3,4-, 4,7- und 1,4,7-substituierte Indenyl-$TiCl_3$-Komplexe: Synthese und vergleichende Diskussion der Substituenteneinflüsse

3,4-, 4,7- and 1,4,7-Substituted Indenyl-$TiCl_3$ Complexes: Synthesis and Comparison of Substituent Effects

Thomas Weiß[a], Eduard Meichel[a], Helga Sachse[a], Stefan Spange[b] und Heinrich Lang[a]

[a] Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, 09111 Chemnitz, Germany
[b] Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl Polymerchemie, 09111 Chemnitz, Germany

Reprint requests to Prof. H. Lang. E-mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 1083 – 1094; received March 7, 2007

Me_3Si-substituted indenes of type 1-$SiMe_3$-3,4-$(CH_2)_3C_9H_5$ (**9**), 1-$SiMe_3$-4-R-7-R′C_9H_5 (**11a**, R = R′ = Me; **11b**, R = R′ = Ph; **11c**, R = Me, R′ = Ph) and 1,1′-$(SiMe_3)_2$-4,7-$Me_2C_9H_4$ (**12**) were synthesised as precursors for piano-stool type halfsandwich indenyl-titanium trichloride complexes. Treatment of **9**, **11**, and **12** with equimolar amounts of $TiCl_4$ gives the complexes (η^5-3,4-$(CH_2)_3C_9H_5$)$TiCl_3$ (**13**), (η^5-4-R-7-R′C_9H_5)$TiCl_3$ (**14a**, R = R′ = Me; **14b**, R = R′ = Ph; **14c**, R = Me, R′ = Ph), and (η^5-1-$SiMe_3$-4,7-$Me_2C_9H_4$)$TiCl_3$ (**15**), respectively, with liberation of Me_3SiCl. Detailed UV/vis spectroscopic and cyclic voltammetric studies were carried out which allow a comparison of substituent effects in **13** – **15**.

Key words: Halfsandwich Complexes, Indenyl, Titanium, UV/vis, Cyclovoltammetry, Substituent Effects

Einleitung

Halbsandwich-Titantrichlorid-Komplexe eignen sich in Kombination mit z. B. MAO (MAO = Methylaluminiumoxid) als Katalysatorsysteme für u. a. die stereospezifische Polymerisation von syndiotaktischem Polystyrol [1] oder von Polybutadienen [2]. Gefunden wurde, dass insbesondere bei der Styrolpolymerisation Substituenteneffekte am Indenyl-π-Perimeter eine essentielle Rolle hinsichtlich der katalytischen Aktivität der eingesetzten Spezies spielen [3]. Die Synthese der entsprechenden Indenyl-Titantrichloride gelingt in der Regel durch die Umsetzung von 1-Me_3Si-funktionalisierten Indenen mit $TiCl_4$ [3c – e].

Wir berichten hier über die Darstellung von Indenyl-Titantrichloriden, die in den Positionen 3,4, 4,7 sowie 1,4,7 funktionalisiert sind. Das Resultat UV/vis-spektroskopischer und cyclovoltammetrischer Messungen an ausgewählten Vertretern wird vorgestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Indene

Unter dem Gesichtspunkt Halbsandwich-Übergangsmetallkomplexe mit neuartigen Indenyltyp-π-Perimetern zu synthetisieren, haben wir uns u. a. mit der Darstellung von 2a,3,4,5-Tetrahydroacenaphthylen (3,4-$(CH_2)_3C_9H_6$, **B**) befasst. Dieses kann als ein in Position 3 und 4 substituiertes Indenderivat aufgefasst werden (Abb. 1).

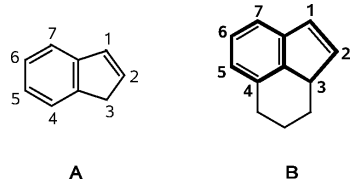
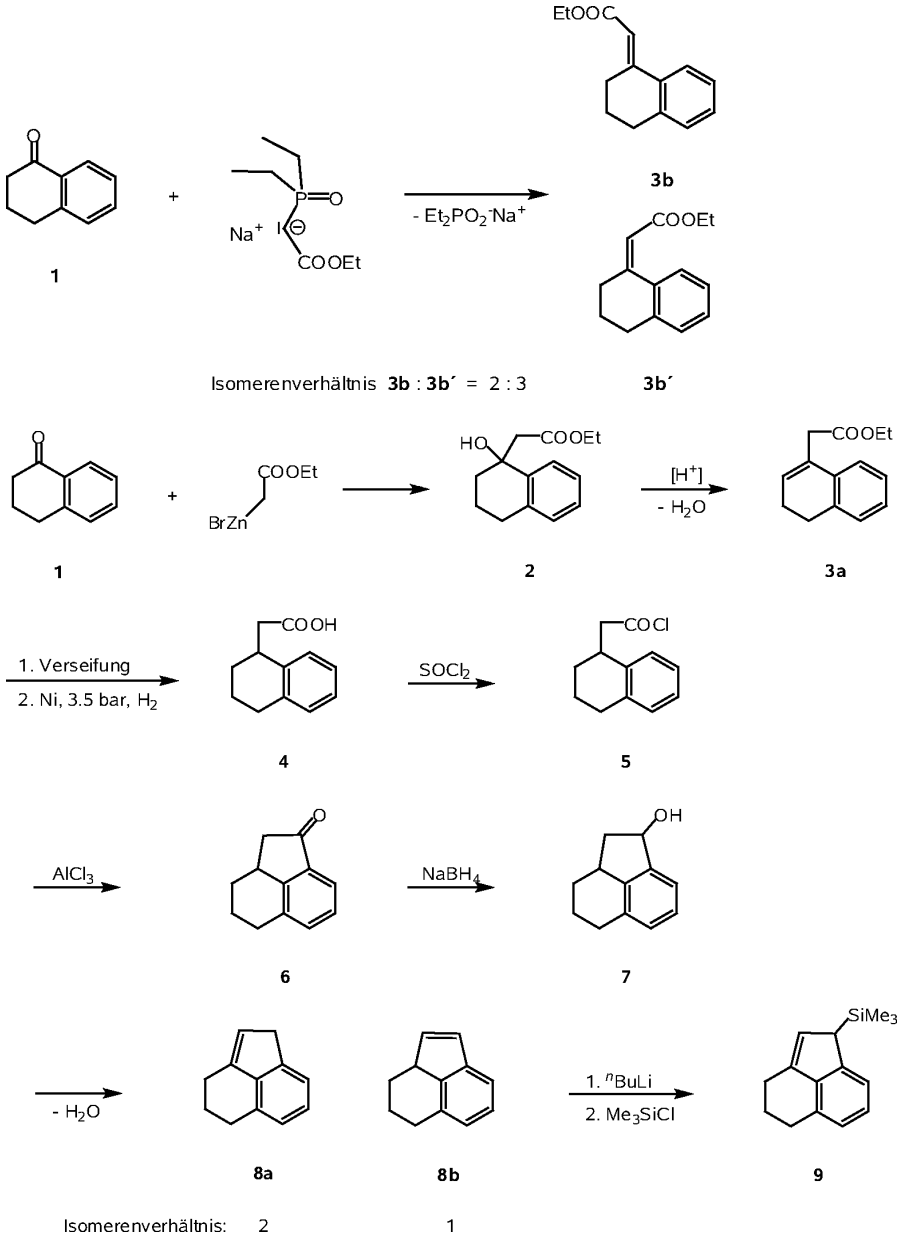


Abb. 1. Strukturelle Analogie zwischen Inden (**A**) und 2a,3,4,5-Tetrahydroacenaphthylen (**B**).

Die Darstellung von 3,4-$(CH_2)_3C_9H_6$ (**8**) (Schema 1) basiert auf den orientierenden Arbeiten von Richter und Silver ausgehend von Tetrahydro-α-naphthylchlorid und dem Natriumsalz des Malonsäurediethylesters [4]. Den limitierenden Schritt stellt die Synthese von **3** dar. Vorteilhafter lässt sich dieses in bedeutend besserer Ausbeute durch die Umsetzung von α-Tetralon (**1**) mit dem Reformatzky-Reagenz $BrZnCH_2CO_2Et$ (Schema 1) [6] oder mit Natrium-triethylphosphonoacetat darstellen (Gl. (1)).

0932–0776 / 07 / 0800–1083 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



(1)

Schema 1. Synthese von **8** und **9**.

