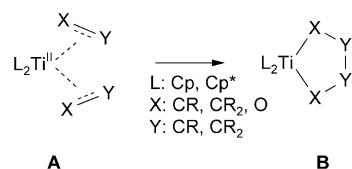


**Selbstorganisation**

**Dirigierende Reduktion sechsgliedriger  
Stickstoffheterocyclen – selektive Bildung  
mehrkerniger Titankomplexe\*\***

*Susanne Kraft, Rüdiger Beckhaus,\* Detlev Haase und  
Wolfgang Saak*

Niedervalente Titanverbindungen vom gewinkelten Metallocentyp haben sich als hervorragende Template zur Verknüpfung von  $\pi$ -Bindungssystemen (**A** → **B**) erwiesen.<sup>[1]</sup> So ist die



Bildung von Titanacyclopantanen,<sup>[2]</sup> -pentenen,<sup>[3]</sup> -pentadienen,<sup>[4]</sup> -oxacyclopantenen<sup>[5]</sup> oder -dioxacyclopantanen<sup>[6]</sup> bereits der frühen Metallorganischen Chemie zuzuordnen. Die Bildung homologer Zirconiumkomplexe durch regiose-

[\*] S. Kraft, Prof. Dr. R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak  
Institut für Reine und Angewandte Chemie  
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 441-798-3581  
E-mail: ruediger.beckhaus@uni-oldenburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Karl-Ziegler-Stiftung der GDCh gefördert.

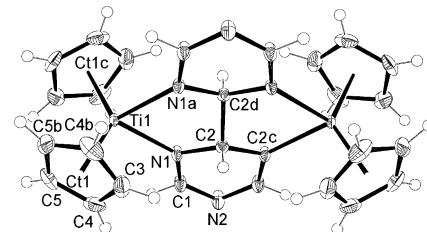


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

lektive Alkin-Alkin-Kupplungen von spacergetrennten Di-alkinen hat das Interesse an Metallacyclopentadienen neu entflammt.<sup>[7]</sup> Für die letztgenannten Entwicklungen war die Verwendung der Rosenthal'schen Acetylenkomplexe entscheidend.<sup>[7b,8]</sup>

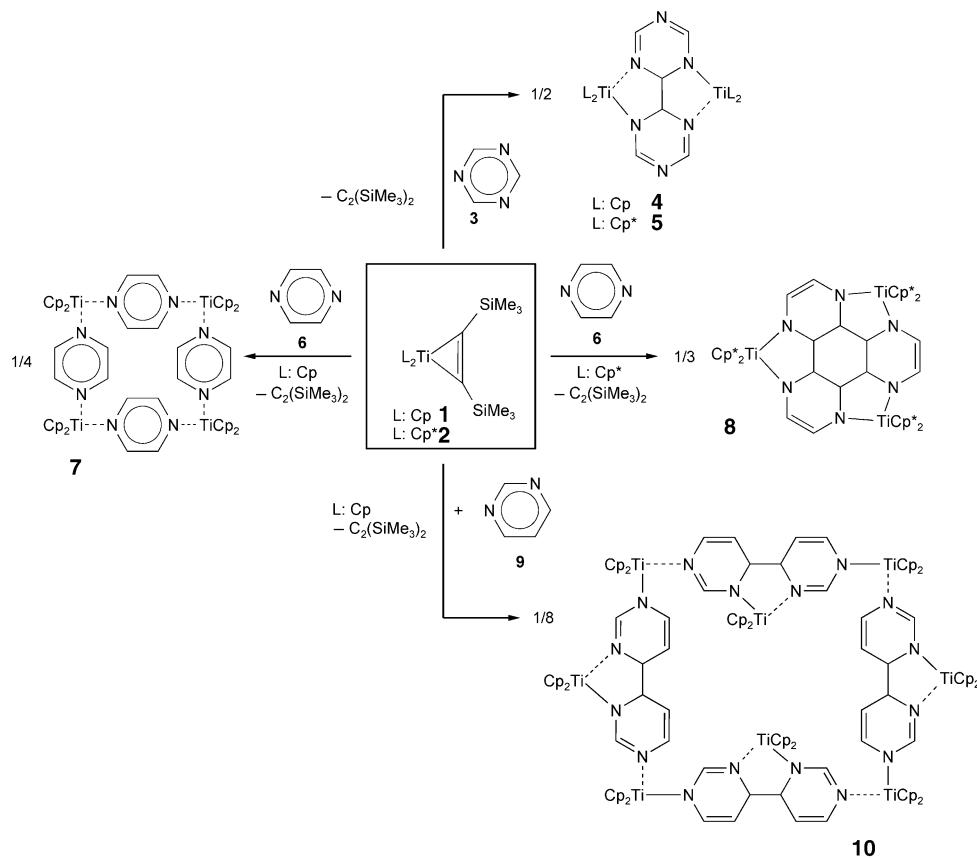
Hier berichten wir über die Reaktion von Titanocenvorstufen mit sechsgliedrigen N-Heterocyclen unter Bildung mehrkerniger Titanverbindungen, begleitet von selektiven C-C-Kupplungen. Setzt man die Titanocenkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2-\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**1**) und  $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^2-\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**2**)<sup>[8]</sup> mit Triazin (**3**) bei 25 °C (**1**) bzw. 60 °C (**2**) um, so können nach 48 h die zweikernigen Chelatkomplexe **4** bzw. **5** in 45 % bzw. 32 % Ausbeute isoliert werden (Schema 1). **4** und **5** sind in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF schwerlöslich und zersetzen sich erst oberhalb von 300 °C ohne zu schmelzen. Sie zeigen im Massenspektrum (EI, 70 eV) die erwarteten Molekülpeaks bei *m/z* (%) 518 (90) (**4**) und 799 (40) (**5**). Wegen der geringen Löslichkeit wurden Einkristalle von **4** und **5** direkt aus den Reaktionslösungen gewonnen. In Abbildung 1 ist die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **4** dargestellt.<sup>[9]</sup> Wegen einer Fehlordnung an C2 erfüllt **4** die hochsymmetrische Punktlage *mmm*.<sup>[10]</sup>

