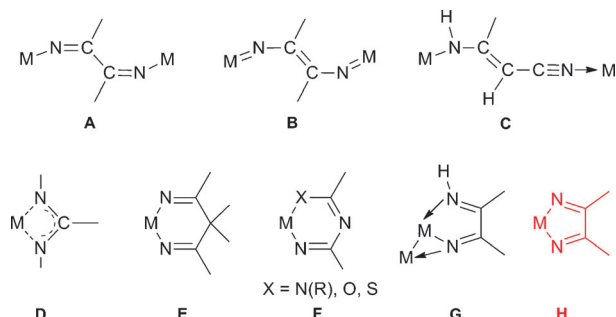


Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen an Gruppe-4-Metallocenen zu 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienen und deren Reaktionen**

Lisanne Becker, Perdita Arndt, Haijun Jiao, Anke Spannenberg und Uwe Rosenthal*

Während der letzten Jahrzehnte waren die Synthese und das Reaktionsverhalten kleiner Metallacyklen der Gruppe 4 von beträchtlichem Interesse, wobei drei- und fünfgliedrige „All-C“-Ringe wie Metallacyclopene, 1-Metallacyclopent-3-ine (Metallacyclopentene), 1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene (Metallacyclocumulene) und 1-Metallacyclopenta-2,3-diene (Metallacycloallene) im Fokus standen.^[1] Die Synthese von Metallacyclopenten erfolgt meist durch eine Reduktion der Metallocendichloride in Gegenwart von Alkinen. Bei einem Überschuss des Alkins können durch die Kupplung von zwei Substraten 1-Metallacyclopenta-2,4-diene gebildet werden.^[2] Diese Ergebnisse veranlassten uns, die Bildung der Heterometallacyklen,^[3] der entsprechenden 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene, durch die Kupplung von zwei Nitrilen zu untersuchen. Nitrile sind für die Entwicklung neuer Synthesestrategien von ganz besonderem Interesse, da sie sehr gebräuchlich und vielseitig sind.

Bei den wenigen bisher gefundenen Nitril-Nitril-Kupplungen bildeten sich verschiedenste Komplexe (Schema 1).



Schema 1. Produkte von Nitril-Nitril-Kupplungsreaktionen.

Verbrückende Liganden des Typs **A**, die aus einer solchen Kupplung resultieren, wurden für Metalle wie Molybdän,^[4] Tantal,^[5] Niob,^[6] Wolfram,^[7] Zirkonium,^[8] Germanium^[9] und Iridium^[10] beobachtet. Bei Reaktionen von bestimmten Titan-komplexen sind solche Produkte ebenfalls dann aufgetreten, wenn eine Oxidation des Metalls von Ti^{III} zu Ti^{IV}

stattfand.^[11] Eine reduktive Kupplung von Nitrilen an Ti^{II} unter Beteiligung von vier Elektronen führt zu Endimido-liganden [N–C(R)=C(R)–N]^{4–} (**B**).^[12]

Die Entstehung des fünfgliedrigen Brückenliganden in **C** erfolgt bei der Umsetzung von [Sr(dpp-bian)(thf)₄] (dpp-bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthol) mit Acetonitril.^[13] Im Unterschied zu den vorher genannten Reaktionen wird dazu ein Nitril zunächst zu einem Keteniminatliganden deprotoniert, und im Anschluss erfolgt die Kupplung des α -Kohlenstoffatoms des zweiten Nitrils mit dem β -Kohlenstoffatom der Keteniminateneinheit.

Des Weiteren sind vier-, fünf- und sechsgliedrige Metallacyklen als Produkte von Nitril-Nitril-Kupplungen möglich. Der Ringschluss wird meist durch eine daraus resultierende Stabilisierung oder eine Wechselwirkung mit einem Zusatzliganden begünstigt. Nach unserer Kenntnis wurden bisher nur zwei viergliedrige Ringe (**D**), einer für Yttrium^[14] und einer für Titan,^[15] durch eine N-C-Kupplung von Nitrilen erhalten.