Säurekatalysierte intramolekulare H_2O-Abspaltung aus **2** führt zu **3a** (Schema 1). Ausgehend von **3a** bzw. **3b/3b′** lässt sich die α-Tetrahydronaphthylessigsäure (**4**) durch Verseifung und nachfolgende katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel bei 3.5 bar Wasserstoffdruck darstellen (Schema 1) [7]. Die Verwendung des Phosphonoacetats ermöglicht es, **4** in einer zweistufigen Synthese, im Gegensatz zum in Schema 1 aufgezeigten dreistufigen Verfahren über die Reaktion von **1** mit $BrZnCH_2COOEt$, zu erhalten. Die weitere Umsetzung von **4** zu **8a/8b** beinhaltet dessen Cyclisierung unter Lewis-sauren Katalysebedingungen zunächst zum Keton **6**, das mit $Na[BH_4]$ den Alkohol **7** ergibt (Schema 1). Die Dehydratisierung von **7** gelingt in Anlehnung an die Vorschrift von Boekelheide und Larrabee mit HCl-gesättigtem Ethanol [5]. Bei der Dehydratisierung von **7** wird **8** als Gemisch zweier Isomerer (**8a** und **8b**) im Verhältnis von 2 : 1

(2)

10a: R = R′ = Me
10b: R = R′ = Ph
10c: R = Me, R′ = Ph

11a: R = R′ = Me
11b: R = R′ = Ph
11c: R = Me, R′ = Ph

(3)

11a **12**

erhalten (Schema 1, Experimenteller Teil). Die Metallierung des Isomerengemischs **8a/8b** gelingt durch die Umsetzung mit ^{n}BuLi im molaren Verhältnis von 1 : 1 bei tiefer Temperatur. Anschließende Reaktion mit Me_3SiCl führt zu dem 1-silylfunktionalisierten Zielmolekül **9** (Schema 1).

4,7- und 1,4,7-substituierte Indene

Die Darstellung der 1-silylsubstituierten Indene **11a**–**11c** gelingt durch die Reaktion der bekannten 4,7-funktionalisierten Indene **10a**–**10c** [8, 9] mit ^{n}BuLi und Me_3SiCl in Diethylether als Lösungsmittel in guter Ausbeute (Experimenteller Teil) (Gl. (2)).

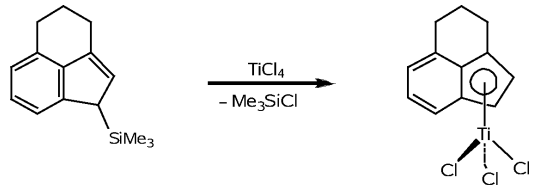
Das 1,1‘-disilylierte Inden 1,1′-$(SiMe_3)_2$-4,7-$Me_2C_9H_4$ (**12**) kann entsprechend der Darstellung von **11** synthetisiert werden (s. o. und Gl. (3)).

Die Verbindungen **9**, **11** und **12** stellen farblose bis hellgelbe Flüssigkeiten dar, die in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Reinigung gelingt durch Chromatographie an Kieselgel oder destillativ (Experimenteller Teil).

Ausgehend von den Me_3Si-funktionalisierten Molekülen **9**, **11** und **12** lassen sich Halbsandwich-Indenyl-Titantrichlorid Komplexe darstellen.

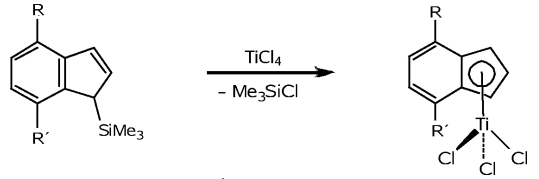
Indenyl-Titantrichloride

Bringt man **9**, **11** und **12** mit äquimolaren Mengen an $TiCl_4$ in Toluol oder Methylenchlorid im Temperaturbereich von 0 bis 25 °C zur Reaktion, so werden unter Bildung von Me_3SiCl die klavierstuhlähnlich strukturierten Titantrichlorid-Komplexe **13** (Gl. (4)), **14a**–**14c** (Gl. (5)) [8, 10] sowie **15** (Gl. (6)) in guter Ausbeute erhalten. Die Komplexe **13**–**15** werden nach entsprechender Aufarbeitung als dunkelrote bis blauviolette Feststoffe isoliert, die aus Methylenchlorid/*n*-



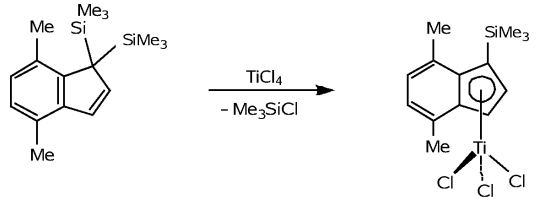
(4)

9 **13**



(5)

11a–**11c** **14a**: R = R′ = Me
14b: R = R′ = Ph
14c: R = Me, R′ = Ph



(6)

12 **15**

Pentan-Mischungen bei −25 °C kristallisiert werden können und dabei analysenrein anfallen.

Die Komplexe **13**–**15** sind unter Schutzgas bei tiefer Temperatur über Monate beständig. Unter Luftzutritt zersetzen sie sich zu nicht näher identifizierten Produkten, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Während **13**–**15** in Toluol- und Methylenchlorid-Lösungen bei 25 °C relativ stabil sind, zersetzen sie sich in cyclischen und offenkettigen aliphatischen Ethern rasch. Sie wurden durch Elementaranalysen und spektroskopisch (IR, ^{1}H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR) charakterisiert. Von einzelnen Vertretern wurden zudem die UV/vis-Spektren aufgenommen und die Potentiale des Ti(IV)/Ti(III)-Redoxpaars mittels Cyclovoltammetrie bestimmt.

Wenig aussagekräftig sind die IR-Spektren von **13**–**15**, da diese nur die typischen Schwingungen für den entsprechenden Indenyl-Baustein zeigen. Charakteristisch für **15** ist das Auftreten einer starken ν_{SiC}-Bande bei 1250 cm^{-1} für den Me_3Si-Substituenten.

Die Protonen des Indenylgrundgerüsts in **13**–**15** geben sich im ^{1}H-NMR-Spektrum im Bereich von 6.5 bis 7.7 ppm zu erkennen, wobei die Wasserstoffatome des η^5-gebundenen fünfgliedrigen Rings stets bei hö-

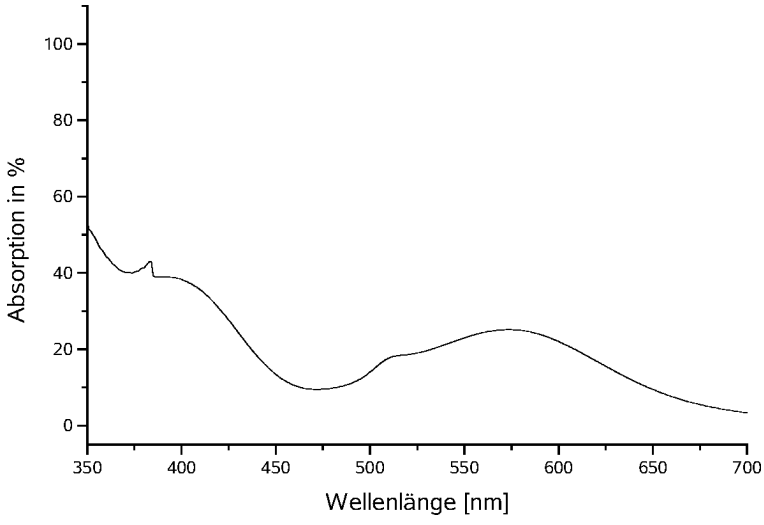


Abb. 2. UV/vis-Spektrum von **13** (Konzentration 1×10^{-3} mol L^{-1}, Methylenchlorid, Glasküvette mit Schichtdicke 10 mm, 25 °C).

herem Feld in Resonanz treten als diejenigen des sechsgliedrigen Rings. So findet man für die beiden Protonen des fünfgliedrigen Rings in **13** zwei Dubletts mit J_{HH} = 2.5 Hz bei 6.78 und 7.10 ppm. Die CH-Einheiten des sechsgliedrigen aromatischen Rings werden dagegen zwischen 7.2 und 7.5 ppm beobachtet.

Aufgrund der Komplexierung von **9**, **11** oder **12** an ein $TiCl_3$-Fragment erfahren die ^{1}H-NMR-Signale des jeweiligen Indens bei der Bildung des korrespondierenden Indenylkomplexes in dem für Allyl-Wasserstoffatome typischen Bereich eine charakteristische Tieffeldverschiebung.

Die in **13** vorhandene cycloaliphatische $(CH_2)_3$-Einheit gibt sich im chemischen Verschiebungsbereich von 2.0 – 3.3 ppm zu erkennen, wobei für jeden CH_2-Baustein ein Multiplett beobachtet wird. Die in **15** vorliegende Me_3Si-Gruppe in Position 1 des Indenylrestes tritt bei 0.60 ppm als Singulett in Resonanz. In **11a** wird dieses Fragment bei 0.0 ppm gefunden. Die in **14a** und **15** vorhandenen beiden CH_3-Gruppen in den Positionen 4 und 7 unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungswerten. Während in **14a** aufgrund der lokalen Symmetrie nur ein Signal bei 2.45 ppm gefunden wird, beobachtet man für **15** infolge der in Position 1 vorhandenen Me_3Si-Gruppe zwei Signale bei 2.70 und 2.80 ppm.

Ebenfalls lassen sich, mit Ausnahme der Phenyl-Gruppen in **14b** und **14c**, die in den Positionen 3,4, 4,7 sowie 1,4,7 vorliegenden Substituenten in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren gut erkennen, da sie im Vergleich zu den Signalen des Indenylgerüsts in für Aliphaten bzw. Me_3Si-Gruppen typischen Verschiebungsbereichen erscheinen (Experimenteller Teil).

