

Alkoxy-titan-N-cyanate und -N-carbamidsäureester

Über Titan—Stickstoff-Verbindungen, 3. Mitt.¹

Von

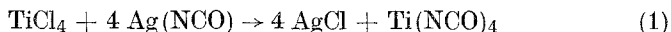
H. Bürger*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

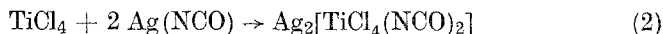
(Eingegangen am 14. Februar 1964)

Trialkoxy-titan-bromide setzen sich mit $\text{Ag}(\text{NCO})$ zu den N-Cyanaten $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{TiNCO}$ (I) und $[(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{TiNCO}]_2\text{O}$ um. I bildet mit NH_3 ein 1:1-Addukt und wird von Alkohol gespalten, anstatt zum erwarteten N-Titano-carbamidsäureester zu reagieren. N-Titano-N-aryl-carbamidsäureester sind jedoch durch Addition von $\text{Ti}(\text{OR})_4$ an Aryl-N-cyanate zugänglich.

Kovalente Cyanate des Titans sind bisher nicht beschrieben worden. Versuche, analog zu den Elementen Si und Ge auch ein den wohlbekannten Titan-tetrahalogeniden entsprechendes $\text{Ti}(\text{NCO})_4$ nach



darzustellen, verliefen erfolglos². Hierbei zeigte sich, daß in einem organischen Lösungsmittel wie Toluol bei ca. 100° alles TiCl_4 nach



zu einem unlöslichen Komplexsalz gebunden wird³.

(NCO)-Gruppen scheinen sich beim Titan ebenso wie bei vielen anderen Übergangsmetallen eher als Liganden in Komplexen als zur Bildung von Pseudohalogeniden zu eignen.

Um das Verhalten einer $\text{—Ti—}\overline{\text{N}}=\text{C}=\overline{\text{O}}$ -Gruppe an einem einfachen

* Herrn Professor Hayek zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 2. Mitt.: H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 761 (1963).

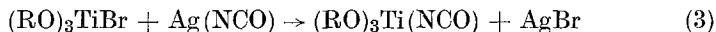
² F. A. Miller und G. L. Carlson, Spectrochim. Acta [London] **17**, 977 (1961).

³ H. Bürger, unveröffentlicht.

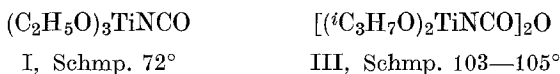
Modell untersuchen zu können, lag es nahe, die drei restlichen Valenzen des Ti-Atoms durch möglichst reaktionsträge Substituenten wie OR-Gruppen zu blockieren. Über Darstellung und Eigenschaften von Alkoxytitan-N-cyanaten soll im folgenden berichtet werden.

Darstellung von Alkoxy-titan-cyanaten

Während Trialkoxy-titan-chloride sich mit Ag(NCO) auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° nur unvollständig umsetzen, reagieren die entsprechenden Bromide teils schon exotherm bei Raum-Temperatur, in anderen Fällen beim kurzen Erwärmen auf 80—100° unter Halogen-austausch nach



Beim Kühlen der vom AgBr abfiltrierten Lösung scheiden sich im Falle von R = C₂H₅ und ⁱC₃H₇ farblose Kristalle der Zusammensetzung



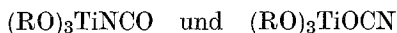
ab, die sich aus Toluol, Benzin und CCl₄ umkristallisieren lassen.

Die analogen n-Propyl- und n-Butyl-Verbindungen kristallisieren nicht. Versuche, sie durch Destillation rein darzustellen, waren stets von einer Dismutation in Ti(OR)₄ und ein NCO-reicheres, nicht flüchtiges Produkt, das seinerseits unter R—NC-Abspaltung zerfiel, begleitet. Die aufgefangenen Destillate setzten sich aus 60—90% Ti(OR)₄ und 10—40% (RO)₃TiNCO zusammen; selbst in Gemischen mit 10% (RO)₃TiNCO war die NCO-Gegentaktschwingung bei 2200 ± 5 cm⁻¹ noch die stärkste Bande des IR-Spektrums und konnte deshalb zu Fehlschlüssen Anlaß geben.

