

## TITAN–STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

### XXV \*. CYCLISCHE TITAN-SILYLAMIDE

H. BÜRGER \* und K. WIEGEL

*Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Gesamthochschule, 5600 Wuppertal,  
 Gewerbeschulstrasse 34 und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität,  
 3300 Braunschweig, Pockelstrasse 4 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. Juni 1976)

#### Summary

Monocyclic silyl-substituted titanium amides of the general formula  $Z_2TiL_2$  where  $L_2$  is a bidentate ligand  $-NMeSiMe_2-Y-SiMe_2NMe-$ , ( $Y = -, NMe, O, CH_2, Z = NMe_2, NEt_2, F, Cl, Br$ ) have been prepared either by the reaction of the dilithiated ligand  $Li_2L_2$  with the appropriate halide  $Z_2TiHal_2$  or by the cleavage of the spiro compound  $Ti(L_2)_2$  with  $TiZ_4$ . With the exception of the difluoride  $L_2TiF_2$  all compounds are monomeric and of sufficient thermal stability to be distilled or sublimed in vacuo. The difluoride is associated via  $TiFTi$  bridges. All compounds have been characterized by  $^1H$  (and  $^{19}F$ ) NMR spectra and by IR and Raman spectra. Most of the skeletal stretching vibrations have been assigned.

#### Zusammenfassung

Monocyclische silylsubstituierte Titanamide der allgemeinen Zusammensetzung  $Z_2TiL_2$  ( $L_2 =$  zweizähliger Ligand  $-NMeSiMe_2-Y-SiMe_2NMe-$ ,  $Y = -, NMe, O$  und  $CH_2$ ,  $Z = NMe_2, NEt_2, F, Cl, Br$ ) wurden entweder durch Reaktion des dilithiierten Liganden  $Li_2L_2$  mit dem entsprechenden Halogenid  $Z_2TiHal_2$  oder durch Spaltung der Spiro-Verbindung  $Ti(L_2)_2$  mit  $TiZ_4$  dargestellt. Mit Ausnahme des Difluorids  $L_2TiF_2$  sind alle Verbindungen monomer und thermisch so beständig, dass sie im Vakuum destilliert oder sublimiert werden können. Das Difluorid ist über  $TiFTi$ -Brücken assoziiert. Alle Verbindungen wurden durch  $^1H$ - (und  $^{19}F$ -)NMR-Spektren sowie durch IR/Raman-Spektren charakterisiert. Die meisten Skelett-Valenzschwingungen konnten zugeordnet werden.

---

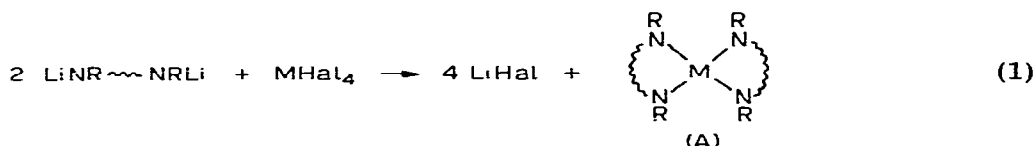
\* XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

## 1. Einführung

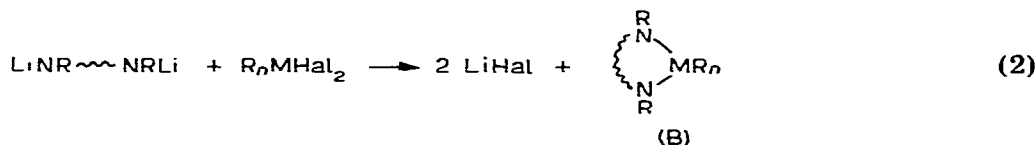
Titan(IV) der KZ 4 lässt sich durch geeignete Stickstoff-Liganden wie  $\text{NR}_2$  oder  $\text{NRR}'$ -Gruppen koordinationschemisch absättigen. Chelat-Liganden  $-\text{NR}\sim\sim\sim\text{NR}-$  ( $\text{L}_2$ ) erhöhen dabei im Vergleich zu terminalen  $\text{NRR}'$ -Gruppen die thermische Beständigkeit gegenüber Ligandenauschreaktionen.

Vergleichende Untersuchungen zeigten dabei, dass Si-haltige Liganden  $\text{L}_2$  wie  $-\text{NMeSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NMe}-$  oder  $-\text{NMeSiMe}_2-\text{Y}-\text{SiMe}_2\text{NMe}-$  den  $\alpha,\omega$ -Dialkylaminoalkanen, z.B.  $-\text{NRCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}-$  [2], deutlich überlegen sind. Dieses Verhalten wird durch die Eigenschaften zahlreicher SiN-haltiger Heterocyclen belegt, die in den letzten Jahren dargestellt werden konnten [3–7].

Setzt man nach Gl. 1 dilithiierte Chelat-Liganden  $-\text{NR}\sim\sim\sim\text{NR}-$  mit Element-tetrahalogeniden  $\text{MHal}_4$  um, so bilden sich in glatter Reaktion Spirane A, die



durch Kristallisation oder Sublimation isoliert werden können. Über entsprechende Ti-Verbindungen: A1:  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{L}_2 = \text{NMeSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NMe}$  [5]; A2:  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{L}_2 = \text{NMeSiMe}_2\text{NMeSiMe}_2\text{NMe}$  [3]; A3:  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{L}_2 = \text{NMeSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{NMe}$  [3]; und A4:  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{L}_2 = \text{NMeSiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NMe}$  [3] haben wir bereits berichtet. Monocyclische Verbindungen (B) bilden sich dagegen nach Gl. 2, wenn ein difunktionelles Halogenid  $\text{R}_n\text{MHal}_2$  eingesetzt wird.