Ein differenziertes Reaktionsverhalten wurde für die Umsetzungen der Alkinkomplexe **1** und **2** mit Pyrazin (**6**) gefunden. In beiden Fällen wird wie erwartet der Alkinligand verdrängt, wobei ausgehend von **1** der vierkernige, pyrazinverbrückte Titankomplex **7** entsteht, **2** hingegen unter drei-

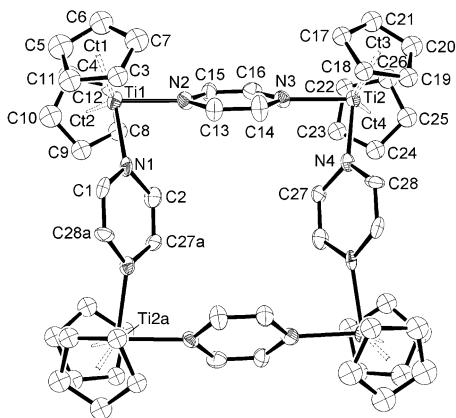


**Abbildung 1.** Struktur von **4** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, mit H-Atomen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N1 2.2108(16), Ti1-Ct1 2.072, N1-C1 1.299(3), N1-C2 1.468(2), N2-C1 1.352(2), C2-C2c 1.501(6); N1-Ti1-N1a 76.13(9), Ct1-Ti1-Ct1c 133.09; Ct1 = Schwerpunkt der Atome C3–C4b, Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a)  $y, x, -z$ ; b)  $y, x, z$ ; c)  $x, y, -z$ , d)  $-x, -y, -z$ .

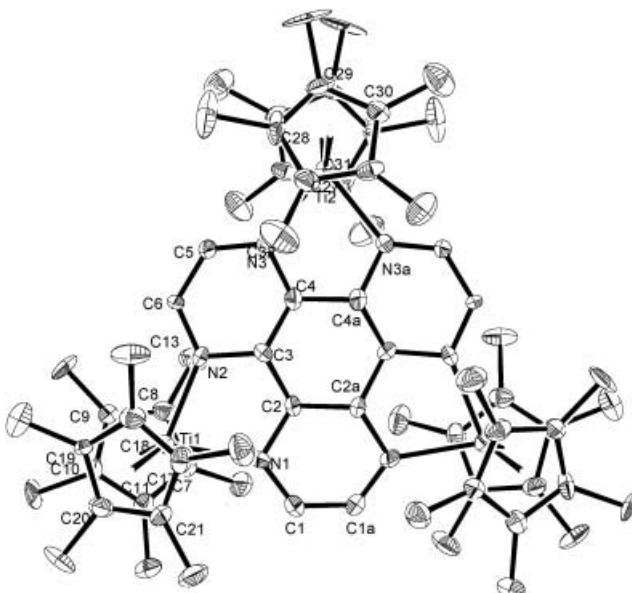
facher spontaner C-C-Kupplung zum dreikernigen Chelatkomplex **8** reagiert (Schema 1). Die Umsetzung von **1** mit **6** erfolgt in THF bei Raumtemperatur, erkennbar an einem Farbwechsel von gelbgrün nach violett, und nach 48 h konnte aus verdünnten Reaktionslösungen kristallines **7** in 43 % Ausbeute erhalten werden. **8** wird bei 60 °C in THF oder Toluol in 60 % Ausbeute gebildet. Die Molekülstrukturen von **7** und **8** sind in den Abbildungen 2 bzw. 3 wiedergegeben.<sup>[19]</sup> Bei **7** liegt  $C_2$ -Symmetrie vor. Zusätzlich sind im Kristallverband zwei THF-Moleküle pro Vierring **7** enthalten. Wie **7** hat auch **8**  $C_2$ -Symmetrie, wobei Ti2 auf der zweizähligen Achse