Es gelang nicht, eine I analoge Isopropoxy-Verbindung darzustellen. Stets war III das Hauptprodukt, das je nach Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen (ⁱC₃H₇O)₃TiNCO enthielt, die sich jedoch durch Rekristallisation aus Petroläther abtrennen ließen. Allgemein spalten sich aus Alkoxy-titan-Verbindungen verzweigte OR-Gruppen leichter als kettenförmige ab.

Struktur und Eigenschaften des Triäthoxy-titan-N-cyanates

Zwischen den beiden möglichen Strukturen

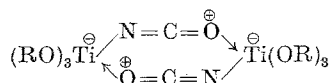


kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie sicher unterschieden werden. Während für beide Formen bei 2200 cm⁻¹ eine starke Bande erwartet wird, tritt in der O-Cyanat-Form oberhalb 1200 cm⁻¹ keine Grundschwingung

mehr auf², in der N-Cyanat-Form hingegen oberhalb 1400 cm⁻¹ die NCO-Gleichtakt-Valenzschwingung. Diese läßt sich in I bei 1580 cm⁻¹ beobachten, in III bei 1650 cm⁻¹; analog zeigt das polymere Cl₂Ti(NCO)₂³ bei 2180 und 1655 cm⁻¹ starke Absorptionsbanden.

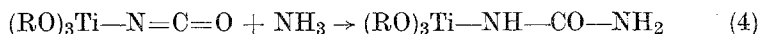
Die Erniedrigung der ν_a und gleichzeitige Erhöhung der ν_s NCO um 100—200 cm⁻¹ gegenüber ähnlichen Silicium-Verbindungen kann sowohl auf eine Winkelung der Ti—N=C=O-Gruppe als auch auf eine zusätzliche koordinative Betätigung der —N=C=O-Gruppe zurückgeführt werden. Die letztere Annahme wird durch Molgewichts-Bestimmungen an I bestärkt, die einen Assoziationsgrad von 2,4 ergeben.

Ob diese Assoziation über —NCO-Brücken



oder Sauerstoff-Brücken, wie im Ti(OR)₄, auftritt, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Das Triäthoxy-titan-N-cyanat verhält sich chemisch anders als organische N-Cyanate. So setzt es sich mit NH₃ nicht nach

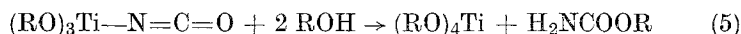


zum Harnstoff-Derivat um, sondern addiert wie Triäthoxytitanchlorid⁴ 1 NH₃ zum farblosen, kristallinen



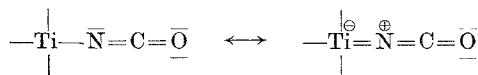
das bei 92—94° unter Zersetzung schmilzt.

Gleich dem Trimethylsilyl-N-cyanat⁵ wird es durch Äthanol zum Carbaminsäureester (Urethan) abgebaut:



Im Gegensatz zu Aryl-N-cyanaten ist es gegenüber Ti(OR)₄ beständig (s. u.); es gleicht damit ein weiteres Mal dem Trimethylsilyl-N-cyanat.

Diese Beobachtungen zeigen deutlich die verminderte Additionsbereitschaft der Ti—N=C=O-Gruppierung und sprechen — wie bei den ähnlich reagierenden Silicium-Verbindungen⁶ — für eine Einbeziehung des N-Elektronenpaares in innere Orbitale des Ti:



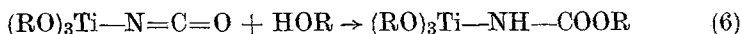
⁴ H. Bürger, Mh. Chem. **94**, 574 (1963).

⁵ J. Goubeau und D. Paulin, Chem. Ber. **93**, 1111 (1960).

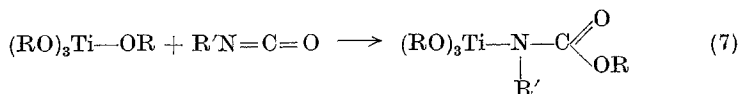
⁶ U. Wannagat, H. Bürger, C. Krüger und J. Pump, Z. anorg. allgem. Chem. **321**, 208 (1963).

N-Titano-carbamidsäureester

Da Alkohol sich an Trialkoxy-titan-N-cyanate nicht nach

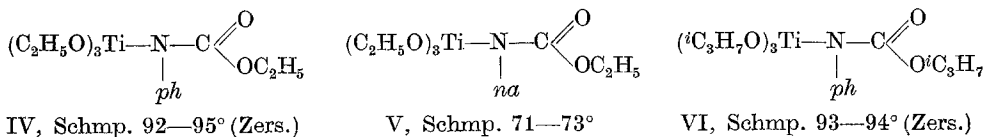


addierte, sondern nach (5) die Ti—N-Bindung spaltete, wurde versucht, durch Addition von $Ti(OR)_4$ an reaktionsfähige N-Cyanate nach



N-Titano-carbamidsäureester darzustellen.

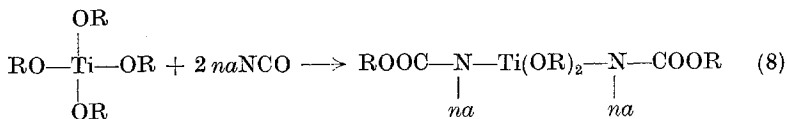
Tetraäthoxy- und Tetraisopropoxy-titan reagieren bei Raum-Temperatur exotherm mit Phenyl-N-cyanat (*ph*NCO) und 1-Naphthyl-N-cyanat (*na*NCO). Hierbei scheiden sich durch Kühlen die Verbindungen



als farblose Kristalle ab. Es gelang nicht, aus $(iC_3H_7O)_4Ti$ und *na*NCO ein kristallines Produkt zu isolieren. Keine Addition tritt mit C_2H_5NCO , $(CH_3)_3SiNCO$ und C_6H_5NCS auf.

Das Reaktionsverhalten der Titansäureester entspricht dem der Triorgano-alkoxy-Zinn-Verbindungen, die eine (7) entsprechende Reaktion eingehen⁷. Sie verhalten sich anders als Kieselsäureester, die mit *ph*NCO nicht reagieren³.

Prinzipiell sollten Titansäureester je OR-Gruppe 1 Molekül N-Cyanat addieren können. Die Reaktion von $(C_2H_5O)_4Ti$ mit *na*NCO schreitet jedoch nur bis zur Disubstitution vor:

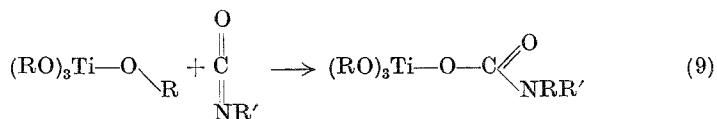


Weiteres *na*NCO wird nicht mehr angelagert.

Struktur und Eigenschaften der N-Titano-carbamidsäureester

Wenngleich eine Addition nach (7) am wahrscheinlichsten erscheint, läßt sich eine Reaktion

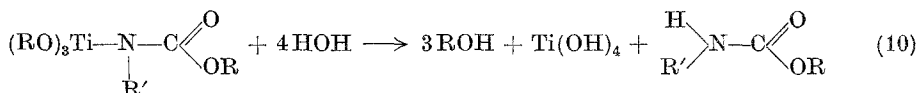
⁷ A. J. Bloodworth und A. G. Davies, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 264.



z. B. nach (9) nicht von vorneherein ausschließen.

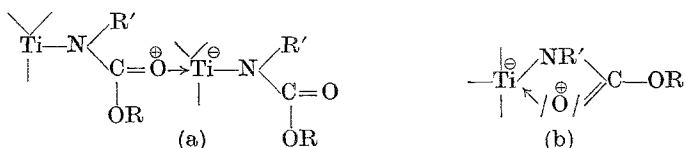
So konnten *Noltes* und *Janssen*⁸ bei der Addition von Organo-zinnhydriden an N-Cyanate und N-Thiocyanate gleich drei verschiedene Reaktionswege beobachten. Sie erhielten mit Alkyl-NCO R₃Sn—CO—NH-Alkyl, mit Aryl-NCO R₃Sn—N(Aryl)—CHO, mit Aryl-NCS R₃Sn—S—CH=N-Aryl.

Die bei der Spaltung von IV und V mit wäßrigem Alkohol bzw. feuchtem Äther isolierbaren Carbamidsäureester *ph*NHCOOC₂H₅ bzw. *na*NHCOOC₂H₅ lassen sich nur mit einem Zerfall aus der nach (7) angenommenen Struktur vereinbaren:



Molekulargewichts-Bestimmungen sprechen bei IV und V für eine geringe Assoziation; VI scheint in Lösung monomer vorzuliegen.

Im IR-Spektrum bleibt die bei 1700—1740 cm⁻¹ erwartete starke Absorption der C=O-Gruppe aus; ihre Wellenzahl ist bis in den Bereich der C=C-Ring-Schwingungen unterhalb 1600 cm⁻¹ verschoben. Diese Tatsache deutet auf eine Betätigung der >C=O-Gruppe als *Lewis*-Base. Es scheint so, daß neben einer intermolekularen Assoziation nach (a)



auch eine intramolekulare Wechselwirkung nach (b) möglich ist.

Die N-Titano-carbamidsäureester sind farblose, kristalline, höchst feuchtigkeitsempfindliche Substanzen. Sie lösen sich in Äther, Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Thermisch sind sie wenig beständig. So führte ein Versuch, VI aus 60° heißem Benzol zu kristallisieren, zu einer vollständigen Spaltung in Titanoxan und Phenylcarbamidsäure-isopropylester. Vergleichend sind die vom Tetraäthoxytitan sich ableitenden Verbindungen IV und V thermisch und chemisch widerstandsfähiger als VI.

⁸ *J. G. Noltes* und *M. J. Janssen*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 1055 (1963).

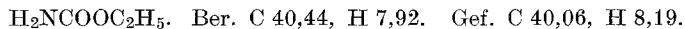
Experimenteller Teil

a) Ausgangssubstanzen

Trialkoxytitanbromide wurden wie die Chloride⁹ durch Zugabe von 1 Mol TiBr_4 zu 3 Mol Tetraalkoxytitan dargestellt, $\text{Ag}(\text{NCO})$ mit KOCN aus wäßriger AgNO_3 -Lösung ausgefällt, Äthyl-N-cyanat und Trimethylsilyl-N-cyanat aus $\text{Ag}(\text{NCO})$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ erhalten. Phenyl-N-cyanat und 1-Naphthyl-N-cyanat wurden ebenso wie Phenylsenföhl vor Gebrauch destilliert. Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

b) Triäthoxy-titan-N-cyanat (I)

Eine Lösung von 45 g (0,17 Mol) Triäthoxytitanbromid in 100 ml Benzin (80—120°) und 50 ml Toluol wurde mit 35 g (0,23 Mol) $\text{Ag}(\text{NCO})$ versetzt, die exotherme Reaktion durch 2stdg. leichtes Rückflußerhitzen vervollständigt, heiß filtriert, auf das halbe Volumen eingeeengt und auf —15° gekühlt. Dabei schieden sich 21 g (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 72° ab. Die Analysen der Verbindungen I bis VI sind in Tab. 1 zusammengestellt. 3 g I, gelöst in 10 ml Toluol, wurden mit 0,61 g absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt, 2 ml Petroläther zugegeben und gekühlt. Es schieden sich 0,7 g lange, sich verfilzende Nadelchen von *Urethan*, Schmp. 48° (Lit. 48,5°) ab.



c) Triäthoxytitan-N-cyanat · Ammoniak (II)

In eine Lösung von 3 g I in 10 ml Toluol wurde NH_3 eingeleitet, 2 ml Petroläther zugegeben und gekühlt. Dabei schieden sich 2,7 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 92—94° (Zers.) ab.

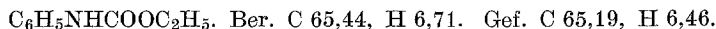
d) Bis-(diisopropoxy-N-cyanato-titan)-oxid (III)

bildete sich analog I aus 61,5 g (0,20 Mol) Triisopropoxytitanbromid und 40 g (0,27 Mol) $\text{Ag}(\text{NCO})$; beim längeren Kühlen schieden sich 13 g (33%) farblosere Kristalle vom Schmp. 103—105° ab. Destillation der eingeeengten Lösung gab 12 g $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$.

e) Triäthoxytitan-phenyl-carbamidsäureäthylester (IV)

Zu einer Lösung von 15 g (0,066 Mol) Tetraäthoxytitan in 100 ml Petroläther wurden bei 0° 7,8 g (0,066 Mol) *ph*NCO in 30 ml Petroläther getropft und die Abscheidung der gelblichweißen Kristalle durch 2stdg. Kühlen auf 0° vervollständigt.

Ausb. 14,5 g (64%) nahezu farblosere Kristalle vom Schmp. 92—95° (Zers.). Abbau mit wäßrigem Alkohol gab nach Abfiltrieren des $\text{Ti}(\text{OH})_4$ und Kühlen *Phenylurethan*, Schmp. 51,5° (Lit. 51—51,5°).



⁹ A. N. Nesmeyanow, E. M. Brainina und R. Kh. Freidlina, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **94**, 249 (1954), zitiert nach Chem. Abstr. **49**, 3000 (1955).

Tabelle 1. Analysen der Substanzen I—VI

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.		% C		% H		% N		% Ti	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	C ₇ H ₁₅ NO ₄ Ti	225,1	550	37,35	37,47	6,72	6,87	6,22	5,94	21,28	21,44
II	C ₇ H ₁₈ N ₂ O ₄ Ti	242,1	†	34,73	34,27	7,49	7,53	11,57	11,45	19,79	20,04
III	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₇ Ti ₂	432,2	437	38,91	39,11	6,53	6,80	6,48	6,20	22,17	21,20
IV	C ₁₅ H ₂₅ NO ₅ Ti	347,3	545* 475	51,88	51,46	7,26	7,45	4,03	3,63	13,79	13,48
V	C ₁₉ H ₂₇ NO ₅ Ti	397,3	430* 456	57,44	57,16	6,85	6,95	3,53	3,32	12,05	11,92
VI	C ₁₉ H ₃₃ NO ₅ Ti	403,4	385* 330	56,57	56,58	8,25	8,37	3,47	3,50	11,87	11,94

* kryoskopisch in Benzol.

† Zersetzung in Äther, in Benzol nicht ausreichend löslich.

f) *Triäthoxytitano-1-naphthyl-carbamidsäureäthylester (V)*

entstand analog IV in 70% Ausb. aus 27,2 g (0,12 Mol) Tetraäthoxytitan in 100 ml Petroläther und 20,2 g (0,12 Mol) *na*NCO in 40 ml Petroläther; farblose Kristalle vom Schmp. (Gelbfärbung) 71—73°. Abbau mit feuchtem Äther analog IV gab *1-Naphthylurethan*, Schmp. 80° (Lit. 80°).

C₁₀H₇NHCOOC₂H₅. Ber. C 72,56, H 6,09. Gef. C 72,78, H 6,12.

In einer analogen Reaktion wurden 13 g (0,057 Mol) Tetraäthoxytitan in 100 ml Petroläther gelöst, portionsweise mit *na*NCO versetzt und das Reaktionsgemisch IR-spektroskopisch untersucht. Nach Zugabe von 0,12 Mol *na*NCO trat bei 2268 cm⁻¹ die NCO-Gegentaktschwingung des *na*NCO auf, deren Intensität auch durch längere Reaktionszeit nicht vermindert wurde.

g) *Triisopropoxytitano-phenyl-carbamidsäureisopropylester (VI)*

Aus 15,2 g (0,054 Mol) Tetrakisopropoxytitan in 50 ml Petroläther und 6,35 g (0,054 Mol) *ph*NCO in 50 ml Petroläther bildeten sich analog IV 20,5 g (95%) farbloser, spitzer Nadelchen vom Schmp. 93—94° (Zers.).

h) *Analysen und physikalische Daten*

wurden wie in⁴ beschrieben ermittelt; die Lage der NCO-Schwingungen wurde mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrographen 221 bestimmt.

Herrn Professor Dr. *U. Wannagat* danke ich für die Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium.