

# NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Konstitution von Benzyl- und 1-Naphthylmethyl-Verbindungen des Titaniums, Zirconiums und Hafniums

Joachim Scholz, Michael Schlegel und Karl-Heinz Thiele\*

Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“, Sektion Chemie,  
Otto-Nuschke-Straße, DDR-4200 Merseburg

Eingegangen am 5. Dezember 1986

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $T = 298\text{ K}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Tetrabenzylverbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; 1-3$ ) und der benzylanalogen 1-Naphthylmethyl-Derivate  $(1-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2)_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; 4-6$ ) lassen keine besonderen Bindungsverhältnisse erkennen, die aufgrund von Röntgenstrukturuntersuchungen bei 1-3 vermutet wurden. Bei einem Austausch von Benzylgruppen in 1 und 2 gegen Halogenatome, d.h. in Verbindungen des Typs  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{MHal}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}; \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1-3; 7-21$ ), zeigt  $\delta_{\text{CH}_2}$  empfindlich die veränderte Elektronendichte an den Metallatomen an. Demgegenüber werden aus den chemischen Verschiebungen der Phenyl-C- und -H-Atome keine Veränderungen der Art der Benzyl-Metall-Bindung sichtbar. Diese zeigen sich jedoch beim schrittweisen Austausch von Benzylgruppen gegen Cp-Reste. Während in 1-3 eine  $\eta^1$ -Koordination der Benzylreste anzunehmen ist, liegen in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (23) und  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (25)  $\eta^1$ -gebundene Benzylgruppen vor. – In Gegenwart von Donorliganden (THF, Pyridin) wird für 3 und 6  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch ebenfalls eine Änderung der Bindungsart der Organylreste an das Zentralatom nachgewiesen.

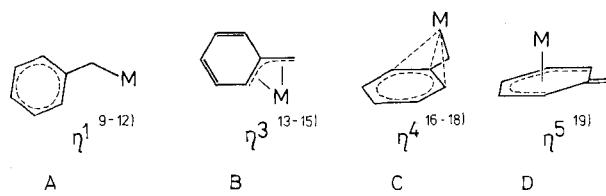
Die durch Röntgenkristallstrukturanalysen ermittelten Molekülstrukturen der Tetrabenzylverbindungen des Titaniums 1 und Zirconiums 2<sup>1)</sup> sowie Hafniums 3<sup>2)</sup> lassen vermuten, daß in diesen im Gegensatz zum nahezu ideal tetraedrisch gebauten Tetrabenzylzinn spezielle Bindungsverhältnisse zu einer Verzerrung der tetraedrischen Struktur führen. Bemerkenswert sind die teilweise anomal verkleinerten  $\text{M}-\text{C}-\text{C}$ -Winkel, wodurch die Abstände zwischen den *ipso*-C-Atomen der Phenylringe (C-1) und den Übergangsmetallatomen verringert werden<sup>3)</sup>. Zahlreiche Versuche, diese ungewöhnlichen Strukturparameter mit den Ergebnissen IR-<sup>4)</sup> und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen<sup>2,5)</sup> zu korrelieren, blieben allerdings unbefriedigend. Bessere Erfolge versprach demgegenüber die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, die inzwischen routinemäßig zur Strukturaufklärung von Metallorganylen eingesetzt wird<sup>6)</sup>. Es erschien deshalb lohnenswert zu überprüfen, inwieweit sich die durch die Röntgenkristallstrukturuntersuchungen ermittelten Strukturparameter in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten widerspiegeln. In diesem Zusammenhang sind auch die teils länger bekannten, teils erst kürzlich hergestellten Benzyltitanium- und -zirconiumhalogenide<sup>7)</sup> sowie die benzylanalogen 1-Naphthylmethyl-Verbindungen<sup>8)</sup> von Interesse. Diese bieten die Möglichkeit, den Einfluß von am Metall gebundenen Halogenatomen und des erweiterten  $\pi$ -Elektronensystems der Naphthylmethyl-Reste auf die Ligand-Metall-Wechselwirkung zu untersuchen.

## NMR Spectroscopic Investigations on the Constitution of Benzyl and 1-Naphthylmethyl Compounds of Titanium, Zirconium, and Hafnium

$^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of tetrabenzyl compounds  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; 1-3$ ) and analogous 1-naphthylmethyl derivatives  $(1-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2)_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; 4-6$ ) do not show noticeable changes in their bonding properties which were postulated on the basis of X-ray structure analyses of 1-3. On exchanging benzyl groups in 1 and 2 against halogen atoms leading to the compounds  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{MHal}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1-3; 7-21$ ) the  $\delta_{\text{CH}_2}$  values indicate sensitively the alternation of electron density at the metal atoms. In contrast, no alternation of the benzyl group-metal bonds is indicated by the chemical shifts of the phenyl group C and H atoms, but it becomes evident when benzyl groups are substituted by Cp. Whilst in 1-3 a  $\eta^1$ -coordination of the benzyl groups can be assumed, these groups are  $\eta^1$ -bonded in  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (23) and  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (25). Furthermore, an alternation of the coordination systems could be proved in case of 3 and 6 in the presence of donor molecules (THF, pyridine).

## Ergebnisse und Diskussion

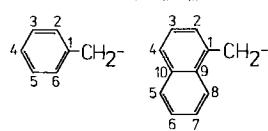
Im Gegensatz zu anderen eliminationsstabilen Organylresten kann der Benzylrest nicht nur durch einfache  $\text{M}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen ( $\eta^1$ ) an Übergangsmetallatome gebunden sein, sondern er vermag auch durch Einbeziehung von  $\pi$ -Elektronen des Phenylringes in das Bindungssystem mehrere Koordinationsstellen an den Metallatomen zu besetzen ( $\eta^n$ ,  $n > 1$ ) (A-D).



