

Struktur und Reaktivität von Bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)-(2-methyliden)titanacyclobutan

Rüdiger Beckhaus^{*)**}, Sabine Flatau^a, Sergej Trojanov^b und Peter Hofmann^{*c}

Zentralinstitut für Organische Chemie^a,
Rudower Chaussee 5, O-1199 Berlin

Lomonosov Universität Moskau, Fakultät für Chemie^b,
119899 Moskau

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^c,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 20. Juni 1991

Key Words: Titanacyclobutane complexes / Vinylidene intermediates / Titanium complexes / MO theory, applied / Cycloreversion

Structure and Reactivity of Bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)(2-methylidene)titanacyclobutane

The reaction of vinyl lithium with bis(π -pentamethylcyclopentadienyl)titanium dichloride in a molar ratio of 2:1 quantitatively yields the unexpected titanacyclobutane derivative $\text{Cp}_2^*\text{TiC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**2**) ($\text{Cp}^* = [\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$). The isolated complex **2** has been characterized by spectroscopic methods and by elemental analysis, and its structure has been confirmed by an X-ray structure determination. The chemical

reactivity of **2** is characterized by the splitting of the four-membered ring at higher temperatures, forming a titanocene vinylidene fragment $\{\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2\}$ and ethylene. This cycloreversion is confirmed by the fragmentation behavior in the mass spectrometer, and some aspects of it have been studied by Extended Hückel Model calculations.

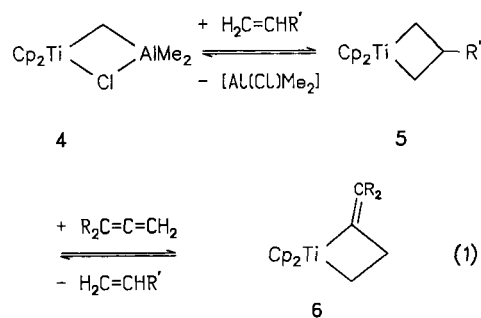
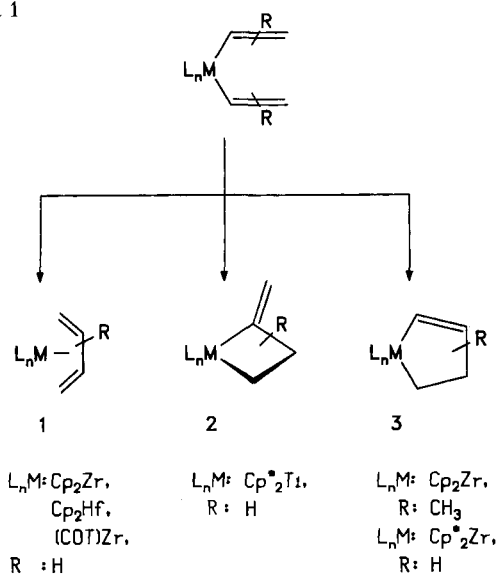
Vinyl-Verbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle haben sich als vielseitig nutzbare Reagenzien erwiesen^[1]. So erfolgt durch die spontane Umwandlung derartiger 1-Alkenyl-Derivate, synthetisiert durch Umsetzung entsprechen-

der Metallhalogenide mit 1-Alkenyllithium-Verbindungen, vorzugsweise Vinyl lithium, die Bildung von Dien-Komplexen **1**^[1b,2] oder von metallacyclischen 4- und 5-Ringen **2**, **3**^[3] (s. Schema 1).

Während die Chemie entsprechender Metallocendien-Komplexe, gemäß ihrer guten Zugänglichkeit mittels 1,4-But-2-endiylmagnesium, umfassend untersucht wurde^[4], erweist sich die Darstellung des Titanacyclobutan-Derivates **2** via Vinyl-Intermediate als besonders wirkungsvoll^[3]. Damit wurde ein neuartiger Zugang zu dieser sowohl theoretisch interessanten als auch präparativ wertvollen Verbindungsklasse geschaffen.

Bislang häufig genutzte Darstellungsvarianten metallacyclischer Vierringsysteme erfordern hingegen die Umsetzung von Di-Grignard-Verbindungen mit geeigneten Metallhalogeniden^[5] oder die Modifizierung von primär auf anderen Wegen erhaltenen Ringderivaten, wie z. B. des Tebbe-Reagenzes **4**^[6], bzw. daraus hervorgegangener Komplexe **5** (s. Gl. 1).

Schema 1



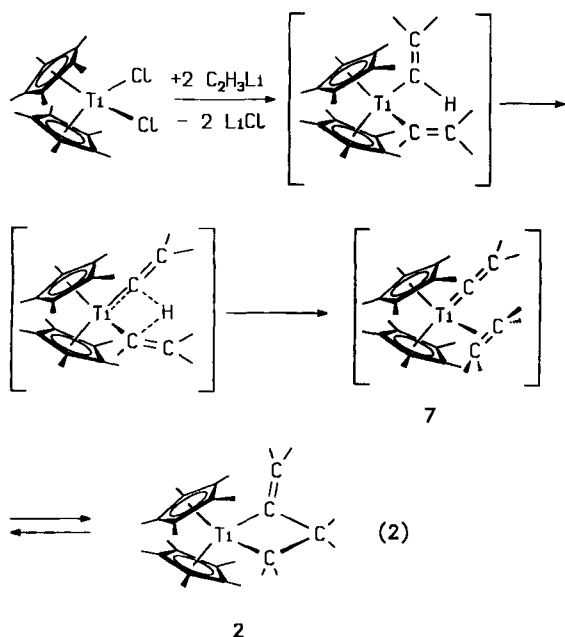
^{*)} Alexander-von-Humboldt-Sonderforschungsstipendiat 1990–1991, Technische Universität München. Ein Teil dieser Untersuchungen wurde dort ausgeführt. Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße, W-5100 Aachen.

Entsprechend Gleichung (1) konnten Grubbs und Mitarbeiter den mit **2** vergleichbaren Vierring **6** des „einfachen“ Titanocens durch Umsetzung von **5** mit substituierten Alenen erhalten. Strukturinformationen von **6** liegen bislang allerdings nicht vor^[7]. Alternative Möglichkeiten zur Gewinnung von Metallacyclobutanen zeigten Erker und Mitarbeiter durch Methylen-Gruppentransfer bei Umsetzungen von Phosphoryliden, $\text{PPh}_3=\text{CH}_2$, mit $(\eta^2\text{-Olefin})\text{hafnocen-Komplexen}$ auf^[5b,8]. Möglich wären aber auch Metallinsertionsreaktionen in C–C-Bindungen von Cyclopropan-Derivaten, wie dieses u. a. für Platin-Verbindungen nachgewiesen werden konnte^[9].

