

TITAN–STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

XXI*. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN SUBSTITUIERTER CYCLOPENTADIENYL-TITAN-DIALKYLAMIDE

HANS BÜRGER* und ULRICH DÄMMGEN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (B.R.D.)
 (Eingegangen den 30. Mai 1975)

Summary

The preparation of Cp substituted dialkylamido titanium cyclopentadienyls $(R_2N)_3Ti-C_5H_3R'R''$ ($R_2N = Me_2N$, piperidido, $R', R'' = H$, alkyl, $SiMe_3$, $GeMe_3$) by the reaction of $C_5H_4R'R''$ with $(R_2N)_4Ti$ is described. The physical properties of the compounds obtained are listed and their IR and Raman spectra discussed on the basis of a h^5 -CpTi structure. The analysis of the NMR spectra is the subject of the subsequent communication.

Zusammenfassung

Die Darstellung Cp-substituierter Dialkylamido-titan-cyclopentadienyle $(R_2N)_3Ti-C_5H_3R'R''$ ($R_2N = Me_2N$, Piperidido, $R', R'' = H$, Alkyl, $SiMe_3$, $GeMe_3$) aus $C_5H_4R'R''$ und $(R_2N)_4Ti$ wird beschrieben. Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen werden angegeben und ihre IR- sowie Raman-Spektren unter Zugrundelegung einer h^5 -CpTi-Struktur diskutiert. Die Analyse der Kernresonanzspektren ist Gegenstand der folgenden Arbeit.

Einführung

Unter den Cp-Verbindungen der Übergangsmetalle kennt man zahlreiche Beispiele für $\sigma(h^1)$ - und $\pi(h^5)$ -Bindungstypen. Mögliche fluktuierende Eigenschaften der Cp-Gruppe können sich dabei sowohl auf jeden der beiden Bindungstypen selbst als auch auf h^1/h^5 -Gleichgewichte, gegebenenfalls unter Einbeziehung von Zwischengliedern, beziehen. Viele überwiegend kernresonanzspektroskopische Arbeiten haben zur Klärung dieser Problematik beizutragen versucht.

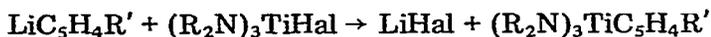
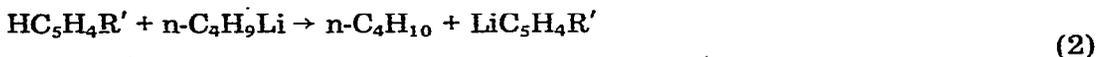
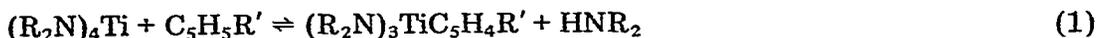
* Für XX. Mitteilung siehe Ref. [1].

In vorausgegangenen Arbeiten konnten wir zeigen, dass Organotitan-Gruppen in Anwesenheit von drei weiteren NR_2 -Liganden am Ti-Atom besondere Eigenschaften aufweisen: So werden Alkyl-Ti-Verbindungen thermisch bis 100°C und höher beständig [2], zerfallen bei Zersetzung ionisch unter Bildung von Alkan [3], und Allyl- sowie Methallyl-Gruppen, also potentielle $3e^-$ -Liganden, treten in dynamische σ -Systeme ein [4].

Hierbei stellte sich die Frage, ob auch der $5e^-$ -Ligand Cp durch NR_2 -Gruppen in ein σ -Bindungsverhältnis gedrängt werden kann. Cyclopentadienyl-titanamide wurden bereits von Lappert et al. beschrieben [5,6]; ihre Struktur wurde auf der Evidenz der ^1H -KMR-Spektren basierend zwar als h^5 angenommen, Cotton et al. [7] konnten am $(h^5\text{-Cp})_2\text{Ti}(h^1\text{-Cp})_2$ jedoch zeigen, dass dynamische σ -Cp-Gruppen ein π -Cp-System vortäuschen können. Es schien uns deshalb angebracht, die Substanzklasse der $\text{CpTi}(\text{NR}_2)_3$ -Verbindungen näher zu untersuchen und dabei abzugrenzen, wie weit Ergebnisse, die an unsubstituierten Cp-Derivaten erhalten wurden, allgemeingültig sind. Unter diesem Aspekt sind auch Synthese und Strukturuntersuchungen von definiert σ -gebundenen Ferrocenyl-titan-dialkylamiden [8,9] zu verstehen, die für die im folgenden beschriebenen KMR-Untersuchungen [10] wichtige Vergleichsdaten liefern.