Tab. 1. UV/vis-Absorptionsmaxima von $(\eta^5\text{-}C_9H_7)TiCl_3$, gemessen in neun verschiedenen Lösungsmitteln, und für die Korrelationsanalyse verwendete empirische Polaritätsparameter.

Lösungsmittel	λ_{max} (nm)	ν_{max} (cm^{-1})	π^{*a}	$E_T(30)^b$
Diethylether	507	19.72×10^{-3}	0.27	34.0
1,1,2,2-Tetrachlorethan	531	18.83×10^{-3}	0.95	39.4
Chloroform	518	19.31×10^{-3}	0.58	39.1
Tetrachlorkohlenstoff	510	19.61×10^{-3}	0.28	32.4
Cyclohexan	502	19.92×10^{-3}	0.00	30.9
Nitromethan	544	18.38×10^{-3}	0.85	46.3
1,2-Dichlorethan	533	18.76×10^{-3}	0.81	41.4
Benzol	525	19.06×10^{-3}	0.59	34.3
Methylenchlorid	528	18.94×10^{-3}	0.82	40.7

[a] π^* nach Kamlet-Taft (Dipolanteil/Polarisierbarkeit) [13]; [b] $E_T(30)$-Skala nach Reichardt [14].

Stellvertretend für die Halbsandwichkomplexe **13** – **15** wurden für **13**, **14a** und **15** UV/vis-Spektren aufgenommen. Das Lambert-Beer-Gesetz ist im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-4} mol L^{-1} für $(\eta^5\text{-}C_9H_7)TiCl_3$ erfüllt. In Abb. 2 ist das UV/vis-Spektrum von **13** abgebildet.

Das Indenyltitantrichlorid **13** zeigt, wie für diesen Typ von Komplexen charakteristisch ist, zwei Absorptionsbanden geringer Intensität bei 383 nm (ε = 1060 L cm^{-1} mol^{-1}) und 573 nm (ε = 700 L cm^{-1} mol^{-1}) [11]. Bei der letzteren handelt es sich um eine L → M-Charge-Transfer-Bande, wie Solvatochromie-Studien nahe legen [12]. Dazu wurde $(\eta^5\text{-}C_9H_7)TiCl_3$ [3a] beispielhaft systematischen

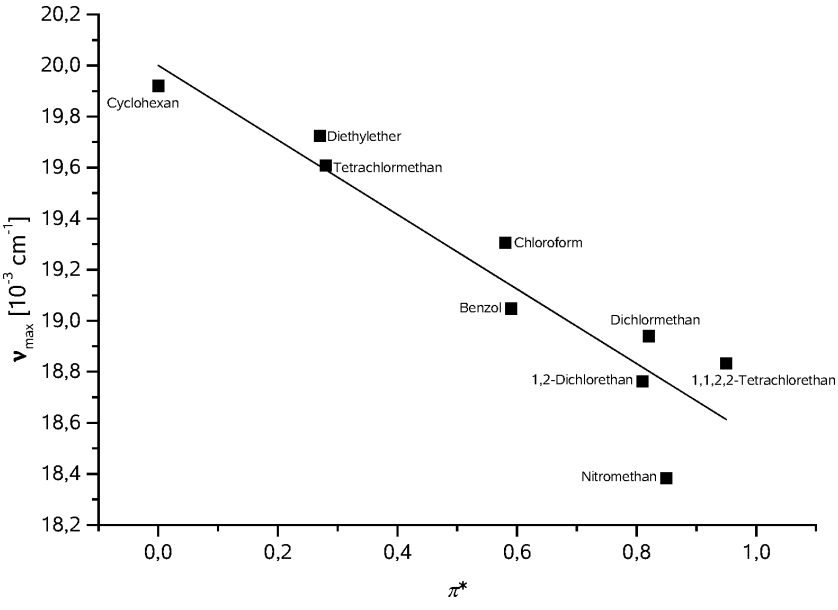


Abb. 3. Lineare Korrelation von π^* gegen ν_{max} nach Gl. (7).

Solvatochromie-Untersuchungen unterworfen, wobei unterschiedliche Lösungsmittel in Relation zu den experimentell beobachteten Wellenlängen λ_{max} gesetzt wurden (Tab. 1).

Die Bande bei 383 nm ist wahrscheinlich einem LC-Übergang zuzuschreiben. Die beiden anderen Komplexe **14a** und **15** zeigen zu **13** ähnliche UV/vis-Spektren mit Absorptionsbanden bei 399 und 577 nm (**14a**) bzw. 407 und 592 nm (**15**).

Die langwelligste UV/vis-Absorptionsbande von (η^5-C_9H_7)$TiCl_3$, gemessen in neun verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 1), zeigt durchwegs eine breite unstrukturierte Form, wie es für Charge-Transfer-Übergänge erwartet wird. Die Verbindung ist positiv solvatochrom, d. h. es erfolgt eine bathochrome Verschiebung der UV/vis-Bande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, hier ausgedrückt durch den empirischen Lösungsmittelparameter $E_T(30)$. Dies bedeutet, dass die molare Anregungsenergie mit zunehmender Lösungsmittelpolarität kleiner wird, was einer stärkeren energetischen Absenkung des ersten angeregten elektronischen Zustands durch Solvatation entspricht. Um detaillierte Hinweise auf die molekulare Solvatation und damit auf den Mechanismus der Lösungsmittelwechselwirkung zu gewinnen, wurde ν_{max} zusätzlich mit Hilfe der Kamlet-Taft-Parameter α (Wasserstoffbrückenazidität), β (Wasserstoffbrückenbasizität) und π^* (Dipolanteil/Polarisierbarkeit) [13] multipel korreliert. Der $E_T(30)$-Parameter spiegelt zu etwa 60 % den α und zu etwa 40 % den π^*-Parameter wider [14], so dass auch sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungsanteile bei der Solvatation prinzipiell eine Rolle spielen könnten.

Bei der multiplen Korrelationsanalyse ergab sich, dass weder α noch β einen signifikanten Einfluss auf die UV/vis-Absorptionsenergie von (η^5-C_9H_7)$TiCl_3$ ausüben. Man findet erwartungsgemäß eine signifikante Korrelation von ν_{max} mit π^* (Gl. (7)), die eine noch bessere Korrelationsgüte als die Beziehung mit dem $E_T(30)$-Lösungsmittelparameter (Gl. (8)) aufweist.

$$\begin{aligned} &\nu_{max} \times [10^{-3}] = 20.00 - 1.46(\pm 0.21)\pi^* \\ &N = 9 \\ &R = 0.93 \\ &sd = 0.19 \\ &F < 2.33 \times 10^{-4} \end{aligned} \tag{7}$$

(N = Zahl der Wertepaare, R = Korrelationskoeffizient, sd = Standardabweichung und F = Signifikanz).

$$\begin{aligned} &\nu_{max} \times [10^{-3}] = 22.63 - 0.092(\pm 0.017)E_T(30) \\ &R = 0.90 \\ &sd = 0.23 \\ &F < 9.09 \times 10^{-4} \end{aligned} \tag{8}$$

Spezifische Wechselwirkungen spielen offensichtlich bei der Solvatation von (η^5-C_9H_7)$TiCl_3$ keine

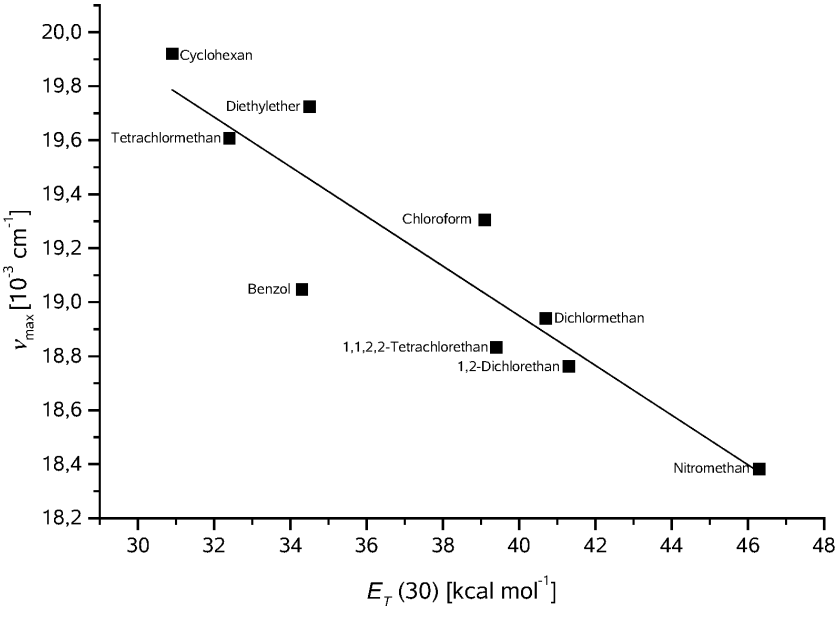


Abb. 4. Lineare Korrelation von $E_T(30)$ gegen ν_{max} nach Gl. (8).

große Rolle. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass es sich um einen Charge-Transfer-Übergang mit dipolarem erstem angeregten elektronischen Zustand handelt, wobei wir in Analogie zu Ref. [12] einen L → M-Übergang annehmen.