Dieses flexible Bindungsverhalten ist möglich, weil im Gegensatz zu einfachen Carbanionen die negative Ladung im Benzyl-Anion nicht ausschließlich am Methylenkohlenstoffatom fixiert ist, sondern durch Mesomerie mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Phenylrings delokalisiert wird<sup>20)</sup>. NMR-spektroskopisch gelang darüber hinaus der Nachweis, daß unterschiedliche Bindungsformen von Benzylresten miteinander im Gleichgewicht stehen können und eine Änderung der Bindungssituation bereits durch eine Variation der Aufnahmebedingungen der NMR-Spektren, z.B. der Meßtemperatur, möglich ist<sup>21)</sup>.

Den bei 298 K in  $C_6D_6$  aufgenommenen  $^{13}C$ -NMR-Spektren von **1** und **2**<sup>5)</sup> wie auch von dem des hier erstmals vermessenen  $(C_6H_5CH_2)_4Hf$  (**3**) (vgl. Tab. 1) sind keine Hinweise auf eine Einbeziehung der Phenylringe in die Metall-Ligand-Bindung zu entnehmen. Insbesondere wird die aus den Molekülstrukturen von **1**–**3** ersichtliche drastische Vergrößerung des Abstandes  $M-C-1$  nicht durch entsprechende deutliche Verschiebungssänderungen des C-1-Signals gegenüber rein organischen Benzylverbindungen angezeigt.

Tab. 1.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von Tetrabenzyl- und Tetrakis(1-naphthylmethyl)titanium-, -zirconium und -hafnium ( $\delta$ -Werte bezogen auf TMS; 90 MHz ( $^1H$ ) bzw. 22.635 MHz ( $^{13}C$ ); 298 K;  $C_6D_6$ )



Verbindung	$^1H$ -NMR				
	CH <sub>2</sub>	2,6-H <sup>a)</sup>	3-H bis 5-H <sup>b)</sup>	$\Delta$ <sup>c)</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>d)</sup>
$(PhCH_2)_4Ti$ <sup>e)</sup>	<b>1</b>	2.81	6.62	7.07	0.45
$(PhCH_2)_4Zr$ <sup>e)</sup>	<b>2</b>	1.53	6.38	7.07	0.69
$(PhCH_2)_4Hf$	<b>3</b>	1.48	6.50	6.97	0.47
					98.4 (132)
					72.3 (136)
					83.2 (128)
					$^{13}C$ -NMR
					C-2,6 u. C-3,5
					C-4
<b>1</b>	142.4		129.9	129.0	124.5
<b>2</b>	141.0		130.7	128.5	124.3
<b>3</b>	138.6		130.0	128.7	124.5
					C-1
					C-9
					C-10
<b>4</b>	140.1		131.8	135.0	
<b>5</b>	137.8		131.9	135.4	
<b>6</b>	136.5		132.4	135.0	
					C-2 – C-8
<b>4</b>	124.9	125.7	126.2	126.5	128.1
<b>5</b>	123.3	125.0	125.2	125.6	127.6
<b>6</b>	124.9	125.3	125.8	126.3	126.8
					129.2
					129.3

<sup>a)</sup> Zentrum des Doublets, in Klammern  $^3J_{HH}$  in Hz. — <sup>b)</sup> Zentrum des Multipletts. — <sup>c)</sup> Verschiebungsdifferenz Multiplett – Doublett. — <sup>d)</sup> In Klammern  $^1J_{CH}$  in Hz. — <sup>e)</sup> Vgl. auch Lit.<sup>5)</sup>.

Im Fall der benzylanalogen 1-Naphthylmethyl-Verbindungen  $(1-C_{10}H_7CH_2)_4M$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ; **4**–**6**) wäre eine Verstärkung der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen der Naphthylsysteme und dem Übergangsmetallatom zu erwarten, da durch die Erweiterung der aromatischen Systeme auf zwei Ringe deren Resonanzenergie gegenüber derjenigen eines Phenylringes relativ abnimmt. Die  $^{13}C$ -NMR-Signale der C-Atome der Naphthylgruppen von **4**–**6** erscheinen jedoch abermals nur in dem für linear kondensierte polycyclische Aromaten cha-

rakteristischen engen Bereich zwischen 120 und 140 ppm (Tab. 1), was als ein Beweis für eine gleichmäßige Ladungsverteilung gilt und somit im vorliegenden Fall keinen Hinweis auf die vermutete intramolekulare  $\pi$ -Koordination gibt.

Infolge des Substituenten an der C-1-Position werden an allen weiteren Ringkohlenstoffatomen induktive und Mesomerieeffekte sowie sterische und Anisotropieeffekte in unterschiedlichem Maße wirksam, so daß auf eine Zuordnung dieser Signale verzichtet wurde. Eine Ausnahme bilden die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome C-1, C-9 und C-10, die sich wegen ihrer geringen Intensität von den übrigen Signalen unterscheiden und deren Zuordnung durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>22)</sup> als gesichert gelten kann.