Die Trimerisierung von Acetonitril an (CH₃)₃M (M = Al, Ga, In) führt zu sechsgliedrigen Ringen (**E**).^[16] Durch eine Dimerisierung von Nitrilen können ebenfalls solche Komplexe gebildet werden.^[17] Der erste Reaktionsschritt ist hierbei immer eine Insertion der N-C-Gruppe in eine M-C-Bindung. Die anschließende C-C-Kupplung mit einem zweiten Nitril findet daher nicht zwingend zwischen den Nitrilen statt. Derartige Verbindungen, die formal das Produkt einer Nitril-Nitril-Kupplung sind, wurden für Zinn^[17b] und Scandium^[17c] isoliert. Sechsgliedrige Ringe des Typs **F** mit X = N(R) können entweder in einer stufenweisen Kupplung von drei Nitrilen^[18] oder von zweien an [Cp*Ti{MeC(NiPr)₂}(NNCPh₂)]^[19] (Cp* = η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl) gebildet werden. Zudem führen Umsetzungen der Intermediate [Cp*₂Zr=X] mit zwei Nitrilen zu ähnlichen Produkten (**F**) mit X = O, S.^[20]

Fünfgliedrige Ringe des Typs **G** als Resultat einer Nitril-Nitril-Kupplung sind sehr selten, aber bekannt für Wolfram^[7b,21] und Rhenium.^[22] Diese besonderen Strukturen werden durch die zusätzliche Koordination eines Stickstoffatoms an ein zweites Metallatom und ein Wasserstoffatom als Substituent am zweiten Stickstoffatom stabilisiert. Ein ähnlicher Protonentransfer zur Stabilisierung wurde bereits für die Produkte von Alkin-Nitril-Kupplungen nachgewiesen, bei denen 1-Metalla-2-azacyclopenta-2,4-diene als Intermediate auftreten.^[23]

Die ausgewählten Beispiele **A–G** verdeutlichen insgesamt, wie komplex Kupplungsreaktionen von Nitrilen sind. Ob der erste Reaktionsschritt eine Koordination, eine Reduktion, eine Deprotonierung oder eine Insertion ist, hängt stark vom Metall, dem Liganden und der Struktur der Nitrile

[*] Dipl.-Chem. L. Becker, Dr. P. Arndt, Dr. H. Jiao, Dr. A. Spannenberg, Prof. Dr. U. Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: uwe.rosenthal@catalysis.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (RO 1269/8-1) für die finanzielle Unterstützung.

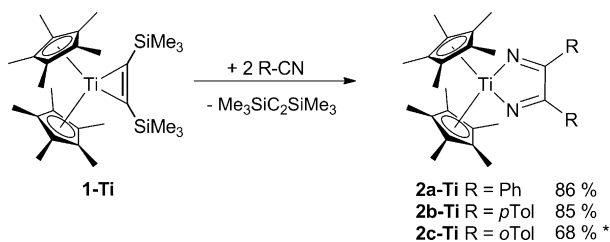
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303748> zu finden.

ab. Die gewünschte C-C-Kupplung findet erst im zweiten Schritt statt und liefert daher so viele verschiedene Produkte. Allerdings sind stabile 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene (**H**) als Produkte von Nitril-Nitril-Kupplungen äußerst selten, und es gibt nach unserer Kenntnis bisher nur zwei Hinweise für eine derartige Reaktion. Für Aluminium^[24] und Zirkonium^[25] wurden solche Verbindungen isoliert und durch Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren charakterisiert, aber ohne Röntgenkristallstrukturanalysen. Die Zirkoniumverbindung reagiert mit H₂ zu dem Bis(iminyl)komplex [Cp*₂Zr(N=CHpTol)₂] (vermutlich über [Cp*₂ZrH₂] und ein freies Nitril). Zusätzlich wurde beobachtet, dass in einer Mischung von zwei verschiedenen 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienen ein Austausch der Nitrile stattfindet. Dabei bildet sich ein nahezu statistisch verteiltes Gemisch der gekreuzten Metallacyklen, was auf die Reversibilität der Kupplung hindeutet. Diese Ergebnisse wurden nie publiziert, sondern nur in einem Artikel erwähnt.^[17c]

