

TITAN–STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

XXII*. ¹H- UND ¹³C-KMR-SPEKTREN SUBSTITUIERTER DIALKYLAMIDO-TITAN-CYCLOPENTADIENYLE

U. DÄMMGEN* und H. BÜRGER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. Mai 1975)

Summary

The ¹H and ¹³C NMR spectra of various cyclopentadienyl titanium dialkylamides (R₂N)₃TiC₅H₃R'R'' (R₂N = Me₂N, piperidido; R', R'' = H, alkyl, SiMe₃, GeMe₃) and some related compounds have been recorded and analyzed concerning the structure of these compounds. Increasing the size of R, R' and R'' causes a bending of the ring from a h⁵ type structure as in (R₂N)₃TiC₅H₅ in the direction of a h² type in (R₂N)₃TiC₅H₃R'R''. The indenyl compound (Me₂N)₃TiInd probably has a h³ structure.

Zusammenfassung

Die ¹H- und ¹³C-KMR-Spektren einiger Cyclopentadienyl-titan-dialkylamide (R₂N)₃TiC₅H₃R'R'' (R₂N = Me₂N, Piperidido; R', R'' = H, Alkyl, SiMe₃, GeMe₃) und einiger verwandter Verbindungen wurden aufgenommen und im Hinblick auf Strukturinformationen ausgewertet. Wachsende Grösse von R, R' und R'' verursacht eine Abwinkelung des Ringes von einer h⁵-Struktur im (R₂N)₃TiC₅H₅ in Richtung auf einen h²-Bindungstyp im (R₂N)₃TiC₅H₃R'R''. Die Indenylverbindung (Me₂N)₃TiInd besitzt wahrscheinlich eine h³-Struktur.

Einführung

Die Strukturen der Cyclopentadienyl(Cp)-Verbindungen von Haupt- und Nebengruppenmetallen haben in der letzten Zeit besonderes Interesse gefunden. Arbeiten von Cotton et al. [2,3] über Ti(C₅H₅)₄, die zeigen, dass in dieser Verbindung der Cp-Rest sowohl σ- (h¹) als auch π-gebunden (h⁵) auftritt und in

* Für XXI. Mitteilung siehe Ref. [1].

der KMR-Zeitskala je nach Temperatur unterschiedliches dynamisches ($\sigma \leftrightarrow \sigma$, $\sigma \leftrightarrow \pi$) Verhalten zeigt, liessen die Frage nach der Struktur von Tris(dialkylamido)-titan-cyclopentadienylen erneut offen erscheinen. Eine σ -CpTi-Struktur gewann eine gewisse Wahrscheinlichkeit durch die Feststellung, dass sich entsprechende (Meth-)allyle $(R_2N)_3Ti[CR(CH_2)_2]$ ($R = H, Me$) [4] im Gegensatz zu anderen π -Ti-Allyl-Verbindungen [5,6] in der 1H -KMR-Zeitskala als σ -dynamisch herausstellten.

Cp-titan-dialkylamide kristallisieren so schlecht, dass noch keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. So musste versucht werden, mit Hilfe spektroskopischer Methoden zu Strukturaussagen zu gelangen. Da die Elektronenspektren von der intensiven und breiten $N| \rightarrow Ti-CT$ -Absorption beherrscht werden und die Schwingungsspektren wegen ihrer Kompliziertheit nur schwierig zu deuten sind, besteht eine der Möglichkeiten darin, über eine Substitution des Cp-Ringes dessen Einlinien-KMR-Spektrum so zu stören, dass Rückschlüsse auf die Gesamtstruktur gezogen werden können. Zudem lassen sich σ -dynamische Strukturen durch Substitution im fluktuierenden Molekülteil wegen ihrer vergrößerten Trägheitsmomente bei höheren Temperaturen "einfrieren" als unsubstituierte. Dies wird durch Ergebnisse von 1H -KMR-Untersuchungen am dynamischen $ClHgC_5H_4CMe_3$ belegt [7].

Dennoch erwies sich eine Auswertung der 1H -KMR-Spektren der Verbindungen $(Me_2N)_3TiC_5H_4MMe_3$ ($M = C, Si, Ge$) (jeweils ein "scharfes Singulett" für die Cp-Protonen) als nicht schlüssig. Erst systematische KMR-Untersuchungen an einer Reihe homologer Verbindungen klärten die Zufälligkeit dieses Ergebnisses auf und führten auf ein Modell mit einer π -CpTi-Struktur.

Die Darstellung der für diese Untersuchungen benötigten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(R_2N)_3TiC_5H_3R'R''$ ist in der voranstehenden Arbeit [1] beschrieben.

1H -KMR-Spektren

Da die Cp-Teilspektren höherer Ordnung sind, lassen sich die Strukturkriterien, chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten, nur aus den hochaufgelösten Spektren durch Rechnungen ermitteln.

Monosubstituierte Cyclopentadienyle $(R_2N)_3TiC_5H_4R'$. Der C_5H_4 -Rest monosubstituierter Cp-Verbindungen stellt ein $AA'BB'$ -Spin-System dar. Die Bezeichnungen sind aus Fig. 1 ersichtlich. Auswertungen nach [8,9,10] erlauben

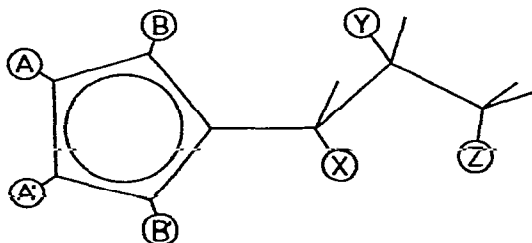


Fig. 1. Benennung des Spin-Systems im C_5H_4-R' -Rest

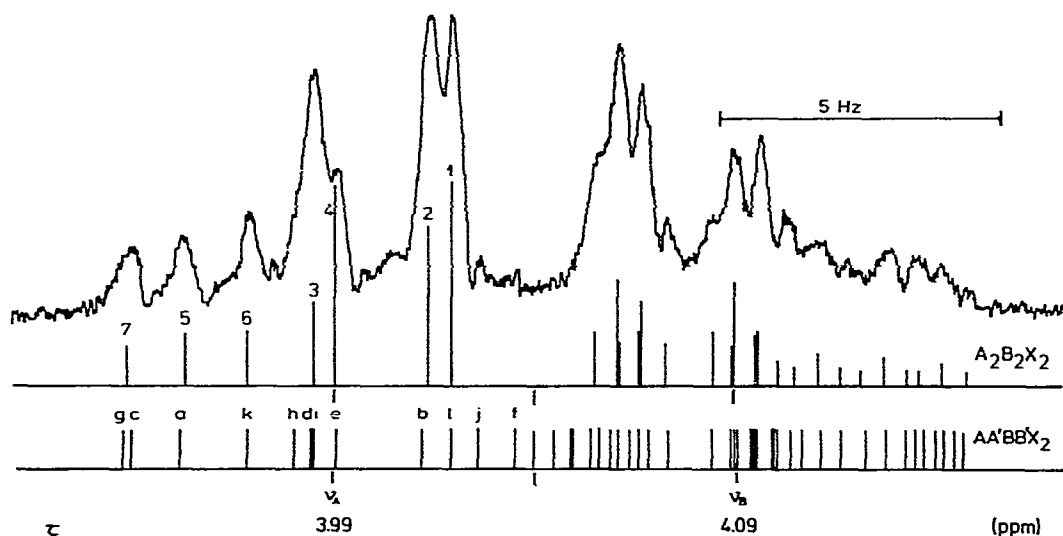


Fig. 2. ^1H -KMR-Spektrum des Cp-Teils im $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Me}$ (III)

die Zuordnung sämtlicher Signale und die Bestimmung der Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten. Rechnungen zeigten, dass die $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spektren der alkylsubstituierten, nicht dagegen der silylsubstituierten Verbindungen innerhalb der Messgenauigkeit von etwa 0.1 Hz nach [11] als A_2B_2 -Spektren ausgewertet werden können. Lediglich die Intensität von Linie 4 wird falsch wiedergegeben. Als Beispiel ist in Fig. 2 das Spektrum von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{Me}$ abgebildet und den beiden berechneten Spektren gegenübergestellt.

Zum Cp-Ring α -ständige Protonen X rufen eine Weitbereichskopplung mit den B-Protonen des Ringes hervor, mit deren Hilfe sich die Ringsignale eindeutig zuordnen lassen. Die experimentellen Einzelheiten und die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Die Spektren der obengenannten Verbindungen sind temperaturabhängig. In ihnen ändert sich im Gegensatz zu den ebenfalls temperaturabhängigen Spektren von h^1 -dynamischen Metallcyclopentadienylen lediglich die innere chemische Verschiebung ($\Delta\tau$), das $\text{AA}'\text{BB}'$ -Kopplungsmuster bleibt stets erhalten. Fig. 3 gibt einige Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit von $\Delta\tau$ wieder.

Disubstituierte Cyclopentadienyle $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_3\text{R}'\text{R}''$. Von diesen Verbindungen liess sich nur das Hochtemperaturspektrum der 1,3-Di-*t*-butyl-Verbindung ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{CMe}_3$) (XI) als A_2B -Spektrum nach [11] auswerten, da XII und XIII als Isomerengemische vorliegen. Zusammen mit den Spektren der hier abgehandelten Verbindungen ist in Tabelle 3 auch jenes von $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2]_2$ aufgeführt, das aus der in [12] wiedergegebenen Zeichnung berechnet wurde.

Auswertung der Spektren des Indenylrestes. Spektren von Metall- π -Indenyl-Verbindungen sind bisher nur in wenigen Fällen vollständig beschrieben worden [15]. Das Indenyl-Gesamtspektrum lässt sich in die isolierten Teilspektren des Cp-Teils (AB_2 -System) und des *o*-Phenylen-Teils ($\text{KK}'\text{LL}'$ -System) gliedern. Weitreichende Kopplungen zwischen Protonen unterschiedlicher Ringe sind mit Ausnahme von $J(\text{BK}')$ nicht zu erwarten. $J(\text{BK}') \neq 0$ lässt allerdings eine eindeutige Zuordnung der Signalgruppen zu K bzw. L zu.

(Fortsetzung s. S. 313)

TABELLE 1

¹H-KMR-SPEKTREN NICHT- UND MONOSUBSTITUIERTER DIALKYLAMIDO-TITAN-CYCLOPENTA-DIENYLE (bezogen auf TMS = 10.00, C₆H₆ = 2.63 bzw. C₆H₁₂ = 8.56 ppm)

Lfd. Nr.	Verbindung	Lsm.	Innerer Stand.	Chemische Verschiebungen τ (ppm)		
				NC-H	NCC-H NCCC-H	A
I	(Me ₂ N) ₄ Ti	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.75s		
II	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -H	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.84s		3.89s
III	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -Me	C ₆ H ₆	TMS	6.71s		3.92m
IV	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -CH ₂ Me ^a	C ₆ H ₆	TMS	6.75s		3.99m
V	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -CHMe ₂	C ₆ H ₆	TMS	6.71s		4.13m
VI	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -CHEt ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	6.81s		3.94m
VII	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -CHPh ₂	C ₇ D ₈	TMS	7.00s		4.06m
VIII	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -CMe ₃	TMS	TMS	6.93s		3.90s
IX	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -SiMe ₃	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.74s		3.95s
X	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -SiMe ₂ Ph	TMS	TMS	6.93s		3.90s
XXV	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -GeMe ₃	C ₇ D ₈	TMS	6.75s		3.72s
XV	(Me ₂ N) ₂ Ti(C ₅ H ₅) ₂	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₂	6.89s		3.94s
XVI	(Et ₂ N) ₄ Ti	TMS	TMS	6.93s		3.93s
XVII	(Et ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₅	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.83s		3.73s
XVIII	(Pip) ₄ Ti	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.96s		4.11s
XIX	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -H	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.23q	8.70t	
XX	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -Me	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.40q	8.95t	3.96s
XXI	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -CHMe ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.18m	8.25m	
XXII	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -SiMe ₃	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.20m	8.95m	3.70s
XXIII	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -GeMe ₃	C ₆ H ₆	TMS	6.37m	8.64m	4.17m
XXIV	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -CHMe ₂	C ₇ D ₈	TMS	6.39m	8.52m	4.14m
XXV	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -SiMe ₃	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.20m	8.33m	3.67m
XXVI	(Pip) ₃ TiC ₅ H ₄ -GeMe ₃	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.21m	8.37m	3.64m

^a Fig. 2. ^b >350 K. ^c <255 K. ^d >280 K.

