

# Struktur und Reaktivität von Bis( $\pi$ -pentamethylcyclopentadienyl)-(2-methyliden)titanacyclobutan

Rüdiger Beckhaus <sup>\*)\*\*a</sup>, Sabine Flatau <sup>a</sup>, Sergej Trojanov <sup>b</sup> und Peter Hofmann <sup>\*c</sup>

Zentralinstitut für Organische Chemie <sup>a</sup>,  
Rudower Chaussee 5, D-1199 Berlin

Lomonossov Universität Moskau, Fakultät für Chemie <sup>b</sup>,  
119899 Moskau

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München <sup>c</sup>,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 20. Juni 1991

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

## Structure and Reactivity of Bis( $\pi$ -pentamethylcyclopentadienyl)(2-methylidene)titanacyclobutane

The reaction of vinylolithium with bis( $\pi$ -pentamethylcyclopentadienyl)titanium dichloride in a molar ratio of 2:1 quantitatively yields the unexpected titanacyclobutane derivative  $Cp_2^*TiC(=CH_2)CH_2CH_2$  (**2**) ( $Cp^* = [C_5(CH_3)_5]$ ). 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

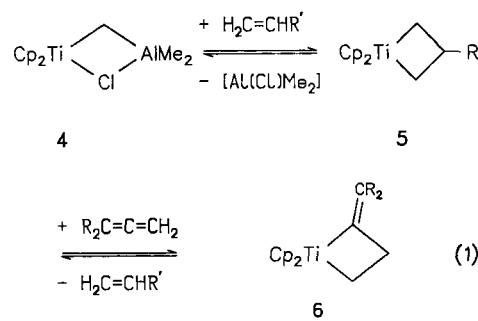
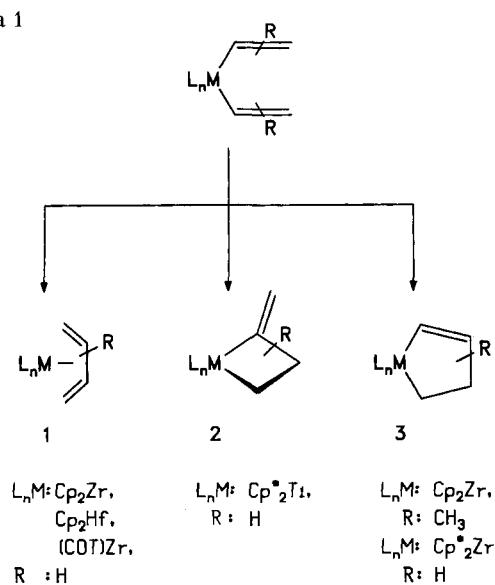
reactivity of **2** is characterized by the splitting of the four-membered ring at higher temperatures, forming a titanocene vinylidene fragment  $\{Cp_2^*Ti=C=CH_2\}$  and ethylene. This cycloreversion is confirmed by the fragmentation behavior in the mass spectrometer, and some aspects of it have been studied by Extended Hückel Model calculations.

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

der Metallhalogenide mit 1-Alkenyllithium-Verbindungen, vorzugsweise Vinylolithium, die Bildung von Dien-Komplexen **1**<sup>[1b,2]</sup> oder von metallacyclischen 4- und 5-Ringen **2**, **3**<sup>[3]</sup> (s. Schema 1).

Während die Chemie entsprechender Metallocendien-Komplexe, gemäß ihrer guten Zugänglichkeit mittels 1,4-But-2-endiylmagnesium, umfassend untersucht wurde<sup>[4]</sup>, erweist sich die Darstellung des Titanacyclobutan-Derivates **2** via Vinyl-Intermediate als besonders wirkungsvoll<sup>[3]</sup>. 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<sup>[5]</sup> oder die Modifizierung von primär auf anderen Wegen erhaltenen Ringderivaten, wie z. B. des Tebbe-Reagenzes **4**<sup>[6]</sup>, bzw. daraus hervorgegangener Komplexe **5** (s. Gl. 1).



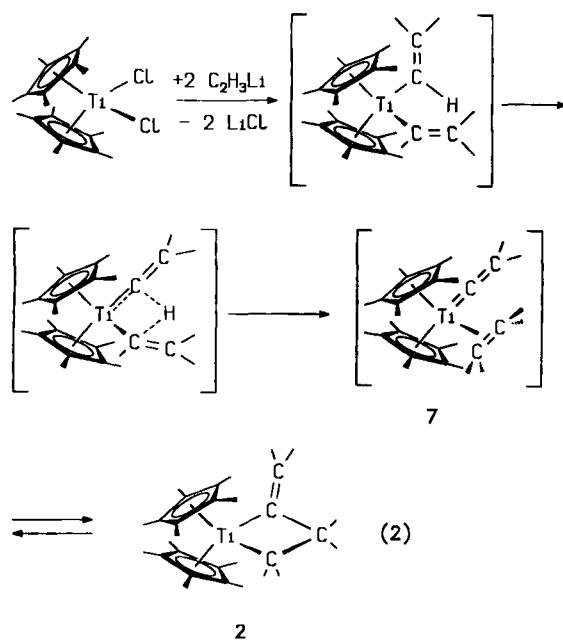
<sup>\*)</sup> Alexander-von-Humboldt-Sondersforschungsstipendiat 1990–1991, Technische Universität München. Ein Teil dieser Untersuchungen wurde dort ausgeführt. Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße, D-5100 Aachen.