Die Tatsache, dass es nur wenige Informationen zur Bildung von 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienen über eine Nitril-Nitril-Kupplung gibt, motivierte uns, die Reaktionen von Metallocen-Komplexen der Gruppe 4 mit Nitrilen im Detail zu untersuchen. Erst kürzlich haben wir diesbezüglich erste Ergebnisse über die Reaktionen mit den mono- und diphenylierten Acetonitrilen PhCH₂CN und Ph₂CHCN veröffentlicht, die, in Abhängigkeit vom Metall und den Cp-Liganden, zu verschiedensten Produkten führten.^[15] Diese Untersuchungen der Elementarschritte von Kupplungsreaktionen sind wichtig für nachfolgende synthetische und katalytische Anwendung von Nitrilen.

Hier präsentieren wir die Synthese, die strukturellen und energetischen Eigenschaften sowie das Reaktionsverhalten der Komplexe **2a-Ti-2c-Ti** und **2a-Zr-2c-Zr**, die durch Reaktionen von [Cp*₂M(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] (**1-Ti**: M = Ti; **1-Zr**: M = Zr) mit zwei Äquivalenten der entsprechenden Nitrile erhalten wurden (Schema 2 und 3). Die analogen Komplexe mit Cp (Cp = Cyclopentadienyl) anstelle von Cp* reagierten mit diesen Substraten nicht zu vergleichbaren Verbindungen.^[26]

Die Zugabe von zwei Äquivalenten eines Nitrils zu einer Lösung von [Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] (**1-Ti**)^[27] in Toluol führt bei erhöhter Temperatur zu einer Dissoziation des Alkins, und durch Nitril-Nitril-C-C-Kupplung bilden sich die 1-Titana-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene **2-Ti** (Schema 2), die in hohen Ausbeuten als rote Kristalle isoliert wurden. Im Fall von **2a-Ti** und **2b-Ti** waren diese für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Ein Beispiel ist in Abbildung 1



Schema 2. Synthese der 1-Titana-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene (* = Ausbeute NMR-spektroskopisch bestimmt).

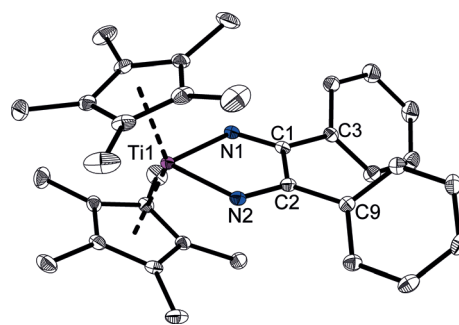


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a-Ti** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.540(2), C1–N1 1.274(2), C2–N2 1.276(2), Ti1–N1 2.006(1), Ti1–N2 2.006(1); C1–N1–Ti1 115.54(9), C2–N2–Ti1 115.60(9), N1–C1–C2 114.28(11), N2–C2–C1 114.10(11).

(**2a-Ti**) mit C-N-Doppelbindungen von C1–N1 1.274(2) und C2–N2 1.276(2) Å und einer C-C-Einfachbindung von 1.540(2) Å im Metallacyclus dargestellt.