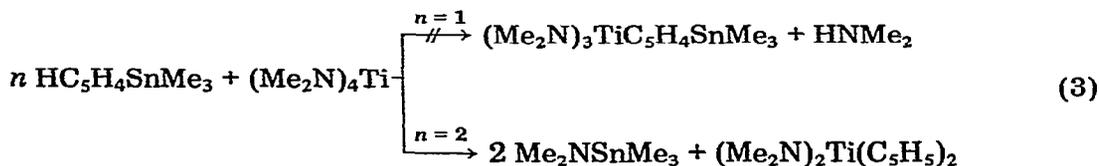
Darstellung

Die im folgenden beschriebenen Cp-Ti-Verbindungen I-XXI sind unter dem Gesichtspunkt ihrer Modelleigenschaften für KMR-Untersuchungen ausgewählt. Zu ihrer Synthese schien neben dem bereits von Lappert [5,6] angegebenen Weg (Gl. 1), der bei zunehmender Grösse der Substituenten R' wegen der relativ geringen thermischen Stabilität eine Modifizierung erforderte, auch Reaktionsweg Gl. 2 möglich.



Die Experimente zeigten jedoch, dass Reaktion 1 zu reineren Produkten und besseren Ausbeuten führte und darüber hinaus eine unkompliziertere Aufarbeitung erlaubte. Nach Gl. 2 wurden daher lediglich die Piperidido-Verbindungen XX und XXI dargestellt.

Bei den Versuchen, nach Gl. 1 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ zu erhalten, ergab sich, dass $\text{HC}_5\text{H}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ein wirksames Reagenz zur Einführung eines Cp-Restes nach Gl. 3 darstellt.

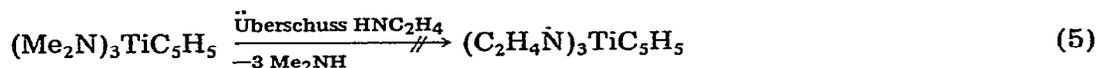


Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Abel [11] beschrieben.

Die auf anderen Wegen nicht darstellbare Verbindung $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{Me}$ liess sich auch analog Gl. 3 nicht synthetisieren. Versuche, den Cp-Ring nach Gl. 4 nachträglich zu substituieren,



blieben ebenso erfolglos wie Experimente, die eine Variation des Amidrestes durch nachträgliche Umaminierung [12] zum Ziel hatten (Gl. 5):



Anhand der ^1H -KMR-Spektren wurden nach Gl. 4 eindeutig Ti-methylierte Produkte identifiziert. Die Zersetzungsreaktionen alkyl-substituierter Cp-Ti-Verbindungen $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{—CHR}'_2$ scheinen hiermit in engem Zusammenhang zu stehen.

Insgesamt konnten neben den bereits von Lappert [5,6] beschriebenen Verbindungen $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{R}'$ (I: R = Me, R' = H, II: R = Me, R' = Me; XV: R = Et, R' = H) und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (XXV) die folgenden Verbindungen $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{R}'$ erstmalig synthetisiert und charakterisiert werden:

- III: R = Me, R' = Et;
- IV: R = Me, R' = CHMe₂;
- V: R = Me, R' = CHEt₂;
- VI: R = Me, R' = CHPh₂;
- VII: R = Me, R' = CMe₃;
- VIII: R = Me, R' = SiMe₃;
- IX: R = Me, R' = SiMe₂Ph;
- X: R = Me, R' = GeMe₃;
- XVI: R₂N = Pip, R' = H; (Pip = Piperidido = NC₅H₁₀)
- XVII: R₂N = Pip, R' = Me;
- XVIII: R₂N = Pip, R' = CHMe₂;
- XIX: R₂N = Pip, R' = CMe₃;
- XX: R₂N = Pip, R' = SiMe₃;
- XXI: R₂N = Pip, R' = GeMe₃.

Einige Verbindungen zersetzten sich während der Aufarbeitung teilweise und enthielten geringe Mengen an Zersetzungsprodukten. Über präparative Einzelheiten informiert Tab. 1. Auch mehrfach substituierte Cyclopentadiene wurden nach Gl. 1 zu Verbindungen des Typs $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_3\text{R}'\text{R}''$ umgesetzt:

- XII: R = Me, R' = Me, R'' = CMe₃;
- XIII: R = Me, R' = Me, R'' = SiMe₃;
- XI: R = Me, R' = CMe₃, R'' = CMe₃.

Methyl-*t*-butyl-cyclopentadien liegt dabei als Isomerengemisch vor. Seine Umsetzung mit $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$ führte folglich zu einem Gemisch von 1,2- und 1,3-disubstituierten Verbindungen.

Das fluktuierende [13] Methyl-trimethylsilyl-cyclopentadien reagierte mit $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$ ebenfalls unter Bildung eines 1,2- und 1,3-Isomerengemisches ab. Das 1,2/1,3-Verhältnis der gebildeten Isomeren konnte mit Hilfe der ^{13}C -KMR-Spektroskopie zu 1/2 bestimmt werden [10].