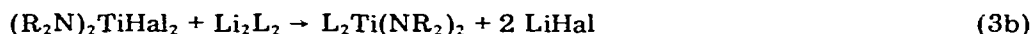
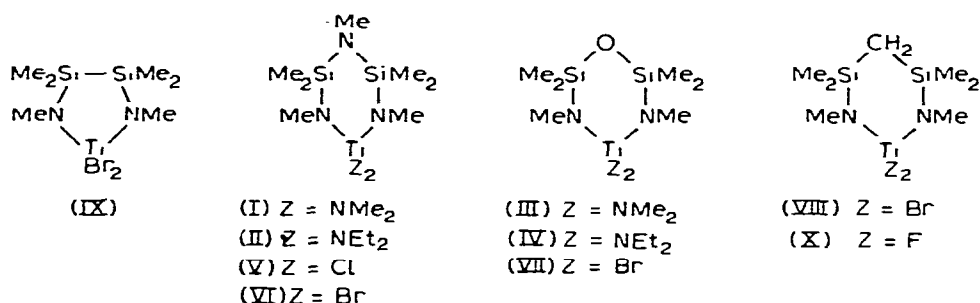


Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften von Ti-Verbindungen vom Typ B, in denen R entweder Halogen-Atome (F, Cl, Br) oder ebenfalls reaktionsfähige Dialkylamido-Gruppen  $\text{NMe}_2$  oder  $\text{NEt}_2$  sind. Diese Verbindungen stellen potentielle quasi-bifunktionelle Ti-Derivate dar. Ihre Synthese wird mit der Zielsetzung unternommen, Modellverbindungen des tetravalenten Ti vom Typ B mit je zwei leicht substituierbaren und einem zwei-zähligen, möglichst inerten, gegen Ligandenauschreaktionen widerstandsfähigen Liganden  $\text{L}_2$  zugänglich zu machen.

## 2. Darstellung

Zur Darstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen (I–X) stehen zwei prinzipielle Synthesewege zur Verfügung, nämlich die direkte Synthese, ausgehend vom di-lithiierten Diamin  $\text{Li}_2\text{L}_2$  [8,9,3,6] und  $\text{TiHal}_4$  bzw. den leicht zugänglichen  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{TiBr}_2$ -Bausteinen [10] nach Gl. 3a bzw. 3b oder die Spaltung





der bereits früher beschriebenen Spirane  $\text{Ti}(\text{L}_2)_2$  (A1–A4) mit  $\text{TiHal}_4$  nach Gl. 4.



Die experimentellen Befunde zeigen, dass bei der Darstellung der Chloride und Bromide V–VIII nach Reaktion 3a Ausbeuten von ca. 60% erzielt und die erwünschten Produkte kristallin aus Petroläther in hoher Reinheit gewonnen werden können, während die Dialkylamide I–IV in ähnlichen Ausbeuten auf Grund ihrer guten thermischen Beständigkeit durch Destillation bzw. Sublimation isolierbar sind. Der Fünfring IX wurde wegen der Verfügbarkeit des Spirans A1 nach Gl. 4 dargestellt, doch besteht kaum Zweifel, dass analog zu vielen anderen Fünfringderivaten [11] auch eine Synthese nach Gl. 3a möglich ist. Die Spaltung des Spirans selbst verläuft praktisch quantitativ; da die Ausbeuten an Spiranen A1–A4, bezogen auf den wertvollen Baustein  $\text{L}_2$ , bei 50–60% liegen, ist der einstufige Syntheseweg nach Gl. 3a der vorteilhaftere. Bei der Synthese von Fluoriden  $\text{L}_2\text{TiF}_2$  musste damit gerechnet werden, dass wie bei den entsprechenden Dialkylamido-Verbindungen  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{TiF}_2$  [12,13] assoziierte, schwerlösliche Produkte auftreten, die bei einer Reaktion nach Gl. 3a vom  $\text{LiF}$  nicht abtrennbar sind und ggf. auch unlösliches, unumgesetztes  $\text{TiF}_4$  enthalten können.

Das Experiment zeigte, dass wegen der Unlöslichkeit von  $\text{TiF}_4$  auch bei mehrstündigem Erhitzen am Rückfluss in Petroläther keine Umsetzung im Sinne von Gl. 3a stattfindet: der unlösliche Anteil wird durch Ti- und F-Analysen als  $\text{TiF}_4$  identifiziert, während die Lösung teilweise zersetztes metalliertes Produkt enthält.

Es wurde deshalb  $\text{TiF}_4$  nach Gl. 4 mit den Spiranen A2–A4 in Petroläther umgesetzt. Bei Raumtemperatur ist keine Reaktion zu beobachten, erst beim Erhitzen am Rückfluss setzt unter Verfärbung von gelb nach tiefrot eine Reaktion ein.

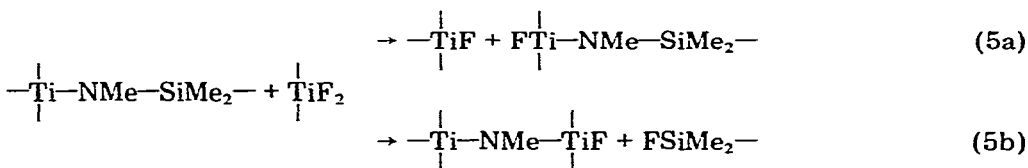
Die Spirane A2–A4 führen in ihrer Reaktion mit  $\text{TiF}_4$  teils zu übereinstimmenden, teils zu unterschiedlichen Resultaten. Mit A2 geht der meiste Teil des  $\text{TiF}_4$  in Lösung; aus dem Filtrat lassen sich keine kristallinen Produkte erhalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein orangebrauner Rückstand, der nur 42% des für  $\text{L}_2\text{TiF}_2$  berechneten Fluors enthält.

