

TITAN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN VIII*. THERMOLYSE VON TRIS(DIALKYLAMINO)TITAN-ALKYLEN

HANS BÜRGER UND HANS-JOACHIM NEESE

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

(Eingegangen den 24. Oktober 1969)

SUMMARY

During the pyrolysis of tris(dialkylamino)titanium alkyls $(R_2N)_3TiR'$ at 80–110° ($R' = CH_3$) and 125–160° ($R = C_2H_5$), $R'-H$ is eliminated quantitatively according to eqn. (7) and a residue is formed which contains only Ti^{IV} species. The necessary H atom arises from the NCH_3 or NCH_2 group and participates in an H/D exchange when deuterated alkyl groups R' are used. All results favour an ionic mechanism of the decomposition reaction.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Thermolyse von Tris(dialkylamino)titan-alkylen $(R_2N)_3TiR'$ bei 80–110° ($R' = CH_3$) bzw. 125–160° ($R = C_2H_5$) führt nach (7) zur quantitativen Eliminierung von $R'-H$ und einem Rückstand, der nur Ti^{IV} enthält. Das benötigte H-Atom entstammt der NCH_3 - bzw. NCH_2 -Gruppe und nimmt beim Einsatz deuterierter Alkylreste R' an einem H/D-Austausch teil. Alle Untersuchungsergebnisse sprechen für einen ionischen Mechanismus der Zersetzungsreaktion.

EINLEITUNG

Organotitan-Verbindungen des Ti^{IV} mit Ti-C σ -Bindungen sind, abgesehen von den Cyclopentadienyl-Derivaten, bisher nur in geringer Zahl bekannt geworden²⁻⁴. Hierfür dürfte die Tatsache, dass sie sich bereits bei oder unterhalb Raum-Temperatur zersetzen und eingehenden Untersuchungen dadurch entziehen, von entscheidender Bedeutung sein.

Die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Tris(dialkylamino)titan-alkyle¹ zeichneten sich durch relativ hohe Zersetzungstemperaturen von 70–140° aus und liessen sich in Abwesenheit von O_2 und H_2O bei Raum-Temperatur gut handhaben. Im Rahmen eingehender Untersuchungen über die Eigenschaften der C- Ti^{IV} σ -Bindung erschien uns die Kenntnis des Selbsterfalls dieser Substanzklasse von wesentlicher Bedeutung, und wir berichten im folgenden über die thermische Zersetzung der Verbindungen $[(CH_3)_2N]_3TiCH_3$, $[(CH_3)_2N]_3TiCD_3$ und $[(C_2H_5)_2N]_3-$

* Für Teil VII. siehe Ref. 1.

