Übergangsmetallkomplexe von Diazenen, XXIV [1]

Komplexierung und N=N-Spaltung von Diazenen durch Dicarboxylbis(cyclopentadienyl)titan

Transition Metal Complexes of Diazenes, XXIV [1]

Complexation and N=N-Cleavage of Diazenes by Dicarboxylbis(cyclopentadienyl)titanium

G. Avar, W. Rüsseler und H. Kisch*

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Z. Naturforsch. **42b**, 1441–1446 (1987); eingegangen am 24. Juni 1987

N=N-Cleavage, 1,2-Diazenes, Diazirines, Azodicarboxylic Acid Esters, Titanocene Dicarboxyl

Reaction of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, with the 1,2-diazenes $\text{ROCN}=\text{NCOR}$ ($\text{R} = \text{EtO}$ (**1a**), *tert*-BuO (**1b**), *p*-MeC₆H₄O (**1c**), *p*-MeC₆H₄ (**1d**)) in the molar ratio of 1:1 yields five-membered metallacycles **2** by formal 1,4-addition of **1** to the Cp_2Ti fragment. When a two-fold excess of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ is employed, the initially formed **2** reacts further by N=N-cleavage to give $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})(\text{OR})$, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})_2$ and $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OR})_2$ resp., in the case of **1a–1c**. The bis(*p*-methylbenzoyl)diazene (**1d**) does not afford analogous cleavage products. Dimethyl- and pentamethylenediazirine also react by cleavage of the N=N-bond to afford $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})(\text{N}=\text{CR}_2)$.

Die Spaltung der N=N-Bindung von 1,2-Diazenen durch Übergangsmetalle steht im Zusammenhang mit drei Gebieten von allgemeinerem Interesse. Erstens, mit der biologischen Reduktion von molekularem Stickstoff, welche vermutlich über intermediäres Diimin verläuft [2]. Zweitens, mit der Diazenmetathese, deren stöchiometrische Variante durch die Reaktion von Azobenzol mit einem Carbenkomplex [3] oder einer Nb=Nb-Gruppe [4] bereits beobachtet wurde. Drittens, mit der Cobalt- und Rutheniumkatalysierten Heterocyclen-Synthese aus aromatischen Diazenen und Aminen oder Kohlenmonoxid [5, 6].

Die Spaltung aromatischer Diazene mit Carbonylcyclopentadienylkomplexen des Molybdäns und Cobalts sowie mit binären Eisen- und Rutheniumcarbonylen ergibt ein- und mehrkernige Komplexe, welche Arylimido- und *o*-Semidinliganden enthalten [7–11]. Mit CpTiCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) reagiert Azobenzol zu einem μ -Phenylimidokomplex [12]. Eine doppelte CO-Insertion in die N=N-Bindung von $\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-PhN}=\text{NPh})\text{SmCp}_2$ wurde kürzlich berichtet [13]. Im Gegensatz zu den aromatischen Diazenen gibt es für die N=N-Spaltung aliphatischer Diazene nur wenige Beispiele. Bis(trifluormethyl)diazene rea-

giert mit $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PMePh}_2)_2$ zum Nitrenkomplex $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PMePh}_2)_2(\text{NCF}_3)$ [14], und Bis(trimethylsilyl)diazene mit Chromocen zu $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{NSiMe}_3)_4$, welches zwei verbrückende und zwei endständige Trimethylsilylimidoliganden enthält [15]. Die dreigliedrigen Diazirine ergeben mit Eisen- und Rutheniumcarbonylen Isocyanato- und Ketiminatokomplexe des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-N}=\text{CR}_2)$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-N}=\text{CR}_2)_2$ [16] und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NCO})(\mu\text{-N}=\text{CR}_2)$ [17]. Im System Diazirin/Eisencarbonyl läuft die N=N-Spaltung vermutlich über einen zweikernigen Komplex ab; eine Diazen-Nitren-Umwandlung gelingt an einem Fe_3 -Cluster [18]. In den anderen Fällen ist es nicht bekannt, wieviele Metallatome in der Spaltungsreaktion an die Diazengruppe gebunden sind. Ebenso ist ungeklärt, wie weit die Natur der Diazensubstituenten den Reaktionsablauf beeinflusst. Im folgenden berichten wir über die Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ mit Diazirinen und verschiedenen substituierten Dicarboxyldiazenen.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ mit den Azoestern **1a–1c** im Verhältnis 1:1 ergibt in Petrolether bei Raumtemperatur die grünen Komplexe **2a–2c**. Dabei entstehen zwei mol Kohlenmonoxid (Gl. (1)). Die beiden aliphatischen Ester reagieren etwas langsamer als der aromatische. Dementsprechend beginnt die Gasentwicklung im Falle von **1a**, **1b** bei

