

Bis(tetraphenylphosphonium)- μ -oxo-bis[(acetonitril)tetrachlorotitanat]

VON VOLKER KRUG UND ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 13. Juni 1989; angenommen am 6. Juli 1989)

Abstract. $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Ti}_2\text{Cl}_8(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})_2]$, $M_r = 1156.33$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 13.086$ (2), $b = 13.138$ (2), $c = 16.058$ (3) Å, $\beta = 105.94$ (1)°, $V = 2654.7$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.45$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 7.36$ cm⁻¹, $F(000) = 1180$, $T = 290$ K, $R = 0.073$ for 2639 unique observed reflexions. The $[\text{O}\{\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})\}_2]^{2-}$ ions are centrosymmetric, the Ti atoms being linked *via* the O atom with Ti—O bond lengths of 1.804 (1) Å and a linear Ti—O—Ti arrangement. The acetonitrile ligand at each Ti atom occupies a *cis* position relative to the O atom; Cl atoms complete the octahedral coordination. PPh_4^+ cations and anions are stacked in alternating layers parallel to (100).

Einleitung. Nachdem wir verschiedene Thiochlorotitanate untersucht hatten (Krug, Koellner & Müller, 1988), haben wir versucht, entsprechende Selenverbindungen herzustellen (Krug, 1988). Diese erwiesen sich, ebenso wie die Schwefelverbindungen, als sauerstoffempfindlich, wobei die Titelverbindung unbeabsichtigt als Nebenprodukt anfiel. Es handelt sich um ein neues Beispiel einer Verbindung mit einer linearen Ti—O—Ti-Gruppe.

Experimentelles. Die Versuche erfordern den Ausschluß von Feuchtigkeit. Zu 3 ml TiCl_4 , gelöst in CH_2Cl_2 , wurde eine Lösung von 1 ml $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in CH_2Cl_2 getropft. Es fiel ein schwarzes Pulver der Zusammensetzung $\text{Ti}_4\text{Se}_3\text{Cl}_{10}$ aus, das abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. 0,72 g (0,92 mmol) hiervon wurden in 30 ml Acetonitril aufgeschlämmt, wobei ein kleiner Teil mit grüner Farbe in Lösung ging. Dazu wurde eine Lösung von 2,78 g PPh_4Cl (7,4 mmol) in CH_3CN getropft. Es bildete sich eine braune Lösung und 0,13 g Selen fielen aus. Nach Zusatz von CCl_4 kristallisierte im Laufe von 24 h farbloses $(\text{PPh}_4)_2\text{TiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ aus, das abfiltriert wurde. Zusatz von weiterem CCl_4 führte zur Ausscheidung von ockergelben Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSeCl}_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ neben wenigen hellgelben Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{O}\{\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})\}_2]$. Der Sauerstoff in letzterem stammt vermutlich aus dem Schutzgas, das getrockneter, aber nicht von O_2 -Resten befreiter Stickstoff war.

Kristallgröße 0,15 × 0,24 × 0,37 mm; Vierkreis diffraktometer Enraf-Nonius CAD-4, Graphit-Monochromator. Gitterparameter aus 17 Reflexen $10 < \theta < 21^\circ$. ω/θ -scan, $\Delta\omega = (1,3 + 0,35 \tan\theta)^\circ$, Meßbereich $(\sin\theta)/\lambda < 0,527$ Å⁻¹, $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 13$, $-16 \leq l \leq 16$. Kontrollreflexe 32 $\bar{1}$, 33 $\bar{2}$ und $\bar{1}2\bar{1}$ zeigten Intensitätsschwankungen < 1,3%. 3448 gemessene Reflexe, davon 3247 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0,037$), 608 Reflexe mit $F < 2\sigma(F)$ als unbeobachtet gewertet. Strukturaufklärung durch 'Direkte Methode', Verfeinerung durch Minimieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,12$. Phenyl- und Methylgruppen als starre Einheiten behandelt (C—C 1,395, C—H 1,08 Å), isotrope Temperaturfaktoren für C und N, je ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für die H-atome von jeder Phenylgruppe und der Methylgruppe. Keine Extinktionskorrektur. Restelekttronendichte $|\Delta\rho| < 0,7$ e Å⁻³. Rechenprogramme: Müller (1971), Sheldrick (1976), Johnson (1965). f' , f'' : Cromer & Liberman (1970). Atomformfaktoren: Cromer & Mann (1968). $R = 0,073$, $wR = 0,059$. Atomkoordinaten: Tabelle 1.*

Diskussion. Die Struktur besteht aus Ionen PPh_4^+ und $[\text{O}\{\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})\}_2]^{2-}$. Die interatomaren Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Im zentrosymmetrischen Anion verbindet das O-atom die Ti-Atome in gestreckter Anordnung mit relativ kurzen Ti—O—Abständen von 1,804 (1) Å (Fig. 1). Das ist so kurz wie im $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$ -Ion, in dem ein terminales O-atom mit Ti=O-Doppelbindung vorliegt (Haase & Hoppe, 1968). Kurze, kolineare Ti—O-Abstände sind auch von $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\}_2\text{O}]$ [1,777 (1) Å (Thewalt & Schomburg, 1977)] und vom $[\{(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}\}_2\text{O}]$ [1,798 Å (Stoekli-Evans, 1974)] bekannt. Ähnlich sind auch die Verhältnisse beim $[\{\text{Cp}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ti}\}_2\text{O}]$ -

* Die H-Atomkoordinaten, die Parameter für den anisotropen Temperaturfaktor und die Liste der beobachteten und berechneten Strukturdaten sind beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52417: 21 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Parameter (Å²) für den isotropen (Atome C und N) bzw. äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ (Hamilton, 1959)

	x	y	z	U bzw. U _{eq}
Ti	0,3923 (1)	0,0787 (1)	-0,0610 (1)	0,0248 (6)
Cl(1)	0,2639 (1)	-0,0356 (1)	-0,0424 (1)	0,039 (1)
Cl(2)	0,2502 (1)	0,1978 (1)	-0,1214 (1)	0,042 (1)
Cl(3)	0,3958 (1)	0,0198 (1)	-0,1942 (1)	0,0371 (9)
Cl(4)	0,5079 (1)	0,2145 (1)	-0,0579 (1)	0,040 (1)
O	0,5000	0,0000	0,0000	0,026 (3)
N	0,3871 (4)	0,1399 (4)	0,0689 (3)	0,033 (1)
C(1)	0,3964 (6)	0,1668 (6)	0,1363 (5)	0,042 (2)
C(2)	0,4105 (8)	0,1997 (8)	0,2252 (6)	0,072 (3)
P	0,1430 (1)	0,8461 (1)	0,6203 (1)	0,0282 (9)
C(11)	0,0596 (4)	0,8063 (3)	0,4437 (3)	0,045 (2)
C(12)	-0,0087 (4)	0,7547 (3)	0,3746 (3)	0,063 (3)
C(13)	-0,0698 (4)	0,6737 (3)	0,3904 (3)	0,066 (3)
C(14)	-0,0626 (4)	0,6445 (3)	0,4754 (3)	0,064 (3)
C(15)	0,0057 (4)	0,6961 (3)	0,5445 (3)	0,052 (2)
C(16)	0,0669 (4)	0,7770 (3)	0,5287 (3)	0,031 (2)
C(21)	-0,0534 (3)	0,8971 (3)	0,6433 (3)	0,033 (2)
C(22)	-0,1200 (3)	0,9523 (3)	0,6811 (3)	0,040 (2)
C(23)	-0,0770 (3)	1,0225 (3)	0,7466 (3)	0,045 (2)
C(24)	0,0326 (3)	1,0374 (3)	0,7742 (3)	0,047 (2)
C(25)	0,0993 (3)	0,9822 (3)	0,7365 (3)	0,037 (2)
C(26)	0,0563 (3)	0,9121 (3)	0,6710 (3)	0,028 (2)
C(31)	0,1944 (3)	1,0399 (3)	0,5736 (3)	0,037 (2)
C(32)	0,2588 (3)	1,1090 (3)	0,5455 (3)	0,046 (2)
C(33)	0,3549 (3)	1,0767 (3)	0,5326 (3)	0,046 (2)
C(34)	0,3866 (3)	0,9755 (3)	0,5479 (3)	0,053 (2)
C(35)	0,3221 (3)	0,9064 (3)	0,5760 (3)	0,041 (2)
C(36)	0,2261 (3)	0,9386 (3)	0,5888 (3)	0,026 (2)
C(41)	0,2522 (3)	0,7689 (3)	0,7815 (3)	0,042 (2)
C(42)	0,3225 (3)	0,7014 (3)	0,8354 (3)	0,063 (3)
C(43)	0,3659 (3)	0,6210 (3)	0,7997 (3)	0,063 (3)
C(44)	0,3390 (3)	0,6081 (3)	0,7100 (3)	0,050 (2)
C(45)	0,2687 (3)	0,6756 (3)	0,6561 (3)	0,039 (2)
C(46)	0,2253 (3)	0,7560 (3)	0,6918 (3)	0,029 (2)