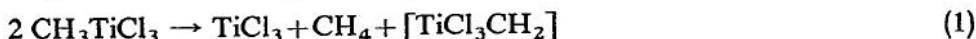
TABELLE I
THERMOLYSE VON TRIS(DIALKYLAMINO)TITAN-ALKYLEN

Lfd. Nr.	Verbindung	Menge (mg)	Zers. Temp. (°C)	Vol. Gas [cm ³ (NN)]	Bei -196° nicht kondensierbar	Ausbeute an Alkan	Zusammensetzung der Gase (Mol %)
(I)	[(CH ₃) ₂ N] ₃ TiCH ₃	810	80-110	93		108%	100 CH ₄ ~100 CH ₄ , Spuren (CH ₃) ₂ NH
(II)	[(CH ₃) ₂ N] ₃ TiCD ₃	~ 600	70-110	36	~3%	53% ^a	30 CH ₂ D ₂ , 30 CHD ₃ , 30 CD ₄
(III)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ TiCH ₃	1343	140-160	127	4%	115%	90 CH ₄ , 5-10 (C ₂ H ₅) ₂ NH, ~1 C ₂ H ₄ CH ₄ > (C ₂ H ₅) ₂ NH > C ₂ H ₄
(IV)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ TiCD ₃	1780 ~1300	250-260 140	246 99	5%	183% 93%	50 CH ₂ D ₂ , 20 CH ₃ D, 20 CHD ₃ , ≤ 5 CH ₄ , ≤ 1 CD ₄
(V)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ TiC ₂ H ₅	~1000	140-160	90	3%	~120%	90 C ₃ H ₆ , ~5 (C ₂ H ₅) ₂ NH, ≤ 5 C ₂ H ₄
(VI)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ Ti-n-C ₃ H ₇	1476	130-150	52	~3%	48% ^a	95 C ₃ H ₈ , ≤ 3 (C ₂ H ₅) ₂ NH, ~1 CH ₄ , ~1 C ₂ H ₄
(VII)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ Ti-iso-C ₃ H ₇	1853	140-150	103	~1%	76% ^a	90 C ₃ H ₈ , 5 C ₂ H ₄ , ≤ 2 CH ₄ , ≤ 2 (C ₂ H ₅) ₂ NH
(VIII)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ Ti-n-C ₄ H ₉	2366	140	134	7.5%	81% ^a	~100 C ₄ H ₁₀
(IX)	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ Ti-tert-C ₄ H ₉	1720	125	95	5%	80% ^a	~95 iso-C ₄ H ₁₀ , < 5 (C ₂ H ₅) ₂ NH, < 1 C ₂ H ₄

^a Reaktion vorzeitig abgebrochen.

TiR' mit R' = CH₃, CD₃, C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₃H₇, n-C₄H₉ und tert-C₄H₉. Besondere Bedeutung erfahren diese Untersuchungen durch die Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit den Katalysatoren zur Polymerisation von α -Olefinen. So sind frühere Untersuchungen des Zerfalls von CH₃TiCl₃^{5,6} und der Ablauf der Niederdruck-Olefinpolymerisation, über den nach wie vor verschiedene Auffassungen bestehen (s. Ref. 3, S. 259; Ref. 4, S. 149 ff; Ref. 7, Vol. 1, S. 323), von wesentlicher Bedeutung für die Interpretation und Einordnung der von uns untersuchten Zersetzungsreaktion.

Nach Ref. 6 zerfallen CH₃TiCl₃ und analog (CH₃)₂AlCl/TiCl₄-Gemische relativ langsam in einer bezüglich CH₃TiCl₃ bimolekularen Reaktion nach (1)



Im Verlauf dieser Reaktion lassen sich keine Radikale nachweisen, es sind also sowohl der thermische Zerfall als auch der Zerfall bei Bestrahlung ionischer Natur. Zusammen mit dem nach (1) entstehenden TiCl₃ ist CH₃TiCl₃ als Katalysator zur Olefinpolymerisation wirksam⁵.

Andere Trichlortitanalkyle mit β -ständigen H-Atomen vom Typ Cl₃Ti-CH₂-CHR₂ zerfallen ebenfalls in einer bimolekularen Reaktion, jedoch deutlich schneller als CH₃TiCl₃, unter Bildung von TiCl₃, Alkan und Alken nach (2)⁶:



(Das Alkan reagiert dabei nach Ref. 6 in einer Wachstumsreaktion mit der Organotitan-Verbindung zu Polymerisaten ab.) Für den Ablauf des bimolekularen Zerfalls der Trichlortitanalkyle besitzen die β -ständigen H-Atome folglich eine Schlüsselposition.

ERGEBNISSE

Zur näheren Untersuchung der thermischen Zersetzung der in Ref. 1 beschriebenen Tris(dialkylamino)titan-alkyle (I)–(IX) haben wir diese unter Bedingungen, die in Tabelle 1 wiedergegeben werden, im Vakuum pyrolysiert und die Reaktionsprodukte qualitativ und semiquantitativ analysiert. Die Zersetzung der in Mengen von 0.5–2.5 g eingesetzten Substanzen setzte als Folge einer Autokatalyse oder unzureichender Abführung der Zersetzungswärme mitunter schlagartig ein. Ansonsten wurden die Temperaturen so gewählt, dass die Gasentwicklung nach 15–30 Min abgeschlossen war.

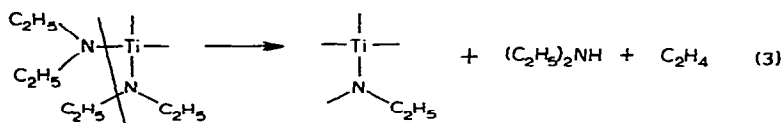
Gasförmige Reaktionsprodukte

Wie Tabelle 1 darlegt, entsteht je Molekül zersetztes Tris(dialkylamino)titanalkyl 1 Molekül Alkan, dessen Kohlenstoffgerüst dem der Alkylgruppe entspricht. In keinem Fall lässt sich ein Alkan, das durch Dimerisierung eines eventuell gebildeten Alkyl-Radikals entstanden sein könnte, nachweisen.

Von der Menge her sind die übrigen Anteile der gasförmigen Reaktionsprodukte als Nebenprodukte zu bezeichnen. Sie geben dennoch wertvolle Hinweise auf den Ablauf von Haupt- und Nebenreaktionen.

So entsteht Äthylen offensichtlich nur bei der Zersetzung von Diäthylamino-titan-Verbindungen, und zwar stets zusammen mit Diäthylamin. Dies deutet darauf hin, dass es den Diäthylamino-Gruppen entstammt, denn es bildet sich auch aus (III)

unter Bedingungen, die schonender als die Zersetzung von (I) bei 200° sind und unter denen es nicht auftrat. Seine Bildung entspricht formal der Fragmentierungsreaktion (3):

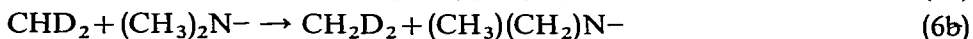
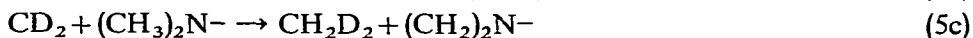
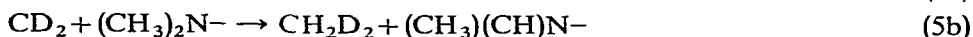
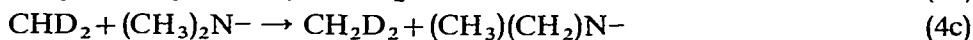
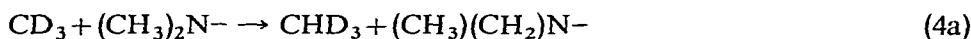


Reaktion (3) spielt bei der Thermolyse unterhalb 200° jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Lediglich bei der Zersetzung von (VII) ist es auch denkbar, dass ein kleiner Anteil (1–2%) der abgespaltenen Propylgruppe nicht zu Propan, sondern zu CH₄ und C₂H₄ abreagiert, denn einerseits ist die Menge an C₂H₄ grösser als bei der Pyrolyse der anderen Verbindungen, andererseits lässt sich das zu C₂H₄ komplementäre CH₄ sicher nachweisen. Der Unterschied zu (VI) hängt möglicherweise mit der verschiedenen Reaktivität von –CH₂CH₂CH₃ und –CH(CH₃)₂ zusammen.

Da die Ausbeute an Alkan um 100% liegt und lösungsmittelfrei gearbeitet wurde, muss die Alkylgruppe in einer inter- oder intra- (= bi- oder mono-) molekularen Reaktion ein extra-H-Atom der Dialkylamino-Gruppe ablösen. Dass dies tatsächlich der Fall ist, belegt die Zersetzung der CD₃-Verbindungen (II) und (IV): es entstehen nebeneinander CH₂D₂, CHD₃ und CD₄ (II) bzw. alle gemischten Deuteromethane der Reihe CH_nD_{4–n} (IV). Aus der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte lässt sich weiterhin schliessen, dass bei der Abreaktion ein H/D-Austausch auftritt, der ausser dem erwarteten CD₃H auch höher- und niedrigerdeuterierte Methane erzeugt.

Die höhere Zersetzungstemperatur von (IV) macht sich gegenüber (II) in einem merklich geringeren D-Gehalt der Zersetzungsprodukte bemerkbar. Qualitativ muss als Zwischenergebnis festgehalten werden, dass die CD₃-Gruppe im Laufe der Abreaktion mit einer (CH₃)₂N- [und (C₂H₅)₂N-] Gruppe einen H/D-Austausch erleidet, der, ionisch oder radikalisch, vom Typ (4a–c), (5a–c) oder (6a–c) sein kann.



Die grosse Menge an CD₄ bei der Zersetzung von (II) spricht für die Reaktionsfolgen (4a–c) oder (5a–c), denn (6a–c) würde eine wesentliche Bevorzugung von (6c) gegenüber (6b) erfordern, was auf einen unwahrscheinlichen Isotopeneffekt hinausläufe. Das bei der Zersetzung von (IV) grössere H/D-Verhältnis kann einerseits eine Folge der

höheren Zersetzungstemperatur sein, andererseits aus der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -Gruppen resultieren.

Falls die Reaktionsfolge (5a-c) zutrifft, d.h. CD_4 durch Reaktion zweier CD_3 -Gruppen miteinander entsteht, so ist es unwahrscheinlich, dass diese radikalisch sind, da sie sonst zu C_2D_6 [bzw. zu C_2H_6 im Falle von (I) und (III)] abreagieren sollten. Für diesen Fall muss also zwangsläufig ein ionischer Zerfallsmechanismus angenommen werden. Andererseits ist auch Reaktion (4b) aus statistischen Gründen nicht sehr wahrscheinlich.

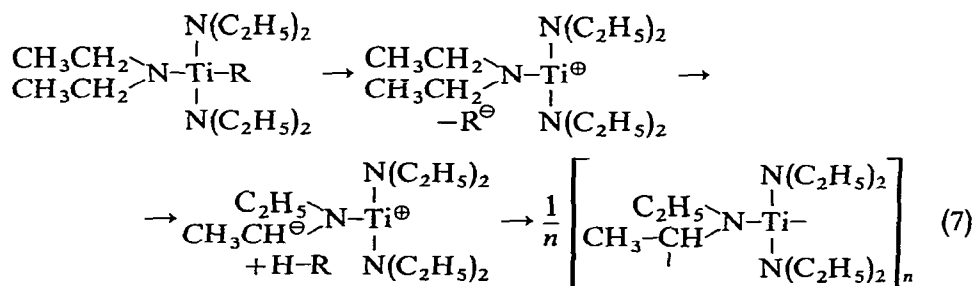
Nicht flüchtige Reaktionsprodukte

Der Zerfall von CH_3TiCl_3 führte zu einer Reduktion des Ti^{IV} zu Ti^{III} (Ref. 6), und auch andere Thermolysereaktionen von Methyl-Verbindungen der Haupt- und Nebengruppenmetalle verlaufen unter Reduktion: $(\text{CH}_3)_4\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}$ (radikalisch)⁸, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}$ (radikalisch; Ref. 7, Vol. 1, S. 163). Hierzu und zu vielen anderen Methyl-Verbindungen der Übergangsmetalle im Gegensatz liessen sich beim Zerfall des CH_3TiCl_3 keine Radikale nachweisen⁶. Wenngleich Übergangsmetallalkyle in der Mehrzahl radikalisch zerfallen, so ist dies doch nicht die Regel; s. hierzu auch Ref. 7, Vol. 2, S. 220 ff.

Das bei der vollständigen Zersetzung der Verbindungen (I) und (III) als Rückstand erhaltene hochviscose Öl haben wir magnetochemisch untersucht. Es ist diamagnetisch; Ti^{III} und Ti^{II} in der Grössenordnung von 1% hätten sich mit Sicherheit zu erkennen gegeben. So muss als weiteres Teilergebnis festgehalten werden, dass bei der Zersetzung von (I) und (III) und höchstwahrscheinlich auch der übrigen Verbindungen die Oxydationsstufe +4 des Ti erhalten bleibt.

Im Falle der Verbindungen (I) und (II) muss das extra-H-Atom der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe entstammen; bei den übrigen Verbindungen sind sowohl die Methylen- als auch die Methyl-Gruppe zur Abgabe eines H-Atoms befähigt.

Eine Untersuchung des Zersetzungsrückstandes von (III) zeigte im PMR-Spektrum kein TiCH_3 -Singulett bei τ 9.57 ppm¹, wohl aber das Methylen-Quartett bei $\tau \sim 6.25$ ppm und das Methyl-Triplett bei $\tau \sim 8.75$ ppm jeweils auf einem stärkeren, nicht aufgelösten "Protonenberg". Auffallend ist dabei die Änderung des durch Integration bestimmten Protonenzahlverhältnisses von 3/2 in (III) auf $\sim 2/1$ im Zersetzungsrückstand. Diese Beobachtung legt nahe, dass das extra-H-Atom der Methylengruppe (bezüglich Ti β -H-Atom) entstammt; sie deckt sich mit der besonderen Reaktionsfähigkeit des β -Protons in längerkettigen Titan-alkyl-Verbindungen⁶ und erinnert an den β -Effekt bei anderen Übergangsmetall-alkylen; s. hierzu Ref. 7, Vol. 2, S. 211-217. Formal kann der Zerfall ionisch wie folgt formuliert werden:



Ein solches Polymerprodukt sollte (neben einem vermutlich nicht lokalisierbaren TiCHN-Proton) ein CH_3/CH_2 -Verhältnis von $3 \times 6/2 \times 5 = 1.8$ besitzen; dieser Wert deckt sich mit dem Messwert besser als der bei der Ablösung eines γ -Protons erwartete von $3 \times 5/2 \times 6 = 1.25$.

Die bisherigen Ergebnisse deuteten mehr oder weniger stichhaltig auf eine heterolytische Ti-C-Spaltung hin, die sowohl auf Grund der magnetischen Messungen als auch der Polarität der Ti-C-Bindung bei einer effektiven Elektronegativität der $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Gruppe von 1.25¹ unter Eliminierung eines Alkyl-Anions verlaufen sollte. Wir haben uns bemüht, noch weitere Argumente für oder wider ionischen bzw. radikalischen Zerfall zu sammeln.

Chemische Reaktionen sind wenig aufschlussreich, da sie nur Aussagen über sich selbst, nicht jedoch über den Ablauf der thermischen Zersetzung machen. Erwähnt seien folgende Umsetzungen:

(a). (III) und J_2 reagieren bei 20° stürmisch miteinander; 78% der TiCH_3 -Gruppen finden sich in den gasförmigen Reaktionsprodukten CH_4 und CH_3J im Verhältnis 1/3.

(b). (III) und JCl reagieren beim Auftauen von -180° bereits unterhalb Raum-Temperatur heftig miteinander; die gasförmigen Reaktionsprodukte sind ein Gemisch von CH_4 , CH_3Cl und CH_3J im Verhältnis 1/2/1.

(c). *N*-Bromsuccinimid reagiert ab $\sim 60^\circ$ mit (III) vornehmlich unter Verteilung.

Die Reaktionsfähigkeit der Halogen-Verbindungen nimmt gegenüber (III) in der Reihe *N*-Bromsuccinimid- J_2 - JCl zu; die Reaktionsprodukte sind jedoch nicht einheitlich und lassen keine klare Interpretation des Reaktionsablaufes zu.

Versuch zur photochemischen Zersetzung; Elektronenspektren

Über die Elektronenspektren von CH_3TiCl_3 und $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_3$ liegen Untersuchungen von Dijkgraaf und Rousseau⁹ vor. Beide Verbindungen zeigen 2 Banden (s. Tabelle 2), von denen die energiereichere und intensivere auf einen

TABELLE 2

ELEKTRONENSPEKTREN VERSCHIEDENER ALKYLITAN-VERBINDUNGEN

Verbindung	Banden		
$\text{CH}_3\text{TiCl}_3^a$	2500 cm^{-1} $\epsilon \sim 75 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	43000 cm^{-1} $\epsilon \sim 1.4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	
$\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_3^a$	33000 cm^{-1} $\epsilon \sim 250 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	49000 cm^{-1} $\epsilon \sim 2 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	
$\text{CH}_3\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	25900 cm^{-1} $\epsilon \sim 250 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	32800 cm^{-1} $\epsilon \sim 0.75 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	
$\text{CH}_3\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	25900 cm^{-1} $\epsilon \sim 200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	32400 cm^{-1} $\epsilon \sim 1.5 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	40800 cm^{-1} $\epsilon \sim 1.8 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	24800 cm^{-1} $\epsilon \sim 170 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	32600 cm^{-1} $\epsilon \sim 1.6 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	40500 cm^{-1} $\epsilon \sim 1.8 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

^a Ref. 9.

$n \rightarrow \pi^* \dots (a_2)^2 \rightarrow \dots (a_2)^1 (e^*)^1$, die längerwellige auf einen $n \rightarrow \sigma^* \dots (a_2)^2 \rightarrow \dots (a_2)^1 (a_1^*)^1$ -Übergang zurückgeführt wird. Das a_2 -Orbital ist hierbei das bezüglich der Ti-C-Bindung nichtbindende π -Orbital $1/\sqrt{3}(\pi_1^+ + \pi_2^+ + \pi_3^+)$ der Liganden (Cl, OR), das a_1^* -Orbital das σ^* -Orbital der Ti-C-Bindung.

Die von uns gemessenen Elektronenspektren (s. Fig. 1 und Tabelle 2) sind mit jenen der Verbindungen CH_3TiCl_3 und $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_3$ fast identisch; lediglich bei den $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Verbindungen tritt eine Aufspaltung des kurzwelligen Übergangs auf. Es ist daher sinnvoll anzunehmen, dass für alle Verbindungen die gleiche Interpretation zutrifft, wobei zu berücksichtigen ist, dass jede Dialkylamino-Gruppe nur ein n -Elektronenpaar (π^{\parallel} oder π^{\perp}) beisteuert.

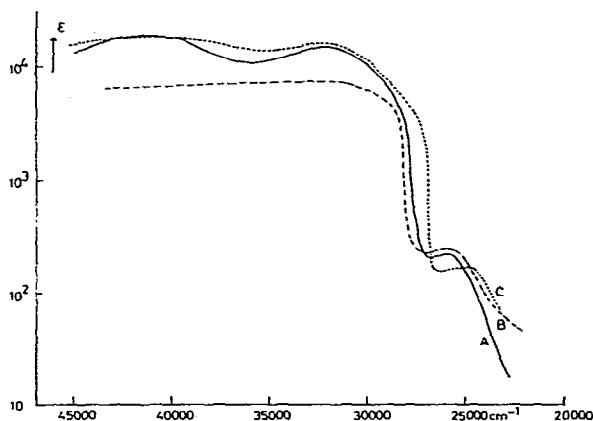


Fig. 1. Elektronenspektren der Verbindungen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCH}_3$ (A), $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiCH}_3$ (B) und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiC}_2\text{H}_5$ (C).

Geht man davon aus, dass nach Ref. 9 der Übergang bei $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ vom $n\text{-}\sigma^*$ -Typ ist, so sollte bei einem Extinktionskoeffizienten von $\sim 200 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ eine Bestrahlung mit Licht $> 25000 \text{ cm}^{-1}$ eine homolytische Spaltung der Ti-C-Bindung begünstigen.

Dies ist in unseren Experimenten nicht der Fall. Wir haben (I) und (III) in einem Pyrex-Kolben mit ungefiltertem Quecksilberlicht bestrahlt und die Temperatur so lange gesteigert, bis eine Gasentwicklung einsetzte. Die gefundenen Zersetzungstemperaturen liegen im Streubereich der Zersetzung im Dunkeln. Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte zeigte nur CH_4 ; C_2H_6 lag auch nicht in kleinen Mengen vor.

Zusammenfassend lässt sich über den Selbstzerfall der Tris(dialkylamino)titan-alkyle sagen, dass nach allen Befunden der Mechanismus nicht radikalisch, sondern unter Eliminierung der Alkyl-Gruppe als Alkan ionisch abläuft. Die Diäthylamino-Verbindungen sind wahrscheinlich aus kinetischen Gründen stabiler als die Dimethylamino-Derivate. Die mit zunehmender Länge der Metall-Alkyl-Kette üblicherweise sinkende thermische Stabilität konnte bestätigt werden: während der Zerfall von (III) bei 140° beginnt, spaltet (IX) bereits ab 125° Isobutan ab. Das in Tabelle 1 nicht erwähnte $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiC}_4\text{H}_9$ zerfällt bereits langsam bei Raumtemperatur.

Der Zerfall der Tris(dialkylamino)titan-alkyle zeigt grosse Ähnlichkeiten mit

dem Zerfall von CH_3TiCl_3 und $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_3$; die von uns untersuchten Verbindungen zeigen jedoch als entscheidenden Unterschied keine Reduktion des Ti zum Ti^{III} , sondern behalten die Oxydationszahl des Ti von +4 bei.

EXPERIMENTELLES

Die experimentellen Details der Zersetzung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Hierzu wurden 0,5–2,5 g Substanz in einem 50 ml-Kolben unter N_2 an einen 500 ml-Kolben mit Hg-Manometer und Ausfrierfalle angeschlossen, bis zur Druckkonstanz bei Raum-Temperatur entgast und mit einem Ölbad bis zum meist plötzlichen Einsetzen der Zersetzung erwärmt. Nach Abklingen der Reaktion wurden alle bei -196° kondensierbaren Gase in einer angeschlossenen Falle kondensiert und fraktionsweise in einer 10 cm-Gaszelle im Bereich von $650\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ IR-spektroskopisch bei einer Auflösung von $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ untersucht.

Die semiquantitative Identifizierung erfolgte im Falle der Methane nach Ref. 10, der übrigen Verbindungen nach Ref. 11 sowie nach eigenen Vergleichsspektren [$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ u.a.]. Es konnten alle beobachteten Absorptionen zugeordnet werden.

Spektren

Die IR-Gasspektren wurden mit einem Beckman IR 12-Gerät aufgenommen, die ^1H -KMR-Spektren mit einem Varian HR 60-Gerät registriert, die Elektronenspektren an den Reinsubstanzen bzw. Lösungen in Cyclohexan mit geeichten 0,05- und 0,2 mm-NaCl-Küvetten (diese Küvetten liessen sich besser als Quarzküvetten füllen) mit einem Leitz-Unicam SP 800 A-Gerät untersucht. Die magnetischen Messungen wurden nach der Gouy-Methode bei 20 und 90° ausgeführt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des IR-Spektrographen und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Die vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

LITERATUR

- 1 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 129.
- 2 M. DUB, *Organometallic Compounds*, Vol. I, Springer, Berlin, 1961 und 1966.
- 3 R. J. H. CLARK, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- 4 R. FELD UND P. L. COWE, *The Organic Chemistry of Titanium*, Butterworth, London, 1965.
- 5 C. BEERMANN UND H. BESTIAN, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 618.
- 6 H. DE VRIES, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 30 (1961) 866.
- 7 G. E. COATES, M. L. H. GREEN UND K. WADE, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1967.
- 8 F. A. PANETH UND W. HOFEDITZ, *Ber.*, 62 (1929) 1335.
- 9 C. DIJKGRAAF UND J. P. G. ROUSSEAU, *Spectrochim. Acta, Part A*, 25 (1969) 1455.
- 10 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1945, S. 309.
- 11 R. H. PIERSON, A. N. FLETCHER UND E. S. C. GANTZ, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1218.