

NOTIZEN

Synthese Dicyclopentadienyl-Titan(IV)-substituierter Carbodiimide

Syntheses of Dicyclopentadienyl-Titanium(IV) Substituted Carbodiimides

Herbert Plenio und Herbert W. Roesky*

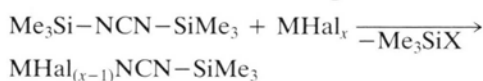
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 GöttingenZ. Naturforsch. **44b**, 94–95 (1989);
eingegangen am 29. Juli 1988

Carbodiimides, Titanium, Isocyanate, Synthesis

(MeCp)₂Ti(NCO)(NCNSiMe₃) (**1**),
Cp₂Ti(NCO)(NCNSiMe₃) (**2**) and
Cp₂Ti(NCNSiMe₃)₂ (**3**) are formed by the reaction
of (MeCp)₂Ti(NCO)₂ and Cp₂Ti(NCO)₂ with
LiN(SiMe₃)₂. All three new compounds are thermal-
ly and hydrolytically unstable red solids that were
characterized by mass spectrometry, ¹H NMR and
elemental analysis.

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens
von Cp₂Ti(NSO)₂ [1] hatte sich gezeigt, daß es in
Analogie zu kovalent gebundenen Sulfinyliminen [2]
möglich ist, titangebundene –NSO-Gruppen durch
Reaktion mit LiN(SiMe₃)₂ in –NSNSiMe₃-Einheiten
umzuwandeln [3]. Die nahe Verwandtschaft der He-
terocumulene und Pseudohalogenide NSO[–] und
NCO[–] ließ es reizvoll erscheinen, die Möglichkeit zu
prüfen, ob titangebundene Isocyanate in gleicher
Weise zu den entsprechenden Carbodiimiden deriva-
tisiert werden können.

Die bisher bekannten Synthesen metallsubstitu-
ierter Carbodiimide wurden von Weidlein *et al.* un-
tersucht und verlaufen alle nach folgendem Schema:



Aluminium-, Gallium- und Indiumtrichlorid [4]
sowie Antimon- [5] und Tantalpentachlorid [6] lie-
fern unsymmetrisch substituierte Carbodiimide, die
stets als Stickstoff verbrückte Dimere einen M₂N₂-
Ring bilden.

Wir beschreiben hier einen neuartigen Synthese-
weg, über den erstmals Carbodiimide mit Organo-
metallfragmenten hergestellt werden können.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in heiß zusammengesetzten
und im Vakuum abgekühlten Glasapparaturen unter
N₂-Atmosphäre in sorgfältig getrockneten Lösungs-
mitteln durchgeführt.

Cp₂Ti(NCO)₂ [7], (MeCp)₂Ti(NCO)₂ [8] und
LiN(SiMe₃)₂ [9] wurden nach Literaturvorschriften
dargestellt.

Darstellung von (MeCp)₂Ti(NCO)(NCNSiMe₃) (1**)**

Zu einer Suspension von 580 mg (2 mmol) fein
pulverisiertem (MeCp)₂Ti(NCO)₂ in 25 ml Ether
tropft man bei 0 °C eine Lösung von 670 mg
(4 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 20 ml Ether. Nach 2 h
Rühren bei 0 °C werden 2 ml ClSiMe₃ hinzugefügt
und noch 1 h bei R.T. gerührt. Nach Abdestillieren
aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der
Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute:
100 mg (14%) rote, verwachsene Kristalle.

C₁₇H₂₃N₃OSiTi (361,4)

Ber. C 56,5 H 6,4,

Gef. C 56,6 H 6,6.

IR (Nujol): 3070 s, 2205 st, 2110 st, 1260 m,
855 st, 785 s, 735 m cm^{–1}. – MS: *m/z* 361 [M, 8%],
296 [M–MeCp, 35%], 171 [Me₃SiNCNSiMe₂, 75%],
100 [Me₂SiNCO, 100%]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ
0,18 (s, SiMe₃), 2,18 (s, CpMe), 6,01 (t, 2,6 Hz, Cp),
6,15 (t, 2,6 Hz, Cp) ppm.

Darstellung von Cp₂Ti(NCO)(NCNSiMe₃) (2**)**

Zu einer Suspension von 524 mg (2 mmol) fein
pulverisiertem Cp₂Ti(NCO)₂ in 15 ml Toluol tropft
man bei 0 °C 334 mg (2 mmol) LiN(SiMe₃)₂, gelöst
in 15 ml Toluol, wobei bereits nach kurzer Zeit eine
tiefrote Lösung entsteht. Nach 30 min fügt man 2 ml
ClSiMe₃ hinzu, rührt 1 h bei 0 °C und entfernt dann
alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Durch Ex-
traktion des Rückstandes mit 25 ml Pentan bei R.T.
und langsames Abkühlen der orangefarbenen Lö-
sung auf 0 °C kann man das Produkt in Form roter,
plättchenförmiger Kristalle isolieren. Ausbeute
< 5%.

MS: *m/z* 333 [M, 8%], 268 [M–Cp, 20%], 253
[M–Cp–Me, 20%], 171 [Me₃SiNCNSiMe₂, 80%],
100 [Me₂SiNCO, 100%].

