

Über Titan—Stickstoff-Verbindungen, 2. Mitt.^{1,2}:

Silylsubstituierte Titanamide

Von

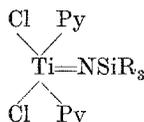
Hans Bürger und Ulrich Wannagat

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Juni 1963)

TiCl₄ addiert sich an Hexamethyldisilazan unterhalb 20° zu 2 TiCl₄·HN[Si(CH₃)₃]₂, spaltet es jedoch oberhalb 20° unter Bildung von Cl₃TiNHSi(CH₃)₃. Mit zweifach silylsubstituierten Alkalamiden NaN(SiR₃)₂ reagiert es ebenso wie Alkoxytitanhalogenide (RO)₃TiCl unter Austritt von NaCl zu monomeren, flüchtigen Titan-bis-(silyl)-amiden. Die Einwirkung von Pyridin auf Cl₃TiN(SiR₃)₂ führt unter Abspaltung von R₃SiCl zu



1. Einführung

Präparative Untersuchungen an Titan—Stickstoff-Verbindungen beschränkten sich bisher hauptsächlich auf Systeme, in denen Stickstoffbasen an vierbindiges Titan angelagert wurden. Einfache, vierfach koordinierte Titan—Stickstoff-Verbindungen sind nur in geringer Zahl bekannt.

So reagiert TiCl₄ bei — 33° mit NH₃ zu ClTi(NH₂)₃³, mit Aminen zu ClTi(NHR)₃ oder auch zu Cl₃TiNR₂⁴; die vollständige Aminierung läßt sich mit Lithiumdialkylamiden erzielen⁵.

¹ 1. Mitt.: H. Bürger, Mh. Chem. **94**, 574 (1963).

² Gleichzeitig 31. Mitt. über Si—N-Verbindungen; 30. Mitt.: J. Pump, E. G. Rochow und U. Wannagat, Angew. Chem. **75**, 374 (1963).

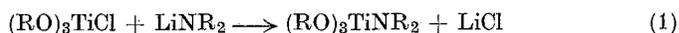
³ G. W. A. Fowles und F. H. Pollard, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2588.

⁴ R. T. Cowdell und G. W. A. Fowles, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2522.

⁵ D. C. Bradley und I. M. Thomas, Proc. chem. Soc. **1959**, 225; J. chem. Soc. [London] **1960**, 3857.

Versucht man, diese Reaktionen auf Alkoxy-titan-halogenide zu übertragen, so wird entweder NH_3 oder Amin addiert¹, oder es bilden sich mit Aminen oder auch mit Alkali-alkylamiden und -hydraziden aminolysierte Verbindungen, die leicht unter Bildung von Titan-tetraalkoxiden dismutieren. Dennoch gelang es, durch Symproportionierungsreaktionen aus Tetrakis-(dimethylamino)-titan und Tetraisopropoxytitan die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_m \text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_{4-m}$ ($m = 2$ und 3)⁶ darzustellen.

Die Reaktion von Lithium-alkylamiden mit Alkoxy-titan-halogeniden ist zur Darstellung von Alkoxy-titan-alkylamiden u. a. deswegen ungeeignet, weil neben

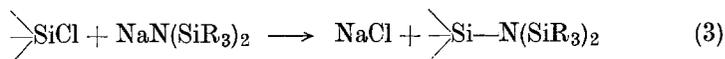


auch Ti—O-Spaltungen wie

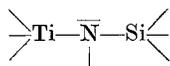


ablaufen können. In dieser Hinsicht verhalten sich Lithiumdialkylamide wie lithiumorganische Verbindungen.

Nachdem sich Alkali-bis-(silyl)-amide⁷ als universell verwendbare Aminierungsreagentien herausgestellt hatten, die besonders glatt mit Siliciumhalogeniden nach



reagieren und dabei unter schonenden Bedingungen Si—OR-Gruppen nicht angreifen, sollte versucht werden, über sie Alkoxy-titan-amine mit der bislang unbekanntenen Atomgruppierung



darzustellen.