Beim Vergleich der wichtigsten Strukturparameter des Diazacyclopentadien-Komplexes **2a-Ti** mit dem Diazacyclopenten-Komplex [Cp₂Ti(–N(H)C(Ph)=C(Ph)N(H)–)] (Tabelle 1) zeigen sich signifikante Unterschiede in der

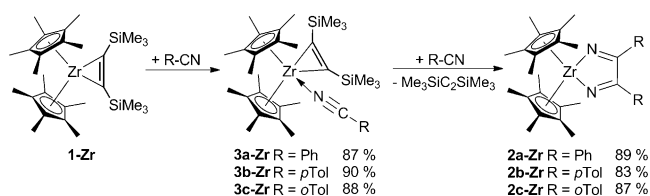
Tabelle 1: Vergleich von Abständen [Å] und Winkeln [°] in **2a-Ti** und im Diazacyclopenten-Komplex [Cp₂Ti(–N(H)C(Ph)=C(Ph)N(H)–)].^[28]

	2a-Ti	[Cp ₂ Ti(N(H)C(Ph)C(Ph)N(H))]
N–M	2.006(1)	2.036(2)
	2.006(1)	2.005(2)
C–N	1.274(2)	1.360(3)
	1.276(2)	1.357(3)
C1–C2	1.540(2)	1.400(4)
C–N–M	115.54(9)	108.9(2)
	115.60(9)	111.6(2)

Geometrie der Metallacyklen.^[28] In der letzteren Verbindung ist der fünfgliedrige Ring entlang der N1–N2-Achse mit 32.1° gefaltet, während **2a-Ti** nahezu planar ist (Winkel zwischen den durch Ti1, N1, N2 und N1, C1, C2, N2 definierten Flächen: 0.81°).

Bei der analogen Reaktion der Zirkoniumverbindung [Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] (**1-Zr**)^[29] wird im Unterschied zu **1-Ti** im ersten Schritt lediglich die Koordination des Nitrils bei Raumtemperatur ohne eine Weiterreaktion mit einem zweiten Substrat beobachtet (Schema 3, **3-Zr**). Erst eine Temperaturerhöhung führt zur Freisetzung des Alkins, und durch eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung bilden sich die gewünschten Produkte **2-Zr** (Schema 3). Die beschriebenen Reaktionen belegen deutlich die Bevorzugung eines dissoziativen Reaktionsweges bei Titan und eines assoziativen beim Zirkonium, was schon häufig gezeigt wurde und durch die Größe der Metalle bestimmt wird.^[1d]

Von der zu **2-Ti** isostrukturellen Verbindung **2a-Zr** ließen sich gelbe Kristalle isolieren. Zusätzlich verfolgten wir die



Schema 3. Synthese der 1-Zircona-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene.

Umwandlung von **3-Zr** zu **2-Zr** durch ^1H -NMR-Spektroskopie. Ein ähnliches Reaktionsverhalten von **1-Zr** wurde erst kürzlich von uns in der Reaktion mit Ph_2CHCN beschrieben. Aufgrund des acidischen Protons in Nachbarschaft zur Nitrilfunktion war dort der zweite Reaktionsschritt allerdings ein Protonentransfer anstelle der bemerkenswerten Kupplung, die wir hier beobachten.^[15] Die Komplexe **3-Zr** fielen in hohen Ausbeuten als blaue Kristalle an, wobei die von **3a-Zr** für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 2). **3a-Zr** zeigt das gleiche Strukturmotiv, das bereits für $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{NCCHPh}_2)]$ gefunden wurde.^[15]

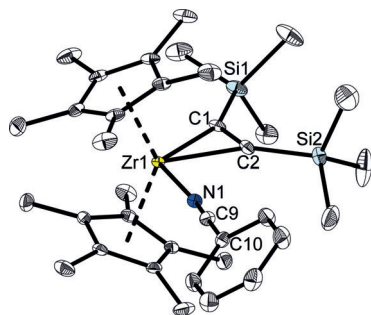
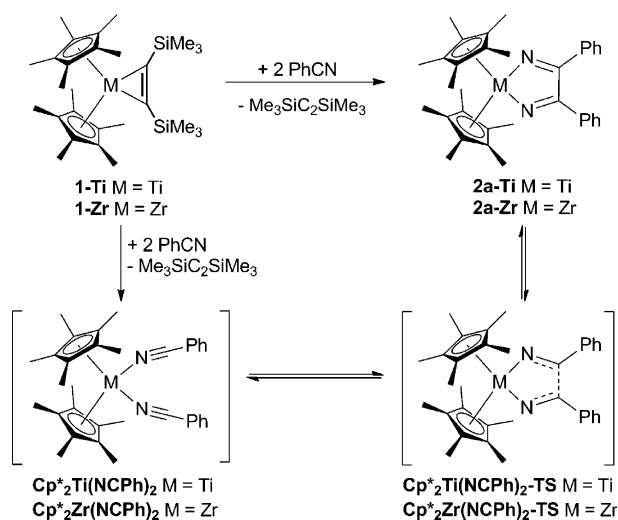