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<sup>[7]</sup>. Alternative Möglichkeiten zur Gewinnung von Metallacyclobutanen zeigten Erker und Mitarbeiter durch Methylen-Gruppentransfer bei Umsetzungen von Phosphoryliden,  $\text{PPh}_3=\text{CH}_2$ , mit ( $\eta^2$ -Olefin)hafnocen-Komplexen auf<sup>[5b,8]</sup>. Möglich wären aber auch Metallinsertionsreaktionen in C–C-Bindungen von Cyclopropan-Derivaten, wie dieses u.a. für Platin-Verbindungen nachgewiesen werden konnte<sup>[9]</sup>.

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<sup>[10]</sup>, speziellen Synthesen zur Erzeugung neuartiger Komplexverbindungen<sup>[7b,11,12]</sup> und/oder von Polymerwerkstoffen<sup>[13]</sup>, in den Mittelpunkt des Interesses. Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst Aspekte der Molekül- und Elektronenstruktur von **2** anhand der Röntgendiffraktionsdaten 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<sup>[3]</sup>. 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*-Pantan als Lösungsmittel gewinnen. Diese sind dunkelrot und auffällenderweise sogar kurzzeitig luftstabil, wohl wegen der hohen koordinativen Absättigung des Metallzentrums, verstärkt durch die auf Lücke angeordne-

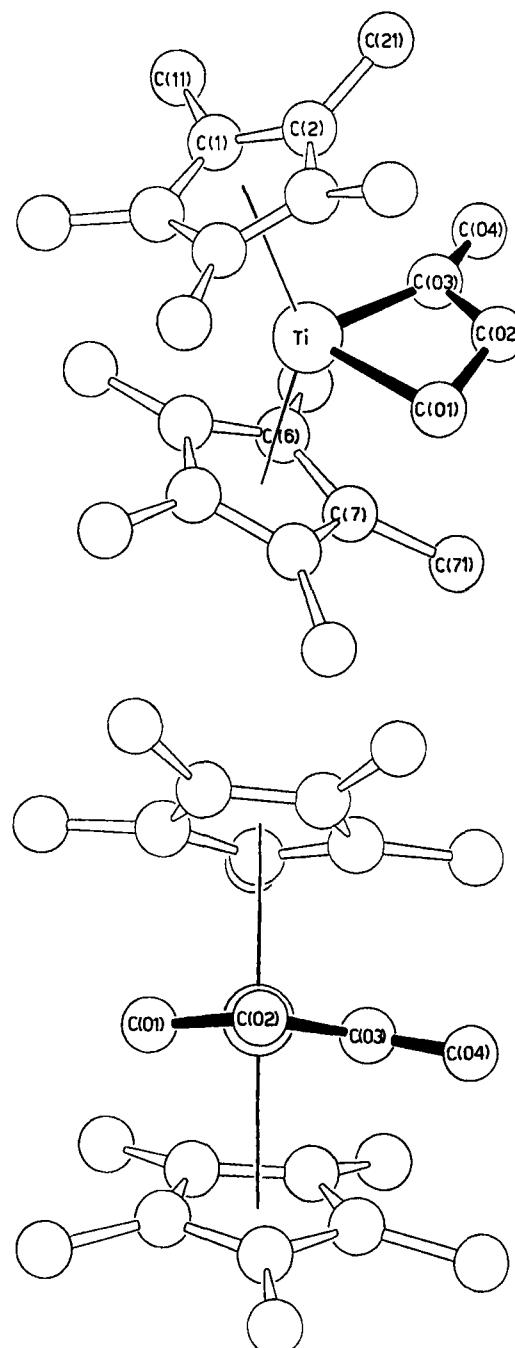
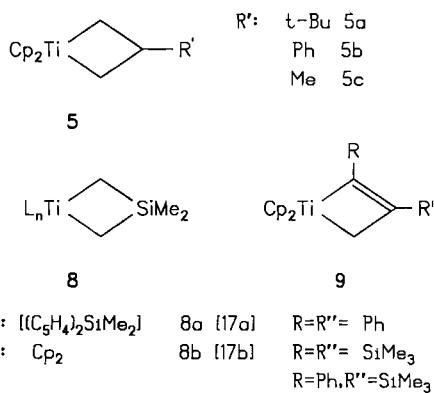


Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von **2** (SCHAKAL), oben Seitenansicht, unten Ringdiagonale; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ti–(C1 bis C5) 2.120, Ti–(C6 bis C19) 2.125, Ti–C01 2.137(7), Ti–C02 2.469(8), Ti–C03 2.068(6), C01–C02 1.520(10), C02–C03 1.521(10), C03–C04 1.321(10)

ten  $C_5Me_5$ -Liganden. Die zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen und die  $Ti-C-\sigma$ -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 ( $Cp_2^*TiCl_2$ ;  $Ti - Cp^*$  2.13 Å;  $\psi = 137.4^\circ$ <sup>[14]</sup>). Im Unterschied dazu werden für vergleichbare Komplexverbindungen mit  $\pi$ -Akzeptorliganden, wobei das Zentralatom formal in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, größere Winkel  $Cp^* - Ti - Cp^*$  und damit kürzere  $Cp^* - Ti$ -Abstände gefunden [ $Cp_2^*Ti(n^2-C_2H_4)$ ;  $Ti - Cp^*$  2.092 Å;  $\psi = 143.6^\circ$ <sup>[15]</sup>. –  $Cp_2^*Ti(CO)_2$ ;  $Ti - Cp^*$  2.06 Å;  $\psi = 147.9^\circ$ <sup>[16]</sup>]. 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 Permethyltitanocen-Ethylen-Komplexes mit 0.37 Å<sup>[15]</sup>, 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.  $11^\circ$  bedingt und als Resultat der starken Winkeldeformationen im Metallacyclus aufgefaßt werden muß. Für die Metallacyclobutane  $Cp_2^*TiCH_2C(R)HCH_2$  **5**<sup>[6a]</sup> und  $L_n^*TiCH_2Si(Me)_2CH_2$  **8**<sup>[17]</sup> werden ebenfalls annähernd planare Vierringssysteme gefunden. Das trifft in analoger Weise auch für die strukturanalytisch untersuchten Metallacyclobutene **9** zu<sup>[6b,18]</sup>.



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<sup>[6b]</sup>, 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<sup>[18]</sup>.

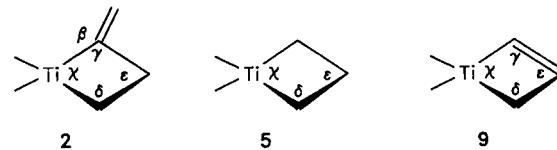
Für die exocyclische Doppelbindung in **2** wurde eine charakteristische Bindungslänge von 1.321(10) Å gefunden. Ähnliche  $C=C$ -Abstände lassen sich auch für terminale Vinyliden-Komplexe<sup>[19]</sup>, wie z.B. des Mangans [1.33(2) Å<sup>[20a]</sup>] oder Rutheniums [1.313(10) Å<sup>[20b]</sup>] aber auch für verbrückende Vinyliden-Gruppierungen z.B. in viergliedrigen Rhodium-Mangan-Carbonyl-Derivaten [1.294(6) Å<sup>[21]</sup>] 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<sup>[3]</sup>. 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 <sup>1)</sup> [°]				
	$\beta$	$\chi$	$\delta$	$\epsilon$	$\gamma$
<b>2</b>	152.4	75.2(3)	83.1(4)	115.1(6)	85.5(4)
<b>5a</b> [6a]	-	75.0	84.0	116.0	-
<b>5b</b> [6a]	-	73.5(1)	86.0(2)	112.0(3)	-
<b>5c</b> [6a]	-	74.8(3)	87.2(4)	110.9(6)	-
<b>9a</b> [6b]	-	69.3(2)	86.0(3)	112.8(4)	-
<b>9b</b> [18]	-	76.0(2)	78.9(2)	121.6(3)	83.4(2)
<b>9c</b> [18]	-	75.2(2)	78.9(2)	120.9(3)	85.0(2)

1) Zuordnung entsprechend Skizze:



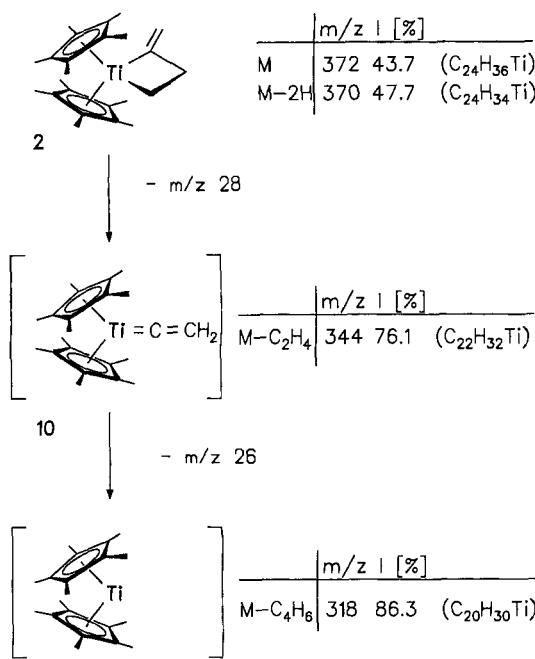
Auffallend ist für **2** die Aufweitung des Winkels  $Ti - C03 - C04$  ( $\beta$ ) auf einen Wert von 152.4(6)°. Aus den strukturchemischen Daten heraus erscheint es sinnvoll, die Möglichkeit einer Spaltung von **2** in **7** zu untersuchen, zumal nichtmethylierte Titanacyclobutan-Derivate vom Typ **5** 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 ( $Cp^*Ti = C = CH_2$ )- und ( $Cp^*Ti$ )-Fragmenten ( $m/z = 344$  bzw. 318).

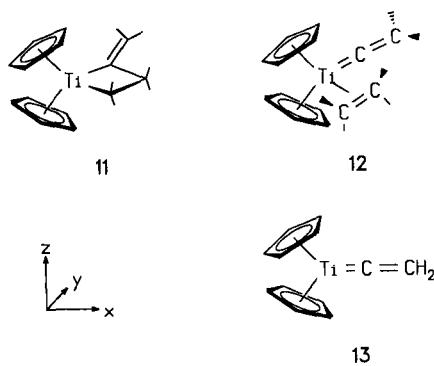
Unter Berücksichtigung der jeweiligen Isotopenverteilungen ergibt sich das in Schema 2 dargestellte Zerfalls muster. Dabei erweist sich die vergleichsweise hohe Stabilität der jeweiligen  $Cp^*Ti$ -haltigen Molekülfragmente als besonders charakteristisch verglichen mit dem Fragmentierungsverhalten permethylierter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

Schema 2

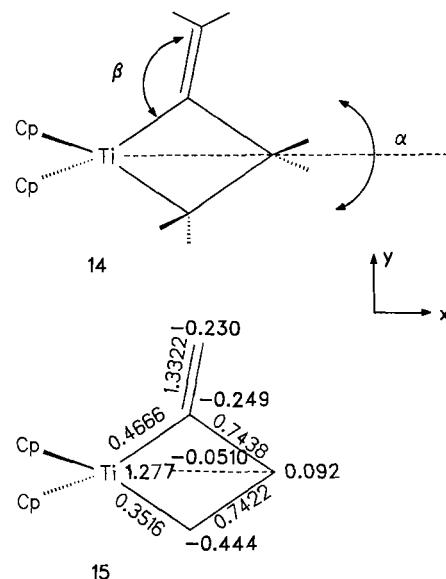


Eine Übertragung des massenspektrometrischen Fragmentierungsverhaltens von **2** in die präparative Chemie, also Cycloreversion und Ethen-Abspaltung auf thermischem (oder photochemischem) Weg, würde den Zugang zum Vinyliden-Komplex  $Cp^*Ti = C = CH_2$  (**10**) als reaktive Zwischenstufe eröffnen. Da diesem Teilchen im Hinblick auf die bekannte Chemie von Systemen **4**<sup>[6]</sup> und von Titanacyclobutanen **5**, die als Quelle für zu  $Cp^*Ti = C = CH_2$  analoge Methyleniden-Komplexe  $Cp^*Ti = CH_2$  dienen<sup>[5d,e,10b,11b]</sup>, 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<sup>[23]</sup> an den Systemen **11**–**13** ( $Cp$  statt  $Cp^*$ ) durchgeführt, die zusammen mit den theoretischen Arbeiten über Titanacyclobutane in der Literatur<sup>[24]</sup> Aussagen zur Chemie von **2** erlauben. Details der Modellrechnungen sind im Anhang aufgeführt.

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



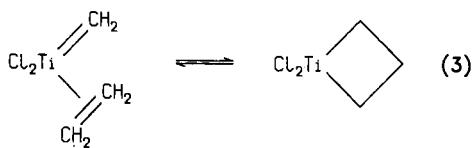
kel (entsprechend  $Ti - C03 - C04$  in **2**) unabhängig voneinander optimiert, so resultiert für **11** in exzellenter Übereinstimmung mit der experimentellen Struktur von **2** ein auf  $152^\circ$  aufgeweiteter  $Ti - C = CH_2$ -Winkel  $\beta$  und eine zu vernachlässigende Auslenkung des Vierrings aus der zentralen Position ( $\alpha = 2^\circ$ ) in + $y$ -Richtung.



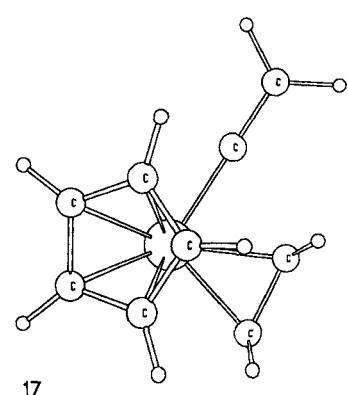
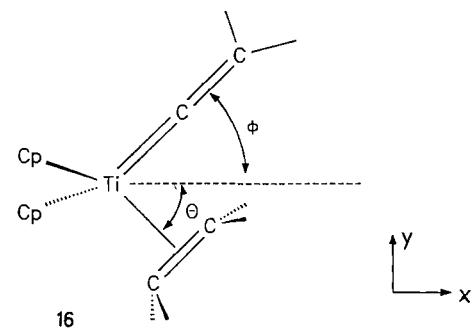
Dies gilt sowohl, wenn **11** bezüglich aller  $Ti - C$ - und  $C - C$ -Abstände direkt die Strukturdaten von **2** zugrundegelegt werden, als auch, wenn für **11** eine idealisierte Modellgeometrie verwendet wird, in der beide  $Ti - C$ - und beide  $C - C$ -Abstände im  $TiC_3$ -Ring jeweils untereinander gleich sind (2.0 Å bzw. 1.52 Å), wobei die nach Optimierung von  $\alpha$  und  $\beta$  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.

Bis( $\pi$ -pentamethylcyclopentadienyl)(2-methyliden)titancyclobutan

Wie aus umfangreichen GVB-Untersuchungen von Upton und Rappé<sup>[24c,d]</sup> hervorgeht, die für Gleichung 3 ( $\text{Cl}_2\text{Ti}$  diente als vereinfachtes Modell für  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Cp}^*\text{Ti}$  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“<sup>[25]</sup> suprafacitalen [2+2]-Prozessen von  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen auch im elektronischen Grundzustand „erlaubt“ und (für Gleichung 3) energetisch leicht erreichbar.

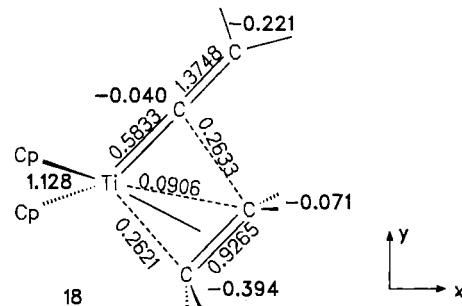


Es sollte betont werden, daß dies auch schon aus einem einfachen und qualitativ leicht ableitbaren MO-Korrelationsdiagramm für die gegenseitige Umwandlung von **11** und **12** hervorgeht und analog für Titanacyclobutene gezeigt worden ist<sup>[18]</sup>, so daß auf den Aspekt der „Symmetrieerlaubnis“ 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** → **12** nicht numerisch verlässlich möglich ist<sup>[26]</sup>, son-



dern quantitativ exakte Aussagen vollständige Geometrieeoptimierungen 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  $\Phi$  und  $\Theta$  optimiert, so resultiert die in **17** dargestellte Geometrie ( $\Phi = 57^\circ$ ,  $\Theta = 26^\circ$ ).

Für die verwendeten Modellgemometrien 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 Methyliden-Ethen-Komplex ergaben, der aber (im Gegensatz zu experimentellen Befunden von Grubbs et al. bei  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Titancyclobutanen<sup>[10b]</sup>) 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  $\text{Cl}_2\text{Ti}$  als Metallfragment zeigen also keinerlei Rückbindung vom Titan (formal  $d^2$ ) zum Olefin-Liganden, während unsere Modellrechnungen Rückbindung zu Vinyliden- und Ethylen-Einheit, wenn auch stark differenziert, ergeben. Die reduzierten Überlappungspopulationen und Ladungen für **12** sind zum Vergleich mit **11** in **18** wiedergegeben.



Entsprechend den unterschiedlichen  $\pi$ -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  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Ligand vor. Für die ringoffene Struktur von **12** ergibt sich bei einem Abstand von 2.08 Å zwischen  $\text{C}-\alpha$  des Vinylidens und dem inneren Kohlenstoff-Atom von  $\text{C}_2\text{H}_4$  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 symmetrieerlaubt verläuft. Da für diese Cycloreversion von **11** wegen der  $\text{Cp}$ -Ringe des  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Fragments ( $\text{Cp}^*\text{Ti}$  in realem **2**) – anders als bei  $\text{Cl}_2\text{Ti}$  in Gleichung 3 – sterisch keine Möglichkeit besteht, Vinyliden-Ligand und die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit bei Aufrechterhaltung der Bindung ans Metall weiter voneinander zu entfernen als in **17** (d. h.  $\Phi$  und  $\Theta$  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 Methyliden-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  $\text{C}_2\text{H}_4$ ] 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  $\text{Cp}_2$ -Titancyclobutanen<sup>[24a]</sup> und GVB-Energien bei  $\text{Cl}_2$ -Titancyclobutanen und ihren Cycloreversionsprodukten<sup>[24c,d]</sup> 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<sup>[3]</sup>, 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  $\text{Cp}_2$ -Titancyclobutanen<sup>[10]</sup> erst bei relativ hohen Temperaturen möglich sind<sup>[27]</sup>. 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 zentraleinsymmetrisch positioniertem  $\text{C}=\text{CH}_2$ , anhand eines Wechselwirkungsdiagrammes zwischen den bekannten Valenz-MOs eines  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Fragmentes<sup>[28]</sup> und einer Vinyliden-Einheit.

Die besetzten MOs von **13** in Abb. 2 sind das  $\pi$ -Orbital der  $\text{Ti}-\text{C}-\alpha$ -Bindung (HOMO), das  $\pi_{\text{CC}}$ -MO der Vinyliden-Einheit, und das  $\sigma$ -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  $\pi$ -MO der Vinyliden-Doppelbindung von  $\text{C}=\text{CH}_2$ , sowie aus der Wechselwirkung des  $\sigma$ -Donor-MO  $n$  von  $\text{C}=\text{CH}_2$  mit  $2a_1$  am  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Fragment. Das LUMO von **13** ist demgemäß ein überwiegend metallzentriertes MO, das dem Niveau  $1a_1$  von  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  entspricht, und dem bei höherer Energie die  $\pi^*$ -MOs der  $\text{Ti}-\text{C}-\alpha$ -Bindung und der  $\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit, die Metallorbitale  $yz$  und  $xz$ , sowie das

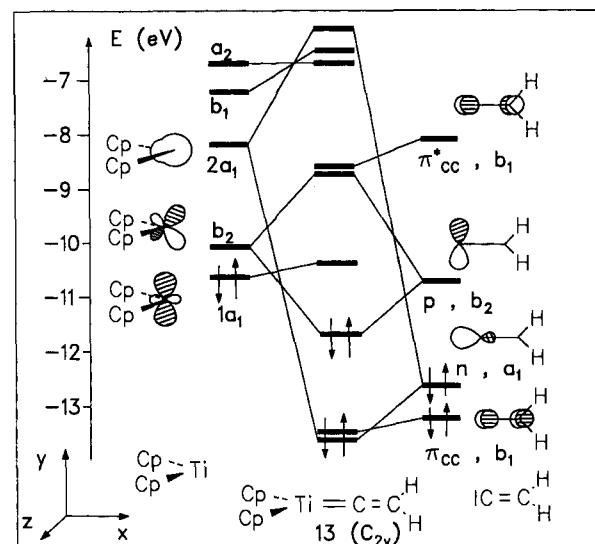
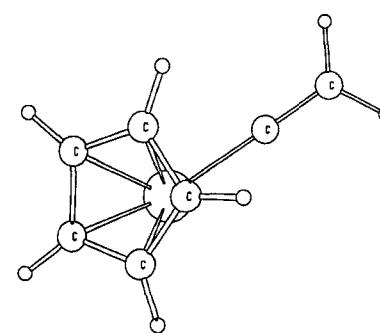


Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm zwischen einem  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Fragment ( $C_{2v}$ ) und Vinyliden ( $C_{2v}$ ) für "trigonally planares"  $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$  (**13**;  $C_{2v}$ ); nur die relevanten Valenz-MOs von  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  und **13** sind gezeigt

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

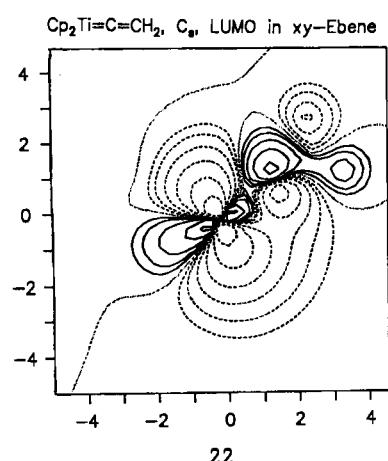
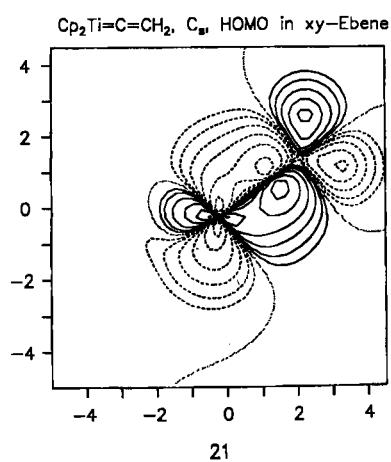
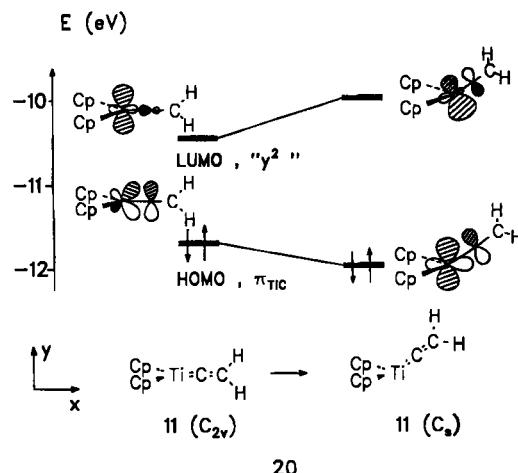
Wesentlich interessanter ist, daß die Abb. 2 zugrundegelegte Struktur mit zentriertem Vinyliden-Gruppe nicht die Minimumsgeometrie von **13** ist. Die Auslenkung der linearen  $\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit aus der zentralen Position (mit trigonal planarer Koordination am Ti-Atom) um 35° stabilisiert 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<sup>[29]</sup>. Günstigere sterische und vor allem elektronische Voraussetzungen für den extrem starken  $\pi$ -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<sup>[29,30]</sup>. 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  $\pi$ - und  $\pi^*$ -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  $\pi$  von  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) populiert auch das p-AO von  $\text{C}-\alpha$  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.  $\pi^*$  von  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) geeignet. Beide Wechselwirkungen sind nicht sehr stark, da der Vinyliden-Ligand durch seine Wechselwirkungen mit der  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Einheit bereits für relativ hohe Energie des LUMO und relative tiefe Energie des HOMO von **13** sorgt. Als Summe von Donoreffekt von  $\text{C}_2\text{H}_4$  ans Lewis-saure Metallfragment **13** und von Rückbindung zu  $\text{C}_2\text{H}_4$  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 suprafacitalen 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  $\pi$ - und  $\pi^*$ -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<sup>[27]</sup>, 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 werdenden  $\text{C}_2\text{H}_4$  abgewandten Seite von **12** und „Durchschwingen“ von  $\text{C}=\text{CH}_2$ . Die ausführlichen mechanistischen Studien von Grubbs<sup>[10b]</sup> zum Mechanismus der Ringspaltung von  $\text{Cp}_2$ -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  $\text{Cl}_2\text{Ti}$ - anstatt  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ - oder  $\text{Cp}^*\text{Ti}$ -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** symmetrieerlaubt 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  $\text{C}-\alpha$ . Die Spezies **13**, und damit sicher auch  $\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$  (**10**), besitzt eine  $\text{C}_s$ -symmetrische Grundzustandsgeometrie

**19** mit closed-shell-Elektronenstruktur und ist von ihren Grenzorbitalen her ideal zu symmetrieerlaubten Cycloadditionen mit Mehrfachbindungssystemen geeignet.

Zweifellos sind weitere experimentelle Untersuchungen zum Cycloreversionsverhalten von **2** nötig, um – etwa aus dem Produktspektrum von Absangsexperimenten für  $\text{Cp}^*\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2$  (**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  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2$  mit Vinylolithium im Molverhältnis 1:2 ausgeführt<sup>[3]</sup>, wobei Einkristalle aus *n*-Pentan bei einer Temperatur von  $-35^\circ\text{C}$  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, Quellentemperatur  $200^\circ\text{C}$ ), wobei zur Isotopenmusteranalyse ein BASIC-Programm des integrierten Rechners HP 1000 genutzt wurde (Isotopenmuster entsprechend Lit.<sup>[31]</sup>).

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

Tab. 2. Atomparameter für **2**

Atom	x	y	z	$B_{eq} [\text{\AA}^2]$
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)

R. Beckhaus, S. Flatau, S. Trojanov, P. Hofmann

$= 9.835(3)$ ,  $b = 9.919(3)$ ,  $c = 21.894(5)$  Å;  $\beta = 98.75(2)^\circ$ ;  $V = 2110.9$  Å $^3$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.172$  g/cm $^3$ ;  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 4.03$  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 ( $B = 5.0$  Å $^2$ ) verfeinert. Die Verfeinerung konvertierte bei einem  $R$ -Wert von 0.049. Die so erhaltenen Atomkoordinaten (ohne H-Atome) sind in Tab. 2 aufgeführt<sup>[32]</sup>.

