérin, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3698.
 [12] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-141319 und -141320 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Die Röntgenbeugungsdaten wurden auf einem Siemens-SMART-System-CCD-Diffraktometer erhalten und die Kristallstrukturen unter Verwendung des SHELX-TL-Programmpakets gelöst. **3:** Orthorhombisch, Raumgruppe *Fdd2*; $a = 33.064(5)$ $b = 36.522(7)$, $c = 9.8244(19)$ Å, $V = 11863(4)$ Å³, $Z = 16$, $R = 0.0449$, $R_w = 0.1103$, $GOF = 1.104$. **6:** Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*; $a = 18.825(3)$, $b = 18.7742(3)$, $c = 23.9904(4)$ Å, $V = 8479.0(2)$ Å³, $Z = 8$, $R = 0.0517$, $R_w = 0.1291$, $GOF = 1.034$.
 [13] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guerin, R. E. V. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 17, 1116.
 [14] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 463.
 [15] E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J. W. J. Chinn, F. J. Landro, R. J. Lagow, B. Luke, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4275.
 [16] K.-Y. Akiba, M. Yamashita, Y. Yamamoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10644.

+++ THE LINK TO INTERNATIONAL CHEMISTRY +++

More of the Best, Every Year



More Content:

More Quality
as Evidenced by the Impact Factor:

More Service:

- 1996: - Notification of forthcoming "Hot Papers" on the Internet
- 1997: - Supporting Information available on the Internet
- 1998: - Press releases on important communications
- 1999: - *Angewandte Chemie* goes Online with Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com)
- Notification of VIPs (Very Important Papers)
- Simultaneous Publication of German and English versions
- 2000: - New section
- Essays has its debut
- *Angewandte* is now covered by Medline in addition to a plethora of other databases

What else would you like to see in *Angewandte*?

E-mail your suggestions to:
angewandte@wiley-vch.de

WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany
 Phone +49 (6201) 606-328, Fax +49 (6201) 606-348
 e-mail: sales-journals@wiley-vch.de, <http://www.wiley-vch.de>

WILEY-VCH