

TITAN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN VII*. DARSTELLUNG, IR-, RAMAN- UND ¹H-KMR-SPEKTREN VON TRIS(DIALKYLAMINO)TITAN-ALKYLEN

HANS BÜRGER UND HANS-JOACHIM NEESE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität 33 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Juli 1969)

SUMMARY

Tris(dialkylamino)-organotitanium compounds, $(R_2N)_3TiR'$, with $R = CH_3$, $R' = CH_3$, CD_3 , C_2H_5 , C_5H_5 , and $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, CD_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $iso-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $tert-C_4H_9$, C_6H_5 , and $C \equiv CC_6H_5$ were obtained by the reaction of the bromides $(R_2N)_3TiBr$ with organolithium and Grignard reagents. R being CH_3 , the compounds are stable up to 80° , with $R = C_2H_5$ up to 120° *in vacuo*. The $TiCH_3$ and $TiCD_3$ group vibrations were observed in the infrared and Raman spectra; the TiC stretching frequency occurs at $450-500\text{ cm}^{-1}$. The 1H -NMR spectra of all compounds were recorded and are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Tris(dialkylamino)-organotitan-Verbindungen $(R_2N)_3TiR'$ mit $R = CH_3$, $R' = CH_3$, CD_3 , C_2H_5 , C_5H_5 , und $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, CD_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $iso-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $tert-C_4H_9$, C_6H_5 und $C \equiv CC_6H_5$ wurden aus den Bromiden $(R_2N)_3TiBr$ und Organolithium- bzw. Grignard-Reagentien erhalten. Die Verbindungen mit $R = CH_3$ sind bis zu 80° , jene mit $R = C_2H_5$ bis zu 120° im Vakuum beständig. In den IR- und Raman-Spektren wurden die inneren Schwingungen der $TiCH_3$ - und $TiCD_3$ -Gruppen aufgefunden; $\nu(TiC)$ liegt bei $450-500\text{ cm}^{-1}$. Die 1H -KMR-Spektren aller Verbindungen werden mitgeteilt und diskutiert.

EINFÜHRUNG

Organotitan-Verbindungen mit $TiC-\sigma$ -Bindungen sind bisher nur in geringer Zahl beschrieben worden, da sie, abgesehen von ihrer Empfindlichkeit gegenüber O_2 und H_2O , thermisch sehr unbeständig sind und sich in der Regel bereits bei Raum-Temperatur zersetzen^{2,3}. Nur π -Cyclopentadienyltitan-Verbindungen und ihre Alkyl-Derivate bilden in dieser Hinsicht Ausnahmen.

Herman und Nelson⁴ berichten, dass die Zerfallstemperaturen von Organotitan-alkoholaten $R'_nTi(OR)_{4-n}$ relativ hoch sind und mit steigendem n absinken.

* Für VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

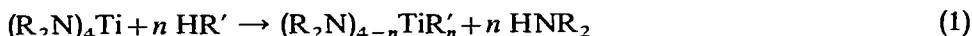
Das von ihnen dargestellte $C_6H_5Ti(O\text{-iso-}C_3H_7)_3$ gehörte mit einer Zersetzungstemperatur von *ca.* 90° bisher zu den beständigsten, σ -gebundenen TiC-Verbindungen überhaupt. Da nun auch eine merkliche Abhängigkeit von der Art der OR-Gruppen beobachtet wurde, schien die Möglichkeit gegeben, dass die Organotitan-Gruppierung durch einen oder mehrere Dialkylamino-Reste stabilisiert werden könnte. Weiterhin sollten sich die speziellen Eigenschaften der Dialkylaminotitan-halogenide, besonders der Tris(dialkylamino)titan-bromide, nämlich ein koordinativ abgesättigtes Ti-Atom mit geringer Tendenz zur Assoziation sowie begrenzter Neigung zur Dismutation, günstig auf die Darstellung von Tris(dialkylamino)-titan-alkylen auswirken.

Wir berichten im folgenden über die Synthese von Tris(dialkylamino)-organotitan-Verbindungen sowie deren IR, Raman- und 1H -KMR-Spektren; ihre Reaktionen, insbesondere der Verlauf der thermischen Zersetzung, sind Inhalt folgender Arbeiten⁵.

DARSTELLUNG VON TRIS(DIALKYLAMINO)-ORGANOTITAN-VERBINDUNGEN

Zur Darstellung von Dialkylamino-organotitan-Verbindungen haben sich 2 Wege als geeignet erwiesen:

(1). Spaltung von TiN-Bindungen mit ausreichend aciden CH-Verbindungen HR' nach (1):



(2). Substitution eines leicht abspaltbaren Restes X mit einem Alkylierungsmittel nach (2)



Eine Spaltung nach (1) ist bisher nur mit Cyclopentadien und 2-Methylcyclopentadien⁶ gelungen; Diphenylamin und Phenylacetylen reagieren bereits nicht mehr im Sinne von Gl. (1).

Hingegen erwies sich Weg (2) zur Darstellung von Monoalkyl-, -aryl- und -äthinyl-Verbindungen als praktisch universell geeignet; wir sind überzeugt, dass auch andere Organo-Gruppen nach (2) an die $(R_2N)_3Ti$ -Einheit gebunden werden können.

Als Ausgangsverbindungen besitzen die Tris(dialkylamino)-titan-bromide¹ (Alkyl = CH_3 , C_2H_5) günstige Eigenschaften. Sie sind leicht darstellbar, lösen sich gut in unpolaren Lösungsmitteln und führen zu befriedigenden Ausbeuten an Organotitan-Verbindungen, ohne dass die stets konkurrierende Dismutierung (3) in den Vordergrund tritt.



(X = Halogen, Alkyl)

Da die nach (4) und (5) gebildeten Tris(dialkylamino)-titan-organyle ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie die nach (3) entstehenden Tetrakis-

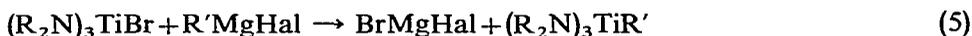


TABELLE 1

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON TRIS(DIALKYLAMINO)-ORGANOTITAN-VERBINDUNGEN

Lfd. Nr.	Formel	Darstellung	Schmp. oder Sdp.	Subl.-Temp. bei 10 ⁻³ mm ^a	Beginn therm. Zers.
(I)	[(CH ₃) ₂ N] ₃ TiCH ₃	(4)	8–9°	20°	80°
(II)	[(CH ₃) ₂ N] ₃ TiCD ₃	(5)	9–10°	20°	70°
(III)	[(CH ₃) ₂ N] ₃ TiC ₂ H ₅	(5)	~ –5°	20°	70°
(IV)	[(CH ₃) ₂ N] ₃ TiC ₅ H ₅	(4/6)	Sdp. _{0.01} 95°		> 140°
(V)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ TiCH ₃	(5)	4–5°	60–70°	120–130°
(VI)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ TiCD ₃	(5)	5°		
(VII)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ TiC ₂ H ₅	(5)	Flüssig, Erstarrt Glasartig		
(VIII)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ Ti-n-C ₃ H ₇	(5)	13–14°	}	120°
(IX)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ Ti-iso-C ₃ H ₇	(5)	Unter –10° Glasartig		
(X)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ Ti-n-C ₄ H ₉	(4)	–4°	}	120°
(XI)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ Ti-tert-C ₄ H ₉	(5)	Unter –30° Glasartig		
(XII)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ TiC ₆ H ₅	(4)	Flüssig	80°	
(XIII)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ TiC≡CC ₆ H ₅	(4/6)	56–58°		

^a Bei der Verbindungen (V)–(XII) nimmt die Flüchtigkeit mit steigender Zahl der C-Atome ab.

(dialkylamino)titan-Verbindungen besitzen und sich, einmal entstanden, nur sehr schwierig von diesen befreien lassen, ist es unumgänglich, durch geeignete Wahl von Reaktanten und Reaktionsbedingungen (s. Experimentelles) die Nebenreaktion (3) zu unterdrücken.

Als Alkylierungsmittel sind Lithiumalkyle (4) und Grignard-Reagentien (5) geeignet; andere Lithiumorganyle können erforderlichenfalls durch Metallierung nach (6) aus den Kohlenwasserstoffen bereitet werden.



Die nach (4), (5) und (4/6) dargestellten, mit Ausnahme von (IV)⁶ bisher nicht bekannten Tris(dialkylamino)-organotitan-Verbindungen sind zusammen mit einigen ihrer Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengestellt.

Alle Verbindungen (I)–(XIII) sind, gemessen an ihrem Molekulargewicht, leicht flüchtig und können durch Sublimation im Vakuum gereinigt werden. Sie sind bei Raum-Temperatur gelb, gelbrot oder oliv gefärbt und mischen sich praktisch unbegrenzt mit unpolaren organischen Lösungsmitteln. Anders als die teilweise halogenverbrückten Dialkylamino-titan-halogenide scheinen sie keine Tendenz zur Assoziation zu zeigen.

Alle Verbindungen sind, im Vakuum abgeschmolzen, bei Raum-Temperatur stabil. Beim Erwärmen zersetzen sie sich, und zwar die Tris(dimethylamino)-Verbindungen ab ca. 70°, die Tris(diäthylamino)-Verbindungen ab ca. 120°. Über die Untersuchung der Zersetzungsreaktion berichten wir in einer folgenden Mitteilung⁵.

Gegenüber O₂ und H₂O sind alle Verbindungen [bis auf (IV)] sehr empfindlich. Elementaranalysen, besonders C und H, sind nur schwierig durchzuführen.

Da als Verunreinigungen in erster Linie die Tetrakis(dialkylamide) in Frage kommen, sind C-, H- und Ti-Analysen keine empfindlichen Reinheitskriterien. Wir haben uns deshalb in den meisten Fällen auf N-Analysen beschränkt und zusätzlich das ^1H -KMR-Spektrum als entscheidendes Reinheitskriterium herangezogen.

TABELLE 2

IR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (I)–(III)

Banden der Titan-Alkyl-Gruppen sind mit einem Stern (*) markiert.

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiCH}_3$	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiCD}_3$	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiC}_2\text{H}_5$
		297 vw
358 w	360 w	364 w
499 s*	469 s*	471 m*
	510 vw*	
	530 vw*	
564 w	560 w	588 w
592 s	595 sh	596 vs
611 vs	606 vs	
		677 w*
785 vw	785 vw	777 vw
809 vw		
	878 w*	895 vw*
944 vs	947 vs	950 vs
	1018 w*	
1055 m	1060 m	1061 m
		1077 vw*
1121 m*	1123 m	1126 m
1155 vs	1157 vs	1157 vs
1225 vw		
1254 vs	1257 vs	1257 vs
		1372 vw*
		1383 w*
1421 s	1424 s	1424 s
1436 w	1438 w	
1445 w	1449 w	1449 w
1457 m	1457 m	1459 s
1470 w	1474 w	
	2088 vw*	
	2189 w*	
2772 vs	2777 vs	2777 vs
2822 s	2822 s	2806 m
2860 vs	2853 vs	2865 vs
2908 m	2810 w	
2925 m	2929 m	2938 vs
2961 m	2966 m	2966 vs

INFRAROT- UND RAMAN-SPEKTREN

Zum näheren Studium der Titan-Alkyl-Bindung haben wir die Infrarot-Spektren der Verbindungen (I)–(III) und (V)–(X) (als reine Flüssigkeiten) zwischen 3200 und 200 cm^{-1} sowie die HeNe-Laser-angeregten Raman-Spektren von (V) und (VI) aufgenommen. Die Tabellen 2 und 3 sowie Fig. 1 geben die Ergebnisse wieder.

In den Spektren selbst dominieren die Banden der Dialkylamino-Gruppen;

TABELLE 3

RAMAN- UND IR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (V)-(X)
Schwingungen der Titan-Alkyl-Gruppen sind mit einem Stern markiert.

(V)		(VI)		(VII)	(VIII)	(IX)	(X)
Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	IR	IR
155 m		143 s					
210 w		190 w					
310 s		297 s					
	362 w		345 w	372 m	369 s	367 s	364 s
		410 m*	414 w*				
460 sh	~500 sh*	450 m*	460 m*	466 m*		470 m*	455 sh
480 mb*	518 s	493 w	510 s	507 s		495 m*	496 m
					502 m	534 m*	547 m
					537 s*		
	~605 sh	588 s	~605 sh		~600 sh	~600 sh	~600 sh
592 sb	620 vs	606 s	617 vs	630 vs	620 vs	617 vs	616 vs
~800 w	793 vs	790 w	791 vs	794 vs	795 vs	793 vs	788 vs
880 s	885 vs	876 s	884 vs	883 vs	887 vs	884 vs	882 vs
		903 w*					
	911 m		912 m	911 m	910 m	909 m	907 m
							959 w*
1007 s	1006 vs	1005 s	1004 vs	1005 vs	1006 vs	1005 vs	1002 vs
					1040 vw*		
	1053 w	1048 vw	1053 w	1053 w	1052 w	1050 w	1047 w
	1068 m	1060 vw	1067 m	1068 m	1068 m	1067 w	1064 w
	1100 w		1099 w	1099 w	1098 w	1098 w	1096 w
1115 s*	1119 w*						
	1159 vs	1155 w	1158 vs	1159 vs	1159 vs	1158 vs	1155 vs
1181 s	1195 vs	1186 s	1195 vs	1194 vs	1194 vs	1192 vs	1190 vs
	1182 w	1279 vw	1281 w	1280 w	1280 w	1280 w	1277 w
	1300 w		1300 m	1300 vw	1300 vw		1296 vw
					1313 w*		
	1321 vw	1314 vw	1321 vw	1320 vw	1331 vw		1317 vw
	1338 m		1338 m	1338 m	1337 m	1338 m	1334 m
1360 w	1357 vs	1362 m	1358 vs	1357 vs	1358 vs	1357 vs	1352 vs
	1373 vs		1372 vs	1373 vs	1373 vs	1373 vs	1368 vs
1447 s	1451 s	1445 s	1451 s	1451 s	1451 s	1452 s	1447 s
	1465 s		1464 s	1465 s	1465 s	1465 s	1461 s
			2027 ^a vw*				
		2084 m*	2086 w*				
		2181 m*	2187 m*				
	2777 sh						
	2850 vs	2842 m	2844 vs	2850 vs	2847 vs	2847 vs	2850 vs
	2873 vs	2869 m	2874 vs	2873 s	2876 s	2874 s	2880 s
	2936 vs	2927 m	2937 vs	2934 vs	2936 vs	2936 vs	2939 vs
		2946 s					
	2972 vs	2965 m	2971 vs	2970 vs	2873 vs	2971 vs	2974 vs

^a $2 \times \delta_{as}(\text{CD}_3)$.

auf eine Zuordnung dieser Schwingungen soll hier verzichtet werden, s. hierzu z.B. Ref. 1, 7, 8. Sie schliessen sich eng an jene der Tetrakis(dialkylamino)- und Tris(dialkylamino)-halogen-Verbindungen an.

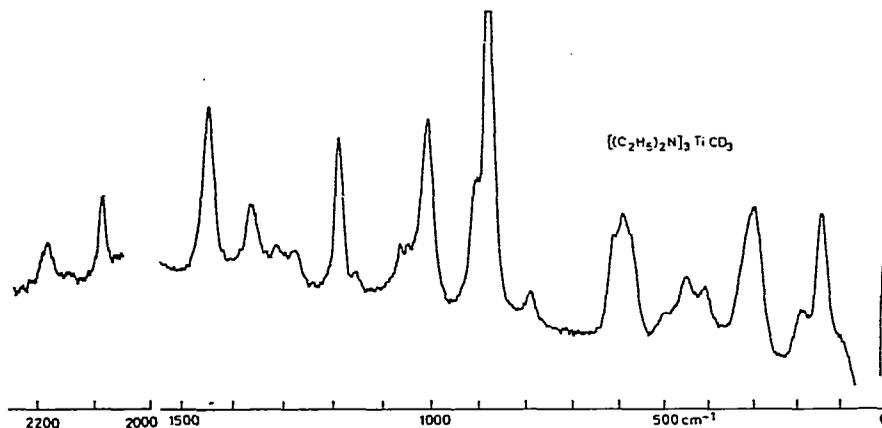


Fig. 1. Raman-Spektrum von $[(C_2H_5)_2N]_3TiCD_3$ (ohne $\nu(CH)$ -Bereich).

Schwingungen der $TiCH_3^-$ und $TiCD_3$ -Gruppe

Da sowohl in Dimethyl- als auch Diäthylamino-Verbindungen die Schwingungen der $TiCH_3$ -Gruppe von den intensiven Banden der Dialkylamino-Gruppen maskiert werden, haben wir zusätzlich die CD_3 -Verbindungen (II) und (VI) IR- und Raman-spektroskopisch untersucht. Die Zusammenfassung aller Messungen ermöglicht eine nahezu vollständige Zuordnung der inneren Schwingungen der $TiCH_3/TiCD_3$ -Gruppe (Tabelle 4).

Wenngleich es nicht möglich ist, ν_{as} , ν_s und δ_{as} (Ti) CH_3 direkt zu beobachten, so bestehen dennoch über die Lage dieser Schwingungen bei ~ 2900 , ~ 2840 und $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ keine Zweifel, da diese Schwingungen allgemein lagekonstant sind und sie in den CD_3 -Verbindungen direkt bzw. in (VI) als Oberton $2 \times \delta_{as}(CD_3)$ bei 2027 cm^{-1} gefunden wurden. Allgemein fällt auf, dass ν_{as} - und $\nu_s(CD_3)$ bei niedrigen Wellenzahlen liegen.

Über die mögliche Lage von $\delta_s(CH_3)$ im Cl_3TiCH_3 existieren bereits Untersuchungen und Überlegungen von Gray⁹, Groenewege¹⁰ und La Lau¹¹, die eine Bande bei $1360\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ auf Grund der angedeuteten PQR-Kontur dieser Schwingung zuordnen, aber gleichzeitig mehr oder weniger grosse Bedenken bezüglich der Richtigkeit ihrer Argumentation äussern. Glücklicherweise ist gerade $\delta_s(TiCH_3)$ in unseren Spektren sicher zu lokalisieren: $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ in der CD_3 -Verbindung entsprechen den Werten von $Cd(CH_3)_2$ und $In(CH_3)_3$ ¹². Diese

TABELLE 4

SCHWINGUNGEN DER $TiCH_3^-$ UND $TiCD_3$ -GRUPPEN IN CM^{-1}

Schwingung	(I)	(II)	(V)	(VI)
$\nu_{as}(CH_3)(CD_3)$?	2189	?	2187
$\nu_s(CH_3)(CD_3)$?	2088	?	2086
$\delta_{as}(CH_3)(CD_3)$?	1018	?	~ 1014
$\delta_s(CH_3)(CD_3)$	~ 1120	878	1119	903
$\rho(CH_3)(CD_3)$?	510/530?	?	?
$\nu(TiC)$	499	469	~ 500	460

Verbindungen besitzen ebenfalls M-C-Valenzschwingungen bei *ca.* 500 cm^{-1} , und es ist auf Grund dieser Analogie anzunehmen, dass die von uns nicht aufgefundenen rocking- CH_3 -Schwingungen bei $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ liegen werden. Insgesamt passt $\delta_s(\text{TiCH}_3) = 1120 \text{ cm}^{-1}$ auch wesentlich besser als 1380 cm^{-1} in eine Korrelation zwischen $\delta_s(\text{MCH}_3)$ und der Elektronegativität von M nach Sheppard¹³ hinein.

Die Zuordnung der TiC-Valenzschwingungen bei *ca.* 500 cm^{-1} dürfte auf Grund der beobachteten vernünftigen Verschiebung bei der Deuterierung ausser Zweifel sein; die TiC-Valenzkraftkonstante beträgt angenähert 1.8 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ und ist somit relativ niedrig. Bezüglich der Schwingungen des N_3TiC -Systems bieten die Verbindungen (I) und (II) die sichereren Informationen, da zwischen 360 und 940 cm^{-1} keine starken IR-Banden von inneren Schwingungen der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen auftreten.

Bemerkenswert ist schliesslich noch die Tatsache, dass bei der Deuterierung alle Skelett-Deformationsschwingungen $< 400 \text{ cm}^{-1}$ um grössere Beträge langwellig verschoben werden.

¹H-KMR-SPEKTREN

Wir haben die ¹H-KMR-Spektren aller Verbindungen mit Ausnahme der deuterierten Verbindungen (II) und (VI) bei 56.4/60 MHz [(VII) bei 100 MHz] an *ca.* 20%ig. Lösungen in Benzol bzw. Cyclohexan aufgenommen. Die Ergebnisse werden von Tabelle 5 und Fig. 2 wiedergegeben.

Die Signale der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - bzw. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ - und der Organyl-Gruppen sind bis auf die Fälle (VIII), (IX) und (X) deutlich voneinander getrennt und von erster Ordnung. Das über die Integration gewonnene Verhältnis von Dialkylamino/Organyl-Protonen ist neben der Analyse das wesentliche Reinheitskriterium für die von uns dargestellten Verbindungen.

Die Lage der NCH_3 - und NCH_2CH_3 -Resonanz ist nur geringfügig vom vierten Substituenten abhängig; die Dimethylamino-Verbindungen zeigen mit $\sim 6.7 \tau$

TABELLE 5

¹H-KMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (I)-(XIII)

Lfd. Nr.	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ $\tau(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\tau(\text{NCH}_3)$	$\tau(\text{NCH}_2)$	$\tau(\text{NCCH}_3)$	$\tau(\text{TiR}')$
(I) ^a		6.69			CH_3 9.53
(III) ^a		6.68			CH_2 8.95, CH_3 8.31
(IV) ^a	3.86	6.73			
(V) ^a			6.29	8.75	CH_3 9.57
(VII) ^a			6.26	8.71	CH_2 8.99, CH_3 8.30
(VIII) ^a			6.25	8.74	e
(IX) ^a			6.29	8.76	e
(X) ^a			6.23	8.73	e
(XI) ^a			6.29	8.76	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 8.61
(XII) ^b	~ 2.8		6.34	8.95	
(XIII) ^c	2.18		6.41	d	

^a Lösungsmittel und innerer Standard: Benzol. ^b Lösungsmittel: Cyclohexan; innerer Standard: TMS.

^c Lösungsmittel und innerer Standard: Cyclohexan. ^d Von Lösungsmittel überlagert. ^e Von C_2H_5 überlagert.

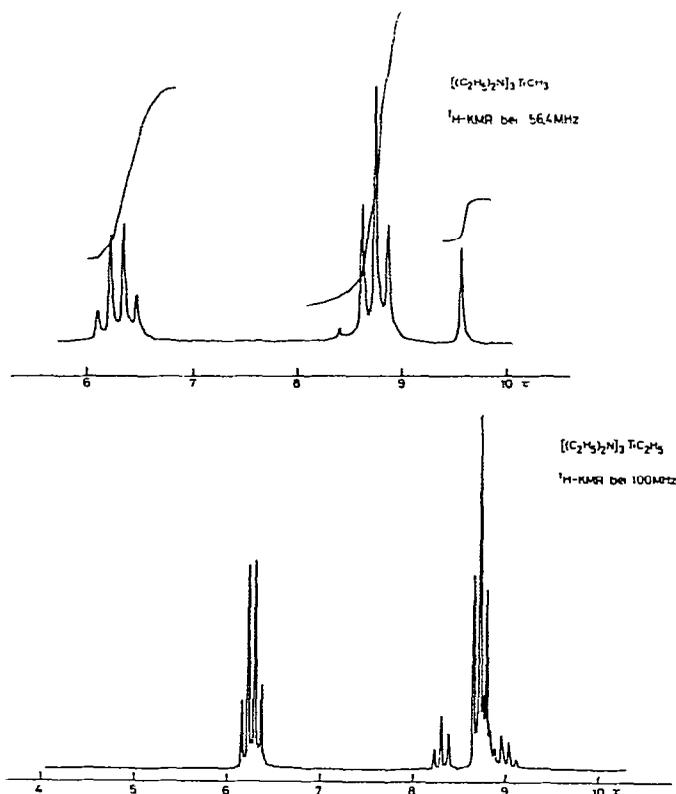


Fig. 2. ^1H -KMR-Spektren von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCH}_3$ (bei 56.4 MHz) und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiC}_2\text{H}_5$ (bei 100 MHz).

eine geringere Abschirmung als die Dimethylaminotitanbromide ($\sim 6.9 \tau$) und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$ (6.98τ)¹. Die Verschiebungen der $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen fallen mit jener im $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_4\text{Ti}$ (6.25 und 8.71τ) fast zusammen; lediglich die Phenyl-Verbindungen (XII) und (XIII) weichen ab.

Das Signal der TiCH_3 -Gruppe liegt bei $\sim 9.55 \tau$, und die Signale der TiC_2H_5 -Gruppe zeigen das CH_2 -Quartett bei höherem Feld als das CH_3 -Triplett. Aus der Verschiebungsdifferenz zwischen Triplett und Quartett lässt sich nach Dailey und Shoolery bzw. Baker¹⁴ auf eine effektive Elektronegativität des Ti von 1.25 schließen.

EXPERIMENTELLES

Substanzen

Die Verbindungen (I)–(XIII) wurden nach den Reaktionen (4), (5) und (4/6) dargestellt. Im folgenden beschreiben wir die experimentellen Einzelheiten an je einem Beispiel.

Tris(dimethylamino)methyltitan (I) nach (4). Zu einer Lösung von 26.0 g (0.1 Mol) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiBr}^1$ in 150 ml Äther werden bei -20° unter Rühren inner-

halb von 2 Std. 0.1 Mol frisch bereitetes LiCH_3 in Äther zugetropft, dann auf Zimmer-Temperatur erwärmt und noch 1 Std. gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum weitgehend abgezogen, vom LiBr unter N_2 abgesaugt und nach Abziehen des restlichen Lösungsmittels bei 10^{-3} mm an einen mit flüssigem N_2 gekühlten Finger sublimiert. Ausbeute 13 g (67%) gelbe Flüssigkeit vom Schmp. $8-9^\circ$. Analysen s. Tabelle 7.

Tris(dimethylamino)methyl- d_3 -titan (II) nach (5). Zu einer Lösung von 16.5 g (0.063 Mol) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiBr}$ in 100 ml Äther wird bei 0° eine aus 9.3 g CD_3J (Merck), 1.5 g Mg und 50 ml Äther bereitete Grignard-Lösung langsam zugetropft und anschliessend eine weitere Std. bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei färbt sich die Lösung dunkelbraun. Der Äther wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand unter N_2 $2 \times$ mit 50 ml Petroläther (45/60) extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird wie bei (I) beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 3 g (24%) gelbe Flüssigkeit vom Schmp. $9-10^\circ$.

Tris(dimethylamino)cyclopentadienyltitan (IV) nach (4/6). Frisch destilliertes Cyclopentadien (6.6 g, 0.1 Mol) in 150 ml Äther wird bei -10° mit 0.1 Mol einer Lösung von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexan versetzt. Anschliessend werden bei -20° 26 g (0.1 Mol) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiBr}$ in 150 ml Äther innerhalb von 2 Std. zugetropft und wie bei (I) beschrieben aufgearbeitet. Sdp. $95-98^\circ/0.01$ mm. Ausbeute 15 g (62%).

Die experimentellen Einzelheiten der übrigen Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt; Tabelle 7 gibt die Analysenergebnisse wieder. Die Analysen wurden wie in Ref. 15 beschrieben ausgeführt.

Spektren

Die IR-Spektren wurden an den reinen Flüssigkeiten bei geeigneten Schichtdicken zwischen KBr- und Polyäthylene-Platten mit einem Beckman IR 12-Gerät aufgenommen; Wellenzahlgenauigkeit $\pm 1-2 \text{ cm}^{-1}$. Die Raman-Spektren wurden

TABELLE 6

DETAILS ZUR DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN (I)-(XIII)

Lfd. Nr.	Methode	Ausbeute (%)	Reinigung	Bemerkungen
(I)	(4)	67	Sublimation	
(II)	(5)	24	Sublimation	
(III)	(5)	23	Sublimation	Lichtempfindlich
(IV)	(4/6)	62	Destillation	
(V)	(5)	70	Sublimation	
(VI)	(5)	51	Sublimation	Kleiner Ansatz
(VII)	(5)	68	Sublimation	
(VIII)	(5)	68	Sublimation	
(IX)	(5)	60	Sublimation	Grignard-Lösung titrieren
(X)	(4)	60	Sublimation	Gelb; färbt sich langsam rot.
(XI)	(5)	44	Sublimation	
(XII)	(4)	58	Sublimation	
(XIII)	(4/6)	28	Kristallisation aus Petroläther bei -30°	Sublimiertes Produkt besitzt gleichen Schmp.

TABELLE 7

ANALYSEN DER VERBINDUNGEN (I)-(XIII)

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysen		
			Ber.	Gef.	
(I)	$C_7H_{21}N_3Ti$	195.27	N	21.52	21.2
(II)	$C_7H_{18}D_3N_3Ti$	198.29	N	21.19	20.6
(III)	$C_8H_{23}N_3Ti$	209.30	N	20.08	20.3
(IV)	$C_{11}H_{23}N_3Ti$	245.22	N	17.14	17.1
(V)	$C_{13}H_{33}N_3Ti$	279.33	C	55.90	55.1
			H	11.91	12.3
			N	15.04	14.8
(VI)	$C_{13}H_{30}D_3N_3Ti$	282.35	N	14.88	14.6
(VII)	$C_{14}H_{35}N_3Ti$	293.36	N	14.32	13.9
(VIII)	$C_{15}H_{37}N_3Ti$	307.39	N	13.67	13.3
(IX)	$C_{15}H_{37}N_3Ti$	307.39	N	13.67	13.4
(X)	$C_{16}H_{39}N_3Ti$	321.41	C	59.79	59.1
			H	12.23	12.6
			N	13.07	13.2
			Ti	14.90	14.6
(XI)	$C_{16}H_{39}N_3Ti$	321.41	N	13.07	13.4
(XII)	$C_{18}H_{35}N_3Ti$	341.40	C	63.32	62.4
			H	10.33	10.3
			N	12.31	11.9
(XIII)	$C_{20}H_{35}N_3Ti$	365.42	N	11.50	11.4

am Institut für Spektrochemie, Dortmund, mit dem Gerät Moritz mit HeNe-Laser-Anregung bei 6328 Å aufgenommen; die Wellenzahlangaben sind aus je 2 Spektren gemittelt und auf $ca. \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ zuverlässig.

Zur Aufnahme der ^1H -KMR-Spektren wurden verschiedene Varian-Geräte bei 100, 60 und 56.4 MHz benutzt.

DANK

Wir danken Herrn Priv. Doz. Dr. B. Schrader, Dortmund, für die Aufnahme der Raman-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des IR-Spektrographen sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.

LITERATUR

- 1 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 R. J. H. CLARK, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, 1968, S. 233 ff;
R. FELD UND P. L. COWE, *The Organic Chemistry of Titanium*, Butterworth, London, 1965, S. 1 ff.
- 3 H. J. BERTHOLD UND G. GROH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1963) 230.
- 4 D. F. HERMAN UND W. K. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2693; 75 (1953) 3877; 75 (1953) 3882.
- 5 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, in Vorbereitung.
- 6 G. CHANDRA UND M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1940.
- 7 H. BÜRGER, H. STAMMREICH UND T. TEIXEIRA SANS, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1276; H. BÜRGER UND W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 2827; D. C. BRADLEY UND M. H. GITLITZ, *Nature*, 218 (1968) 353; *J. Chem. Soc., A*, (1969) 980.

- 8 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 243.
- 9 A. P. GRAY, A. B. CALLEAR UND F. H. C. EDGEcombe, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1502; A. P. GRAY, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1511.
- 10 M. P. GROENEWEGE, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 18 (1958) 147.
- 11 C. LA LAU, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 429.
- 12 H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966, S. 135.
- 13 N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1465.
- 14 B. P. DAILEY UND J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977; E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
- 15 H. BÜRGER, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 574.

J. Organometal. Chem., 20 (1969) 129–139