## Anhang

Die MO-Modellrechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ<sup>[23]</sup>. Wellenfunktionen und Ionisierungspotentiale für Ti, C und H wurden frühreren Arbeiten entnommen<sup>[28]</sup>. Zur Berechnung der  $H_i$ -Matrixelemente wurde eine modifizierte Wolfsberg-Helmholz-Formel verwendet<sup>[33]</sup>. Für die  $\text{Cp}^*\text{Ti}$ -Teilgeometrie gilt: Ti–Cp = 2.32 Å; C<sub>Cp</sub>–C<sub>Cp</sub> = 1.42 Å; C–H = 1.08 Å; Cp-Ringe mit lokaler  $D_{3h}$ -Symmetrie und auf Deckung; Cp–Ti–Cp = 132°. – TiC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-Teilgeometrie von **11**: Ti–C = 2.0 Å; C–C im TiC<sub>3</sub>-Ring = 1.52 Å; C=CH<sub>2</sub> = 1.32 Å; C–H = 1.08 Å; H–C–H<sub>exo-Methylen</sub> = 120°; H–C–H<sub>Ring</sub> = 110°; C–Ti–C = 75°. – TiC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>- und Ti=C=CH<sub>2</sub>-Teilgeometrien von **12** bzw. **13**: Ti–C = 2.0 Å; C–C<sub>Ethen</sub> = 1.42 Å; C–H = 1.08 Å; C=CH<sub>2</sub> = 1.32 Å; H–C–H<sub>Vinyldien</sub> = 120°; H–C–H<sub>Ethen</sub> = 110°; Ti=C=CH<sub>2</sub> = 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 /  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ : 917-57-7 /  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2$ : 11136-36-0

<sup>[1]</sup> <sup>[1a]</sup> 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. <sup>[1b–3]</sup>). – <sup>[1b]</sup> R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C7–C8.

<sup>[2]</sup> R. Beckhaus, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 23–31.

<sup>[3]</sup> R. Beckhaus, K.-H. Thiele, D. Ströhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 43–54.

<sup>[4]</sup> Zusammenfassung siehe: G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1–39.

<sup>[5]</sup> <sup>[5a]</sup> J. W. F. L. Seetz, B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *J. Mol. Catal.* **1985**, 28, 71–83. –

<sup>[5b]</sup> H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, 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. – <sup>[5c]</sup> F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1020–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 990–1005. – <sup>[5d]</sup> B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5191–5192. – <sup>[5e]</sup> B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C25–C28.

<sup>[6]</sup> <sup>[6a]</sup> 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. – <sup>[6b]</sup> F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6149–6151. – <sup>[6c]</sup> D. A. Straus, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1982**, 1, 1658–1661.

<sup>[7]</sup> <sup>[7a]</sup> J. M. Hawkins, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2821–2823. – <sup>[7b]</sup> S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5490–5491.

<sup>[8]</sup> G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **1985**, 4, 2059–2060.

<sup>[9]</sup> <sup>[9a]</sup> C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2043–2048. – <sup>[9b]</sup> D. M. Adams, J. Chatt, R. Guy, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* **1961**, 738–742. – <sup>[9c]</sup> M. Keeton, R. Mason, D. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 259–266.

<sup>[10]</sup> <sup>[10a]</sup> T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6876–6878. – <sup>[10b]</sup> E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J.*

Bis( $\pi$ -pentamethylcyclopentadienyl)(2-methyliden)titanacyclobutan

- Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4880–4890. — <sup>[10c]</sup> D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Mol. Cat.* **1985**, *28*, 9–25. — <sup>[10d]</sup> W. C. Finch, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2406–2413.
- [11] <sup>[11a]</sup> K. M. Doxsee, G. S. Shen, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9129–9130. — <sup>[11b]</sup> J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 583–589. — <sup>[11c]</sup> J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1664–1665. — <sup>[11d]</sup> 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. — <sup>[11e]</sup> 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] <sup>[13a]</sup> T. M. Swager, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 894–896. — <sup>[13b]</sup> 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] <sup>[17a]</sup> A. Kabi-Satpathy, C. S. Bajgur, K. P. Reddy, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 105–117. — <sup>[17b]</sup> W. R. Tikananen, 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] <sup>[20a]</sup> H. Berke, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 193–200. — <sup>[20b]</sup> 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] <sup>[24a]</sup> O. Eisenstein, R. Hoffmann, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5582–5584. — <sup>[24b]</sup> A. Dediou, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 337–339. — <sup>[24c]</sup> A. K. Rappe, T. H. Upton, *Organometallics* **1984**, *3*, 1440–1442. — <sup>[24d]</sup> T. H. Upton, A. K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1206–1218. — <sup>[24e]</sup> 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. <sup>[24a]</sup> und Lit. <sup>[24b]</sup>.
- [27] <sup>[27a]</sup> R. Beckhaus, unveröffentlichte Ergebnisse. — <sup>[27b]</sup> 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]