A3 führt dagegen zu einer Zunahme an Unlöslichem. Bezogen auf eingesetztes  $\text{TiF}_4$  bildet sich in 60%iger Ausbeute (berechnet als  $\text{L}_2\text{TiF}_2$ ) ein hellgelbes, unlösliches Produkt, das nicht weiter gereinigt werden kann und dessen C-, H- und

N-Analysen zwar denen eines  $L_2TiF_2$  nahekommen, das aber nur 40% des erforderlichen F enthält.

Lediglich aus der Reaktion mit A4 entsteht in 35% Ausbeute ein amorphes, hellgelbes, in Petroläther unlösliches Produkt, das in allen analytischen Daten der gesuchten Verbindung X entspricht und über dessen Eigenschaften weiter unten berichtet wird.

Die experimentellen Befunde führen zu dem Schluss, dass Reaktion 4 mit  $TiF_4$  nicht eindeutig abläuft. Aus dem mit A2 bzw. A3 beobachteten Fluorverlust ist zu folgern, dass sich in einer Konkurrenzreaktion flüchtige SiF-Verbindungen nach Gl. 5b gebildet haben.



Der bereitwillige Ablauf solcher SiN-Spaltungsreaktionen wurde bereits früher [12] für die Synthese von Dialkylamido-titanfluoriden, z.B. nach Gl. 6, präparativ verwertet.



### 3. Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen I–X sind in Tabelle 1 zusammengestellt. I–IV sind flüssig bzw. schmalzartig (wie bei Silylaminen häufig [14]) und mit polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln mischbar; X fällt durch seine relative Schwerlöslichkeit aus der Reihe. Die Farbe der Verbindungen I–IX, tief gelb bis rot, ist typisch für nicht assoziierte Titan(IV)-Amide und geht auf  $N \rightarrow Ti-CT$ -Übergänge zurück. Damit im Einklang sind I–IX nach Aussage von Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung sowie auf Grund ihrer Flüchtigkeit und Löslichkeit monomer. Hierzu im Gegensatz ist X schwerlöslich, von geringerer Farbintensität und nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen an einer 2%ig. Lösung in Benzol stark assoziiert; der mittlere Assoziationsgrad liegt bei 8 ( $M$  2200).

Alle Verbindungen erleiden durch  $H_2O$  eine schnelle Hydrolyse; bei Raumtemperatur sind sie unter Feuchtigkeitsausschluss jedoch haltbar.

### 4. NMR-Spektren

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen I–X sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Spektren sind von erster Ordnung; Fig. 1 zeigt als typisches Beispiel das Spektrum von II. Lage und Intensität der Resonanzlinien bestätigen neben den Analysen Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen. Aus den Resonanzlagen der Verbindungen I–IX ist zu erkennen, dass im Vergleich zu den  $\alpha, \omega$ -Diaminen  $H_2L_2$  deren  $SiCH_3$ -Signale in  $L_2TiHal_2$ -Verbindungen systematisch zu höherem Feld, dagegen durch  $Ti(NR_2)_2$ -Gruppen zu niedrigerem Feld verschoben werden.

TABELLE 1  
PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN I–X

Verbindung	M.p. (°C)	B.p. (Subl.P.) <sup>a</sup> (°C/Torr)	Farbe	$D_4^{20}$	$n_D^{20}$
MeN(SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (I)	50 <sup>b</sup>	60/10 <sup>-4</sup>	gelb		
MeN(SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (II)		80/10 <sup>-4</sup>	gelb	0.981	1.5347
O(SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (III)		35/10 <sup>-4</sup>	gelb	0.998	1.5285
O(SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (IV)		70/10 <sup>-4</sup>	gelb	0.979	1.5173
MeN(SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> (V) <sup>c</sup>	68	58/10 <sup>-4</sup>	orange-gelb		
MeN(SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub> (VI) <sup>c</sup>	72	60/10 <sup>-4</sup>	hellrot		
CH <sub>2</sub> (SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub> (VIII) <sup>c</sup>	65	65/10 <sup>-4</sup>	orange		
(SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub> (IX) <sup>c</sup>	85	70/10 <sup>-4</sup>	gelborange		
CH <sub>2</sub> (SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> TiF <sub>2</sub> (X) <sup>c</sup>	Zers. bei 140°		gelb		

<sup>a</sup> V–IX schmelzen bzw. sublimieren unter teilweiser Zersetzung. <sup>b</sup> Schmalzartige Verbindung. <sup>c</sup> V–IX sind gut löslich in Benzol; X ist löslich in Benzol und Toluol und schwerlöslich in Petroläther.

X zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum drei etwas verbreiterte Singulets im erwarteten Intensitätsverhältnis, deren Breite in der Reihe SiCH<sub>3</sub>, NCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> zunimmt. Eine ähnliche Signalverbreiterung wurde auch beim im Mittel tetramer assoziierten analogen (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>TiF<sub>2</sub> (Ref. 12, Abb. 4) gefunden und auf ein Assoziationsgleichgewicht zurückgeführt.

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum treten verschiedene Signale zwischen –225 und +125 ppm mit einer intensitätsmässig hervortretenden Gruppe bei +33 ppm (relativ zu CCl<sub>3</sub>F) auf. Dieses Raumtemperatur-Spektrum gleicht, abgesehen von seiner grösseren Zahl erkennbarer Komponenten, wiederum dem bei –20°C registrierten <sup>19</sup>F-Spektrum von (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>TiF<sub>2</sub> (Ref. 12, Abb. 5), für das analog zum (Me<sub>2</sub>-

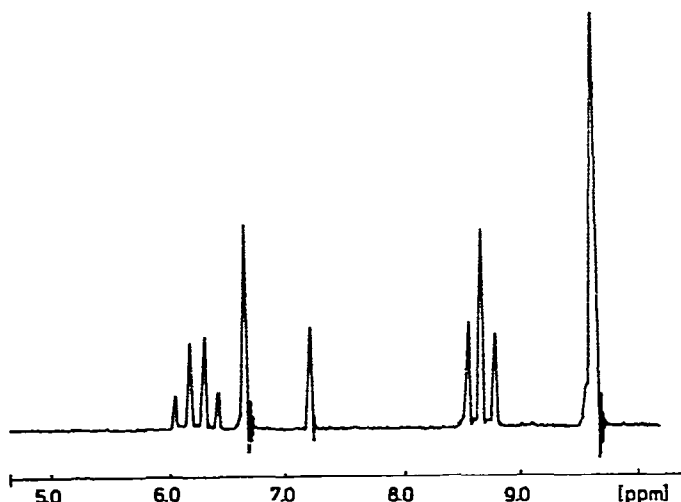

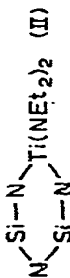
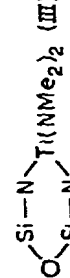
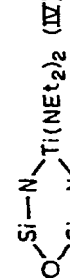
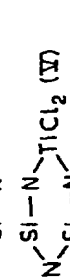
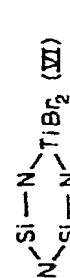


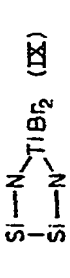



Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von II.

(Fortsetzung s.S. 287)

TABELLE 2  
<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER TITAN(IV)-AMIDE I-X (τ, ppm)

Verbindung	τ(SiCH <sub>3</sub> )	τ(TiNCl <sub>3</sub> )	τ(Si <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> )	τ(TiN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	τ(TiNCl <sub>2</sub> )	τ(TiNCCCH <sub>3</sub> )
 (I)	9.58	6.66	7.25	6.63		
 (II)	9.58	6.63	7.20	6.23(Q <sup>a</sup> )		8.63(T <sup>a</sup> )
 (III)	9.63	6.70		6.64		
 (IV)	9.65	6.70			6.26(Q <sup>a</sup> )	8.69(T <sup>a</sup> )
 (V)	9.88	6.48	7.43			
 (VI)	9.81	6.39	7.46			
 (VII)	9.90	6.51				
 (VIII)	9.90	6.38	9.72 (=τ(Si <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ))			
 (IX)	9.95	6.56				
 (X)	9.68	6.38	9.26 (=τ(Si <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ))			

<sup>a</sup> J(HH) 7 Hz; Lösungsmittel und inn. Standard C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (τ 2.63 ppm)

TABELLE 3  
 AUSZUG AUS DEN SCHWINGUNGSSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I-IV UND VON VERGLEICHSSUBSTANZEN

Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [15]			Ti(NMeSiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> [3]			I			III			II			IV			Zuordnung
IR	Ra		IR	Ra		IR	Ra		IR	Ra		IR	Ra		IR	Ra		
886vs			881vs			1020vs			885vs			1020vs						$\nu_{as}(SiOSi)$
		874mp	785vs?			788vs?			782vs?			786vs						$\nu_{as}(SiNSi)$
792vs		790mp	795vs		796mp	802vs		800mp	794vs		800m			807m				$\nu(SiN\text{Ring})$
761s		760w	760s		758vw	763s		762w	760s		762w							$\nu_{as}(SiC_2)$
676m		677s	672m		680m	678w		678w	672w		678w			682m				$\nu_g(SiC_2)$
651w		647vw	647w		647vw	650vw		648vw	607m		607m							$\nu_{as}(TiN_2\text{ exo})$
	632		690s		587(gh)	693s		605s?	583w		580m			605s?				$\nu_g(TiN_2\text{ exo})$
			545s		538wp	563m		580m	542w		548vw			570m				$\nu(Ring)$
			578s		574sp	537s		532vw	465w		462s			532vw				$\nu_{as}(TiN_2\text{ endo})$
			465m		461vsp	468m		468vs	465w		462s			468vs				$\nu_g(TiN_2\text{ endo})$
			516w															
			453vsp															

TABELLE 4

## AUSZUG AUS DEN SCHWINGUNGSSPEKTREN DER VERBINDUNGEN V-VIII SOWIE X UND VON VERGLEICHSSUBSTANZEN

(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> - TiBr <sub>2</sub> (10)		Ti(NMe <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)		V		VI		VII		VIII		X		Zuordnung	
IR	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	
1050s															δ(SiCH <sub>2</sub> Si)
978m-w		980m													ν <sub>as</sub> (SiOSi)
															ν <sub>as</sub> (SiNSi)
884m	879s	882s	728s?	788m	885s	784m	725s?	784m	800vs	704w	741s?	738s?	738s?	736w?	ν(SiN Ring)
800vs	798vs	806s	798vs	788m	798s	784m	798s	784m	800vs	704w	800s	797vs	797vs	751w	} ν <sub>as</sub> (SiC <sub>2</sub> )
770s	768m	768m	768m	680w	687w	680w	687w	680w	760m	706w	770s	690w	683m	682m	
680m	678m	683m	683m	650w	653m	650w	653m	650w	688m	657m	657m	657m	660w	630w	} ν <sub>s</sub> (SiC <sub>2</sub> )
598w	553s	505w	553s	550m	549s	546m	549s	546m	627vw	587m	594m	594w	625m	602m	
		568w	568w						518w	508w	506w				ν(Ring)
612s															ν <sub>as</sub> (TiN <sub>2</sub> )
		522m													} ν <sub>as</sub> (TiHal <sub>2</sub> )
500w		467vs	487m	486s	484w	482s	484w	482s	466w	401s	478vw	472vs	472vs	498vs	
591m			442sh		391s	383w	391s	383w	394vs	386w	383vs	380m	521s(br)		
376vs			436s	436m			436s	436m							
308m			406s		284sb	281m	281s	280vs	281s	280vs	278s	274s	483s	460m	ν <sub>g</sub> (TiHal <sub>2</sub> )



$N)_2TiF_2$  [13] auf eine Struktur mit hexakoordiniertem Ti- und F- sowie N-Verbrückung geschlossen wurde.

Eine Struktur für X wird im Anschluss an die folgende Interpretation der Schwingungsspektren vorgeschlagen (vide infra).

### 5. Schwingungsspektren

Wir haben von allen Verbindungen I–X, soweit wie möglich, IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Diese sind vollständig im experimentellen Teil wiedergegeben; die Tabellen 3–5 fassen wichtige, skelett- und strukturspezifische Schwingungen zusammen und stellen sie analogen Schwingungen von Vergleichssubstanzen gegenüber. Die Fig. 2 und 3 geben exemplarisch die IR- und Raman-Spektren von II wieder. Tabelle 3 zeigt, dass  $\nu(TiN)$  der exocyclischen  $TiNR_2$ -Gruppen den offenkettigen Verbindungen entspricht, während  $\nu(TiN_{Ring})$  wie bei dem Spiran durch Kopplungsabstossung mit den  $SiN$ -,  $SiO$ - und  $SiC$ -Ring-schwingungen stark erniedrigt ist. Im Bereich der Ring- und  $\nu(TiN_{Ring})$ -Schwingungen gibt es eine gute Übereinstimmung mit den spirocyclischen Verbindungen; Unklarheit herrscht jedoch über den Gang einer bei  $800 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  erwarteten und teilweise auch aufgefundenen Streck-schwingung des Ringes mit  $\nu(SiN)$ -Charakter, da sich in diesem Bereich viele  $\nu(SiC)$ - und  $\rho(SiCH_3)$ -Schwingungen häufen.

In allen Fällen, auch bei X, deuten die unverändert auftretenden liganden-spezifischen Schwingungen an, dass die Chelatliganden  $L_2$  intakt vorliegen und nicht verbrückend wirksam sind. Hier sei besonders auf die starke Raman-Linie  $475 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  hingewiesen.

Strukturrelevante Informationen können nur aus den  $TiHal$ -Schwingungen abgeleitet werden. Hier zeigt sich folgendes Bild:

TABELLE 5

AUSZUG AUS DEM SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON (IX) SOWIE VON  $Ti[(NMeSiMe_2)_2]_2$

IX		$Ti[(NMeSiMe_2)_2]_2$ [16,5]		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
1075vs	1069s	1088vs	1082s	$\nu(CN)$
	786vs		799s	} $\nu(SiN_{Ring})$
773vs		767vs		
798vs		796s		} $\nu_{as}(SiC_2), \rho(CH_3)$
729s	729w		755w	
	691w		710vw	
	677m	678vw	670sh	
			655m	} $\nu_s(SiC_2)$
			646m	
535w		538m	538m	} $\nu(TiN)$
	529m		510s	
413w	414vs	408w		} $\nu(SiSi)$
			380vs	
379vs				} $\nu(TiBr)$
279m	280vs			

<sup>a</sup> Ref. 16, 5.

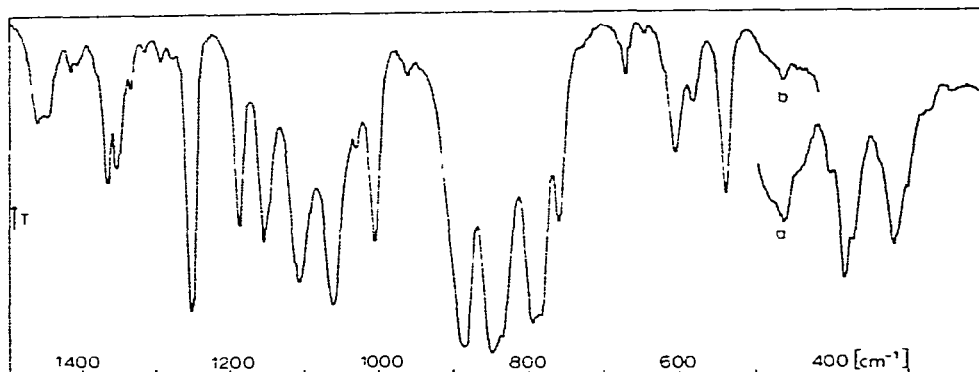


Fig. 2. IR-Spektrum von II. a: 200–500  $\text{cm}^{-1}$ , Polyäthylfenster; b: 400–1500  $\text{cm}^{-1}$ , KBr-Fenster.

1. Die TiBr-Streckschwingungen sind lagekonstant, sicher identifizierbar und nur mit einer monomeren Struktur vereinbar.

2. V zeigt im  $\nu(\text{TiCl})$ -Bereich, der vom  $\nu(\text{TiN}/\text{Ring})$ -Bereich bis zu den Deformationen reicht, kein diagnostisches Verhalten. Auf Grund der Spektren ist im Festzustand durchaus eine schwache Assoziation über  $\text{TiClTi}$ -Brücken denkbar.

3. Den Raman-Spektren von festem (polymerem) bzw. gasförmigem (monomeren)  $\text{TiF}_4$  [17] ist zu entnehmen, dass  $\nu(\text{TiF})$ -Streckschwingungen terminaler Fluoratome im Bereich zwischen 650–800  $\text{cm}^{-1}$  und jene verbrückter  $\text{Ti}-\text{F}-\text{Ti}$ -Gruppierungen zwischen 450 und 600  $\text{cm}^{-1}$  auftreten. IR-Spektren von Dialkylamido-titanfluoriden [12]  $(\text{R}_2\text{N})_{4-n}\text{TiF}_n$  zeigen  $\nu(\text{TiF})$ (terminal) zwischen 640 und 670  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{TiFTi})$ (verbrückt) breit bei 500–570  $\text{cm}^{-1}$ , letztere meist mit Schwerpunkt bei ca. 521  $\text{cm}^{-1}$ . Mit grosser Sicherheit ist die bei 521  $\text{cm}^{-1}$  beobachtete breite IR-Bande von X auf  $\nu(\text{TiFTi})$ (verbrückt) zurückzuführen.