Hinsichtlich der allgemeinen Bedeutung kleiner Metallacyclen rückt besonders eine genaue Analyse der Bildungsweise und der Reaktivität von **2**, sowie die Anwendung dieser Verbindung in für Titanacyclobutane typischen Reaktionen, wie metatheseartigen Austauschreaktionen mit ungesättigten Substraten^[10], speziellen Synthesen zur Erzeugung neuartiger Komplexverbindungen^[7b,11,12] und/oder von Polymerwerkstoffen^[13], in den Mittelpunkt des Interesses. Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst Aspekte der Molekül- und Elektronenstruktur von **2** anhand der Röntgen- und des massenspektrometrischen Fragmentierungsverhaltens, verbunden mit MO-Rechnungen, vorgestellt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ in Tetrahydrofuran mit Vinylolithium im Molverhältnis 1 : 2 um, so kann man nach entsprechender Aufarbeitung das Titanacyclobutan-Derivat **2** in hoher Ausbeute (88%) isolieren. Entsprechend dem in Gleichung 2 formulierten Reaktionsverlauf kann die sich primär bildende Divinyl-Verbindung spektroskopisch nachgewiesen werden, wobei aber eine rasche Umwandlung durch H-Übertragungs- und Umlagerungsreaktionen zu **2** erfolgt^[3]. Als Zwischenstufe ist dabei die Annahme des Vinyliden-Ethylen-



Komplexes **7** naheliegend, zumal dieser das thermische Reaktionsverhalten von **2**, wie nachfolgend erläutert wird, bestimmt.

Die Molekülstruktur von **2** konnte eindeutig diffraktometrisch bestimmt werden. Geeignete Kristalle lassen sich dabei aus wenig *n*-Pentan als Lösungsmittel gewinnen. Diese sind dunkelrot und auffallenderweise sogar kurzzeitig luftstabil, wohl wegen der hohen koordinativen Absättigung des Metallzentrums, verstärkt durch die auf Lücke angeordnete-

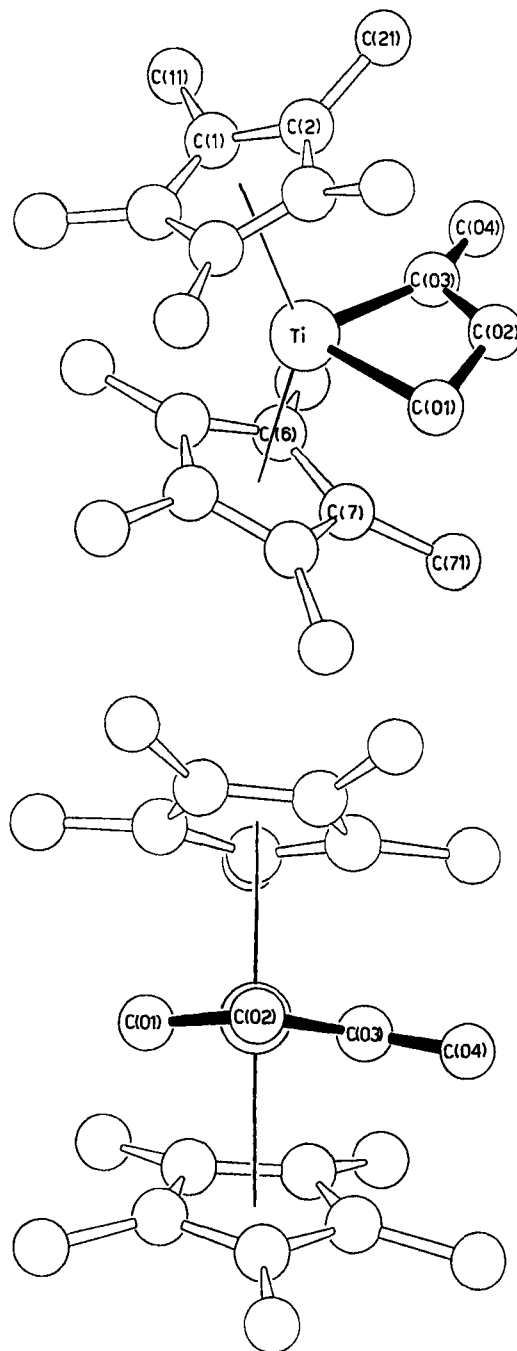
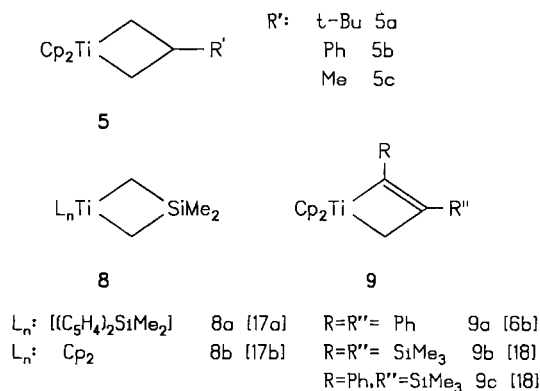


Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von **2** (SCHAKAL), oben Seitenansicht, unten Ringdiagonale; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ti–(C1 bis C5) 2.120, Ti–(C6 bis C19) 2.125, Ti–C01 2.137(7), Ti–C02 2.469(8), Ti–C03 2.068(6), C01–C02 1.520(10), C02–C03 1.521(10), C03–C04 1.321(10)

ten C_5Me_5 -Liganden. Die zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen und die Ti–C- σ -Bindungen des Cyclobutan-Ringes bilden eine pseudotetraedrische Komplexgeometrie bezüglich des Metallzentrums (s. Abb. 1).

Gemäß des pseudotetraedrischen Aufbaus von **2** bilden beide Pentamethylcyclopentadienyl-Reste einen Winkel von $\psi = 138.5^\circ$ zwischen den Normalen vom Titan-Atom auf die Cp^* -Liganden. Die Abstände $Cp^* - Metallzentrum$ betragen dabei 2.120 und 2.125 Å, was permethylierten Titanocen(IV)-Systemen entspricht ($Cp^*_2TiCl_2$: Ti– Cp^* 2.13 Å; $\psi = 137.4^\circ$ ^[14]). Im Unterschied dazu werden für vergleichbare Komplexverbindungen mit π -Akzeptorliganden, wobei das Zentralatom formal in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, größere Winkel $Cp^* - Ti - Cp^*$ und damit kürzere $Cp^* - Ti$ -Abstände gefunden [$Cp^*_2Ti(\eta^2-C_2H_4)$: Ti– Cp^* 2.092 Å; $\psi = 143.6^\circ$ ^[15]. – $Cp^*_2Ti(CO)_2$: Ti– Cp^* 2.06 Å; $\psi = 147.9^\circ$ ^[16]]. Die quarternären C-Atome der jeweiligen Cp^* -Ringe in **2** bilden erwartungsgemäß eine Ebene, wobei die Methyl-Gruppen um 0.2–0.3 Å außerhalb dieser angeordnet sind. Diese Auslenkung ist dabei kleiner, als im Fall des Permethyiltitanocen-Ethylen-Komplexes mit 0.37 Å^[15], wo im Unterschied zu **2** nur eine teilweise Staffelung der Methyl-Gruppen der jeweiligen Ringe zueinander erreicht wird.

Die Atome Ti–C03–C04–C02 liegen in einer Ebene, wobei nur die metallgebundene CH_2 -Gruppe (C01) eine Auslenkung von 0.25 Å aus dieser aufweist, was einen Winkel von ca. 11° bedingt und als Resultat der starken Winkeldeformationen im Metallacyclus aufgefaßt werden muß. Für die Metallacyclobutane $Cp_2TiCH_2C(R)HCH_2$ **5**^[6a] und $L_nTiCH_2Si(Me)_2CH_2$ **8**^[17] werden ebenfalls annähernd planare Vierringsysteme gefunden. Das trifft in analoger Weise auch für die strukturanalytisch untersuchten Metallacyclobutene **9** zu^[6b,18].