**Schema 1.** Umsetzungen der Titanocenkinkkomplexe **1** und **2** mit den N-Heterocyclen **3**, **6** und **9**.  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ .



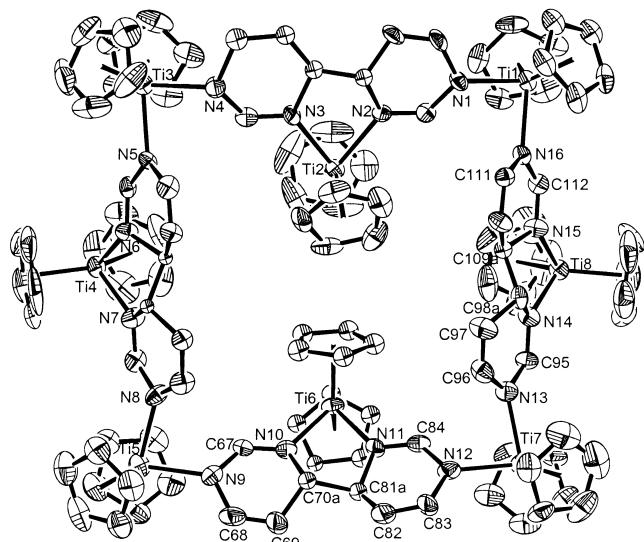
**Abbildung 2.** Struktur von **7** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ti1-N1 2.181(7), Ti1-N2 2.152(7), Ti1-Ct1 2.109, Ti1-Ct2 2.111, Ti2-N3 2.167(7), Ti2-N4 2.167(7), Ti2-Ct3 2.433, Ti2-Ct4 2.432, N1-C1 1.403(9), N1-C2 1.391(9), N2-C13 1.384(10), N2-C15 1.412(11), N3-C14 1.398(10), N3-C16 1.407(10), N4-C27 1.395(8), N4-C28 1.384(9), C1-C28a 1.359(10), C2-C27a 1.370(10), C13-C14 1.352(12), C15-C16 1.349(11); N1-Ti1-N2 84.4(2), Ct1-Ti1-Ct2 130.5, N3-Ti2-N4 84.2(2), Ct3-Ti2-Ct4 130.1; Ct1 = Schwerpunkt der Atome C3–C7, Ct2 = Schwerpunkt der Atome C8–C12, Ct3 = Schwerpunkt der Atome C17–C21, Ct4 = Schwerpunkt der Atome C22–C26, Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a)  $-x, y, -z + 0.5$ .



**Abbildung 3.** Struktur von **8** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ti1-N1 2.212(3), Ti1-N2 2.193(2), Ti2-N3 2.184(2), Ti1-Ct1 2.149, Ti1-Ct2 2.146, Ti2-Ct3 2.158, N1-C1 1.343(4), N1-C2 1.458(4), N2-C3 1.446(4), N2-C6 1.349(4), N3-C4 1.460(4), N3-C5 1.342(4), C1-C1a 1.413(6), C2-C2a 1.508(7), C2-C3 1.496(4), C3-C4 1.510(4), C4-C4a 1.484(7), C5-C6 1.413(4); N1-Ti1-N2 76.97(9), N3-Ti2-N3a 77.89(12), Ct1-Ti1-Ct2 137.53, Ct3-Ti2-Ct3a 140.18. Ct1 = Schwerpunkt der Atome C7–C11, Ct2 = Schwerpunkt der Atome C17–C21, Ct3 = Schwerpunkt der Atome C27–C31, Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a =  $-x + 1, y, -z + 0.5$ .

liegt. Mit den drei neuen C-C-Bindungen ergibt sich ein idealer Cyclohexanring in Sesselkonformation.

