

## TITAN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN XIII\*. (ORGANOGERMANIUM)TITAN-DIALKYLAMIDE

HANS BÜRGER UND HANS-JOACHIM NEESE

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

(Eingegangen den 21. April 1971)

### SUMMARY

The compounds  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiGePh}_3$  and  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiGePh}_3$  have been prepared from the appropriate titanium bromides and  $\text{LiGePh}_3$ . Their properties,  $^1\text{H}$  NMR and IR spectra are described.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiGePh}_3$  und  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiGePh}_3$  wurden aus den entsprechenden Titanbromiden und  $\text{LiGePh}_3$  dargestellt. Ihre Eigenschaften,  $^1\text{H}$ -KMR- und IR-Spektren werden beschrieben.

---

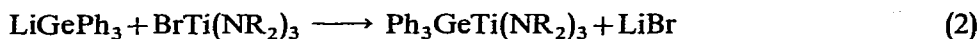
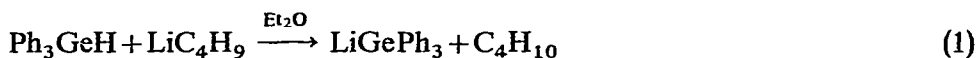
### EINFÜHRUNG

Verbindungen des Ti mit Elementen der 4. Hauptgruppe sind nur in geringer Zahl bekannt geworden<sup>2</sup>. Abgesehen von den bemerkenswerten Verbindungen  $\text{Ti}(\text{SiPh}_3)_4$ <sup>3</sup> und  $\text{Ti}(\text{SnPh}_3)_4$ <sup>4</sup> handelt es sich dabei stets um Cyclopentadienyl-Derivate mit  $\pi$ -Elektronenstabilisierung des  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , z.B. im  $\text{Cp}_2\text{TiGePh}_3$ <sup>5</sup>, bzw. des  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  wie im  $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{GePh}_3)$ <sup>5</sup>.

Nach unseren voraufgegangenen Untersuchungen an  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Kohlenstoff-Verbindungen<sup>1,6</sup> rechneten wir mit der Möglichkeit, dass Titan-Germanium-Bindungen auch durch Dialkylamido-Gruppen ausreichend stabilisiert werden könnten. Wir berichten im folgenden über Darstellung und Eigenschaften von  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ti-GePh}_3$  (I) und  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti-GePh}_3$  (II).

### DARSTELLUNG

Beide Verbindungen lassen sich aus  $\text{HGePh}_3$  und den entsprechenden Titanbromiden<sup>7</sup> nach (1) und (2) in Ausbeuten von ca. 75% darstellen.



\* Für XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN VON (I), (II),  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}^8$ ,  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3^6$  UND  $\text{Ph}_3\text{GeBr}^{9,10}$ 

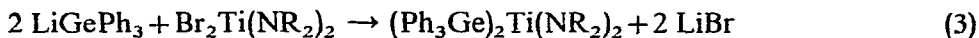
$(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}^8$ IR	(I) IR	$\text{Ph}_3\text{GeBr}^{9,10}$ IR (nur Grund- schwingungen)	(II) IR	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3^6$ IR (ohne $\text{CH}_3$ - Schwingungen)
		168 m 193 m 199 m 221 m ( $\nu(\text{GeBr})$ ) 231 m 246 m		
258 w 286 m 295 m	238 vw 271 m			
		310 s 327 s	310 m	
365 vs	321 s 360 m	379 w 398 vvw 455 s 463 (sh)	340 mb	362 w
590 vs	598 s		599 (sh)	518 s 605 (sh) 620 vs
	676 m 699 vs 735 s 762 w 785 w	615 vvw 676 m 692 vs 735 vs 740 (sh) 805 wb	620 s 677 w 704 vs 735 vs 787 w	
		856 w 875 w	797 s 860 w	793 vs
	922 vw	917 w 921 w	884 vs 920 w	885 vs 911 w
945 vs	950 vs	972 w 977 w 988 (sh) 998 s		
	996 m		1005 vs 1027 w 1053 w	1006 vs 1053 w
1057 m	1022 m 1056 w 1088 s	1025 m 1065 mw 1093 vs	1067 w 1079 s 1097 s	1068 m 1100 w
1121 m 1152 vs	1119 w 1156 s 1187 w	1157 w 1182 mw	1153 vs 1190 vs	1159 vs 1195 vs
1249 vs	1252 s	1264 w	1265 w 1280 w	1282 w 1300 w

TABELLE 1 (Fortsetzung)

(Me <sub>2</sub> N) <sub>4</sub> Ti <sup>B</sup> (IR)	(I) (IR)	Ph <sub>3</sub> GeBr <sup>9,10</sup> IR (nur Grund- schwingungen)	(II) IR	(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiCH <sub>3</sub> <sup>6</sup> IR (ohne CH <sub>3</sub> - Schwingungen)
		1334 mw	1340 (sh)	1338 m
			1356 s	1357 vs
		1378 w	1373 s	1373 vs
			1380 (sh)	
1413 s				
1440 s	1436 vs	1431 vs	1434 vs	1451 s } 1451 s }
1450 s	1457 m	1455 vw	1450 s	
			1462 s	1465 s
	1488 s	1482 s	1486 s	
		1508 w		
		1550 vwb	1550 vw	
	1570 w	1570 vw	1573 vw	
	1582 w	1582 w	1581 m	
		1592 (sh)		
2768 vw	2780 vs			2777 (sh)
2814 vs				
2838 vs	2830 s			2850 vs
2855 vs	2875 vs		2876 s	2873 vs
2907 s	2915 (sh)			
2934 s			2935 s	2936 vs
2959 s			2971 vs	2972 vs
	3005 w			
	3055 (sh)		3053 m	
	3075 m		3075 m	

(I) und (II) wurden durch Kristallisation in Form zitronengelber, in Benzol und Äther sehr gut, in Petroläther mässig löslicher Produkte isoliert, die unter Stickstoff bei Raumtemperatur haltbar sind, sich beim Erhitzen auf  $\sim 100^\circ$  unter Braunfärbung zersetzen und bei  $-20^\circ$  ein Jahr und länger unzersetzt aufbewahrt werden können. Mit CCl<sub>4</sub> zersetzen sie sich unter Braunfärbung.

Bei Versuchen, analog zu (2) nach (3) auch Disubstitutionsprodukte zu er-



halten, fielen einerseits zu geringe Mengen LiBr an, andererseits bildeten sich teerartige Produkte. Auch bei den analogen Ti-C-Verbindungen waren die Disubstitutionsprodukte stets wesentlich instabiler als die einfach substituierten Verbindungen.

#### SPEKTREN

##### <sup>1</sup>H-KMR-Spektren

Die Spektren der in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\sim 20\%$ ige Lösung) gelösten Substanzen zeigen die erwarteten Signale im richtigen Flächenverhältnis. Gegen C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> als inneren Standard ( $\tau \triangleq 8.57$  ppm) wurden die folgenden chemischen Verschiebungen ermittelt:

(i). (I), N-CH<sub>3</sub> Singulett bei  $\tau$  6.88 ppm, GeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> Multiplett bei  $\tau$  2.82 ppm zum Vergleich: [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>TiBr<sup>7</sup> 6.88 ppm.

(ii). (II), N-CH<sub>2</sub> Quartett bei  $\tau$  6.29 ppm, N-C-CH<sub>3</sub> Triplett bei  $\tau$  9.10 ppm, GeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> Multiplett bei  $\tau$  2.81 ppm; zum Vergleich: [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>TiBr<sup>7</sup> 6.24 und 8.96 ppm.

### IR-Spektren

Tabelle 1 gibt die IR-Spektren von (I) und (II) in Nujol- bzw. Tripfenverreibung (die sich im Laufe der Zeit zersetzt) wieder. Zu Vergleichszwecken sind (Me<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Ti<sup>8</sup>, (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>TiCH<sub>3</sub><sup>6</sup> und Ph<sub>3</sub>GeBr<sup>9,10</sup> mit in Tabelle 1 aufgenommen. Qualitativ zeigen die Spektren die weitgehend unveränderten Schwingungen der Bausteine (R<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Ti und GePh<sub>3</sub>. Eine  $\nu$ (TiGe) sollte unterhalb 250 cm<sup>-1</sup> liegen; die Spektren bieten keine ausreichende Evidenz für ihre Zuordnung. Die Zuordnung der übrigen Schwingungen ist identisch mit jener der beiden Fragmente;  $\nu_{as}$ (TiN<sub>3</sub>) zeigt praktisch keine Abweichung zu den Bromiden. (I), 598 cm<sup>-1</sup>, (MeN)<sub>3</sub>TiBr<sup>7</sup> 609 cm<sup>-1</sup>, (II), 620 cm<sup>-1</sup>, (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>TiBr<sup>7</sup> 614 cm<sup>-1</sup>.

Zusammen mit den Elementaranalysen bestätigen die <sup>1</sup>H-KMR- und IR-Spektren die für (I) und (II) angenommenen Strukturen.

### EXPERIMENTELLES

#### (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>TiGePh<sub>3</sub> (I)

10.5 g Ph<sub>3</sub>GeH (aus Ph<sub>3</sub>GeBr und LiAlH<sub>4</sub>) werden mit 15 g 15%iger Lithiumbutyl-Lösung in 50 ml Äther metalliert, die gelbgrüne Lösung bei Raumtemperatur mit 8.5 g (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>TiBr<sup>7</sup> in 50 ml Äther zur Reaktion gebracht, der Äther abgezogen, in Petroläther aufgenommen, LiBr abfiltriert und (I) nach Einengen und Kühlen in Form gelber Kristalle gewonnen. Ausbeute 12 g (76%). (Gef.: N, 8.8. C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>GeN<sub>3</sub>Ti ber.: N, 8.68%.)

#### (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>TiGePh<sub>3</sub> (II)

Analog zu (I). (Gef.: C, 64.8; H, 7.7; N, 7.3; C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>GeN<sub>3</sub>Ti ber.: C, 63.42; H, 7.98; N, 7.39%.)

### DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für ein Stipendium an H.J.N., der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln.

### LITERATUR

- 1 H. J. NEESE UND H. BÜRGER, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 213.
- 2 E. H. BROOKS UND R. J. CROSS, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 227.
- 3 E. HENGGE UND H. ZIMMERMAN, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 153.
- 4 H. M. J. C. CREEMERS, F. VERBEEK UND J. G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 125.
- 5 R. S. P. COUTTS UND P. C. WAILES, *Chem. Commun.*, (1968) 260.
- 6 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 129; *Chimia*, 24 (1970) 209.
- 7 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 370 (1969) 275.
- 8 H. BÜRGER, H. STAMMREICH UND TH. TELXEIRA SANS, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1276.
- 9 J. R. DURIG, C. W. SINK UND J. B. TURNER, *Spectrochim. Acta, Part A*, 25 (1969) 629.
- 10 K. M. MACKAY, D. B. SOWERBY UND W. C. YOUNG, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 611.