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

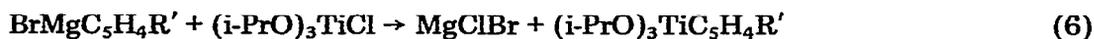
Lfd. Nr.	Verbindung	M.p. (°C)	B.p. (°C/Torr)	Zersetzungstemperatur (Methode) (°C)	Aussehen	Bemerkungen	Ref.
I	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -H	100	50/10 ⁻³	120	orange Kristalle ^a	frisch destilliert	[5]
II	-Me	30	50/<10 ⁻³		rotes Öl		[5]
III	-Et		78/10 ⁻³		rotes Öl		
IV	-CHMe ₂		64/<10 ⁻³		rotes Öl		
V	-CHEt ₂		85/10 ⁻³		rotes Öl		
VI	-CHPh ₂			~100	gelbe Kristalle ^a	enthält HCpCH-(C ₆ H ₅) ₂	
VII	-CMe ₃	25	70/10 ⁻³	80 (KMR)	gelbe Kristalle ^a		
VIII	-SiMe ₃	30	70/<10 ⁻³	90 (KMR)	gelbe Kristalle ^a		
IX	-SiMe ₂ Ph		85/<10 ⁻³	>110 (KMR)	rotes Öl		
X	-GeMe ₃	30	75/<10 ⁻³		gelbe Kristalle ^a		
XII	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₃ (Me)(CMe ₃)		70/<10 ⁻³		rotes Öl	Isomerengemisch	
XIII	(Me)(SiMe ₃)		75/<10 ⁻³		rotes Öl	Isomerengemisch	
XI	(CMe ₃) ₂		90/5 × 10 ⁻³	~100 (KMR)	rotes Öl		
XIV	(Me ₂ N) ₃ Ti Ind		70/10 ⁻³	~70 (KMR)	rotes Öl	enthält (Me ₂ N) ₄ Ti	
XXV	(Me ₂ N) ₂ Ti(C ₅ H ₅) ₂		80/10 ⁻³		rotes Öl		
XV	(Et ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₅		100/2 × 10 ⁻²		rotes Öl		
XVI	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -H	135	100/10 ⁻³	145 (DTA)	gelbe Kristalle		
XVII	-Me		110/10 ⁻³		rotes Öl		
XVIII	-CHMe ₂		110/10 ⁻³		rotes Öl		
XIX	-CMe ₃		155/10 ⁻²		rotes Öl	enthält (Pip) ₄ Ti	
XX	-SiMe ₃		115/10 ⁻³		rotes Öl		
XXI	-GeMe ₃		130/10 ⁻³		rotes Öl	enthält (Pip) ₄ Ti	
	(i-PrO) ₃ TiC ₅ H ₄ -H		60/1.5 × 10 ⁻³		gelbliches Öl		[5]
XXII	-Me		56/10 ⁻³		gelbliches Öl		
XXIII	-CMe ₃		70/5 × 10 ⁻³		gelbliches Öl		
XXIV	-SiMe ₃		80/10 ⁻³		gelbliches Öl		

^a Flüssig rot.

Das 1,2-disubstituierte Cyclopentadien Inden reagierte glatt zu (Me₂N)₃Ti-Ind (XIV) (Ind = Indenyl). Bei der Destillation trat jedoch merkliche Dismutation unter Rückbildung von (Me₂N)₄Ti ein.

Das entsprechend tetrasubstituierte Cyclopentadien Fluoren (Flu) liess sich auch unter drastischen Bedingungen nicht als Substituent einführen. Versuche zur Darstellung von Cl₂Ti(Flu)₂ waren bereits früher [14] gescheitert. Die Tatsache, dass Cl₂Zr(Flu)₂ darstellbar ist [14], aber eine Cl₂Zr(h⁵-Flu)(h³-Flu)-Struktur [15] besitzt, legt nahe, dass primär sterische Gründe die Entstehung der entsprechenden Ti-Verbindung verhindern.

Die zu Vergleichszwecken benötigten Triisopropoxy-Verbindungen (i-PrO)₃TiC₅H₄R' (XXII: R' = Me; XXIII: R' = CMe₃; XXIV: R' = SiMe₃) sind Homologe der bereits bekannten Verbindung (i-PrO)₃TiC₅H₅ [5]. Sie wurden Gl. 2 entsprechend nach Gl. 6 dargestellt.



Die Eigenschaften von XXII-XXIV sind mit in Tab. 1 aufgeführt.

Eigenschaften

Bei allen Dialkylamido-Verbindungen handelt es sich um intensiv gelb bis rot gefärbte, meist flüssige Verbindungen. Die Farbe geht, wie bei den $(\text{R}_2\text{N})_4\text{Ti}$ -Verbindungen, auf $(\text{N} \rightarrow \text{Ti})n \rightarrow d$ -CT-Übergänge zurück. Nur einige Verbindungen sind kristallin bzw. kristallisieren beim Abkühlen, während die meisten dabei glasartig erstarren. I schmilzt in frisch destilliertem Zustand bei 100°C . Ohne erkennbare Veränderung oder Zersetzung geht es jedoch nach einiger Zeit in eine ölige Flüssigkeit über. Entsprechendes gilt für II.