Die Umsetzung von **1** mit Pyrimidin (**9**) ergibt nach 2 h bei 64 °C den achtkernigen Titankomplex **10** in Form gelber, nadelförmiger Kristalle in 80 % Ausbeute (Schema 1). Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung werden durch Kristallisieren aus Toluol gewonnen. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 4 gezeigt.<sup>[9]</sup> Auch von **10**



**Abbildung 4.** Struktur von **10** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] an den terminalen Ti5- und Ti7-Zentren sowie an den Chelatzentrenen Ti6 und Ti8: Ti5-N9 2.193(6), Ti5-N8 2.205(6), Ti6-N10 2.155(6), Ti6-N11 2.157(5), Ti7-N12 2.182(6), Ti7-N13 2.190(6), Ti8-N15 2.153(6), Ti8-N14 2.158(6), N9-C67 1.334(9), N9-C68 1.430(9), N10-C67 1.272(9), N10-C70a 1.569(15), N11-C84 1.301(9), N11-C81a 1.468(9), N12-C84 1.367(8), N12-C83 1.378(9), N13-C95 1.361(9), N13-C96 1.415(9), N14-C95 1.313(9), N14-C98a 1.552(10), N15-C112 1.317(9), N15-C109a 1.496(11), N16-C112 1.338(9), N16-C111 1.422(8), C68-C69 1.302(11), C69-C70a 1.529(18), C70a-C81a 1.602(19), C81a-C82 1.420(9), C82-C83 1.306(10), C96-C97 1.287(11), C97-C98a 1.502(12), C98a-C109a 1.500(14); N9-Ti5-N8 82.0(2), Ct-Ti5-Ct 131.72, N10-Ti6-N11 75.4(2), Ct-Ti6-Ct 133.48, N12-Ti7-N13 83.4(2), Ct-Ti7-Ct 131.88, N15-Ti8-N14 75.8(2), Ct-Ti8-Ct 135.16; Ct = Schwerpunkt der Kohlenstoffatome des jeweiligen Cp-Rings.

konnten wie bei **4**, **5**, **7** und **8** wegen der geringen Löslichkeit keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Im Kristall werden fünf Äquivalente Toluol je Molekül **10** gefunden. Die achtkernige Verbindung kristallisiert in der polaren Raumgruppe *Pc*. Die durch die C-C-Kupplungen gebildeten  $C(sp^3)$ -Zentren weisen typische Fehlordnungen auf.

Die Bildung von **4**, **5** und **10** ist durch die Knüpfung jeweils einer C-C-Bindung der verwendeten N-Heterocyclen (**3**, **9**) charakterisiert. Während auch bei der Reaktion von **3** mit **1** oder **2** im Überschuss nur **4** bzw. **5** entsteht, also nur die Chelatzentren besetzt werden, führt die Reaktion von **1** mit **9** zur Absättigung der terminalen N-Atome und damit zum achtkernigen Molekülaggregat **10**. In ihm bilden die acht verknüpften Titanzentren einen gewellten Ring (siehe Abbildung 4), und die Chelatzentren sind oberhalb der Ebene der terminalen  $Cp_2\text{Ti}$ -Einheiten zu finden. Zwei der Chelat-

positionen (Ti2, Ti6) zeigen zur Ringmitte, Ti4 und Ti8 sind zur Ringaußenseite gerichtet. Die Bildung von **4**, **5**, **8** und **10** ist mit dem Verlust der Aromatizität der verwendeten N-Heterocyclen verbunden. Entlang der neuen C-C-Bindungen nehmen die H-Atome stets eine *trans*-Position ein. Besonders auffällig ist die Bildung von **8** aus **2** im Vergleich zu der von **7** aus **1**. Verbindung **7** ist unseres Wissens das erste strukturell charakterisierte niedervalente molekulare Quadrat des Titans.<sup>[11]</sup> Alle Titanatome in **7** liegen in einer Ebene und bilden N-Ti-N-Winkel von 84.4° oder 84.2°. Die verbrückenden Pyrazinmoleküle sind deutlich gegeneinander verdreht, wobei sich die Titanatome außerhalb der Ebenen der N-Heterocyclen befinden (Ti1-Ti2a-N1 15.4°, Ti1-Ti2-N3 5.8°). Erste magnetische Messungen ergaben für **7** ein diamagnetisches Verhalten im Temperaturbereich von 25–325 K.<sup>[12,13]</sup>

Die Ti-N-Abstände in **4**, **5**, **7**, **8** und **10** liegen an der Obergrenze reiner Ti-N- $\sigma$ -Bindungen ohne p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Wechselwirkungen<sup>[14]</sup> und entsprechen den Erwartungen für titan-koordinierte N-Heterocyclen.<sup>[15]</sup> Die Ti-N-Abstände innerhalb von **4**, **5** und **10** sind nicht signifikant unterschiedlich, sodass mesomere Grenzformen anzunehmen sind.<sup>[16]</sup> Bindungslängen und -winkel der Titanoceneinheiten entsprechen tetraedrischen Koordinationsgeometrien.