Die Ti–C-Abstände in **2** sind entsprechend der unterschiedlichen Hybridisierung der Kohlenstoff-Atome C01 und C03 mit Werten von 2.137(7) Å zur CH_2 -Gruppe bzw. 2.068(6) Å zum quarternären C-Atom voneinander verschieden. Auch für den Metallacyclobuten-Ring **9a** werden zwar unterschiedliche Ti–C-Bindungslängen von 2.122(5) Å und 2.104(4) Å gefunden^[6b], doch sind die Unterschiede geringer als in **2**. Möglich wäre, daß partielle Doppelbindungsanteile der Ti–C03-Bindung in **2**, in Richtung auf die Vinyliden-Ethylen-Struktur **7** eine zusätzliche Verkürzung bewirken.

Diesen Überlegungen stehen aber völlig ausgeglichene C01–C02- und C02–C03-Bindungsabstände entgegen [1.520(10) Å, 1.521(10) Å]. Ein bereits im Grundzustand als partiell geöffneter Methyliden-Alkin-Komplex vorliegender Metallacyclobuten-Ring wird von Tebbe und Mitarbeitern für **9b** aufgrund eines gegenüber **9a** verlängerten Abstandes (Titanocen-methylen)–(Alkin) beschrieben^[18].

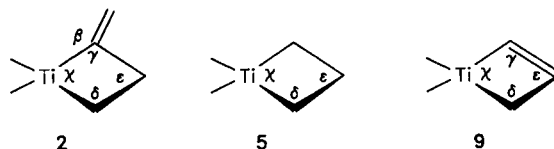
Für die exocyclische Doppelbindung in **2** wurde eine charakteristische Bindungslänge von 1.321(10) Å gefunden. Ähnliche C=C-Abstände lassen sich auch für terminale Vinyliden-Komplexe^[19], wie z.B. des Mangans [1.33(2) Å^[20a]] oder Rutheniums [1.313(10) Å^[20b]] aber auch für verbrückende Vinyliden-Gruppierungen z.B. in viergliedrigen Rhodium-Mangan-Carbonyl-Derivaten [1.294(6) Å^[21]] nachweisen.

Die vorliegenden Bindungswinkel in **2** lassen einen in der xy-Ebene gestreckten Vierring erkennen, was auch eine relativ kurze Diagonale Ti–C02 [2.469(8) Å] zur Folge hat und sich in einer extremen Hochfeldverschiebung entsprechender Signale im NMR-Spektrum widerspiegelt^[3]. Die Werte der einzelnen Winkel erweisen sich durchweg als typisch für metallacyclische Vierringe, wie der Vergleich von **2** mit **5a–c** und **9a–c** zeigt (s. Tab. 1).

Tab. 1. Ausgewählte Bindungswinkel von **2** im Vergleich mit **5** und **9**

Komplex	Winkel ¹⁾ [°]				
	β	χ	δ	ϵ	γ
2	152.4	75.2(3)	83.1(4)	115.1(6)	85.5(4)
5a [6a]	-	75.0	84.0	116.0	-
5b [6a]	-	73.5(1)	86.0(2)	112.0(3)	-
5c [6a]	-	74.8(3)	87.2(4)	110.9(6)	-
9a [6b]	-	69.3(2)	86.0(3)	112.8(4)	-
9b [18]	-	76.0(2)	78.9(2)	121.6(3)	83.4(2)
9c [18]	-	75.2(2)	78.9(2)	120.9(3)	85.0(2)

1) Zuordnung entsprechend Skizze:



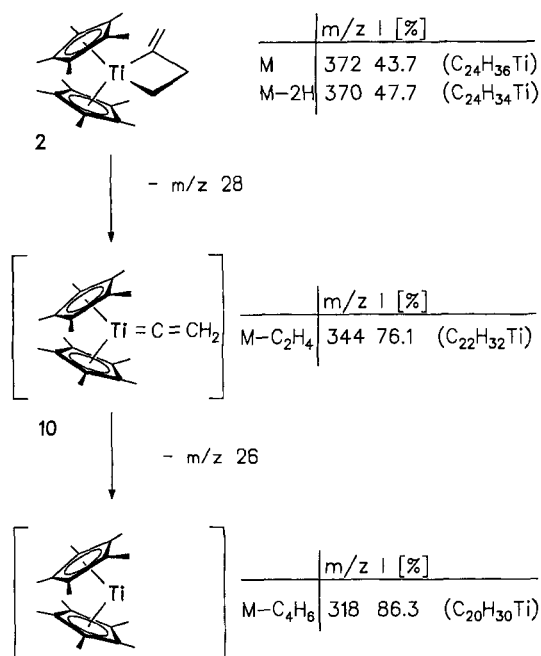
Auffallend ist für **2** die Aufweitung des Winkels Ti–C03–C04 (β) auf einen Wert von $152.4(6)^\circ$. Aus den strukturellen Daten heraus erscheint es sinnvoll, die Möglichkeit einer Spaltung von **2** in **7** zu untersuchen, zumal nichtmethylierte Titanacyclobutan-Derivate vom Typ **5** bzw. **6** entsprechende Austauschreaktionen mit einer Vielzahl von Substraten eingehen.

Gemäß diesen Vorstellungen zeigt der elektronenstoßinduzierte Zerfall von **2** im Massenspektrometer ausgehend

vom Molpeak ($m/z = 372$) die stufenweise Abspaltung von Ethylen und eines C_2H_2 -Bausteines unter Bildung von $(Cp_2^*Ti=C=CH_2)$ - und (Cp_2^*Ti) -Fragmenten ($m/z = 344$ bzw. 318).

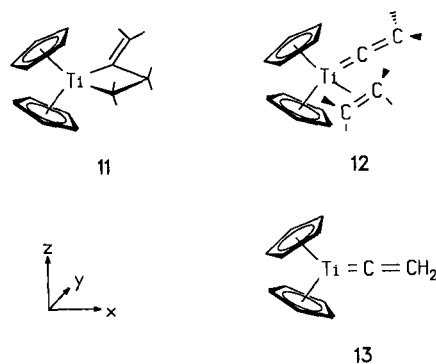
Unter Berücksichtigung der jeweiligen Isotopenverteilungen ergibt sich das in Schema 2 dargestellte Zerfallsmuster. Dabei erweist sich die vergleichsweise hohe Stabilität der jeweiligen Cp_2^*Ti -haltigen Molekülfragmente als besonders charakteristisch verglichen mit dem Fragmentierungsverhalten permethylierter Metallocen-Verbindungen des Zirkoniums und Hafniums, das durch eine stufenweise H-Abstraktion aus den Cp^* -Resten bestimmt wird^[22].

Schema 2

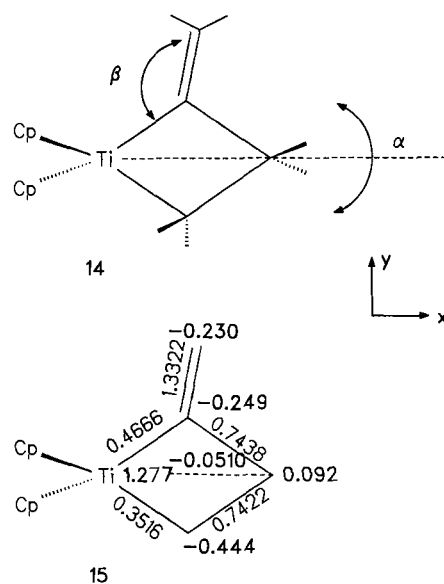


Eine Übertragung des massenspektrometrischen Fragmentierungsverhaltens von **2** in die präparative Chemie, also Cycloreversion und Ethen-Abspaltung auf thermischem (oder photochemischem) Weg, würde den Zugang zum Vinyliden-Komplex $Cp_2^*Ti=C=CH_2$ (**10**) als reaktive Zwischenstufe eröffnen. Da diesem Teilchen im Hinblick auf die bekannte Chemie von Systemen **4**^[6] und von Titanacyclobutanen **5**, die als Quelle für zu $Cp_2^*Ti=C=CH_2$ analoge Methyliden-Komplexe $Cp_2Ti=CH_2$ dienen^[5d,e,10b,11b], großes Interesse zukommt, schien es lohnend, einige Aspekte der Struktur, Elektronenstruktur und Reaktivität von **2**, **7** und **10** theoretisch zu untersuchen. Wir haben in diesem Zusammenhang MO-Modellrechnungen vom Extended-Hückel-(EH)-Typ^[23] an den Systemen **11**–**13** (Cp statt Cp^*) durchgeführt, die zusammen mit den theoretischen Arbeiten über Titanacyclobutane in der Literatur^[24] Aussagen zur Chemie von **2** erlauben. Details der Modellrechnungen sind im Anhang aufgeführt.

Werden für **11** die in **14** gezeigten Variablen α und β , d.h. sowohl die Position des gesamten Methylentitanacyclobutan-Ringes in der xy -Ebene, als auch der $Ti-C-CH_2$ -Win-

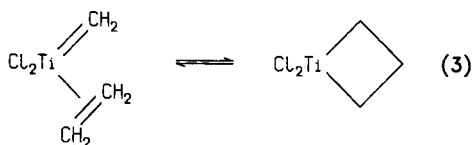


kel (entsprechend $Ti-CO3-CO4$ in **2**) unabhängig voneinander optimiert, so resultiert für **11** in exzellenter Übereinstimmung mit der experimentellen Struktur von **2** ein auf 152° aufgeweiteter $Ti-C=CH_2$ -Winkel β und eine zu vernachlässigende Auslenkung des Vierrings aus der zentralen Position ($\alpha = 2^\circ$) in $+y$ -Richtung.

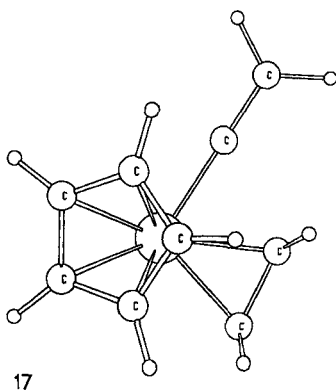
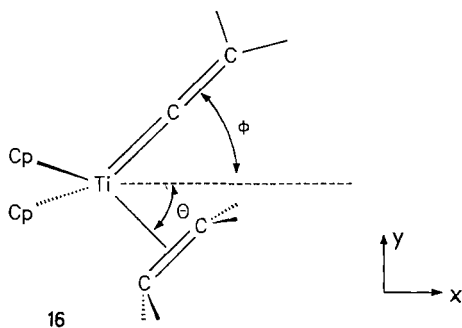


Dies gilt sowohl, wenn **11** bezüglich aller $Ti-C$ - und $C-C$ -Abstände direkt die Strukturdaten von **2** zugrundegelegt werden, als auch, wenn für **11** eine idealisierte Modellgeometrie verwendet wird, in der beide $Ti-C$ - und beide $C-C$ -Abstände im TiC_3 -Ring jeweils untereinander gleich sind (2.0 Å bzw. 1.52 Å), wobei die nach Optimierung von α und β dann resultierende Gesamtenergie nur um 4.7 kcal/mol ungünstiger ist als bei Verwendung der aus der Röntgenstruktur entnommenen Bindungslängen. Die folgende Diskussion bezieht sich daher ausschließlich auf im Anhang detailliert beschriebene idealisierte Modellgeometrien von **11**–**13**, da strukturelle Daten für **12** und **13** natürlich nicht vorliegen, und ein direkter Vergleich aller Systeme auf der Basis analoger Modellgeometrien am einfachsten möglich wird. Die in **15** wiedergegebenen reduzierten Überlappungspopulationen innerhalb des TiC_3 -Vierrings von **11** korrelieren hervorragend mit den für **2** bestimmten $Ti-C$ - und $C-C$ -Abständen. Die ebenfalls in **15** gezeigten Atomladungen sind im Vergleich zu **12** und **13** (s.u.) von Interesse.

Wie aus umfangreichen GVB-Untersuchungen von Up-ton und Rappé^[24c,d] hervorgeht, die für Gleichung 3 (Cl_2Ti diene als vereinfachtes Modell für Cp_2Ti , Cp_2^*Ti etc.) durchgeführt wurden, sind derartige Cycloadditionen bzw. Cycloreversionen zwischen $\text{Ti}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen im Gegensatz zu entsprechenden „thermisch verbotenen“^[25] suprafacialen $[2+2]$ -Prozessen von $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen auch im elektronischen Grundzustand „erlaubt“ und (für Gleichung 3) energetisch leicht erreichbar.

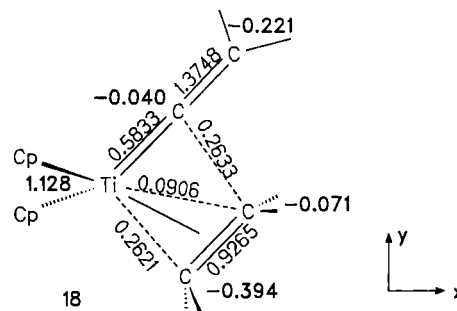


Es sollte betont werden, daß dies auch schon aus einem einfachen und qualitativ leicht ableitbaren MO-Korrelationsdiagramm für die gegenseitige Umwandlung von **11** und **12** hervorgeht und analog für Titanacyclobutene gezeigt worden ist^[18], so daß auf den Aspekt der „Symmetrienerlaubnis“ hier nicht näher eingegangen werden muß. Sowohl MO-Theorie und Einelektronen-MO-Korrelationsdiagramme im Rahmen der Woodward-Hoffmann-Regeln oder analoger Symmetriekonzepte als auch explizite GVB-ab-initio-Theorie und deren Analyse auf der Basis des Pauli-Prinzips führen zur Aussage, daß die gegenseitige Umlagerung von **11** und **12** thermisch möglich sein muß, und daß hierfür die d-AO-Beteiligung am Titan-Atom verantwortlich ist. Da im Rahmen der EH-Näherung eine direkte Berechnung des geometrischen und energetischen Verlaufs von Reaktionen wie **11** \rightarrow **12** nicht numerisch verläßlich möglich ist^[26], son-



dern quantitativ exakte Aussagen vollständige Geometrieoptimierungen auf ab-initio-Niveau, und zwar mit hochkorrelierten Wellenfunktionen, verlangen würden, haben wir uns hier auf die Untersuchung der für die Fragmentierungschemie von **2** relevanten Grundzustandssysteme **11**, **12** und **13** beschränkt. Wird die Struktur des Vinyliden-Ethen-Komplexes **12** entsprechend **16** bezüglich der beiden Winkel Φ und Θ optimiert, so resultiert die in **17** dargestellte Geometrie ($\Phi = 57^\circ$, $\Theta = 26^\circ$).