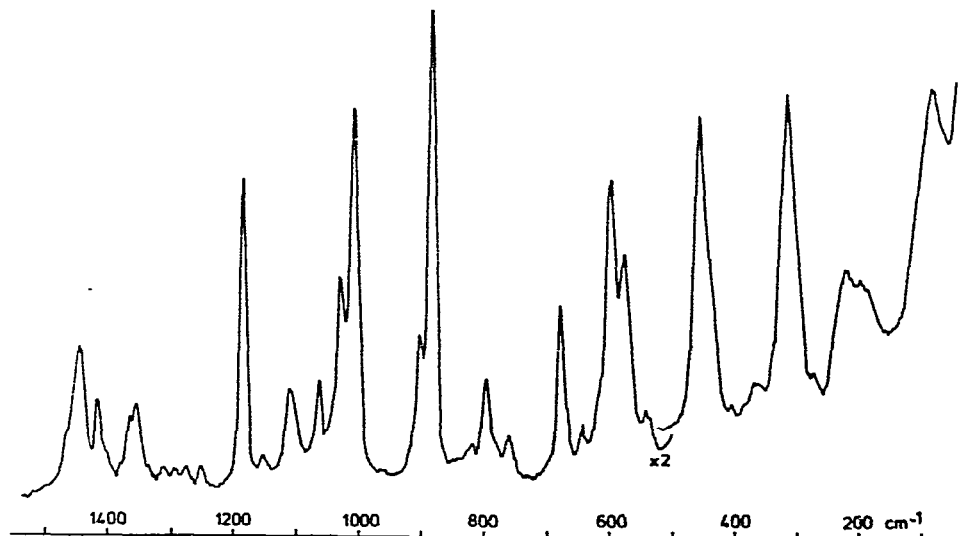
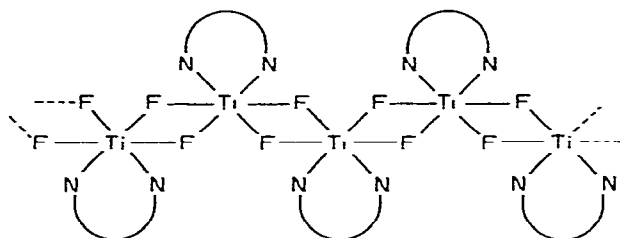


Fig. 3. Raman-Spektrum von II.

Das Fehlen starker IR-Absorptionen bei ca.  $650\text{ cm}^{-1}$  lässt darauf schliessen, dass terminale Fluoratome in der Molekülstruktur von X höchstens in untergeordnetem Masse vorhanden sind.

Im Einklang mit kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen muss für X deshalb eine Struktur mit fluorverbrückten Assoziaten, die möglicherweise lösungsmittel-, temperatur- und konzentrationsabhängige Gleichgewichte eingehen, gefolgert werden. Dass der Sechsring an der Verbrückung nicht beteiligt ist, geht sowohl aus den Schwingungsspektren als auch der Lage von  $\tau(\text{NCH}_3)$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervor: N-Verbrückung führt zu einer Niedrigfeldverschiebung der  $\text{NCH}_3$ -Signale um ca.  $0.5\text{ ppm}$  [12]. Der folgende Strukturvorschlag steht mit allen experimentellen Befunden im Einklang:



### Experimenteller Teil

#### Ausgangssubstanzen

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{TiBr}_2$  und  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{TiBr}_2$  wurden nach Literaturvorschriften [10] hergestellt. Die Darstellung von  $\text{TiF}_4$  erfolgte durch Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  mit reinem Fluorwasserstoff in einer geeigneten kupfernen Versuchsanordnung. Die Si-haltigen Liganden  $\text{H}_2\text{L}_2$  wurden nach [8,9,18,3] dargestellt; das Spiran (A1) erhielten wir nach [5].

#### Heptamethyl-6,6-bis(dimethylamido)-2,4-disila-1,3,5-triaza-6-titanacyclohexan (I)

11.3 g (0.055 Mol)  $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_2$ , gelöst in 140 ml Petroläther ( $40\text{--}60^\circ\text{C}$ ), werden durch Zutropfen von 51.2 g (0.12 Mol) einer 15%igen Lösung von Butyllithium in n-Hexan metalliert. Nach kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca.  $50^\circ\text{C}$  und Erhöhung der Lösungsmittelmenge auf 400 ml tropft man eine Lösung von 16.4 g (0.055 Mol)  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{TiBr}_2$  in Petroläther langsam bei Raumtemperatur zu. Nach erneutem kurzem Erwärmen wird das gebildete  $\text{LiBr}$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Durch Destillation bei  $10^{-4}$  Torr und  $60^\circ\text{C}$  Badtemperatur lassen sich 13 g I (70% Ausbeute, bezogen auf  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{TiBr}_2$ ) als gelbe Flüssigkeit isolieren. Analysen von I—X s. Tabelle 6. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2967s, 2946s, 2897s, 2858vs, 2814s, 2783s, 2767vs, 1468m, 1453s, 1417s, 1250vs, 1157s, 1120vs, 1058vs, 968(sh), 953vs, 881vs, 850vs, 833s, 795vs, 785vs, 760s, 672m, 647w, 590s, 578s, 545s, 465m, 382s, 322s. Raman: 2893sp, 2855sp, 2834m, 2807sp, 2778mp, 2761s, 1470m, 1400w, 1250vsp, 1157vw, 1120mp, 970sp, 796wp, 758vw, 680m, 647vw, 587sh, 574sp, 538wp, 461vsp, 404vw, 382vw, 322vsp, 220s  $\text{cm}^{-1}$ .

*Analog: Heptamethyl-6,6-bis(diäthylamido)-2,4-disila-1,3,5-triaza-6-titana-cyclohexan (II).* Ausbeute 56%. IR: 2868vs, 2936s, 2903m, 2868vs, 2840s, 2786, 1458m, 1445m, 1414vw, 1375m, 1353m, 1333vw, 1253vs, 1187s, 1153s, 1107vs, 1062vs, 1030w, 1005s, 960vw, 885vs, 848vs, 834vs, 794vs, 782vs, 760s, 672w, 607m, 583w, 542w, 465w, 386s, 321m. Raman: 2965m, 2928w, 2898w, 2869w, 2841w, 2821w, 2785w, 1446m, 1418m-w, 1356m-w, 1312vw, 1265vw, 1186s, 1154w, 1112m-w, 1063m-w, 1030m, 1010s, 903m, 800m-w, 762w, 684m, 648vw, 605m-s, 580m, 548vw, 462s, 372w, 322s, 274w, 226m, 190m  $\text{cm}^{-1}$ .

*Analog: Hexamethyl-6,6-bis(dimethylamido)-2,4-disila-1,5-diaza-3-oxa-6-titana-cyclohexan (III).* Ausbeute 66%. IR: 2962s, 2900s, 2856vs, 2847vs, 2817s, 2788s, 2771vs, 1468(sh), 1442m, 1417s, 1254vs, 1157s, 1108s, 1056m, 1020vs, 951vs, 850vs, 829(sh), 802vs, 788vs, 763s, 678w, 650vw, 593s, 563m, 537s, 468m, 409w, 378s, 322m, 284w. Raman: 2938w, 2895w, 2875s, 2843m, 2817m, 2765m, 1445m, 1421m, 1369m, 1357m, 1254w, 1189s, 1154w, 958vsp, 946m, 800wp, 690wp, 676w, 581s, 558mp, 530w, 468vs, 407mp, 378vw, 320vsp, 215sp, 195m  $\text{cm}^{-1}$ .

*Analog: Hexamethyl-6,6-bis(diäthylamido)-2,4-disila-1,5-diaza-3-oxa-6-titana-cyclohexan (IV).* Ausbeute 58%. IR: 2968vs, 2931s, 2869vs, 2839s, 2788s, 1460m, 1446m, 1416w, 1405vw, 1365s, 1350m, 1332w, 1252vs, 1187s, 1152s, 1092s, 1062s, 1020vs, 945m, 910w, 880s, 849vs, 798s, 786vs, 678w, 610s, 533s, 477w-m, 385s, 316vw. Raman: 2938w, 2895w, 2875s, 2843m, 2817m, 2765m, 1445m, 1421m, 1369m, 1357m, 1254w, 1189s, 1154w, 1096m, 1069m, 1035m, 1013vs, 890vs, 807m, 697m, 682m, 606s, 570w-m, 532vw, 468vs, 375w, 322vs, 219s, 190m  $\text{cm}^{-1}$ .

*Heptamethyl-6,6-dichlor-2,4-disila-1,3,5-triaza-6-titana-cyclohexan (V)*

Zu 16.2 g (0.079 Mol)  $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_2$ , gelöst in 200 ml Petroläther, tropft man 73 g (0.172 Mol) 15%ig. BuLi in Hexan und erwärmt anschliessend kurze Zeit. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 300 ml Petroläther verdünnt. Nach Zutropfen von 15 g (0.079 Mol)  $\text{TiCl}_4$  in 200 ml Petroläther und erneutem Erwärmen wird das gebildete LiCl abfiltriert. Aus der durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum auf 80 ml eingeeengten Lösung kristallisieren beim langsamen Abkühlen auf  $-10^\circ\text{C}$  insgesamt 12.7 g (V) (50% Ausbeute) in orangegelben Kristallen aus. IR: 1258vs, 1172w, 1155m, 1118s, 1047vs, 935m, 879s, 858vs, 829vs, 798vs, 768m, 728s, 683m, 654m, 553s, 487m, 442(sh), 436m-s, 404s, 376s, 338s, 227vw. Raman (unvollständig): 788m, 680w, 650w, 550m, 485s, 436w, 335m, 234m, 115m  $\text{cm}^{-1}$ .

*Analog: Heptamethyl-6,6-dibrom-2,4-disila-1,3,5-triaza-6-titana-cyclohexan (VI).* Ausbeute 54%. IR: 1258vs, 1170w, 1153w, 1112m, 1041s, 938m-s, 885s, 854vs, 826s, 798s, 725s, 687w, 653m, 549m-s, 484w, 391s, 355m, 330s, 284s-(br). Raman (unvollständig): 784m, 546m, 482s, 410w, 383w, 350w, 281m, 232m, 180m  $\text{cm}^{-1}$ .

*Analog: Hexamethyl-6,6-dibrom-2,4-disila-1,5-diaza-3-oxa-6-titana-cyclohexan (VII).* Ausbeute 41%. IR: 1260vs, 1154m, 1057s, 1036vs, 950w, 852vs, 825vs, 800vs, 760m, 627vw, 587m, 518w, 466w, 394vs, 344w, 281s, 255vw. Raman: 2960w, 2895m, 1461w, 1416w, 1261w, 1151w, 1028m, 850s, 828s, 794w, 760vw, 706w, 508w, 461s, 412w, 386w, 360w, 280vs, 199vs, 180s  $\text{cm}^{-1}$ .

*Analogs: Hexamethyl-6,6-dibrom-2,4-disila-1,5-diaza-6-titana-cyclohexan (VIII).* Ausbeute 42%. IR: 1262vs, 1153s, 1055vs, 1028s, 915w, 846vs, 800s, 770m, 741m, 688m, 657w, 594w, 506w, 478vw, 383vs, 314vw, 278s, 254w, 230vw. Raman: 2958w, 2899m, 2872m, 2794w, 1460w, 1435vw, 1415w, 1256w, 1153m, 1023w, 988w, 837vs, 690w, 594w, 472vs, 380m, 309w, 274s, 254m, 198s, 163s  $\text{cm}^{-1}$ .

*Hexamethyl-5,5-dibrom-2,3-disila-1,4-diaza-5-titana-cyclopentan (IX)*

3.7 g (10 mMol)  $\text{TiBr}_4$ , gelöst in 50 ml Petroläther, werden langsam zu einer Lösung von 4.0 g (10 mMol) des Ti-Spirans A1 in 100 ml Petroläther getropft. Nach kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches wird durch Einengen der Lösung auf ca. 50 ml und Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  aufgearbeitet, Ausbeute 84%. IR: 1247s, 1148s, 1075vs, 950w(br), 665m, 834s, 798vs, 729s, 535w, 413w, 379vs, 279m. Raman: 1251w, 1142w, 1069s, 816s, 786vs, 729w, 691w, 677m, 529m, 414vs, 280vs, 202m, 175vs  $\text{cm}^{-1}$

*Hexamethyl-6,6-difluor-2,4-disila-1,5-diaza-6-titana-cyclohexan (X)*

Zu einer Suspension von 1.5 g  $\text{TiF}_3$  (12 mMol) in 15 ml Petroläther wird eine Lösung von 5.1 g (12 mMol) des Ti-Spirans A1 in 30 ml Petroläther getropft.

TABELLE 6  
ANALYSEN DER TITAN(IV)-AMIDE I—X

	Summenformel	Mol-gew. (Gef. (ber.))	Analysen (Gef. (ber.)) (%)				
			C	H	N	Ti	Hal.
I	$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Ti}$	(339.49)	38.6 (38.92)	9.6 (9.80)	20.4 (20.63)	13.9 (14.11)	
II	$\text{C}_{15}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Ti}$	(395.60)	45.2 (45.54)	10.2 (10.45)	17.5 (17.70)	11.9 (12.11)	
III	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{OSi}_2\text{Ti}$	(326.45)	36.8 (36.79)	9.2 (9.26)	17.1 (17.16)	14.7 (14.67)	
IV	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{OSi}_2\text{Ti}$	(382.56)	43.4 (43.96)	10.0 (10.01)	14.4 (14.65)	12.4 (12.52)	
V	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Si}_2\text{Ti}$	334 (322.24)	26.2 (26.09)	6.5 (6.57)	13.0 (13.04)	14.7 (14.86)	22.0 <sup>a</sup> (22.00)
VI	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3\text{Si}_2\text{Ti}$	416 (411.15)	20.7 (20.45)	5.3 (5.15)	10.1 (10.22)	11.6 (11.65)	38.5 <sup>b</sup> (38.87)
VII	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Ti}$	403 (398.10)	18.3 (18.10)	4.5 (4.56)	7.0 (7.04)	12.1 (12.03)	40.1 <sup>b</sup> (40.14)
VIII	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$	406 (396.13)	21.2 (21.22)	5.2 (5.09)	7.0 (7.07)	12.0 (12.09)	40.2 <sup>b</sup> (40.34)
IX	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$	397 (382.10)	18.7 (18.86)	4.9 (4.75)	7.3 (7.35)	12.4 (12.54)	41.5 <sup>b</sup> (41.82)
X	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$	~2200 (274.32)	30.2 (30.65)	7.1 (7.35)	10.3 (10.21)	17.5 (17.46)	14.0 <sup>c</sup> (13.85)

<sup>a</sup> Cl. <sup>b</sup> Br. <sup>c</sup> F.

Unter ständigem Rühren wird so lange unter Rückfluss gekocht, bis die unlösliche, amorphe Phase eine homogene Konsistenz angenommen hat. Unter trockener  $N_2$ -Atmosphäre werden 2.4 g X als gelbes Pulver abfiltriert. 36% Ausbeute, bezogen auf  $TiF_4$ . IR: 1247s, 1154m, 1052vs, 988w, 861vs, 838vs, 797vs, 766s, 738s, 683m-w, 660w, 625m, 611m-s, 521s(br), 483s, 426w, 390m, 340m, 289w, 223vw, 211vw. Raman: 2952w, 2898m, 2868w, 2790w, 1450w, 1414m, 1248w, 1150w, 1050s, 990w, 880vs, 820vs, 751w, 736w, 682m, 630w, 602m, 498vvs, 460m, 404w, 372m, 360m, 298m, 279m, 250m, 235m, 207s, 180s  $cm^{-1}$ .

Analysen und Spektren s. Tab. 6 und Ref. [3].

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium an K.W. und für Sachmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen sowie finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- 1 H. Bürger und C. Kluess, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 69.
- 2 U. Dämmgen und H. Bürger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 3 H. Bürger und K. Wiegel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 419 (1976) 157.
- 4 U. Wannagat, *Chem.-Ztg.*, 97 (1973) 105.
- 5 H. Bürger, K. Wiegel, U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 301.
- 6 M. Schlingmann und U. Wannagat, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 419 (1976) 115.
- 7 K. Wiegel und H. Bürger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 8 U. Wannagat und R. Braun, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1910.
- 9 U. Wannagat und F. Rabet, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 155.
- 10 H. Bürger und H.J. Neese, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 370 (1969) 275.
- 11 U. Wannagat, M. Schlingmann und H. Autzen, *Chem.-Ztg.*, 98 (1974) 372.
- 12 H. Bürger und K. Wiegel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 398 (1973) 257.
- 13 W.S. Sheldrick, *J. Fluorine Chem.*, 4 (1974) 415.
- 14 U. Wannagat und D. Schmid, *Chem.-Ztg.*, 97 (1973) 448.
- 15 H. Bürger, H. Stammreich und T.Th. Sans, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1276.
- 16 H. Bürger, M. Schlingmann und G. Pawelke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 419 (1976) 121.
- 17 L.E. Alexander und I.R. Beattie, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1745.
- 18 H.J. Wismar und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, 104 (1973) 1465.