Die Bildung der C-C-gekuppelten Mehrkernkomplexe **4**, **5** und **10** kann durch die primäre Reduktion der Heterocyclen zu Radikal-anionen erklärt werden, die für mehrere N-Heterocyclen in Umsetzungen mit niedervalenten Metallkomplexen<sup>[17]</sup> oder durch elektrochemische Reaktionen beschrieben ist.<sup>[18]</sup> Die C-C-Kupplung bei der Reaktion zu **10** findet regioselektiv am C4-Atom des Heterocyclen statt, analog der elektrochemischen Kupplung.<sup>[18a]</sup> Die Bildung von **8** ist besonders überraschend, da Pyrazin (**6**) als typischer Brückenligand gilt und von diesem Heterocyclus bislang keine definierten C-C-Kupplungen an Metallzentren bekannt waren.<sup>[19]</sup>

Die vorgestellten Untersuchungen wenden ein neuartiges Synthesprinzip an, in dem metallvermittelt Komplexe mehrzähniger N-Donorliganden aus gut verfügbaren Synthesebausteinen gebildet werden. Dabei ermöglicht die gute Löslichkeit der Ausgangsverbindungen **1** und **2** eine bequeme Abtrennung der meist schwerlöslichen Produkte. Weiterführende Arbeiten sollen zeigen, ob der Rekord einer Verknüpfung von acht Cp<sub>2</sub>Ti-Einheiten überboten werden kann und inwieweit sich die gefundenen Selbstorganisationsprinzipien unter Verwendung niedervalenter früher Übergangsmetalle und redoxaktiver Acceptorliganden ausbauen lassen.<sup>[20]</sup> Die hier beschriebene Synthese von **8** könnte der Beginn einer neuen Chemie sein, vergleichbar der Chemie des schwierig zugänglichen HAT-Liganden.<sup>[21]</sup>

## Experimentelles

Allgemeines: Alle Titanverbindungen wurden in Inertgasatmosphäre (Schlenk-Technik) synthetisiert und gehandhabt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

**4:** 500 mg (1.435 mmol) **1**<sup>[22a]</sup> und 116.3 mg (1.435 mmol) **3** wurden in 40 mL THF bei Raumtemperatur gelöst. Im Verlauf von

24 h wurde eine Farbvertiefung beobachtet, und **4** fiel in Form schwarzgrüner Kristalle aus, die abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden (45%). Schmp. > 300°C; MS (70 eV): m/z (%): 518 (90) [M<sup>+</sup>], 437 (20) [M<sup>+</sup>–C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>], 398 (25), 316 (25), 259 (15), 178 (100) [Cp<sub>2</sub>Ti], 113 (25); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3079 (w), 2998 (w), 2942 (w), 2855 (w), 799 (w), 1613 (s), 1478 (s), 1373 (s), 1348 (s), 1250 (s), 1109 (w), 1067 (w), 1009 (m), 899 (w), 843 (w), 799 (s), 721 (m), 642 (m), 590 (m), 378 cm<sup>−1</sup> (m); C/H/N-Analyse berechnet (%) für C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>: C 60.26, H 5.06, N 16.22; gefunden C 60.01, H 5.28, N 15.89.

**5:** 300 mg (0.627 mmol) **2**<sup>[22b]</sup> und 51.5 mg (0.627 mmol) **3** wurden in 15 mL Toluol gelöst. Die Lösung wurde ohne Rühren 48 h auf 60°C erhitzt. Dabei schied sich **5** in Form orangefarbener Kristalle ab. Nach Dekantieren wurden die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (32%). Schmp. > 300°C; MS (70 eV): m/z (%): 799 (40) [M<sup>+</sup>], 664 (40) [M<sup>+</sup>–C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>], 501 (25), 335 (65), 319 (80) [Cp<sub>2</sub>\*Ti], 285 (25), 169 (100), 119 (30); exakte Massenbestimmung m/z 798.4296, berechnet 798.4308 (C<sub>46</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954 (m), 2893 (m), 2855 (m), 1607 (s), 1479 (s), 1381 (m), 1346 (s), 1242 (s), 1113 (w), 1032 (m), 997 (s), 719 (s), 656 (s), 590 (s), 394 (s), 373 cm<sup>−1</sup> (s); C/H/N-Analyse berechnet (%) für C<sub>46</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>: C 69.16, H 8.33, N 10.52; gefunden C 69.07, H 8.26, N 10.67.