Auffallend in den angeführten  $^{13}C$ -NMR-Spektren ist die Lage der Signale der am Metall gebundenen Methylen-C-Atome bei tiefem Feld (vgl. Tab. 1). Außerdem wird für die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-chemischen Verschiebungen der  $CH_2$ -Gruppe kein einheitlicher Trend beobachtet. Dieser Sachverhalt, der auch bei anderen Alkylverbindungen dieser Metalle festgestellt wurde<sup>23)</sup>, beweist nachdrücklich, daß das einfache Elektronegativitätsmodell für eine Interpretation der  $^{13}C$ -NMR-Resonanzen der am Übergangsmetall direkt gebundenen C-Atome überfordert ist.

Von Interesse ist die Aufspaltung der  $^1H$ -NMR-Signale der Naphthylprotonen in ein Multiplett und ein Doublett. Eine analoge Aufspaltung wird für die Signale der Phenylprotonen bei den Tetrabenzylverbindungen beobachtet. Während diese bei **2** mit 0.69 ppm den größten Wert erreicht, liegen die  $\Delta$ -Werte bei allen drei 1-Naphthylmethyl-Verbindungen oberhalb von 1 ppm. Legt man dieser Aufspaltung das beobachtete Intensitätsverhältnis der Signale von 6:1 zugrunde und berücksichtigt die Größe der Kopplungskonstanten  $^3J_{HH}$  der Doublets von 6–8 Hz, die im Bereich miteinander koppelnder *ortho*-Protonen in Aromaten liegen, so können die Signalgruppen entsprechend der in Tab. 1 vorgenommenen Protonenbezeichnung zwangsläufig zugeordnet werden.

Eine vergleichbare Signalaufspaltung im aromatischen Bereich zeigt das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Benzylthoriumkomplexes  $(Me_5C_5)Th(CH_2C_6H_5)_3$ , für den als charakteristisches Strukturmerkmal eine  $\eta^4$ -Bindung der Benzylgruppen nachgewiesen wurde, die mit einer starken Annäherung des C-1-Ringkohlenstoffatoms und notwendigerweise auch der Wasserstoffatome 2-H und 6-H an das Koordinationszentrum verbunden ist<sup>17,18)</sup>.

Ein stufenweiser Austausch von Benzylgruppen homoleptischer Benzyl-Übergangsmetallverbindungen durch geeignete Substituenten ermöglicht es, diejenigen NMR-Parameter zu erfassen, die besonders empfindlich auf Strukturveränderungen reagieren. So nimmt bei Benzyltantalchloriden  $(C_6H_5CH_2)_nTaCl_5-n$  ( $n = 3, 4, 5$ ) die  $^{13}C$ -NMR-chemische Verschiebung der *ipso*-Phenylkohlenstoffatome C-1 mit der Anzahl von Benzylgruppen zu, während diejenigen der Methylenkohlenstoffresonanzen  $\delta_{CH_2}$  deutlich sinkt (vgl. Tab. 2). Weiterhin deuten die mit zunehmender Substitution von Benzylgruppen durch Chloratome anwachsenden  $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten der  $CH_2$ -Gruppen darauf hin, daß in  $(C_6H_5CH_2)_5Ta$  die Benzylgruppen  $\sigma$ -gebunden ( $\eta^1$ ) vorliegen ( $^1J_{CH} = 123$  Hz) und eine dem  $Cp^*Th(CH_2C_6H_5)_3$  ( $^1J_{CH} = 134$  Hz) vergleichbare  $\pi$ -Koordination erst bei  $(C_6H_5CH_2)_5TaCl_2$  ( $^1J_{CH} = 135$  Hz) realisiert wird<sup>24,25)</sup>.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von Benzylverbindungen des Titaniums, Zirconiums und Tantals ( $\delta$ -Werte bezogen auf TMS, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Verbindung	$\text{CH}_2$	2-H	$^1\text{H}$ -NMR		$\text{CH}_2$ <sup>a)</sup>	C-1	$^{13}\text{C}$ -NMR		C-4
			3-H u. 4-H				C-2 u. C-3		
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ <b>1</b>	2.81	6.62	7.1	98.4	142.4	129.9	129.0	124.5	
$(\text{PhCH}_2)_3\text{TiCl}$ <b>7</b>	3.12	6.63	7.3 <sup>b)</sup>	104.4	138.5	130.8	129.9	126.1	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{TiCl}_2$ <b>8</b>	3.30			113.2		131.3	130.3	125.8	
$(\text{PhCH}_2)_3\text{TiBr}$ <b>9</b>	3.17	6.82	7.2	104.8		131.2	130.1	124.3	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{TiBr}_2$ <b>10</b>				115.1	137.5	133.9	131.2	126.8	
$(\text{PhCH}_2)_3\text{TiI}$ <b>11</b>	3.14	6.81	<sup>b)</sup>	103.5	137.5	133.6	<sup>b)</sup>	126.0	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{TiI}_2$ <b>12</b>	3.23	6.75	<sup>b)</sup>	110.9		133.9	<sup>b)</sup>	126.0	
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Zr}$ <b>2</b>	1.53	6.38	7.1	72.3	141.0	130.7	128.5	124.3	
$(\text{PhCH}_2)_3\text{ZrCl}$ <b>13</b>	1.53	6.40	7.1 <sup>b)</sup>	72.8	144.6	133.2	129.6	124.8	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{ZrCl}_2$ <b>14</b>	2.11	6.40		76.7	145.3	132.6	129.5	124.3	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{ZrCl}_3$ <b>15</b>	2.69			86.4	144.6	133.4	128.7	125.0	
$(\text{PhCH}_2)_3\text{ZrBr}$ <b>16</b>	1.54	6.42	7.0	74.1	142.6	130.7	128.5	125.9	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{ZrBr}_2$ <b>17</b>	2.12	6.90	<sup>b)</sup>	77.7	145.0	133.9	129.5	124.9	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{ZrBr}_3$ <b>18</b>	2.74	6.39	<sup>b)</sup>	85.2	144.6	133.4	129.5	125.1	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{ZrI}$ <b>19</b>	1.54	6.39	<sup>b)</sup>	73.9	145.8	129.5	127.8	123.5	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{ZrI}_2$ <b>20</b>	3.12		<sup>b)</sup>	76.7	144.6	133.3	129.7	125.0	
$(\text{PhCH}_2)_2\text{ZrI}_3$ <b>21</b>	2.69	6.94	<sup>b)</sup>	85.1	145.9	136.1	130.5	126.3	
$(\text{PhCH}_2)_5\text{Ta}$ <sup>c)</sup> <b>2.61</b>	6.73	7.12	6.91	105.0 (123)	142.0				
$(\text{PhCH}_2)_4\text{TaCl}$ <sup>c,d)</sup> <b>3.25<sup>e)</sup></b>			6.52–7.14	98.8 (131) <sup>e)</sup>	146.7 <sup>e)</sup>				
$(\text{PhCH}_2)_3\text{TaCl}_2$ <sup>c)</sup> <b>3.20</b>				117.7 (117) <sup>h)</sup>	138.1 <sup>h)</sup>				
$(\text{PhCH}_2)_2\text{TaCl}_3$ <sup>c,g)</sup> <b>3.23</b>			7.00–7.30	88.0 (135)	131.0				
$(\text{PhCH}_2)_2\text{TaCl}_4$ <sup>c,h)</sup> <b>4.00</b>			6.97–7.25	92.3 (139)	126.1	138.9	129.1	128.7	
			7.10–7.50						