Für die verwendeten Modellgeometrien liegt **12** 9.6 kcal/mol günstiger als sein Ringisomer **11**, anders als bei den GVB-Rechnungen für Gleichung 3, die einen gegenüber dem Metallacyclus um ca. 11 kcal/mol instabileren Methylen-Ethen-Komplex ergaben, der aber (im Gegensatz zu experimentellen Befunden von Grubbs et al. bei Cp_2 -Titanacyclobutanen^[10b]) kein Energieminimum darstellt und extrem lange $\text{Ti}-\text{C}$ -Abstände von 2.69 und 2.58 Å zum gebundenen, planaren Ethen-Liganden aufweist. Die GVB-Rechnungen für Cl_2Ti als Metallfragment zeigen also keinerlei Rückbindung vom Titan (formal d^2) zum Olefin-Liganden, während unsere Modellrechnungen Rückbindung zu Vinyliden- und Ethen-Einheit, wenn auch stark differenziert, ergeben. Die reduzierten Überlappungspopulationen und Ladungen für **12** sind zum Vergleich mit **11** in **18** wiedergegeben.



Entsprechend den unterschiedlichen π -Akzeptoreigenschaften von Vinyliden- und Ethen-Ligand liegt in **12** eine stark am Ti-Atom gebundene $\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit und ein wesentlich schwächer gebundener C_2H_4 -Ligand vor. Für die ringoffene Struktur von **12** ergibt sich bei einem Abstand von 2.08 Å zwischen C- α des Vinylidens und dem inneren Kohlenstoff-Atom von C_2H_4 bei einer entsprechend **16** optimierten Struktur noch eine deutliche Bindung zwischen diesen Atomen, während die Wechselwirkung zwischen dem inneren Ethen-C- und dem Ti-Atom die in **11** sogar etwas antibindend ist, noch ganz schwach ausgeprägt erscheint. Die Struktur von **12** spiegelt die Tatsache wider, daß der Übergang von **11** zu **12** kontinuierlich und symmetrienerlaubt verläuft. Da für diese Cycloreversion von **11** wegen der Cp-Ringe des Cp_2Ti -Fragments (Cp_2^*Ti in realem **2**) – anders als bei Cl_2Ti in Gleichung 3 – sterisch keine Möglichkeit besteht, Vinyliden-Ligand und die C_2H_4 -Einheit bei Aufrechterhaltung der Bindung ans Metall weiter voneinander zu entfernen als in **17** (d.h. Φ und Θ weiter zu vergrößern), stellt **12** quasi eine noch nicht vollständig ringgeöffnete Spezies dar, der als Relaxationsmöglichkeit nur die Ethen-Ab-

spaltung unter Bildung von **13** bleibt. Die im Prinzip auch denkbare, alternative Cycloreversion von **2** bzw. **11** zu einem Methylen-Komplex $\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{CH}_2$ und Allen ist nicht nur kinetisch ungünstiger (vgl. die Überlappungspopulationen in **15**), sondern auch thermodynamisch benachteiligt. Unsere Rechnungen für das System $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ (Minimumsgeometrie, s.u.) + freies C_2H_4 einerseits und $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$ (Minimumsgeometrie) + freies Allen] auf der anderen Seite ergeben eine Bevorzugung von 19 kcal/mol für die Produkte der Ringspaltung **11** → **12**. Experimentell wird eine Cycloreversion unter Allen-Bildung demgemäß auch nicht beobachtet. Da über die relative energetische Lage von **11** und **12** im Rahmen des EH-Verfahrens keine sicheren Absolutaussagen möglich sind, bzw. da in der Literatur die Berechnung relativer EH-Energien bei Cp_2 -Titanacyclobutanen^[24a] und GVB-Energien bei Cl_2 -Titanacyclobutanen und ihren Cycloreversionsprodukten^[24c,d] unterschiedliche Resultate lieferte, erlauben auch unsere Rechnungen keine sichere Entscheidung, ob bei der Spaltung von **2** bzw. **11** ein Vinyliden-Ethen-Komplex ein echtes Energieminimum und damit eine Zwischenstufe repräsentiert, oder ob **12** nur eine Zwischenstruktur auf dem Weg zu freiem Ethen und **13** darstellt. Auf letzteres deutet die Tatsache hin, daß das vollständig gespaltene System, bestehend aus einem $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ -Fragment in seiner Grundzustandsgeometrie (s.u.) und freiem Ethen, noch um 22 kcal/mol unter unserem Modellsystem **12** liegt. Die experimentellen Befunde für **2** zeigen^[3], daß in Substanz erst bei ca. 170°C thermische Zersetzung unter Ethen-Abspaltung eintritt, und daß auch Abfangreaktionen des entstehenden $\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ in Lösung im Gegensatz zu den Befunden von Grubbs bei Cp_2 -Titanacyclobutanen^[10] erst bei relativ hohen Temperaturen möglich sind^[27]. Dies belegt eine hohe Aktivierungsbarriere, die nach unseren Modellrechnungen im Cycloreversionsschritt und nicht in der Ethen-Abspaltung aus Spezies vom Typ **12** begründet sein sollte.

Da **12** ein Ethen-Komplex des 14-Elektronenteilchens **13** ist, und da $\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ (**10**) die eigentlich interessante und reaktive Spezies der Chemie von **2** darstellt, muß auf die Geometrie und Elektronenstruktur von **13** näher eingegangen werden. Abb. 2 zeigt die Bindungsverhältnisse in **13**, zunächst für C_{2v} -Symmetrie mit zentralsymmetrisch positioniertem $\text{C}=\text{CH}_2$, anhand eines Wechselwirkungsdiagrammes zwischen den bekannten Valenz-MOs eines Cp_2Ti -Fragmentes^[28] und einer Vinyliden-Einheit.