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3a-Zr** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Angabe der entsprechenden Werte des zweiten Moleküls der asymmetrischen Einheit in eckigen Klammern: C1–C2 1.314(3) [1.306(3)], Zr1–N1 2.269(2) [2.281(2)], N1–C9 1.152(3) [1.143(3)]; C2–C1–Zr1 73.80(12) [73.87(12)], N1–C9–C10 178.7(2) [176.5(2)].

Für ein besseres Verständnis des Reaktionsverhaltens von **1-Ti** und **1-Zr** mit Nitrilen haben wir die energetischen Veränderungen während der Reaktion berechnet. Diese Berechnungen wurden unter Einbeziehung der Realgrößen für die Moleküle **1-Ti** und **1-Zr** sowie für PhCN und CH_3CN auf BP86-Niveau mit dem TZVP-Basissatz für Nichtmetallelemente und dem Pseudopotentialbasissatz LANL2DZ für die Schweratome Ti und Zr durchgeführt. Die berechneten Strukturparameter für **1-Ti** und **1-Zr** stimmen exzellent mit den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse überein. Die Details der Berechnungen sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

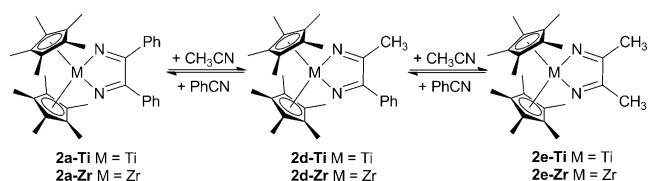
Die Substitution des Alkins in **1-Ti** und **1-Zr** durch zwei PhCN -Moleküle unter Bildung von $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{NCPH})_2]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{NCPH})_2]$ (Schema 4) ist stark exergonisch mit Reaktionsenergien von 20.9 bzw. 18.2 kcal mol^{-1} , womit deren thermodynamische Wahrscheinlichkeit gegeben ist. Für die



Schema 4. Berechneter Reaktionsweg von **1-Ti/1-Zr** zu **2a-Ti/2a-Zr**.

Kupplung der beiden Nitrile in $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2]$ wurden die Übergangszustände $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2]\text{-TS}$ ermittelt, wobei die Energiebarrieren bei 10.3 kcal mol^{-1} für $\text{M}=\text{Ti}$ und 9.6 kcal mol^{-1} für $\text{M}=\text{Zr}$ liegen. Die Bildung von **2a-Ti** ist mit $-1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und die von **2a-Zr** mit $-3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergonisch. Diese sehr niedrigen Werte belegen die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion von **2a-M** zu $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2]$ (die Energiebarriere der Rückreaktion liegt bei 11.9 bzw. 12.2 kcal mol^{-1} für **2a-Ti** bzw. **2a-Zr**) sowie die mögliche Existenz eines Gleichgewichts zwischen **2a-M** und $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2]$. Die freie Reaktionsenergie für die gesamte Reaktion von **1-Ti** zu **2a-Ti** beträgt $-22.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und für die Reaktion von **1-Zr** zu **2a-Zr** $-21.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Die Untersuchung der Reaktion von **2a-Ti** und **2a-Zr** mit CH_3CN zeigt, dass zusätzlich zu **2a-Ti** und **2a-Zr** zwei neue Verbindungen gebildet werden: die 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene mit zwei Substituenten $\text{R}=\text{CH}_3$ (**2e-Ti** und **2e-Zr**) und der gemischte Komplex mit einem $\text{R}=\text{CH}_3$ und dem anderen $\text{R}=\text{Ph}$ (**2d-Ti** und **2d-Zr**) (Schema 5).

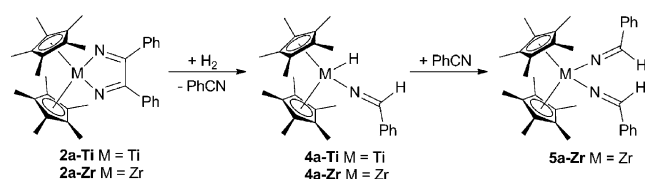


Schema 5. Austauschreaktion der Nitrile.

Tatsächlich zeigen unsere Berechnungen, dass die Änderung der freien Energie nur $-1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ von **2a-Ti** zu **2d-Ti** und $-2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ von **2d-Ti** zu **2e-Ti** beträgt. Die entsprechenden Werte von **2a-Zr** zu **2d-Zr** und **2d-Zr** zu **2e-Zr** sind -1.4 bzw. $-0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der unterschiedliche sterische Anspruch der Substituenten ($\text{R}=\text{CH}_3$ und Ph) bewirkt diese recht geringen Energiedifferenzen. Diese kleinen Werte ermöglichen die Einstellung des Gleichgewichts, welches experimentell beobachtet wurde.

Die Kupplungsreaktion von CH_3CN an **1-Ti** und **1-Zr** wurde ebenfalls berechnet, wobei die Strukturoptimierung direkt, ohne Energiebarrieren, zu **2e-Ti** und **2e-Zr** führte. Allerdings konnte dies experimentell nicht bestätigt werden. Daher ist die Nitril-Austauschreaktion wichtig für die Synthese und mögliche Isolierung dieser Verbindungen. In vielerlei Hinsicht erinnert dieses Verhalten an die 1-Metallacyclopenta-2,4-diene der Gruppe 4, die durch Ringöffnung zu Bis(alkin)-Komplexen reagieren und anschließend ein Alkin freisetzen können.^[22a,30]

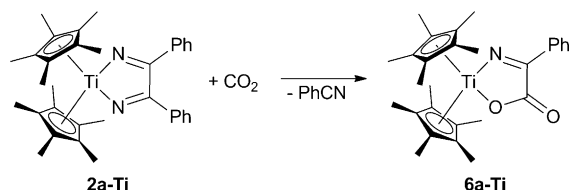
Des Weiteren wurde das Reaktionsverhalten der 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene gegenüber H_2 , CO_2 und HCl untersucht. Die Verfolgung der Reaktion von **2a-Zr** mit H_2 bei Raumtemperatur durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung von **4a-Zr** und freiem PhCN (Schema 6). Beim Erwärmen der Produkte erfolgt eine In-



Schema 6. Reaktion von **2a-Ti** und **2a-Zr** mit H_2 .

sertion des freien Nitrils zur Verbindung **5a-Zr**. Derartige Insertionen in eine M-H-Bindung sind bekannt.^[17c,31] Demgegenüber reagiert **2a-Ti** nicht bei Raumtemperatur mit H_2 . Durch Erwärmen des Gemischs auf 65°C für drei Tage erfolgt eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt **4a-Ti**. Eine Insertion des Nitrils wird bei weiterem Erwärmen nicht beobachtet.

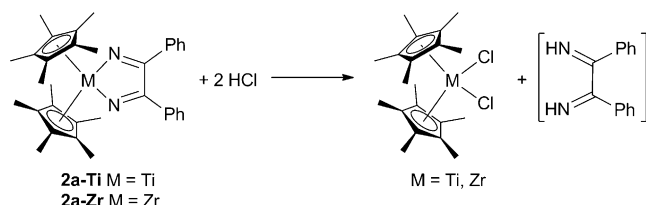
Ein Austausch eines Nitrils findet auch bei der Reaktion von **2a-Ti** mit CO_2 statt. Als Folge einer C-C-Kupplung zwischen CO_2 und dem Mono(nitril)-Komplex bildet sich **6a-Ti** (Schema 7). Dies untermauert die Existenz eines Gleichge-



Schema 7. Reaktion von **2a-Ti** mit CO_2 .

wichts zwischen dem Metallacyclus **2a-Ti** und einem Bis(nitril)-Komplex in Lösung (Schema 4). Dagegen reagiert die analoge Zirkoniumverbindung **2a-Zr** mit CO_2 bei Raumtemperatur zu einem komplexen Gemisch. Eine Kupplungsreaktion von Nitrilen mit CO_2 wurde bisher nur selten gefunden,^[32] und nach unserem Wissen in dieser Art noch nie für Metalle der Gruppe 4.

Im Vergleich zu diesen Austauschreaktionen erfolgt die Freisetzung des Diimins in der Reaktion mit HCl . Bedauerlicherweise sind diese Diimine bei Raumtemperatur nicht stabil,^[33] die entsprechenden Metallocendichloride konnten jedoch isoliert werden (Schema 8).



Schema 8. Reaktion von **2a-Ti** und **2a-Zr** mit HCl .

Wir konnten eine bemerkenswerte C-C-Kupplung zwischen zwei Nitrilen bewerkstelligen, die zur Bildung der ungewöhnlichen gespannten 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene führt. Im Fall der Zirkoniumverbindung $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**1-Zr**) isolierten wir zudem **3-Zr** als Intermediat. Wir haben die strukturellen und energetischen Eigenschaften der fünfgliedrigen Ringe sowie deren Reaktionsverhalten untersucht. Dies zeigt uns, dass die neue C-C-Bindung relativ labil ist und leicht gespalten werden kann. Die darauf folgende Freisetzung eines Nitrils und der Einbau eines zweiten Substrats an dessen Stelle besitzen großes Potential für neue Synthesen, was derzeit untersucht wird.

Eingegangen am 2. Mai 2013,

veränderte Fassung am 25. Juli 2013

Online veröffentlicht am 11. September 2013

Stichwörter: DFT-Rechnungen · Metallacyclen · Metallocene · Nitril-Nitril-Kupplung

- [1] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456–471; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 719–728; c) N. Suzuki, D. Hashizume, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1307–1326; d) T. Beweries, U. Rosenthal, *Science of Synthesis Knowledge Updates 2011/4*; e) D. S. K. Podiyanchari, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, J. L. Petersen, G. Kehr, G. Erker, N. Suzuki, S. Yuasa, K. Hagimori, S. Inoue, T. Asada, T. Takemoto, Y. Masuyama, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10811–10816; f) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1996–2007; g) N. Suzuki, T. Shimura, Y. Sakaguchi, Y. Masuyama, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1781–1788.
- [2] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.
- [3] T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 18–28.
- [4] a) Y.-C. Tsai, F. H. Stephens, K. Meyer, A. Mendiratta, M. D. Gheorghiu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, *22*, 2902–2913; b) Y.-C. Tsai, M. J. A. Johnson, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10426–10427.
- [5] a) F. A. Cotton, W. T. Hall, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3525–3528; b) F. A. Cotton, W. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5094–5095.
- [6] P. A. Finn, M. S. King, P. A. Kilty, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 220–221.
- [7] a) C. G. Young, C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6412–6414; b) L. P. H. Lopez, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 3857–3865.
- [8] U. Segerer, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2838–2842.

