

## TITAN—STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

### XXIV\*. BENZYL- UND TRIMETHYLSILYLMETHYL-TITANAMIDE: DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND THERMOLYSE

HANS BÜRGER \*\* und CARSTEN KLUSS

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

(Eingegangen den 10. Oktober 1975)

#### Summary

A series of benzyl- and trimethylsilylmethyl-titanium dialkylamides of the general formula  $(R_2N)_nTi(CH_2Z)_{4-n}$  ( $R_2N = Me_2N, Et_2N$ , piperidido;  $Z = C_6H_5$  and  $SiMe_3$ ;  $n = 1-3$ ) and of corresponding dimethyl derivatives  $(R_2N)_2Ti(CH_3)_2$  have been prepared. Their constitution has been confirmed analytically and by  $^1H$  NMR, IR and Raman spectra. While the thermal stability of the monoorgano derivatives can be compared with that of  $Ti(CH_2C_6H_5)_4$  (I) and  $Ti(CH_2SiMe_3)_4$ , the  $n = 1$  and 2 intermediates decompose at room temperature. The decomposition of a mixture of I and I- $d_{28}$  has been studied. The decomposition mechanisms of I and of  $Et_2NTi(CH_2C_6H_5)_3$  differ from the ionic mechanisms involving participation of  $R_2N$  protons which apply to all other compounds.

#### Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von Benzyl- und Trimethylsilylmethyl-titandialkylamiden der allgemeinen Formel  $(R_2N)_nTi(CH_2Z)_{4-n}$  ( $R_2N = Me_2N, Et_2N$ , Piperidido;  $Z = C_6H_5, SiMe_3$ ;  $n = 1-3$ ) sowie von entsprechenden Dimethyl-Derivaten  $(R_2N)_2Ti(CH_3)_2$  dargestellt. Ihre Zusammensetzung wurde analytisch sowie durch  $^1H$ -KMR-, IR- und Raman-Spektren gesichert. Die thermische Beständigkeit der Monoorgano-Derivate ist mit jener von  $Ti(CH_2C_6H_5)_4$  (I) bzw.  $Ti(CH_2SiMe_3)_4$  vergleichbar, während die Zwischenglieder mit  $n = 1$  und 2 bereits bei Raum-Temperatur zerfallen. Die Zersetzung eines Gemisches von I und I- $d_{28}$  wurde untersucht. Die Zerfallswege von I und  $Et_2NTi(CH_2C_6H_5)_3$  weichen vom ionischen Zerfallsmechanismus unter Beteiligung von  $R_2N$ -Protonen der übrigen Verbindungen ab.

\* Für XXIII. Mitteilung siehe Ref. [1].

\*\* Neue Anschrift: FB 9 - Anorganische Chemie, Gesamthochschule 56 Wuppertal (B.R.D.).

## Einführung

Organotitan-Verbindungen mit Ti—C- $\sigma$ -Bindungen lassen sich sowohl durch weitere Gruppen mit grosser Raumerfüllung [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N—, R<sub>2</sub>N—, Adamantyl], durch Elektronendonatoren ( $\pi$ -Cp, Dipyridyl) als auch durch Organo-Gruppen ohne  $\beta$ -ständige H-Atome stabilisieren. Im letzteren Fall ist eine Einleitung eines Zerfalls nach Gl. 1 nicht möglich. Darüber hinaus können auch elektronische



Effekte wirksam werden.

Als Folge dieser Effekte, welche die thermische Beständigkeit erhöhen, zeichnen sich Verbindungen wie Ti(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> [2–6] und Ti(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [7,8], aber auch (R<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>TiCH<sub>3</sub> [9] durch gegenüber Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Zers. –78°C [10]) um 100–200°C höhere Zersetzungstemperaturen aus. Diese Steigerung der thermischen Beständigkeit beruht bei R<sub>2</sub>N- oder  $\pi$ -Cp-Liganden einerseits und CH<sub>2</sub>Z-Gruppen (Z = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SiMe<sub>3</sub>) andererseits auf unterschiedlichen Ursachen, die ggf. auf verschiedene Mechanismen der Thermolyse führen sollten.

Wir untersuchten deshalb die Frage, ob in gemischt substituierten Verbindungen (R<sub>2</sub>N)<sub>n</sub>Ti(CH<sub>2</sub>Z)<sub>4-n</sub> ( $n = 1-3$ ) die gleichzeitige Anwesenheit zweier, auf unterschiedliche Weise wirkender Substituenten additiv stabilisierend wirkt oder sich die Einzeleffekte gegenseitig aufheben.

Wir berichten im folgenden über die erstmalige Darstellung gemischt substituerter Verbindungen des Typs (R<sub>2</sub>N)<sub>n</sub>Ti(CH<sub>2</sub>Z)<sub>4-n</sub> mit  $n = 1-3$  und R<sub>2</sub>N = Me<sub>2</sub>N, Et<sub>2</sub>N und Piperidido C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N (Pip), untersuchen zu ihrer Charakterisierung die physikalischen Eigenschaften und vergleichen ihre Stabilität hinsichtlich der Zersetzungstemperatur und des Zerfallsmechanismus mit den Randgliedern Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und Ti(CH<sub>2</sub>Z)<sub>4</sub> sowie den Bezugsmodellen Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und (R<sub>2</sub>N)<sub>n</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>. Die Reihe letzterer wird über die bereits beschriebenen Verbindungen [9] hinaus ergänzt.

## Darstellung

### Allgemeines

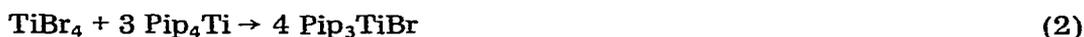
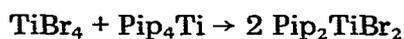
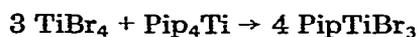
Wenngleich die in dieser Arbeit behandelten Dialkylamido- $\sigma$ -organo-titan-Verbindungen zu den thermisch beständigsten Beispielen dieser Substanzklasse

TABELLE I  
DIE VERBINDUNGEN I–IX UND XIV–XXI

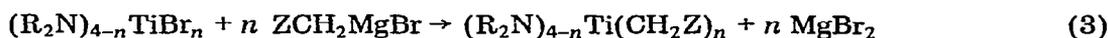
Ti(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	(I)	Ti(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	(XIV)
Et <sub>2</sub> NTi(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(II)	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(XV)
PipTi(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(III)	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(XVI)
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(IV)	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	(XVII)
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(V)	(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	(XVIII)
Pip <sub>2</sub> Ti(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(VI)	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(XIX)
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(VII)	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(XX)
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(VIII)	Pip <sub>2</sub> Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(XXI)
Pip <sub>3</sub> TiCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(IX)		

zählen, müssen dennoch möglichst schonende Darstellungsbedingungen gewählt werden. Die günstigen Eigenschaften der  $\text{Me}_2\text{N}$ - und  $\text{Et}_2\text{N}$ -Substituenten bringen jedoch meist schlechtes Kristallisationsvermögen mit sich, so dass die Aufarbeitung in der Regel mit einer Vakuumdestillation verbunden ist.