Die besetzten MOs von **13** in Abb. 2 sind das π -Orbital der $\text{Ti}-\text{C}-\alpha$ -Bindung (HOMO), das π_{CC} -MO der Vinyliden-Einheit, und das σ -Orbital der $\text{Ti}-\text{C}-\alpha$ -Bindung. Sie gehen hervor aus der bindenden Wechselwirkung des p-Akzeptor-MO (LUMO) von $\text{C}=\text{CH}_2$ mit b_2 am Metall, aus dem durch bindende Einmischung von $b_1(xz)$ nur geringfügig stabilisierten π -MO der Vinyliden-Doppelbindung von $\text{C}=\text{CH}_2$, sowie aus der Wechselwirkung des σ -Donor-MO n von $\text{C}=\text{CH}_2$ mit $2a_1$ am Cp_2Ti -Fragment. Das LUMO von **13** ist demgemäß ein überwiegend metallzentriertes MO, das dem Niveau $1a_1$ von Cp_2Ti entspricht, und dem bei höherer Energie die π^* -MOs der $\text{Ti}-\text{C}-\alpha$ -Bindung und der $\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit, die Metallorbitale yz und xz , sowie das

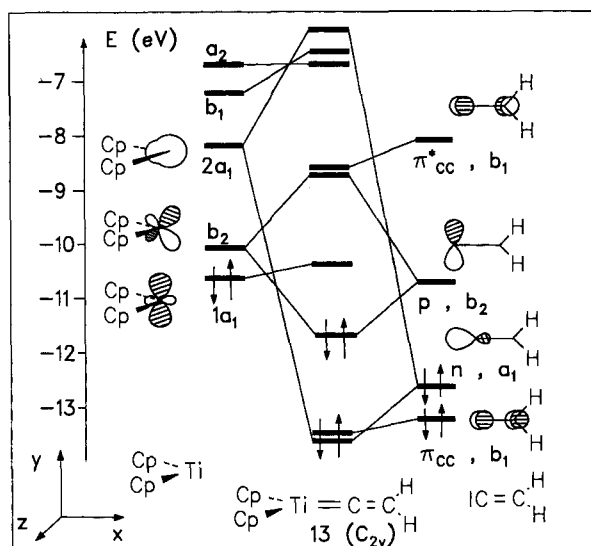
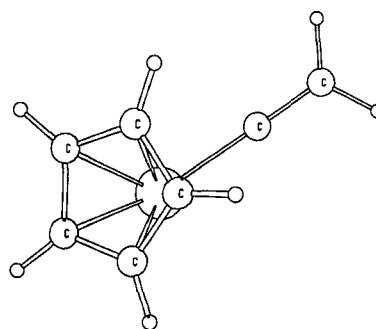


Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm zwischen einem Cp_2Ti -Fragment (C_{2v}) und Vinyliden (C_{2v}) für "trigonal planares" $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ (**13**; C_{2v}); nur die relevanten Valenz-MOs von Cp_2Ti und **13** sind gezeigt

σ^* -MO der $\text{Ti}-\text{C}-\alpha$ -Bindung als relevante unbesetzte Niveaus folgen. Der Charakter des Metallfragment-MOs b_2 von Cp_2Ti bedingt, daß für **13** nur die gezeigte rotamere Einstellung von $\text{C}=\text{CH}_2$ eine π -Bindung („Rückbindung“) $\text{Ti}-\text{C}-\alpha$ erlaubt. Demgemäß ergeben die Modellrechnungen an **13** eine hohe Rotationsbarriere von 32 kcal/mol.

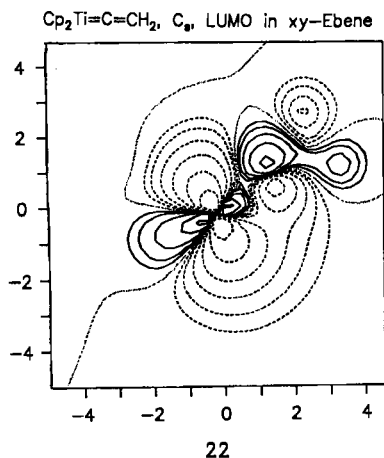
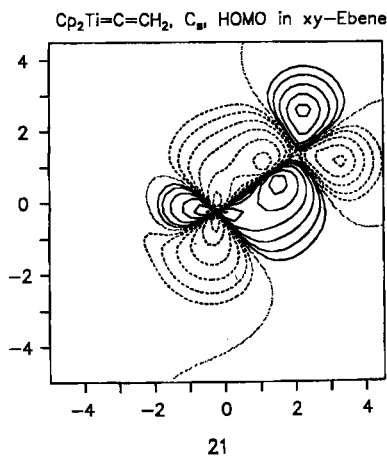
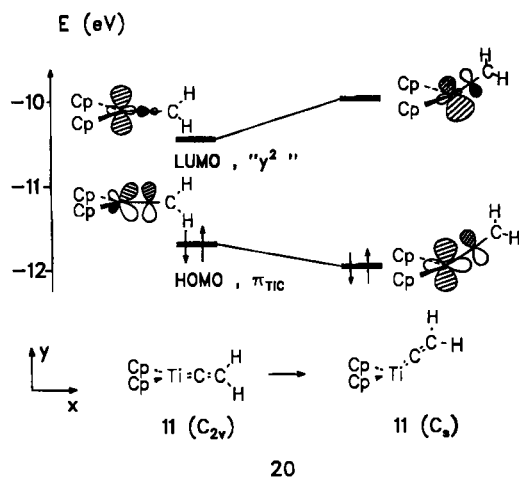
Wesentlich interessanter ist, daß die Abb. 2 zugrundegelegte Struktur mit zentrierter Vinyliden-Gruppe nicht die Minimumsgeometrie von **13** ist. Die Auslenkung der linearen $\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit aus der zentralen Position (mit trigonal planarer Koordination am Ti-Atom) um 35° stabilisiert das Molekül um 6.5 kcal/mol. Die resultierende Struktur ist in **19** dargestellt. Die Rotationsbarriere des Vinyliden-Liganden am Ti-Atom bleibt praktisch unverändert.



19

Ein ähnliches Phänomen unsymmetrischer Ligandenkoordination wurde beim Acetylen-Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ gefunden, wo die Auslenkung um 20° 0.7 kcal/mol Energiegewinn liefert^[29]. Günstigere sterische und vor allem elektronische Voraussetzungen für den extrem starken π -Akzeptorliganden Vinyliden erklären das größere Ausmaß des Relaxationseffektes zur (am Ti-Atom pyramidalen) C_s -

Geometrie für **13**. Er ist hier wie bei $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ auf einen Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung zurückzuführen^[29,30]. Entsprechend **20** bedingt dieser ein Anwachsen des HOMO-LUMO-Abstandes für Struktur **19** verglichen mit der symmetrischen Geometrie **13**. Die elektronische Struktur von relaxiertem **13** ist zwar immer noch durch ein relativ niedrig liegendes LUMO charakterisiert, dessen Abstand von 1.98 eV zum HOMO zeigt aber klar einen Singulett-Grundzustand für **13** an. Die beiden Grenzorbitale, deren Konturdiagramme in **21** und **22** wiedergegeben sind, machen an-



schaulich, wie $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ über die Wechselwirkung mit π - und π^* -Orbital eines Ethen-Moleküls dieses oder einen elektronisch ähnlichen Liganden binden kann.

Das LUMO von $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ ist ideal in Richtung der „offenen“ Koordinationsstelle zwischen den beiden Cp-Ringen hybridisiert und seine Besetzung mit Elektronendichte durch Überlappung mit einem Ligand-Donororbital (wie π von C_2H_4) populiert auch das p-AO von C- α der Vinyliden-Einheit. Das HOMO von $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ ist zur Rückbindung in ein symmetriegerechtes Akzeptor-MO von Liganden (z.B. π^* von C_2H_4) geeignet. Beide Wechselwirkungen sind nicht sehr stark, da der Vinyliden-Ligand durch seine Wechselwirkungen mit der Cp_2Ti -Einheit bereits für relativ hohe Energie des LUMO und relative tiefe Energie des HOMO von **13** sorgt. Als Summe von Donoreffekt von C_2H_4 ans Lewis-saure Metallfragment **13** und von Rückbindung zu C_2H_4 ergibt sich für **12** ein Netto-Elektronentransfer von 0.36 e von $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ zum Ethen-Molekül. Die Konturdarstellung **21** des HOMO zeigt auch sehr schön, wie die Beteiligung eines d-AO des Titan-Atoms an der $\text{Ti}=\text{C}$ -Bindung dem besetzten $\pi_{\text{Ti}=\text{C}}$ -MO einen nodalen Charakter verleiht, der bei suprafacialen Cycloadditionen mit Olefinen und ähnlichen Substraten für eine durchgehend bindende Wechselwirkung zwischen HOMO($\text{Ti}=\text{C}$) und LUMO(Olefin) einerseits sowie LUMO($\text{Ti}=\text{C}$) und HOMO(Olefin) andererseits sorgt. Formal ist damit die Symmetrie von π - und π^* -MO der $\text{Ti}=\text{C}$ -Bindung gegenüber $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen invertiert – suprafaciale Cycloadditionen sind im Grundzustand erlaubt.

Ohne ausführlichere und numerisch zuverlässigere Modellrechnungen kann nicht entschieden werden, ob die Produkte von Cycloadditionen des Bausteins **13** bzw. **10** mit geeigneten Substraten^[27], die zu interessanten neuen Titanacyclen führen, nach erfolgter Ethen-Abspaltung aus „freiem“ **13** als instabile Zwischenstufe (im Sinne eines $\text{S}_{\text{N}}1$ -Prozesses) entstehen, oder ob sich ($\text{S}_{\text{N}}2$ -artig) Substrate simultan mit Cycloreversion und Ethen-Abspaltung an die $\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit binden, etwa unter Angriff auf der dem frei werdenen C_2H_4 abgewandten Seite von **12** und „Durchschwingen“ von $\text{C}=\text{CH}_2$. Die ausführlichen mechanistischen Studien von Grubbs^[10b] zum Mechanismus der Ringspaltung von Cp_2 -Titanacyclobutanen und zur Natur der reaktiven Zwischenstufe ließen eine entsprechende experimentelle Entscheidung ebenfalls nicht zu. Die theoretischen Aussagen, die für Titanacyclobutane aus ab-initio-Rechnungen an Modellmolekülen mit Cl_2Ti - anstatt Cp_2Ti - oder Cp^*Ti -Fragment erhalten werden, können die sterischen Verhältnisse der realen Systeme sicher nicht, und die elektronischen Gegebenheiten wahrscheinlich auch nur angenähert wiedergeben, so daß direkte Schlüsse auf die Chemie von **2** kaum möglich und sinnvoll sind. Aus unserer Analyse von **11**–**13** läßt sich aber folgern, daß die Ringspaltung von **2** symmetriee erlaubt ist, energetisch gegenüber der alternativen Cycloreversion zu $\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{CH}_2$ und Allen günstiger ist, und daß sie eine höhere Aktivierungsenergie erfordern sollte, als bei Titanacyclobutanen ohne die *exo*-Methylen-Gruppe an C- α . Die Spezies **13**, und damit sicher auch $\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ (**10**), besitzt eine C_s -symmetrische Grundzustandsgeometrie

19 mit closed-shell-Elektronenstruktur und ist von ihren Grenzoritalen her ideal zu symmetrieerlaubten Cycloaditionen mit Mehrfachbindungssystemen geeignet.

Zweifellos sind weitere experimentelle Untersuchungen zum Cycloreversionsverhalten von **2** nötig, um – etwa aus dem Produktspektrum von Abfangexperimenten für $\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$ (**10**), aus Kinetik- oder Markierungs-, Cross-over- und anderen Experimenten – ausreichend Einblick in die Chemie von **2** zu erhalten und um diesen Metallacyclus gezielt für stöchiometrische Synthese oder Katalyse nützen zu können.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. H. R. Schmidt danken wir für die Durchführung einiger Rechnungen. R. B. dankt besonders der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon. Die Synthese von **2** wurde durch Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ mit Vinylolithium im Molverhältnis 1:2 ausgeführt^[3], wobei Einkristalle aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von -35°C gewonnen werden konnten. Die Massenspektren von **2** wurden mit einem Gerät des Typs HP 5985 B GC/MS-System im Direkteinlaßverfahren aufgenommen (EI-Parameter: Elektronenenergie 70 eV, Quelltemperatur 200°C), wobei zur Isotopenmusteranalyse ein BASIC-Programm des integrierten Rechners HP 1000 genutzt wurde (Isotopenmuster entsprechend Lit.^[31]).

Röntgenstrukturanalyse von 2: Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Ti}$; Molmasse 372.37 g/mol; Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm; zugeschnitzene Glaskapillare; 4-Kreis-Diffraktometer CAD-4 (Mo- K_α -Strahlung); Kristallsystem monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; $Z = 4$; a

$= 9.835(3)$, $b = 9.919(3)$, $c = 21.894(5)$ Å; $\beta = 98.75(2)^\circ$; $V = 2110.9$ Å³; $d_{\text{ber.}} = 1.172$ g/cm³; $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 4.03$ cm⁻¹; $T = 20^\circ\text{C}$; $\Theta_{\text{max}} = 25^\circ$; gemessene Reflexe: 4044; beobachtete Reflexe: $[I > 3\sigma(I)]$: 1693. Alle kristallographischen Berechnungen wurden unter Verwendung eines SDP-Programms ausgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels Direkter Methoden. Das Ti-Atom und die 24 C-Atome wurden anisotrop, die 36 H-Atome isotrop ($B = 5.0$ Å²) verfeinert. Die Verfeinerung konvertierte bei einem *R*-Wert von 0.049. Die so erhaltenen Atomkoordinaten (ohne H-Atome) sind in Tab. 2 aufgeführt^[32].

Anhang

Die MO-Modellrechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ^[23]. Wellenfunktionen und Ionisierungspotentiale für Ti, C und H wurden früheren Arbeiten entnommen^[28]. Zur Berechnung der H_{ij} -Matrixelemente wurde eine modifizierte Wolfsberg-Helmholz-Formel verwendet^[33]. Für die Cp_2Ti -Teilgeometrie gilt: Ti–Cp = 2.32 Å; $\text{C}_{\text{Cp}}-\text{C}_{\text{Cp}} = 1.42$ Å; C–H = 1.08 Å; Cp-Ringe mit lokaler D_{5h} -Symmetrie und auf Deckung; Cp–Ti–Cp = 132° . – TiC_4H_6 -Teilgeometrie von **11**: Ti–C = 2.0 Å; C–C im TiC_4 -Ring = 1.52 Å; C=CH₂ = 1.32 Å; C–H = 1.08 Å; H–C–H_{exo-Methylen} = 120° ; H–C–H_{Ring} = 110° ; C–Ti–C = 75° . – TiC_4H_6 - und Ti=C=CH₂-Teilgeometrien von **12** bzw. **13**: Ti–C = 2.0 Å; C–C_{Ethen} = 1.42 Å; C–H = 1.08 Å; C=CH₂ = 1.32 Å; H–C–H_{Vinyliden} = 120° ; H–C–H_{Ethen} = 110° ; Ti=C=CH₂ = 180° . Bezüglich weiterer Details teiloptimierter Strukturen siehe Text.

CAS-Registry-Nummern

2: 125937-73-7 / **11**: 137365-18-5 / **12**: 137365-19-6 / **13**: 137365-20-9 / $\text{C}_2\text{H}_3\text{Li}$: 917-57-7 / $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$: 11136-36-0

Tab. 2. Atomparameter für **2**

Atom	x	y	z	B_{eq} [Å ²]
Ti	0.7877(1)	0.2239(1)	0.87069(5)	2.73(2)
C(01)	0.8530(6)	0.0391(7)	0.8405(3)	4.1(2)
C(02)	0.9510(7)	0.0652(8)	0.8944(4)	5.5(2)
C(03)	0.9564(6)	0.2041(7)	0.9244(3)	3.9(1)
C(04)	1.0517(8)	0.2504(9)	0.9649(4)	6.3(2)
C(1)	0.6867(6)	0.1403(7)	0.9687(3)	3.9(2)
C(2)	0.6278(6)	0.0479(7)	0.9245(3)	4.1(2)
C(3)	0.5515(6)	0.1192(7)	0.8846(3)	3.7(1)
C(4)	0.5580(5)	0.2544(7)	0.9058(3)	3.3(1)
C(5)	0.6466(6)	0.2687(7)	0.9563(3)	3.5(1)
C(6)	0.9352(6)	0.4328(6)	0.8396(3)	3.4(1)
C(7)	0.9683(6)	0.3777(6)	0.8018(3)	3.3(1)
C(8)	0.8516(6)	0.2813(6)	0.7656(3)	3.1(1)
C(9)	0.7479(6)	0.3580(7)	0.7814(3)	3.5(1)
C(10)	0.7988(6)	0.4521(6)	0.8271(3)	3.5(1)
C(11)	0.7564(7)	0.1000(1)	1.0252(3)	6.4(2)
C(21)	0.6247(8)	-0.1025(8)	0.9268(4)	6.4(2)
C(31)	0.4629(7)	0.0593(9)	0.8329(4)	5.7(2)
C(41)	0.4627(7)	0.3507(8)	0.8885(4)	5.5(2)
C(51)	0.6766(8)	0.3913(8)	0.9957(4)	5.7(2)
C(61)	1.0330(7)	0.5222(8)	0.8807(3)	5.2(2)
C(71)	1.1077(6)	0.2866(8)	0.7979(3)	4.7(2)
C(81)	0.8458(7)	0.1854(8)	0.7122(3)	5.0(2)
C(91)	0.6179(7)	0.3571(8)	0.7444(3)	5.0(2)
C(101)	0.7419(8)	0.5762(8)	0.8484(4)	5.8(2)

- [1] [1a] Ergebnisse sind Bestandteil der Habilitationsschrift (Dissertation B) von R. Beckhaus, „Zur Chemie von Vinylverbindungen elektronenarmer Übergangsmetalle“, Fakultät für Naturwissenschaften, Technische Hochschule „Leuna-Merseburg“, 1989; vgl. Lit.^[1b–3]. – [1b] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C7–C8.
- [2] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 23–31.
- [3] R. Beckhaus, K.-H. Thiele, D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 43–54.
- [4] Zusammenfassung siehe: G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1–39.
- [5] [5a] J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catal.* **1985**, 28, 71–83. – [5b] H. J. R. de Boer, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 641–643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 639–641. – [5c] F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1020–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 990–1005. – [5d] B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5191–5192. – [5e] B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C25–C28.
- [6] [6a] J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7358–7361. – [6b] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6149–6151. – [6c] D. A. Straus, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1982**, 1, 1658–1661.
- [7] [7a] J. M. Hawkins, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2821–2823. – [7b] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5490–5491.
- [8] G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **1985**, 4, 2059–2060.
- [9] [9a] C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2043–2048. – [9b] D. M. Adams, J. Chatt, R. Guy, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* **1961**, 738–742. – [9c] M. Keeton, R. Mason, D. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 259–266.
- [10] [10a] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6876–6878. – [10b] E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4880–4890. — ^[10c] D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Mol. Cat.* **1985**, *28*, 9–25. — ^[10d] W. C. Finch, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2406–2413.
- ^[11] ^[11a] K. M. Doxsee, G. S. Shen, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9129–9130. — ^[11b] J. D. Meinhardt, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 583–589. — ^[11c] J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1664–1665. — ^[11d] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733–1744. — ^[11e] M. J. Burk, W. Tumas, M. D. Ward, D. R. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6133–6135.
- ^[12] W. Tumas, J. A. Suriano, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 89–90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 75–76.
- ^[13] ^[13a] T. M. Swager, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 894–896. — ^[13b] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733–742.
- ^[14] T. J. McKenzie, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 457–466.
- ^[15] S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1136–1143.
- ^[16] D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1265–1267.
- ^[17] ^[17a] A. Kabi-Satpathy, C. S. Bajgur, K. P. Reddy, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 105–117. — ^[17b] W. R. Tikkanen, J. Z. Liu, J. W. Egan Jr., J. L. Petersen, *Organometallics* **1984**, *3*, 825–830.
- ^[18] R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbough, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5584–5586.
- ^[19] Zusammenfassung siehe: M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.
- ^[20] ^[20a] H. Berke, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 193–200. — ^[20b] M. I. Bruce, F. S. Wong, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2203–2207.
- ^[21] H. Werner, F. J. G. Alonso, H. Otto, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1565–1573.
- ^[22] R. Beckhaus, S. Flatau, D. Wilbrandt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ^[23] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1408.
- ^[24] ^[24a] O. Eisenstein, R. Hoffmann, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5582–5584. — ^[24b] A. Dedieu, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 337–339. — ^[24c] A. K. Rappe, T. H. Upton, *Organometallics* **1984**, *3*, 1440–1442. — ^[24d] T. H. Upton, A. K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1206–1218. — ^[24e] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5027–5035.
- ^[25] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig, **1970**.
- ^[26] Vgl. hierzu etwa die vergleichenden Aussagen in Lit. ^[24a] und Lit. ^[24b].
- ^[27] ^[27a] R. Beckhaus, unveröffentlichte Ergebnisse. — ^[27b] R. Beckhaus, Proceedings IX. FEChem Conference, Heidelberg, **1991**, 53.
- ^[28] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- ^[29] W. A. Nugent, D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2788–2796.
- ^[30] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- ^[31] W. Benz, *Massenspektrometrie organischer Verbindungen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1969**.
- ^[32] Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55912, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^[33] J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Tibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686–3692.

[245/91]