Zur Auswertung des Solvatochromieeffekts wurden die dipolare Polarisierbarkeit π^* sowie $E_T(30)$ gegen ν_{max} graphisch aufgetragen. Das Resultat ist den Abb. 3 und 4 zu entnehmen. Festgehalten werden kann, dass die linearen Regressionen der π^*/ν_{max}- sowie der $E_T(30)/\nu_{max}$-Werte gut korrelieren (lineare Regression für π^*/ν_{max}, $R = -0.9335$; lineare Regression für $E_T(30)/\nu_{max}$, $R = -0.90756$).

Obige lineare Abhängigkeit lässt erkennen, dass mit zunehmender Polarität der eingesetzten Lösungsmittel eine Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums in den rotwelligen Bereich stattfindet. Dies deutet darauf hin, dass die angeregte Spezies jeweils einen stärker polaren Charakter als der Grundzustand zeigt. Als Resultat stabilisiert ein polares Lösungsmittel (Tab. 1) den ersten angeregten Zustand stärker, was sich in einem kleineren HOMO-LUMO-Abstand niederschlägt (*vide supra*).

Neben den UV/vis-Studien von **13**, **14a** und **15** wurden auch cyclovoltammetrische Untersuchungen an diesen Verbindungen durchgeführt. Komplex **15** weist ein Redoxpotential (Ti(IV)/Ti(III)) von $E_0 = -0.90$ V ($\Delta E_p = 670$ mV) auf. Vergleichbare Resultate werden für **13** (−0.93 V/120 mV) sowie **15** (−0.86 V/160 mV) erhalten. Insbesondere fällt der ΔE_p-Wert von **15** im Vergleich zu den anderen gemessenen Werten auf [11]. Dabei wird im Gegensatz zu **13** und **14a** neben dem Ladungstransfer der elektrochemischen Reaktion auch der Massentransport für den Strom (ΔE) bestimmend, da die Indenyl-Titantrichlorid-Komplexe **13**, **14a** und **15** unter identischen Messbedingungen elektrochemisch untersucht wurden.

Die experimentell ermittelten Reduktionspotentiale für das Ti(IV)-Ion in **13**, **14a** und **15** wurden zu $E_{p,Red} = -0.99$ (**13**), −0.94 (**14a**) sowie −1.25 V (**15**) bestimmt. Während die beiden alkylsubstituierten Spezies **13** (Positionen 3, 4) und **14a** (Positionen 4, 7) annähernd gleiche Reduktionspotentiale aufweisen, führt die Einführung einer zusätzlichen Me_3Si-Einheit, wie in **15** vorgegeben, in Folge ihres +-Effekts zu einer erschwerten Reduktion, erkenntlich am negativeren Wert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese pianostuhlähnlich strukturierter $TiCl_3$-Komplexe der Art (η^5-3,4-$(CH_2)_3C_9H_5$)$TiCl_3$, (η^5 : 4-R-7-R′C_9H_5)$TiCl_3$ (R = R′= Me; R = R′= Ph; R = Me, R′= Ph) und (η^5-1-$SiMe_3$-4,7-$Me_2C_9H_4$)$TiCl_3$ durch die Umsetzung des entsprechenden Me_3Si-funktionalisierten Tetrahydroacenaphthylens bzw. Indens mit $TiCl_4$ gelingt. Die Synthese der π-Perimeter verläuft über mehrere Stufen.

Die UV/vis-Studien und cyclovoltammetrischen Untersuchungen erlauben eine vergleichende Diskussion der Substituenteneinflüsse in den Komplexen. Dabei zeigt sich, dass Substituenten in den Positionen 1, 3 bzw. 7 die langwelligste UV/vis-Bande stark bathochrom verschieben. Der bathochrome Effekt steigt mit zunehmendem Substitutionsgrad an. Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe in Position 1 bewirkt darüber hinaus eine starke Erniedrigung des Reduktionspotentials für Ti(IV)/Ti(III). Der elektronische Effekt der Substituenten des Indenylgerüsts wirkt sich somit unmittelbar auf das Titanatom aus. Dies kann auch aus dem Ergebnis der UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen abgeleitet werden, das die langwelligste UV/vis-Absorption der Komplexe als L → M-Charge-Transfer-Übergänge mit großem Dipolmoment im angeregten Zustand erkennen lässt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Reinheit 99.996 %; Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å; Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysators der BASF AG, Ludwigshafen) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (Tetrahydrofuran, Diethylether: Natrium/Benzophenon; *n*-Pentan, Methylenchlorid: CaH_2). Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde bei 25 °C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer FT-IR 1000 Spektrometer an KBr-Presslingen, als Film zwischen NaCl-Platten oder als Lösung zwischen CaF_2-Platten aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Bruker Avance 250 Spektrometer aufgenommen: ^{1}H-NMR (250.130 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3$ (δ = 7.27), C_6D_6 (δ = 7.16) rel. $SiMe_4$; $^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.890 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3$ (δ = 77.0). FD- und EI-Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8400. Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt. Die UV/vis-Spektren wurden an einem Gerät Lambda 40 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Dabei wurden frisch hergestellte Lösungen der Konzentration 1×10^{-3} M verwendet. Die Lösungen wurden in gasdicht verschließbare Glasküvetten mit 3.0 mL Inhalt gefüllt, die durchleuchtete Schichtdicke betrug 10 mm. Es wurde der Bereich zwischen 300 und 800 nm erfasst. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden bei 25 °C in einem ausgeheizten und mit gereinigtem Argon gespülten Messgefäß der Firma Radiometer durchgeführt. Als Leitsalz diente $[^nBu_4N][PF_6]$, das zuvor im Ölpumpenvakuum bei 120 °C getrocknet wurde. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht, als Arbeitselektrode eine Platin-Scheibenelektrode EDI 101T der Firma Radiometer verwendet. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode (SCE). Als Potentiostat fand das Gerät Voltalab 3.1 mit einem Digital Electrochemical Analyzer DEA 101 mit dem Electrochemical Interface IMT 102 von Radiometer mit Ausarbeitungs-Software 2.0 Verwendung. Dem Standard-Redoxpaar Fc/Fc^+ (Fc = $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe$) wurde unter Messbedingungen lösungsmittelunabhängig das Potential E_0 = 0.00 V zugeordnet (ΔE_p = 125 mV) [15, 16]. Die Scan-Geschwindigkeit betrug im Standardexperiment 200 mV s^{-1}.

Allgemeine Bemerkung: Alle zur Synthese der Verbindungen **2**–**9** und **11**–**15** verwendeten Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

*Darstellung von **2***

In einem 250 mL Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wird Ethylbromacetat (10.0 g, 6.7 mL, 0.06 mol) zu einer Mischung bestehend aus α-Tetralon (**1**) (8.0 g, 7.3 mL, 0.055 mol) und aktiviertem Zinkstaub (3.2 g, 0.049 mol) in 40 mL Benzol getropft. Zur Aktivierung des Zinkstaubs werden einige Jodkristalle zugegeben. Dabei färbt sich die Suspension grün. Anfangs werden 2 mL Ethylbromacetat addiert und vorsichtig erwärmt. Die Reaktionsmischung siedet heftig. Nach beendeter Zugabe hat sich das Zink vollständig gelöst. Es wird eine braune Lösung erhalten, welche 15 h gerührt wird. Diese Lösung wird mit 25 mL einer konz. Ammoniaklösung versetzt. Zur besseren Trennung der Phasen werden 10 mL Diethylether zugefügt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige noch zweimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Es folgt eine Vakuumdestillation bei 2.5 Torr. Das Produkt siedet bei 137 °C. Es wird eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten. Ausb.: 9.3 g (0.04 mol, 66 % bezogen auf **1**). – IR (NaCl): ν = 3494 (s, breit) (OH), 3062 (m), 2980 (s), 2937 (s), 2871 (s), 2839 (m), 1741 (s) (CO), 1604 (w), 1488 (s), 1451 (s), 1371 (s), 1329 (s), 1189 (s, breit), 1088 (s), 1027 (s), 978 (m), 942 (s), 853 (w), 765 (s), 730 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.21 (t, ^2J = 6.8 Hz, 3 H, CH_3CH_2), 1.6–2.1 (m, 6 H, CH_2), 2.72 (s, 2 H, CH_2CO), 3.95 (s, 1 H, OH), 4.15 (q, ^2J = 6.8 Hz, 2 H, CH_3CH_2), 7.0–7.5 (m, 4 H, CH). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 14.5 (CH_2CH_3), 20.3 (CH_2CO), 29.9 (CH_2), 36.6 (CH_2), 46.7 (CH_2), 60.9 (OCH_2), 71.3 (COH), 126.5 (CH, C_6H_4), 126.9 (CH, C_6H_4), 127.6 (CH, C_6H_4), 129.5 (CH, C_6H_4), 136.7 (^{i}C, C_6H_4), 141.3 (^{i}C, $HOCC_6H_4$), 172.4 (CO). – $C_{14}H_{18}O_3$ (234.30): ber. C 71.77, H 7.74; gef. C 72.09, H 7.72.