Darstellung von Cp₂Ti(NCNSiMe₃)₂ (3**)**

Diese Vorschrift kann nicht immer reproduziert
werden, da häufig Verunreinigungen entstehen, die



eine Reinigung des Produktes unmöglich machen. Die Ausbeuten liegen bei maximal 15%.

Zu einer Suspension von 524 mg (2 mmol) fein pulverisiertem $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})_2$ in 20 ml Ether tropft man bei 0 °C 668 mg (4 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, gelöst in 20 ml Ether, wobei bereits nach kurzer Zeit eine tiefrote Lösung entsteht. Nach 1 h fügt man 4 ml ClSiMe_3 hinzu, rührt 1 h bei 0 °C und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der feste Rückstand wird dreimal aus Hexan umkristallisiert.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Ti}$ (404,5)

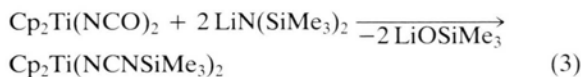
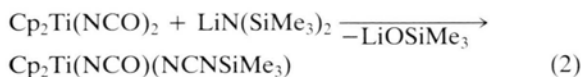
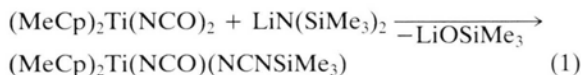
Ber. C 53,4 H 7,0,

Gef. C 52,8 H 7,3.

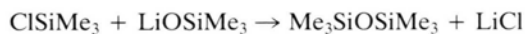
IR (Nujol): 3080 s, 2100 br sst, 1250 m, 1025 s, 850 st, 880 s, 730 s, 690 s, 565 s cm^{-1} . – MS: m/z 404 [M, 10%], 339 [M–Cp, 40%], 171 [$\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_2$, 100%]. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,19 (s, SiMe_3), 6,25 (s, Cp) ppm.

Ergebnisse und Diskussion

Bei den Reaktionen der Titanisocyanate mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ entstehen Titancarboodiimide.



Um mögliche Folgereaktionen des reaktiven LiOSiMe_3 zu verhindern und zur Vereinfachung des Aufarbeitens wird anschließend noch ClSiMe_3 zum Reaktionsgemisch hinzugefügt.



Die Ausbeuten dieser Reaktionen sind allesamt sehr niedrig und liegen in keinem Fall über 15%. Die

Produkte sind durchweg zersetzliche, thermisch empfindliche Verbindungen, die in Form dünner Plättchen kristallisieren. Dickere Kristalle lagen stets verzwillingt vor. Lösungen der Verbindungen **1**, **2** und **3** zersetzen sich bei Raumtemperatur in kurzer Zeit (<1 h), sind aber unter –20 °C in Hexan oder Pentan mehrere Tage stabil.

Bei der Darstellung der Verbindungen $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{NCO})(\text{NCNSiMe}_3)$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})(\text{NCNSiMe}_3)$ bewirken bereits geringe Abweichungen von den angegebenen Vorschriften eine deutliche Verringerung der Ausbeute.

Dennoch sind die Verbindungen **1** und **2** problemlos herstellbar. Im Falle von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCNSiMe}_3)_2$ (**3**) ist es aber häufig sehr schwierig, die entstehenden Verunreinigungen abzutrennen.

Im Massenspektrum beobachtet man neben den relativ intensitätsschwachen Molpeaks die sehr intensiven Fragmente $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_2$ [Verb. **1** (75%), **2** (80%), **3** (100%)] bzw. Me_2SiNCO (Verb. **1**, **2**; je 100%).

Diese Beobachtung könnte einen Hinweis auf die Art der Zersetzungsreaktionen geben, bei denen sich unter Abspaltung von $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ bzw. Me_3SiNCO möglicherweise polymere Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{Cp}_2\text{TiNCN})_x$ bilden.

In den IR-Spektren lassen sich die intensiven Absorptionen der charakteristischen Gruppenschwingungen von NCO bzw. NCN leicht zuordnen.

	–NCO	–NCN– (cm^{-1})
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})_2$	2200	
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCNSiMe}_3)_2$		2100
$(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{NCO})(\text{NCNSiMe}_3)$	2205	2110

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der VW-Stiftung für die Unterstützung der Arbeit.

- [1] H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1483; M. Herberhold, F. Neumann, G. Süß-Fink und U. Thewalt, *Inorg. Chem.* **26**, 3612 (1987).
 [2] I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, *Chem. Ber.* **108**, 2329 (1975).
 [3] H. Plenio, H. W. Roesky, F. Edelmann und M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
 [4] R. Lechler, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1987).
 [5] G. Rajca, W. Schwarz und J. Weidlein, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1219 (1984).

- [6] G. Rajca und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **538**, 36 (1986).
 [7] J. L. Burmeister, E. A. Dearndorff und C. E. van Dyke, *Inorg. Chem.* **8**, 170 (1969).
 [8] V. K. Jain, N. K. Bhatia, K. C. Sharma und B. S. Garg, *Ind. J. Chem. Soc.* **57**, 6 (1980); wenn man analog zu Lit. [7] in Aceton arbeitet, kann die Ausbeute von $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{NCO})_2$ auf ca. 75% gesteigert werden.
 [9] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Vol. I, 712 (1975).