**7:** Die Lösungen von 200 mg (0.574 mmol) **1** und 46 mg (0.574 mmol) **6** in jeweils 30 mL THF wurden vereinigt, wobei sofort eine Änderung der Farbe nach tief violett eintrat. Die Lösung wurde 48 h bei Raumtemperatur belassen, wobei sich **7** in Form violetter Kristalle abschied. Nach dem Dekantieren wurden die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (43%). Schmp. > 300°C; MS (70 eV): m/z (%): 178 (10) [Cp<sub>2</sub>Ti<sup>+</sup>], 80 (85) [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 71 (95), 42 (100); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3098 (w), 2969 (w), 2863 (w), 1615 (w), 1441 (w), 1269 (w), 1065 (w), 1009 (m), 788 (s), 702 (s), 756 (m), 417 cm<sup>−1</sup> (m); C/H/N-Analyse berechnet (%) für C<sub>56</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>Ti<sub>4</sub>: C 65.13, H 5.46, N 10.85; gefunden C 64.72, H 6.16, N 9.16.

**8:** 500 mg (1.045 mmol) **2** und 83.8 mg (1.045 mmol) **6** wurden in 30 mL Toluol gelöst und ohne Rühren 24 h auf 60°C erhitzt. Dabei schied sich **8** in Form dunkelbrauner Kristalle ab (60%). Schmp. > 300°C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3044 (w), 2963 (w), 2895 (m), 2853 (w), 1651 (w), 1454 (m), 1375 (w), 1254 (s), 1211 (w), 1161 (w), 1090 (w), 1057 (w), 1017 (s), 791 cm<sup>−1</sup> (w); C/H/N-Analyse berechnet (%) für C<sub>72</sub>H<sub>102</sub>N<sub>8</sub>Ti<sub>3</sub>: C 72.35, H 8.60, N 6.03; gefunden C 72.55, H 8.47, N 6.10.

**10:** 1000 mg (2.87 mmol) **1** und 229.8 mg (2.87 mmol) **9** wurden in 15 mL THF gelöst und 2 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei schied sich **10** in Form gelber Nadeln ab. Zugabe von 15 mL *n*-Hexan fällte weiteres Produkt. Nach Abkühlen, Filtern und Waschen mit *n*-Hexan wurde das Produkt im Vakuum getrocknet (80%). Schmp. > 300°C (Zersetzung); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3094 (w), 3044 (w), 2951 (w), 2851 (w), 2755 (w), 2554 (w), 1634 (s), 1532 (s), 1456 (w), 1393 (m), 1366 (m), 1317 (m), 1265 (s), 1181 (m), 1067 (w), 1013 (s), 988 (s), 909 (w), 891 (w), 793 (s), 735 (m), 667 (w), 627 (m), 596 (m), 374 cm<sup>−1</sup> (m); C/H/N-Analyse berechnet (%) für C<sub>112</sub>H<sub>112</sub>N<sub>16</sub>Ti<sub>8</sub>: C 65.14, H 5.47, N 10.85; gefunden C 64.96, H 5.57, N 10.73.

Eingegangen am 6. Oktober 2003 [Z53021]  
Online veröffentlicht am 23. Februar 2004

**Stichwörter:** Alkinliganden · C-C-Kupplungen · N-Heterocyclen · Selbstorganisation · Titan

- [1] I. Marek, *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] a) R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1300–1302; b) K. Mashima, N. Sakai, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2475–2483; c) K. Mashima, H. Takaya, *Organometallics* **1985**, *4*, 1464–1466.