TABELLE 2

¹H-KMR-VERGLEICHSSPEKTREN EINIGER MONOSUBSTITUIERTER Cp-VERBINDUNGEN BEI 300 K

Lfd. Nr.	Verbindung	Lsm.	Innerer Stand.	Chemische Verschiebungen τ (ppm)	
				OC-H	OCC-H
XXII	(i-PrO) ₃ TiC ₅ H ₄ -Me	C ₆ H ₆	TMS	5.50sep	8.84d
XXIII	(i-PrO) ₃ TiC ₅ H ₄ -CMe ₃	C ₆ H ₆	TMS	5.34sep	8.71d
XXIV	(i-PrO) ₃ TiC ₅ H ₄ -SiMe ₃	C ₆ H ₆	TMS	5.00sep	8.68d
	(OC) ₃ MnC ₅ H ₄ -Me	C ₆ H ₆	TMS		
	Cl ₂ Ti(C ₅ H ₄ -Me) ₂				
	Cl ₂ Ti(C ₅ H ₄ -CH ₂ -C ₅ H ₄)				

				Auswertung	Kopplungskonstanten J (Hz)				
				als	(AB)	(AB')	(AA')	(BB')	(BX)
B	X	Y	Z						
4.05m	7.71t			AA'BB'X ₃	2.65	2.65	5.1	0.4	0.4
				A ₂ B ₂ X ₃	2.53	2.53			0.4
4.09m	7.03q	8.68t		AA'BB'X ₂	2.2	2.2	2.8	-0.5	0.35
				A ₂ B ₂ X ₂	2.5	2.5			0.35
4.19m	7.10sep	8.72d		A ₂ B ₂ X	2.5	2.5			0.4
4.08m	7.51qui	8.44q	9.11t	A ₂ B ₂ X	2.7	2.7			0.35
4.26m	4.41s	8.8m		A ₂ B ₂ X	2.63	2.63			0.37
		8.76s							
		8.60s							
		9.58s							
4.33m		9.53s	2.63m	AA'BB' ^b	2.91	1.14	7.1	0.6	
		9.64s							
4.24m	7.82t			A ₂ B ₂ X ₃	2.75	2.75			0.4
4.20m	7.15sep	8.80d		A ₂ B ₂ X	2.75	2.75			0.0 ^c
									0.4 ^d
3.63m		9.48s							
3.62m		9.63s							

			Auswertung	Kopplungskonstanten J (Hz)					Ref.
			als	(AB)	(AB')	(AA')	(BB')	(BX)	
A	B	X,Y							
3.99m	4.11m	7.83t	AA'BB'X ₃	2.35	2.35	3.05	-0.65	0.4	
			A ₂ B ₂ X ₃	2.4	2.4			0.4	
3.83m	4.03m	8.15s	A ₂ B ₂	2.65	2.65				
3.96m	4.18m	9.43s	AA'BB'	2.9	0.3	2.0	1.3		
6.90m	6.97m	8.81t	A ₂ B ₂	1.82	1.82			0.4	
3.57t	3.65t	7.67t	A ₂ M ₂ X ₃	2.22				0.56	[13]
3.16t	4.08t	5.86s	A ₂ M ₂	2.7					[14]

TABELLE 3

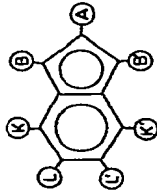
¹H-KMR-SPEKTREN DISUBSTITUIERTER TRIS(DIMETHYLAMIDO)-TITAN-CYCLOPENTADIENYLE (Me₂N)₃TiC₅H₃R''

Lfd. Nr.	R' =	R'' =	Stellung	Lsm.	Innerer Stand.	Chemische Verschiebungen τ (ppm)		Auswertung als	Kopplungs-konst. J(Hz)	Ref.
						N-Me	Ring			
XI	CMe ₃	CMe ₃	1,3	C ₆ D ₆	TMS	6.63s	3.93m(B), 4.05m(A)	A ₂ B	2.5 (868 K)	
XII	Me	CMe ₃	1,3	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.73s	3.96 bis 4.22m	7.76s	8.55s	
			1,2	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.76s	3.63 bis 3.96m	7.75s	8.60s	
XIII	Me	SiMe ₃	1,2 + 1,3	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	6.68s	3.63 bis 3.96m	7.86m	9.51s	
							6.20m(A), 6.13(B)	A ₂ B	1.35	[12]

TABELLE 4

¹H-KMR-SPEKTREN VON TRIS(DIMETHYLAMIDO)-TITAN-INDENYL SOWIE VERGLEICHSSUBSTANZEN

Bezeichnungen:



Lfd. Nr.	Verbindung	Lsm.	Innerer Standard			Chemische Verschiebungen τ (ppm)			Kopplungskonstanten J(Hz)				Ref.	
			NMe	A	B	K	L	(AB)	(KL)	(KL')	(KL')	(LL')		(BK')
XIV	(Me ₂ N) ₃ TiInd	C ₆ H ₁₂	7.11s	3.70t	3.89d	3.10m	2.50m	3.54	8.6	1.2	0.8	6.8	0.3	
	Cl ₂ Ti(C ₅ H ₅)(Ind)			3.14t	3.34d	2.3m	2.6m							[16]
	(Ind) ₃ ThCl			3.66t	4.16d	2.82m	2.29m	3.42	8.63	1.08	0.93	6.81	0.6	[15]
	C ₅ H ₅ FeInd			6.11t	5.25d		2.59m	2.5						[17]
	Azulen					3.22m								[18]
	Naphthalin							3.9						[19]
	Inden								8.28	1.24	0.82	6.85	0.52	[20]

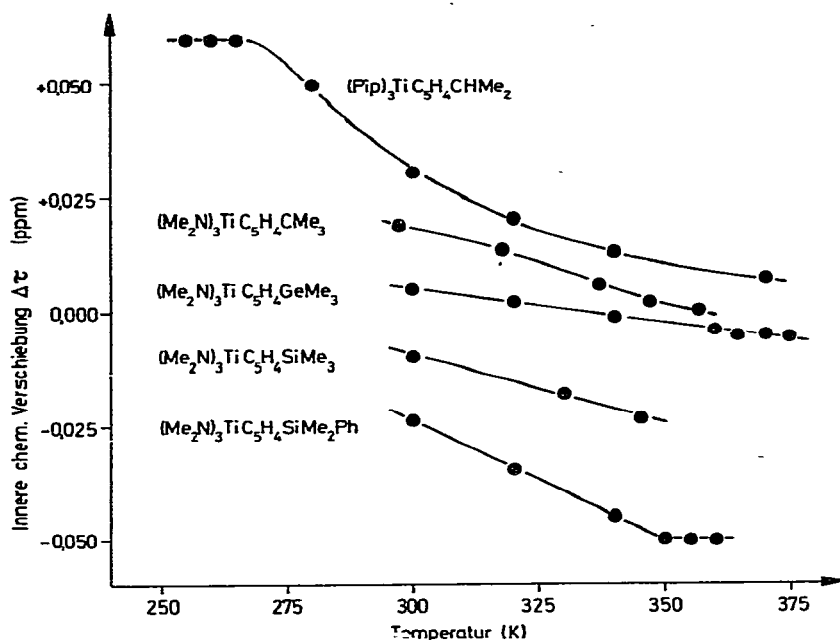


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der inneren chemischen Verschiebung $\Delta\tau = \tau_B - \tau_A$ einiger Verbindungen vom Typ $(R_2N)_3TiC_5H_4-R'$.

In Tabelle 4 sind Einzelheiten und Bezeichnungen sowie die berechneten Parameter aufgeführt und den Daten anderer Metallindenyle und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen gegenübergestellt. Das Spektrum von $(Me_2N)_3TiInd$ erwies sich zwischen 243 und 337 K als temperaturunabhängig.

^{13}C -KMR-Spektren

Von der homologen Reihe der Tris(dimethylamido)-titan-alkylcyclopentadienyle sowie einigen anderen Derivaten wurden 1H -breitbandentkoppelte ^{13}C -KMR-Spektren aufgenommen. Mit Hilfe zusätzlich erstellter 1H -gekoppelter Spektren ist die Zuordnung der Signale in den meisten Fällen ohne Probleme durchführbar. Fig. 4 gibt als typisches ^{13}C -Spektrum jenes von $(Me_2N)_3TiC_5H_4-CMe_3$ wieder. Die Messergebnisse und die experimentellen Einzelheiten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Strukturen und Modelle von Metallcyclopentadienlen

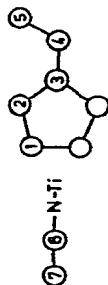
Strukturbeschreibungen müssen berücksichtigen, dass bei Metall-Cp-Verbindungen ausser dynamischen Übergängen zwischen den starren Grenzstrukturen σ und π auch Zwischenstufen mit Bindungsordnungen zwischen h^1 und h^5 auftreten [21]. So sind entsprechende Strukturen in der 4. Nebengruppe durch Röntgenstrukturanalysen an $TiCp_3$ (h^2) [22] und der Fluörenylverbindung Cl_2ZrFlu_2 (h^3) [23] belegt.

Elektronische und räumliche Eigenschaften scheinen gleichermassen die hohe Stabilität von $(Me_2N)_3TiCp'$ zu bedingen. Das räumliche Modell zeigt, dass

TABELLE 5

¹³C-KMR-SPEKTREN EINIGER TRIS(DIALKYLAMIDO)-TITAN-CYCLOPENTADIENYLE BEI 300 K (bezogen auf TMS = 0 bzw. BENZOL = 128,7 ppm)

Bezeichnungen:



Lfd. Nr.	Verbindung	Lsm.	Innerer Stand.	Chemische Verschiebungen δ (ppm)						
				1	2	3	4	5	6	7
XV	(Et ₂ N) ₃ TiCH ₃		C ₆ H ₆		30,0q ^d				48,3t	15,1q
I	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₅		C ₆ H ₆		110,1d				41,2t	15,4q
II	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -H	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆		110,6d				50,4q	
III	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -Me		C ₆ H ₆	111,4d	110,0d	122,2s	13,0q		50,1q	
IV	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -Et	CCl ₄	TMS	111,7b	112,5	134,3	22,6	14,5	48,3	
VII	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -CHMe ₂	CCl ₄	TMS	108,3	109,0	135,2	28,5	24,2	49,6	
VIII	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -CHMe ₃	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	109,0d	108,4d	140,8s	33,8s	32,4q	50,3q	
X	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₄ -SiMe ₃		C ₆ H ₆	118,2d	103,0d	120,1s		0,4q	50,5q	
XI	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₃ (CMe ₃) ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	117,5d	112,7d	121,4s		0,2q	50,4q	
			C ₆ H ₆	111,9d	108,2d	140,6s	33,3s	32,1q	50,6q	
			TMS	109,0d	109,6d					
			CCl ₄	105,8d	108,2d	140,0s	33,6s	32,1q	50,8q	
XIII	(Me ₂ N) ₃ TiC ₅ H ₃ (Me)(SiMe ₃) ^c	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	112,4	113,4	126,3	13,7	-0,1	49,9	
				114,2	117,6	15,9	0,2		49,5	
				119,0						

^a Ohne 1H-Entkopplung, ^b Zuordnung zu 1 bzw. 2 bei dieser und den folgenden Verbindungen tentativ, ^c Isomerenmisch.

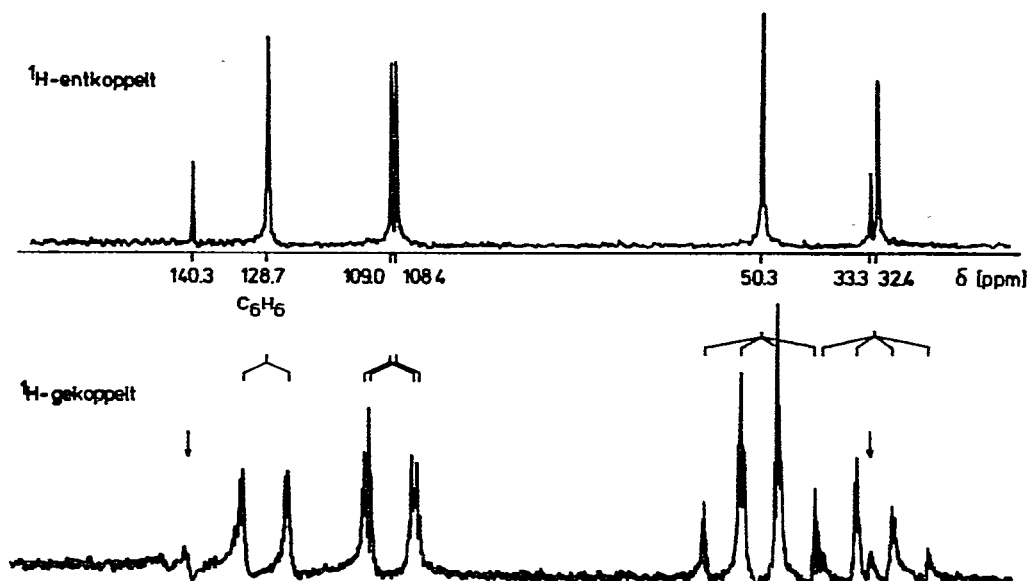


Fig. 4. ^{13}C -KMR-Spektrum von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{-CMe}_3$ (VII).

die sonst sehr reaktionsfreudigen Ti—N-Bindungen durch die Methylreste der Amine und den π -Cp-Liganden gut abgeschirmt werden, ohne dass es dabei zu einer sterischen Überfüllung am Ti-Atom kommt. Mit solchen Modellen lassen sich auch Voraussagen zur möglichen räumlichen Struktur ringsubstituierter Dialkylamido-titan-cyclopentadienyle machen.

Modell I (Fig. 5) zeigt, dass bei optimaler Raumerfüllung die Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{CHR}'\text{R}''$ nur unter Verlust der freien Drehbarkeit von Ringsubstituenten und Dimethylamido-Gruppen soeben noch einen h^5 -Bindungstyp ausbilden können.

Model II (Fig. 6) weist, dazu im Gegensatz, den experimentellen Beobachtungen entsprechend freie Drehbarkeit auf. Daher kann sich eine Darstellung auf die zweidimensionale Wiedergabe der einander zugewandten äusseren Begrenzungen von Rotationskörpern beschränken, deren Geometrie durch die Kombination von Röntgenstrukturdaten mit van-der-Waals-Radien hervorgeht. Die Darstellung der Cp-Gruppe beschränkt sich auf die Darstellung der sterisch ungünstigsten Konformation, Nach dem Modell könnte bereits für $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ eine unsymmetrische Struktur zu diskutieren sein.

Beide Modelle, das der optimalen Raumerfüllung (I) und das der freien Drehbarkeit (II), stellen Grenzfälle der möglichen Strukturen dar.

Interpretation der KMR-Spektren

Die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen der C- und H-Atome werden in den metallsubstituierten Cyclopentadienylen von zwei voneinander unabhängigen Einflüssen gesteuert, nämlich (a) der magnetischen Anisotropie des zentralen Metallatoms und (b) durch Substituenteneffekte.

Während die ^1H -Abschirmungseffekte der Substituenten quantitativ recht gut erfassbar sind [24] und mit denen in entsprechend substituierten Benzolen

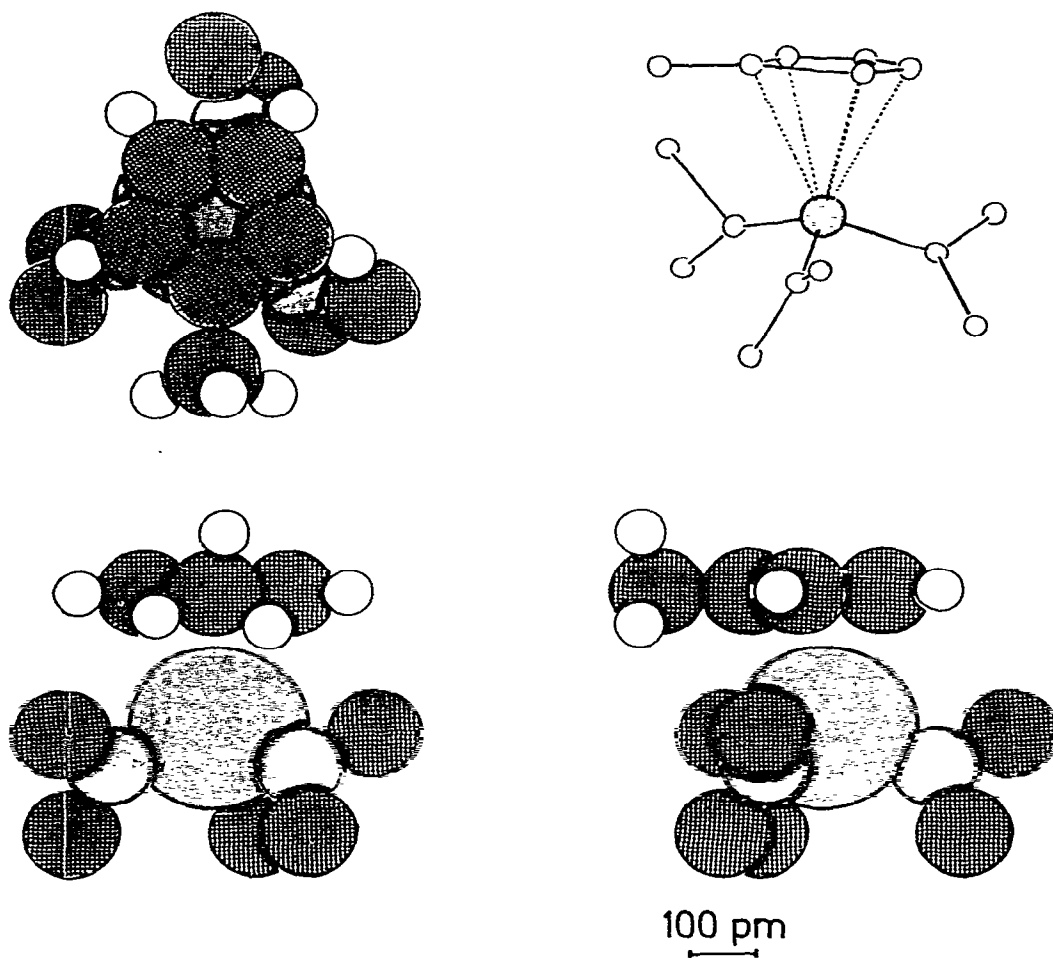


Fig. 5. Modell I: Optimale Raumerfüllung der Liganden im $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{-Me}$ (II).

verglichen werden können [25, 26], ist der Effekt des Metallatoms vorerst unbekannt.

Ebenso wenig ist über die Verteilung der Anisotropieeffekte bekannt, die das Ti-Atom auf unsymmetrisch π -gebundene Atomgruppen ausübt. Da die Metallcyclopentadienyle weitgehend aromatisch sind, sollten die Kopplungskonstanten auf eine Variation der Alkylsubstituenten nur wenig ansprechen [27]. Das Zentralatom scheint jedoch auch hier von grosser Bedeutung zu sein. Die Grösse von $J(\text{AB})$ weist auf bedeutende ionische Anteile der Ti-C-Bindung in den Cp-titan-dialkylamiden hin, wie der Vergleich von XIV mit $(\text{Ind})_3\text{ThCl}$ [15] und NaInd [28] einerseits und dem typisch kovalenten $\text{Fe}(\text{Ind})_2$ [28] andererseits verdeutlicht. Die ^{13}C -, nicht jedoch die ^1H -KMR-Spektren, lassen eine Unterscheidung σ - und π -gebundener Cyclopentadienyle zu. Durch Vergleiche mit den Spektren strukturgeicherer Substanzen $[(\text{CO})_2\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ [29] und $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3$ lassen sich den Tris(dialkylamido)-titan-cyclopentadienylen eindeutig Strukturen mit π -gebundenen Ringen zuordnen. Vergleiche mit den in [30] angegebenen chemischen Ver-

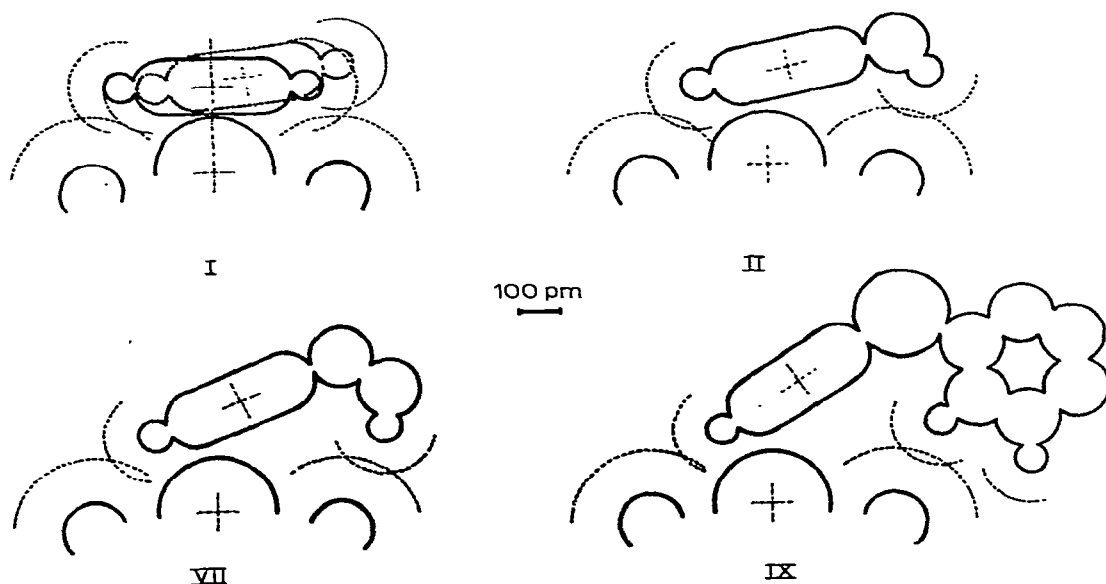


Fig. 6. Modell II: Van-der-Waals-Radien bei grösster Raumerfüllung bei den Verbindungen I, II, VII und IX. Ausgezogen: kovalente Radien; gestrichelt: van-der-Waals-Radien.

schiebungen einiger Metallindenyle schliessen allerdings h^5 -Strukturen aus und machen h^2 -Strukturen wahrscheinlich.

Basierend auf den Modellvorstellungen sollen die KMR-Spektren im folgenden für Substanzgruppen gedeutet werden, die ähnliche sterische Verhältnisse aufweisen.

(a) Verbindungen mit ungehinderter Rotation um Einfachbindungen und um die C_3 -Achse. Hierzu zählen: $(RO)_nCl_{3-n}TiC_5H_4M$ [13], $(i-PrO)_3TiC_5H_4R'$, $C_5H_5FeC_5H_4R'$ und $C_5H_5FeC_5H_3R'R''$ [12], $(CO)_3MnC_5H_4Me$, $C_5H_5TiCl_2Ind$ [16], $Cl_2Ti(C_5H_4Me)_2$ [13] und C_5H_5FeInd [17].

Diesen Verbindungen sind die folgenden Eigenschaften gemeinsam:

(i). In den 1H -KMR-Spektren ihres $M-C_5H_4R'$ -Teils liegt τ_A stets bei tieferem Feld als τ_B . Die innere chemische Verschiebung $\Delta\tau$ ändert sich innerhalb homologer Reihen systematisch so, wie es die induktiven Effekte der Substituenten erwarten lassen.

(ii). Auch bei den interpretierbaren Spektren der disubstituierten Verbindungen $M-C_5H_3R'R''$ erscheint τ_A bei tieferem Feld als τ_B .

(iii). Bei den Indenyl-Verbindungen liegt τ_A bei höherem Feld als τ_B .

(b) Verbindungen mit teilweise behinderter Rotation. In diese Gruppe sind die Verbindungen $(Me_2N)_3TiC_5H_4R'$ (II bis X), $(Ind)_3ThCl$ [15], $(Me_2N)_3TiC_5H_3R'R''$ (XI bis XIII), $(Ind)_2Fe$ [28], $(Me_2N)_3TiInd$ (XIV) einzuordnen.

(i). Im Gegensatz zu den unter (a) aufgeführten Verbindungen rücken in den Verbindungen $(Me_2N)_3TiC_5H_4R'$ die Resonanzfrequenzen τ_A und τ_B in der Folge $R' = CH_3$, CH_2Me , $CHMe_2$, CMe_3 zum scheinbaren Singulett zusammen. Substituenteneffekte und Einflüsse des Zentralatoms wirken offenbar entgegengesetzt: der vermehrte induktive Effekt des Substituenten wird vom wachsenden Abstand H_B-Ti kompensiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren von VII, VIII, IX und X zeigt, dass beim $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{GeMe}_3$ die Resonanzfrequenzen τ_A und τ_B dabei ihre Lage tauschen. Diese Inversion lässt sich so deuten, dass eine vermehrte Bewegung der Gruppe, bedingt durch höhere Temperaturen, ihren Raumbedarf steigert. Dieser wiederum vergrössert den H_B -Ti-Abstand.

Im $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Ph}$ kann der Zustand freier Rotation entsprechend Modell II durch hohe Temperaturen erreicht werden (keine weitere Temperaturabhängigkeit der Spektren oberhalb 250 K). Eine entsprechende Inversion der Ring- ^{13}C -KMR-Signale ist nicht auszuschliessen (Tabelle 4). Die Spektren entsprechend substituierter Benzole [31,32] verbieten jedoch, eine solche Inversion zur Strukturbestimmung heranzuziehen. Die ^1H -KMR-Spektren der Verbindungen V und VI legen nahe, dass hier einem gegenüber IV kaum gesteigerten Raumbedarf ein deutlich unterschiedlicher induktiver Effekt entgegenwirkt.

(ii). Die Spektren der disubstituierten Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_3\text{R}'\text{R}''$ zeigen für XII und XIII mit $\text{R}' = \text{Me}$ Isomerengemische an und sind zu Strukturfragen nicht heranzuziehen. Die Verbindung XI ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{CMe}_3$) gibt bei Raumtemperatur und darunter ein ABC-Typ ^1H -KMR-Spektrum, das einem teilweise eingefrorenen Zustand entspricht, der in ähnlicher Weise auch bei $[(\text{IndH}_4)_2\text{-ZrCl}]_2\text{O}$ [16] gefunden wurde. Dieser Zustand wird auch durch die Vielzahl der im ^{13}C -Spektrum auftretenden Linien und deren Lösungsmittelabhängigkeit deutlich. Die Intensitätsverteilung auch in den ^1H -KMR-Spektren bei tiefer Temperatur zeigt jedoch, dass Modell I nicht zutreffen kann, sondern dass lediglich die Rotation um die dreizählige Achse des N_3Ti -Restes eingefroren ist. Bei hohen Temperaturen wird offenbar Modell II erreicht.

(iii). Im Spektrum von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiInd}$ (XIV) ist aus der B-K'-Kopplung die Inversion der Verschiebungen von A und B erkennbar. Dieses Verhalten schliesst XIV aus Gruppe (a) aus. Das Spektrum ist im Bereich von 240 bis 370 K entsprechend Modell II nicht temperaturabhängig.

(c) *Verbindungen mit merklich behinderter Rotation.* Die Piperidido-Verbindungen: $(\text{Pip})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{R}'$ (XVI bis XXI) weisen neben dem raumbeanspruchenden Rest R' zusätzlich noch vergrösserte Amidliganden auf. Der Raumbedarf der Piperidido-Gruppen kommt im kristallinen Zustand dem der Dimethylamido-Reste nahe, ist jedoch in Lösung grösser. So deutet die Untersuchung von $(\text{Pip})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2$ bei 250 bis 260 K auf einen fast starren Zustand (Modell I), bei dem die Isopropyl-Gruppe wegen $J(\text{BX}) = 0$ die Konformation günstigste Packung annehmen muss [33]. Bei höheren Temperaturen ergibt XVIII Spektren, die denen von VII, VIII und X entsprechen. $J(\text{BX}) \neq 0$ weist die nunmehr wieder mögliche Rotation um die C-C-Bindung nach.

(d) *Sterische Überfüllung.* Verlangt man völlig freie Rotation um alle σ -Bindungen, so stellt bereits $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_5$ (XV) ein sterisch überfülltes Molekül dar, obschon, von $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Ti}$ ausgehend, der Ersatz einer Et_2N -Gruppe durch C_5H_5 das Molekül sterisch entlastet.

Das Scheitern von Versuchen, den Verbindungen der Dimethylamido-Reihe entsprechende homologe Diäthylamide an die Seite zu stellen, lässt den Schluss zu, dass bereits in $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{Me}$ die Lage des Ringes derart ungünstig ist, dass kein ausreichend starkes Ti-C- π -System mehr aufgebaut werden kann. Ähnliches gilt möglicherweise auch für die vorerst unbekannte Fluorenylverbindung $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{-TiFlu}$.

Experimentelles

Substanzen: Zu Vergleichszwecken benötigtes $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3$ wurde nach [34] dargestellt. Für alle übrigen Verbindungen siehe [1].

Spektren: ^1H -KMR-Spektren wurden an den folgenden Spektrometern aufgenommen: Bruker HFX 90 (90 MHz), Varian HA/HR 60 (60 MHz) und A 100 (100 MHz) sowie Jeol C-60 HL (60 MHz), ^{13}C -Spektren am Bruker HFX 90-Gerät (22.63 MHz) unter Spektrenakkumulation (Puls-Fourier-Transform-Technik). Alle Spektren wurden an ca. 20%ig. Lösungen gemessen. Nähere Einzelheiten sind den Tabellen zu entnehmen.

Den sterischen Modellen liegen die folgenden Strukturdaten zugrunde: van-der-Waals-Radien und kovalente Radien nach Pauling [35]; spezielle Abstände und Winkel aus Röntgenstrukturanalysen an $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{TiF}_2$ [36], $\text{Et}_2\text{-NTiCl}_3$ [37], TiCp_3 [22], Cl_2TiCp_2 [38] und $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ [39].

Modell I stellt eine Dreitafelprojektion zur Ermittlung des geringstmöglichen Raumbedarfs des $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ -Restes dar. Eine h^5 -Anordnung des MeCp ist gerade noch bei einem gegenseitigen Verdrillungswinkel der NMe_2 -Gruppen von 32° und Bindungswinkeln N-Ti-N und C-N-C von jeweils 110° möglich.

Modell II liegt die durch KMR- und Schwingungsspektren [1] gestützte Annahme zugrunde, dass zwischen $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiCp}$ keine prinzipiellen Unterschiede im Me_2NTi -Teil bestehen. Winkel N-Ti-N 120° , N-C-N 110° .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium an U.D. sowie der VW-Stiftung für die Bereitstellung des KMR-Spektrometers.

Literatur

- 1 H. Bürger und U. Dämmgen, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 295.
- 2 J.L. Calderon, F.A. Cotton und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3587.
- 3 J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. de Boer und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3592.
- 4 H. Bürger und H.J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 213.
- 5 H.A. Martin und F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 293.
- 6 H.A. Martin und F. Jellinek, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 274.
- 7 B. Floris und G. Ortaggi, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 33.
- 8 B. Dischler und W. Maier, *Z. Naturforsch. Sect. A*, 16 (1961) 318.
- 9 B. Dischler und G. Englert, *Z. Naturforsch. Sect. A*, 16 (1961) 1180.
- 10 H. Günther, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 907.
- 11 P.L. Corio, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 362.
- 12 A.N. Nesmeyanov, N.S. Kochetkova, E.V. Leonova, F.E. Fedin und P.V. Petrovsky, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 173.
- 13 A.N. Nesmeyanov, F.E. Fedin, O.V. Nogina, N.S. Kochetkova, V.A. Dubovitsky und P.V. Petrovsky, *Tetrahedron, Suppl.* 8, (1966) 389.
- 14 T.J. Katz und N. Acton, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1970) 2497.
- 15 P.C. Lauberau, L. Ganguly, J.H. Burns, B.M. Benjamin, J.L. Atwood und J. Selbin, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2274.
- 16 E. Samuel, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 87.
- 17 R.B. King und M.B. Bissette, *Inorg. Chem.*, 3 (1961) 796.
- 18 H. Spieseke und W.G. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, 14 (1961) 468.
- 19 J.B. Pawliczek und H. Günther, *Tetrahedron*, 26 (1970) 1755.
- 20 J.A. Elvidge und R.G. Foster, *J. Chem. Soc.*, (1963) 590.
- 21 M.J. Bennet, M.R. Churchill, M. Gerloch und R. Mason, *Nature*, 201 (1964) 1318.

- 22 R. Lucas, M. Green, R.A. Forder und K. Prout, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 97.
- 23 C. Kowala, P.C. Waiies, H. Weigold und J.A. Wunderlich, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 993.
- 24 D.W. Slocum und C.R. Ernst, *Adv. Organometal. Chem.*, 10 (1972) 82.
- 25 H. Spielseke und W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35 (1966) 731.
- 26 P.C. Lauterbur, *Tetrahedron Lett.*, 8 (1961) 274.
- 27 H. McConnel, *J. Mol. Spectrosc.*, 1 (1957) 11.
- 28 H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 198.
- 29 D.J. Ciapènnelli, F.A. Cotton und L. Kruczinski, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 159.
- 30 F.H. Köhler, *Chem. Ber.* 107 (1974) 570.
- 31 W. Wolfenden, Ph. D. Thesis, Univ. of Utah, 1965 zitiert in: J.B. Stothers, *Carbon-13-NMR-Spectroscopy*, London, 1972, pgg. 92 ff.
- 32 G.E. Maciel und J.J. Natterstad, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2427.
- 33 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 34 H. Bürger und H.J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 129.
- 35 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Weinheim/Bergstr., 1964, pgg. 210 ff, 245.
- 36 W.S. Sheldrick, *J. Fluorine Chem.*, 4 (1974) 415.
- 37 J. Fayos und D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 380 (1971) 196.
- 38 N.V. Alekseev und J.A. Ronova, *Zh. Strukt. Khim.*, 7 (1966) 91.
- 39 C.E. Heath und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 143.