

## Dialkylamido-Verbindungen des Titans\*

Von HANS BÜRGER und HANS-JOACHIM NEESE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (Deutschland)

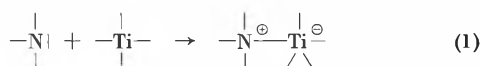
### Summary

The chemistry of dialkylamido titanium compounds is reviewed. The following deals with

- 1) preparation of dialkylamido titanium compounds,
- 2) their physical and spectroscopic properties and their structure,
- 3) their reactions with protic compounds,
- 4) their reactions with 1,2 dipoles and CC insertion reactions,
- 5) their use as ligands in complexes and
- 6) C, N, P and As derivatives of the  $(R_2N)_3Ti$  moiety.

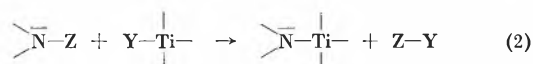
### Einführung

Titan-Stickstoff-Verbindungen beschränkten sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, bis vor einem Jahrzehnt auf solche Verbindungen, in denen eine TiN-Bindung auf Grund der Lewis-Säure-Eigenschaften des Ti und der Lewis-Base-Eigenschaften einer Stickstoff-Verbindung nach (1) geknüpft wurde.



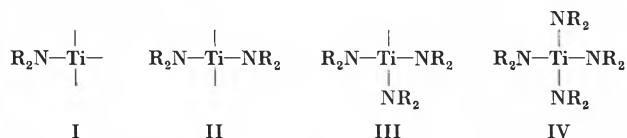
In solchen Additions-Reaktionen weitet das Ti als typisches Nebengruppenelement seine Valenzschale durch Benutzung seiner *d*-Niveaus auf; es erhöht dabei seine Koordinationszahl.

Erst seit ~1960 ist es möglich, auch substituierend eine TiN-Bindung aufzubauen:



Das Ti behält in (2) seine Koordinations- und Oxydationszahl, in der Regel 4, bei; das N-Atom wird nicht quaterniert.

Die folgende Übersicht beschränkt sich ausschließlich auf die nach (2) zugänglichen Verbindungen vom Typ I bis IV, ihre Darstellung, ihre Eigenschaften und ihre Reaktionen.



\* 10. Mitteilung über Titan-Stickstoff-Verbindungen; 9. Mitteilung s. Ref. 1. Erweiterte Fassung eines am 28. November 1969 vor der Berner Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages.

1 H. BÜRGER und H. J. NEESE, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* 6 (1970) 299.

Außer R = Alkyl\* spielen andere Substituenten nur eine untergeordnete Rolle, obgleich auch Beispiele mit R = Aryl, Trimethylsilyl und Trialkoxysilyl bekanntgeworden sind.

Die ältesten gesicherten, den Typen I bis IV zugehörigen Verbindungen sind die von BRADLEY und THOMAS<sup>2</sup> 1959 erstmals beschriebenen Tetrakis-(dialkylamido)-titan-Verbindungen  $(R_2N)_4Ti$ ; eine Übersichtsarbeit von 1961<sup>3</sup> erwähnt lediglich  $Ti[N(C_6H_5)_2]_4$ <sup>4</sup> als Vertreter jener Substanzklasse, die im folgenden besprochen werden soll.

### Neuere Entwicklungen in der TiN-Chemie

Das Interesse an TiN-Bindungen wurde in den letzten Jahren durch die Entdeckung von VOL'PIN und SHURE<sup>5</sup> stimuliert, daß  $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2/C_2H_5MgBr$ -Gemische molekularen Stickstoff zu fixieren vermögen; dieser kann dann sowohl zu  $NH_3$  als auch zu  $N_2H_4$  reduziert werden<sup>6,7</sup>.

Das auf Grund der Reaktionsfähigkeit ihrer TiN-Bindung schnell wachsende Interesse an den Titandialkylamiden beschleunigte die Erforschung dieser Substanzklasse, und erst in den letzten Jahren gewann die Dialkylamido-Gruppe als «Schutzgruppe» für das Titan in neuen Titan-Element-Verbindungen an Bedeutung.

Abgesehen von der als Schutzgruppe bisher unübertroffenen  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Gruppe<sup>8,9</sup> kennt man im Gegensatz zu den Elementen der 4. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) bei Ti keine monofunktionelle Gruppe, die in der Lage ist, eine oder mehrere Valenzen des Ti zu blockieren, ohne in die Reaktionen der noch freien Valenzen einzugreifen oder zusätzlich koordinativ wirksam zu wer-

\* Im folgenden bedeuten: Me = Methyl, Et = Äthyl, *n*, *i*-Pr = *n*, *iso*-Propyl, Bu = Butyl.

2 D. C. BRADLEY und I. M. THOMAS, *Proc. Chem. Soc. [London]* 1959, 225-6.

3 I. SHIHIRA, W. T. SCHWARTZ und H. W. POST, *Chem. Rev.* 61 (1961) 1-30.

4 O. C. DERMER und W. C. FERNELIUS, *Z. anorg. allg. Chem.* 221 (1934) 83.

5 M. E. VOL'PIN und V. B. SHURE, *Nature [London]* 209 (1966) 1236.

6 G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Angew. Chem.* 81 (1969) 679.

7 E. E. VAN TAMELEN, R. B. FECHTER und S. W. SCHNELLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7196.

8 R. J. H. CLARK, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam 1968.

9 R. FELD und P. L. COWE, *The Organic Chemistry of Titanium*, Butterworth, London 1965.

den. Alkylgruppen scheiden wegen der Instabilität der TiC-Bindung als Schutzgruppen aus, und die noch am ehesten geeigneten Alkoxy-Gruppen führen zu intermolekularen Assoziaten mit erhöhter Koordinationszahl am Ti:  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$  und  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  bilden Tetramere, aufgebaut aus vier kantenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern<sup>8</sup>. Der sich darin widerspiegelnde Übergangsmetall-Charakter des Ti tritt bei den Dialkylamiden zurück: Verbindungen vom Typ IV sind ausschließlich, vom Typ III in den meisten Fällen monomer, die N-Atome tragen geringen oder keinen Lewis-Base-Charakter. Inwieweit hierfür sterische und (oder) elektronische Effekte verantwortlich sind, läßt sich heute noch nicht sagen.

Auf Grund der spezifischen Eigenschaften der Dialkylamidotitan-Gruppierung ist der folgende Beitrag somit auf jene Eigenschaften des Ti hin orientiert, in denen es den Hauptgruppenelementen gleicht. Formal ist die Elektronenkonfiguration des Ti(IV) mit (Ar)  $3d^0 4s^0 4p^0$  mit jener des Ge(IV) –  $3d^{10} 4s^0 4p^0 4d^0$  – eng verwandt; da jedoch  $3d$ -,  $4s$ - und  $4p$ -Orbitale nahezu energiegleich sind, ist eine Beteiligung der  $3d$ -Niveaus an der Hybridisierung stärker begünstigt als jene der  $4d$ -Orbitale beim Ge. So ist zu erwarten, daß in der Chemie des vierbindigen Ti(IV) diese  $d$ -Orbitale stets zur Geltung kommen werden.

Im einzelnen gliedert sich der folgende Beitrag in die Abschnitte:

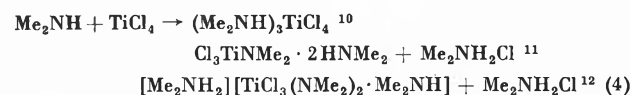
1. Darstellung von Titandialkylamiden,
2. ihre Eigenschaften, Spektren und Strukturen,
3. Reaktionen mit Spaltung der TiN-Bindung und
4. Synthesen mit  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Gruppen.

#### Darstellung von Dialkylamidotitan-Verbindungen

*Allgemeines.* Von den vielen, allgemein gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung von Dialkylamido-Verbindungen scheiden all jene aus, die eine  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe von einem sekundären Amin ausgehend einbauen.



Wegen der Lewis-Basizität des Amin-N-Atoms kommt es vor oder neben der Substitution zu einer Addition unter Erhöhung der KZ am Ti.



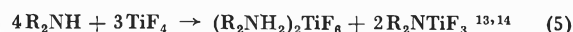
Die entstehenden Produkte sind Gemische mehrerer Substanzen, die sich nicht trennen lassen. Daneben enthalten sie je nach Reaktionsdauer wechselnde Mengen Ti(III).

<sup>10</sup> M. ANTLER und A. W. LAUBENGAYER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5250.

<sup>11</sup> R. T. COWDELL und G. W. A. FOWLES, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2522.

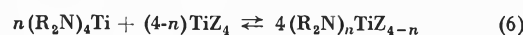
<sup>12</sup> R. T. COWDELL, G. W. A. FOWLES und R. A. WALTON, *J. Less-Common Met.* 5 (1963) 386.

$\text{TiF}_4$  dismutiert in Gegenwart sekundärer Amine nach (5):

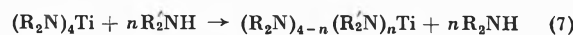


Wohl eignen sich dagegen Amino-Derivate mit einem N-Atom geschwächter Lewis-Basizität; es ist dabei von Wichtigkeit, daß die nach (2) gebildeten Komponenten entweder leicht flüchtig oder schwer löslich sind und dadurch aus einem eventuellen Gleichgewicht entfernt werden können.

Zur Synthese von Dialkylamidotitan-Verbindungen haben sich Lithium-dialkylamide<sup>2, 15, 16</sup>, Bor-dialkylamide<sup>17</sup> und Organosilyl-dialkylamide<sup>18, 19</sup> besonders bewährt. Aus den so erhaltenen Verbindungen können dann über Ligandenausch-Reaktionen (6)

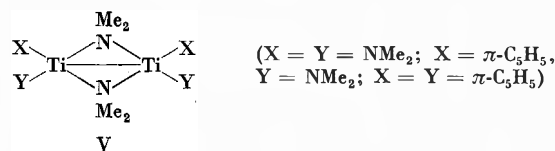


oder durch Umaminierung (7) andere Titandialkylamide gewonnen werden.

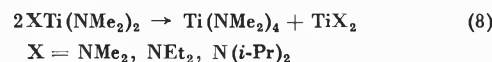


#### Dialkylamido-Verbindungen von Ti(II) und Ti(III)

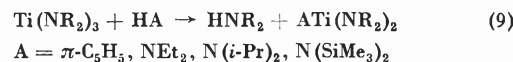
Dialkylamido-Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Ti sind in einer kürzlich erschienenen Notiz erwähnt<sup>15</sup>. Sie lassen sich aus  $\text{LiNMe}_2$  bzw.  $\text{LiNEt}_2$  und  $\text{TiCl}_3$  bzw.  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$  darstellen. Sie sind dimer, paramagnetisch und besitzen offensichtlich  $\mu$ -dialkylamidoverbrückte Strukturen V.



Beim Versuch, sie zu destillieren, disproportionieren sie nach (8):



Hierdurch sind Ti(II)-dialkylamide zugänglich. Wie auch  $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ , reagieren sie mit protonenaktiven Substanzen nach



<sup>13</sup> J. A. CHANDLER und R. S. DRAGO, *Inorg. Chem.* [Washington] 1 (1962) 356.

<sup>14</sup> J. A. CHANDLER, J. E. WULLER und R. S. DRAGO, *Inorg. Chem.* [Washington] 1 (1962) 65.

<sup>15</sup> E. C. ALYEA, D. C. BRADLEY, M. F. LAPPERT und A. R. SANGER, *Chem. Comm.* 1969, 1064.

<sup>16</sup> D. C. BRADLEY und I. M. THOMAS, *J. Chem. Soc.* [London] 1960, 3857.

<sup>17</sup> E. S. KYKER und E. P. SCHRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3672.

<sup>18</sup> H. BÜRGER und H. J. NEESE, *Z. anorg. allg. Chem.* 365 (1969) 243.

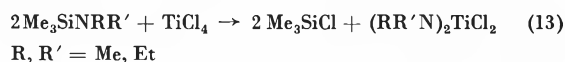
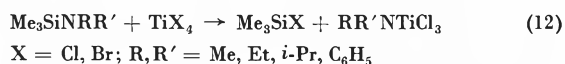
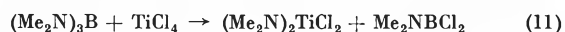
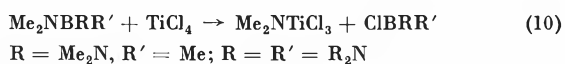
<sup>19</sup> H. BÜRGER und H. J. NEESE, *Z. anorg. allg. Chem.* 370 (1969) 275.

### Darstellung von Titan(IV)-dialkylamiden

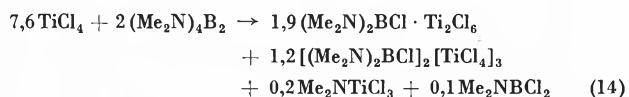
Die direkte Umsetzung eines Titan-tetrahalogenids mit einem sekundären Amin führt zwar u.a. durch Ammonolyse zu Dialkylamidotitan-halogeniden, diese liegen jedoch im Gemisch mit Ammoniumsalzen vor, halten überschüssiges Amin über koordinative Bindungen hartnäckig fest und lassen sich aus diesen Gemischen praktisch nicht isolieren.

### Titantetrahalogenide und Dialkylamidobor- bzw. -silicium-Verbindungen

Die Reaktionen von  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{TiBr}_4$  mit Dialkylamidobor-Verbindungen<sup>17</sup> und Dialkylamidodisilanen<sup>18,19</sup> eignen sich vorzüglich zur Darstellung von Dialkylamidotitan-trihalogeniden, begrenzt auch von Bis-(dialkylamido)-titan-dichloriden. Die Reaktionen (10) bis (13) laufen in organischen Lösungsmitteln teilweise schon bei  $-78^\circ$  ab; die dabei entstehenden Dimethylamidoborchloride bzw. Trimethylsilylhalogenide lassen sich auf Grund ihrer Flüchtigkeit abtrennen. Die gebildeten Titandialkylamide kristallisieren entweder aus, lassen sich nach Einengen durch Tiefkühlung abscheiden oder durch Vakuumsublimation gewinnen.



$(\text{Me}_2\text{N})_4\text{B}_2$  und  $\text{TiCl}_4$  reagieren nach (14) zu einem Gemisch, das eine Ti(III)-Komponente enthält<sup>20</sup>.



Bei einem Überschuß an  $\text{TiX}_4$  und mäßigen Reaktionstemperaturen herrscht die Monosubstitution nach (10) und (12) vor; bei erhöhter Temperatur und einem Unterschluß an Titan-tetrachlorid laufen (10) und (11) bzw. (12) und (13) nebeneinander ab. Die entstehenden Reaktionsgemische können prinzipiell durch vorsichtige Vakuumsublimation oder fraktionierte Kristallisation getrennt werden, wegen ihrer Neigung zur Dismutierung (Näheres s. nächstes Kapitel) ist es jedoch vorteilhafter, die Bis-(dialkylamido)-titan-dihalogenide nach<sup>21</sup> darzustellen.

Da das nach (12) und (13) freigesetzte Trimethylhalogen-silan nach (15) wieder in  $\text{Me}_3\text{SiNRR}'$  umgewandelt werden kann,



besitzt es nur eine Überträgerfunktion; die Brutto-Reaktion (16) = (12) + (15) macht deutlich, welche Vorteile eine Synthese nach (12) gegenüber den im folgenden Kapitel beschriebenen Reaktionswegen besitzt.



Der nach (17) mit einem Überschuß an  $\text{Me}_3\text{SiNRR}'$  erreichbare Substitutionsgrad  $n$  hängt sowohl von R und R' als auch von X ab; die folgende Zusammenstellung gibt  $n$  in Abhängigkeit von R, R' und  $n$  wieder.



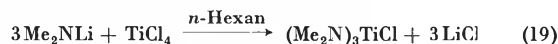
Mittlerer Substitutionsgrad  $n$  nach (17)<sup>18,19</sup>

R	R'	X	$n$
Me	Me	Cl	1,8
Et	Et	Cl	1,7
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Cl	1,2
Me	$\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	1,0
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	1,0
Me	Me	Br	1,0
Et	Et	Br	1,0

Zunehmende Raumbeanspruchung von R wirkt sich in einer Behinderung der Weitersubstitution aus. Die Substitutionsreaktion (17) verläuft, gleichgültig, ob es sich um eine gewöhnliche nukleophile Substitution handelt oder ob ein Mehrzentrenmechanismus vorliegt, über eine Zwischenstufe mit einem Ti-Atom erhöhter  $\kappa$ z. Da nun die entstehenden Produkte vom Typ I assoziiert vorliegen und z. B. im Falle des  $\text{Et}_2\text{NTiCl}_3$  das Ti bereits eine  $\kappa$ z von 6 besitzt<sup>22</sup>, ist ihre Weitersubstitution behindert<sup>18,19</sup>. Die nach (10) bis (13) dargestellten Titandialkylamide sind in Tabelle 1 aufgeführt.

### Titandialkylamide über Alkalimetall-dialkylamide

Alkalimetall-dialkylamide, bevorzugt die aus Li-Alkyl und Dialkylamin leicht zu bereitenden Li-dialkylamide, sind besonders wirksame Aminierungsreagenzien. Sie sind in erster Linie zur Darstellung der wichtigen Verbindungen vom Typ IV aus  $\text{TiCl}_4$  nach (18) geeignet; über die Synthese eines unvollständig substituierten Produktes durch eine Reaktionsführung in *n*-Hexan nach (19) wird nur in einem Fall berichtet<sup>21</sup>.



<sup>22</sup> D. MORTZ und J. FAYOS, unveröffentlicht.

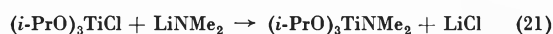
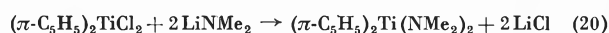
<sup>20</sup> E. S. KYKER und E. P. SCHRAM, *Inorg. Chem.* [Washington] 8 (1969) 2306.

<sup>21</sup> E. BENZING und W. KORNIKER, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2263.

Tabelle 1. Darstellung von Dialkylamidotitan-Verbindungen

Verbindung	Darstellung nach Gleichung	Lit.
Me <sub>2</sub> NTiCl <sub>3</sub>	(6), (10), (12)	21, 17, 18
Et <sub>2</sub> NTiCl <sub>3</sub>	(12), (6)	18, 24
<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NTiCl <sub>3</sub>	(12)	18
(Me) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NTiCl <sub>3</sub>	(13)	18
Me <sub>2</sub> NTiBr <sub>3</sub>	(12), (6)	19
Et <sub>2</sub> NTiBr <sub>3</sub>	(12), (6)	19
Me <sub>2</sub> NTi(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>	(21)	23
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	(6), (11)	21, 17
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	(12), (6)	18, 24
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub>	(6)	19
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub>	(6)	19
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(O- <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub>	(6)	21
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiCl	(6), (19)	21
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiCl	(6)	21
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiBr	(6)	19
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiBr	(6)	19
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiJ	(6)	23
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiJ	(6)	23
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiO- <i>i</i> -Pr	(6)	21
(Me <sub>2</sub> N) <sub>4</sub> Ti	(18)	16
(Et <sub>2</sub> N) <sub>4</sub> Ti	(18)	2
( <i>n</i> -Pr <sub>2</sub> N) <sub>4</sub> Ti	(18)	16
( <i>i</i> -Bu <sub>2</sub> N) <sub>4</sub> Ti	(18)	16

Reaktion (18) ist die Standardreaktion zur vollständigen Substitution von Halogen durch NR<sub>2</sub>; anstelle von Titan-tetrahalogeniden können z. B. (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub><sup>25</sup> oder (*i*-PrO)<sub>3</sub>TiCl<sup>23</sup> nach (20) bzw. (21) umgesetzt werden.



Das nach (21) gewonnene (*i*-PrO)<sub>3</sub>TiNMe<sub>2</sub> dismutiert teilweise beim Destillieren in (*i*-PrO)<sub>4</sub>Ti und Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Die nach (18) bis (21) dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Titandialkylamide über Ligandenaustausch-Reaktionen

Ligandenaustausch-Reaktionen entsprechend (6) spielen bei TiN-, TiO- und Ti-Halogen-Verbindungen eine große Rolle. Sie sind einerseits unerwünscht, da je nach Gleichgewichtslage der Reaktion (6) Verbindungen mit unterschiedlichen Liganden dismutieren und deshalb nicht rein erhältlich sind. Andererseits gelingt es jedoch, gemischt substituierte Titan-Verbindungen über sie darzustellen, wenn ihre Bildung auf Grund ihrer Assoziationsverhältnisse begünstigt ist.

Aus <sup>1</sup>H-KMR-Untersuchungen wurde geschlossen, daß z. B. im System (Me<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Ti/(EtO)<sub>4</sub>Ti bei 25 °C ein Platzwechsel von OR und NR<sub>2</sub> innerhalb von 10<sup>-3</sup> sec

stattfindet<sup>26, 27</sup>; Spezies mit der sperrigeren (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO-Gruppe besitzen dagegen eine mittlere Lebensdauer von 10 bis 15 Stunden bei 80 °C.

Im Falle sperriger Liganden stellt sich in einem TiA<sub>4</sub>/TiB<sub>4</sub>-System ein statistisches Gemisch aller Zwischenglieder TiA<sub>4-n</sub>B<sub>n</sub> (*n* = 0 bis 4) ein. Sind die Substituenten A und B oder einer von ihnen ausreichend klein und in der Lage, Ti-X-Ti-Brücken auszubilden, so sind diese Assoziate thermodynamisch begünstigt und die Gleichgewichtskonstante *K<sub>i</sub>*

$$K_i = \frac{[\text{TiA}_{5-i}\text{B}_{i-1}][\text{TiA}_{3-i}\text{B}_{i+1}]}{[\text{TiA}_{4-i}\text{B}_i]^2}$$

ist sehr klein (< 10<sup>-3</sup>); sie beträgt bei statistischer Verteilung von A und B 0,375 (*K<sub>1</sub>*, *K<sub>3</sub>*) bzw. 0,441 (*K<sub>2</sub>*)<sup>27</sup>.

Präparativ wurden diese Ligandenaustausch-Reaktionen erstmals von BENZING und KORNICKER<sup>21</sup> zur Darstellung von Dialkylamidotitan-chloriden und Alkoxy-titandialkylamiden genutzt; neuere Ergebnisse zeigen, daß auch TiBr<sub>4</sub> und TiJ<sub>4</sub> sich mit Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub> zu den gemischten Dialkylamidotitan-bromiden und -jodiden äquilibrieren lassen<sup>19, 23</sup>. Die nach (6) dargestellten Dialkylamidotitan-Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

#### Physikalische Eigenschaften

Dialkylamidotitan-halogenide sind neben den Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Molekülen IV die am intensivsten untersuchten Verbindungen mit TiNR<sub>2</sub>-Gruppen. Tabelle 2 gibt ihre physikalischen Eigenschaften, soweit bekannt, wieder; Verbindungen mit TiNR<sub>2</sub>-Gruppen, die auf anderen als den bisher aufgeführten Synthesewegen dargestellt wurden, sind an späterer Stelle (Tabellen 5 bis 7) aufgeführt.

Während es sich bei den Verbindungen von Typ IV ebenso wie bei den Tetrahalogeniden (außer TiF<sub>4</sub>) um zumindest in Lösung nicht assoziierte Molekeln handelt, sind die gemischten Verbindungen teilweise schwer flüchtig, hochschmelzend, in unpolaren Lösungsmitteln wenig oder nicht löslich und gleichzeitig im Festzustand grün gefärbt. Diese Eigenschaften sowie teilweise auch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen deuten auf eine mehr oder weniger starke Assoziation hin, die über Halogenbrücken erfolgt und im Falle des Cl<sub>3</sub>TiNet<sub>2</sub> das Ti-Atom eine KZ von 6 erreichen läßt<sup>22</sup>. Die Farbe der Verbindungen geht wie bei den Tetrahalogeniden<sup>28</sup> auf charge-transfer-Banden zurück (Ligand → Zentralatom; *n* → *d* bzw. *n* → π\*). Die Erhöhung der KZ des Ti ändert die Lage der einzelnen Ti-*d*-Niveaus bzw. der π\*-Orbitale der Titan-Ligand-Bindung und damit auch die Elektronenanregungsspektren.

<sup>23</sup> H. BÜRGER und H. J. NEESE, unveröffentlicht.

<sup>24</sup> Fr. Pat. 1386-994 vom 22. Januar 1965 (Toyo Rayon Co. Ltd); Chem. Abstr. 62 (1965) P13063c.

<sup>25</sup> G. CHANDRA und M. F. LAPPERT, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* 1 (1965) 83.

<sup>26</sup> H. WEINGARTEN und J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2700.

<sup>27</sup> H. WEINGARTEN und J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 724.

<sup>28</sup> C. DIJKGRAAF, *Spectrochim. Acta* [London] 21 (1965) 769.

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften einiger Dialkylamidotitan-Verbindungen

Verbindung	Fp.	Kp. (Subl.)/Torr	Farbe	Löslichkeit	Lit.
Me <sub>2</sub> NTiCl <sub>3</sub>		Subl. 70°/10 <sup>-4</sup>	grün	unlöslich	21,17,18
Et <sub>2</sub> NTiCl <sub>3</sub>	76–78°	Subl. 60°/10 <sup>-4</sup>	grün	löslich in Bzl, unlöslich in PÄ	18,24
<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NTiCl <sub>3</sub>		Subl. 50°/10 <sup>-4</sup>	blutrot	löslich in Bzl	18
Me <sub>2</sub> NTiBr <sub>3</sub>	109–110°	Subl. 60°/10 <sup>-4</sup>	grün	löslich in Bzl	19
Et <sub>2</sub> NTiBr <sub>3</sub>	1°	98–99°/10 <sup>-3</sup>	fest grün	löslich in PÄ	19
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>		Subl. 60°/10 <sup>-3</sup>	flüssig rotbraun		
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	67–69°	96–98°/0,6	rotbraun	löslich in Bzl	21
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub>	43–44°	113–114°/10 <sup>-3</sup>	braun	löslich in Bzl	18,24
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub>		108–109°/10 <sup>-3</sup>	blutrot	löslich in PÄ	19
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> TiCl	60–62°	82–84°/10 <sup>-3</sup>	rotbraun	löslich in PÄ	19
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiCl	99–100°	Subl. 80°/10 <sup>-4</sup>	gelb	löslich in PÄ	21
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiBr	51°	123–125°/10 <sup>-3</sup>	gelb	löslich in Bzl	19
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiBr			fest gelb	löslich in PÄ	19
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiJ	130°		flüssig rot		
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiJ	49–50°		gelb	unlöslich in PÄ	23
(Me <sub>2</sub> N) <sub>4</sub> Ti		50°/0,05	orange	löslich in Bzl	23
(Et <sub>2</sub> N) <sub>4</sub> Ti		110°/0,1	gelb	löslich in PÄ	16
( <i>n</i> -Pr <sub>2</sub> N) <sub>4</sub> Ti		150°/0,1	orange	löslich in PÄ	2
			rot	löslich in PÄ	16

Elektronen-, Schwingungs- und <sup>1</sup>H-KMR-Spektren

Die Elektronenspektren der Titandialkylamide sind bemerkenswerterweise bisher noch nicht untersucht worden; es wird lediglich über die Absorptionsspektren einiger Tris- (dialkylamido)-titan-alkyle berichtet<sup>29</sup>. Diese besitzen eine langwellige Absorption bei ~25 000 cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon \sim 200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), die einem  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zugeordnet wird, sowie eine oder zwei breitere Absorptionsmaxima bei ~32 500 und 40 500 cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon \text{ 1 bis } 2 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), bei denen es sich um  $n \rightarrow \pi^*$  ( $n \rightarrow d$ )-CT-Banden handelt. Eine sorgfältige Untersuchung der Elektronenspektren von Dialkylamidotitan-Verbindungen dürfte eine lohnende Aufgabe sein.

Wesentlich mehr ist dagegen über die IR- und Raman-Spektren der Dialkylamidotitan-Verbindungen bekannt. Die Zuordnung der TiN-Valenzschwingungen bei ~600 cm<sup>-1</sup> ist zumindest für die Dimethylamido-Verbindungen gesichert; bei länger-kettigen Alkylgruppen, bei denen  $\nu$  TiN bis auf 700 cm<sup>-1</sup> ansteigt<sup>30,31</sup>, ist bei der Zuordnung Vorsicht geboten, da Valenz- und Deformationsschwingungen der NR<sub>2</sub>-Gruppen zu einer Verschiebung von  $\nu$  TiN führen können und überdies häufig nicht entschieden werden kann, welche der mit steigender Kettenlänge von R immer zahlreicher werdenden IR-Banden in welchem Ausmaß zu  $\nu$  TiN gehört.

Nach Aussage der Spektren sind Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Verbindungen um das Ti tetraedrisch aufgebaut. XTi(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> befolgt die Auswahlregeln für C<sub>3v</sub>-, X<sub>2</sub>Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> für

C<sub>2v</sub>- und (monomeres) X<sub>3</sub>TiNR<sub>2</sub> wiederum für C<sub>3v</sub>-Symmetrie; die erwarteten TiN-Schwingungen und ihre gemessenen Frequenzen werden von Tabelle 3 wiedergegeben. Eine Berechnung der TiN-Valenzkraftkonstanten für ein dreizehnatomiges Ti(NC<sub>2</sub>)<sub>4</sub> nach dem Kopplungsstufenverfahren ergab den Wert 3,11 mdyn/Å<sup>34</sup>; aus kalorimetrischen Daten wurde  $\bar{D}$  (TiN) zu ~73 kcal/Mol bestimmt<sup>35</sup>.

Während alle inneren Schwingungen der Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Einheit lagekonstant sind und zumindest bei R = Me eine angesichts der Atomzahl der Verbindungen leichte Interpretation der Schwingungsspektren ermöglichen, ist die Zahl der Ti-Halogen-Valenzschwingungen in den Dialkylamidotitan-halogeniden häufig größer als erwartet; gleichzeitig treten diese bei ungewöhnlich kleinen Wellenzahlen auf. Dies ist eine Folge der Assoziation dieser Moleküle über Ti-Halogen-Ti-Brücken. Die aus den Schwingungsspektren vorausgesagte Art der Verbrückung wurde beim (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NTiCl<sub>3</sub> später röntgenographisch bestätigt<sup>22</sup>.

<sup>1</sup>H-KMR-Spektren. Die <sup>1</sup>H-KMR-Spektren der Dialkylamidotitan-Verbindungen sind sehr einfach, da die ungestörten Resonanzen der N-Alkylgruppen auftreten, die z. B. für Alkyl = CH<sub>3</sub> (Singulett), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Quartett und Triplett) sowie CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Dublett und Septett) von erster Ordnung sind. Die chemischen Verschiebungen sind, wie Tabelle 4 zeigt, von den übrigen Substituenten des Ti nur wenig abhängig.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen der Ligandenausch-Reaktionen mit Hilfe der Lage und Linienbreite der <sup>1</sup>H-Kernresonanz von VAN WAZER und WEINGARTEN<sup>26,27</sup>. Auch Ti-Alkyl-Gruppen in Dialkylamidotitanalkylen geben einfache <sup>1</sup>H-KMR-Spektren<sup>33</sup>; aus der relativen Ver-

<sup>29</sup> H. BÜRGER und H. J. NEESE, *J. Organomet. Chem.* [Amsterdam] 21 (1970) 381.

<sup>30</sup> D. C. BRADLEY und M. H. GITLITZ, *Nature* [London] 218 (1968) 353.

<sup>31</sup> D. C. BRADLEY und M. H. GITLITZ, *J. Chem. Soc.* [London], Sect. A, 1969, 980.

<sup>32</sup> H. BÜRGER, H. STAMMREICH und TH. TEIXEIRA SANS, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1276.

<sup>33</sup> H. BÜRGER und H. J. NEESE, *J. Organomet. Chem.* [Amsterdam] 20 (1969) 129.

<sup>34</sup> H. BÜRGER und W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta* 23 A (1967) 2841.

<sup>35</sup> D. C. BRADLEY und M. J. HILLYER, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1.

Tabelle 3. TiN-Valenzschwingungen in Dimethyl- und Diäthylamidotitan-Verbindungen

Typ IV, Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ; T <sub>d</sub> ; ν <sub>s</sub> TiN <sub>4</sub> (A <sub>1</sub> ) Ra p, IR ia; ν <sub>as</sub> TiN <sub>4</sub> (F <sub>2</sub> ) Ra p, IR a		Lit.	
R =			
Me	532	592	32, 31, 30
Et		610	30, 31
Typ III, XTi(NR <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ; C <sub>3v</sub> ; ν <sub>s</sub> TiN <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> ) Ra p, IR a; ν <sub>as</sub> TiN <sub>3</sub> (E) Ra dp, IR a		Lit.	
R =	X =		
Me	Br	580	609
	J	567	604
	CH <sub>3</sub>	592	611
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	588	596
Et	Br	600	614
	J	605	617
	CH <sub>3</sub>	605	620
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	?	630
Typ II, X <sub>2</sub> Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; C <sub>2v</sub> ; ν <sub>s</sub> TiN <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> ) Ra p, IR a; ν <sub>as</sub> TiN <sub>2</sub> (B <sub>1</sub> ) Ra dp, IR a		Lit.	
R =	X =		
Me	Br	591	612
Et	Br	613	622
			19
			19
Typ I, X <sub>3</sub> TiNR <sub>2</sub> ; C <sub>3v</sub> ; ν TiN (A <sub>1</sub> ) Ra p, IR a		Lit.	
R =	X =		
Me	Cl	583	18
	Br	587	19
Et	Cl	604	18
	Br	614	19

Tabelle 4. <sup>1</sup>H-KMR-Spektren einiger Dialkylamidotitan-Verbindungen (R<sub>2</sub>N)<sub>n</sub>TiZ<sub>4-n</sub>

Verbindung	Lösungsmittel, Konz.	τ R [ppm]	τ Z [ppm]	Lit.
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>4</sub> Ti	Cyclohexan, 15-40%	6,96..6,99	—	31, 32
[(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>4</sub> Ti	Cyclohexan, 20%	—CH <sub>2</sub> — 6,48	—	31
	Benzol, 10%	—CH <sub>2</sub> — 6,25 —CH <sub>3</sub> 8,71	—	19
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> TiBr	Benzol, 20%	6,88	—	19
[(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> TiBr	Benzol, 20%	—CH <sub>2</sub> — 6,24 —CH <sub>3</sub> 8,96	—	19
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> TiCH <sub>3</sub>	Cyclohexan, 25%	6,69	TiCH <sub>3</sub> 9,53	33
[(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> TiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cyclohexan, 20%	—CH <sub>2</sub> — 6,29 —CH <sub>3</sub> 8,76	TiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 8,61	33
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> TiSCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Benzol	6,88	SCH <sub>2</sub> 6,83; CCH <sub>3</sub> 8,60	36
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub>	Benzol, 20%	6,86	—	19
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> Ti(SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cyclohexan	6,59	SCH <sub>2</sub> 6,75; CCH <sub>3</sub> 8,60	36
[(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> TiBr <sub>2</sub>	Benzol, 20%	—CH <sub>2</sub> — 6,24 —CH <sub>3</sub> 8,97	—	19
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NTiBr <sub>3</sub>	Benzol, 20%	6,87	—	19
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NTiCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 10%	—CH <sub>2</sub> — 6,20 —CH <sub>3</sub> 9,10	—	18
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NTiBr <sub>3</sub>	Benzol, 20%	—CH <sub>2</sub> — 6,24 —CH <sub>3</sub> 9,01	—	19
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> NTiCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 10%	—CH< 6,18 —CH <sub>3</sub> 8,88	—	18

schiebung von Triplett und Quartett der TiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe wurde die effektive Gruppenelektronegativität der Tris-(dialkylamido)-titan-Gruppe zu 1,25 berechnet<sup>33</sup>.

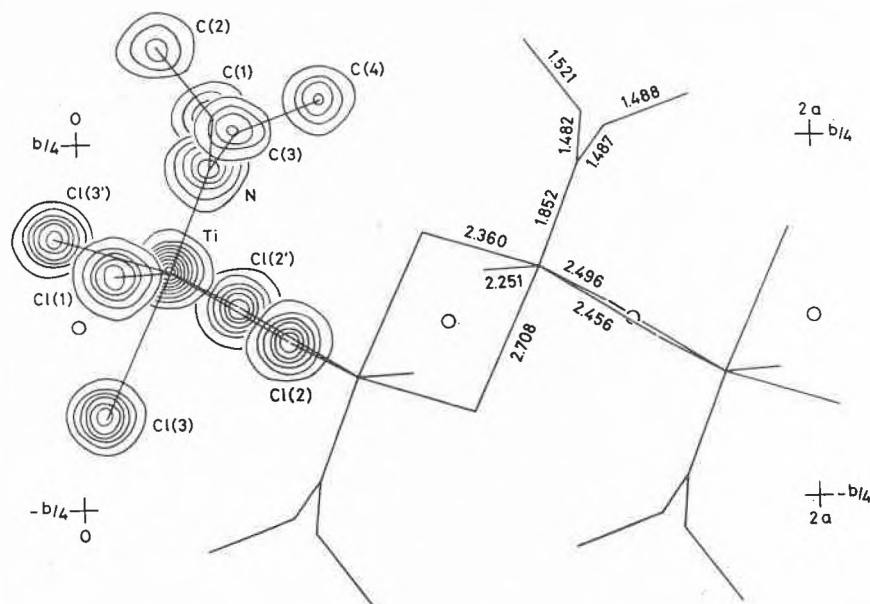
#### Strukturen der Dialkylamidotitan-Verbindungen

Während zur Struktur der offensichtlich monomeren Verbindungen vom Typ IV, den nicht assoziierten Molekülen vom Typ III [z. B. (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>Ti-Alkyl, (R<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>TiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wenig zu sagen ist, bieten assoziierte Halogeni-

de<sup>18, 19</sup>, Mercaptide<sup>36</sup> und Dimethylamino-acetaldimino-Verbindungen<sup>37</sup>, ähnlich wie die Titansäureester, interessante Strukturprobleme. Spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, daß die NR<sub>2</sub>-Gruppen nicht für die Verbrückung verantwortlich sind; lediglich einige Ti(III)-Verbindungen vom Typ V scheinen in dieser Hinsicht eine Ausnahme zu bilden<sup>15</sup>.

<sup>36</sup> D. C. BRADLEY und P. A. HAMMERSLEY, *J. Chem. Soc. [London], Sect. A*, 1967, 1894.

<sup>37</sup> D. C. BRADLEY und M. C. GANORKAR, *Chem. & Ind.* 1968, 1521.

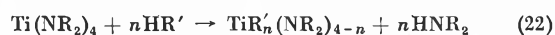
Abb.1. Strukturausschnitt von  $(C_2H_5)_2NTiCl_3$  (nach <sup>22</sup>)

Für  $Et_2NTiCl_3$  wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>22</sup> nachgewiesen, daß die Halogenatome Brückenfunktionen wahrnehmen; die  $kz$  des Ti beträgt 6, und die  $Et_2NTiCl(Cl_{4/2})$ -Oktaeder sind wie im  $ZrCl_4$ <sup>38a</sup> über Kanten zu Ketten verknüpft. Abb.1 gibt einen Strukturausschnitt wieder. Die TiN-Bindung ist mit 1,852 Å deutlich kürzer als die Summe der kovalenten Radien, auch bei Berücksichtigung der Schomaker-Stevenson-Korrektur. Die Bindung des Ti an das freie Cl ist mit 2,251 Å kürzer als die TiCl-Brückenbindungen. Es bleibt zu wünschen, daß noch weitere Dialkylamido-titan-Verbindungen röntgenographisch untersucht werden.

## Reaktionen

### Titandialkylamide und H-acide Verbindungen

Ein wichtiges Merkmal der TiN-Bindung ist ihre Spaltbarkeit durch ausreichend acide Verbindungen. Geeignet sind Amine, Mercaptane, Alkohole und acide Kohlenwasserstoffe, sofern sie einen  $pK_A$ -Wert  $< 20$  besitzen. Nach (22) spalten sie die TiN-Bindung unter Knüpfung neuer TiN-, TiS-, TiO- und TiC-Bindungen.



Mit sekundären Aminen können bei geeigneten Ausgangsverbindungen bis zu 4  $NR_2$ -Gruppen ausgetauscht werden; Piperidin vermag sowohl  $Ti(NMe_2)_4$ <sup>16</sup> als auch  $Ti(NEt_2)_4$ <sup>15</sup> vollständig umzuaminieren. Verwendet man sterisch gehinderte Piperidine<sup>16</sup>, so können nur 3 bzw. beim 2,6-Dimethylpiperidin gar nur 1  $NR_2$ -Gruppe substituiert werden.

<sup>38a</sup> B. KREBS, *Angew. Chem.* 81 (1969) 120.

Pyrrol bildet, unabhängig von der Länge von R in  $Ti(NR_2)_4$ -Verbindungen, nur Bis(pyrrolyl)-Produkte; die so dargestellten Verbindungen scheinen  $\pi$ -gebundene Pyrrolyl-Gruppen zu enthalten<sup>38</sup>. Verlängertes Einwirken von Pyrrol führt zu einer Ersetzung aller  $NR_2$ -Gruppen unter Bildung eines schwarzen Titanpoly-pyrrols.

Sekundäre aliphatische Amine spalten maximal 3  $NR_2$ -Gruppen ab<sup>15</sup>, so daß nur gemischte Dialkylamido-Derivate gebildet werden.

Die Aminolyse mit primären Aminen<sup>39</sup> verläuft auf Grund deren bifunktionellen Charakters anders und führt zu tief gefärbten, unlöslichen und nicht flüchtigen Bis-(organylamino)-titan-Verbindungen  $Ti(NR)_2$ , die (außer  $R = C_6H_5$ ) gegenüber  $H_2O$  und Alkoholen sehr reaktionsfreudig sind. Mit *n*-Butylamin konnten einige lösliche Polymere der allgemeinen Formel  $Ti_x(N-n-Bu)_{2x-2}(NEt_2)_4$  isoliert werden; mit *t*-Butylamin ließen sich die Dimeren  $Ti_2(N-t-Bu)_2(NMe_2)_4$  und  $Ti_2(N-t-Bu)_2(HN-t-Bu)_2(NMe_2)_2$  gewinnen.

Komplex verlaufen die Reaktionen von Mercaptanen mit  $Ti(NMe_2)_4$ <sup>36</sup>. Mit Mercaptan in Überschuß entstehen unlösliche und nicht flüchtige Tetramercapto-Verbindungen, die fest gebundenes Mercaptan und Amin enthalten. Sie besitzen die allgemeine Formel  $Ti(SR')_4(R'SH)_x(R_2NH)_y$ . BRADLEY und HAMMERSLEY<sup>36</sup> nehmen an, daß diese Verbindungen polymer sind, Mercapto-Brücken ausbilden und ein Ti-Atom der  $kz$  8 besitzen. Reaktionen mit stöchiometrischem Verhältnis der Reaktanten führen zu löslichen Verbindungen vom Typ  $Ti(NMe_2)_2(SR')_2$  und  $Ti(NMe_2)_3SR'$ , die nach Aussagen kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen assoziiert sind.

<sup>38</sup> D. C. BRADLEY und K. J. CHIVERS, *J. Chem. Soc. [London], Sect. A*, 1968, 1967.

<sup>39</sup> D. C. BRADLEY und E. G. TORRIBLE, *Canad. J. Chem.* 41 (1963) 134.

Tabelle 5. Reaktionen von Titandialkylamiden mit H-aciden Verbindungen

$$\text{R}_x\text{Ti}(\text{NR}'_2)_{4-x} + n\text{H}-\text{B} \rightarrow \text{R}_x\text{Ti}(\text{NR}'_2)_{4-x-n}(\text{B})_n + \text{HNR}'_2$$

(A) (B) (C)

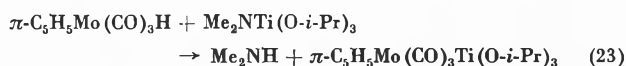
(A)	(B)	Lösungsmittel	Temp.	(C)	Ausbeute	Lit.
Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> NH	—	mit Überschuß H—B unter Rück- fluß erhitzt	Me <sub>2</sub> NTi(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	—	16
	<i>n</i> -Pr <sub>2</sub> NH	—		Me <sub>2</sub> NTi( <i>N-n</i> -Pr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	89%	16
	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NH	—		(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> Ti <i>N-i</i> -Pr <sub>2</sub>	—	16
	<i>i</i> -Bu <sub>2</sub> NH	—		Me <sub>2</sub> NTi( <i>N-i</i> -Bu <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	80%	16
Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH	—		Ti(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>4</sub>	89%	16
Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH	—		Ti(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>4</sub>	100%	2
	HNC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	—		Me <sub>2</sub> NTi(NC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	2
	HNC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b</sup>	—		(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiNC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	2
Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> oder	H <sub>2</sub> NR R = <i>n</i> -Pr, <i>i</i> -Pr	—		Ti(NR) <sub>2</sub>	—	39
Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<i>i</i> -Bu, <i>s</i> -Bu, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—		Ti <sub>x</sub> ( <i>N-n</i> -Bu) <sub>2x-2</sub> (NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> x = 6-14	—	39
Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>	—	Ti <sub>3</sub> ( <i>N-t</i> -Bu) <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (I)	—	39	
Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<i>t</i> -BuNH <sub>2</sub>	—	Ti <sub>2</sub> ( <i>N-t</i> -Bu) <sub>2</sub> (HN- <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—	39	
(I)	<i>t</i> -BuNH <sub>2</sub>	—	(R <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25-40%	38	
Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> R = Me, Et, <i>n</i> -Pr, <i>n</i> -Bu	HNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (Pyrrol)	Toluol	10°	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(NC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—	38
Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> R = Me, Et	2,5-Dimethyl- pyrrol	Toluol	20°	(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiNC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	—	38
Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1 HSEt	Benzol	0-4°	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiSEt	—	36
	1 HS- <i>i</i> -Pr	oder		(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiS- <i>i</i> -Pr	—	36
	2 HSR	P. Äther	20°	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(SR) <sub>2</sub>	—	36
	R = Et, <i>i</i> -Pr Überschuß Mercaptan	—		Ti(SR) <sub>4</sub> (RSH) <sub>x</sub> (Me <sub>2</sub> NH) <sub>y</sub> Polymere	—	36
Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	3 C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	Benzol	0°, dann Rückfluß	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiC <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	72%	40
Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	5 C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	Benzol	Rückfluß	(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiC <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	82%	40
Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	HN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	110-120°	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	53%	40
	2 Me-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Me)	Benzol	Rückfluß	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> Ti(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me)-Me	70%	40
	HC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P. Äther	40-60°	Polymer	—	40
	2 Malonsäure- dimethylester	Äther	20°	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ti(dmm) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	—	42
	2N,N,N',N'- Tetramethyl- malonsäureamid	Äther	20°	(MeN) <sub>2</sub> Ti(tmm) <sub>2</sub> <sup>d</sup>	—	42
Me <sub>2</sub> NTi(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>3</sub> H	THF	Rückfluß	( <i>i</i> -Pr-O) <sub>3</sub> TiMo(CO) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	—	41

<sup>a</sup> 2-Methylpiperidin, <sup>b</sup> 2,6-Dimethylpiperidin, <sup>c</sup> Dimethylmalonat und <sup>d</sup> N,N,N',N'-Tetramethyl-malonamid.

CHANDRA und LAPPERT berichten in einer neueren Arbeit<sup>40</sup> u. a. über Reaktionen von Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH und aciden Kohlenwasserstoffen wie MeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CCH. Diese Reagenzien spalten jeweils nur eine NMe<sub>2</sub>-Gruppe ab; Dicyclopentadienyl-titanbis-(dialkylamide) sind nur über (20) zugänglich.

Bei der Umsetzung von Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit Phenylacetylen kann zwar die Bildung von HNMe<sub>2</sub> nachgewiesen werden, jedoch ist das entstehende Monosubstitutionsprodukt mit einer TiC-σ-Bindung nicht stabil und polymerisiert<sup>23, 40</sup>. Das entsprechende (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>TiCCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist hingegen bei Raumtemperatur beständig<sup>33</sup>.

Die analoge Reaktion (23) eignet sich zur Knüpfung einer Metall-Metall-Bindung.



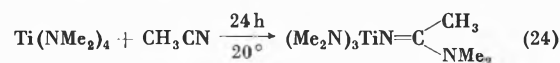
<sup>40</sup> G. CHANDRA und M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc. [London], Sect. A*, 1968, 1940.

Ähnlich erhielten auch WEINGARTEN und MILES<sup>42</sup> bei der Reaktion von Malonsäuredimethylester und N,N,N',N'-Tetramethylmalonsäurediamid mit Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> tiefrote Komplexe.

#### Die Reaktion von Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit 1,2-Dipolen

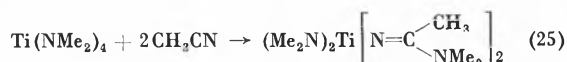
Ein weiteres ausgeprägtes Merkmal der TiN-Bindung ist ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber 1,2-dipolaren Verbindungen. Bei diesen Reaktionen, die bei Raumtemperatur exotherm ablaufen, werden je nach Ausgangsprodukt neue TiO- oder TiN-Bindungen geknüpft.

So kann Acetonitril bis zu 2 TiN-Bindungen nach (24) bzw. (25) aufbrechen<sup>37</sup>:



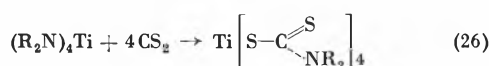
<sup>41</sup> D. J. CARDIN und M. F. LAPPERT, *Chem. Commun.* 1966, 506.

<sup>42</sup> H. WEINGARTEN und M. G. MILES, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1506.



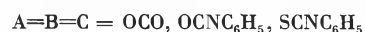
Die dunkelbraunen Verbindungen sind luftempfindlich und ergeben bei der Hydrolyse Dimethylamin und Acetonitril. Da sie in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, konnten noch keine Molekulargewichte bestimmt und KMR-Spektren aufgenommen werden. Ihre IR-Spektren deuten darauf hin, daß der Ligand  $-\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2$  über den Imino-Stickstoff verbrückend wirkt und so zu Polymeren führt.

Weitere reaktionsfähige 1,2-Dipole sind  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ .  $\text{CS}_2$  reagiert mit  $(\text{R}_2\text{N})_4\text{Ti}$ -Verbindungen ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}$ ) nach (26) zu N,N-Dialkylthiocarbamaten<sup>43,44</sup>.



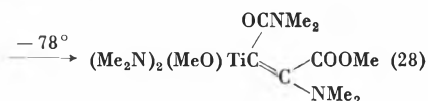
Alle Verbindungen sind gefärbt und für  $\text{R} = \text{Me}$  in Benzol unlöslich, doch nimmt mit wachsender Kettenlänge der Alkylgruppe die Löslichkeit zu.

Die übrigen der oben genannten Verbindungen reagieren, wie CHANDRA und LAPPERT<sup>25</sup> zeigten, ähnlich (27). Es bilden sich unlösliche, nicht flüchtige, gelb bis rot gefärbte Substanzen.



### CC-Einschiebungsreaktionen

CC-Zweifach- und Dreifachbindungen polymerisieren in Gegenwart von Übergangsmetallamiden, und Carbonsäureester werden von  $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$  aminiert<sup>45,46</sup>. Unter dem Einfluß stark elektronenziehender Gruppen gelingt jedoch eine Einschiebung der CC-Dreifachbindung des Acetylendicarbonsäuredimethylesters nach (28)<sup>47</sup>.



Bei dieser Reaktion ist bemerkenswert, daß eine TiC-σ-Bindung gebildet wird. Führt man die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur durch, so tritt Polymerisation oder Polykondensation ein.

<sup>43</sup> D. C. BRADLEY und M. H. GITLITZ, *Chem. Commun.* 1965, 289.

<sup>44</sup> D. C. BRADLEY und M. H. GITLITZ, *J. Chem. Soc. [London]*, Sect. A, 1969, 1152.

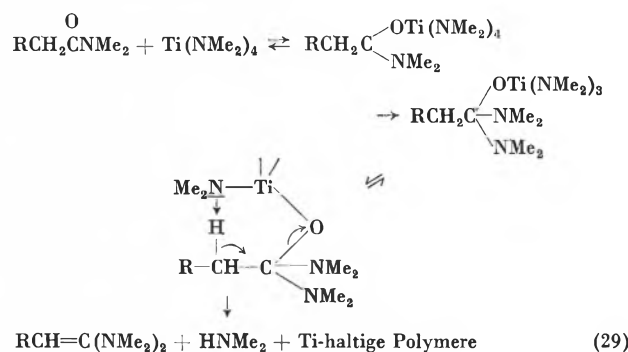
<sup>45</sup> H. WEINGARTEN und W. A. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 850.

<sup>46</sup> H. WEINGARTEN und W. A. WHITE, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2874.

<sup>47</sup> G. CHANDRA, T. A. GEORGE und M. F. LAPPERT, *Chem. Commun.* 1967, 116.

### Titandialkylamide als Aminierungsmittel

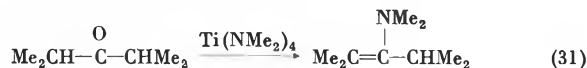
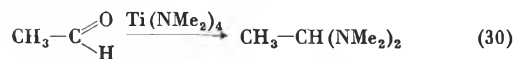
Da die harte Säure Titan die harte Base Sauerstoff der weicheren Base Stickstoff vorzieht, ist es verständlich, daß  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  erfolgreich zur Aminierung organischer Verbindungen eingesetzt wurde. WEINGARTEN *et al.*<sup>45,46</sup> fanden, daß  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  mit Carbonsäureestern recht heftig reagieren kann. Eine genauere Untersuchung der Reaktion führte je nach Ausgangsprodukten auf die Substanzklassen der *gem*-Triamine und Vinylidenbis-(dialkylamine). Die Methode blieb nicht nur auf Ester beschränkt, sondern kann nun auf alle Carbonsäurederivate angewendet werden. Für den Ablauf der Reaktion wird folgendes Reaktionsschema (29) angenommen:



Besitzt das Ausgangsprodukt keine  $\beta$ -Protonen, die eine Dialkylamin-Abspaltung ermöglichen, so wird die Dialkylamino-Gruppe über einen Vierzentrenmechanismus oder in einem Ionisierungsschritt auf das C-Atom übertragen. Dabei entstehen *gem*-Triamine, z. B. aus Dimethylformamid Tris-(dimethylamino)-methan, während das Dimethylacetamid in Vinylidenbis-(dimethylamid) übergeht.

In der Folge konnte  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  auch als Aminierungsmittel für Aldehyde und Ketone<sup>48</sup> und für  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen<sup>42,49,50</sup> erfolgreich eingesetzt werden. Zwar gelingt auch eine Aminierung mit  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ , jedoch zeigt sich  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  dadurch überlegen, daß es auch sterisch stark gehinderte Ketone glatt in Enamine überführt.

Bemerkenswerterweise bildet Acetaldehyd trotz seiner  $\beta$ -Protonen *gem*-Diamine (30), während alle anderen Systeme mit  $\beta$ -Protonen Enamine ergeben (31).

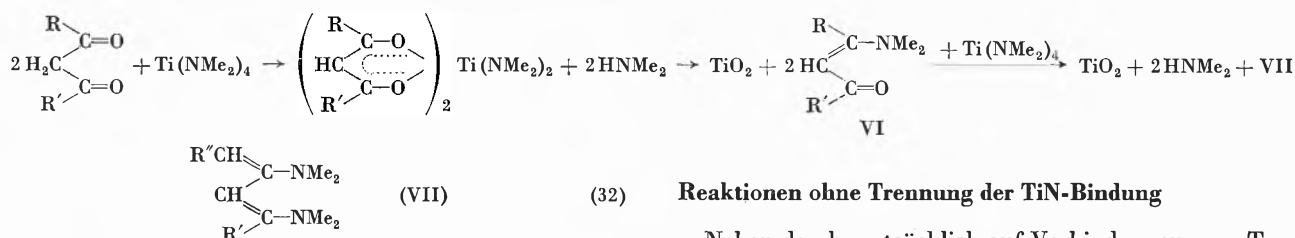


$\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen reagieren mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  nach folgendem Schema<sup>42</sup>:

<sup>48</sup> H. WEINGARTEN und W. A. WHITE, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4041.

<sup>49</sup> H. WEINGARTEN, M. G. MILES, S. R. BYRN und C. F. HOBBS, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5974.

<sup>50</sup> H. WEINGARTEN, M. G. MILES und N. K. EDELMANN, *Inorg. Chem.* [Washington] 7 (1968) 879.



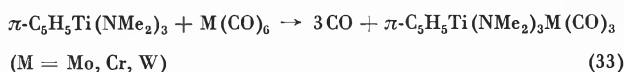
Bei der Zugabe von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  zu  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen tritt eine intensive Rotfärbung auf, die auf eine Chelatbildung aus ersten Reaktionsschritt hindeutet. Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, daß alle bisherigen Aminierungsmittel  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen nur in Enamine überführen konnten. Mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  dagegen sind die neuen Substanzklassen VI und VII zugänglich.

### Titandialkylamide als Ligand in Komplexen

Auch Metallamide verfügen am N-Atom über ein freies Elektronenpaar und können folglich als Lewis-Basen auftreten. Sie sollten mit geeigneten Lewis-Säuren Komplexe ausbilden können.

Die Zahl derartiger Komplexe ist sehr begrenzt.  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  bilden einen 1:1-Komplex, der bei  $110^\circ$  sich zersetzt, jedoch sublimiert werden kann<sup>51</sup>. Bemerkenswert ist, daß er keine Ligandenaustausch-Reaktionen eingeht.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$  setzt sich in Hexan unter UV-Bestrahlung mit Hexacarbonylen nach (33) um<sup>52</sup>.



Die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen nehmen Brückenfunktionen ein, sind jedoch magnetisch nicht äquivalent.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bildet mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  einen 2:1-Komplex<sup>53</sup>, dessen Struktur noch nicht geklärt ist; er ist paramagnetisch und besitzt je Ni-Atom ein magnetisches Moment von 1,7 B.M.  $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$  reagiert dagegen nicht mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

### Reaktionen ohne Trennung der TiN-Bindung

Neben den hauptsächlich auf Verbindungen vom Typ IV beschränkten Reaktionen, die unter Lösung einer oder mehrerer TiN-Bindungen ablaufen, spielen noch jene eine bedeutende Rolle, in denen eine  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Gruppe als pseudomonofunktionelle Gruppe aus einem Reaktionsablauf unverändert hervorgeht, die  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe also Schutzgruppencharakter trägt.

Da  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen selbst keine Assoziation bewirken, kontrolliert X in  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiX}$ -Verbindungen die Assoziation und damit die KZ des Ti; diese Verbindungen sind demnach auch in der Regel monomer oder dimer. Damit ist eine Substitution von X gegenüber höher assoziierten Verbindungen erleichtert. Weiterhin sind z. B. Titan-Halogen-Bindungen deutlich reaktionsfähiger als  $\text{TiNR}_2$ -Gruppen; mit geeigneten Partnern reagiert also selektiv die TiX-Bindung. Schließlich können  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen auch stabilisierend auf TiX-Bindungen, z. B. Titanalkyle, wirken. Da besonders Tris-(dialkylamido)-titan-halogenide leicht zugänglich und handzuhaben sind, ist es nicht verwunderlich, daß diese, und zwar bevorzugt die Bromide, zu einer Reihe von Synthesen herangezogen wurden. Diese verlaufen allgemein nach (34).



### Tris-(dialkylamido)-titan-alkyle

Mit Organolithium-Verbindungen und Grignard-Reagenzien bilden sich nach (34) in guten Ausbeuten Tris-(dialkylamino)-titanalkyle, die als gelbe bis rote, leicht flüchtige Flüssigkeiten anfallen, sich mit organischen Lösungsmitteln mischen und thermisch bemerkenswert beständig sind. Während sich die Dimethylamido-Ver-

Tabelle 6. Tris-(dialkylamido)-titanalkyle und ihre Eigenschaften<sup>29,33</sup>

Verbindung	Subl. Temp./ $10^{-3}$ Torr	Fp.	Beginn der thermischen Zersetzung	Gasförmiges Zersetzungsprodukt je Mol Substanz (%)	$\nu\text{TiC}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ti-CH}_3$	20°	8-9°	80°	100 $\text{CH}_4$	499
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ti-CD}_3$	20°	9-10°	70°	30 $\text{CH}_2\text{D}_2$ , 30 $\text{CHD}_3$ , 30 $\text{CD}_4$	469
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ti-C}_2\text{H}_5$	20°	-5°	70°	-	471
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti-CH}_3$	60-70°	4-5°	120-130°	90 $\text{CH}_4$ , 5-10 $\text{Et}_2\text{NH}$ , $\sim 1\text{C}_2\text{H}_4$	500
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti-CD}_3$	60-70°	5°	120-130°	50 $\text{CH}_2\text{D}_2$ , 20 $\text{CH}_3\text{D}$ , 20 $\text{CHD}_3$	460
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti-n-C}_3\text{H}_7$	60-70°	13-14°	120-130°	$\leq 5\text{CH}_4$ , $\leq 1\text{CD}_4$	537?
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti-n-C}_4\text{H}_9$	60-70°	-4°	125-130°	95 $\text{C}_3\text{H}_8$ , $\leq 3\text{Et}_2\text{NH}$ , $\sim 1\text{CH}_4$ , $\sim 1\text{C}_2\text{H}_4$	?
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	80°	56-58°	-	100 $\text{C}_4\text{H}_{10}$	?

<sup>51</sup> M. F. LAPPERT und G. SRIVASTAVA, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* 1 (1965) 53.

<sup>52</sup> D. C. BRADLEY und A. S. KASENALLY, *Chem. Commun.* 1966, 1430.

<sup>53</sup> D. C. BRADLEY, J. CHARALAMBOUS und S. JAIN, *Chem. & Ind.* 1965, 1730.

Tabelle 7. Tris-(dialkylamido)-titan-Derivate der Elemente N, P und As<sup>36,37</sup>

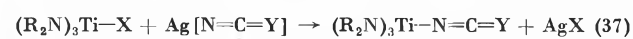
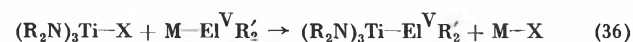
Verbindung	Fp./Kp.	Aussehen	Darstellung nach	Lit.
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Kp. 110–120°/0,02 Torr	fest, gelb	(36)	1, 40
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Subl. 100°/10 <sup>-4</sup> Torr	fest, orange	(36)	1
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiPEt <sub>2</sub>	Kp. 51–52°/10 <sup>-3</sup> Torr	flüssig, gelb	(36)	1
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Kp. 70–72°/10 <sup>-2</sup> Torr	flüssig, gelb	(36)	1
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiPEt <sub>2</sub>	Kp. 90°/10 <sup>-4</sup> Torr	flüssig, blutrot	(36)	1
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiAsEt <sub>2</sub>	Fp. –25°	flüssig, gelb	(36)	1
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> TiNCS	Kp. 54–55°/10 <sup>-3</sup> Torr Fp. 60–61°	gelb, kristallin $\nu_{as}$ NCS = 2014 cm <sup>-1</sup>	(37)	23

bindungen in Substanz ab 70° zersetzen, sind die entsprechenden Diäthylamido-Verbindungen bis oberhalb 100° beständig<sup>29</sup>. Tabelle 6 gibt einige Eigenschaften ausgewählter Verbindungen wieder. Die thermische Zersetzung in flüssiger Phase verläuft offensichtlich ionisch<sup>29</sup>; die abgespaltene Alkylgruppe tritt mit einem H-Atom einer Dialkylamido-Gruppe zu einem Alkan zusammen. Im Verlauf dieser Reaktion kommt es, wie die Zersetzung der CD<sub>3</sub>-Verbindungen zeigt, zu einem H/D-Austausch; erst bei höheren Temperaturen tritt eine Eliminierung von Amin in Erscheinung. Der Zersetzungsrückstand enthält nach magnetischen Messungen nur Ti(IV). Gegen Oxydationsmittel wie Halogene ist die TiC-Bindung nicht beständig; sie wird schon unterhalb Raumtemperatur von Halogen X<sub>2</sub> nach (35) gespalten<sup>29</sup>.



#### Tris-(dialkylamido)-titan-Derivate der Elemente N, P und As

Tris-(dialkylamido)-titan-halogenide setzen sich mit metallierten Derivaten der Elemente N, P und As sowie Silberpseudohalogeniden nach (36) und (37) um; einige der erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 7 aufgeführt<sup>1, 23</sup>.



Tris-(dialkylamido)-titancyanate sind unbeständig; sie lagern sich zu Carbamaten um<sup>23</sup>. Häufig neigen Titanpseudohalogenide zur Ausbildung von Koordinationspolymeren, so z. B. Cl<sub>2</sub>Ti(NCO)<sub>2</sub> und Cl<sub>3</sub>TiNCS<sup>23</sup>.

Verglichen mit Dialkylamido-Verbindungen gehen analoge Disilylamido-titan-Verbindungen Ligandentausch-Reaktionen weniger bereitwillig ein. So lassen sich Verbindungen des Typs (R'O)<sub>3</sub>TiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

(R'O)<sub>2</sub>Ti[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, (R'O)<sub>3</sub>TiN[Si(OR')<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und Cl<sub>3</sub>TiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R' jeweils *i*-Pr) bei Temperaturen von 100 bis 160° destillieren und sublimieren, ohne zu dismutieren<sup>54</sup>. Ob dies auf sterische Gründe oder eine stark verringerte Nukleophilie der N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe zurückgeht, sei dahingestellt.

Die Umsetzung von Tris-(dialkylamido)-titan-halogeniden mit stark reduzierenden Agentien wie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiK, Na-Metall oder LiAlH<sub>4</sub> verläuft relativ unübersichtlich; bei der Aufarbeitung läßt sich als einzige titanhaltige Komponente nur Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub> isolieren.

#### Ausblick

Die Titandialkylamide haben ohne Zweifel in den letzten Jahren die Chemie der kovalenten Titan-Verbindungen belebt. Sie haben es einerseits ermöglicht, unter Verzicht auf die  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Schutzgruppe neue Titan-Element-Verbindungen zu synthetisieren, die sowohl erhöhte Stabilität als auch geringere Tendenz zur Assoziation als vergleichbare andere Ti-Derivate zeigen. Andererseits sind TiNR<sub>2</sub>-Gruppen gleichzeitig gegenüber Systemen mit Mehrfachbindungen und gegenüber H-aciden Verbindungen reaktionsfähig genug, um Einschleppungs- und Substitutionsreaktionen einzugehen. Zusammen mit ihrer Eignung als Liganden in Metallkomplexen bieten die Titandialkylamide somit ein breites Spektrum an Reaktionsmöglichkeiten, die eine lebhafte Weiterentwicklung erwarten lassen. Ob sie auch einmal technologisch interessant werden können, ist angesichts der wenigen Jahre, die sie bekannt sind, schwierig vorauszusagen.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten mit Personal- und Sachmitteln, Herrn Prof. Dr. D. Mootz, Braunschweig, für die Erlaubnis zur Wiedergabe unveröffentlichter Ergebnisse.

<sup>54</sup> H. BÜRGER und U. WANNAGAT, *Mh. Chem.* 94 (1963) 761.