

## TITAN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

### XVII\*. $\sigma$ -(FERROCENYL)-TITAN-DIALKYLAMIDE

HANS BÜRGER und CARSTEN KLUSS

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. November 1972)

#### SUMMARY

Mono- and dilithioferrocene react with dialkylamidotitanium bromides to yield  $h^1$ -ferrocenyltitanium dialkylamides.  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR and IR spectra establish that in these compounds  $\text{C}_5\text{H}_4$  groups are  $\pi$ -linked to Fe and  $\sigma$ -bonded to Ti; the structures are rigid in the NMR time scale. Dependent on the  $\text{NR}_2$  substituent the TiC  $\sigma$ -bond is stable up to  $\sim 60^\circ$  for short periods.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Mono- und Dilithio-ferrocen reagieren mit Dialkylamido-titanbromiden zu  $h^1$ -Ferrocenyl-titan-dialkylamiden. Durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -KMR- sowie IR-Spektren wird nachgewiesen, dass in diesen Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Gruppen an Fe  $\pi$ - und gleichzeitig an Ti  $\sigma$ -gebunden sind; die Strukturen sind in der KMR-Zeitskala starr. Die Ti-C- $\sigma$ -Bindung ist je nach  $\text{NR}_2$ -Substituenten kurzzeitig bis zu  $\sim 60^\circ$  beständig.

#### EINFÜHRUNG

Die Cyclopentadienyl-Gruppe ist an das Element Ti im Regelfall  $\pi$ -gebunden; alle bisherigen Strukturanalysen<sup>2,3</sup>, Schwingungs<sup>4</sup>- und Kernresonanz-Spektren<sup>5,6</sup> bestätigen diesen Bindungstyp. Dies gilt sowohl für Mono- als auch Di-cyclopentadienyl-Ti-Verbindungen. Neuere Untersuchungen von Cotton *et al.*<sup>7,8</sup> am  $\text{Cp}_4\text{Ti}$  zeigten jedoch, dass in dieser Verbindung 2  $h^5$  ( $\pi$ )- und 2  $h^1$  ( $\sigma$ )-Cp-Gruppen vorliegen, die bei erhöhter Temperatur in einem  $h^1$ - $h^5$ -Gleichgewicht stehen. Bei tiefer Temperatur ( $-130^\circ$ ) deutet sich zusätzlich eine Verlangsamung der Drehung der  $h^1$ -Cp-Gruppen an, was sich in einer beginnenden Aufspaltung des Protonensingulets äußert.

Summiert man die bisher vorliegenden Ergebnisse, so scheinen die beiden ersten an das Ti gebundenen Cp-Gruppen stets als  $\pi$ -Liganden einzutreten. Erst wenn hierdurch  $2 \times 6 e^-$  zur Elektronenbilanz des Ti beigesteuert sind, werden die nächsten gleichzeitig  $\pi$ - oder  $\sigma$ -bindungsfähigen Liganden  $\sigma$ -gebunden.

\* Für XVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Nachdem voraufgegangene Untersuchungen an  $(R_2N)_3Ti$ -Allyl-Verbindungen<sup>9</sup> nachgewiesen hatten, dass in diesen nicht  $\pi$ -, sondern dynamisch- $\sigma$ -gebundene Allyl-Gruppen (Einelektronendonatoren) vorliegen und die Verbindungen dennoch eine annehmbare thermische Stabilität ( $\sim 100^\circ$ ) erreichen, lag es nahe, auch die Darstellung von  $(R_2N)_3Ti^{\sigma}C_5H_5$ -Verbindungen (B) zu versuchen. Diese sind formal den  $\sigma$ -Allyl-Verbindungen (A) ähnlich.

Verbindungen vom Typ  $R'C_5H_4Ti(NR_2)_3$  ( $R'=H, CH_3$ ;  $R=CH_3, C_2H_5$ ) sind bereits bekannt; sie wurden von Lappert *et al.*<sup>10</sup> nach (1) erhalten.

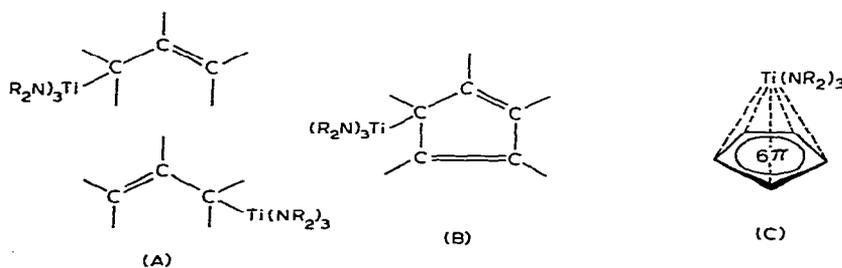


$^1H$ - und  $^{13}C$ -Kernresonanz-Spektren bieten ausreichende Evidenz<sup>11</sup> für den  $h^5$ -Strukturtyp (C).

Unsere Überlegungen zur Darstellung von  $h^1-R'C_5H_4Ti(NR_2)_3$ -Verbindungen gingen davon aus, dass eine  $R'C_5H_4$ -Gruppe, die bereits in ein stabiles  $\pi$ -System integriert ist, keine weitere  $\pi$ -Bindung zu einem Ti mehr auszubilden vermag, d.h. in eine  $h^1(\sigma)$ -Bindung an das Ti gezwungen wird. Unter diesem Aspekt erschien uns das Ferrocen  $(C_5H_5)_2Fe$  besonders geeignet, weil es sehr stabil ist, zwei  $h^5$ -Systeme hoher Bildungstendenz besitzt und zudem seine Chemie wohlfundiert ist.

An Verbindungen vom Typ  $C_5H_5FeC_5H_4^{\sigma}Ti(NR_2)_3$  wollten wir folgende Fragestellungen untersuchen: (1) tritt das Ti in Konkurrenz zum Fe um das  $6e^-$ - $\pi$ -System der gemeinsamen  $C_5H_4$ -Gruppe, d.h. geht die  $C_5H_4$ -Gruppe eine  $h^5$ -Ti,  $h^1$ -Fe oder  $h^5$ -Fe,  $h^1$ -Ti-Struktur ein; (2) liegt in einer solchen Verbindung ein statisches oder fluktuierendes Bindungssystem vor ( $h^1$ - $h^5$ -Tautomerie, Prototropie, Metallotropie); (3) bestehen Unterschiede in der thermischen Stabilität von  $h^1$ - und  $h^5$ -CpTi-Bindungen, und welche Eigenschaften sind für ein  $\sigma$ -CpTi-System charakteristisch.

Wir berichten im folgenden über Darstellung und Eigenschaften der zur Klärung dieser Fragestellungen dargestellten Ferrocenyl-titan-dialkylamide.

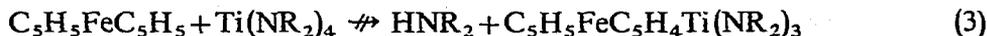


#### DARSTELLUNG

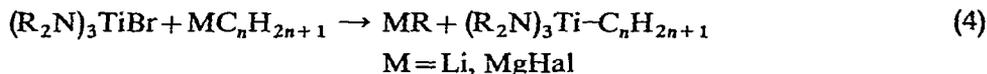
Titan-dialkylamide werden von sauren Kohlenwasserstoffen allgemein nach (2) gespalten,



wenn deren  $pK_A$ -Werte  $< 20$  sind<sup>10</sup>. Dies trifft für  $HC_5H_5$  und  $HC_5H_4R'$  ( $R'$ =Alkyl) zu, nicht jedoch für Ferrocen so dass die (1) analoge Reaktion (3) sich nicht verwirklichen lässt.

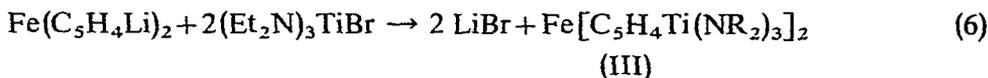
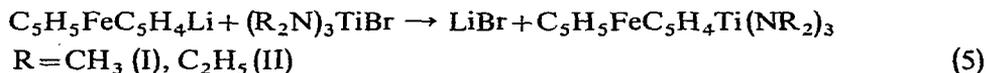


Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass sich Dialkylamidotitanalkyle leicht metallorganisch aus Lithiumalkylen bzw. Grignard-Reagenzien und Tris(dialkylamido)-titanbromiden nach (4) aufbauen lassen<sup>12</sup>.



Eine Übertragung von (4) auf Ferrocenyl-Derivate erschien uns möglich, weil sowohl Mono- als auch Dilithium-Ferrocene über die (allerdings umständlich darzustellenden) Brom-Derivate  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br}$ <sup>13</sup> und  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Br})_2\text{Fe}$ <sup>14</sup> zugänglich sind.

Tatsächlich lassen sich nach (5) und (6) die Ferrocenyl-titantris(dialkylamide) (I)–(III) in guten Ausbeuten als Reaktionshauptprodukte gewinnen. Es handelt sich bei allen Verbindungen, deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 1 zusammen-



gefasst sind, um rote Festsubstanzen, die aus unpolaren organischen Lösungsmitteln durch Tiefkühlung kristallin gewonnen werden können.

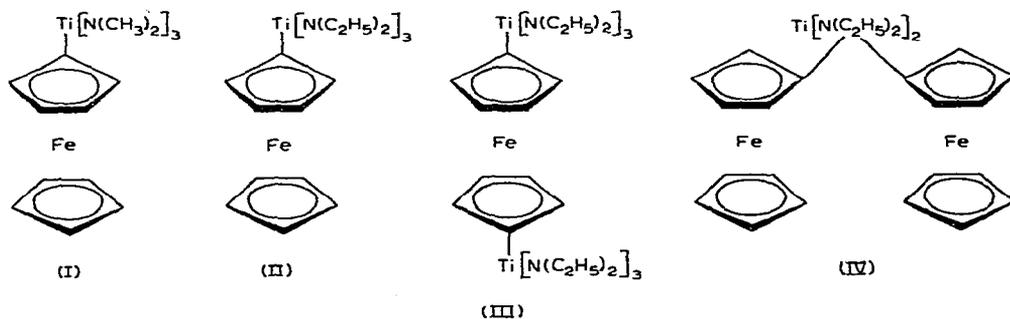


TABELLE 1

## PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN (I)–(IV)

Verbindung	Nr.	Fp. (°C)	Zers. Temp.	Farbe
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$	(I)	18–20 Zers.	~20°	rotbraun
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3$	(II)	31.5–32.5	~45°	dunkelrot
$\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3]_2$	(III)	40–50 Zers.	~40°	rot
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2$	(IV)	72 Zers.	~70°	kirschrot

Bei den Allyl-titan-dialkylamiden war es zwar möglich, die Bildung der Disubstitutionsprodukte  $(R_2N)_2Ti(C_3H_4R')_2$  nachzuweisen, doch da die erhaltenen Verbindungen nur durch Destillation gereinigt werden konnten, mussten sie bei der Aufarbeitung so hoch erhitzt werden, dass eine Zersetzung unter Bildung des etwa gleich flüchtigen  $(R_2N)_4Ti$  unvermeidlich war.

Die Ferrocenyl-Gruppe erhöht die Kristallisationsbereitschaft von Dialkylamidotitan-Derivaten, und es gelingt in diesem Fall, ein Bis(ferrocenyl)-Derivat (IV) in kristalliner Form zu erhalten, da bei seiner Aufarbeitung stets unterhalb  $0^\circ$  gearbeitet werden kann. Die dargestellten Verbindungen erreichen dennoch nicht ganz die relativ hohe thermische Beständigkeit entsprechender Alkyl-Verbindungen<sup>15</sup>. Es geht dabei aus Tabelle 1 klar hervor, dass  $Et_2N$ - gegenüber  $Me_2N$ -Gruppen einen (kinetischen) Vorteil bieten. Dies liegt ganz auf der Linie früherer Beobachtungen bei Alkyl- und Alkenyl-Verbindungen. Cp-Verbindungen vom Typ (C) sind thermisch wesentlich beständiger.

Alle dargestellten Verbindungen sind rot bis braun gefärbte, kristalline, in unpolaren organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanzen, die sich bei Zutritt von  $H_2O$ ,  $OH^-$  und  $H_3O^+$  spontan zu  $Ti(OH)_4$  und Ferrocen zersetzen. (II)–(IV) lassen sich bei Raumtemperatur handhaben und unter  $N_2$  aufheben. Erhitzen über die Zersetzungstemperatur hinaus setzt Ferrocen frei. Der Ablauf der Pyrolyse entspricht demnach den Beobachtungen bei Alkyl-Verbindungen<sup>15</sup>.

#### KMR-SPEKTREN

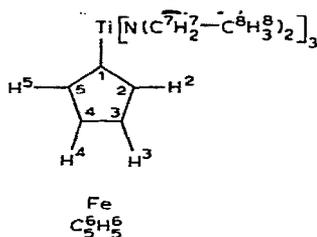
Zur Identifizierung und Sicherung der Struktur wurden  $^1H$ - und  $^{13}C$ -KMR-Spektren aufgenommen, die im folgenden diskutiert werden.

$^1H$ -KMR. Die Protonenresonanz-Spektren sowohl von  $\pi-C_5H_5Ti(NR_2)_3$  als auch  $\pi-R'C_5H_4Ti(NR_2)_3$  ( $R = \text{Alkyl}$ ) sind durch ein einziges Cp-Protonensignal gekennzeichnet, das im ersten Fall wegen der Äquivalenz aller Protonen erwartet wird, im zweiten Fall jedoch zusätzlich die Annahme eines intra- oder intermolekularen H-Austausches zur Interpretation erfordert<sup>11</sup>. Im Falle von (I)–(IV) ergibt die  $C_5H_4$ -Gruppe jedoch kein Singulett, sondern ein AA'BB'-System der H-Atome 2,5 und 3,4, dem bei (I), (II) und (IV) noch das scharfe Singulett der  $\pi-C_5H_5Fe$ -Gruppe überlagert ist. Daneben treten im richtigen Intensitätsverhältnis die Signale der  $NR_2$ -Gruppen auf. Die  $^1H$ -KMR-Spektren sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zugeordnet.

Es finden sich keine Hinweise auf das Vorliegen mehrerer geometrischer Isomere von III, die durch unterschiedliche Orientierung der  $Ti(NR_2)_3$ -Gruppen zueinander auftreten könnten. Ebenso ist es wegen der begrenzten thermischen Beständigkeit der Verbindungen bei höheren Temperaturen nicht möglich, Spektren bei höheren Temperaturen aufzunehmen, bei denen u.U. eine Drehung des Cp-Fünfrings zum Zusammenbruch des AA'BB'-Systems führen könnte.

$^{13}C$ -KMR. Auch in den Fourier-Transform- $^{13}C$ -KMR-Spektren gibt sich die starre Fixierung der  $Ti(NR_2)_3$ -Gruppe am Ferrocen über eine  $\sigma$ -Bindung zu erkennen. Hier erscheinen die C-Atome -6, -2,5 und -3,4 sowie -7 und -8 einzeln, und zwar (nicht entkoppelt) C-2,5, -3,4 und -6 als Dubletts, C-7 als Triplett und C-8 als Quartett, protonenrauschenkoppelt als Singulett. Die chemischen Verschiebungen liegen für die Cp-Atome C-2–C-6 53–60 ppm gegenüber  $C_6H_6$  zu höherem Feld

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-KMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (I)-(IV) SOWIE EINIGER VERGLEICHSSUBSTANZEN

Verbindung	Lösungs- mittel	Konz. (%)	Innerer Standard	$\tau(\text{H}^2-\text{H}^5)$	$\tau(\text{H}^3-\text{H}^4)$	$\tau(\text{H}^6)$	$\tau(\text{H}^7)\tau(\text{H}^8)$	Lit.
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiBr}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	~20	$\text{C}_6\text{H}_{12}$				6.24 8.96	17
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiC}_5\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_6$	~50	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_5\text{H}_5$ 3.96			6.40 8.95	11
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{CCl}_4$	5	TMS	$\text{C}_5\text{H}_5$ 5.96				18
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	~20	$\text{C}_6\text{H}_6$	5.60	6.14	5.83		
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Br})_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	~20	$\text{C}_6\text{H}_6$	5.64	6.07			
(I)	$\text{C}_6\text{H}_6$	~20	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	5.57	~5.68 <sup>a</sup>	5.68	6.63	
(II)	$\text{C}_6\text{H}_6$	~20	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	5.54	~5.65 <sup>a</sup>	5.65	6.92 8.70	
(III)	$\text{C}_6\text{H}_6$	~20	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	5.38	5.57		6.09 8.65	
(IV)	$\text{C}_6\text{H}_6$	~20	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	5.45	5.58	5.70	5.84 8.67	

<sup>a</sup> Durch H<sup>6</sup> verdeckt.

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-FOURIER-TRANSFORM-KMR-SPEKTREN

Verbindung	$\delta(\text{ppm})^a$							Lit.
	C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>		
$(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	$\text{C}_5\text{H}_5$ 58.6							16
$\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br}$	51.0	58.2	61.1	58.0				
$\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3$	$\text{C}_5\text{H}_5$ 18.6				97.3	11.3		11
$(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\sigma-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_5\text{H}_5$ 11.2; $\text{C}_6\text{H}_5$ :				$\text{C}^1 - 64.9$ , $\text{C}^{2,6} - 8$ , $\text{C}^{3,5} + 0.7$ , $\text{C}^4 + 3.7$			5
$(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	$\text{C}_5\text{H}_5$ 6.7							5
(II)	18.9	53.1	59.2	60.3	85.0	113.2		
(III)	18.7	53.5	59.0		84.9	113.2		
(IV)	?	54.0	58.8	60.0	85.5	113.6		

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung gegen  $\text{C}_6\text{H}_6 = 0$  zu höherem Feld positiv. Benennung wie in Tabelle 2; Lösungsmittel und innerer Standard  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 50-% ig. Lösungen, 30°.

verschoben, und in diesen Bereich fallen auch Ferrocen<sup>16</sup> und Bromferrocen, aber nicht  $h^5-\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ -Derivate, die mit in Tabelle 3 aufgenommen sind. Diese sind vielmehr durch Werte um +10 ppm gekennzeichnet. Die Signale C-2, 5 und -3, 4 liegen stets nahe beisammen; eine Vertauschung der Zuordnung ist durchaus denkbar.

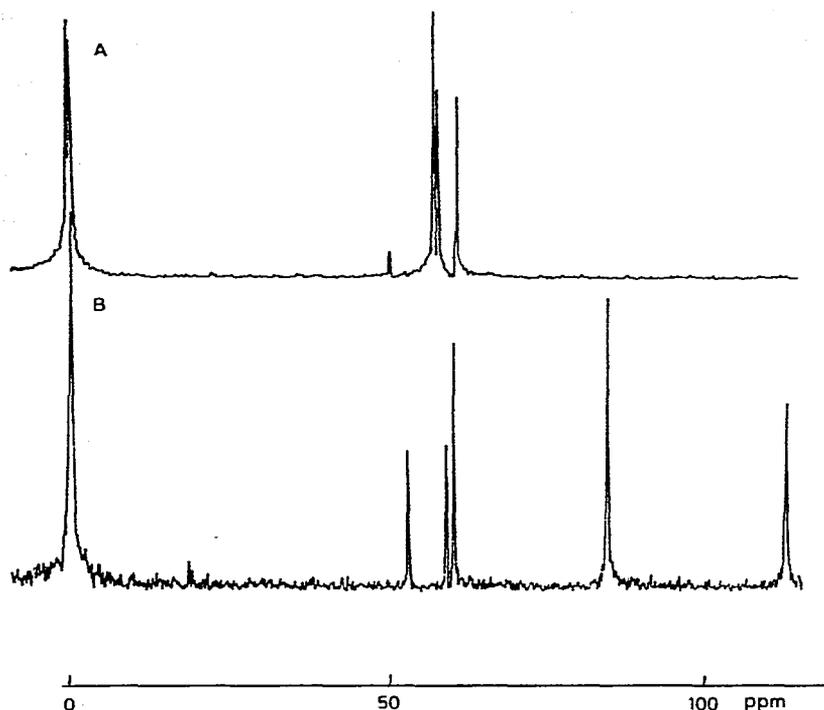


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ -Fourier-Transform-Spektren, Protonen-Breitbandentkoppelt. (A)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br}$ . (B)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3$ .

Das Signal von C-1 ist jeweils sehr schwach und liegt zudem nahe beim Lösungsmittel-Signal. Die geringe Intensität des C-1-Signals ist zum einen eine Folge der unterschiedlichen Kernspin-Relaxation quaternärer C-Atome, zum anderen der Unwirksamkeit des Kern-Overhauser-Effektes für C-1 beim  $^1\text{H}$ -Breitbandentkoppelten Spektrum. Die relative Intensität von C-1 zu C-2,5, -3,4 und -6 lässt sich im nichtentkoppelten Spektrum zwar verbessern, aber insgesamt bleibt die Auffindbarkeit des C-1-Signals dürftig. Eine Niedrigfeld-Verschiebung von C-1 gegenüber C-2 um  $\sim 40$  ppm steht auch mit Messungen am  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>5</sup> im Einklang, bei denen für C-1 eine Verschiebung von  $-64.9$  ppm in Vergleich zu  $-2,6$ ,  $-8$ ,  $-3,5$ ,  $+0,7$  und  $-4$ ,  $+3,7$  ppm gefunden wurde.

Figur 1 gibt die Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -KMR-Spektren von (II) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-FeC}_5\text{H}_4\text{Br}$  wieder. Die  $^{13}\text{C}$ -KMR Spektren stützen ebenso wie die  $^1\text{H}$ -KMR-Spektren die Annahme einer  $\text{CpFe-}\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}\sigma\text{-Ti}(\text{NR}_2)_3$ -Struktur ohne Moleküldynamik in der Zeitskala der Kernresonanz. Die Ferrocenyl-Ti-Verbindungen sind demzufolge den Ferrocenyl-Derivaten der Elemente der 4. Hauptgruppe an die Seite zu stellen.

#### IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren der Verbindungen (I)–(IV) erlauben eine weitere Absicherung der  $\sigma$ -(Ferrocenyl)titan-Struktur. Wegen der Grösse der Moleküle ist eine eingehende

TABELLE 4

[R-SPEKTREN VON  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br}$ ,  $(\text{BrC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ , I-IV UND  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ ]

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Ref. 19)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br}$	$(\text{BrC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ (Ref. 20)	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ (Ref. 12)	(I)	(II)	(III)	(IV)	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ (Ref. 12)
		325 m					310 m	
	332 w	339 w		348 m			354 m	
			358 w	363 m			370 m	362 w
	396, 406 vw	419 m		402 w	405 w	n.u.	395 w	
478 vs	482 vs	488 vs		478 s	445 vw		405 m	
492 s	495 vs	498 vs		498 s	475 s		480 s	
			499 TiMe		492 s		496 vs	
	592 vw	599 w	564 w	560 w				500 sh
			592 s	600 s	605 sh		595 sh	605 sh TiN
			611 vs	616 w	616 vs	618 s	613 m	
			785 vw		790 s	790 vs	626 s	620 vs TiN
			809 vw				798 vs	793 vs
811 vs	808 vs	809 m		810 vs	809 vs		810 vs	
	822 vs	820 s		828 w	820 sh	820 s	828 vs	
		850 w		858 vw	835 sh		841 vw	
	873 vs	872 vs		872 m	881 vs	883 vs	880 s	
		878 sh					890 m	885 vs
			944 vs	943 vs	907 s	910 m	907 w	911 m
1002 s	1002 vs	1010 ms		1000 s	1000 vs	1002 vs	1001 vs	1006 vs
	1008 sh			1015 w				
	1019 s	1020 s		1021 s	1020 s	1027 s	1021 vs	
					1045 m	1050 w	1047 w	1053 w
	1052 w	1050 m	1055 m	1054 m	1060 w	1062 w	1060 vw	1068 m
					1098 sh	1095 w		1100 w
1108 s	1107 vs			1104 s	1101 m		1105 sh	
			1121 m	1118 s	1112 s	1117 s	1111 vs	1119 w TiMe
	1152 s	1152 vs	1155 vs	1155 vs	1152 vs	1156 s	1152 s	1159 vs
	1180 m	1178 m		1185 w	1190 s	1188 s	1188 s	1195 vs
	1207 vw	1202 w	1225 vw					
			1254 vs	1256 vs	1275 w	1274 w	1277 w	1282 w
					1300 vw	n.u.	1310 w	1300 w
					1315 vw			1321 vw
	1342 m	1342 w		1338 m	1332 m		n.u.	1338 m
	1357 m	1355 ms			1351 vs			1357 vs
					1367 vs			1373 vs
	1380 w	1380 m		1400 w	1399 m		1395 vw	
1411 m	1409 vs	1410 vs		1419 s	1411 m		1410 w	
				n.u.	1445 s	n.u.		1451 s
					1459 s			1465 s
								2777sh
					2845 vs			2850 vs
					2870 vs			2873 vs
					2930 vs			2936 vs
					2965 vs			2972 vs
3085 w	3100 m	3105 m		3092 m	3092 s		3090 m	

Schwingungsanalyse sehr aufwendig und der Problematik dieser Arbeit nicht dienlich, denn die wesentlichen strukturellen Schlussfolgerungen lassen sich bereits beim Spektrenvergleich erkennen.

*Bromferrocen.* Die Gültigkeit des Additivitätsprinzips<sup>19</sup> für Metallocen-Spektren lässt sich mit  $C_5H_5FeC_5H_4Br$  gut belegen, da das Spektrum dieser Verbindung (Tabelle 4) praktisch eine Überlagerung der bekannten Spektren von  $Fe(C_5H_5)_2$ <sup>19</sup> und  $Fe(C_5H_4Br)_2$ <sup>20</sup> ist.

Die Frequenztafel 4 zeigt weiterhin, dass in (I)–(IV) sowohl Ferrocenyl-Inkrementen als auch die Schwingungen der  $(R_2N)_3Ti$ -Gruppen lagekonstant erscheinen. Eine gesonderte Zuordnung ist nicht erforderlich, weil die Schwingungen der beiden Molekülhälften sich gegenseitig nicht beeinflussen und die Zuordnung der Inkrementspektren übernommen werden kann.

TABELLE 5

## ANALYSEN DER VERBINDUNGEN (I)–(IV)

Nr.	Summenformel	Mol-Gew. (ber.)	C (%)		H (%)		N (%)		Ti (%)	
			(ber.)	gef.	(ber.)	gef.	(ber.)	gef.	(ber.)	gef.
I	$C_{16}H_{27}FeN_3Ti$	(365.12)					(11.51)	11.2	(13.11)	12.7
II	$C_{22}H_{39}FeN_3Ti$	(449.32)	(58.76)	56.8	(8.68)	8.4	(9.35)	9.5	(10.64)	10.4
III	$C_{34}H_{68}FeN_6Ti_2$	(712.60)	(57.26)	56.5	(9.62)	9.3	(11.80)	11.8	(13.44)	13.1
IV	$C_{28}H_{38}Fe_2N_2Ti$	(562.21)					( 4.98)	5.0	( 8.52)	8.9

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Reaktionen mit Ti-Verbindungen wurden unter  $N_2$  durchgeführt. Wegen der Thermolabilität wurden Temperaturen oberhalb  $20^\circ$  (bei (I) oberhalb  $0^\circ$ ) vermieden. Die benötigten Ausgangssubstanzen wurden nach folgenden Literaturvorschriften dargestellt:  $(Me_2N)_3TiBr$ ,  $(Et_2N)_3TiBr$  und  $(Et_2N)_2TiBr_2$ <sup>17</sup>,  $C_5H_5FeC_5H_4Br$ <sup>13</sup>,  $Fe(C_5H_4Br)_2$ <sup>14</sup>.

*Ferrocenyl-titan-tris(dimethylamid) (I).* 7.0 g (26.4 mMol)  $C_5H_5FeC_5H_4Br$  in 100 ml Äther werden mit 26.4 mMol  $LiC_4H_9$  in 50 ml Äther metalliert und bei  $0^\circ$  in 10 Min mit 25 mMol  $(Me_2N)_3TiBr$  in 100 ml Äther versetzt. Nach 20 Min Reaktionsdauer wird der Äther bei  $\leq 0^\circ$  abgezogen, durch Petroläther ersetzt, filtriert und (I) bei  $-70^\circ$  auskristallisiert. Ausb. 50%. Analysen siehe Tabelle 5.

Analog: *Ferrocenyl-titan-tris(diäthylamid) (II)*, aus 3.4 mMol  $C_5H_5FeC_5H_4Br$ , 3.4 mMol  $LiC_4H_9$  und 3 mMol  $(Et_2N)_3TiBr$ ; Auskristallisieren bei  $-70^\circ$ . Ausb. 82%.

*Bis[tris(diäthylamido)titano]-ferrocen (III)*, aus 2.3 mMol  $Fe(C_5H_4Br)_2$ , 4.6 mMol  $LiC_4H_9$  und 4.4 mMol  $(Et_2N)_3TiBr$ ; Auskristallisieren bei  $-60^\circ$ . Ausb. 65%.

*Bis(ferrocenyl)-titan-bis(diäthylamid) (IV)*, aus 26.4 mMol  $C_5H_5FeC_5H_4Br$ , 26.4 mMol  $LiC_4H_9$  und 12.5 mMol  $(Et_2N)_2TiBr_2$ ; Auskristallisieren bei  $-30^\circ$ . Ausb. 73%.

*Spektren.*  $^1\text{H}$ -KMR: Varian HA/HR 60.  $^{13}\text{C}$ -Fourier-Transform-KMR: Bruker Spectrospin; 22.63 MHz,  $30^\circ$ , 50-%ige Lösungen in Benzol,  $^{19}\text{F}$ -lock intern auf  $\text{C}_6\text{F}_6$ , Breitbandentkopplung, Impulsintervall 0.4 sec, Pulsbreite 2–4  $\mu\text{sec}$ . IR: Beckman IR 12; Nujol-Verreibung,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Br}$  als KBr-Pressling.

*Analysen.* N acidimetrisch nach Kjeldahl, Ti als  $\text{TiO}_2$  nach saurer Zersetzung und Absublimieren des Ferrocens.

## DANK

Wir danken Frau Dr. I. Fild, Braunschweig, für die  $^{13}\text{C}$ -KMR-Spektren, die mit einem von der VW-Stiftung bereitgestellten Gerät aufgenommen wurden. Weiterhin gebührt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung. Diese Arbeit wurde mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

## LITERATUR

- 1 H. Bürger und K. Wiegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (im Druck).
- 2 z.B. R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, 1968; R. Feld und P. L. Cowe, *The Organic Chemistry of Titanium*, Butterworth, London, 1965.
- 3 V. Kocman, J. C. Rucklidge, R. J. O'Brien und W. Santo, *Chem. Commun.*, (1971) 1340; J. D. Matthews, N. Singer und A. G. Swallow, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2545; A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 195.
- 4 H. P. Fritz, in: *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1964.
- 5 L. F. Farnell, E. W. Randall und E. Rosenberg, *Chem. Commun.*, (1971) 1078.
- 6 A. N. Nesmeyanov, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, V. A. Dubovitskii, O. V. Nogina und N. A. Lazareva, *Proc. Acad. Sci. USSR*, 163 (1965) 704; P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding und R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2106.
- 7 J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. DeBoer und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3801; J. L. Calderon, F. A. Cotton und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3587.
- 8 J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. DeBoer und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3592.
- 9 H. J. Neese und H. Bürger, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 213.
- 10 G. Chandra und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (C)*, (1968) 1940.
- 11 H. Bürger und U. Dämmgen, unveröffentlicht.
- 12 H. Bürger und H. J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 129.
- 13 R. W. Fish und H. Rosenblum, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1253.
- 14 A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova und V. N. Drozd, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2717.
- 15 H. Bürger und H. J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 381.
- 16 P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1838.
- 17 H. Bürger und H. J. Neese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 370 (1969) 275.
- 18 M. Rosenblum, *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Interscience, New York, 1965, p. 43.
- 19 Ref. 18, p. 38.
- 20 J. N. Willis, M. T. Ryan, F. L. Hedberg und H. Rosenberg, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 1561.