<sup>a)</sup>  $^1\text{H}$ -NMR: 90 MHz;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 22.635 MHz; in Klammern  $^1J_{\text{CH}}$  in Hz. — <sup>b)</sup> Von Lösungsmittelsignal überlagert. — <sup>c)</sup> Lit.<sup>24)</sup>. — <sup>d)</sup>  $^1\text{H}$ -NMR in  $[\text{D}_8]$ Toluol,  $T = -80^\circ\text{C}$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = -55^\circ\text{C}$ . — <sup>e)</sup> Äquatorial gebundene Benzylgruppe. — <sup>h)</sup> Axial gebundene Benzylgruppe. — <sup>g)</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ . — <sup>h)</sup>  $^1\text{H}$ -NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

In den NMR-Spektren der Benzyltitanium- und -zirconiumhalogenide **7**–**21** erweist sich die Lage der  $\text{CH}_2$ -Signale als besonders empfindlich gegenüber einem Austausch von Benzylgruppen gegen Halogenatome. Im Unterschied zu den Benzyltantalchloriden äußert sich sowohl in den  $^1\text{H}$ - als auch den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die fortschreitende Substitution der Benzylgruppen durch Halogenatome in einer zunehmenden Entschirmung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen (vgl. Tab. 2). Offensichtlich ist allerdings, daß die Ursachen dieser Verschiebungsänderungen nicht nur auf eine Additivität des Einflusses der elektronegativen Halogenatome reduziert werden können (Tab. 2; **2**, **13**, **14**, **15**). Das wird besonders deutlich, wenn man berücksichtigt, daß die Variation des Halogenatoms bei gleichem Substitutionsgrad keine merkliche Auswirkung auf die Lage der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale hat (vgl. **13**, **16**, **19**; usw.). Die gegenüber **1** und **2** nur unwesentlich veränderten Phenylkohlenstoffresonanzen der Benzyltitanium- und -zirconiumhalogenide lassen darüber hinaus keine durch diese Substitution hervorgerufenen Änderungen der Bindungsverhältnisse erkennen.

Im Fall der kürzlich von Rothwell et al. vorgestellten Benzylzirconiumphenoxide des Typs  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_n\text{Zr}[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CMe}_3)_2(2,6)]_{4-n}$  ( $n = 2, 3$ )<sup>26)</sup> konnte durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen werden, daß die sperrigen Phenoxidreste eine Wechselwirkung unbesetzter Orbitale des Zirconiumatoms mit den  $\pi$ -Elektronensystemen der Benzylgruppen weitgehend verhindern und somit nach Ansicht der Autoren eine Änderung der Bindungsverhältnisse gegenüber **2** erzwingen. In den NMR-Spektren dieser Verbindungen wird dieser Vorgang, allerdings weniger deutlich, in einer Abnahme von  $^1J_{\text{CH}(\text{CH}_2)}$  sowie einer Verringerung der Aufspaltung der Phenylprotonensignale sichtbar.

Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Benzyltitaniumverbindingen  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$  (**1**),  $\text{CpTi}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**22**) und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (**23**) bietet demgegenüber sichere Anhaltspunkte, eine Veränderung der Bindungsart der Benzylreste im Zusammenhang mit dem Einbau der formal 3 Koordinationsstellen beanspruchenden  $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden zu diskutieren (vgl. Tab. 3 und Abb. 1).

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Benzyltitaniumverbindingen<sup>a)</sup> ( $\delta$ -Werte bezogen auf TMS; 22.635 MHz; 298 K;  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

	$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ <b>1</b>	$\text{CpTi}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ <b>22</b>	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ <b>23</b>
$\text{Cp}$ ( $^1J_{\text{CH}}$ )		117.5 (174.8)	115.3 (173.8)
$\text{CH}_2$ ( $^1J_{\text{CH}}$ )	98.4 (132.0)	92.5 (125.8)	74.1 (124.3)
C-1	142.4	148.2	153.7
C-2,6	129.9	128.8	128.3
C-3,5	129.0	126.5	126.2
C-4	124.5	122.9	121.6

<sup>a)</sup> In Klammern  $^1J_{\text{CH}}$  in Hz.

