

## TITAN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN XII\*. ALLYL-TITAN-DIALKYLAMIDE

HANS-JOACHIM NEESE UND HANS BÜRGER

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

(Eingegangen den 21. April 1971)

### SUMMARY

Allyl, 2-methylallyl and 3-methylallyl derivatives of the  $(R_2N)_3Ti$  group ( $R = Me, Et$ ) were prepared via Grignard reactions. The diethylamino compounds are thermally stable up to  $100^\circ$  and above. The allyl groups are  $\sigma$ -bonded and exhibit dynamic behaviour in the  $^1H$  NMR spectra between  $-65$  and  $+80^\circ$ . The 3-methylallyl derivatives consist of several isomers. The  $^1H$  NMR, IR and Raman spectra are reported and the thermolysis of the compounds is described.

### ZUSAMMENFASSUNG

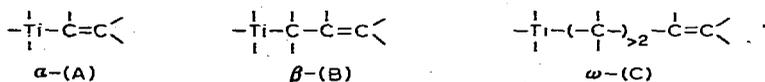
Allyl-, 2-Methylallyl- und 3-Methylallyl-Derivate der  $(R_2N)_3Ti$ -Gruppe ( $R = Me, Et$ ) wurden über Grignard-Reaktionen dargestellt. Die Diäthylamino-Verbindungen sind bis oberhalb  $100^\circ$  beständig; die Allyl-Gruppen sind  $\sigma$ -gebunden und zeigen in der  $^1H$ -Kernresonanz zwischen  $-65$  und  $+80^\circ$  dynamisches Verhalten. Bei den 3-Methylallyl-Derivaten handelt es sich um Isomerenmischungen. Es wird über die  $^1H$ -KMR-, IR- und Raman-Spektren der Verbindungen sowie über ihre Thermolyse berichtet.

### EINFÜHRUNG

Vorausgegangene Untersuchungen hatten gezeigt, dass Dialkylamido-Gruppen ansonsten thermisch unbeständige Titan(IV)-Verbindungen nichtkomplexer Natur zu stabilisieren vermögen. So liessen sich Titanalkyl-Derivate wie  $(R_2N)_3Ti$ -Alkyl fassen, die je nach R Zersetzungstemperaturen zwischen  $70$  und  $130^\circ$  besaßen<sup>2,3</sup>. Der kinetisch günstige Einfluss mehrerer  $NR_2$ -Gruppen liess uns erhoffen, auch  $\sigma$ -Alkenyl-Titan-Verbindungen darstellen zu können, die bei Raum-Temperatur noch nicht zerfallen und somit Untersuchungen leicht zugänglich sind.

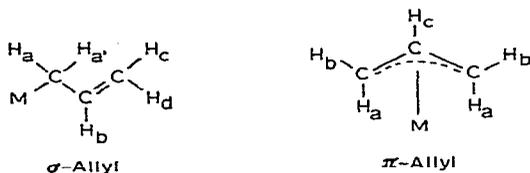
Je nach Lage der Doppelbindung lassen sich mehrere Typen von Alkenyl-Verbindungen unterscheiden.

\* Für XI. Mitteilung siehe Ref. 1.



Die Substanzklasse (C) sollte auf Grund der Entfernung der Doppelbindung vom Ti weitgehend den Alkyl-Verbindungen entsprechen und das besondere Interesse somit auf die Substanzklassen (A) und (B) verlagern. Während Verbindungen vom Typ (A), über die gesondert berichtet wird, offensichtlich stabile Ti-C- $\delta$ -Bindungen ausbilden, können Allyl-Gruppen (B) mehrere Typen von Bindungen an Übergangsmetalle eingehen; siehe hierzu Ref. 4-6.

Neben den  $\sigma$ -Allyl-Verbindungen (z.B.  $\sigma\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\sigma\text{-C}_3\text{H}_5\text{SiMe}_3$ ,  $\sigma$ -Cyclopentadienyl-Verbindungen), deren Strukturen der Formulierung (B) entsprechen, kann die Allyl-Gruppe als Drei-Elektronen-Donor in  $\pi$ -Allyl-Verbindungen [z.B.  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ ,  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$ ] fungieren oder schliesslich  $\sigma$ -gebunden, aber dynamisch in Allyl-Verbindungen wie  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  und  $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  vorliegen.



SCHEMA 1

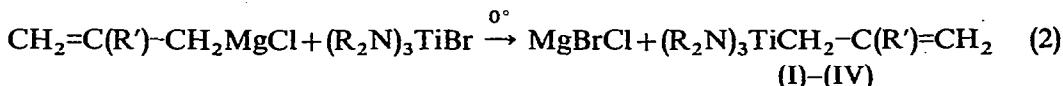
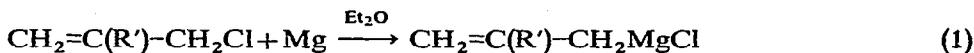


Zwischen diesen Typen kann mit Hilfe der Kernresonanz und der Schwingungsspektroskopie unterschieden werden. Häufig bestehen temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen zwei oder gar allen drei Bindungstypen<sup>4</sup>.

#### ALLYLTITAN-VERBINDUNGEN

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass sich  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  mit 2-3 Äquivalenten Allylmagnesium-halogenid zu  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti-}\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ <sup>7</sup> bzw. mit 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$  und einem Dien zu offensichtlich  $\pi$ -gebundenen Allyltitan(III)-Verbindungen umsetzt<sup>8</sup>. Die erhaltenen Verbindungen sind sehr sauerstoffempfindlich. Bei Versuchen, aus  $\text{TiCl}_3$  bzw.  $\text{TiCl}_4$  und Allyl-Grignard-Reagenzien bei tiefen Temperaturen eine cyclopentadienylfreie Allyltitan-Verbindung darzustellen, konnte zwar ein paramagnetisches  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$  gewonnen werden, das möglicherweise aus einem kurzlebigen  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ , hervorgeht, das jedoch auch bei  $-78^\circ$  schnell und irreversibel zerfällt. Sein Tieftemperatur-IR-Spektrum deutet mit einer Bande bei  $1607\text{ cm}^{-1}$  auf eine dynamische Struktur hin<sup>9</sup>. Beständige Allyl-Derivate des  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  der Koordinationszahl 4 sind uns nicht bekannt geworden.

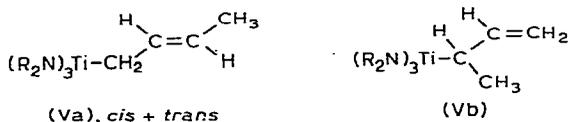
Geht man wie bei der Darstellung der Alkyltitan-tris(dialkylamido)-Verbindungen<sup>3</sup> vor und setzt nach (1) und (2) bei  $\sim 0^\circ$  Allyl-Grignard-Reagenz mit  $(R_2N)_3TiBr$  um, so bilden sich die erwarteten Allyl-Verbindungen, die sich im Falle von  $R=C_2H_5$  durch Destillation bei  $10^{-4}$  mm reinigen lassen, im Falle von  $R=CH_3$  jedoch nicht unzersetzt verflüchtigt werden können, da sie sich schon bei Raumtemperatur unter teilweise Dismutierung zersetzen.



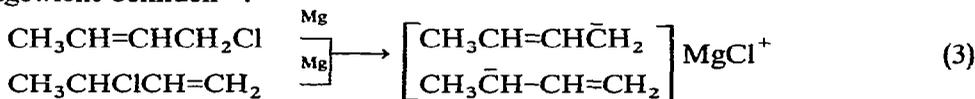
(I):  $R=CH_3, R'=H$ ; (II):  $R=CH_3, R'=CH_3$ ; (III):  $R=C_2H_5, R'=H$ ;  
(IV):  $R=C_2H_5, R'=CH_3$

(I) und (II) konnten jedoch auf Grund ihrer  $^1H$ -KMR-Spektren, wenngleich im Gemisch mit anderen Substanzen, sicher nachgewiesen werden.

Es wurde auch versucht, *trans*-3-Methylallyl-chlorid (Crotyl-chlorid) über eine Grignard-Reaktion an eine  $(R_2N)_3Ti$ -Gruppe zu binden. Das erhaltene Reaktionsprodukt besass zwar die Zusammensetzung  $(R_2N)_3TiC_4H_7$  ( $R=C_2H_5$ ), war jedoch ein Gemisch der beiden Isomeren (Va) und (Vb):

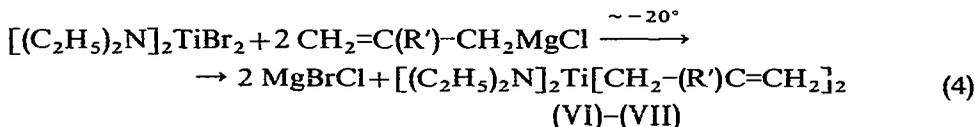


Dieses Gemisch liess sich durch Destillation (Sublimation) nicht trennen. Nach Aussage der  $^1H$ -KMR-Spektren überwiegt dabei (Va). Die Bildung von (Va) und (Vb) nebeneinander überrascht nicht, da sich bereits bei Raumtemperatur aus unterschiedlichen Chlorbutenen bereitete Grignard-Reagenzien miteinander in einem Gleichgewicht befinden<sup>10</sup>.