2. Siliciumhaltige Titan-Verbindungen

Abgesehen von mineralischen Titan—Silicium-Verbindungen kennt man eine ganze Anzahl von Titansiloxiden, die man aus TiCl_4 mit Silanolen und Silanolaten oder durch Umesterung von $\text{Ti}(\text{OR})_4$ mit Silanolen bzw. Silylacetaten darstellen kann. Sie zeichnen sich durch eine ungewöhnliche Beständigkeit⁸ aus: Tetrakis-(triphenylsiloxy)-titan ist bis nahe an 500° stabil und wird von Laugen und starken Säuren nicht angegriffen⁹.

⁶ E. Benzing und W. Kornicker, Chem. Ber. **94**, 2263 (1961).

⁷ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

⁸ Zusammenstellung bei D. C. Bradley und I. M. Thomas, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3404.

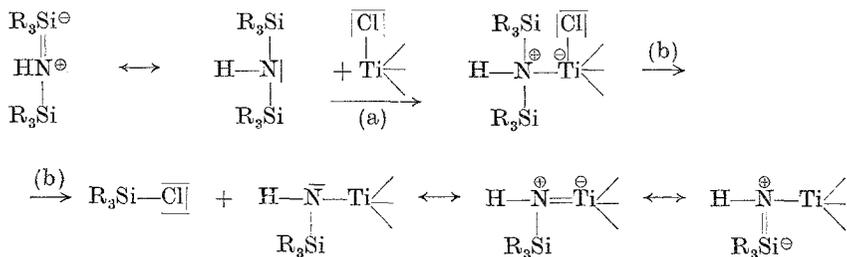
⁹ V. A. Zeitler und C. A. Brown, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4616, 4618 (1947); V. Gutmann und A. Meller, Mh. Chem. **91**, 519 (1960).

Besondere Bedeutung haben titanhaltige Silicone erlangt, wobei Si—O—Ti—O-Brücken sich günstig auf die Stabilität der Silicone auswirken sollen¹⁰. Bisher sind nur über Sauerstoff verbrückte Titan—Silicium-Verbindungen bekanntgeworden.

3. Zur Umsetzung von Titanhalogeniden mit Hexamethyldisilazan

Als prinzipiell einfachste Möglichkeit, zu silylsubstituierten Titanamiden zu gelangen, erschien uns die Reaktion von Titanhalogeniden mit Hexamethyldisilazan. Wegen der Einbeziehung des freien N-Elektronenpaares in die *d*-Orbitale des Si unter Ausbildung einer *d* π —*p* π -Bindung sind die Donor-Eigenschaften des (R₃Si)₂NH als sekundäres Amin stark abgeschwächt, und es sind nur wenige stabile Addukte mit starken Lewis-Basen, wie BF₃, SO₃ und SnCl₄, bekanntgeworden.

Uns interessierte primär, ob die Titanhalogenide als Lewis-Säuren stark genug wären, isolierbare Addukte mit (R₃Si)₂NH zu bilden (4 a), oder ob diese spontan weiterreagieren würden — wie im Falle der Halogenide der 3., 4. und 5. Hauptgruppe¹¹ —, um aminosubstituierte Titanverbindungen zu ergeben (4 b):



Die Versuche zeigten, daß Hexamethyldisilazan mit Trialkoxytitanchloriden nicht reagiert¹, daß aber mit TiCl₄ eine ganze Reihe nur schwer trennbarer Reaktionsprodukte entsteht.

Tropft man bei 0—10° zu einer Lösung von 1 Mol TiCl₄ in CCl₄ oder Toluol weniger als 0,6 Mol Hexamethyldisilazan, so scheiden sich mit

¹⁰ K. A. Andrianow und A. A. Zhadow, J. Polymer Sci. **30**, 513 (1958); K. A. Andrianow und E. S. Assnowitsch, Hochmol. Verb. **1**, 743 (1959); ref. Chem. Zbl. **1962**, 18132, und andere Arbeiten.

¹¹ H. Grosse-Ruyken und K. Schaarschmidt, Chem. Techn. **11**, 451 (1959); M. Becke-Goehring und H. Krill, Chem. Ber. **94**, 1059 (1961); H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1421 (1952).

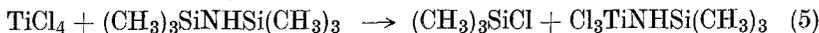
der Zeit feine, zitronengelbe Kristalle der stöchiometrischen Zusammensetzung



I

ab. Sie lösen sich nur wenig in den angewandten Solventien.

Läßt man bei Temperaturen oberhalb 20° 0,6—2 Mol Hexamethyldisilazan zutropfen oder legt man dieses vor und tropft TiCl_4 zu, dann fallen aus der gefärbten Lösung orangerote Kristalle aus, deren Zusammensetzung je nach Reaktionsbedingungen stark schwankt. Bei einem Verhältnis der Reaktionspartner von 1:1 und 20 — 50° nähern sich die Analysenwerte denen des Trimethylsilylamino-titantrichlorids, wie man es nach



II

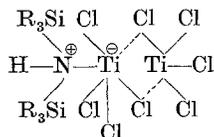
erwarten sollte; auch läßt sich Trimethylchlorsilan als Reaktionsprodukt nachweisen. Durch geschickte Fraktionswahl beim Auskristallisieren gelingt es, Substanzproben mit den exakten Analysendaten zu erhalten. Sie schienen jedoch noch immer nicht vollständig einheitlich zu sein; zudem waren sie nicht immer reproduzierbar darzustellen.

Wir nehmen an, daß diese orangeroten Kristallfällungen neben $\text{Cl}_3\text{TiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ als Hauptanteil noch I sowie mehrfach substituierte Verbindungen wie $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTiCl}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ im Gemisch enthalten.

Bei längerer Reaktionszeit kann man beobachten, daß sich die Analysenwerte der orangegelben Substanzen von der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NSiTi}$ hinweg verschieben, und zwar sinkt der Cl-Gehalt, wahrscheinlich durch HCl-Abspaltung, gleichzeitig steigt der CH-Gehalt, bis schließlich Zusammensetzungen wie $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NSiTi}$ auftreten. Die bisherigen Ergebnisse sind zu wenig durchschaubar, um weitere Schlüsse zuzulassen.

Hexamethyldisilazan-2-Titantrichlorid (I) ist reproduzierbar darzustellen und verhältnismäßig stabil. Beim Erhitzen sintert es ziemlich scharf bei 83° und verfärbt sich nach Orange. Daß es sich aus zwei über ein Hexamethyldisilazan-Molekül verbrückten TiCl_4 -Molekülen aufbaut, ist wenig wahrscheinlich. Die geringe Löslichkeit und die verhältnismäßig hohe thermische Stabilität sprechen eher für eine salzartige Struktur $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NHTiCl}_3\}^+ [\text{TiCl}_5]^-$ oder $[\text{TiCl}_3]^+ \{\text{TiCl}_5 \cdot \text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}^-$;

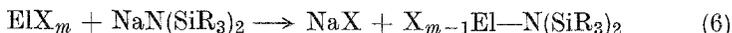
es könnte jedoch auch ein über Halogen-Brücken gebundenes Molekül vorliegen:



Die Erniedrigung der NH-Valenz- und Deformationsfrequenzen im IR-Spektrum von I weist eindeutig darauf hin, daß Hexamethyldisilazan mit dem Stickstoffatom als Ligand an das TiCl_4 gebunden ist.

4. Bis-(silyl)-amino-titan-Verbindungen

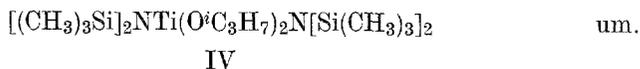
Alkali-bis-(silyl)-amide reagieren mit Nichtmetallhalogeniden, bevorzugt mit Elementen der zweiten Periode, im wesentlichen nach



doch sind vielfach auch Nebenreaktionen infolge R_3SiCl -Bildung beobachtet worden.

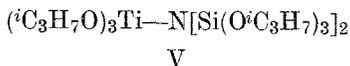
Der Versuch, erstmals Übergangsmetallhalogenide nach (6) in Bis-(silyl)-amino-Verbindungen überzuführen, gelang nunmehr mit einer ganzen Reihe von Titanhalogeniden.

$\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ setzt sich in glatter Reaktion mit TiCl_4 zu $\text{Cl}_3\text{TiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (VI), mit $({}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{TiCl}$ zu $({}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{TiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (III) und mit $({}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{TiCl}_2$ sogar unter Zweifachsubstitution zu



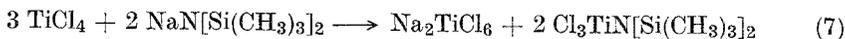
Versuche, alle Cl-Atome des TiCl_4 durch den $\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ -Rest zu ersetzen, führten nur zu dreifach disilylaminosubstituierten, halogenhaltigen, polymeren Verbindungen. Offensichtlich sind zur Vierfachsubstitution Reaktionsbedingungen erforderlich, bei denen das Titan-tetrakis-(disilylamid) sich bereits zersetzt.

Reaktion (6) ist nicht auf das $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ beschränkt: so führt die Umsetzung von $\text{NaN}[\text{Si}(\text{O}{}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2$ ¹² mit $({}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{TiCl}$ zum



das sich vom $[({}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}]_3\text{N}$ ¹² nur durch den Ersatz eines Si gegen ein Ti-Atom unterscheidet (Abb. 1).

Bei einer genaueren Überprüfung stellte sich heraus, daß die Darstellung von VI nicht genau nach Reaktion (6) abläuft. Analysen des aus der petrol-ätherischen Lösung abzentrifugierten, gelbgrün gefärbten Niederschlags zeigten, daß es sich nicht um NaCl , sondern um das Komplexsalz Na_2TiCl_6 handelt. Es entsteht nach



und enthält bei einer Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{TiCl}_{5,2-5,7}$ geringe Mengen ($< 5\%$) des Disilylamino-Restes sowie 1—5% dreiwertiges Titan.

¹² U. Wannagat und H. Bürger, *Angew. Chem.* **75**, 95 (1963).

Na_2TiCl_6 ist unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden, obgleich es an Versuchen zu seiner Isolierung nicht gefehlt hat¹³.

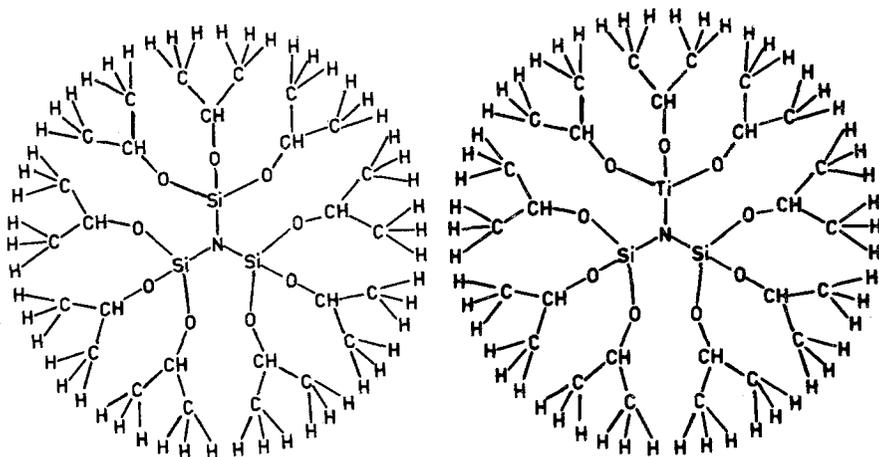


Abb. 1. Tris-(triisopropoxysilyl)-amin und Bis-(triisopropoxysilyl)-amino-triisopropoxy-titan

5. Physikalische und chemische Eigenschaften der Titanbis-(silyl)-amido-Derivate

Die mit ihren physikalischen Eigenschaften in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen III—VI treten sowohl als nahezu farblose Flüssigkeit (III), als ausgeprägte, leicht umkristallisierbare, farblose Kristalle (IV, V) oder schließlich tiefgelb, wachsartig erstarrend — außer in der Färbung dem $\text{Cl}_3\text{SiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ gleichend — auf (VI). Thermisch sind sie recht emp-

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der silylierten Titanamide

Lfd. Nr.	Formel*	Sdp. (°C)	Torr	Schmp.	n_D^{20}	D_4^{20}
III	$(\text{iprO})_3\text{TiN}(\text{Si me}_3)_2$	93	1	1	1,4708	0,937
IV	$(\text{iprO})_2\text{Ti}[\text{N}(\text{Si me}_3)_2]_2$	140 ²	1	189 ³	—	—
V	$(\text{iprO})_3\text{TiN}[\text{Si}(\text{O ipr})_3]_2$	160 ²	1	180 ³	—	—
VI	$\text{Cl}_3\text{TiN}(\text{Si me}_3)_2$	104—105	1	75—77	—	—

* ipr = ${}^i\text{C}_3\text{H}_7$, me = CH_3 ; ¹ hochviscos bei -80° ; ² sublimiert; ³ gleichzeitige Zersetzung unter Orangefärbung.

findlich; sie zersetzen sich bereits wenige Grade oberhalb ihres Siede- bzw. Sublimationspunktes.

Besondere Schwierigkeiten machte die Reindarstellung von VI, das von der Bildung her durch das nur wenig höher siedende, flüssige Disubstitutionsprodukt verunreinigt ist und nur in ganz reiner Form voll-

¹³ G. W. A. Fowles und D. Nicholls, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 130 (1961).

ständig erstarrt. Während III—V, unter N_2 eingeschmolzen, praktisch unbegrenzt haltbar sind, zersetzt sich VI, auch im Vakuum, unter Braunfärbung. Alle Substanzen werden durch Feuchtigkeit spontan zersetzt und reagieren leicht mit Alkoholen zu NH_3 , Titan- und Kieselsäureestern.

Bei der thermischen Spaltung von III und IV bei 130 bzw. 165° und 1 Torr destillieren als Zersetzungsprodukte stets $Ti(OR)_4$ und $R_3SiNHSiR_3$ über; als Rückstand hinterbleibt eine dunkelbraune Substanz. Die Spaltung setzt offensichtlich an der Ti—N-Bindung der Moleküle ein.

Die chemische und thermische Beständigkeit der Titan-bis-(silyl)-amino-Verbindungen bleibt weit hinter derjenigen der isostrukturellen Silicium-Verbindungen zurück: zeichnet sich doch das $N[Si(O^iC_3H_7)_3]_3$, Sdp. 284°, durch weitgehende Resistenz gegen Alkohole, Säuren und Basen aus¹².

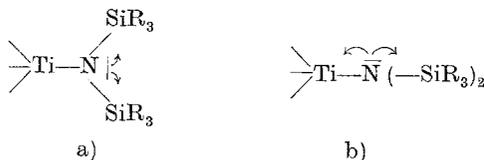
Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß die in Benzin, Benzol, CCl_4 oder Äther leicht löslichen Verbindungen monomer vorliegen. Sie polymerisieren nicht, wie die reinen oder halogensubstituierten Titanalkoxide, über O-Brücken zu Di- oder Trimeren mit Sechserkoordination. Ähnliches Verhalten zeigen die Siloxy-Verbindungen des Titans, die (außer $[(CH_3)_3SiO]_4Ti$) monomer vorliegen⁸.

6. Ein Silyliminotitan-Derivat

Da die sterische Abschirmung des Ti durch eine R_3SiO - und $(R_3Si)_2N$ -Gruppe geringer ist als durch eine R_3CO - bzw. $(R_3C)_2N$ -Gruppe, kann die fehlende Assoziationstendenz des Ti in den Silylamido-Derivaten nur so gedeutet werden, daß

a) die O-bzw. N-Atome durch die stärker elektronensaugende Wirkung der R_3Si -Gruppe¹⁴ so an Elektronen verarmen, daß sie nicht mehr als Lewis-Base wirken können, oder wahrscheinlicher, daß

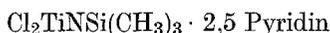
b) die $N(SiR_3)_2$ - bzw. $OSiR_3$ -Gruppen neben N—Si- bzw. O—Si-Doppelbindungsanteilen zusätzliche $d\pi-p\pi$ -Bindungen zum Titanatom eingehen und so zur Auffüllung der Koordinationslücken beitragen:



Zwischen Fall a) und b) müßte man unterscheiden können, wenn man Disilylamiden eine Lewis-Base, z. B. Pyridin, zusetzt: im Falle a) sollte es sich an das Ti-Atom addieren, im Falle b) nicht.

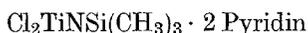
¹⁴ J. A. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington und R. H. Prince, Trans. Faraday Soc. 59, 53 (1963).