Alle Substanzen sind mit unpolaren organischen Lösungsmitteln offenbar unbegrenzt mischbar. Chlorierte Kohlenwasserstoffe, auch C_6F_6 , zersetzen die Substanzen innerhalb weniger Stunden zu schwarzen Flocken. Bisher scheiterten deshalb alle Versuche, ausgebildete Kristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung zu erhalten.

Alle Verbindungen sind thermisch bis etwa 100°C beständig. Von O_2 werden sie nicht, von Luftfeuchtigkeit mit wachsender Grösse sowohl der Seitenkette als auch der Amidogruppen zunehmend langsamer zu $\text{HC}_5\text{H}_4\text{R}'$, HNR_2 und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ hydrolysiert. Sie sind wesentlich beständiger als die früher beschriebenen σ -Ferrocenyl-Verbindungen [8]. Einzelheiten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Schwingungsspektren

Von allen rein erhaltenen Substanzen wurden IR-Spektren aufgenommen, von der Mehrzahl der Verbindungen auch Raman-Spektren. Die erhaltenen Spektren sind so bandenreich, dass eine Zuordnung der Schwingungen nur in wenigen Fällen mit ausreichender Sicherheit möglich ist. Es zeigt sich allerdings, dass die Spektren im wesentlichen als die Superposition dreier Teilspektren (a) des TiN_3 -Gerüsts (b) des C_5H_4 -Teiles (c) des Ringsubstituenten aufgefasst und interpretiert werden können.

Die Spektren der Verbindungen I-V und VII-X werden daher in der folgenden Tabelle 2 gemeinsam mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ aufgeführt. Die Spektren der übrigen Verbindungen können beim erstgenannten Autor angefordert werden. Die Spektren der freien, nicht metallsubstituierten Cyclopentadiene bieten wegen der hier anzutreffenden grundsätzlich anderen Bindungsverhältnisse keine zusätzlichen Informationen und sind daher nicht wiedergegeben.

Die Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{R}'$

Die Vielzahl der Schwingungen, die bei $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ bei unveränderten Wellenzahlen und mit vergleichbaren Intensitäten auftreten, lässt den Schluss zu, dass die Eigenschaften des N_3Ti -Restes weitgehend denen im $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$ gleichen. Die Zuordnung dieser Banden ist deshalb nach [16] möglich. Die Schwingungen des C_5H_5 -Ringes werden durch Vergleich mit den sicher zugeordneten Spektren anderer Metall- π -cyclopentadienyle [17,18] erkannt.

(Fortsetzung s. S. 302)

TABELLE 2

IR- UND RAMAN-SPEKTREN VON $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$, I-V UND VII-X

$(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$		$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{R}'$ (I-X)					
		I, R' = H		II, R' = Me		III, R' = Et	IV, R' = CHMe ₂
IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	IR
	95vs		70mdp		100wdp		
	162vw						
	202vw dp			217vw			
			250(sh) dp		250(sh) dp		
258w							
286m	280wp		280mp		285mp		
					339mtp	300vw	
365vs	362vw dp						
		385w	380vw dp	385m	380vw dp	380m	380m
				465vw		430w	440w
		525w					
	532vsp		555vsp		555vsp		
590vs	591vw dp	573s		574s	568(sh) dp	572m	573m
		592(sh)		620w	620vw dp		
				640w	638vwp		
				675w			677vw
				740s			
		750vw					
		795vs	788vw dp	790vs	790vw dp	785s	787s
		845vw					
		865vw		855m	853vw dp	857w	855m
							883vw
	942(sh) dp		938(sh) dp			915vw	
945vs	965mp	955vs	952sp	950vs	944(sh) dp	950vs	950vs
					960sp	964(sh)	964(sh)
		997w		999vw			1003vw
		1017m				1033vw	
		1045s		1045s	1049vw tp	1045w	1045m
1057m	1057vw dp	1051(sh)					
	1077vw dp		1065vw dp		1068vw tp		
		1098vw		1098vw			
1121vw	1119vw dp	1120(sh)		1116m	1113vw dp	1117w	1120w
			1128wp		1126vwp		
		1140s		1137s	1138vw dp	1138m	1138m
1152vw	1154vw dp						1187vw
		1237s	1226mtp	1236s	1232mp	1237m	1236m
1249vs	1248vstp	1248s					
						1320vw	1315vw
		1365w	1355vw dp	1360vw			1360w
		1374w		1374w	1373vwp		
			1386vw dp	1381vw			1377vw
			1405vw dp		1398vw dp		1393vw
	1399vw dp						