*Darstellung von **3a***

α,α'-Hydroxytrihydronaphthylessigsäureethylester (**2**) (58.2 g, 0.25 mol) und 0.5 g *para*-Toluolsulfonsäure werden in 500 mL Benzol gelöst und 4 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Benzols am Rotationsverdampfer folgt eine Vakuumdestillation bei 0.5 Torr. Das Produkt siedet bei 124 °C. Es wird eine gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 38.6 g (0.165 mol, 66 % bezogen auf **2**) erhalten. – IR (NaCl): ν = 3059 (m), 2979 (s), 2934 (s), 2885 (s), 2831 (s), 1728 (s) (CO), 1619 (m), 1597 (m), 1487 (s), 1447 (s), 1368 (s), 1255 (s, breit), 1166 (s, breit), 1096 (m), 1027 (s), 940 (s), 770 (s, breit) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.15 (t, $^2J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3CH_2), (dt, ^2J = 2.0, ^2J = 8.1 Hz, 2 H, CH_2), 2.70 (t, ^2J = 8.1 Hz, 2 H, CH_2), 3.32 (s, 2 H, CH_2CO), 4.10 (q, ^2J = 6.8 Hz, 2 H, CH_3CH_2), 5.90 (t, ^2J = 2.0 Hz, 1 H, CH), 7.0 – 7.2 (m, 4 H, CH). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 13.4 (CH_2CH_3), 22.5 (CH_2), 27.3 (CH_2), 38.3 (CH_2), 59.8 (OCH_2), 121.9 (CH, $C_{10}H_9$), 125.6 (CH, $C_{10}H_9$), 126.3 (CH, $C_{10}H_9$), 126.8 (CH, $C_{10}H_9$), 129.6 (=CCH_2), 133.4 (^iC, $C_{10}H_9$), 134.5 (^iC, $C_{10}H_9$), 170.8 (CO). – $C_{14}H_{16}O_2$ (216.28): ber. C 77.75, H 7.46; gef. C 77.38, H 7.45.

*Darstellung von **3b/3b'***

NaH (6.0 g, 0.25 mol) wird in 250 mL Tetrahydrofuran bei 0 °C suspendiert. Dazu wird eine Lösung aus Natrium-triethylphosphonoacetat (56.0 g, 49.6 mL, 0.25 mol) in 100 mL Tetrahydrofuran getropft. Es wird 1 h bei 0 °C und 1 h bei 25 °C gerührt, wobei eine hellgelbe Lösung erhalten wird. Zu dieser Lösung wird **1** (36.5 g, 33.3 mL, 0.25 mol), gelöst in 50 mL Tetrahydrofuran, getropft. Man lässt 2 h bei 25 °C rühren und erhitzt anschließend 30 min zum Rückfluss. Danach versetzt man die Reaktionslösung mit 250 mL Wasser. Nach erfolgter Phasentrennung extrahiert man die wässrige Phase zweimal mit je 80 mL Diethylether, vereinigt die organischen Phasen und trocknet über Na_2SO_4. Nach Filtration durch Kieselgur werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält ein gelbes Öl, welches bei 118 °C siedet. Ausb.: 21.2 g (0.098 mol, 39 % bezogen auf **1**). Zwei Isomere im Verhältnis von 2 : 3 (*cis-/trans*-Isomer).

trans-Isomer: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.20 (t, ^2J = 7.5 Hz, 3 H, CH_3CH_2), 1.78 (pq, ^2J = 6.8 Hz, 2 H, CH_2), 2.75 (pt, ^2J = 4.5 Hz, 2 H, CH_2), 3.12 (pt, ^2J = 4.5 Hz, 2 H, CH_2), 4.13 (q, ^2J = 7.5 Hz, 2 H, CH_3CH_2), 6.25 (s, 1 H, =CH), 7.0 – 7.6 (m, 4 H, CH). – *cis-Isomer*: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.13 (t, ^2J = 7.5 Hz, 3 H, CH_3CH_2), 1.90 (pq, ^2J = 6.8 Hz, 2 H, CH_2), 2.43 (pt, ^2J = 4.5 Hz, 2 H, CH_2), 3.80 (pt, ^2J = 4.5 Hz, 2 H, CH_2), 4.08 (q, ^2J = 7.5 Hz, 2 H, CH_3CH_2), 5.80 (s, 1 H, =CH), 7.0 – 7.6 (m, 4 H, CH). – $C_{14}H_{16}O_2$ (216.28): ber. C 77.75, H 7.46; gef. C 77.30, H 7.36.

*Darstellung von **4***

α-3,4-Dihydronaphthylessigsäurediethylester (**3a**) (20.5 g, 0.095 mol) wird zu 40 mL Ethanol und 35 mL einer 2.7 M wässrigen NaOH-Lösung (3.8 g, 0.095 mol) gegeben. Es wird 30 min zum Rückfluss erhitzt, wobei eine gelbe Lösung erhalten wird. Nach Zugabe von 25 mL konzentrierter Salzsäure fällt die Carbonsäure **4** aus. Nun wird dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer wird **4** in 140 mL Ethanol gelöst und mit einer 1 M NaOH-Lösung auf pH = 9 eingestellt. In der erhaltenen Lösung werden 10 g frisch dargestelltes Raney-Nickel suspendiert und die Komponenten 6.5 h im Autoklaven bei 25 °C mit einem Wasserstoffdruck von 3.5 bar zur Reaktion gebracht. Danach wird die farblose Lösung vom Raney-Nickel dekantiert, mit 50 mL Wasser versetzt und mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 1 eingestellt. Anschließend wird dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über $CaCl_2$ getrocknet. Nach erfolgter Filtration vom $CaCl_2$ werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung zur Synthese von **5** eingesetzt. Ausbeute: 11.0 g (0.058 mol, 61 % bezogen auf **3a**).

*Darstellung von **5***

Verbindung **4** (11.0 g, 0.058 mol) wird mit Thionylchlorid (13.8 g, 9.0 mL, 0.11 mol) versetzt und 4 h zum Rückfluss erhitzt. Danach rührt man 15 h bei 25 °C und destilliert dann überschüssiges Thionylchlorid ab. Anschließende Destillation im Ölpumpenvakuum bei 105 °C ergibt ein rotes viskoses Öl von **5** in einer Ausbeute von 11.0 g (0.053 mol, 91 % bezogen auf **4**). – IR (NaCl): ν = 3061 (s), 3018 (s), 2932 (s), 2862 (s), 2831 (s), 1796 (s) (CO), 1733 (s), 1601 (w), 1578 (s), 1490 (s), 1452 (s), 1398 (s), 1341 (s), 1277 (s), 1217 (m), 1187 (m), 1154 (m), 1085 (s), 1027 (s), 950 (s, breit), 750 (s, breit) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.80 (m, 4 H, CH_2), 2.81 (m, 2 H, CH_2), 3.05 (dd, ^1J = 15.0 Hz, ^2J = 10.0 Hz, 1 H, CH_2CO), 3.21 (dd, ^1J = 15.0 Hz, ^2J = 3.7 Hz, 1 H, CH_2CO), 3.35 (dd, ^2J = 3.7, 10.0 Hz, 1 H, CH), 6.9 – 7.1 (m, 4 H, CH). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 18.9 (CH_2), 27.2 (CH_2), 28.9 (CH_2), 34.3 (CH), 53.8 (CH_2CO), 125.5 (CH, $C_{10}H_4$), 126.0 (CH, $C_{10}H_4$), 127.5 (CH, $C_{10}H_4$), 129.0 (CH, $C_{10}H_4$), 136.7 (^iC, $C_{10}H_4$), 136.9 (^iC, $C_{10}H_4$), 172.3 (CO). – $C_{12}H_{13}ClO$ (208.68): ber. C 69.07, H 6.28; gef. C 68.90, H 6.15.

*Darstellung von **6***

Verbindung **5** (11.0 g, 0.053 mol) wird in 100 mL Benzol gelöst und bei 0 °C portionsweise (1.0 g Mengen) mit $AlCl_3$ (7.0 g, 0.053 mol) versetzt. Es wird 30 min bei 25 °C

gerührt, dann weitere 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktionslösung mit 300 mL Eiswasser hydrolysiert und mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 1 eingestellt. Nach Abtrennen der gelben, organischen Phase wird die wässrige Phase mit 30 mL Benzol gewaschen, die organischen Phasen vereinigt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nun werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt kann nach Kristallisation aus Petrolether für die Darstellung von 2,3,4,5-Tetrahydroacenaphtylen-1-ol eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit der Reinigung des Rohprodukts bietet die Destillation im Ölpumpenvakuum bei 101 °C. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 7.8 g (0.045 mol, 86 % bezogen auf **5**). – M. p. 102 °C. – IR (KBr): ν = 3061 (w), 3035 (w), 2935 (s), 2861 (s), 2831 (m), 1705 (s) (CO), 1591 (s), 1477 (s), 1456 (s), 1425 (s), 1403 (s), 1336 (s), 1264 (s), 1249 (s), 1221 (m), 1094 (m), 1042 (m), 995 (m), 922 (m), 827 (m), 786 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.40 (m, 1 H, CH_2), 1.98 (m, 1 H, CH_2), 2.1 – 2.4 (m, 3 H, CH_2), 2.8 – 3.2 (m, 4 H, CH_2), 7.32 (m, 2 H, CH, C_6H_3), 7.55 (m, 1 H, CH, C_6H_3). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 23.3 (CH_2), 26.3 (CH_2), 28.5 (CH_2), 36.9 (CH), 46.0 (*CH*$_2$CO), 120.9 (CH), 128.2 (CH), 133.5 (CH), 135.6 (^{i}C, C_6H_3), 136.0 (^{i}C, C_6H_3), 156.4 (^{i}C, =*C*CO, C_6H_3), 206.2 (CO). – $C_{12}H_{12}O$ (172.23): ber. C 83.69, H 7.02; gef. C 83.38, H 6.85.

*Darstellung von **7***

Verbindung **6** (7.8 g, 0.045 mol) wird in 110 mL Diethylether gelöst und mit $Na[BH_4]$ (1.72 g, 0.045 mol) in einer Portion versetzt. Danach werden 20 mL Ethanol zugetropft. Man lässt 15 h bei 25 °C rühren und hydrolysiert die Reaktionslösung durch Gießen auf 200 g Eis. Mit konzentrierter Salzsäure wird der pH-Wert auf 1 eingestellt und danach die organische Phase abgetrennt. Man wäscht die wässrige Phase zweimal mit je 25 mL Diethylether und trocknet die vereinigten organischen Phasen über $CaCl_2$. Die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten, den man in siedendem Petrolether löst. Kristallisation bei −30 °C ergibt 7.51 g (0.041 mol, 91 % bezogen auf **6**) der Verbindung **7**. – M. p. 94 °C. – IR (KBr): ν = 3300 (vs, breit), 2951 (s, breit), 1928 (w, breit), 1872 (w, breit), 1812 (w), 1712 (s, breit), 1605 (s), 1445 (vs, breit), 1329 (s), 1261 (s), 1089 (s, breit), 1020 (m), 960 (s), 927 (m), 864 (m), 799 (s, breit) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.16 (m, 1 H, CH_2), 1.25 (m, 1 H, CH_2), 1.62 (s, 1 H, OH), 1.73 (m, 1 H, CH_2), 2.01 (m, 2 H, CH_2), 2.5 – 3.8 (m, 4 H, CH_2), 5.20 (m, 1 H, *CH*OH), 6.93 (m, 1 H, CH, C_6H_3), 7.10 (m, 2 H, CH, C_6H_3). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 23.8 (CH_2), 26.7 (CH_2), 29.5 (CH_2), 39.1 (CHOH), 46.9 (CH), 120.3 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 134.5 (^{i}C, C_6H_3/C1), 143.6 (^{i}C, C_6H_3/C2), 144.9 (^{i}C, C_6H_3/C3). – $C_{12}H_{14}O$ (174.24): ber. C 82.73, H 8.10; gef. C 82.37, H 8.03.

*Darstellung von **8***

Verbindung **7** (1.0 g, 0.0057 mol) wird in 5 mL Ethanol und 5 mL HCl-gesättigtem Ethanol gelöst und 15 min zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in 50 mL Wasser gegeben. Dann wird zweimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über $CaCl_2$ getrocknet, anschließend durch Kieselgur filtriert und alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene braungelbe Öl wird mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid als stationärer Phase und Petrolether als mobiler Phase gereinigt (Säulendimension: 2.0 × 15 cm). Man erhält ein hellgelbes Öl. Ausbeute: 0.15 g (0.96 mmol, 15 % bezogen auf **7**). Zwei Isomere (A und B) im Verhältnis von 1 : 2.

Mischung aus A und B: IR (KBr): ν = 3047 (vs, breit), 2930 (s, breit), 1910 (w, breit), 1852 (w, breit), 1813 (w), 1712 (w, breit), 1665 (w), 1621 (s, breit), 1444 (s), 1394 (s), 1357 (s), 1326 (m), 1244 (m), 1157 (w), 1033 (w), 943 (s), 809 (s), 766 (s), 705 (s) cm^{-1}. – *Isomer A*: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.90 (m, 1 H, CH_2), 2.01 (m, 2 H, CH_2), 2.20 (m, 1 H, CH_2), 2.55 (m, 1 H, CH_2), 2.91 (m, 1 H, CH_2), 3.10 (m, 1 H, *CH*CH_2), 6.55 (pd, J = 5.4 Hz, 1 H, =CH), 6.90 (pd, J = 5.4 Hz, 1 H, =CH), 6.9 – 7.2 (m, 3 H, CH, C_6H_3). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 24.4 (CH_2), 25.1 (CH_2), 26.3 (CH_2), 49.0 (CH), 118.5 (CH, C_6H_3), 124.2 (*C*H, C_6H_3), 127.6 (CH, C_6H_3), 131.9 (=CH), 139.9 (=CH), 134.2 (^{i}C), 143.1 (^{i}C), 146.9 (^{i}C). – *Isomer B*: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.80 (m, 2 H, CH_2), 2.55 (m, 2 H, CH_2), 2.80 (m, 2 H, CH_2), 3.23 (s, 2 H, CH_2), 5.90 (s, 1 H, =CH–), 6.9 – 7.2 (m, 3 H, CH, C_6H_3). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 24.4 (CH_2), 25.9 (CH_2), 27.9 (CH_2), 38.8 (CH_2), 121.9 (CH), 123.7 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 132.9 (C), 141.1 (C), 142.9 (C), 143.7 (C). – $C_{12}H_{12}$ (156.23): ber. C 92.25, H 7.74; gef. C 91.73, H 7.74.

*Darstellung von **9***

3,4-$(CH_2)_3(C_9H_6)$ (**8**) (0.45 g, 2.89 mmol) wird in 8 mL Diethylether gelöst und bei −78 °C mit einer 2.5 M Lösung von ^{n}BuLi in Hexan (1.3 mL, 3.0 mmol) tropfenweise versetzt. Man lässt auf 25 °C erwärmen und rührt 2 h bei dieser Temperatur, wobei aus der anfangs orangefarbenen Lösung nach 1 h ein farbloser Feststoff ausfällt. Zu der auf −20 °C gekühlten Reaktionslösung wird Me_3SiCl (0.86 g, 1.0 mL, 7.9 mmol) gegeben, langsam auf 25 °C erwärmt und 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Nun werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Petrolether aufgenommen. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Säulendimension: 2 × 7 cm) an Kieselgel als stationärer Phase und Petrolether als mobi-

ler Phase. Man erhält **9** als hellgelbes Öl. Ausbeute: 0.47 g (2.06 mmol, 71 % bezogen auf **14**). – IR (NaCl): ν = 3052 (s), 2934 (s, breit), 1907 (w, breit), 1852 (w, breit), 1783 (w), 1720 (w), 1667 (w), 1610 (s, breit), 1440 (s), 1400 (m), 1357 (m), 1317 (m), 1250 (s) (SiC), 1158 (w), 1028 (s), 967 (s), 842 (s, breit), 763 (s), 695 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = −0.10 (s, 9 H, $SiMe_3$), 2.05 (d, ^3J = 3.0 Hz, 2 H, CH_2), 2.76 (dd, ^3J = 2.0, ^3J = 3.0 Hz, 2 H, CH_2), 2.90 (d, ^3J = 2.0 Hz, 2 H, CH_2), 3.47 (s, 1 H, CHSi), 6.18 (s, 1 H, =CH), 7.05 (pd, ^3J = 6.0 Hz, 1 H, CH, C_9H_5), 7.16 (pt, ^3J = 6.0 Hz, 1 H, CH, C_9H_5), 7.30 (pd, ^3J = 6.0 Hz, 1 H, CH, C_9H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −2.5 ($SiMe_3$), 24.2 (CH_2), 25.3 (CH_2), 27.7 (CH_2), 45.1 (CHSi), 120.3 (CH), 122.6 (CH), 123.9 (CH), 125.0 (CH), 132.4 (^iC), 138.1 (^iC), 142.3 (^iC), 143.9 (^iC). – $C_{15}H_{20}Si$ (228.41): ber. C 78.88, H 8.83; gef. C 78.91, H 8.80.

*Darstellung von **11a*** [9]

4,7-Dimethylinden (**10a**) (8.0 g, 55.55 mmol) wird in 60 mL Diethylether bei −40 °C mit ^{n}BuLi (22 mL, 2.5 M) lithiiert. Nach 4 h Rühren bei 25 °C gibt man in einer Portion Me_3SiCl (6.05 g, 55.55 mmol) zu. Man rührt für 8 h bei dieser Temperatur, entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum und filtriert mit *n*-Pentan durch Kieselgel. Nach Vakuumdestillation (Sdp. 72 °C/0.2 Torr) erhält man **11a** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 11.61 g (53.77 mmol, 97 % bezogen auf eingesetztes **10a**). – IR (NaCl): ν = 3060 (m), 3037 (m), 3010 (m), 2955 (s), 2921 (s), 1866 (w), 1490 (m), 1451 (m), 1377 (m), 1248 (s), 1107 (w), 1013 (s), 865 (s), 837 (s), 801 (s), 754 (m), 712 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = −0.1 (s, 9 H, $SiMe_3$), 2.40 (s, 3 H, CH_3), 2.50 (s, 3 H, CH_3), 3.65 (s, 1 H, *CH*$SiMe_3$), 6.6 – 6.7 (m, 2 H, CH-2), 6.90 – 7.1 (m, 3 H, C_9H_3). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −1.0 ($SiMe_3$), 18.5 (CH_3), 20.0 (CH_3), 46.2 (*CH*$SiMe_3$), 125.5, 126.2, 127.8, 128.2 (C_9H_5), 129.6 (*CH*=CH–CH$SiMe_3$), 136.5 (CH=*CH*–CH$SiMe_3$), 143.7, 144.5 ($^iC/C_9H_5$). – $C_{14}H_{20}Si$ (216.40): ber. C 77.69, H 9.33; gef. C 77.77, H 9.16.

*Darstellung von **11b***

Die Darstellung von **11b** erfolgt analog der Reaktionsführung und Aufarbeitung zur Darstellung von **11a** (s. o.). 4,7-Diphenylinden (**10b**) (0.90 g, 3.36 mmol) wird in 40 mL Diethylether bei −40 °C mit ^{n}BuLi (1.4 mL, 2.5 M) metalliert. Nach 4 h Rühren bei 25 °C gibt man in einer Portion Trimethylchlorsilan (0.15 g, 3.36 mmol) zu. Es wird für weitere 8 h bei 25 °C gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und anschließend mit *n*-Pentan durch Kieselgel filtriert. **11b** erhält man nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Säulendimension: 3.0 × 20 cm) mit *n*-Pentan/Methylenchlorid im Verhältnis von 10 : 1 als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1.0 g (2.93 mmol, 87 % bezogen auf eingesetztes **10b**). – IR (NaCl): ν = 3078 (m), 3054 (m), 3032 (m), 3019 (m), 1879 (w), 1492 (m), 1459 (m), 1374 (m), 1253 (s), 1151 (w), 1087 (s), 987 (s), 861 (s), 836 (s), 800 (s), 757 (m) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = −0.1 (s, 9 H, $SiMe_3$), 3.73 (s, 1 H, *CH*$SiMe_3$), 6.8 (m, 2 H, CH-2), 6.9 – 7.3 (m, 13 H, C_9H_3/C_6H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.0 ($SiMe_3$), 46.8 (*CH*$SiMe_3$), 124.5, 126.1, 127.4, 127.6, 128.0, 128.6 129.3, 130.1, 130.2 (C_9H_5/C_6H_5), 130.8 (*CH*=CHCH$SiMe_3$), 136.1 (CH=*CH*$SiMe_3$), 141.0, 141.2, 141.6, 141.8, 144.5, 146.8 ($^iC/C_9H_5$, $^iC/C_6H_5$). – $C_{24}H_{24}Si$ (340.54): ber. C 84.46, H 7.33; gef. C 84.97, H 7.01.

*Darstellung von **11c***

Zu LiC_9H_7 (8.01 g, 66.12 mmol), welches bei −20 °C in 50 mL Diethylether gelöst ist, tropft man Me_3SiCl (7.21 g, 66.12 mmol) innerhalb von 5 min zu. Nach 8 h Rühren bei 25 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und mit *n*-Pentan durch Kieselgel filtriert. 1-Trimethylsilylinden erhält man nach einer Vakuum-Destillation (Sdp. 54 °C/0.2 Torr) als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 11.93 g (63.8 mmol, 97 % bezogen auf eingesetztes Indenyllithium). Verbindung **10c** (6.14 g, 29.81 mmol) wird bei −40 °C in 50 mL Diethylether mit ^{n}BuLi (12 mL, 2.5 M) zur Reaktion gebracht. Nach 4 h Rühren bei 25 °C gibt man in einer Portion Me_3SiCl (3.25 g, 29.81 mmol) zu. Es wird für 8 h bei Raumtemperatur gerührt, alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und anschließend wird mit *n*-Pentan durch Kieselgur filtriert. Verbindung **11c** erhält man als farblose Flüssigkeit nach Vakuumdestillation (Sdp. 94 °C/0.2 Torr). Ausbeute: 8.50 g (23.70 mmol, 79.5 % bezogen auf eingesetztes **10c**). – IR (KBr): ν = 3016 (m), 2968 (m), 1867 (w), 1784 (w), 1754 (w), 1469 (m), 1458 (m), 1379 (m), 1355 (m), 1249 (s), 998 (s), 827 (s), 794 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.0 (s, 9 H, $SiMe_3$), 2.40, 2.45 (s, 3 H, CH_3), 3.60 (d, ^3J = 5.0 Hz, 1 H, CHSi), 6.70 (d, ^3J = 5.0 Hz, 1 H, CH-2), 6.9 – 7.3 (m, 8 H, C_9H_3/C_6H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.5 ($SiMe_3$), 19.8 (CH_3), 47.5 (*C*$SiMe_3$), 124.4, 126.5, 127.0, 127.3, 128.9, 129.5, 129.9 (C_9H_3/C_6H_5), 129.5 (*CH*=CHCH$SiMe_3$), 136.6 (CH=*CH*CH$SiMe_3$), 141.2, 141.9, 146.2, 147.8 ($^iC/C_9H_3$, $^iC/C_6H_5$). – $C_{19}H_{22}Si$ (278.47): ber. C 81.72, H 8.24; gef. C 81.59, H 8.55.

*Darstellung von **12***

Verbindung **11a** (11.61 g, 53.77 mmol) wird bei −40 °C in 50 mL Diethylether mit ^{n}BuLi (21.5 mL, 2.5 M) metalliert. Nach 4 h Rühren bei 25 °C gibt man in einer Portion Me_3SiCl (5.86 g, 53.77 mmol) zu. Es wird 8 h gerührt, alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, und schließlich wird mit *n*-Pentan durch Kie-

selgur filtriert. Verbindung **12** erhält man in analysenreiner Form als farblose Flüssigkeit nach einer Vakuumdestillation (Sdp. 133 °C/0.2 Torr). Ausbeute: 12.44 g (43.19 mmol, 80 % bezogen auf eingesetztes **11a**). – IR (KBr): ν = 3022 (m), 2957 (m), 1867 (w), 1779 (w), 1752 (w), 1708 (w), 1466 (m), 1454 (m), 1446 (m), 1371 (m), 1354 (m), 1248 (s), 995 (s), 984 (s), 874 (s), 771 (s) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.0 (s, 18 H, $SiMe_3$), 2.45 (s, 3 H, CH_3), 2.50 (s, 3 H, CH_3), 6.65 (d, ^3J = 5.0 Hz, 1 H, CH-2), 6.9 – 7.1 (m, 3 H, C_9H_3). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.5 ($SiMe_3$), 18.2 (CH_3), 21.4 (CH_3), 47.5 ($C(SiMe_3)_2$), 124.4, 126.4, 126.9, 128.7 (C_9H_3), 129.6 (CH=CHC$(SiMe_3)_2$), 136.7 (CH=CHC$(SiMe_3)_2$), 145.9, 147.8 ($^iC/C_9H_3$). – $C_{17}H_{28}Si_2$ (288.58): ber. C 72.25, H 7.86; gef. C 72.59, H 7.79.

*Darstellung von **13***

Verbindung **9** (0.49 g, 2.14 mmol) wird in 20 mL Methylenchlorid gelöst und auf −50 °C gekühlt. Dann wird $TiCl_4$ (0.407 g, 0.24 mL, 2.14 mmol) in 2 mL Methylenchlorid zugetropft. Nach 3 h Rühren bei −50 °C wird auf 25 °C erwärmt. Bei Erreichen von 25 °C wird eine dunkelblaue Lösung erhalten. Man rührt weitere 15 h bei Raumtemperatur und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der dunkle Rückstand wird aus 5 mL Petrolether kristallisiert, wobei **13** in Form eines mikrokristallinen Pulvers ausfällt. Lösungen von **13** in Methylenchlorid zeigen eine dunkelblaue Farbe. Ausbeute: 0.46 g (1.5 mmol, 70 % bezogen auf eingesetztes **9**). – M. p. 138 °C. – UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε, cm^{-1} mol^{-1}) = 383 nm (1058), 573 nm (701). – IR (KBr): ν = 3083 (m), 2928 (s), 2856 (s), 1809 (w), 1601 (s, breit), 1556 (m), 1514 (m), 1469 (s), 1444 (s), 1427 (s), 1380 (s), 1259 (m), 1239 (m), 1156 (m), 1083 (m, breit), 1054 (m), 907 (s, breit), 840 (vs), 695 (s, breit) cm^{-1}. – CV (CH_2Cl_2): E_0 (V) (ΔE_p, V) = −0.93 (0.12). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.08 (m, 2 H, CH_2), 2.87 (m, 2 H, CH_2), 3.00 (m, 1 H, CH_2), 3.30 (m, 1 H, CH_2), 6.78 (d, ^2J = 2.5 Hz, 1 H, CH), 7.10 (d, ^2J = 2.5 Hz, 1 H, CH), 7.23 (pd, ^3J = 6.0 Hz, 1 H, CH/C_9H_5), 7.40 (pt, ^3J = 6.0 Hz, 1 H, CH/C_9H_5), 7.50 (pd, ^3J = 6.0 Hz, 1 H, CH/C_6H_3). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 22.8 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.6 (CH_2), 114.3 (CH), 121.2 (CH), 124.6 (CH), 125.7 (CH), 130.7 (^iC), 131.7 (CH), 137.2 (^iC), 140.1 (^iC), 140.1 (^iC). – $C_{12}H_{11}TiCl_3$ (309.47): ber. C 46.57, H 3.58; gef. C 47.07, H 4.00.