- [3] a) G. Erker, U. Korek, R. Petrenz, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 215–231; b) M. D. Rausch, L. P. Kleman, W. H. Boon, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, *15*, 923–943.
- [4] M. D. Rausch, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 523–538.
- [5] A. Ohff, S. Puls, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, 111–118.
- [6] J. Scholz, M. Dlikan, K.-H. Thiele, *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 808–810.
- [7] a) L. L. Schafer, J. R. Nitschke, S. S. H. Mao, F.-Q. Liu, G. Harder, M. Haufe, T. D. Tilley, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 74–83, zit. Lit.; b) J. R. Nitschke, S. Zürcher, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10345–10352.
- [8] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.
- [9] Kristallographische Daten: STOE-IPDS-Diffraktometer ( $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ -Strahlung); **4**: 175 Aufnahmen,  $\Delta\varphi$ -Aufnahme  $1.6^\circ$ ,  $T = 193 \text{ K}$ , Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.40 \times 0.17 \text{ mm}^3$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Ti}_2$ ,  $M_r = 518.33$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ,  $a = b = 9.4328(4)$ ,  $c = 12.3908(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 1102.51(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.561 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.753 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 536$ ,  $\Theta_{\text{max}} = 26.11^\circ$ , 11429 gemessene Reflexe, 618 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0570$ ), 546 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 60 Parameter. Goodness of Fit ( $F^2$ ) = 1.061, endgültige  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0258$ ,  $wR_2 = 0.0643$ , max./min. Restelektronendichte  $0.293/−0.202 \text{ e \AA}^{-3}$ . Alle Atome des Moleküls wurden frei verfeinert. **5**: 245 Aufnahmen,  $\Delta\varphi$ -Aufnahme  $1.1^\circ$ ,  $T = 193 \text{ K}$ , Kristallabmessungen  $0.75 \times 0.28 \times 0.08 \text{ mm}^3$ ,  $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{Ti}_2$ ,  $M_r = 798.85$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.8204(14)$ ,  $b = 12.2876(15)$ ,  $c = 17.6342(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.809(13)^\circ$ ,  $\beta = 107.159(14)^\circ$ ,  $\gamma = 91.509(15)^\circ$ ,  $V = 2101.3(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.263 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.420 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 856$ ,  $\Theta_{\text{max}} = 25.92^\circ$ , 22303 gemessene Reflexe, 7612 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0694$ ), 4600 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 485 Parameter. Goodness of Fit ( $F^2$ ) = 1.011, endgültige  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0713$ ,  $wR_2 = 0.1988$ , max./min. Restelektronendichte  $0.936/−0.454 \text{ e \AA}^{-3}$ . Alle Nichtwasserstoffatome des Moleküls wurden frei verfeinert. Die H-Atomlagen wurden berechnet. **7**: 183 Aufnahmen,  $\Delta\varphi$ -Aufnahme  $1.2^\circ$ ,  $T = 193 \text{ K}$ , Kristallabmessungen  $0.15 \times 0.07 \times 0.06 \text{ mm}^3$ ,  $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_2\text{Ti}_4$ ,  $M_r = 1176.90$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 21.0255(13)$ ,  $b = 13.8828(13)$ ,  $c = 19.2618(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.115(8)^\circ$ ,  $V = 5618.6(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.391 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.601 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2464$ ,  $\Theta_{\text{max}} = 25.98^\circ$ , 20703 gemessene Reflexe, 5454 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.3236$ ), 1352 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 203 Parameter. Goodness of Fit ( $F^2$ ) = 0.714, endgültige  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0655$ ,  $wR_2 = 0.0925$ , max./min. Restelektronendichte  $0.944/−0.626 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Cyclopentadienylringe wurden idealisiert und isotrop verfeinert, die H-Atomlagen wurden berechnet, die Lösungsmittelmoleküle sind fehlgeordnet und wurden mit gekoppelten  $U$ -Werten auf zwei Positionen mit dem Besetzungsverhältnis 50:50 verfeinert. **8**: 200 Aufnahmen,  $\Delta\varphi$ -Aufnahme  $1.0^\circ$ ,  $T = 193(1) \text{ K}$ , Kristallabmessungen  $0.09 \times 0.08 \times 0.07 \text{ mm}^3$ ,  $\text{C}_{72}\text{H}_{102}\text{N}_6\text{Ti}_3$ ,  $M_r = 1195.30$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 24.856(10)$ ,  $b = 14.827(4)$ ,  $c = 18.095(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.45(5)^\circ$ ,  $V = 6326(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.255 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.417 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2568$ ,  $\Theta_{\text{max}} = 25.96^\circ$ , 24357 gemessene Reflexe, 6117 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.4457$ ), 1335 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 339 Parameter. Goodness of Fit ( $F^2$ ) = 0.678, endgültige  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0735$ ,  $wR_2 = 0.1059$ , max./min. Restelektronendichte  $0.415/−0.401 \text{ e \AA}^{-3}$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atomlagen wurden berechnet. **10**: 215 Aufnahmen,  $\Delta\varphi$ -Aufnahme  $1.0^\circ$ ,  $T = 193 \text{ K}$ , Kristallabmessungen  $0.37 \times 0.26 \times 0.06 \text{ mm}^3$ ,  $\text{C}_{147}\text{H}_{152}\text{N}_{16}\text{Ti}_8$ ,  $M_r = 1263.02$ , monoklin, Raumgruppe  $Pc$ ,  $a = 20.6583(7)$ ,  $b = 21.7715(10)$ ,  $c = 15.5313(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.481(3)^\circ$ ,  $V = 6543.8(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.282 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.519 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2644$ ,  $\Theta_{\text{max}} = 25.85^\circ$ , 54156 gemessene Reflexe, 24879 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.1091$ ), 11557 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), 1103 Parameter. Goodness of Fit ( $F^2$ ) = 0.835, endgültige  $R$ -Werte:  $R_1 = 0.0630$ ,  $wR_2 = 0.1170$ , max./min. Restelektronendichte  $0.527/−0.399 \text{ e \AA}^{-3}$ . Alle Nichtwasserstoffatome des Moleküls wurden anisotrop verfeinert, sofern sie nicht fehlgeordnet sind. Die fehlgeordneten Atome wurden auf zwei Positionen mit den Besetzungsverhältnissen 50:50 bzw. 70:30 verfeinert. Die H-Atomlagen wurden berechnet. Die asymmetrische Einheit enthält fünf Lösungsmittelmoleküle (Toluol), die isotrop verfeinert wurden. Alle Strukturen wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) und gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97).<sup>[23]</sup> CCDC-212226 (**4**), CCDC-212223 (**5**), CCDC-212225 (**7**), CCDC-212222 (**8**) und CCDC-212224 (**10**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Für die Molekülstruktur von **5** siehe die Hintergrundinformationen.
- [11] Bereits beschrieben wurde eine kationische  $\text{Ti}^{IV}$ -Verbindung aufgrund von NMR- und MS-Daten: P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Res. Chem. Intermed.* **1996**, *22*, 659–665.
- [12] für die magnetischen Messungen danken wir Herrn Prof. Dr. M. Jansen, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart.
- [13] Zum Vergleich: Für den  $d^2$ -Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(2,2\text{-bpy})]$  wird ein niedrig liegender Triplettzustand gefunden.<sup>[13a]</sup> während  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}(2,2\text{-bpy})]$  diamagnetisch ist.<sup>[13b]</sup> a) A. M. McPherson, B. F. Fieselmann, D. L. Lichtenberger, G. L. McPherson, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3425–3430; b) R. Gyepes, P. T. Witte, M. Horacek, I. Cisarova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 207–213.
- [14] Beispiel:  $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}-\text{NPhMe}]$  2.054(2)  $\text{\AA}$ : J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1042–1044.
- [15] Beispiele Ti-koordinierter N-Heterocyclen:  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{py})_2]^+$  2.285(3), 2.258(3);<sup>[15a]</sup>  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(2,2\text{-bpy})]^{2+}$  2.14(1)  $\text{\AA}$ ;<sup>[15b]</sup>  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(2,2\text{-bpy})]$  2.159(6), 2.127(5)  $\text{\AA}$ .<sup>[13b]</sup> a) A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 241–244; b) U. Thewalt, K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 193–200.
- [16] Siehe Hintergrundinformationen.
- [17] Beispiele für die Bildung zweikerner Komplexverbindungen durch die C-C-Kupplung von N-Heterocyclen: Phthalazinkupplung an  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ ,<sup>[17a]</sup>  $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}]$ ,<sup>[17b]</sup> Phenanthrolin an  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ , Pyridazin an  $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}]$ ,<sup>[17d]</sup> Pyridin an  $\text{Ti}(\text{OR})_2$ ,<sup>[17e]</sup> a) D. R. Corbin, G. D. Stucky, W. S. Willis, E. G. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4298–4299; b) D. J. Berg, J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, *21*, 4622–4631; c) D. R. Corbin, W. S. Willis, E. N. Duesler, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5969–5971; d) W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3329–3335; e) L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4720–4722.
- [18] Zum Vergleich: elektrochemische Kupplung von Pyrimidin zu 4,4-Bipyrimidin,<sup>[18a]</sup> 1,3,5-Triazin zu 4,4-Dihydropyrimidin.<sup>[18b]</sup> a) G. Tapolsky, F. Robert, J. P. Launay, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 761–764; b) H.-S. Chien, M. M. Labes, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2509–2510.
- [19] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 201–221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 171–191; b) W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 160–166.

- [20] a) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; b) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 19–27.
- [21] Aufwändige Synthese von 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen (HAT), teilweise unter Nutzung von Explosivstoffen: Lit. [21a–c], Beispiele für HAT-Komplexe: Lit. [21d]. a) D. Z. Rogers, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3904–3905; b) M. S. P. Sarma, A. W. Czarnik, *Synthesis* **1988**, 72–73; c) J. T. Rademacher, K. Kanakarajan, A. W. Czarnik, *Synthesis* **1994**, 378–380; d) B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801–2804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2656–2659.
- [22] a) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovsky, V. B. Shur, M. E. Volpin, *Metalloorg. Khim.* **1988**, *1*, 526–527; b) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görts, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for Refining Crystal Structures, Universität Göttingen, (Deutschland), **1997**.