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Kisch.

Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/87/1100–1441/\$ 01.00/0

thylgruppen bei 2,42 und 2,45 δ und die aromatischen Protonen als typische Multipletts zweier teilweise überlappender AA'BB'-Spinsysteme bei 7,18, 7,82 und 7,28, 8,20 δ . Das IR-Spektrum enthält drei charakteristische Banden bei 1600, 1570 und 1550 cm^{-1} (in Nujol), von denen wir die erste in Analogie zum strukturell aufgeklärten [20] $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCONNCOPh})$, $\nu(\text{CO}) = 1585$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1570 \text{ cm}^{-1}$, einer $\nu(\text{CO})$ -Schwingung zuordnen. Im Vergleich zum freien Liganden ist deren Wellenzahl um 120 cm^{-1} niedriger, was auf einen kleineren Doppelbindungscharakter der exocyclischen Carbonylgruppe in **2d** deutet. Dies steht mit der erhöhten Elektronendichte in formal zweifach negativ geladenen Liganden im Einklang. Die daraus resultierende stärkere Nukleophilie des Carbonylsauerstoffs könnte zu einer koordinativen Wechselwirkung mit dem elektronisch ungesättigten Zentralatom führen.

Setzt man in der Reaktion gemäß Gl. (1) die beiden Komponenten nicht in äquimolaren Mengen ein, sondern nimmt einen zweifachen Überschuß an Titanocendicarbonyl, entstehen zwei mol Kohlenmonoxid pro mol Titanocarbonyl und rote Lösungen, die laut IR-Spektren die schon oben erwähnten Zersetzungsprodukte von **2a–2c** enthalten. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn **2a–2c** mit einem mol Titanocendicarbonyl umgesetzt werden. Dieser Befund und auch die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigen, daß in der Umsetzung der

Azoester mit überschüssigem Titanocendicarbonyl die Komplexe **2a–2c** als Zwischenprodukte auftreten. Mit **1d** verläuft die Reaktion auf einem anderen Weg zu unlöslichen Produkten, deren IR-Spektren keine charakteristischen Banden im Bereich von 2200–1900 cm^{-1} enthalten.

Säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung liefert im Falle von **1c** die dunkelroten Komplexe **3c** und **4** sowie oranges **5c** (Abb. 2). Der Diisocyanatokomplex **4** [21] und das Alkoholat **5c** [22] wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Der Strukturvorschlag für **3c** gründet sich auf die intensive $\nu(\text{NCO})$ -Bande bei 2220 cm^{-1} (**4**: 2190, 2230 cm^{-1} , in C_6H_6) und auf das ^1H -NMR-Spektrum, in welchem die Singulets der Cyclopentadienyl- und Methylprotonen bei 6,31 und 7,06 δ auftauchen. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion die charakteristischen Fragmente $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})(\text{OTol})]^+$, $[\text{Cp}_2\text{TiOTol}]^+$ und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})]^+$. Aus diesen Befunden kann nicht entschieden werden, ob ein Cyanato- oder Isocyanatokomplex vorliegt. In Analogie zum strukturell bekannten Diisocyanatokomplex **4** schlagen wir vor, daß **3c** im festen Zustand ebenfalls einen Isocyanatoligand enthält. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in Lösung, ähnlich wie bei einem Monoisocyanatokomplex des Rhodiums, eine Bindungsisomerisierung zum Cyanatokomplex erfolgt [21].

Mit den beiden aliphatischen Azoestern **1a**, **1b** verläuft die Reaktion analog, dabei begünstigt eine Temperaturerhöhung auf 50 °C in beiden Fällen die Bildung von **4**. Im Falle des *tert*-Butylesters ist dies besonders ausgeprägt. Andererseits induziert dieser sterisch anspruchsvolle Diazenligand im Vergleich zum Ethylester **1a** eine Bevorzugung von **3**; das Verhältnis von **4**:**3** ist für **1b** stets kleiner als für **1a**.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die N=N-Spaltung der Azodicarbonsäureester über die Metallacyklen **2** verläuft, welche formal durch eine oxidative Addition eines Titanocen(II)-Fragments an das Carbonyldiazon gebildet werden. Der Angriff des zweiten Titanocendicarbonyls könnte zu den bicyclischen Dimetallacyklen **A**, **B** als Zwischenstufen führen, von denen **A** als mesomer stabilisiertes System energetisch bevorzugt sein sollte. Eine $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{II})$ -induzierte Öffnung der N–N-Brücke, nachfolgende Spaltung von C–OR- und Ti–N-Bindungen ergäbe **3** aus **A** sowie **4** und **5** aus **B**. Unter der Annahme eines Gleichgewichts zwischen beiden postulierten Isomeren könnte die bevorzugte Bildung von **4** bei 50 °C

auf den mit steigender Temperatur zunehmenden Anteil an **B** zurückgeführt werden.

Für die N=N-Spaltung ist essentiell, daß im Diazen Estergruppen vorhanden sind, da im Falle von **1d** zwar der Metallacyclus **2d** entsteht, aber nicht gemäß Abb. 2 weiterreagiert. Die Triebkraft dieses entscheidenden Schrittes scheint nur dann groß genug zu sein, wenn dabei Komplexe mit der Ti–OR-Gruppe gebildet werden. In diesem Zusammenhang schien es interessant zu prüfen, ob für die Spaltung cyclischer Diazene ebenfalls Estergruppen essentiell sind, oder sterische Spannung dazu auch genügt. Es wurden daher die Diazirine **6a**, **6b** mit Titanocendicarbonyl bei Raumtemperatur in Petrolether umgesetzt (Gl. (2)). Man erhält in guten Ausbeuten rotviolette Verbindungen, für welche der Strukturtyp eines monomeren Cp₂Ti-Komplexes mit h¹-Isocyanato- und h¹-Ketiminatoliganden vorgeschlagen wird. Die Lage der ν(NCO)-Bande von **7a** bei 2200 cm⁻¹ (in C₆H₆) entspricht der von Cp₂Ti(NCO), 2216 cm⁻¹ in Aceton [21, 23]. Im Massenspektrum von **7a** treten neben dem Molekülion als charakteristische Bruchstücke unter anderem [Cp₂Ti(NCO)]⁺ und [CpTi(NCO)(N=CMe₂)]⁺ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum von **7a** enthält vier Singulets von vier Methylgruppen bei 1,83, 1,55, 1,19 und 0,64 δ, sowie ein Singulett für vier Cyclopentadienylgruppen bei 5,5 δ. Dies deutet auf das Vorliegen von *syn/anti*-Isomeren, deren Bildung auf einen teilweisen Doppelbindungscharakter der Ti–NCR₂-Bindung zurückzuführen wäre.

In den Umsetzungen von Diazirinen mit Fe₂(CO)₉ und Ru₃(CO)₁₂ entstehen zwei- und dreikernige Komplexe mit verbrückenden Isocyanato- und Ketiminatoliganden [16, 17]. Die Komplexe **7a**, **7b** sind

Beispiele für die bisher noch fehlenden einkernigen Komplexe, in denen diese Liganden endständig koordiniert sind. Titanocendicarbonyl ist somit in der Lage, die N=N-Bindung acyclischer Azodicarbonylsäureester und der dreigliedrigen Diazirine bei Raumtemperatur zu spalten.

Experimenteller Teil

Alle Experimente mit metallorganischen Substanzen wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt, die Lösungsmittel waren luft- und wasserfrei. Titanocendichlorid, **1a** und **1b** waren käufliche Produkte. Kieselgel für die Säulenchromatographie (Fa. Merck, 0,063–0,2 mm, 70–230 mesh) wurde vor Gebrauch im Hochvakuum getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Chemische Verschiebungen wurden rel. zu TMS als internem Standard gemessen. Die verwendeten Geräte sind in Lit. [16] zusammengefaßt. Elementaranalysen stammen von Dornis & Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim a.d. Ruhr. Titanocendicarbonyl [24], **1c** [25], **1d** [26], **5c** [22], **6a**, **b** [27] wurden gemäß Literaturvorschriften dargestellt.

*Warnung: Diazirine sollten nicht längere Zeit gelagert werden. Eine zwei Jahre alte Probe von **6a** explodierte beim Herausnehmen aus dem Kühlschrank.*

Darstellung von 2a: In einem Zweihalskolben mit Gasbürette und Septum werden 0,327 g (1,4 mmol) Titanocendicarbonyl in 30 ml Petrolether vorgelegt. Nach Zuspritzen einer Lösung von 0,243 g (1,4 mmol) **1a** in 5 ml Petrolether wird 48 h gerührt. Die entstandene Gasmenge betrug 69,1 ml (theor.: 67,5 ml). Nach inverser Filtration, Waschen mit Petrolether und Trocknen im Vakuum erhält man 0,366 mg (74%) eines grünen Pulvers, Schmp. = 79 °C, Zers. ¹H-NMR (C₇D₈): 5,97 (s, 2 Cp), 4,21 (q, CH₂), 1,25 (t, CH₃), 1,22 (t, CH₃). IR (KBr): 3020 vw, 2985 vw, 1750 m, 1695 vs, 1650 w, 1530 m, 1440 w, 1375 w, 1340 w, 1240 s, 1060 m, 1015 w, 795 s; IR (Nujol): 1740 m, 1690 s, 1645 m, 1515 cm⁻¹, m. MS 352 (M⁺), 287 (CpTi(NCO₂Et)₂)⁺, 265 (Cp₂Ti(NCO₂Et)⁺ oder Cp₂Ti(OEt)(NCO)⁺), 200 (CpTi(NCO₂Et)⁺ oder CpTi(OEt)(NCO)⁺), 178 (Cp₂Ti⁺), 155

(CpTiNCO⁺), 129 (CpTiO⁺), 66 (C₅H₆⁺), 29 (C₂H₅⁺).

C₁₆H₂₀N₂O₄Ti

Ber. C 54,56 H 5,68 N 7,95 Ti 13,61,
Gef. C 54,46 H 5,86 N 8,04 Ti 13,72.

Reaktion von 2a mit HCl: In eine Aufschläm-mung von **2a** in Petrolether leitet man Chlorwasserstoff ein, wobei die Farbe der Lösung von grün nach rot umschlägt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen festen Rückstand: ¹H-NMR (C₃D₆O): Cp₂TiCl₂ (s, 6,64 δ) und EtO₂CNHNHCO₂Et (q, 4,11 und t, 1,22 δ); die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit Spektren authentischer Proben.

Darstellung von 2b: Analog zur Synthese von **2a**, jedoch werden 0,383 g (1,6 mmol) und 0,376 g (1,6 mmol) **1b** im festen Zustand vorgelegt und Petrolether zugespritzt. Es entstanden 81,3 ml (theor.: 76,9 ml) Gas und 0,603 g (92%) eines dunkelgrünen Pulvers, Schmp. = 80 °C, Zers. ¹H-NMR (C₇D₈): 5,94 (s, 2 Cp), 1,60, 1,52 (s, C(CH₃)₃). IR (KBr): 2980 m, 2935 m, 1730 s, 1655 w, 1480 m, 1460 m, 1395 m, 1370 s, 1250 m, 1160 vs, 1050 w, 1020 m, 800 s; IR (Nujol): 1730 w, 1680 w, 1638 vs, 1600 cm⁻¹, m. MS: 408 (M⁺), 352 (M⁺-Buten), 308 (352-CO₂), 252 (308-Buten), 208 (252-CO₂), 178 (Cp₂Ti⁺), 129 (CpTiO⁺), 66 (C₅H₆H⁺), 57 (C₄H₉⁺).

C₂₀H₂₈N₂O₄Ti

Ber. C 58,82 H 6,86 N 6,86 Ti 11,76,
Gef. C 58,59 H 6,71 N 6,82 Ti 11,76.

Darstellung von 2c: In einem Zweihalskolben mit Kühlmantel, Gasbürette und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 0,294 g (0,99 mmol) **1c** in 30 ml Petrolether vorgelegt und auf -40 °C gekühlt. Nach Zugabe von 0,231 g (0,99 mmol) Titanocendicarbonyl in 20 ml vorgekühltem Petrolether wird 22 h bei -40 °C gerührt. Es entstanden 38,4 ml (theor.: 37,8 ml) Gas. Nach inverser Filtration, Waschen mit Petrolether und Trocknen bei 10⁻⁵ Torr (bei -40 °C) erhält man 0,385 g (82%) eines olivfarbenen Pulvers, Schmp. = 75 °C, Zers. **2c** konnte nicht analysenrein erhalten werden, da es sich beim Lösen zersetzt; die breiten Signale im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, -70 °C, TMS extern) bei 5,7–7,4 δ deuten auf eine paramagnetische Verunreinigung; scharfe Singulets von Methylgruppen erscheinen bei 2,45, 2,41, 2,3 und 2,15 δ. IR (Nujol): 1736 m, 1663 s, 1585 s, 1491 cm⁻¹, s. Gef. (Ber. für C₂₆H₂₄N₂O₄Ti) C 60,16 (65,55), H 5,37 (5,88), Ti 11,77 (10,06). Umsetzung mit HCl analog zu **2a** ergibt Titanocendichlorid und Hydrazindicarbonsäuredi-*p*-tolylester (7,1 m, 2,32 δ, s, in C₃D₆O) im Verhältnis 1:1,4.

Darstellung von 2d: Analog zur Synthese von **2b**, jedoch bei 0 °C. Aus 0,343 g (1,47 mmol) Titanocendicarbonyl und 0,4 g (1,5 mmol) 1,2-Bis(*p*-methylbenzoyl)diazon erhält man unter Entwicklung von 2 mol Kohlenmonoxid ein oranges Pulver, 0,546 g (84%), Schmp. = 180 °C, Zers. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7,18, 7,82 und 7,28, 8,20 (m, *p*-C₆H₄R), 6,23 (s, 2 Cp), 2,42, 2,45 (s, 2 CH₃). IR (KBr): 3010 w, 1600 m, 1570 m, 1550 m, 1480 s, 1440 m, 1380 m, 1340 m, 1170 m, 1080 m, 1010 m, 800 cm⁻¹, vs. MS: 444 (M⁺), 379 (M⁺-Cp), 246 (CpTi(*p*-CH₃C₆H₄CON)⁺), 178 (Cp₂Ti⁺), 129 (CpTiO⁺), 91 (C₆H₄CH₃⁺), 65 (C₅H₅⁺), 64 (TiO⁺).

C₂₆H₂₄N₂O₄Ti

Ber. C 70,27 H 5,40 N 6,30 Ti 10,81,
Gef. C 70,19 H 5,49 N 6,26 Ti 10,71.

Reaktion von 2d mit HCl: Analog zu **2a**, jedoch ist die Reaktion langsamer, wie am Farbumschlag nach rot erkennbar. Der feste Rückstand enthält laut ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) Titanocendichlorid und 1,2-Bis(*p*-methylbenzoyl)hydrazin im Verhältnis 1:1,2. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben.

Darstellungen von 3 und 4: Die Synthese von **3c** erfolgt wie für **2c** beschrieben, jedoch ist das Verhältnis von Titanocendicarbonyl (0,208 g, 0,89 mmol) zu **1c** (0,132 g, 0,44 mmol) wie 2:1. Nach 16 h entstanden 44,7 ml (theor.: 42,9 ml) Gas und ein oranges Pulver. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand an Kieselgel mit Diethylether als Elutionsmittel chromatographiert. Die erste Fraktion ergibt orange Kristalle, die durch Vergleich mit authentischem Material als **5c** identifiziert werden; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6,52, 7,02 (m, *p*-C₆H₄R), 6,27 (s, 2 Cp), 2,3 (s, 2 CH₃). Die zweite Fraktion führt zu einem roten Öl, aus welchem durch Lösen in Diethylether und Übersichten mit *n*-Hexan dunkelrote Kristalle von **3c** ausfallen; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6,45, 7,06 (m, *p*-C₆H₄R), 6,31 (s, 2 Cp), 2,30 (s, 2 CH₃). IR (KBr): 3100 w, 2220 vs, 1610 w, 1500 vs, 1445 w, 1265 vs, 1100 w, 1020 m, 875 m, 815 vs; IR (C₆H₆): 2200 cm⁻¹, vs. MS: 327 (M⁺), 262 (M⁺-Cp oder CpTi(NCO)(OC₆H₄CH₃)⁺), 220 (Cp₂Ti(NCO)⁺ oder CpTiOC₆H₄CH₃⁺), 155 (CpTi(NCO)⁺), 129 (CpTiO⁺), 108 (CH₃C₆H₄OH⁺).

C₁₈H₁₇NO₂Ti

Ber. C 66,06 H 5,20 N 4,28 Ti 14,68,
Gef. C 66,19 H 6,27 N 4,81 Ti 16,91.

Der während der Reaktion entstandene Niederschlag besteht laut IR (2190 vs, 2230 vs, 2220 cm⁻¹, vs, in C₆H₆) aus **3c** und **4c**, welche sich säulenchromatographisch nur unter Zersetzung trennen ließen.

Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ergibt analysenreines **4**: $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): 5,5 (s); IR (C_6H_6): 2190 vs. 2230 cm^{-1} , vs. UV (λ_{max} (ϵ), Toluol): 377 (4662), 490 nm (311). Dieselben Produkte erhält man, wenn **2c** mit einer äquivalenten Menge von Titanocendicarbonyl in Petrolether bei R. T. umgesetzt wird.

1a und **1b** ergeben analog **3a**, **3b** und **4**, welche durch die $\nu(\text{NCO})$ -Banden bei 2220 und 2190, 2230 cm^{-1} (in C_6H_6) identifiziert wurden. Ein eindeutiger Nachweis der bisher nicht bekannten Komplexe **5a**, **5b** gelang nicht.

Reaktion von 1d mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$: 53 mg (0,2 mmol) **1d** werden mit 96 mg (0,4 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ in 10 ml Petrolether gerührt. Nach 48 h wird vom gelben Niederschlag abfiltriert. Das IR-Spektrum enthält keine NCO-Banden.

Darstellung von 7a, b: 1,0 g (4,3 mmol) Titanocendicarbonyl und 0,4 g **6a** werden in 30 ml Petrolether 24 h gerührt. Der tiefviolette Niederschlag (0,577 g) wird abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Einengen noch weitere 0,146 g (insgesamt 61%). Die

vereinigten Produkte werden mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet; violettes Pulver, Schmp. = 96 °C, Zers. $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): 5,5 (s, 4 Cp), 1,83, 1,55, 1,19, 0,64 (s, 4 CH_3) und Signale von Zersetzungsprodukten. IR (C_6H_6): 2200 vs. MS: 276 (M^+), 261 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 220 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CN}$), 178 (Cp_2Ti^+), 155 ($\text{CpTi}(\text{NCO})^+$), 66 (C_5H_6^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OTi}$

Ber. C 60,87 H 5,80 N 10,14 Ti 17,39,

Gef. C 60,75 H 5,71 N 9,96 Ti 17,21.

Analog erhält man **7b** als schwarzes Pulver in 58% Ausbeute; Schmp. = 78 °C, Zers. IR (C_6H_6): 2200 vs. MS: 316 (M^+), 251 ($\text{M}^+ - \text{Cp}$), 220 ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCO})^+$), 155 ($\text{CpTi}(\text{NCO})^+$), 66 (C_5H_6^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OTi}$

Ber. C 64,56 H 6,33 N 8,86 Ti 15,19,

Gef. C 64,42 H 3,39 N 8,73 Ti 15,06.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- [1] XXIII. Mitt.: H. Kisch, C. Krüger, H. E. Marcolin und A. X. Trautwein, Z. Naturforsch. **42b**, 1435 (1987).
- [2] G. N. Schrauzer, Angew. Chem. **87**, 579 (1975).
- [3] L. S. Hegedus, Organometallics **3**, 1236 (1984).
- [4] F. A. Cotton, St. A. Duraj und W. J. Roth, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4749 (1984).
- [5] S. Horije und S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **33**, 88 (1960); J. Am. Chem. Soc. **78**, 4816 (1956).
- [6] A. Spencer, J. Organomet. Chem. **259**, 199 (1985).
- [7] T. Joh, N. Hagihara und S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 661 (1967).
- [8] M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. C **1969**, 1534.
- [9] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. **31**, 275 (1971).
- [10] M. I. Bruce, J. Organomet. Chem. **315**, C 51 (1986).
- [11] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1970**, 3204.
- [12] S. Gamboratta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7295 (1983).
- [13] W. J. Evans und D. K. Drummond, J. Am. Chem. Soc. **108**, 7440 (1986).
- [14] J. Chatt, J. R. Dilworth und G. J. Leigh, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1969**, 687.
- [15] N. Wiberg, H.-W. Häring und U. Schubert, Z. Naturforsch. **33b**, 1365 (1978).
- [16] A. Albin und H. Kisch, J. Organomet. Chem. **94**, 75 (1975).
- [17] P. Mastropasqua, A. Riemer, H. Kisch und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **148**, C 40 (1978).
- [18] E. J. Wucherer und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **99**, 353 (1987).
- [19] A. Nakamura, M. Aotake und S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3456 (1974).
- [20] S. D. Ittel und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **12**, 2290 (1973).
- [21] R. S. P. Coutts und P. C. Wailes, Aust. J. Chem. **19**, 2069 (1966); J. L. Burmeister, E. A. Deardorff, A. Jensen und V. H. Christiansen, Inorg. Chem. **9**, 58 (1970).
- [22] K. Andrä, J. Organomet. Chem. **11**, 567 (1968).
- [23] R. S. P. Coutts und P. C. Wailes, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 1 (1967).
- [24] B. Demersemann, G. Bouquet und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **101**, C 24 (1975).
- [25] a) In Analogie zum Phenylester: F. Strain, W. E. Bis-singer, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. De Witt, H. C. Stevens und J. H. Langston, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1254 (1950);
b) in Analogie zur Phenylverbindung: H. Bock und J. Kroner, Chem. Ber. **99**, 2039 (1966).
- [26] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 12. Auflage, p. 469, Berlin (1973).
- [27] E. Schmitz und R. Ohme, Chem. Ber. **94**, 2166 (1961).