							Zuordnung	
V, R' = CHEt ₂		VII, R' = CMe ₃	VIII, R' = SiMe ₃		IX, R' = SiMe ₂ Ph	X, R' = GeMe ₃		
IR	Ra	IR	IR	Ra	IR	IR	Ra	
	110vs			110m			108w	
			210vw				215(sh)	
			215vw					
			241w	240(sh)dp		245vw		τ NC ₂
	260(sh)	260vw		276mp			277m	δ NC ₂
	287w		309vw			310w		
				332mp	335vw	340w	333w	
384m		380m	380w	383wdp	370vw	390w	381vw	
			417w	410vwp		420m	405(sh)	
					438m			
	455vw	456w			468m			
490vw	479vw			550(sh)p				
				565vsp			561vs	ν_s TiN
567m	561vs		573m		578s	580s		ν_{as} TiN
		573s			611vw	615vw		
	610vw		630w	630wp		635m	628w	
			638vw			642w	638(sh)	
					660w			
	674vw	680w	675vw			680w		
			690vw	690vwdp		695w	692vw	
					704s			ρ_s (Si)CH ₃
					735m			
			752m	755vwdp		760m	755vw	
					776s			ρ (Si)CH ₃
	775vw	782vs						
796s	790vw	796vs	796s	800vw dp	811vs	799vs	805vs	
	843vw		835vs	838vw dp	832s	826vs		ρ_{as} (Si)CH ₃ , ν_3
855w	855vw	853m	855w	860vw dp				ν_7
	865vw		870w	870vw dp	875w	867m		
		888vw						
			905s	907vwp	907w	905vw	906vw	
953vs	949(sh)	950s	950vs	950mdp	955vs	952vs		ν_s NC ₂
960(sh)	962s	960(sh)	965(sh)	965sp	960(sh)	965(sh)	962m	
	1001vw							$\nu_6?$
		1020vw						
1045w	1040(sh)		1045s	1045vw dp	1048s	1048s	1045vw	
	1052vw			1059vw dp				
	1069vw				1065vw	1060(sh)	1067vw	ν_{as} NC ₂
	1080vw							
1117w	1115vw	1117w	1117w	1117vwdp	1115s	1117m	1115vw	ρ CH ₃
								ν_3
1140m		1139m	1138m	1138vwdp	1140s	1140s	1137vw	
		1159w						
	1180vw	1190vw		1179vwp	1184m	1175w	1177vw	
	1210(sh)	1202vw	1198vw	1198vwp			1195vw	
1238m	1233s	1237w	1236m	1234sp	1240s	1240(sh)	1233m	ν_{10b}
			1245s		1250s	1250vs		δ_s (Si,Ge)CH ₃
	1286vw	1276w			1300vw	1290vw		
	1310vw		1315vw	1315vwdp	1320vw	1320vw		
1340vw								
		1359vw	1367vw	1370vwdp	1370w	1370vw	1369vw	ν_{12}
1380w		1382vw						
		1395w		1395vwdp			1395vw	

TABELLE 2 (Fortsetzung)

$(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$		$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{R}'$ (I-X)					
		I, R' = H		II, R' = Me		III, R' = Et	IV, R' = CHMe ₂
IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	IR
1413g	1418vwdp	1415s		1412s	1410vwdp	1412m	1414m
	1427vwp		1434vwp				
1440s	1438vwdp				1440(sh)dp		
1450s		1449s	1451vwdp	1450s		1450m	1450m
	1466vwdp			1499w	1460vwdp		
					1495vwdp		1490vw
		1590vw					
2768vs	2767vsp	2760s	2756vsp	2760vs	2760vstp	2760vs	2760vs
2814vs	2813mp	2807s	2801sp	2807s	2802sp	2810vs	2807vs
			2827mdp		2828wdp		
2838vs	2843mdp	2848vs	2842sp	2848vs	2845sp	2845vs	2845vs
2853vs	2857mp						
		2890(sh)	2882wtp	2890(sh)	2890(sh)	2890(sh)	2895(sh)
2907s	2903vwdp						
2934s	2928						
2959s	2955	2960s		2975s		2970s	2970s
				3090vw	3087dp	3090vw	3090vw
		3100w	3105vwp		3110p		

Versuche, die Spektren nach [19] zu interpretieren, blieben widersprüchlich. Einige Schwingungen im Spektrum von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{Me}$, das in seinem N_3Ti -Teil dem der nicht-substituierten Verbindung entspricht, treten auch in den Spektren anderer Metall- π -methylcyclopentadienyle auf [18,20]. Die Schwingungen des Cyclopentadienylrestes lassen sich durch die Reihe der höheren Homologen verfolgen.

Charakteristische Schwingungen der Ringsubstituenten lassen sich nur für die Si- bzw. Ge-substituierten Verbindungen eindeutig zuordnen. Die Schwingungen der Alkyl-Seitenketten liegen dagegen im Bereich der NR_2 -Gruppen-

TABELLE 3

ERKLÄRUNG DER RING-SCHWINGUNGEN IN TABELLE 2

Symbole		Angenäherte Schwingungsformen	
C_5H_5 nach [17,18]	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ nach [18,19]		
ν_1	ν_1	CH str.	
ν_2	ν_2	CH bend. (I)	
ν_3		Ring breath.	
	$\nu_{5a,b}$	CH str.	
ν_6		CH bend. (II)	
ν_7	ν_7	CH bend. (I)	
	ν_{9b}	CH str.	
ν_{10}		CH bend. (II)	
	ν_{10b}	CH bend. (I)	
ν_{12}	ν_{12}	CC str.	

								Zuordnung
V, R' = CHEt ₂		VII, R' = CMe ₃		VIII, R' = SiMe ₃		IX, R' = X, R' = GeMe ₃		
IR	Ra	IR	IR	Ra	IR	IR	Ra	
1414m	1414vw 1420(sh)	1411s	1415m	1414vw dp	1415s 1430m	1415s	1413vw 1420(sh)	δ CH ₃
1455s	1450(sh) 1462vw 1485vw	1450m 1455(sh) 1490w	1450m	1450vw dp 1463vw dp	1450m 1490w	1450s	1447(sh) 1463vw	
						1510vw 1525vw		
2775s	2761vs 2805s 2834s 2849s	2760vs 2805vs	2760vs	2760vsp 2803sp 2835(sh) 2832s dp 2850vs 2847sp	2770(sh) 2808vs	2770vs 2820vs 2860vs	2763vs 2806vs 2835(sh) 2852vs	
2860vs	2871s 2892(sh)	2900s	2900s	2890mp	2900s	2900s	2892vs	
2940(sh)	2930w							
2980s	2951w 3065vw 3082vw	2962s	2965s	2950vw dp 3080vw dp	2970s 3055w 3079w	2970s	2955w 3075vw	
3110vw	3110vw	3100vw	3090vw	3100vw p		3100w	3106vw	ν _{5a,b} , ν _{9a} ν ₃ CH, ν ₁

schwingungen. Insgesamt stehen die Schwingungsspektren mit einer π -Cp-Struktur im Einklang. Die Ring-Schwingungen in Tabelle 2 sind entsprechend Tabelle 3 benannt.

Experimentelles

Ausgangssubstanzen

(Me₂N)₄Ti, (Et₂N)₄Ti und Pip₄Ti wurden nach [21], (i-PrO)₃TiCl nach [22] und (Pip)₃TiCl nach [23] erhalten. Inden, Fluoren und die Dimeren von HC₅H₅ und HC₅H₄Me standen als Handelsprodukte zur Verfügung. Die Dimeren wurden thermisch gespalten und frisch destilliert. Alle übrigen Cyclopentadienyle wurden nach Literaturvorschriften [24-30] bzw. als Homologe der dort beschriebenen Verbindungen synthetisiert.

Tris(dialkylamido)-titan-cyclopentadienyle I-XXI nach Gl. 1

Ca. 0.02 Mol (4.5 g) (Me₂N)₄Ti in 50 ml Äther werden mit 0.05 Mol frisch destilliertem HCp versetzt und bis zum Ende der R₂NH-Entwicklung (Blasen-zähler) unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird das zurückbleibende tiefrote Öl im Feinvakuum in einer Kurzwegapparatur destilliert. Ausbeuten 60-80%, bei grossen Ansätzen fast quantitativ. Nach Lappert [5] (Umsetzung in siedendem Benzol) fielen alle Verbindungen (Me₂N)₃TiC₅H₄CHR'R' durch (Me₂N)₃TiC₅H₅ verunreinigt an.

Tris(piperidido)-titan-cyclopentadienyle XIX und XX nach Gl. 2

0.02 Mol $(\text{Pip})_4\text{Ti}$ in Petroläther (b.p. 70°C) werden mit 0.06 bis 0.08 Mol des frisch destillierten Cyclopentadiens versetzt und mehrere Stunden (HCp, 4 h, CpSiMe_3 , 8 h) zum Sieden erhitzt. Dann wird wie vorstehend verfahren. Unter diesen Bedingungen wurde keine Abspaltung der Seitenkette des Cyclopentadienylringes beobachtet.

Triisopropoxy- bzw. Tris(piperidido)-titan-cyclopentadienyle XXII-XXIV nach Gl. 6

Zu einer aus 0.1 g Atom Mg und 0.1 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in Äther bereiteten Grignardverbindung werden 0.1 Mol frisch destilliertes HCp gegeben und bis zur Beendigung der Äthanentwicklung mehrere Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen setzt sich ein grünes Kristallisat ab, das durch Zugabe weiteren Äthers leicht gelöst wird. Diese Lösung tropft man bei -10 bis 0°C zu einer Lösung von 0.08 Mol $(\text{Pip})_3\text{TiCl}$ bzw. $(i\text{-PrO})_3\text{TiCl}$ in Petroläther, befreit nach Beendigung der Reaktion die erhaltene Suspension unter vermindertem Druck vom grössten Teil des Äthers, filtriert die Mg-Salze über eine Umkehrfritte ab und reinigt den öligen Rückstand durch eine Kurzwegdestillation. Ausbeute 40 bis 60%.

Versuche zur Darstellung ringsubstituierter Tris(diäthylamido)-titan-cyclopentadienyle

Es ist anzunehmen, dass Versuche, $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ nach Gl. 1 darzustellen, bereits früher scheiterten [5].

$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ nach Gl. 2. 1.6 g (0.02 Mol) frisch destilliertes $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3$ in 100 ml Benzol wurden mit 8.5 g einer 15%ig. LiBu-Lösung in n-Hexan versetzt und bis zum Ende der Gasentwicklung erwärmt. Dann wurde in der Kälte eine Lösung von 5.1 g (0.015 Mol) $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}$ [31] in 100 ml Benzol zuge tropft. Auch nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluss war die typische Rotfärbung der Suspension nicht zu beobachten. Die gebildeten Li-Salze wurden darauf abfiltriert, das zurückbleibende gelbe Öl destilliert (bp. $85^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) und im Destillat $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}$ identifiziert.

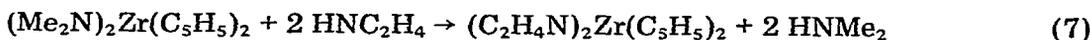
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ nach Gl. 3. 3 g (0.009 Mol) $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Ti}$ in 10 ml Benzol und 2 g (0.009 Mol) $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3$ in 10 ml Toluol wurden mehrere Stunden auf $80\text{-}100^\circ\text{C}$ erhitzt, ohne dass eine Rotfärbung auftrat. Nach dem Einengen im Vakuum und anschliessender Vakuumdestillation (10^{-3} Torr, Bad 70°C) liess sich ein Gemisch der Ausgangsstoffe isolieren, das durch erneute Vakuumdestillation in seine beiden Bestandteile getrennt werden konnte.

Versuche zur Darstellung von $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Voraufgegangene Versuche von Lappert, $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entsprechend der analogen Dimethylamido-Verbindung aus $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ darzustellen, waren offenbar fehlgeschlagen. Deshalb wurde versucht, nach Gl. 2 unter anderen Bedingungen diese Verbindung zu erhalten. 8.3 g (0.025 Mol) $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{TiBr}_2$ [31] in Petroläther wurden zu einer Aufschlammung von LiC_5H_5 im gleichen Lösungsmittel getropft. Nach etwa ein-stündigem Erhitzen unter Rückfluss wurden die Li-Salze abfiltriert und die verbliebene Lösung im Vakuum eingeengt. Dabei bildeten sich rotgelbe Kristalle (m.p. $\sim 60^\circ\text{C}$) aus. Beim Versuch, diese bei $104\text{-}106^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr zu sublimieren, wurde ein rotes Öl erhalten, aus dem sich langsam ein gelber Festkörper abschied.

Nach Aussage der ^1H -KMR-Spektren handelt es sich hierbei um $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ und $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}$. Das schlechte erzielbare Vakuum von 10^{-2} Torr deutet auf eine gleichzeitige Zersetzung hin. Ergebnisse dieser Art liessen sich in weiteren Versuchen reproduzieren. Reaktionsverhalten und Elementaranalysen lassen die Annahme zu, dass sich das offenbar mässig stabile $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Br}$ gebildet hat, dessen Dismutationsprodukte dann teilweise isoliert werden konnten.

Versuche zur Metallierung und Substitution von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ nach Gl. 4. Die bei Ferrocenen mögliche Ringsubstitution über eine Metallierung sollte es erlauben, eventuelle Partialladungen der Ring-H-Atome festzustellen und eine Zerewitinoff-ähnliche Bestimmung aktiven Wasserstoffs vorzunehmen. 3.6 g (0.014 Mol) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ in 20 ml Petroläther wurden mit 12 g LiBu in n-Hexan versetzt. Dabei erwärmte sich die Lösung ohne Gasentwicklung geringfügig und färbte sich braun. Nach Zusatz von 4.3 g (0.03 Mol) MeJ erwärmte sich die Lösung stärker; ausfallendes Li-Salz wurde abfiltriert. Nach Einengen im Vakuum destillierte bei 50°C Badtemperatur/ 10^{-3} Torr neben $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ ein Ti-methyliertes Produkt (τ 9.52 ppm, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiMe}$ [2] 9.53 ppm) über. Versuche, in weiteren Ansätzen ein Zwischenprodukt aus $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ und LiBu abzufangen, scheiterten. Mit Hilfe der ^1H -KMR-Spektroskopie liess sich an der Reaktionslösung keine Veränderung des Ringprotonensignals feststellen.

Versuche zur Umaminierung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ nach Gl. 3. Entsprechend der Umaminierung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Aziridin gemäss Gl. 7 [12]:



wurde versucht, eine eventuell kristalline und für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Substanz zu erhalten. Hierzu wurden 5 g (0.025 Mol) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ in 30 ml Äther mit 5 ml (0.12 Mol) Aziridin versetzt und mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Eine Entwicklung von HNMe_2 war nicht zu beobachten, bei der

TABELLE 4
ANALYSEN

Nr.	Summenformel	Mol.- Gew. ber.	C		H		N		Ti	
			gef.	(ber.)	gef.	(ber.)	gef.	(ber.)	gef.	(ber.)
III	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Ti}$	273.28	57.0	(57.13)	10.1	(9.95)	15.4	(15.38)	17.3	(17.53)
IV	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Ti}$	287.30	57.8	(58.52)	10.3	(10.17)	14.6	(14.62)	16.8	(16.67)
V	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Ti}$	315.37	59.8	(60.94)	9.8	(10.56)	13.4	(13.32)	15.0	(15.19)
VII	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Ti}$	301.34	59.3	(59.79)	9.8	(10.37)	14.1	(13.94)	15.8	(16.29)
VIII	$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiTi}^a$	317.40	51.3	(52.97)	—	(9.84)	13.2	(13.25)	14.9	(15.09)
IX	$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{SiTi}$	379.48	60.0	(60.14)	8.6	(8.77)	11.1	(11.07)	—	(12.62)
X	$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{GeTi}$	361.91	46.2	(46.34)	8.7	(8.81)	11.7	(11.58)	—	(13.54)
XI	$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Ti}$	357.44	—	(63.84)	—	(10.99)	11.9	(11.75)	13.6	(13.40)
XII	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Ti}$	315.34	—	(60.14)	—	(10.55)	15.1	(15.18)	13.3	(13.32)
XIII	$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{SiTi}$	331.44	53.6	(54.35)	10.1	(10.03)	12.8	(12.67)	14.2	(14.45)
XVI	$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Ti}$	365.42	65.7	(65.73)	9.0	(9.29)	11.5	(11.49)	12.8	(13.10)
XVII	$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Ti}$	379.44	66.3	(66.47)	10.0	(9.82)	11.3	(11.07)	12.4	(12.62)
XVIII	$\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{Ti}$	407.51	67.5	(67.79)	9.7	(10.14)	10.1	(10.31)	11.2	(10.94)
XXII	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Ti}$	304.29	59.0	(59.21)	9.0	(9.28)	—	—	15.3	(15.47)
XXIII	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Ti}$	346.37	62.8	(62.42)	—	(10.97)	—	—	13.7	(13.83)
XXIV	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{SiTi}$	362.45	56.5	(56.33)	9.2	(9.65)	—	—	13.2	(13.21)

^a Si gef. (ber.) 8.9 (8.85).

Aufarbeitung fiel unverändertes $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ an. Entsprechende Versuche in höhersiedenden Lösungsmitteln (Benzol/Toluol) führten zum gleichen Ergebnis.

Analysen

C und H wurden durch Halbmikroanalyse, N nach Kjeldahl, Ti gravimetrisch als TiO_2 und Si titrimetrisch als K_2SiF_6 bestimmt (Tabelle 4).

Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Gerät Beckman IR 12; kapillar bzw. Nujolverreibungen, KBr und Polyäthylenfenster. Wellenzahlgenauigkeit scharfer Banden $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$. Die Raman-Spektren registrierte ein Gerät Cary 82, Anregung Kr^+ 6471 Å, 200-500 mW, 1 mm Kapillaren. Wellenzahlgenauigkeit $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen sowie finanzielle Unterstützung, dem Verband der Chemischen Industrie für Sachspenden und ein Stipendium an U.D. 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 H. Bürger und H.J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 209.
- 3 H. Bürger und H.J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 381.
- 4 H. Bürger und H.J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 213.
- 5 G. Chandra und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 1940.
- 6 G. Chandra und M.F. Lappert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1 (1965) 83.
- 7 J.L. Calderon, F.A. Cotton und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3587.
- 8 H. Bürger und C. Kluess, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 269.
- 9 C. Kluess, Dissertation, Braunschweig (1975).
- 10 U. Dämmgen und H. Bürger, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 307.
- 11 E.W. Abel und S. Moorhouse, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 227.
- 12 A.D. Jenkins, M.F. Lappert und R.C. Srivastava, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 165.
- 13 A. Davison und P.E. Rakita, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289.
- 14 E. Samuel und R. Sutton, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 156.
- 15 C. Kowala, P.C. Wallis, H. Weigold und J.A. Wunderlich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 993.
- 16 H. Bürger, H. Stammreich und Th.T. Sans, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1276.
- 17 D.J. Parker und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 480.
- 18 D.M. Adams und A. Squire, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 381.
- 19 H.P. Fritz, *Adv. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 239.
- 20 D.J. Parker und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1040.
- 21 D.C. Bradley und I.M. Thomas, *Proc. Chem. Soc.*, (1959) 228, D.C. Bradley und I.M. Thomas, *J. Chem. Soc. A*, (1960) 3357.
- 22 E. Benzing und W. Kornicker, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2263.
- 23 H. Bürger und U. Dämmgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 394 (1972) 209.
- 24 R. Riemschneider, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 641.
- 25 R. Riemschneider und E.B. Grabitz, *Monatsh. Chem.*, 89 (1958) 748.
- 26 R. Riemschneider, *Monatsh. Chem.*, 90 (1959) 586.
- 27 K. Hafner, *Liebigs Ann. Chem.*, 606 (1957) 79, J. Thiele, *Chem. Ber.*, 33 (1900) 666.
- 28 H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 323.
- 29 T. Leigh, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3294.
- 30 K. Jones und M.F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 22.
- 31 H. Bürger und H.J. Neese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 370 (1969) 275.