Wie wir zeigen konnten, vereinigen Piperidido-Substituenten die günstigen Einflüsse der  $\text{Et}_2\text{N}$ -Gruppe mit erheblich besserem Kristallisationsvermögen [11]. Wir haben deshalb neben  $\text{Me}_2\text{N}$ - und  $\text{Et}_2\text{N}$ - auch Piperidido-titan-Derivate dargestellt und zuvor die benötigten Piperidido-titanbromide  $\text{PipTiBr}_3$  (XI),  $\text{Pip}_2\text{TiBr}_2$  (XII) und  $\text{Pip}_3\text{TiBr}$  (XIII) aus  $\text{TiBr}_4$  und  $\text{Pip}_4\text{Ti}$  (X) [11,12] analog [13] und [14] nach Gl. 2 dargestellt. Eigenschaften siehe Tabelle 2.



Die Synthese der gemischt Organo-/Amido-substituierten Verbindungen erfolgte generell über die Titanbromide und Grignard-Verbindungen nach Gl. 3.



Während die Bildungsreaktion selbst bei geeigneter Temperatur (s. Experimentelles) glatt ablief, ergaben sich im Zuge der Aufarbeitung der Verbindungen I–IX und XIV–XXI (s. Tab. 1) die im folgenden näher erläuterten Schwierigkeiten.

### Benzyl-Verbindungen

Die Synthese von I nach [3] bereitet keine Schwierigkeiten. Die von uns

TABELLE 2  
PHYSIKALISCHE DATEN

Lfd. Nr.	Formel	Farbe	Schmp. (°C)	Sdp./Druck (°C/Torr)	$D_4^{20}$ (g cm <sup>-3</sup> )
II	$\text{Et}_2\text{NTi}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	tiefrot	5–10 (Zers.)		
III	$\text{PipTi}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	rot	5		
IV	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	rot	–20 (Zers.)		
V	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	rot	–10 (Zers.)		
VI	$\text{Pip}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	rot	20 (Zers.)		
VII	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	orange	≤0	90/10 <sup>-3</sup>	0.958
VIII	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	rot-orange	13	98/10 <sup>-3</sup>	0.981
IX	$\text{Pip}_3\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	gelb-orange	11–12	120/10 <sup>-3</sup>	
XI	$\text{PipTiBr}_3$	grün	93–95		
XII	$\text{Pip}_2\text{TiBr}_2$	rot	86–87		
XIII	$\text{Pip}_3\text{TiBr}$	braun	105	150/10 <sup>-3</sup>	
XV	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	gelb	≤0	40/10 <sup>-3</sup>	
XVI	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	gelb-orange	≤0	60/10 <sup>-3</sup>	0.901
XVII	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{SiMe}_3$	gelb	≤0	20/10 <sup>-3</sup>	0.932
XVIII	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{SiMe}_3$	gelb	≤0	50/10 <sup>-3</sup>	0.944
XIX	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	gelb	–35 (Zers.)		
XX	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	gelb	–30 (Zers.)		
XXI	$\text{Pip}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	gelb	–30 (Zers.)		

zur Darstellung von  $\text{Ti}(\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5)_4$  vorgenommene Modifizierung ist weiter unten (Experimentelles) beschrieben.

Die Monobenzyl-Verbindungen VII, VIII und IX lassen sich durch Destillation rein gewinnen; VII und IX kristallisieren nach Stehen im Kühlschrank aus. Wegen der unbefriedigenden Ausbeute an IX wurde versucht, diese Verbindung über die Umaminierungsreaktion, Gl. 4, zu erhalten, zumal VIII bis zu  $120^\circ\text{C}$



beständig ist. Das Experiment zeigte jedoch, dass nach Gl. 4 Zersetzungsprodukte anfallen und das in dürftigen Ausbeuten gebildete IX noch  $\text{Et}_2\text{N}$ -Gruppen enthält. Die Bis(benzyl)-Verbindungen IV, V und VI sind thermisch so unbeständig (s. Thermolyse), dass sie nicht mehr durch Destillation isoliert werden können. Bei V ergaben Destillationsversuche neben einem teerartigen Rückstand nach Gl. 5 das Dismutierungsprodukt VIII. Nach mehrfacher Extraktion der



lösungsmittelfreien Produkte aus Reaktion 3 mit Pentan kristallisieren IV–VI bei  $-60^\circ\text{C}$  aus, schmelzen bzw. zersetzen sich jedoch bereits unterhalb Raumtemperatur (Tabelle 2).

Die Tris(benzyl)-Verbindungen II und III lassen sich analog bei tiefer Temperatur isolieren; sie sind thermisch merklich beständiger als V bzw. VI.

#### *Trimethylsilylmethyl-Verbindungen*

Während XVII und XVIII nach Gl. 3 unproblematisch darstellbar und durch Destillation als gelbe Flüssigkeiten in guten Ausbeuten zu isolieren sind, zeigen die disubstituierten Verbindungen XV und XVI bei der Destillation abgestuftes Verhalten: während XVI die Destillationsbedingungen übersteht, zerfällt XV trotz höherer Flüchtigkeit u.a. in das Dismutierungsprodukt XVII. Tris(trimethylsilylmethyl)-Verbindungen liessen sich nicht isolieren.

#### *Methyl-Verbindungen*

Die Monomethyl-Verbindungen  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3$  und  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3$  wurden bereits beschrieben [9]. Eine Isolierung der Verbindungen XIX–XXI scheiterte an den zwischen  $-30$  und  $-35^\circ\text{C}$  gelegenen Zersetzungstemperaturen, der fehlenden Bereitschaft zur Kristallisation, der wie bei  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  hohen Flüchtigkeit und damit kaum möglichen Trennung vom Lösungsmittel sowie schliesslich der Autokatalyse des Zerfalls. Die in dieser Arbeit mitgeteilten physikalischen Eigenschaften beziehen sich folglich für diese Verbindungen auf Lösungen.

#### **Eigenschaften**

Die physikalischen Eigenschaften aller in dieser Arbeit behandelten und, ausser I, X und XIV, erstmals dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle Verbindungen lösen sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln; lediglich XI zeigt auf Grund seiner Schwer- bzw. Unlöslichkeit im Einklang mit seiner abweichenden Farbe (grün) an, dass es, wie die entsprechenden Dialkylamidotitantrichloride bzw. -tribromide [14,15], als Koordinationspoly-

meres mit einer vermutlich dem  $\text{Et}_2\text{NTiCl}_3$  analogen Struktur [16] vorliegt. Die Verbindungen vom Typ  $(\text{R}_2\text{N})_{4-n}\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Z})_n$  ( $n = 1$  und  $2$ ) lösen sich auch gut in Petroläther.

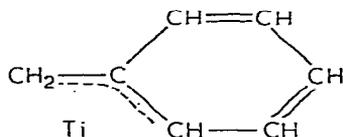
Die chemischen Eigenschaften sind von der weiter unten besprochenen thermischen Instabilität geprägt; die Empfindlichkeit gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  und Licht steigt pauschal in der Reihenfolge  $\text{TiCH}_2\text{SiMe}_3 < \text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 < \text{TiCH}_3$  an; qualitativ entspricht sie der in [9] beschriebenen.

## Spektren und Struktur

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

Soweit möglich, haben wir von allen Verbindungen  $^1\text{H-KMR}$ -Spektren aufgenommen; diese sind in Tabelle 3 zusammengefasst und den Spektren von Vergleichssubstanzen gegenübergestellt. Die Spektren bestätigen die aus der Bildungsreaktion gefolgerte und durch Analysendaten gesicherte Zusammensetzung. Die Lage der Resonanzsignale ist bei  $\text{R}_2\text{N}$ -,  $\text{C}_6\text{H}_5$ - und  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen nur geringen Schwankungen im üblichen Erwartungsbereich unterworfen. Dagegen verdient das auch bei tiefen Temperaturen stets als Singulett erscheinende Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppe einen Kommentar.

Eine Röntgenstrukturanalyse von I [17] ergab eine starke Abwinkelung der  $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Gruppierung, die einen kurzen  $\text{Ti}-\text{C}_\beta$ -Abstand bedingt. Dies legt den Schluss nahe, dass entweder eine  $\text{Ti}$ -Ring-Wechselwirkung oder ein Allyl-System:



vorliegen könnte. Nur falls dieses dynamisch ist, wird ein  $\text{CH}_2$ -Singulett erwartet; für die starre  $\pi$ -Allylgruppe sollte, wie im  $h^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  [18], ein Dublett auftreten. Da keine  $\sigma$ -dynamische Allyl-Struktur wie z.B. im  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CRCH}_2)$  [19] auftreten kann, bleibt nur die Möglichkeit einer  $\sigma$ -Benzyl-Struktur oder einer dynamischen  $h^3$ -Allyl-Struktur mit nicht bestimmbarer, unterhalb  $-70^\circ\text{C}$  gelegener Einfriertemperatur übrig. Die IR-Spektroskopie schliesst den letzteren, wenig wahrscheinlichen Fall aus.

Tabelle 3 zeigt fernerhin, dass sowohl in Benzyl- als auch Trimethylsilylmethyl-Verbindungen mit sinkender Zahl von Organo-Substituenten die  $\text{CH}_2$ -Gruppe entschirmt wird; bei den letztgenannten Verbindungen macht der Unterschied zwischen XIV und XVII/XVIII 2 ppm aus. Dieses Verhalten lässt im Vergleich mit den  $\text{CH}_3\text{Ti}$ -Verbindungen den Schluss zu, dass der Umgebungseinfluss auf die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in der Reihe  $(\text{R}_2\text{N})_{4-n}\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Z})_n$  mit sinkendem  $n$  abnimmt. Diese Beobachtung steht mit dem Thermolyseverhalten im Zusammenhang.

### IR- und Raman-Spektren

Wir haben von den meisten in dieser Arbeit behandelten Verbindungen IR-

TABELLE 3

<sup>1</sup>H-KMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (R<sub>2</sub>N)<sub>4-n</sub>Ti(CH<sub>2</sub>Z)<sub>n</sub><sup>a</sup> (δ ppm)

Verbindung Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Inn. Stand.	R <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub>	Z	Ref.
I	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>			2.79	6.61m <sup>c</sup> , 7.1m	6
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	TMS		2.78		
II	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>	TMS	3.47q, 0.9t	2.37	6.54m <sup>c</sup> , 7.0m	
III	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>	TMS	3.44m, 1.28m	2.55	6.97m	
IV	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	TMS	2.98	2.25	6.92	
V	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>	TMS	3.52q, 0.93t	2.30	6.87m	
VI	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>	TMS	3.50m, 1.33m	2.32	6.94m	
VII	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	TMS	3.03	1.96	6.95m	
VIII	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	TMS	3.50q, 0.96t	2.00	6.71m <sup>c</sup> , 7.0 m	
IX	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>	TMS	3.55m, 1.41m	2.07	6.85m	
X	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.88m, 1.70m			
XI	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	4.12m, 1.29m			
XII	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.98m, 1.48m			
XIII	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.98m, 1.64m			
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>			2.48	0.45	7
XV	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.35	1.25	0.30	
XVI	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.82q, 1.17t	1.10	0.20	
XVII	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.40	0.49	0.35	
XVIII	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.85q, 1.29t	0.49	0.35	
XIX	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.34		0.47	
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiMe	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	3.29	0.77		9

<sup>a</sup> ca. 30%ige Lösungen; t = Triplett, q = Quartett, m = Multipl. <sup>b</sup> Bezogen auf δ(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) 7.37 ppm. <sup>c</sup> o-Protonen.

und teilweise auch Raman-Spektren aufgenommen; vollständige Frequenzlisten s. Experimentelles.

In der Tabelle 4 sind einige charakteristische Gruppenfrequenzen der einzelnen Substituenten sowie Streckschwingungen des Molekülzentrums aufgeführt. Im übrigen sind die Spektren zwar bandenreich, jedoch aus den Teilspektren der Substituentenzusammensetzbar. Eine Schwingungsanalyse würde die Zielsetzung dieser Arbeit übersteigen. Für Zuordnungsdetails s. [9,20,21]; Schwingungen der CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>-Gruppe vgl. [22].

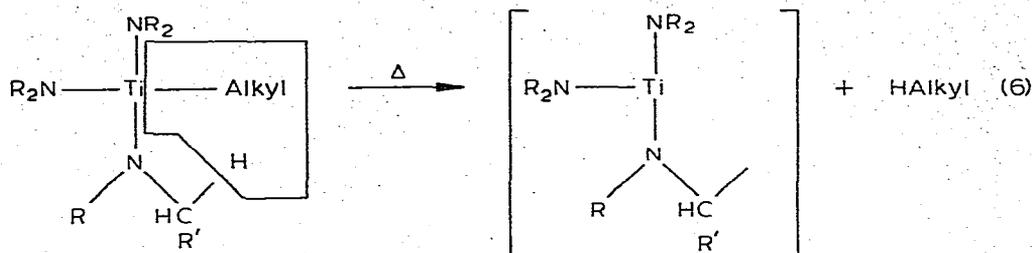
Die Lagekonstanz der inneren Gruppenschwingungen der Substituenten ist klar erkennbar, ebenso die unveränderte Lage von TiN-Schwingungen. TiC-Schwingungen lassen sich bei allen Verbindungen im Erwartungsbereich zuordnen, doch ist ihre Lage deutlich Kopplungs- und Symmetriekoordinateneinflüssen (νTiC, TiC<sub>2</sub>, TiC<sub>4</sub>) ausgesetzt. Insgesamt runden die Schwingungsspektren das im vorausgegangenen entworfene Bild der Struktur- und Bindungsverhältnisse ab.

## Thermolyse

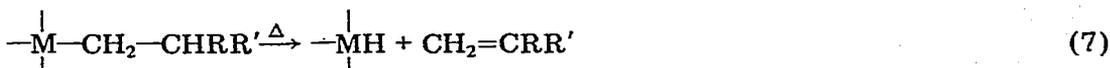
### Allgemeines

Die Thermolyse von Tris(dialkylamido)titanalkylen [23] setzt bei ca. 80°C (Me<sub>2</sub>N) bzw. 130°C (Et<sub>2</sub>N) ein, führt zu 1 Mol Alkan und einem diamagnetischen (folglich Ti(IV)-haltigen) Rückstand. Alle Merkmale deuten auf einen ionischen

Zerfallsmechanismus, in den ein zu Ti  $\beta$ -ständiges H-Atom der  $R_2N$ -Gruppe ein- greift (Gl. 6).



Einem  $\beta$ -ständigen H-Atom kommt beim Zerfall metallorganischer Verbindungen allgemein eine grosse Bedeutung zu [24], da es z.B. für den Zerfall über eine Olefineliminierung nach Gl. 7 eine notwendige Voraussetzung darstellt. Seine Abwesenheit, wie z.B. in Benzyl-Verbindungen, oder ein  $\beta$ -Atom, das keine olefin-analoge  $p_\pi-p_\pi$ -Doppelbindung ausbilden kann, z.B. in  $CH_2SiMe_3$ -Derivaten, schliesst einen Zerfall nach Gl. 7 aus [25].



Die bemerkenswerte thermische Stabilität von Benzyl- und Trimethylsilylmethyl- titan-Verbindungen wird allgemein auf das Fehlen der Möglichkeit, nach Gl. 7 zu zerfallen, zurückgeführt.

$Ti(CH_2C_6H_5)_4$  und  $Ti(CH_2SiMe_3)_4$  können also weder nach Gl. 6 wie  $(R_2N)_3TiC_nH_{2n+1}$  noch nach Gl. 7 wie  $Y_3TiC_nH_{2n+1}$  [26] zerfallen. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob in gemischten Verbindungen  $(R_2N)_{4-n}$  die  $CH_2Z$ , die  $CH_2Z$ -Gruppe von den "Zerfallserleichterungen" nach Gl. 6 Gebrauch macht oder den Zerfalls- weg von I bzw. XIV übernimmt.

Wir berichten im folgenden über Temperaturen und Produkte der Thermolyse der im vorausgegangenen beschriebenen Verbindungen und ziehen, soweit mög- lich, Rückschlüsse auf den Zerfallsweg.

### Ergebnisse

$Ti(CH_2C_6H_5)_4$  und  $Ti(CH_2SiMe_3)_4$ . Die Thermolyse von I war bereits mehr- fach Gegenstand von Untersuchungen [6,27], deren Ergebnisse jedoch in einigen Punkten widersprüchlich blieben. In Lösung bildet I als einziges flüchtiges Produkt Toluol [6]; Versuche in deuterierten Lösungsmitteln zeigten, dass das von der Benzylgruppe übernommene H-Atom nicht dem Lösungsmittel ent- stammt. Daneben bildet sich niedrigwertiges Ti. Nach [27] zerfällt kristallines I in Toluol, aber auch in kleinere Mengen Dibenzyl, Benzol, Diphenylmethan und Äthan. Hieraus schliessen Thiele et al. [27] auf einen radikalischen Zerfalls- weg, bei dem neben der Ti-C-Spaltung (Gl. 8a) untergeordnet auch eine C-C- Spaltung (Gl. 8b) ablaufen kann, die für das Auftreten von Benzol und Diphenyl- methan verantwortlich ist.





Freie Radikale sind jedoch nicht nachweisbar, da sie im "Nahbereich des Organotitan-Komplexes" Sekundärreaktionen eingehen; vgl. [28]. Nach Zucchini et al. [6] läuft der Zerfall dagegen über die intra- bzw. intermolekulare Metallierung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Benzylrestes.

Wir haben die Thermolyse äquimolarer Gemische von I und  $\text{Ti}(\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5)_4$  bei  $90\text{--}120^\circ\text{C}$  untersucht und neben einem (wie bei [6] und [27]) paramagnetischen Rückstand hauptsächlich unterschiedlich deuterierte Toluole (vgl. Tabelle 5) erhalten;  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5$  treten nur in untergeordneten Mengen auf. Grössere Mengen Dibenzyl werden leicht vorgetauscht, da I häufig damit verunreinigt ist.

Die Zusammensetzung der flüchtigen Zersetzungsprodukte führt zu dem Schluss, dass der wahrscheinlich homolytischen (radikalischen) Ti—C-Spaltung als zweiter Schritt eine sowohl intra- als auch intermolekulare Sekundärreaktion der  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit einer Benzyl-titan-Gruppe folgt, welche gegenüber der Rekombination von 2 Benzylradikalen zu Dibenzyl bevorzugt ist. Diese Sekundärreaktion, die z.B. formal nach Gl. 9 zu einem H/D-Austausch führt, beobachtet



man in gleicher Weise auch beim Zerfall von  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiCD}_3$  nach Gl. 6 [23]; sie ist nicht an das Vorliegen von Radikalen gebunden. Unsere Ergebnisse bestätigen somit eine Deutung des Zerfalls analog [6]; Paramagnetismus des Rückstandes sowie Auftreten von Dibenzyl sprechen für einen Radikalcharakter des Primärschrittes, ohne dass von der Produktseite her ein ionischer Zerfall gänzlich ausgeschlossen werden kann.

Die Thermolyse von XIV in Benzol läuft bei  $80^\circ\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von ca. 110 Stdn. ab und führt ausschliesslich zu  $\text{Me}_4\text{Si}$  sowie einem schwarzen, diamagnetischen Rückstand; das von der  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Gruppe übernommene Proton entstammt nicht dem Lösungsmittel [7,8,29]. Hinweise für das Auftreten freier Radikale fehlen. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem Zerfall von I betrifft die magnetischen Eigenschaften des Rückstandes und das Auftreten eines Dimerisierungsprodukts  $\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ .

### Zerfallsweg

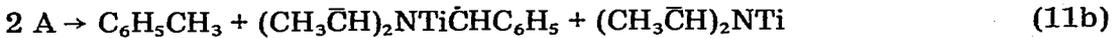
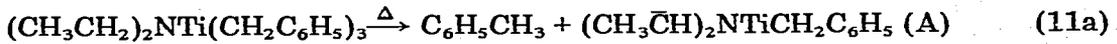
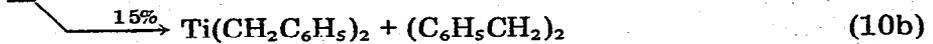
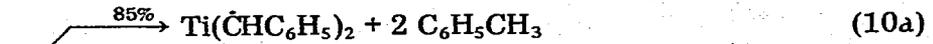
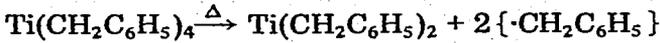
Wie Tabelle 5 zeigt, schliesst sich der Zerfall der Verbindungsklassen  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{Z}$  und  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Z})_2$ , unabhängig von R und Z, an die Ergebnisse früherer Untersuchungen [1,23,30] an, bei denen nach Gl. 6 durch ionischen Zerfall neben einem diamagnetischen Rückstand 1 Mol Alkan bzw. Metallozen je Organo-Gruppe anfiel. Die Menge an gebildetem Toluol,  $\text{Me}_4\text{Si}$  bzw.  $\text{CH}_4$  erreicht zwar nur  $0.75\text{--}0.94$  Mol je Mol  $-\text{CH}_2\text{Z}$ , doch kann das geringe Defizit mit Schwierigkeiten bei der Vervollständigung der Thermolyse und mit Adsorption der Reaktionsprodukte erklärt werden. In der Reihe  $(\text{Et}_2\text{N})_n\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}$  nimmt das Defizit mit sinkendem  $n$  bis  $n = 1$  allerdings zu. Dabei fällt besonders auf, dass bei der Thermolyse von II mehr Toluol freigesetzt wird als bei I.

I und II unterscheiden sich im Paramagnetismus des Rückstandes von allen anderen Verbindungen. Offensichtlich konkurrieren bei II die unterschiedlichen Zerfallswegen von I und V bzw. VIII; aus der gegenüber I grösseren Menge an freigesetztem Toluol ergibt sich, dass II in vergleichbarem Umfang nach Gl. 6 und analog zu I zerfällt.

TABELLE 5  
THERMISCHE ZERSETZUNG

Lfd. Nr.	Verbindung	Zers. Temp. (°C)	Thermolyse (°C)	Zers. Produkt (Mol)	Mol/Mol $-\text{CH}_2\text{Z}$
I	$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4 +$ $\text{Ti}(\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5)_4$ (1:1)	~80	90-120	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (1.9); $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$ (0.15) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHD}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$ , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$ , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_2\text{D}$ , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CHD}_2$ , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$ , $(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2)_2$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (2.12)	0.45 bzw. 0.075
II	$\text{Et}_2\text{NTi}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	5-10	60-80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (2.12)	0.71
III	$\text{PipTi}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	30			
V	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-10	60-80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (1.51)	0.76
VII	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	95	95-105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (0.85)	0.85
VIII	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	120	120-140	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (0.80)	0.80
IX	$\text{Pip}_3\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	130	130	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (0.81)	0.81
XVI	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	82-86	90	$\text{Me}_4\text{Si}$ (1.47)	0.74
XVII	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{SiMe}_3$	68-65	90	$\text{Me}_4\text{Si}$ (0.94)	0.94
XVIII	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{SiMe}_3$	115	115-130	$\text{Me}_4\text{Si}$ (0.86)	0.86
XIX	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	-35	20	$\text{CH}_4$ (1.5)	0.75
XX	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	-30	20	$\text{CH}_4$ (1.6)	0.80
XXI	$\text{Pip}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	-30			

Unter Berücksichtigung der Mengen an gasförmigem Zerfallsprodukt kann man den Zerfall von I und II halbquantitativ wie folgt formulieren (Gl. 10 und 11):



Gl. 11b entspricht Reaktion Gl. 10a.

### Zerfallstemperaturen

Tabelle 5 und Fig. 1 zeigen, dass die Zerfallstemperaturen zwischen den Randgliedern  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Z})_4$  und  $(\text{R}_2\text{N})_4\text{Ti}$  bzw.  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2\text{Z}$  (ausser für die  $\text{CH}_3$ -Derivate) ein Minimum durchlaufen. Die thermodynamische Benachteiligung z.B. der Diorgano-Derivate bedeutet unter Berücksichtigung des oben diskutierten Zerfallsweges, dass, ausgehend vom  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Z})_4$ , die Einführung einer  $\text{NR}_2$ -

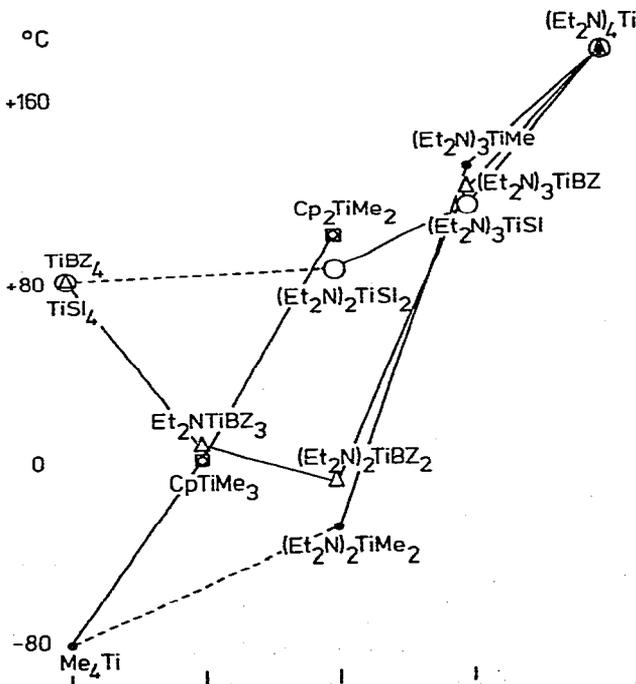


Fig. 1. Beginn der thermischen Zersetzung ( $^{\circ}\text{C}$ ) von Organotitandialkylamiden und Cyclopentadienylen ( $\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{BZ} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-}$ ,  $\text{SI} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-}$ ).

Gruppe den Abgang einer  $\text{CH}_2\text{Z}$ -Gruppe als  $\text{CH}_3\text{Z}$  erleichtert. Im Falle der Benzyl-Verbindungen ist diese Zerfallserleichterung auch eine Folge des wechselnden Zerfallsmechanismus.

Der kinetische Einfluss der  $\text{NR}_2$ -Gruppen, erkennbar an der erheblichen Stabilisierung von  $\text{Et}_2\text{N}$ - gegenüber  $\text{Me}_2\text{N}$ -Verbindungen, wirkt sich auf  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Derivate stärker als auf  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{Ti}$ -Verbindungen aus. Innerhalb der Reihe  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{-TiCH}_2\text{Z}$  ( $\text{Z} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  [23],  $\text{C}_6\text{H}_5, \text{SiMe}_3$ ) sind die Stabilitätsunterschiede nur gering; die die Tetraalkyle  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Z})_4$  stabilisierenden speziellen Gruppen  $\text{Z}$  (wie  $\text{CMe}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{SiMe}_3$ ) wirken sich auf den Zerfallsmechanismus dieser Verbindungen nicht aus. Somit muss die eingangs gestellte Frage, ob sich die stabilisierenden Eigenschaften von  $\text{NR}_2$ - und  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - bzw.  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppen addieren, klar verneint werden.

### Experimentelles

Alle Manipulationen von Verbindungen mit Ti-C-Bindungen erfordern den sorgfältigen Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Alle Lösungsmittel wurden nach Vortrocknen mit Molekularsieb über Na bzw.  $\text{LiAlH}_4$  destilliert.

*Ausgangssubstanzen.* Aus im Handel erhältlichen Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:  $(\text{Me}_2\text{N})_n\text{TiBr}_{4-n}$  [14],  $(\text{Et}_2\text{N})_n\text{TiBr}_{4-n}$  [14],  $\text{Pip}_4\text{Ti}$  [12],  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$  [22].

*Benzylchlorid- $d_7$ .* Durch 13.4 g  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  wird bei 110–150°C unter Bestrahlung mit einem 150 W Radium Breitstrahler (Reflecta 35°) bis zur berechneten Gewichtszunahme  $\text{Cl}_2$  geleitet [31]. Fraktionieren über eine Drehbandkolonne ergab 65%  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{Cl}$ .

*Tetrabenzyltitan- $d_{28}$ .* In einem abgedunkelten Raum tropft man 11 g  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{Cl}$  in 50 ml Äther zu 2.02 g Mg in 30 ml Äther und gibt nach Beendigung der Reaktion bei –20°C 150 ml Äther sowie 3.8 g  $\text{TiCl}_4$  in 50 ml n-Heptan während 30 Min zu. Nach 2 Stdn. bei –20°C und 1 Std. bei +10°C wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand zur Entfernung von Dibenzyl mit 40 ml n-Heptan ausgewaschen und anschliessend mehrmals mit viel Pentan extrahiert. Die Lösung wird eingengt und I bei –25°C auskristallisiert. Ausbeute 53%. Analysen s. Tabelle 6.

*Diäthylamido-tribenzyl-titan (II).* Analog wie bei I beschrieben, jedoch mit  $\text{Et}_2\text{NTiBr}_3$ . Das Lösungsmittel wird bei 0°C im HV abgezogen, mit Pentan extrahiert und eingengt; 87% rote Flüssigkeit. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 217m, 350w, 458m, 500m, 568w, 620s, 697vs, 730m, 745vs, 795s, 812(sh), 840vw, 889s, 910w, 1001s, 1027s, 1047m, 1066w, 1092m, 1148m, 1180(sh), 1188m, 1207vs, 1275vw, 1334(sh), 1354m, 1370m, 1449s, 1485s, 1572(sh), 1593vs, 2870s(br), 2930s, 2970vs, 3020m, 3060m, 3071m.

*Piperidido-tribenzyl-titan (III),* analog II, 78% Kristalle, durch Zugabe von Pentan zur Lösung in Toluol bei –30°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 348m, 445m, 460m, 510m, 562w, 650m, 695vs, 730s, 744vs, 793s, 812vs, 825s, 850m, 878w, 918vs, 980m, 1018s, 1027s, 1055m, 1100s, 1146s, 1178w, 1195(sh), 1207vs, 1252w, 1270w, 1307w, 1318vw, 1340m, 1357vs, 1440(sh), 1447vs, 1487vs, 1493(sh), 1593vs, 2815vs, 2855vs(br), 2934vs(br), 3022m, 3065m.

*Bis(dimethylamido)-dibenzyl-titan (IV),* analog III, 49% Kristalle bei –60°C.

*Bis(diäthylamido)-dibenzyl-titan (V)*, analog IV, 38% Kristalle. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 232w, 460m, 500m, 565w, 620s, 695vs, 730m, 744s, 792vs, 816vs, 885vs, 910w, 1002vs, 1026s, 1047m, 1064m, 1097m, 1150s, 1189s, 1208s, 1275w, 1302w, 1333(sh), 1351s, 1368s, 1448s, 1460s, 1485s, 1573(sh), 1593vs, 2850vs, 2870vs, 2930vs, 2970vs, 3020m, 3070m.

*Bis(piperidido)-dibenzyl-titan (VI)*, analog II, 87% rote Flüssigkeit. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 443m, 515m, 563m, 650s, 695vs, 729s, 745vs, 793s, 808vs, 825s, 851s, 880w, 919w, 956w, 981m, 1020vs, 1027vs, 1055m, 1103vs, 1148s, 1179w, 1198s, 1208s, 1253w, 1270m, 1307w, 1319vw, 1340s, 1356vs, 1448vs, 1487s, 1495(sh), 1594vs, 2813vs(br), 2857vs, 2933vs(br), 3061m, 3072m.

*Tris(dimethylamido)-benzyl-titan (VII)*. 0.1 Mol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$  werden bei  $0^\circ\text{C}$  mit 0.060 mMol  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{TiBr}$  in 100 ml Äther versetzt, bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt, das Lösungsmittel durch Petroläther ersetzt, filtriert, eingeengt und destilliert. Ausbeute 85%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 286w, 346w, 444s, 467(sh), 525m, 568s, 606vs, 616vs, 696vs, 730m, 745vs, 799s, 883w, 946vs, 1005m, 1028s, 1056s, 1120s, 1154vs, 1178m, 1210s, 1256vs, 1301w, 1421s, 1434s, 1453s, 1469m, 1484s, 1573(sh), 1594s, 2780vs, 2825vs, 2861vs, 2908s, 2930s, 2966s, 3020m, 3060m, 3070m.

*Tris(diäthylamido)-benzyl-titan (VIII)*, analog VII. Ausbeute 78%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 213vw, 365s, 465m, 496m, 611vs, 694vs, 728s, 744s, 790s, 882vs, 1005vs, 1028m, 1043m, 1063m, 1096m, 1153vs, 1187vs, 1209m, 1276w, 1312w, 1331(sh), 1350vs, 1365vs, 1447s, 1462s, 1496m, 1595s, 2845vs, 2870vs, 2934vs, 2970vs, 3028m, 3062w, 3088w.

*Tris(piperidido)-benzyl-titan (IX)*, analog VII, Ausbeute 28%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 356s, 433s, 457m, 517vs, 556w, 642vs, 694s, 727s, 742m, 785w, 822m, 849s, 875w, 916vs, 953m, 977w, 1020vs, 1025(sh), 1054s, 1102s, 1147s, 1195s, 1205(sh), 1251m, 1269s, 1304m, 1317w, 1338s, 1354vs, 1440vs, 1455(sh), 1486m, 1495w, 1593s, 2799vs(br), 2850vs, 2925vs(br), 3020m, 3065m(br).

*Tetrakis(piperidido)titan (X)*, analog VII, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 429vw, 519m, 547w, 640m, 741m, 785w, 822m, 850m, 919vs, 1020vs, 1053w, 1103s, 1148s, 1198s, 1252vw, 1270w, 1308vw, 1317m.

*Piperidido-titantribromid (XI)*. 3.8 g X in 250 ml Äther werden bei  $-20^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 Min mit 11.0 g  $\text{TiBr}_4$  in 250 ml Petroläther versetzt, 30 Min bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt, mit Äther auf 1000 ml aufgefüllt, filtriert und langsam auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt; 73% grüne Kristalle. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 468s, 518m, 543w, 634m, 725m, 823s, 846vs, 896vs, 940m, 1012s, 1020s, 1135m, 1179m, 1255vw, 1290w.

*Bis(piperidido)-titandibromid (XII)*, analog XI, aus Äther 86% rote Kristalle. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 438m, 527m, 556w, 636m, 648s, 773vs, 812w, 827m, 851m, 874m, 917vs, 951w, 1020vs, 1058w, 1089m, 1148s, 1195s, 1252vw, 1270m, 1309m, 1318w.

*Tris(piperidido)-titanbromid (XIII)*, analog XI, 88% durch Destillation. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 430w, 445m, 525m, 551vw, 642s, 728m, 737m, 825m, 850s, 876m, 918vs, 1020vs, 1056m, 1102s, 1149s, 1198s, 1252w, 1270m, 1307w, 1318w.

*Bis(dimethylamido)-bis(trimethylsilylmethyl)-titan (XV)*. Zu 90 mMol einer Grignard-Lösung aus Mg und  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$  werden bei  $-30^\circ\text{C}$  innerhalb von 60 Min 13 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{TiBr}_2$  in 100 ml Äther/Toluol 1:1 getropft, 2 Stdn. bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt, das Lösungsmittel gegen Petroläther ausgetauscht, filtriert, eingeengt und destilliert. Gelbe Flüssigkeit, die auch XVII enthält.

*Bis(diäthylamido)-bis(trimethylsilylmethyl)-titan (XVI)*, analog XV, durch Destillation 84% orangegelbe Flüssigkeit. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 240m, 265w, 345w, 485m, 616s, 680s, 703s, 725s, 744s, 790s, 825s, 850vs, 884vs, 905(sh), 1001vs, 1048w, 1063w, 1097w, 1151s, 1188s, 1243vs, 1255s, 1275vw, 1293vw, 1313vw, 1334w, 1351s, 1369s, 1445m, 1462m, 2855vs, 2880vs, 2940vs, 2970vs. Raman (unvollständig) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 170w, 328w, 607s, 878s, 998s.

*Tris(dimethylamido)-trimethylsilylmethyl-titan (XVII)*, analog XVI, 76%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 242vw, 272vw, 350m, 455m, 507vw, 556m, 600vs, 676m, 710s, 743m, 823s, 850vs, 895vs, 945vs, 1054m, 1100w, 1118m, 1153vs, 1241vs, 1253vs, 1419s, 1434m, 1440m, 1453m, 2776vs, 2825vs, 2865vs(br), 2905(sh), Raman

TABELLE 6  
ANALYSEN

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol. Gew. ber.	%C gef./ (ber.)	%H (D) gef./ (ber.)	%N gef./ (ber.)	%Ti gef./ (ber.)
I-d <sub>28</sub>	C <sub>28</sub> D <sub>28</sub> Ti	440.60	76.5 (76.33)	11.4 (12.80)		
II	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> NTi	393.44	a	a	3.4 (3.56)	12.1 (12.17)
III	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> NTi	405.44	a	a	3.5 (3.45)	11.1 (11.59)
IV	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Ti	318.32	a	a	8.6 (8.80)	15.2 (15.05)
V	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Ti	374.43	69.5 (70.51)	9.2 (9.09)	7.3 (7.48)	12.6 (12.79)
VI	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Ti	398.45	73.5 (72.30)	7.6 (8.55)	7.0 (7.03)	12.2 (12.02)
VII	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> Ti	271.27	a	a	15.5 (15.48)	17.5 (17.66)
VIII	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> Ti	355.43	64.4 (64.21)	10.3 (10.49)	11.9 (11.81)	13.2 (13.48)
IX	C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> Ti	391.46	67.6 (67.50)	9.4 (9.53)	10.7 (10.73)	12.0 (12.24)
XI	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>3</sub> NTi	371.77	16.0 (16.15)	2.7 (2.71)	3.7 (3.77)	12 (12.88)
XII	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ti	376.00	31.6 (31.94)	5.5 (5.36)	7.4 (7.45)	12.6 (12.74)
XIII	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> BrN <sub>3</sub> Ti	380.24	47.3 (47.38)	7.8 (7.92)	10.9 (11.05)	12.4 (12.60)
XV	C <sub>12</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Ti	310.49	a	a	8.8 (9.02)	15.1 (15.43)
XVI	C <sub>16</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Ti	366.60	a	a	7.6 (7.67)	13.0 (13.07)
XVII	C <sub>10</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> SiTi	267.35	a	a	15.7 (15.72)	17.9 (17.92)
XVIII	C <sub>16</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> SiTi	351.51	a	a	12.0 (11.95)	13.6 (13.63)
XIX	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Ti	166.12	a	a	16.8 (16.86)	28.5 (28.83)
XX	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Ti	222.23	a	a	12.5 (12.61)	21.2 (21.55)
XXI	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Ti	246.25	a	a	11.2 (11.38)	19.1 (19.45)

<sup>a</sup> Explosion bei Halbmikro-Verbrennung.

( $\text{cm}^{-1}$ ): 185w, 275w, 285w, 330w, 454w, 530m, 556s, 595w, 608m, 849vw, 892vw, 953s, 1250vs, 1315vw, 1400w, 1418w, 1465w.

*Tris(diäthylamido)-trimethylsilylmethyl-titan (XVIII)*, analog XVII, 91%.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 270w, 360m, 451vw, 500w, 591(sh), 615s, 678m, 715m, 747m, 790s, 823m, 850vs, 883vs, 907s, 1002vs, 1048w, 1065w, 1095w, 1155s, 1189s, 1242s, 1253m, 1277w, 1316w, 1334m, 1353s, 1368s, 1446m, 1462m, 2850vs(br), 2875vs, 2936vs, 2971vs. Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 180w, 200w, 230w, 270w, 320m, 439w, 582m, 607s, 670vw, 709vw, 783vw, 842vw, 875s, 899w, 1000s, 1055w, 1145vw, 1177s, 1264vw, 1304w, 1345w, 1355(sh), 1433w.

*Bis(dimethylamido)-dimethyl-titan (XIX)*. 155 mMol einer Grignard-Lösung von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  wurden bei  $-40^\circ\text{C}$  zu 22.9 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{TiBr}_2$  in 100 ml Äther getropft, 1 Std. bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt, der Äther bei  $-50^\circ\text{C}$  abgezogen, tiefgekühltes Pentan zugegeben, filtriert, eingeengt und bei  $-35^\circ\text{C}$  und  $10^{-3}$  Torr umkondensiert. An den wärmeren Teilen der Apparatur tritt teilweise Zersetzung unter Bildung eines Ti-Spiegels ein. Ausbeute ca. 20%. Analog: *Bis(diäthylamido)-dimethyl-titan (XX)*, 25% Ausbeute, und *Bis(piperidido)-dimethyl-titan (XXI)*, ca. 18% Ausbeute.

### Thermolyse

Diese wurde wie in [23] beschrieben durchgeführt, Rückstände magnetochemisch nach Gouy untersucht, gasförmige Reaktionsprodukte IR-spektroskopisch bzw. massenspektrometrisch identifiziert (Zersetzung von I- $d_{28}$ ).

*Analysen und Spektren* s. Tab. 6 und Ref. [32].

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen sowie finanzielle Unterstützung, dem Verband der Chemischen Industrie für Sachspenden. Diese Arbeit wurde mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

### Literatur

- 1 H. Bürger und C. Kluess, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (im Druck).
- 2 U. Giannini und U. Zucchini, *Chem. Commun.*, (1968) 940.
- 3 W. Brüser, K.H. Thiele, P. Zdunneck und F. Brune, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 335.
- 4 P. Zdunneck und K.H. Thiele, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 659.
- 5 A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi und J. Porret, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1491.
- 6 U. Zucchini, E. Albizzati und U. Giannini, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 357.
- 7 M.R. Collier, M.F. Lappert und R. Pierce, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 445.
- 8 C.S. Cundy, B.M. Kingston und M.F. Lappert, *Adv. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 310; P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 209.
- 9 H. Bürger und H.J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 129.
- 10 H.J. Berthold und G. Groh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1963) 230.
- 11 H. Bürger und U. Dämmgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 407 (1974) 201.
- 12 D.C. Bradley und I.M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, (1960) 3857.
- 13 E. Benzing und W. Kornicker, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2263.
- 14 H. Bürger und H.J. Neese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 370 (1969) 275.
- 15 H. Bürger und H.J. Neese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 243.
- 16 J. Fayos und D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 380 (1971) 196.
- 17 I.W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia und G. Chioccola, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3787.
- 18 R.B. King und R. Fronzaglia, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 709.

- 19 H.J. Neese und H. Bürger, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 213.
- 20 C. Kluess, Dissertation, T.U. Braunschweig, 1975.
- 21 H. Bürger, H. Stammreich und Th.T. Sans, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1276; D.C. Bradley und M.H. Gitlitz, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 980.
- 22 W. Schmid, Dissertation, T.U. Braunschweig, 1975.
- 23 H. Bürger und H.J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 381.
- 24 G.E. Coates, M.L.H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1966, p. 211-217.
- 25 G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland und G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1970) 411.
- 26 H. de Vries, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 80 (1961) 866.
- 27 K.H. Thiele, E. Köhler und B. Adler, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 153.
- 28 H. Zeiss und R.P.A. Sneed, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 401.
- 29 P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 269.
- 30 H. Bürger und C. Kluess, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 269.
- 31 *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 6. Auflage, Berlin, 1967, p. 151.
- 32 H. Bürger und U. Dämmgen, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 295.