Die Versuche zeigten, daß III und V nicht auf Pyridin ansprechen. VI dagegen reagierte heftig mit überschüssigem Pyridin; dabei wurde Trimethylchlorsilan in Freiheit gesetzt, und es schieden sich feine, orange-rote Kristalle der Zusammensetzung



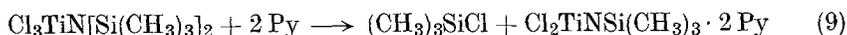
VIII

ab, die bei 35°/1 Torr in

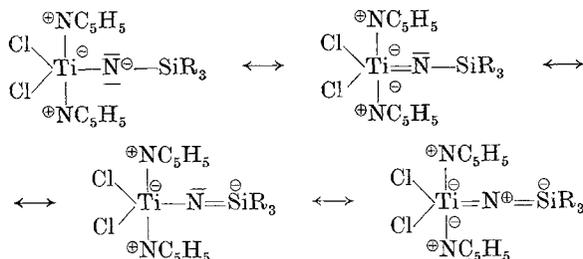


VII

übergehen. Die Reaktion verläuft demnach über

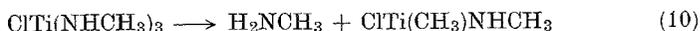


Für VII nehmen wir die Struktur



an.

In letzter Zeit haben auch *Fowles*⁴ und *Bradley*¹⁵ berichtet, daß sie z. B. nach



Titanimine isolieren konnten. Daß sich in VII ähnlich wie im $[\text{Ti}(\text{NR})_2]_x$ ¹⁵ polymere Vierringe ausbilden, in denen Titan durch Ti—N— π -Bindungen seine Koordinationszahl von 4 erreicht, erscheint uns wenig wahrscheinlich, zumal im monomeren VII Titan bereits 5- bzw. 6-bindig vorliegt.

7. IR- und ¹H-NMR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen I und III bis VI zeigen einmal die unveränderten Frequenzen der Methyl- bzw. Isopropoxy-Gruppen, zum anderen die in Tab. 2 zusammengestellten unbekannteten Frequenzen der Ti— $\bar{\text{N}}$ —Si-Gruppierung.

I (in Nujol bzw. CCl₄) weist im Spektrum sowohl Banden des TiCl₄ als auch des Hexamethyldisilazans auf. Die von dem Spektrum des reinen Hexamethyldisilazans (XX) abweichenden Frequenzen liegen bei

$$\nu_{\text{NH}} 3150 (3380) \text{ und } \delta_{\text{NH}} 1155 (1179) \text{ cm}^{-1}$$

¹⁵ D. C. Bradley und E. G. Torrible, *Canad. J. Chem.* **41**, 134 (1963).

die antisymmetrische Si—N—Si-Valenzschwingung unverändert bei 935 cm⁻¹.

Die Frequenzerniedrigung der NH-Schwingungen spricht für eine

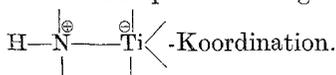


Tabelle 2. Wellenzahlen der Gerüstschwingungen der Titanamide III bis VI

Lfd. Nr.	$\nu_{\text{asSi-N-Si}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{asTi-N-Si}}$ (cm ⁻¹)
III	912	795
IV	900	785
V	960	810
VI	945	805

Die Lage der Si—N—Si-Frequenz ergibt sich leicht durch Vergleich mit Ti-freien Trisilylaminen; diesen gegenüber sind die Frequenzen praktisch unverändert. In allen Spektren tritt aber bei 800 cm⁻¹ eine neue, starke Bande auf, die in den Molekülinkrementen fehlt. Ihre Lage stimmt gut mit der aus Vergleichsschlüssen für eine antisymmetrische Si—N—Ti-Valenzschwingung erwarteten überein:

Si—O—Si	1000—1100 cm ⁻¹ ¹⁶	Si—N—Si	900—1000 cm ⁻¹
Si—O—Ti	900—950 cm ⁻¹	Si—N—Ti	800 cm ⁻¹

Die protonenmagnetischen Resonanzspektren von III und IV zeigen gegen Si(CH₃)₄ als Standard ein scharfes CH₃(Si)-Singulett (A) bei —0,16 (III) bzw. —0,22 (IV), ein Isopropoxy-CH₃-Dublett (B) bei —1,25 ± 0,05 (III) bzw. —1,33 ± 0,06 (IV) und ein Isopropoxy-CH-Quadruplett (C) [unvollständig aufgelöstes Septett] bei —4,53 ± 0,06; ± 0,17 (III) bzw. —4,66 ± 0,05; ± 0,015 (IV) ppm.

Die Verhältnisse der Flächenintegrale

	A:B:C		A:B:C
III ber.	6:6:1	IV ber.	18:6:1
gef.	22:23:4	gef.	24:8,5

bestätigen den angenommenen Aufbau für III und IV.

8. Experimentelles

a) Ausgangssubstanzen

Diisopropoxytitandichlorid und Triisopropoxytitanchlorid wurden nach Nesmeyanow¹⁷ aus TiCl₄ und Ti(OⁱC₃H₇)₄ erhalten, Hexamethyldisilazan nach¹⁸ und die Alkali-bis-(silyl)-amide nach⁷ und¹² dargestellt. Alle Lösungs-

¹⁶ H. Kriegsmann und K. Licht, Z. Elektrochem. **62**, 1163 (1958).

¹⁷ A. N. Nesmeyanow, E. M. Brainina und R. Kh. Freidlina, Dokl. Akad. Nauk SSSR **94**, 249 (1954); zitiert nach Chem. Abstr. **49**, 3000 (1955).

¹⁸ Inorg. Synth. V, 56 (New York 1957).

Tabelle 3. Analysen der dargestellten Verbindungen I—VIII

Lfd. Nr.	Stammformel	Mol.-Gew. ber. gef.	% C		% H		% N		% Si		% Ti		% Cl	
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$C_6H_{19}Cl_8NSi_2Ti_2$	541,0	13,32	12,67	3,54	3,36	2,59	2,51	10,38		17,71	17,37	52,43	53,50
II	$C_3H_{10}Cl_3NSiTi$	242,5	14,86	14,60	4,16	3,78	5,79	6,38	11,61		19,75	20,40	43,86	43,40
III	$C_{15}H_{39}NO_9Si_2Ti$	385,6	46,72	46,42	10,20	10,32	3,63	3,41	14,57		12,42	12,62		
IV	$C_{18}H_{50}N_2O_2Si_4Ti$	486,9	44,40	44,47	10,35	10,30	5,75	5,78	23,08		9,84	10,06		
V	$C_{27}H_{63}NO_9Si_2Ti$	649,9	49,60	49,60	9,77	9,80	2,16	2,27	8,64	8,55	7,37	7,48		
VI	$C_6H_{18}Cl_3NSi_2Ti$	314,7	22,90	23,72	5,77	5,90	4,45	4,48	17,85		15,22	15,38	33,80	32,95
VII	$C_{13}H_{19}Cl_2N_3SiTi$	364,3	42,86	41,73	5,26	5,26	11,54	11,22	7,71		13,15	13,55	19,46	19,91
VIII	$\frac{1}{2} [C_{31}H_{43}Cl_4N_7Si_2Ti_2]_2$	807,5	46,11	45,69	5,37	5,45	12,14	12,24	6,96	6,27	11,96	12,55	17,57	17,18

mittel waren sorgfältig getrocknet, sämtliche Experimente wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und, wenn notwendig, unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt.

b) *Hexamethyldisilazan-2 Titanetetrachlorid (I)*

Zu einer durch ein Eisbad gekühlten Lösung von 0,1 Mol = 19 g $TiCl_4$ in 50 ml CCl_4 oder Toluol tropft man unter Rühren 0,04 Mol = 6,5 g Hexamethyldisilazan. Nachdem sich bei Raumtemperatur die ersten Kristalle abgeschieden haben, wird filtriert und das Filtrat bei -15° 24 Stdn. stehengelassen. Die hellgelben Kristalle werden abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 6—8 g (56—74%). Die Analysen aller Substanzen sind in Tab. 3 aufgeführt.

c) *Bis-(trimethylsilyl)-amino-titantrichlorid (II)*

Läßt man bei $40-50^\circ$ in Toluol oder Benzin (80/100) 19 g = 0,1 Mol $TiCl_4$ mit 16 g = 0,1 Mol Hexamethyldisilazan reagieren, dann scheiden sich beim Kühlen auf ca. 10° (nach Zusatz von wenig Petroläther zum Toluol) orangefarbene Kristalle ab. Nach Abfiltrieren der ersten 5 g des Kristallisats lassen sich durch Einengen und Kühlen auf -15° 8—10 g orangefarbenes II isolieren.

d) *Silylsubstituierte Titanamide*

Bis-(trimethylsilyl)-amino-triisopropoxytitan (III).

Zu einer Lösung von 34 g Triisopropoxytitanchlorid in 100 ml Benzol wurden 24 g Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid zugegeben, 1 Stde. rückflußerhitzt, zentrifugiert, das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpen-vak. fraktioniert.

Ausbeute: 28,5 g = 57% einer nahezu farblosen Flüssigkeit.

Di-bis-(trimethylsilyl)-amino-diisopropoxytitan (IV)

Zu eine Suspension von 48 g Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid in 150 ml

Petroläther wurden bei 20° 31 g Diisopropoxy-titandichlorid in 100 ml Benzol zugetropft. Die unter geringer Gelbfärbung abgelaufene exotherme Reaktion wurde durch 1stdg. Rückflußerhitzen vervollständigt und das NaCl abfiltriert. Nach Einengen kristallisierten beim Kühlen 45,5 g = 71% IV aus, die bei 140°/1 Torr durch Kurzwegsublimation oder bequemer durch Umkristallisation aus Petroläther (Kühlen auf -78°) gereinigt wurden.

[Bis-(triisopropoxysilyl)-amino]-triisopropoxy-titan (V)

In eine Suspension von 57 g Na-bis-(triisopropoxysilyl)-amid in 100 ml Petroläther wurden bei 0° langsam 33,2 g Triisopropoxytitanchlorid in 50 ml Petroläther eingetropt, die schwach exotherme Reaktion durch ½ stdg. Rückflußerhitzen vervollständigt, vom NaCl abzentrifugiert, der Petroläther im Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 40°/1 Torr getrocknet. Dabei kristallisierten 68 g = 82% schwachbraunes V aus, das sich unter großer Vorsicht bei 150°/1 Torr in einer Sublimationsapparatur in schneeweiße Kristalle überführen ließ.

Bis-(trimethylsilyl)-amino-titantrichlorid (VI)

Zu einer Suspension von 27,5 g Na-bis-(trimethylsilyl)-amid in 100 ml Petroläther tropften bei -25° 19 g TiCl₄, gelöst in 50 ml Petroläther. Exotherme Reaktion unter Bildung eines olivgelben Niederschlages; kurzes Rückflußerhitzen, Abfiltrieren des Na₂TiCl₆, Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. und fraktionierte Destillation im Ölpumpenvak. Das reine VI verfestigt sich im Kühler; Ausb. 20,3 g = 62%.

Trimethylsilylimino-titandichlorid-2-Pyridin (VII)

Zu einer Lösung von 5 g V in 30 ml Toluol werden 5 ml trockenes Pyridin getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird die Kristallisation durch Zusatz von 10 ml Petroläther vervollständigt. Nach Waschen mit Petroläther und Trocknen bei 20°/1 Torr gewinnt man 5 g orangerotes, grob kristallines Trimethylsilylimino-titandichlorid-2,5-Pyridin (VIII), das bei 35°/1 Torr in 1 Stde. unter Pyridinabgabe in VII übergeht.

Analysen und physikalische Messungen

wurden wie unter ¹ beschrieben ausgeführt. Es gelang nicht, von den Substanzen mit einer [(CH₃)₃Si]₂N-Gruppierung durch Abrauchen des SiO₂ übereinstimmende Si-Werte zu erhalten; verflüchtigt man in der mit verd. H₂SO₄ hydrolysierten Probe das Si als Siloxan, dann hinterbleibt als Glührückstand sämtliches TiO₂, das eine exakte Ti-Bestimmung ermöglicht.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmergerät 221 von den kapillar bzw. in CCl₄ und Nujol aufgetragenen Substanzen aufgenommen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 60 MHz von einem Variangerät A 60 registriert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der deutschen chemischen Industrie für apparative Unterstützung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die persönliche Förderung von H. B., den Herren Dr. J. Pump und Dr. C. R. Krüger, Cambridge (Mass.), für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren.