

Synthese und Struktur eines neuen Bis[(trimethylphosphan)titanocen]-Komplexes mit einer verbrückenden C_2 -Einheit[☆]

Paul Binger*, Patrik Müller, Petra Philipps, Barbara Gabor, Richard Mynott, Albert T. Herrmann, Franz Langhauser und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 25. Mai 1992

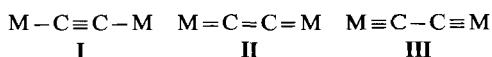
Key Words: Titanocene complexes / Cyclopropane, methylene, complexes / Bis(titanocenyl)acetylene complex

Synthesis and Structure of a New Bis[(trimethylphosphane)titanocene] Complex with a Bridging C_2 Unit

Bis(trimethylphosphane)titanocene (**1**) reacts with 2-methylene-1,1-diphenylcyclopropane (**2**) to give red crystalline (η^2 -2-methylene-1,1-diphenylcyclopropane)(trimethylphosphane)titanocene (**3**). In solution complex **3** degrades smoothly to form

the new $Cp_2Ti(PMe_3)-C_2-Ti(PMe_3)Cp_2$ complex **4**, the crystal structure of which has been elucidated by an X-ray analysis.

Lineare, durch eine C_2 -Brücke verbundene Dimetallsysteme haben in letzter Zeit zunehmend Interesse gefunden, da sie je nach Art und Oxidationsstufe des Metalls in den drei Valenzisomeren Formen **I**–**III** auftreten können.

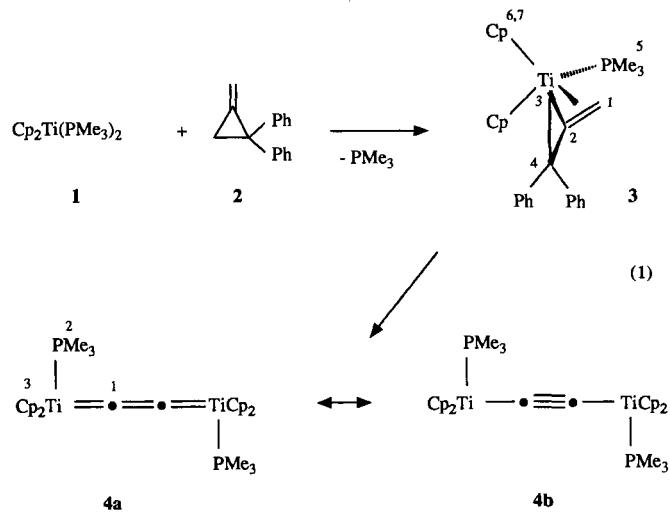


Die Zuordnung zu den verschiedenen Erscheinungsformen erfolgt im allgemeinen über spektroskopische Daten (z.B. Signallagen und C–C-Kopplungen in den ^{13}C -NMR-Spektren) und vor allem durch Interpretation der durch Kristallstrukturanalyse erhaltenen M–C- und C–C-Bindungslängen in der M– C_2 –M-Einheit. Am zahlreichsten sind Ethindiyldimetallkomplexe des Typs **I** wie $Cp(CO)_nM-C\equiv C-M(CO)_nCp$ ($M = W$, $n = 3$ ^[1a,b]; $M = Ru$, $n = 2$ ^[2]), $(CO)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ ^[3], $X(PR_3)_2M-C\equiv C-M(PR_3)X$ ($M = Pd$, Pt , $R = \text{Alkyl}$, $X = Cl$, I)^[4] oder $(\eta^5-C_5Me_5)_2Sc-C\equiv C-Sc(\eta^5-C_5Me_5)$ ^[5] beschrieben. Je ein Beispiel für die beiden anderen Valenzisomeren sind bekannt. Die Tantalverbindung $(tBu_3SiO)_3Ta-C_2-Ta(OSitBu_3)$ liegt in Form **II** vor^[6], während der Wolframkomplex $(tBuO)_2W-C_2-W(OtBu)_3$ als μ -Dicarbido-Verbindung vom Typ **III** identifiziert wurde^[7].

Im folgenden berichten wir über die Synthese und Charakterisierung einer Bis(titanocen)verbindung **4** der Zusammensetzung $Cp_2Ti(PMe_3)-C_2-(PMe_3)TiCp_2$ die spektroskopisch als Dimetallverbindung vom Typ **II** angesehen werden kann, sich jedoch chemisch wie ein Diacetylid verhält.

Komplex **4** wurde im Rahmen unserer Untersuchungen über das Verhalten und die Reaktivität von Methylenecyclopropanen an Titanocenderivaten gefunden. Wie zu erwarten, reagieren Methylenecyclopropane mit Bis(trimethylphosphan)titanocen (**1**)^[8] unter Verdrängung eines Phosphanliganden zu (η^2 -Methylenecyclopropan)(trimethylphosphan)titanocenen^[9], so auch 2-Methylen-1,1-diphenylcyclo-

propan (**2**). Im Gegensatz zu den meisten anderen π -Komplexen dieser Reihe ist aber die hierbei entstehende Titanocenverbindung **3** in Lösung nicht stabil. Sie zerfällt in einer noch nicht näher aufgeklärten Reaktionsfolge unter Bildung der Titelverbindung **4**, die analysenrein in 80proz. Ausbeute isoliert werden kann. Als weitere Produkte dieser Zerfallsreaktion konnten 1,1-Diphenylethylen und 2-Methylen-1,1-diphenylcyclopropan NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



Der primär entstehende Methylenecyclopropkomplex **3** kann in reiner Form in 76prozentiger Ausbeute isoliert werden, wenn man die Reaktion zwischen **1** und **2** in einem Lösungsmittel, z.B. Diethylether, durchführt, in dem **3** schwerlöslich ist. Komplex **3** fällt dann in Form roter Kristalle an. Die Struktur von **3** ergibt sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten. So sind im 1H -NMR-Spektrum

die Signale der komplex gebundenen olefinischen Methylenprotonen deutlich nach höherem Feld ($\delta = -0.12$ und 0.12 , dd) verschoben; für die zwei Cyclopentadienringe findet man zwei getrennte Singulets bei $\delta = 5.11$ und 4.95 . Auch aus den ^{13}C -NMR-Daten ist eine starke Titan-2,2-Doppelbindungswechselwirkung erkennbar. Die Signale für C-1 und C-2 mit $\delta = 29.3$ (t) und 60.8 (s) sind um 75.0 bzw. 79.6 ppm im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des freien Olefins **2** hochfeldverschoben. Bei -110°C wird die Rotation des Phosphans um die Ti-C-Achse so eingeschränkt, daß im 75 -MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum drei Methyl-C-Signale beobachtet werden (siehe Exp. Teil).

Löst man Komplex **3** in THF bei Raumtemperatur, so stellt man schon nach kurzer Zeit eine Farbvertiefung von rot nach violett fest. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Fragmentierung zeigt, daß die Reaktion nach ca. vier Wochen beendet ist. Dabei scheint sich der neue Bis(titanocen)komplex **4**, der schon während der Reaktion teilweise in dunkelgrünen Blättchen anfällt, nahezu quantitativ zu bilden. Komplex **4** kann schließlich durch Abkühlen der Lösung auf -20°C in 80prozentiger Ausbeute gewonnen werden. Daneben bildet sich 1,1-Diphenylethylen und 2-Methyl-1,1-diphenylcyclopropan in äquimolaren Mengen. Beide Verbindungen konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Die Fragmentierung von Komplex **3** nach **4** läßt sich durch Erwärmen auf 40°C beschleunigen, die Reaktion ist dann schon nach 24 h beendet, was allerdings mit einem größeren Selektivitätsverlust verbunden ist.

Die Struktur des neuen, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Dititankomplexes **4** wurde spektroskopisch (^1H , ^{13}C - und ^{31}P -NMR) sowie durch eine Kristallstrukturanalyse ermittelt. Danach ist **4** eine Bis[(trimethylphosphan)-titanocen]-Verbindung mit einem zentralen C_2 -Liganden, dessen Bindungsverhältnisse am besten durch die Grenzstrukturen **4a** und **4b** beschrieben werden. Eine Ditantalverbindung der Struktur **4a** wurde kürzlich bekannt^[6]. Mit der klassischen Diacetylidstruktur **4b** stimmen die ^{13}C -NMR-Daten und die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse nur schlecht überein. Zudem würden bei **4b** beide Titanatome als Ti(III) vorliegen, d.h. vorausgesetzt, daß keine Spinpaarung vorliegt, sollte die Verbindung paramagnetisch sein, was nicht der Fall ist^[10].

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **4** geht dessen hohe Symmetrie hervor, denn es werden nur zwei Signale bei $\delta = 5.31$ (Cp) und 1.28 (PM_{e}_3) im Verhältnis 10:9 gefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint neben Signalen für die Cyclopentadienyl- und Trimethylphosphanliganden ein weiteres Signal bei $\delta = 258.1$, dessen Form erkennen läßt, daß es sich um den X-Teil eines ABX-Systems handelt ($\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}, \text{X} = ^{13}\text{C}$). Die hohe Tieffeldverschiebung deutet an, daß die Ti-C-Bindung einen hohen Doppelbindungsanteil besitzt. Vergleichbare Werte wurden z.B. für die α -C-Atome eines Allenylidentitanocen-Komplexes ($\delta = 264.9$)^[11] oder eines Vinylcarbentitanocen-Komplexes ($\delta = 285.6$)^[12] gefunden. Auch Signale von α -C-Atomen dimerer Alkinyltitanocene mit einem σ - und einem π -gebundenen Titanatom erscheinen in diesem Bereich^[13]. Demgegenüber werden Si-

gnale für σ -gebundene α -C-Atome von Alkinyltitanocen im Bereich von $\delta = 139 - 171$ beobachtet^[13,14].

Die hohe Symmetrie des Komplexes **4** wird durch das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1).

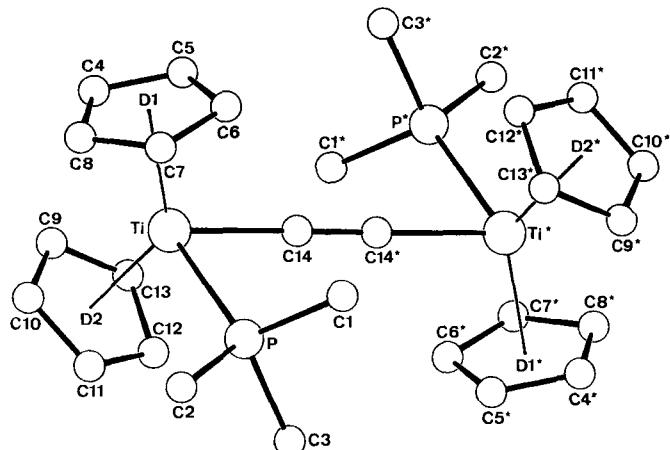


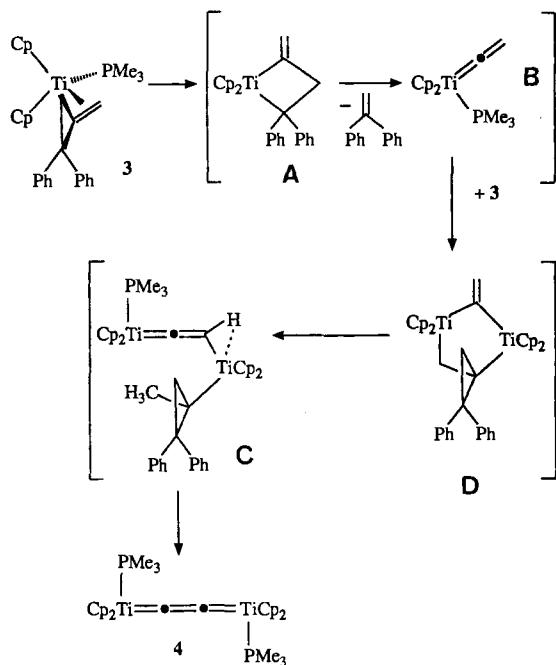
Abb. 1. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ti–D1 2.080(2), Ti–D2 2.079(2), Ti–P 2.549(1), Ti–C4 2.388(2), Ti–C5 2.374(2), Ti–C6 2.383(2), Ti–C7 2.399(3), Ti–C8 2.399(2), Ti–C9 2.397(2), Ti–C10 2.411(2), Ti–C11 2.394(2), Ti–C12 2.365(2), Ti–C13 2.375(2), Ti–C14 2.051(2), P–C1 1.809(3), P–C2 1.831(2), P–C3 1.824(2), C14–C14* 1.253(2), C14–Ti–P 79.2(1), C14–Ti–D2 108.7(1), C14–Ti–D1 108.2(1), P–Ti–D2 107.1(1), P–Ti–D1 106.9(1), D2–Ti–D1 133.4(1), C14*–C14–Ti 177.1(1)

Das Moleköl besteht aus zwei über ein kristallographisch gegebenes Inversionszentrum verknüpfte $\text{Cp}_2(\text{PMe}_3)\text{Ti}-\text{C}$ -Einheiten, die pseudotetraedrisch am Titan angeordnet sind und durch eine lineare C,C-Mehrfachbindung [Winkel $\text{C14}^*-\text{C14}-\text{Ti} = 177.1(1)^\circ$] miteinander verbunden sind. Der Ti–C14-Abstand ist mit $2.051(1)$ Å gegenüber Ti–C-Einfachbindungen, die im Bereich von $2.14 - 2.17$ Å liegen^[15], deutlich verkürzt, allerdings sind bei 1-Titana-2-cyclobuten-Derivaten auch Ti–C-Abstände in der Größenordnung von 2.050 bis 2.104 Å bekannt^[16]. Parallel dazu ist die C14–C14*-Bindung mit $1.253(2)$ Å länger als in $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen organischer Moleküle, die ca. 1.18 bis 1.21 Å beträgt^[17]. Bei $1.206(4)$ Å liegt auch der C≡C-Abstand des Bis(1-propinyl)zirkonocens^[13b], während in $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{M}$ -Systemen der C≡C-Abstand eher verkürzt ist^[2,3a], in einem 1,4-Ditantalcumulen mit $1.37(4)$ Å jedoch deutlich länger ist^[6]. Insgesamt ergibt sich aus diesen Ergebnissen, daß Komplex **4** im Kristall, wie auch in Lösung, nicht als reines Diacetylid **4b** vorliegt, vielmehr trägt die Grenzstruktur eines 1,4-Dimetallacumulens **4a** erheblich zur Beschreibung der wahren Bindungsverhältnisse bei. Dennoch verhält sich **4** in seiner chemischen Reaktivität wie ein Diacetylid. So reagiert **4** z.B. mit 1 N wässriger HCl unter Entwicklung von 80% der berechneten Menge eines Gases, das 85% Acetylen und 15% Ethylen enthält. Die Hydrolyse des 1,4-Ditantalkomplexes vom Typ **II** liefert dagegen reines Ethylen^[6].

Über den Verlauf der Umwandlung von **3** in **4** kann zur Zeit nur spekuliert werden. Da 1,1-Diphenylethen und 2-Methyl-1,1-diphenylcyclopropan als weitere Reaktionspro-

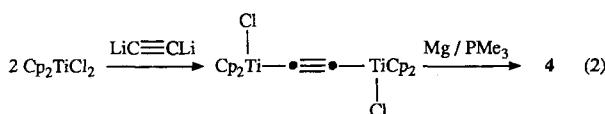
dukte gefunden wurden, bietet sich die in Schema 1 dargestellte Reaktionsfolge an.

Schema 1. Mutmaßlicher Verlauf der Umwandlung von Komplex 3 in Komplex 4



Danach könnte 3 unter proximaler Ringöffnung das 2-Methylen-1-titanacyclobutanderivat A bilden, das 1,1-Diphenylethen abspalten kann, wobei sich der Vinylidenkomplex B bildet. Beide Reaktionsschritte sind dem Prinzip nach bekannt^[18,19]. Über Komplex D, der aus B und 3 durch intermolekulare Cycloaddition entstehen könnte, und Komplex C würde dann der Dimetallkomplex 4 gebildet werden. Die beiden letzten Reaktionsschritte sind mit einer Wasserstoffübertragung verbunden, der Übergang von D nach C zusätzlich mit einer Titanwanderung von C-1 nach C-2 des Vinylidenrestes. Im letzten Reaktionsschritt spaltet sich das beobachtete 2-Methyl-1,1-diphenylcyclopropan ab.

Schließlich haben wir nach einer alternativen und direkteren Methode zur Darstellung des Dititanocenkomplexes 4 gesucht und diese in der folgenden Reaktion gefunden (Gl. 2). Titanocendichlorid reagiert mit Dilithioacetylen zunächst zu μ -(Ethindiylen)-bis[chloro(η^5 -cyclopentadienyl)titan], das in Anwesenheit von Trimethylphosphan durch Reaktion mit Magnesium in 4 übergeführt wird. Die Reaktion wird bevorzugt in einem Eintopfverfahren durchgeführt; Komplex 4 fällt hierbei in dunkelgrünen Kristallen mit 20% Ausbeute an, die allerdings noch Lösungsmittel enthalten. Es ist bisher nicht gelungen, 4 durch Umsetzung des dimeren Titanocenmonochlorids mit Dilithioacetylen darzustellen.



Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker AM 200, WH 400; Standard TMS. – $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM 300; Standard TMS [die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -chemischen Verschiebungen wurden auf Lösungsmittelsignale bezogen und auf TMS umgerechnet. Bei den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten beziehen sich die angegebenen Multipizitäten nur auf die direkt gebundenen Protonen.] – $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker WP 80; externer Standard H_3PO_4 . – Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr.

Chemikalien: Cp_2TiCl_2 (Aldrich). Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ ^[8], PMe_3 ^[20], 2-Methylen-1,1-diphenylcyclopropan (2)^[21].

(μ^2 -2-Methylen-1,1-diphenylcyclopropan)(trimethylphosphan)titanocen (3): Eine grünlich-braune Lösung von 1.06 g (3.2 mmol) 1 in ca. 15 ml Diethylether wird von wenig unlöslichen Verunreinigungen über Celite abfiltriert und bei 20°C in ca. 0.5 h eine Lösung von 1.35 g (6.3 mmol) 2 in Ether zugetropft. Die Lösung färbt sich orange, und es fällt wenig eines hellgrünen Niederschlags aus, der abfiltriert wird. Aus der Mutterlauge beginnt 3 schon bei 20°C auszukristallisieren. Man lässt 2 d bei –20°C stehen und erhält nach Filtrieren und Trocknen bei 0.5 Torr 1.13 g (77%) 3 als dunkelrote Kristalle vom Zers.-P. 114°C. – $^{31}\text{P-NMR}$ ([D_8]THF, –110°C, 121.5 MHz): δ = 26.4 (s). – $^1\text{H-NMR}$ ([D_8]THF, –80°C, 400.1 MHz), Atom-Numerierung siehe Gleichung (1): δ = –0.12 (dd, $J_{\text{H,H}} = 4.5$, $J_{\text{P,H}} = 12.4$ Hz, 1-H), 0.12 (dd, $J_{\text{P,H}} = 9.8$ Hz, 1'-H), 1.31 (s, 3-H); 2.12 (s, 3'-H), 1.28 (br., 5-H), 5.11 (s, 6-H), 4.95 (s, 7-H), \approx 7.1 (m, Ph-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ([D_8]THF, –80°C, 75.5 MHz): δ = 29.3 (t, $J_{\text{C,H}} = 148$, $J_{\text{C,P}} = 23.8$ Hz, C-1), 60.8 (s, $J_{\text{C,P}} = 9.5$ Hz, C-2), 42.3 (t, $J_{\text{C,H}} = 155$ Hz, C-3), 44.6 (s, C-4), 16.7 (q, J_{CH} \approx 120 Hz, Halbwertsbreite \sim 75 Hz, C-5), [100.9 (d, $J_{\text{C,H}} = 172$ Hz), 102.4 (d, $J_{\text{C,H}} = 171$ Hz) C-6 und C-7], Ph-C: [147.4 (s) und 151.9 (s) ipso-C], [127.6 (d, $J_{\text{C,H}} = 156$ Hz), 130.4 (d, $J_{\text{C,H}} = 156$ Hz o-C], [127.7 (d, $J_{\text{C,H}} = 160$ Hz), 128.8 (d, $J_{\text{C,H}} = 160$ Hz) m-C], [124.3 (d, $J = 158$ Hz), 125.8 (d, $J_{\text{C,H}} = 160$ Hz) p-C]; [bei –110°C Aufspaltung des Signals für C-5: 15.8 (q, $J_{\text{C,H}} = 120$, $J_{\text{C,P}} = 19.4$ Hz), 16.3 (q, $J_{\text{C,H}} = 120$, $J_{\text{C,P}} = 23.9$ Hz), 17.5 (q, $J_{\text{C,H}} = 120$, $J_{\text{C,P}} = 2.2$ Hz)].

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{PTi}$ (460.5) Ber. C 75.61 H 7.17 P 6.72 Ti 10.40
Gef. C 75.79 H 7.15 P 6.69 Ti 10.11

μ -(η^1 : η^1 -Ethindiylen)-bis[bis(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)titan] (4)

a) Aus Komplex 3: Eine rote Lösung von 0.72 g (1.56 mmol) 3 in 5 ml THF wird 6 Wochen bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Lösung violett färbt; gleichzeitig fallen dunkelgrüne Kristalle aus. Man hebert die überstehende Lösung ab und trocknet die sehr oxidations- und hydrolyseempfindlichen Kristalle im Argonstrom; es werden 0.33 g (80%) kristalliner Komplex 4 vom Zers.-P. 232°C erhalten, die direkt für eine Kristallstrukturanalyse verwendet werden können. – $^{31}\text{P-NMR}$ ([D_8]THF, 75.5 MHz), 35°C: δ = –6 (s); –80°C: 17.0 (s, 85%), –61.0 (s, 15%, PMe_3). – $^1\text{H-NMR}$ ([D_8]THF, –80°C, 400 MHz): δ = 1.28 (br., $J_{\text{P,H}}$ nicht bestimmbar, 2-H), 5.31 (s, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ([D_8]THF, –80°C, 75.5 MHz): δ = 258.1 (m, C-1), 17.6 (q, $J_{\text{C,H}} = 128$, $J_{\text{C,P}} = 16.4$ Hz, C-2), 101.1 (d, $J_{\text{C,H}} = 171$ Hz, C-3). Analyse des C-1-Multipletts (X-Teil eines ABX-Spinsystems) ergibt: $^5J_{\text{P,P}} = 33.7$, $^2J_{\text{P,C}}$, $^3J_{\text{P,C}} = \pm 32.3$ und ± 15.0 Hz. – Die Elementaranalyse lieferte wegen unvollständiger Verbrennung keine befriedigenden Ergebnisse.

b) Direktsynthese aus Titanocendichlorid: Zu einer Lösung von 0.80 g (3.2 mmol) Titanocendichlorid in 50 ml THF tropft man bei 20°C eine Lösung von 1.6 mmol Li_2C_2 in 25 ml THF (dargestellt aus 1 ml einer 1.6 M LiBu-Lösung, verdünnt mit 24 ml THF, durch

Einleiten von Acetylen). Man röhrt 12 h bei 20°C und gibt dann 480 mg (6.4 mmol) Trimethylphosphan und 100 mg (4.1 mmol) Magnesiumpulver zu. Unter Erwärmen auf max. 27°C färbt sich die Lösung blauviolett. Es wird 24 h gerührt, dann das Lösungsmittel bei 0.5 Torr vollständig entfernt, der zähe, violette Rückstand in 125 ml Toluol aufgenommen, die Lösung filtriert und aus der Mutterlauge das Toluol bei 0.5 Torr wieder entfernt. Der Rückstand wird in 5 ml THF aufgenommen, und die Lösung 2 d stehengelassen. Es haben sich dunkelgrüne Plättchen abgesetzt, von denen das Lösungsmittel abpipettiert wird. Die Kristalle werden anschließend im Argonstrom getrocknet. Ausb. 170 mg (20%) 4, das noch THF und Toluol im Kristall gebunden enthält. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren mit denen einer authentischen Probe.

Hydrolyse von Komplex 4: 85.6 mg (0.16 mmol) 4 werden tropfenweise mit 5 ml einer 1 N wäßrigen HCl-Lösung versetzt. Dabei entwickeln sich 30.7 ml Gas (80%) der Zusammensetzung (MS)

Tab. 1. Kristallographische Daten von 4^[a]

Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Ti}_2$
Molmasse	532.4 g mol ⁻¹ , Kristallgröße 0.36 x 0.22 x 0.25 mm, Farbe dunkelgrün, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ [14], $Z = 2$, $a = 12.251(1)$, $b = 8.259(1)$, $c = 14.679(1)$ Å, $\beta = 113.12(1)^*$, $V = 1365.9$ Å ³ , $d_{\text{ber}} = 1.29$ g cm ⁻³ , $\mu = 7.07$ cm ⁻¹ , $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 560$ e, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega-2\theta$, Mo-K α -Strahlung, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.65$ Å ⁻¹ , $T = 20^\circ\text{C}$, 6648 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), 3098 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.02$), davon 2649 beobachtete Reflexe [$ I > 2\sigma(I)$] für 221 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, Positionen der H-Atome lokalisiert und isotrop verfeinert, $R = 0.027$, $R_w = 0.032$ [$w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$], EOF = 1.6, max. Restelektronendichte 0.28 eÅ ⁻³

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56454, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²] von 4. $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	0.1552(1)	0.6041(1)	0.4259(1)	0.030
P	0.2887(1)	0.4370(1)	0.5736(1)	0.038
C1	0.2406(3)	0.2309(3)	0.5771(3)	0.074
C2	0.4459(2)	0.4089(4)	0.5981(2)	0.072
C3	0.2994(3)	0.5089(4)	0.6943(2)	0.075
C4	0.1052(2)	0.5858(3)	0.2518(1)	0.065
C5	0.0271(2)	0.4902(3)	0.2728(1)	0.060
C6	0.0910(3)	0.3627(3)	0.3310(2)	0.075
C7	0.2109(3)	0.3859(4)	0.3452(2)	0.083
C8	0.2173(2)	0.5240(4)	0.2966(2)	0.073
C9	0.1467(2)	0.8841(2)	0.3808(2)	0.062
C10	0.2651(2)	0.8474(3)	0.4283(2)	0.063
C11	0.2863(2)	0.8097(2)	0.5245(2)	0.065
C12	0.1782(2)	0.8216(2)	0.5367(2)	0.065
C13	0.0924(2)	0.8688(2)	0.4458(2)	0.059
C14	0.0349(1)	0.5264(2)	0.4818(1)	0.033

85% Acetylen und 15% Ethen, das in einer Pipette aufgefangen wird.

Kristallstrukturanalyse von 4: Daten und Atomkoordinaten siehe Tab. 1 und 2.

- * Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] [13a] M.-C. Chen, Y.-J. Tsay, C.-T. Chen, Y.-C. Lim, T.-W. Tseng, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1991**, *10*, 378. — [13b] N. A. Ustyuk, V. N. Vinogradova, D. N. Kravtsov, Y. F. Oprunenko, V. A. Piven, *Metalorg. Khim.* **1988**, *1*, 884.
- [2] G. A. Koutsantonis, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2316.
- [3] [3a] J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Troglar, *Organometallics* **1990**, *9*, 1296. — [3b] M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1087.
- [4] H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics* **1988**, *7*, 2257.
- [5] M. St. Clair, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1991**, *10*, 525.
- [6] D. R. Neithamer, R. E. La Pointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. van Duyne, P. T. Wolczanski *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056.
- [7] [7a] M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74. — [7b] R. J. Blau, M. H. Chrisholm, K. Folting, R. J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4552. — [7c] K. G. Caulton, R. H. Cayton, M. H. Chrisholm, J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky, Z. Xue, *Organometallics* **1992**, *11*, 321.
- [8] [8a] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37. — [8b] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 394.
- [9] P. Binger, P. Müller, unveröffentlicht; zur Reaktivität von Komplex 1 gegenüber Alkenen und Alkinen siehe H. G. Alt, K.-H. Schwind, M. D. Rausch, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, C7; H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *ibid.* **1987**, *329*, 61; H. G. Alt, G. S. Herrmann, *ibid.* **1990**, *390*, 159.
- [10] Ti(III)-Verbindungen, die auf Grund einer antiferromagnetischen Kopplung ebenfalls diamagnetisch sind, sind bekannt: R. Jungst, D. Schutowski, J. Davis, M. Luly, G. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1645.
- [11] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Wenz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1037.
- [12] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 610.
- [13] [13a] G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 382. — [13b] Zr-analoge Verbindung: G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 911.
- [14] H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch., Teil B* **1990**, *14*, 212.
- [15] [15a] V. Kocman, J. C. Rucklidge, R. J. O'Brien, W. Santo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1340. — [15b] J. L. Atwood, W. E. Hunter, D. C. Hrnčíř, E. Samuel, H. Alt, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1757. — [15c] 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.
- [16] E. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thom, T. S. Coolbough, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5584.
- [17] [17a] J. Dale, *Properties of Acetylenic Compounds in the Chemistry of Acetylenes* (Ed.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, S. 53. — [17b] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1987**, *1*.
- [18] P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *135*, 77.
- [19] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5490.
- [20] W. Wolfsburger, H. Schmidbaur, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149.
- [21] S. Arora, P. Binger, *Synthesis* **1974**, 801.

[223/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 95936-00-8 / 2: 25152-47-0 / 3: 142895-80-5 / 4: 142895-81-6 / Cp_2TiCl_2 : 1271-19-8 / $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$: 1070-75-3