*Darstellung von **14a***

Zu **11a** (2.42 g, 11.20 mmol) in 15 mL Toluol wird bei −30 °C Titantetrachlorid (2.13 g, 1.23 mL, 11.20 mmol) in 2 mL Toluol innerhalb von 4 min getropft. Es erfolgt ein Farbumschlag von farblos über blau nach violett. Danach wird auf 25 °C erwärmt und für 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und nachfolgend mit 10 mL Toluol durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen violetten Feststoff, der sich bei 25 °C unter Inertgasatmosphäre lagern lässt. Bei Zutritt von Luft erfolgt Zersetzung zu einem roten, nicht näher identifizierten Produkt. Ausbeute: 1.0 g (1.87 mmol, 72 % bezogen auf eingesetztes **11a**). – M. p. 117 °C (Zersetzung). – UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 399, 577 nm. – IR (KBr): ν = 3083 (m) cm^{-1}. – CV (CH_2Cl_2): E_0 (V) (ΔE_p, V) = −0.86 (0.16). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.45 (s, 6 H, CH_3), 7.0 – 7.1 (m, 5 H, C_9H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.0 (CH_3), 116.6, 123.7, 130.0, 132.7 (C_9H_5), 134.8 ($^iC/C_9H_5$). – $C_{11}H_{11}TiCl_3$ (297.44): ber. C 44.41, H 3.74; gef. C 43.33, H 3.91.

*Darstellung von **14b*** [10]

Zu **11b** (1.8 g, 3.47 mmol) in 10 mL Toluol wird bei −30 °C Titantetrachlorid (0.66 g, 0.38 mL, 3.47 mmol), gelöst in 2 mL Toluol, innerhalb von 3 min getropft. Es wird auf 25 °C erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 mL *n*-Pentan gewaschen und nachfolgend mit 10 mL Toluol durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man einen Feststoff, der sich bei 25 °C unter Inertgasatmosphäre lagern lässt. Bei Luftzutritt erfolgt Zersetzung zu einem roten, nicht näher identifizierten Produkt. Ausbeute: 1.0 g (2.13 mmol, 61 % bezogen auf eingesetztes **11b**). – M. p. 163 °C (Zersetzung). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.7 – 6.8 (m, 1 H, C_9H_5), 7.2 – 7.7 (m, 14 H, C_9H_5/C_6H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 120.0, 124.0, 127.1, 127.4, 127.5, 128.0, 129.2, 129.4, (C_9H_5, C_6H_5), 136.9, 141.9, 142.5 ($^iC/C_9H_5$, $^iC/C_6H_5$). – $C_{21}H_{15}TiCl_3$ (421.59): ber. C 46.29, H 3.05; gef. C 46.49, H 3.29.

*Darstellung von **14c** [10]*

Verbindung **11c** (3.13 g, 11.26 mmol) wird in 10 mL Toluol gelöst und bei −20 °C Titantetrachlorid (2.14 g, 1.23 mL, 11.26 mmol), gelöst in 2 mL Toluol, innerhalb von 3 min zugetropft. Es erfolgt ein Farbumschlag von farblos über blau nach violett. Danach wird auf 25 °C erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 15 mL *n*-Pentan gewaschen und nachfolgend mit 15 mL Toluol durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen Feststoff, der sich bei 25 °C unter Inertgasatmosphäre lagern lässt. Bei Zutritt von Luft erfolgt Zersetzung. Ausbeute: 2.9 g (8.13 mmol, 72 % bezogen auf eingesetztes **11c**). – M. p. 134 °C (Zersetzung). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.50 (s, 3 H, CH_3), 6.7 – 7.6 (m, 10 H, C_9H_5/C_6H_5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ =

20.2 (CH_3), 117.4, 119.3, 123.8, 127.0, 127.6, 127.9, 129.1, 129.3, 129.3, 130.4 (C_5H_9, C_6H_5), 136.1, 136.5, 141.2, 141.8 ($^iC/C_9H_5$, $^iC/C_6H_5$). – $C_{16}H_{13}TiCl_3$ (359.52): ber. C 53.41, H 3.62; gef. C 53.29, H 3.87.

*Darstellung von **15***

Verbindung **12** (11.40 g, 39.56 mmol) wird in 15 mL Toluol gelöst und mit Titantetrachlorid (7.50 g, 4.33 mL, 39.56 mmol), gelöst in 5 mL Toluol, innerhalb von 10 min tropfenweise versetzt. Anschließend rührt man 18 h bei 25 °C und entfernt danach alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (3 × 15 mL) gewaschen und nachfolgend mit Toluol durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen Feststoff. Dieser zersetzt sich unter Zutritt von Luft zu einem roten, nicht näher identifizierten Produkt. Ausbeute: 13.0 g (32.47 mmol, 82 % bezogen auf eingesetztes **12**). – M. p. 122 °C (Zersetzung). – UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 407, 592 nm. – IR (NaCl): ν = 1250 (m, ν_{SiC}) cm^{-1}. – CV (CH_2Cl_2): E_0 (V) (ΔE_p, V) = −0.90 (0.67). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.60 (s, 9 H, $SiMe_3$), 2.70 (s, 3 H, CH_3), 2.80 (s, 3 H, CH_3), 7.0 – 7.5 (m, 4 H, C_9H_4). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.0 ($SiMe_3$), 17.3 (CH_3), 20.8 (CH_3), 117.2 (C_9H_4*C*$SiMe_3$), 122.0, 123.0, 128.1, 128.6, 129.7, 132.2 (C_9H_4), 135.3, 135.9 ($^iC/C_9H_4$). – $C_{14}H_{19}SiTiCl_3$ (369.63): ber. C 49.23, H 5.62; gef. C 49.08, H 5.75.

Dank

Wir danken der Bayer AG Leverkusen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Rudolf Holze sind wir für viele anregende Diskussionen und Frau Dipl.-Chem. Katja Hofmann für die Unterstützung bei den Korrelationsanalysen dankbar.

[1] J. C. Flores, J. S. Wood, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1996**, *15*, 4944.

[2] a) A. Miyazawa, T. Kase, K. Hashimoto, J.-C. Choi, T. Sakakura, J.-Z. Jin, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8840; b) A. Miyazawa, *Journal of Chemical Research (S)* **2002**, *10*, 500.

[3] a) T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5822; b) P. Foster, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1996**, *15*, 2404; c) Y. Kim, B. H. Koo, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 155; d) P. Foster, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 71; e) N. Schneider, M.-H. Prosenc, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 291; f) M. S. Blais, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, *17*, 3775; g) T. E. Ready, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 11; h) R. J. Maldanis, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 107.

[4] H. J. Richter, S. F. Silver, *J. Org. Chem.* **1968**, *33(8)*, 3283.

[5] V. Boekelheide, C. E. Larrabee, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1240.

[6] G. Schroeter, *Chem. Ber.* **1925**, *58B*, 713.

[7] D. Papa, E. Schwenk, H. Breiger, *J. Organomet. Chem.* **1949**, *14*, 366.

[8] a) E. J. Thomas, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1999**, *18*, 1439; b) R. L. Halterman, D. Combs, J. Kihega, M. A. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 163.

[9] a) M. N. Andrews, P. E. Rakita, G. A. Taylor, W. R. Kenan, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *21*, 1851; b) M. N. Andrews, P. E. Rakita, G. A. Taylor, W. R. Kenan, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 191.

[10] R. Santi, G. Cometti, R. Po, N. Cardi (Enichem Spa, Italy), EP 796875 A2 (19970924), **1997**.

[11] T. Weiß, N. Karuppanan, H. Lang, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *533*, 127.

[12] Y. Jiang, W. Yang, X. Chai, D. Zhang, Y. Cao, T. Li, J. Lehn, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1995**, *16*, 241.

[13] a) M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877 – 2887; b) P. W. Carr, *Microchemical Journal* **1993**, *48*, 4.

[14] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemsitry*, 3rd Updated and enlarged Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

[15] Zum Ferrocen/Ferrocenium Redox Paar siehe: G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461.

[16] Zur Konvertierung eines gegebenen Elektrodenpotentials auf die Normalwasserstoffelektrode siehe: H. Strehlow, W. Knoche, H. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 760.