Ob ein (3) entsprechendes Gleichgewicht auch zwischen (Va) und (Vb) besteht oder ob ihr Mengenverhältnis vom Grignard-Gleichgewicht (3) selbst bestimmt wird, lässt sich aus unseren experimentellen Befunden nicht entscheiden.

Da sich die Verbindungen (III) und (IV) durch verhältnismässig hohe thermische Stabilität auszeichneten, wurde versucht, zwei Allylgruppen im Sinne von (4) an eine (Dialkylamido)titan-Einheit zu binden.



(VI):  $R'=H$ ; (VII):  $R'=CH_3$

Hierbei zeigte es sich, dass sich (VI) und (VII) zwar bilden und (VII) anhand seines  $^1H$ -KMR-Spektrums (s. Tabelle 1) identifiziert werden kann, jedoch beginnt bei der

Aufarbeitung die Zersetzung von (VI) bereits bei  $-20^{\circ}$  und (VII) zerfällt ab  $40^{\circ}$ . Da beide Verbindungen nicht durch Kristallisation zu reinigen sind—wie (III) und (IV) erstarren sie glasartig unterhalb  $-100^{\circ}$ —, scheidet auch die Destillation zur Reinigung aus, da hierzu Temperaturen von mindestens  $50^{\circ}$  erforderlich sind.

Bei den bei Raumtemperatur beständigen Verbindungen (III) und (IV) sowie dem Isomerengemisch (Va)/(Vb) handelt es sich um gelbe Flüssigkeiten [Farbe wie  $(Et_2N)_4Ti$ ], die bei einer Badtemperatur von  $70-90^{\circ}$  bei  $10^{-4}$  mm verdampft und an einem Kühlfinger abgeschreckt werden können. Analog den entsprechenden Alkyl-Verbindungen sind sie gegenüber  $H_2O$  und  $O_2$  sehr empfindlich; CH-Analysen sind deswegen kaum sicher durchzuführen. Die im folgenden diskutierten  $^1H$ -KMR-Spektren sind deshalb die wichtigsten Reinheits- und Strukturkriterien.

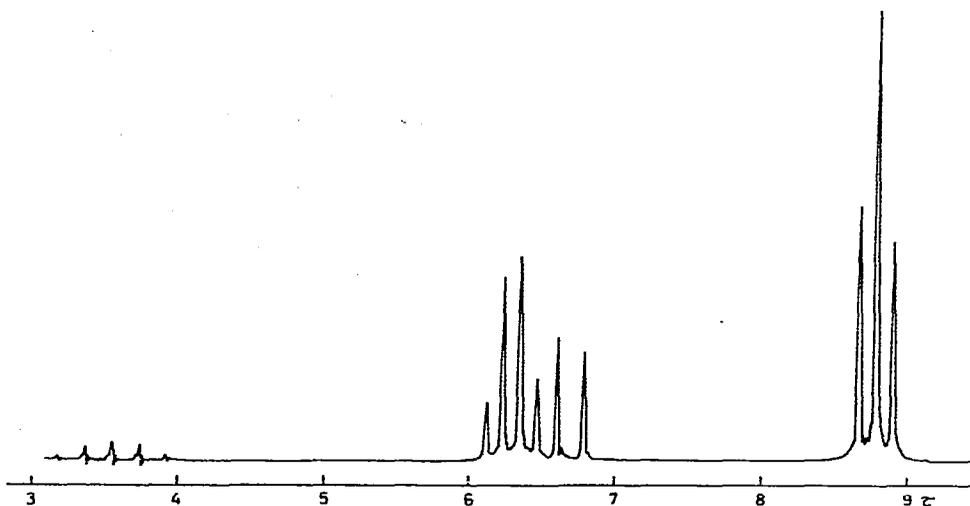


Fig. 1.  $^1H$ -KMR-Spektrum von (III).

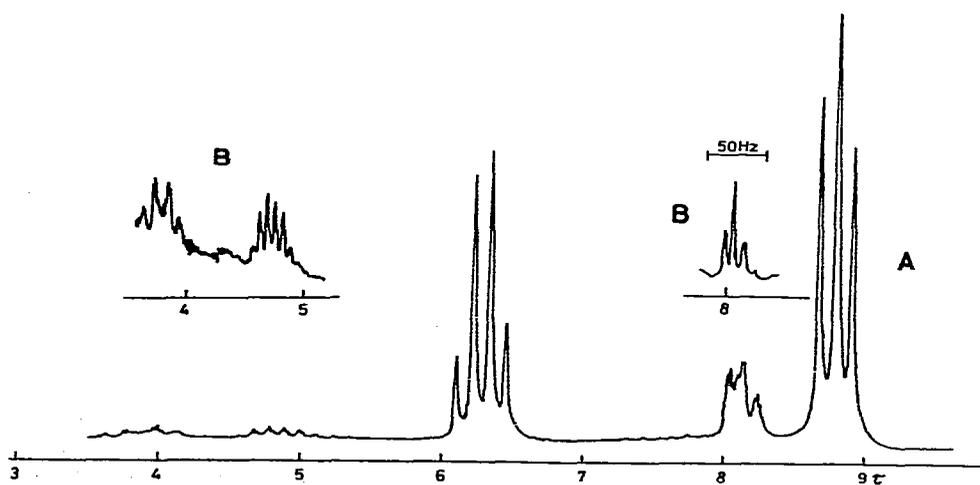


Fig. 2.  $^1H$ -KMR-Spektrum von (V). A: bei 60 MHz. B: bei 100 MHz.

$^1\text{H}$ -KMR-SPEKTREN

Die Fig. 1 und 2 sowie Tabelle 1 geben die Spektren der Verbindungen (II), (III), (IV), (Va)/(Vb) und (VII), aufgenommen als ca. 50%ige Lösungen in Benzol, wieder. Die chemischen Verschiebungen gegen Benzol sind auf  $\tau(\text{Benzol}) = 2.63$  ppm umgerechnet. Die chemischen Verschiebungen von Titan-dialkylamiden sind lösungsmittelabhängig; s. hierzu Tabelle 4 in Ref. 2.

TABELLE 1

 $^1\text{H}$ -KMR-SPEKTREN

Lfd. Nr.	Formel	$\tau(\text{NCH})$	$\tau(\text{NCCH})$	$\tau(\text{Allylgruppe})$
(II)	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	6.73		$\text{H}^a$ 8.16; $\text{H}^b$ 6.78
(III)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCH}_2-\text{CH}^a=\text{CH}_2^b$	6.29	8.79	$\text{H}^a$ 3.55 (Quintett), $^3J$ 11 Hz; $\text{H}^b$ 6.69 (Dublett) $\text{H}^a$ 8.01; $\text{H}^b$ 6.74
(IV)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	6.25	8.77	$\text{H}^a \sim 3.9$ ; $\text{H}^b$ 4.83; $\text{H}^c \sim 8.15$
(Va)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCH}_2-\text{CH}^a=\text{CH}^b-\text{CH}_3^c$	6.28	8.78	$\text{H}^a \sim 3.9$ ; $\text{H}^b$ 4.83; $\text{H}^c \sim 8.15$
(Vb)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$			
(VII)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Ti}(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$	6.31	8.78	$\text{H}^a$ 7.74; $\text{H}^b$ 6.54 Ref. 2
	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiBr}$	6.88	}	
	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiBr}$	6.24		

Das Spektrum der  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Gruppe in (III) ist ohne Zweifel vom  $\text{A}_4\text{M}$ -Typ, und jenes der Methallyl-Gruppen in (II), (IV) und (VII) besteht aus 2 Singulets im Flächenverhältnis 3/4. Diese Form der Spektren spricht für das Vorliegen eines dynamischen Allyls, das durch schnelle Umlagerungsprozesse mit äquivalenten Protonen  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_c$  (Schema 1) gekennzeichnet ist<sup>6</sup>. Aus Untersuchungen an anderen Übergangsmetall-Allyl-Verbindungen ist bekannt, dass reversible, temperaturabhängige Übergänge (in der Zeitskala der Kernresonanz) zwischen  $\sigma$ ,  $\pi$  und dynamischen Allylen nach Schema 2 auftreten können<sup>4</sup>. Ein derartiges Verhalten

## SCHEMA 2



zeigt u.a. auch  $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(h^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , das bei  $-27^\circ$  als starres  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  vorliegt, bei  $+61^\circ$  jedoch einen schnellen  $h^1-h^5$ -Wechsel der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Gruppen zeigt<sup>11</sup>. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch das  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ , das zwar bis  $-150^\circ$  in Lösung dynamisches Verhalten zeigt<sup>11</sup>, im Kristall jedoch als  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Zr}-\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$  vorliegt<sup>12</sup>.

Wir haben (III) und (IV) in Toluol bei Temperaturen bis zu  $-65$  bzw.  $-70^\circ$  auf eine mögliche Umwandlung dynamisches Allyl  $\rightleftharpoons \sigma, \pi$ -Allyl hin untersucht, jedoch keine Änderung der Kernresonanzspektren finden können. Auch beim Erwärmen veränderten sich die Spektren nicht.

Im Kernresonanzspektrum des Gemisches von (Va) und (Vb) (bei (Va) sind *cis*- und *trans*-Isomere zu berücksichtigen) (siehe Fig. 2) sind  $\sigma$ -Crotyl-Signale teil-

weise von den Signalen der  $N(C_2H_5)_2$ -Gruppen überdeckt, teilweise liegen mehrere Signalgruppen übereinander. Die Analyse unter Berücksichtigung eines 2- oder 3-Komponentengemisches ist uns deshalb nicht gelungen, doch scheint auf Grund der Form des Signales bei  $\sim 4.8 \tau$  (Va) zu dominieren; siehe dazu auch das IR-Spektrum.

Auch Crotlyl-Verbindungen können  $\pi$ -Komplexe ausbilden. Wir konnten mit der Kernresonanz auch bei Erwärmen auf  $80^\circ$  keine Veränderung der Spektren feststellen; das von Fig. 2 wiedergegebene Spektrum steht mit einer  $\pi$ -Crotlyl-Struktur nicht im Einklang.

TABELLE 2

IR- UND RAMAN-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (III), (IV) UND (V) SOWIE VON  $(Et_2N)_3TiCH_3$ <sup>3</sup>

$(Et_2N)_3TiCH_3$		(III)		(IV)	(V)	Zuordnung <sup>a</sup>
IR	Raman	IR	Raman	IR	IR	
	155 w 210 w 310 s		202 w 306 vs			
362 w		366 s 389 m		374 m 402 m	368 m	
500 (sh)	460 (sh)	460 m	395 vw 464 w	460 (sh)	460 (sh)	$\nu(TiC)$ $\left. \begin{matrix} \nu_s \\ \nu_{as} \end{matrix} \right\} (TiN_3)$
605 (sh)	480 m (b)	501 m		502 s	521 s	
620 vs	592 s (b)	621 vs 654 m	599 s (b) 620 w, dp	625 vs	626 vs	
			707 w			
793 vs	800 w	793 vs 846 m	796 w	795 vs 828 s	792 vs	*
885 vs	880 s	883 vs	887 vs	886 vs	884 vs	
911 m		911 m 938 m	914 m 941 vw	910 m	911 m	*
		972 m	971 vs	971 s		*
1006 vs	1007 s	1004 vs	1012 vs	1003 vs	1005 vs	
1053 w		1050 w	1055 w	1051 w	1054 m	
1068 m		1068 m	1072 w	1068 m	1068 s	
1100 w		1100 w		1098 m	1098 w	
1119 w	1115 s				1118 w	*
1159 vs		1166 vs	1151 vw	1158 vs	1157 vs	
1195 vs	1181 vs	1193 vs	1193 vs	1190 vs	1192 vs	
1282 w		1280 w			1282 w	
			1296 vs	1276 vs		*
1300 w						
1321 vw		1318 w		1318 w	1318 w	
1338 m		1337 w		1336 w	1338 w	
1357 vs	1360 w	1356 vs	1364 - }	1356 vs	1355 vs	
1373 vs		1369 vs	1388 m }	1373 vs	1371 vs	
		1420 vw	1422 w			*
1451 s	1447 s	1450 s	1453 s, dp	1449 vs	1452 vs	
1465 s		1465 s		1463 vs	1463 vs	
		1602 vs	1607 vs	1607 vs	1623 w } 1639 w }	$\nu(C=C)$

<sup>a</sup> Schwingungen der Ti-Allyl-Gruppe sind durch einen Stern gekennzeichnet.

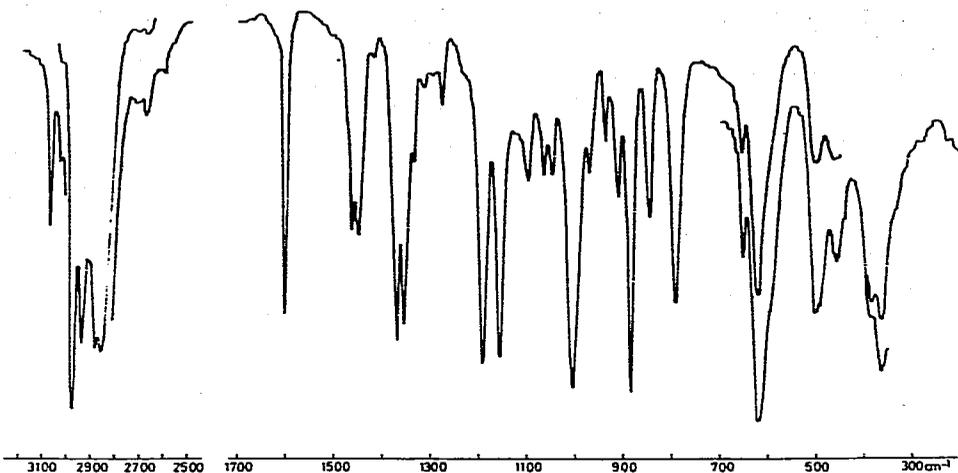


Fig. 3. IR-Spektrum von (III).

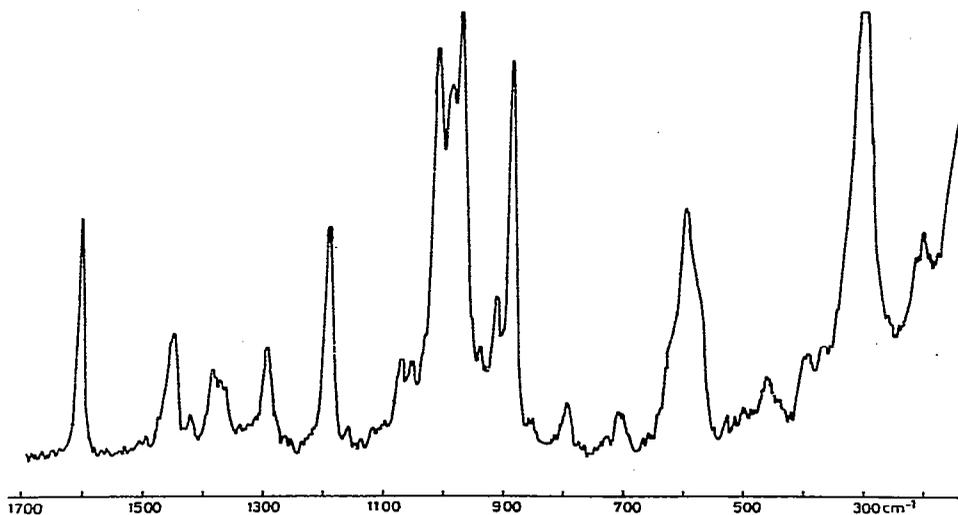


Fig. 4. Raman-Spektrum von (III).

#### IR- UND RAMAN-SPEKTREN

Wir haben von (III), (IV) und (V) IR-Spektren im Bereich von 200–4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen, von (III) zusätzlich ein Raman-Spektrum. Die Spektren werden von Tabelle 2 sowie den Fig. 3 und 4 wiedergegeben.

Wenngleich in den Spektren die Schwingungen der  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Gruppen dominieren, so lassen sich dennoch auf Grund von deren Intensitäts- und Lagekonstanz daneben einige wichtige Schwingungen der Ti-Allyl-Gruppen auffinden. Diese sind in der Zuordnungstabelle durch einen Stern gekennzeichnet.

Von den Schwingungen der  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Gruppe sollten  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  ( $\text{TiN}_3$ ) bei  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  noch am ehesten eine Verschiebung erleiden. Dies ist in der Reihe (III)–

(V) im Vergleich zu  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}$  nicht der Fall. Auch  $\nu(\text{TiC})$  ist recht lagekonstant, wenn man einmal von dem geringfügig angehobenen Wert bei (V) absieht.

Bei den um 970 bzw. zusätzlich in (IV) bei  $828\text{ cm}^{-1}$  gelegenen Schwingungen handelt es sich vermutlich um C-C-Valenzschwingungen der Allyl-Gruppen, deren C=C-Schwingungen bei  $1605\text{ cm}^{-1}$  als starke IR-Banden und polarisierte Raman-Linien erscheinen. Im Propylen liegen diese Schwingungen<sup>1,3</sup> vergleichsweise bei 919 und  $1647\text{ cm}^{-1}$ . Diese Indizien schliessen aus, dass es sich um eine asymmetrische Valenzschwingung einer  $\pi$ -allylischen C=C=C-Einheit handeln kann. Im Einklang mit der Erwartung liegen die C=C-Valenzschwingungen im Gemisch (V) bei grösseren Wellenzahlen bei gleichzeitig geringerer Intensität.

Auf Grund der IR-Spektren, die im Gegensatz zu den viele Grössenordnungen langsameren  $^1\text{H}$ -KMR-Spektren stets von  $\sigma$ -gebundenen Allyl-Verbindungen ausgehen, kann das im vorigen Abschnitt entworfene Bild der Bindungsverhältnisse in den Allyltitan-dialkylamido-Verbindungen bestätigt werden.

#### THERMOLYSE

Die bemerkenswerte thermische Stabilität der Verbindungen (III)–(V), ihre  $^1\text{H}$ -KMR- und ihre Schwingungsspektren decken sich weitgehend mit den Eigenschaften der früher beschriebenen analogen Alkyl-Verbindungen<sup>3</sup>. Dies legte nahe, dass auch die Allyl-Derivate in einem kinetisch kontrollierten Prozess ionisch unter Eliminierung der Allyl-Gruppe als Olefin zerfallen.

Zur Untersuchung der Zerfallsreaktion haben wir wie in Ref. 3 beschrieben die Verbindungen (III)–(V) unter den in Tabelle 3 aufgeführten Bedingungen im Vakuum thermolysiert und die erhaltenen Reaktionsprodukte qualitativ und semi-quantitativ analysiert. Als Folge einer Autokatalyse oder unzureichender Abführung der Zersetzungswärme setzte der Zerfall beim Erreichen der Zersetzungstemperatur unter Gasentwicklung stets spontan ein.

#### Gasförmige Reaktionsprodukte

Wie Tabelle 3 zeigt, entstehen Alkene, deren Kohlenstoff-Gerüste denen der Allylgruppen entsprechen. Auffallend ist der unterschiedliche Zerfall von (III) und (IV). Einerseits zersetzt sich (III) erheblich früher als (IV), zum anderen erreicht die

TABELLE 3

THERMOLYSE VON ALLYLITAN-TRIS(DIALKYLAMIDO)-VERBINDUNGEN

Verbindung	Eingesetzte Menge (mg)	Zers. Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Gasvolumen ( $\text{cm}^3\text{ NN}$ )	Mol % Gas	Zusammensetzung
(III)	1105	130–135	28	35	} Propen
	1090	128–130	30	38	
(IV)	1700	140–145	97	80	Isobuten; Spuren $\text{Et}_2\text{NH}$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ Isobuten
	1240	142–145	61	70	
(Va)/(Vb)	1190	128–130	52	65	Cis- und trans-2-Buten in gleicher Menge, Spuren $\text{Et}_2\text{NH}$ Kein 1-Buten nachweisbar

Gasausbeute bei (III) nur die Hälfte von (IV). Eine mögliche Deutung dieser Befunde geht davon aus, dass (III) im Gegensatz zu (IV) ein aktives,  $\beta$ -ständiges Proton besitzt, das in Konkurrenz zu den  $\text{CH}_2$ -Protonen der  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -Gruppen intermolekular mit einem freigesetzten Allyl abreagiert. Es kann aber auch sein, dass zwar ein ähnlicher Zerfall wie bei IV auftritt, dass jedoch ein Teil der Allylgruppen nicht zu Propen, sondern zu einem anderen Folgeprodukt abreagiert. Wir bemühen uns derzeit um eine Klärung dieser Frage. Versuche mit analogen 1-Alkenyl-Verbindungen zeigen, dass die  $\beta$ -ständigen vinylischen H-Atome die Stabilität und den Zersetzungsweg entscheidend steuern. Bei der Zersetzung von (V) ist wiederum ein analoger Zerfall wie bei den Alkyl-Verbindungen<sup>3</sup> zu erkennen.

Die nicht flüchtigen Zersetzungsprodukte aus (III) und (IV) sind diamagnetisch. Ihre  $^1\text{H}$ -KMR-Spektren deuten auf ein Defizit an  $\text{NCH}_2$ -Protonen gegenüber (III) bzw. (IV) hin.

#### EXPERIMENTELLES

Alle Verbindungen wurden über Grignard-Reaktionen dargestellt. Als typisches Beispiel sei die Darstellung von (III) detailliert beschrieben.

#### $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (III)

Zu 10 g Mg-Spänen in 250 ml Äther wird innerhalb von 3 Stdn. 0.1 Mol (12.1 g) Allyl-bromid getropft, anschliessend auf  $0^\circ$  abgekühlt und mit einer Lösung von 0.044 Mol (15 g)  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}^{14}$  in 100 ml Äther versetzt. Nach beendeter Reaktion wird noch ca. 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt, nach Filtration der Äther abgezogen und bei  $10^{-4}$  mm und  $70^\circ$  Badtemperatur an einen Kühlfinger destilliert. Ausbeute: 10 g (75 %) an (III). (Gef.: N, 13.8.  $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Ti}$  ber.: N, 13.75 %)

#### $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (IV)

Analog zu (III). (Gef.: N, 13.0.  $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Ti}$  ber.: N, 13.15 %)

#### Spektren

$^1\text{H}$ -KMR: Varian HA/HR 60 und A 100, ca. 50%ige Lösungen in Benzol ( $\tau \approx 2.63$  ppm). IR: Beckman IR 12; Flüssigkeitsspektren zwischen KBr- und Polyäthylen-Fenstern; Wellenzahlgenauigkeit  $2-3 \text{ cm}^{-1}$ . Raman: Spex Ramalog; Anregung HeNe 6328 Å; Wellenzahlgenauigkeit  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Thermolyse

Die Analyse der gasförmigen Thermolyseprodukte wurde semiquantitativ über die Schwingungs-Rotations-Spektren vorgenommen; Referenzspektren siehe Ref. 15-17. Die Thermolyserückstände wurden nach der Gouy-Methode auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht.

#### DANK

Wir danken Herrn Dr. F. Höfler, Graz, für die Aufnahme eines Raman-Spektrums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, dem Verband der Chemischen Industrie für ein Stipendium an H.J.N. Diese Arbeit wurde mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

## LITERATUR

- 1 H. BÜRGER, C. KLUSS UND H. J. NEESE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1971) 198.
  - 2 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *Chimia*, 24 (1970) 209.
  - 3 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 129; 21 (1970) 381.
  - 4 G. WILKE, B. BOGDANOVIĆ, P. HARDT, P. HELMBACH, W. KLEIN, M. KRÖNER, W. OBERKIRCH, K. TANAKA, E. STEINRÜCKE, D. WALTER UND H. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157.
  - 5 G. E. COATES, M. L. H. GREEN UND K. WADE, *Organometallic Compounds II*, Methuen, London, 1968, S. 39 ff.
  - 6 L. A. FEDOROV, *Usp. Khim.*, 39 (1970) 1389.
  - 7 H. A. MARTIN UND F. JELLINEK, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 293.
  - 8 H. A. MARTIN UND F. JELLINEK, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 274.
  - 9 E. STEINRÜCKE, Dissertation TH Aachen, (1966).
  - 10 D. J. CRAM UND G. S. HAMMOND, *Organic Chemistry*, 2nd ed., S. 502, McGraw Hill, New York, 1964.
  - 11 J. L. CALDERON, F. A. COTTON, B. G. DEBOER UND J. TAKATS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3801.
  - 12 V. I. KULISHOV, E. M. BRAININA, N. G. BOKIY UND YU. T. STRUCHKOV, *Chem. Commun.*, (1970) 475.
  - 13 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, S. 355, Van Nostrand, New York, 1962.
  - 14 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 376 (1969) 275.
  - 15 E. C. CREITZ UND F. A. SMITH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 43 (1949) 365.
  - 16 D. S. ERLEY UND B. H. BLAKE, *Infrared Spectra of Gases and Vapors*, Vol. II. The Dow Chemical Comp., 1965.
  - 17 R. H. PIERSON, A. N. FLETCHER UND E. S. C. GANTZ, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1218.
- J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 213–222