In der Reihe **1**, **22** und **23** sinken die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen und weisen damit auf zunehmende  $\text{Ti}–\text{C}–\text{C}$ -Valenzwinkel hin<sup>25)</sup>. Mit einem für  $\text{sp}^3$ -hybridisierte C-Atome üblichen Wert von  $^1J_{\text{CH}(\text{CH}_2)} = 124.3$  Hz belegt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **23** eine reine  $\sigma$ -Benzylstruktur, die bereits früher aufgrund des IR-Spektrums angenommen wurde<sup>27)</sup>. Erwartungsgemäß widerspiegelt die Hochfeldverschiebung des  $\text{CH}_2$ -Signals von **1** über **22** nach **23** die mit der Eigenart des Metallocenrumpfes verbundene

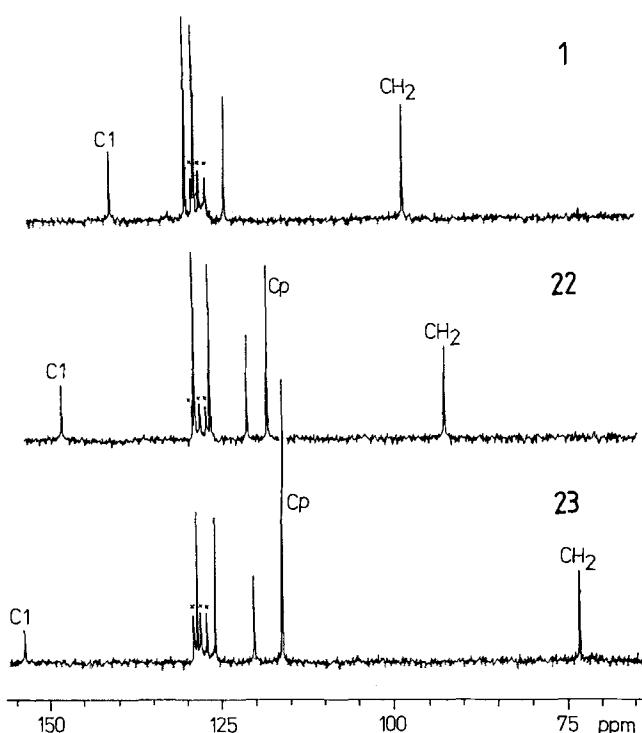
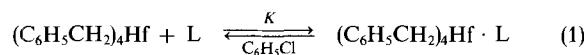


Abb. 1. 22.635-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ti (**1**), CpTi(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**22**) und Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**23**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (T 298 K)  
(\* Lösungsmittelsignale)

Erhöhung der Elektronendichte am Titaniumatom. Die parallel dazu erfolgende Verschiebung des C-1-Signals nach niederen Feldstärken bestätigt außerdem, daß die für **1** diskutierte Einbeziehung der Phenylringe in die Ligand-Metall-Bindung zu einer Konzentration der Ladungsdichte am C-1-Phenylkohlenstoffatom führt.

**1**–**3** bilden mit geeigneten Donorliganden Komplexe der Zusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>M · L. Am Beispiel von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Zr · dmpe wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen, daß diese Komplexbildung zu einer Aufweitung der Zr–C–C-Bindungswinkel führt und damit eine Änderung der Bindungsart der Benzylreste bewirkt<sup>28</sup>.

In Lösung erfolgt der Austausch von komplex gebundenen und freien Donorliganden über ein sich sehr schnell einstellendes Gleichgewicht (Gl. 1).



L = THF; K = 18    L = Py; K = 460 ± 30

In den NMR-Spektren solcher Systeme erscheinen deshalb gemittelte, von der Lage des Gleichgewichtes abhängige Signale<sup>29</sup>. Die Zunahme der Gleichgewichtskonstanten der Systeme **3**/THF und **3**/py bietet die Möglichkeit, eine mit der Komplexierung verbundene Änderung der Molekülstruktur auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sichtbar zu machen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden von **3** und **6** als Modellsubstanzen die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Tetrahydrofuran und Pyridin aufgenommen (vgl. Tab. 4). Die erhebliche Zunahme der chemischen Verschiebung der C-1-

Resonanzen in den Spektrenreihen signalisiert die erwartete Änderung der Bindungsart der Organylreste in beiden Hafniumverbindungen in Gegenwart starker Donorliganden. In Pyridin liegen die C-1-Signale bei Verschiebungswerten, die mit demjenigen des σ-gebundenen Benzylrestes in **23** vergleichbar sind. Die Signallage der anderen Ringkohlenstoffatome wird durch die Änderung der Bindungsart der Benzylreste kaum beeinflußt. Dieses Resultat gestattet die Schlußfolgerung, daß in **1**–**3** und **4**–**6** nicht das gesamte 6π- bzw. 10π-Elektronensystem an der Wechselwirkung mit dem Übergangsmetall beteiligt ist. Offensichtlich wird diese, in Übereinstimmung mit den Molekülstrukturdaten von **1**–**3**, im wesentlichen über einen engeren Kontakt zwischen dem Metallatom und dem C-1-Atom verwirklicht.

Im Gegensatz zu **3** und **6** zeigen <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen an (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Sn in den gleichen Lösungsmitteln, daß eine Strukturänderung dieser Zinnverbindung durch den Einfluß der Donormoleköl erwartungsgemäß nicht auftritt (vgl. Tab. 4). In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in THF und Pyridin weisen geringe Verschiebungswertänderungen der Benzylresonanzen lediglich auf eine schwache Elektronendichteerhöhung in den Sn–η<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindungen hin.

Wie bereits erwähnt, sind die Zusammenhänge von Struktur- und NMR-Parametern bei einem Vergleich von **1** und dessen Cyclopentadienyllderivaten **7** und **8** besonders klar zu erkennen. Es erschien deshalb interessant, die bisher unseres Wissens nicht mitgeteilten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dieser Verbindungen mit denen von Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl (**24**) und der Zirconocenverbindungen Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**25**) und Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl (**26**) zu vergleichen.

Qualitative MO-Betrachtungen von Cp<sub>2</sub>MR<sub>2</sub>-Verbindungen (M = Ti, Zr, Hf) zeigen, daß in diesen 16 e<sup>⊖</sup>-Systemen ein noch verfügbares Akzeptororbital prinzipiell für die Wechselwirkung mit Donoren verfügbar ist<sup>29</sup>. Lehmkühl und Mitarbeiter wiesen jedoch durch <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen nach, daß die Akzeptorstärke dieses Molekölorbital nicht ausreicht, um in Alkenyltitanocen-

Tab. 4. <sup>13</sup>C-NMR-Daten von Tetrabenzyl- und Tetrakis(1-naphthylmethyl)hafnium sowie Tetrabenzylzinn in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Tetrahydrofuran und Pyridin (δ-Werte bezogen auf TMS; 22.635 MHz; 298 K)

Lösungsmittel	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Hf	(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Hf	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Sn	
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	
	C-1	C-1	C-1	
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	85.2	138.6	81.0	136.5
THF <sup>a)</sup>	85.7	146.5	83.0	140.6
Pyridin <sup>a)</sup>	84.2	151.4	80.9	148.6

<sup>a)</sup> Externer Lock [D<sub>6</sub>]Aceton.

Verbindungen, z. B. in Cp<sub>2</sub>Ti(Cl)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>, eine π-Komplexbildung der olefinischen Doppelbindung an das Metallatom im Sinne einer Chelatbildung zu realisieren<sup>30</sup>. Selbst in den kürzlich beschriebenen o-(Dimethylamino)benzyl- und o-(Diphenylphosphino)benzylmetallocen-Verbindungen Cp<sub>2</sub>M[CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ER<sub>2</sub>-(2)]<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>M(Cl)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ER<sub>2</sub>-(2) (M = Zr, Hf; E = N, P; R = Ph, Me), in denen die Funktionalisierung der Benzylreste eine Chelatbildung begünstigen sollte, bleibt diese aus. Scharfe Singulets für die CH<sub>2</sub>-Protonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beweisen die Äquivalenz der

Tab. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Benzyl- und 1-Naphthylmethyltitanocen- und -zirconocen-Verbindungen

Verbindung	Lösungsmittel	Cp	CH <sub>2</sub>	C-1	Ph bzw. Naph			
					C-2	— C-6 bzw. C-2 — C-10		
Cp <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	23	[D <sub>8</sub> ]THF	116.0	73.5	154.6	128.2	126.6	121.7
Cp <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> Ph)Cl	24	[D <sub>8</sub> ]THF	117.3	73.6	153.9	128.7	127.7	122.2
Cp <sub>2</sub> Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	25	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	112.1 <sup>a)</sup>	60.6 <sup>b)</sup>	152.1	128.3	125.8	121.1
Cp <sub>2</sub> Zr(CH <sub>2</sub> Ph)Cl	26	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	113.2	59.7	151.7	128.1	127.4	121.5
Cp <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> Naph) <sub>2</sub>	27	[D <sub>8</sub> ]THF	115.0	70.4	153.0	135.1	130.6	129.3
Cp <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> Naph)Cl <sup>c)</sup>	28	[D <sub>8</sub> ]THF	115.2	70.4	153.3	134.9	130.4	129.4
						126.1	125.5	125.4
						126.1	125.5	125.2
						124.9	124.9	123.5
							123.7	122.6

<sup>a)</sup>  $^1J_{\text{CH}} = 173.0$  Hz. — <sup>b)</sup>  $^1J_{\text{CH}} = 119.1$  Hz. — <sup>c)</sup>  $T = 243$  K.

CH<sub>2</sub>-Gruppen und damit eine ungehinderte Rotation der Benzylreste am Metallocenrumpf<sup>31)</sup>.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **25** entspricht dem von **23** und bestätigt damit auch eine  $\sigma$ -Benzylstruktur an der Zirconocenmatrix (vgl. Tab. 5). Auch im Fall der 1-Naphthylmethyltitanocen-Verbindung **27** wird bei Raumtemperatur für die CH<sub>2</sub>-Gruppen und die Cp-Ringe jeweils ein scharfes Signal beobachtet, woraus sich deren Äquivalenz und damit die für Metallocenderivate des Typs Cp<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> erwartete hohe Symmetrie ableitet<sup>29)</sup>.

Im Fall der Titanocenverbindungen des Typs Cp<sub>2</sub>Ti(R)X bewirkt das Halogenatom im allgemeinen eine Verschiebung des Signals des am Metallatom gebundenen C-Atoms von R nach tiefem Feld<sup>32)</sup>. Ein entsprechender Effekt wurde auch bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **23** ( $\delta_{\text{CH}_2} = 1.88$ ) und **24** ( $\delta_{\text{CH}_2} = 2.40$ ), nicht aber bei deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beobachtet. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, werden für beide Verbindungen sowie für **25** und **26** und auch für die vergleichbaren 1-Naphthylmethyl-Verbindungen **27** und **28** nur unwesentliche Verschiebungsdifferenzen der CH<sub>2</sub>-Signale registriert, deren Ursache gegenwärtig noch nicht erklärt werden kann.

Großvolumige Organylreste, z.B. der CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Rest, deren Drehbarkeit an der Cp<sub>2</sub>MX-Matrix aus sterischen Gründen eingeschränkt ist, nehmen bei tiefer Temperatur eine energetisch bevorzugte Konformation ein und heben somit die Äquivalenz beider Cp-Ringe auf<sup>33)</sup>. Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an der 1-Naphthylmethyl-Verbindung **28**, bei der die Existenz unterschiedlicher Konformerer ebenfalls wahrscheinlich ist, zeigten jedoch, daß selbst bei  $-60^\circ\text{C}$  die Konformationsumwandlung noch schnell bezüglich der NMR-Zeitskala ist und deshalb lediglich ein Durchschnittsspektrum beobachtet wird.

Die Autoren danken Herrn Dr. R. Radeglia vom Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR für wertvolle Diskussionen sowie Frau K. Nowak und Herrn Dipl.-Chem. D. Ströhl für die Anfertigung der NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der Titanium-, Zirconium- und Hafniumorganyle erfolgte unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mittels LiAlH<sub>4</sub> (*n*-Pentan, Pyridin) bzw. durch Ketyltröcknung (Toluol, [D<sub>8</sub>]Toluol, [D<sub>6</sub>]Benzol, THF, [D<sub>8</sub>]THF,

Diethylether) von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit, destilliert und mit dem Schutzgas gesättigt.

Die Darstellung der untersuchten Benzyl- und Naphthylmethyl-Verbindungen erfolgte entsprechend oder in Anlehnung an Literaturangaben [BzL<sub>n</sub>M (M = Ti, Zr, Hf)<sup>1,2)</sup>; (1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>M (M = Ti, Zr, Hf)<sup>8</sup>; BzL<sub>n</sub>MHal<sub>4-n</sub> (M = Ti, Zr; Hal = Cl, Br, I)<sup>7</sup>; CpTiBzL<sub>3</sub>, Cp<sub>2</sub>MBzL<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>M(Cl)BzL (M = Ti, Zr)<sup>34</sup>; BzL<sub>n</sub>Sn<sup>35</sup>]. — Die Verbindungen wurden mehrmals umkristallisiert und durch ihre Elementaranalysen sowie, soweit in der Literatur angegeben, durch ihre  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren charakterisiert. Alle Verbindungen wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

**NMR-Experimente:** Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte von gesättigten Lösungen bei Raumtemperatur bzw.  $-30^\circ\text{C}$  an einem HX 90 R der Firma Bruker bei 22.635 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) bzw. 90 MHz ( $^1\text{H}$ ). Alle für die Zubereitung der Meßproben benötigten Gefäße, NMR-Proberöhrchen und Abfülleinrichtungen wurden vor Gebrauch bei  $150^\circ\text{C}$  mehrere Stunden ausgeheizt.

**Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)bis(1-naphthylmethyl)titanium (27):** 6.1 g (24.5 mmol) Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> werden in 150 ml Diethylether suspendiert und bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 50 mmol 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>MgCl in Ether versetzt. Nach beendeter Zugabe wird weitere 5 h gerührt und dabei die Temp. bis auf  $0^\circ\text{C}$  erhöht. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den Rückstand mit 150 ml Toluol. Aus dem Extrakt fallen nach Zugabe von 150 ml *n*-Pentan beim Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  schwarzviolette Kristalle aus, die abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 5.9 g (52%).

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>Ti (460.4) Ber. C 83.47 H 6.13 Ti 10.40  
Gef. C 83.12 H 6.00 Ti 10.35

**Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)(1-naphthylmethyl)titaniumchlorid (28):** 6.1 g (24.5 mmol) Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> werden in 150 ml Diethylether suspendiert und bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Röhren mit einer Lösung von 24.5 mmol 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>MgCl in Ether versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei  $-40^\circ\text{C}$  weitere 5 h gerührt und anschließend bei dieser Temp. das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 200 ml auf  $-40^\circ\text{C}$  vorgekühltem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fallen nach Zugabe von 100 ml gekühltem *n*-Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  schwarzblaue Kristalle aus, die auf einer Kühlmantelfritte gesammelt, mit kaltem Pentan gewaschen und bei  $-30^\circ\text{C}$  i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 3.8 g, (44%). — Die Kristalle zersetzen sich oberhalb von  $-5^\circ\text{C}$ .

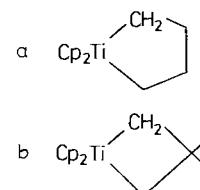
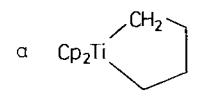
C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ClTi (354.7) Ber. C 71.10 H 5.40 Cl 9.99 Ti 13.50  
Gef. C 70.98 H 5.34 Cl 10.05 Ti 13.88

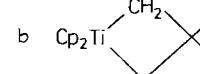
## CAS-Registry-Nummern

1: 17520-19-3 / 2: 24356-01-2 / 3: 31406-67-4 / 4: 34074-41-4 / 5: 34074-40-3 / 6: 108815-98-1 / 7: 18889-27-5 / 8: 85412-32-4 / 9: 27665-30-1 / 10: 31247-54-8 / 11: 31247-52-6 / 12: 108815-99-2 /

13: 24356-02-3 / 14: 24356-03-4 / 15: 108816-00-8 / 16: 108816-01-9 / 17: 108816-02-0 / 18: 41245-78-7 / 19: 108816-03-1 / 20: 108816-04-2 / 21: 108816-05-3 / 22: 38814-58-3 / 23: 37299-11-9 / 24: 12663-64-8 / 25: 37206-41-0 / 26: 78163-00-5 / 27: 108816-06-4 / 28: 108816-07-5 /  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ : 1271-19-8 / 1- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{MgCl}$ : 37846-72-3

- <sup>1)</sup> U. Giannini, U. Zucchini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 940; U. Zucchini, E. Albizatti, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 357.
- <sup>2)</sup> J. J. Felton, W. P. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **36** (1972) 87; **82** (1974) 375; J. J. Felton, W. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2334.
- <sup>3)</sup> I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, G. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3787; G. R. Davies, J. A. Jarvis, B. T. Kilbourn, A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 677, 1511.
- <sup>4)</sup> W. Brüser, K.-H. Thiele, P. Zdunneck, F. Brune, *J. Organomet. Chem.* **31** (1971) 335; E. Köhler, W. Brüser, K.-H. Thiele, *ibid.* **76** (1974) 235.
- <sup>5)</sup> L. Zetta, G. Gatti, *Org. Magn. Reson.* **4** (1972) 585.
- <sup>6)</sup> B. E. Mann, B. F. Taylor, <sup>13</sup>C-NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1981; B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* **12** (1974) 135; P. W. Jolly, R. Mynott, *ibid.* **19** (1981) 257.
- <sup>7)</sup> M. Schlegel, *Dissertation*, TH Merseburg 1983.
- <sup>8)</sup> J. Scholz, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **542** (1986) 13.
- <sup>9)</sup> M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, Ph. P. Power, *Organometallics* **4** (1985) 2117.
- <sup>10)</sup> D. J. Brauer, H. Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **150** (1978) 215.
- <sup>11)</sup> P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Ch. R. C. Milne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 180.
- <sup>12)</sup> A. F. M. M. Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 161.
- <sup>13)</sup> S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1150.
- <sup>14)</sup> J. R. Bleeeke, R. R. Burch, C. L. Coulman, B. C. Schardt, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1316.
- <sup>15)</sup> F. A. Cotton, M. D. La Prade, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5418.
- <sup>16)</sup> H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* **58** (1975) 373.
- <sup>17)</sup> E. A. Mintz, K. G. Moloy, T. J. Marks, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4692.
- <sup>18)</sup> P. G. Edwards, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **3** (1984) 293.
- <sup>19)</sup> J.-R. Hamon, D. Astruc, E. Román, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2431.
- <sup>20)</sup> W. F. Borden, *Modern Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 99, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York 1975.

- <sup>21)</sup> Y. Becker, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 845; R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *Organometallics* **1** (1982) 188; F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1339.
  - <sup>22)</sup> P. E. Hansen, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 109.
  - <sup>23)</sup> B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 1.
  - <sup>24)</sup> R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **122** (1976) 209; L. W. Messerle, P. Jennische, R. R. Schrock, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6744.
  - <sup>25)</sup> Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}$  vom s-Charakter bzw. Hybridisierungszustand des betrachteten C-Atoms liefert Hinweise auf Veränderungen von Valenzwinkeln. Diesen Zusammenhang demonstrierten Lehmkuhl et al. an chelatbildenden  $\eta^1, \eta^2$ -Alkenylnickelverbindungen (H. Lehmkuhl, A. Rufinska, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **188** (1980) C 36). Unter diesem Gesichtspunkt bieten sich auch die unterschiedlichen  $^1J_{\text{CH}(\text{CH}_2)}$ -Kopplungen in den Titanacycloalkanen **a** und **b** als Vergleich an.
- 
- a**  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  

124 Hz U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Angew. Chem., Suppl.* **1982**, 1984.
- b**  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  

137 Hz J. F. W. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem., Suppl.* **1983**, 234.
- <sup>26)</sup> St. L. Latetsky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, *Organometallics* **4** (1985) 902.
  - <sup>27)</sup> H. J. Teuben, H. J. DeLief de Meijer, *J. Organomet. Chem.* **46** (1972) 313.
  - <sup>28)</sup> G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2789.
  - <sup>29)</sup> J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729.
  - <sup>30)</sup> H. Lehmkuhl, Y.-L. Tsien, E. Janssen, R. Mynott, *Chem. Ber.* **116** (1983) 313.
  - <sup>31)</sup> J. J. Kon, Ph. H. Rieger, I. L. Wun Shim, W. M. Risen, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2312.
  - <sup>32)</sup> V. Dimitrov, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 321.
  - <sup>33)</sup> St. I. Bailey, D. Colgan, L. M. Engelhardt, Wing-Por Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 603; M. F. Lappert, P. I. Riley, P. I. W. Yarrow, J. L. Atwood, W. E. Hunter, M. J. Zaworotko, *ibid.* **1981**, 814.
  - <sup>34)</sup> G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 654; A. Glivicky, J. D. McCowan, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 2609; L. G. Cannel, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6867; C. P. Boekel, J. H. Teuben, H. J. De Lief de Meijer, *J. Organomet. Chem.* **102** (1975) 317.
  - <sup>35)</sup> L. Verdonk, G. P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* **5** (1960) 532.

[318/86]