- [9] C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fetting, G. H. Spikes, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17530–17541.
- [10] R. J. Burford, W. E. Piers, M. Parvez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3826–3830.
- [11] a) E. J. M. De Boer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 41–45; b) E. J. M. De Boer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 53–57; c) B. N. Diel, P. J. Deardorff, C. M. Zelenski, C. Incarvito, L. Liable-Sands, A. M. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3902–3910; d) F. Rehbaum, K.-H. Thiele, S. I. Trojanov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 327–333.
- [12] a) R. Duchateau, A. J. Williams, S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4863–4866; b) K. M. Doxsee, L. C. Garner, J. J. Juliette, J. K. M. Mouser, T. J. R. Weakley, H. Hope, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4321–4332.
- [13] I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, O. V. Rassadin, G. K. Fukin, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5749–5757.
- [14] W. Yi, J. Zhang, Z. Chen, X. Zhou, *Organometallics* **2012**, *31*, 7213–7221.
- [15] L. Becker, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4230–4237.
- [16] a) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 739–745; b) M. R. Kopp, T. Kräuter, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Organometallics* **1998**, *17*, 4226–4231; c) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1246–1248.
- [17] a) Y. S. N. Barroso, J. Cui, J. M. Carretas, A. Cruz, I. C. Santos, M. T. Duarte, J. P. Telo, N. Marques, A. M. Martins, *Organometallics* **2009**, *28*, 3449–3458; b) Sn: P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1699–1700; c) Sc: J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443–450; d) Ti: K. M. Doxsee, J. B. Farahi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7239–7240; e) Ti: K. M. Doxsee, J. B. Farahi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1452–1454; f) Ti: K. M. Doxsee, J. B. Farahi, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8889–8898.
- [18] a) T. M. Cameron, A. S. Gamble, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Chem. Commun.* **2002**, *0*, 1148–1149; b) E. J. Schelter, D. E. Morris, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Chem. Commun.* **2007**, 1029–1031.
- [19] P. J. Tiong, L. R. Groom, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4198–4216.
- [20] a) M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1992**, *11*, 761–777; b) M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8751–8753.
- [21] J. T. Barry, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1974–1990.
- [22] a) D. Esjornson, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3066–3067; b) D. Esjornson, D. R. Derringer, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2821–2829.
- [23] a) G. Erker, R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 179–188; b) P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, *Organometallics* **1995**, *14*, 2969–2976; c) J. Zhao, S. Zhang, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2011**, *30*, 3464–3467.
- [24] C. Cui, S. Köpke, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, B. Wrackmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9091–9098.
- [25] P. T. Wolczanski, Dissertation, California Institute of Technology, **1981**.
- [26] Wir vermuten, dass in der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ mit Arylnitrilen eine C-C-Bindungsspaltung stattfindet und die paramagnetischen Cyan-verbrückten Komplexe $[(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN}))_n]$ ($n=3$ $[M]^+=612$; $n=4$ $[M]^+=816$) gebildet werden, die bereits in der Literatur beschrieben wurden (R. Coutts, P. C. Wailes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, *3*, 1–5; P. Schinnerling, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 41–45). Die Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ mit Nitrilen führt zu einem undefinierbaren Gemisch.
- [27] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206.
- [28] A. Tillack, P. Arndt, A. Spannenberg, R. Kempe, T. Zippel, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 2038–2042.
- [29] J. Hiller, U. Thewalt, M. Polasek, L. Petrusova, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* **1996**, *15*, 3752–3759.
- [30] C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 179–188.
- [31] Ausgewählte Beispiele: a) Y. Yu, A. R. Sadique, J. M. Smith, T. R. Dugan, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, C. J. Flaschenriem, E. Bill, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6624–6638; b) M. Temprado, J. E. McDonough, A. Mendiratta, Y.-C. Tsai, G. C. Fortman, C. C. Cummins, E. V. Rybak-Akimova, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9380–9389; c) A. Y. Khalimon, P. Farha, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 455–457; d) W. J. Evans, E. Montalvo, S. E. Foster, K. A. Harada, J. W. Ziller, *Organometallics* **2007**, *26*, 2904–2910.
- [32] A. Mendiratta, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7319–7321.
- [33] P. Kang, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9629–9638.