Tabelle 2. Interatomare Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

Ti—Cl(1)	2,334 (2)	N—C(1)	1,112 (9)
Ti—Cl(2)	2,420 (2)	C(1)—C(1)	1,42 (1)
Ti—Cl(3)	2,287 (2)	P—C(16)	1,782 (4)
Ti—Cl(4)	2,331 (2)	P—C(26)	1,791 (4)
Ti—O	1,804 (1)	P—C(36)	1,793 (4)
Ti—N	2,254 (6)	P—C(46)	1,789 (4)
Cl(1)—Ti—Cl(2)	88,1 (1)	O—Ti—Cl(1)	92,6 (1)
Cl(1)—Ti—Cl(3)	95,8 (1)	O—Ti—Cl(2)	171,0 (1)
Cl(1)—Ti—Cl(4)	167,4 (1)	O—Ti—Cl(3)	95,8 (1)
Cl(2)—Ti—Cl(3)	93,1 (1)	O—Ti—Cl(4)	91,2 (1)
Cl(2)—Ti—Cl(4)	86,3 (1)	O—Ti—N	85,4 (2)
Cl(3)—Ti—Cl(4)	95,7 (1)	N—Ti—Cl(1)	84,6 (2)
C(16)—P—C(26)	110,0 (3)	N—Ti—Cl(2)	85,7 (2)
C(16)—P—C(36)	111,0 (2)	N—Ti—Cl(3)	178,7 (2)
C(16)—P—C(46)	107,1 (3)	N—Ti—Cl(4)	83,8 (2)
C(26)—P—C(36)	108,0 (2)	Ti—O—Ti	180,0
C(26)—P—C(46)	111,8 (2)	Ti—N—C(1)	172,0 (7)
C(36)—P—C(46)	109,0 (2)	N—C(1)—C(2)	178,4 (9)

(ClO₄)₂·2H₂O (Thewalt & Kebbel, 1978) und beim [(TiCl(acac))₂O]·CH₃Cl (Watenpaugh & Caughlan, 1967), bei denen die Ti—O—Ti-Gruppe leicht geknickt ist. Die Anwesenheit von π-Bindungen zwischen Ti und O zeigt sich auch in deren *trans*-Einfluß: die dazu *trans*-ständigen Ti—Cl-Bindungen sind deutlich länger [2,420 (2) Å] als die übrigen Ti—Cl-Bindungen (im Mittel 2,317 Å). Ein schwächerer *trans*-Einfluß ist auch bei der Bindung Ti—Cl(3) zu beobachten; sie ist mit 2,287 (2) Å die

Kürzeste von allen Ti—Cl-Bindungen, zur ihr *trans*-ständig ist der nur locker gebundene Acetonitril-Ligand. Das [O{TiCl₄(CH₃CN)}₂]²⁻-Ion kann formal vom O[TiCl₃(CH₃CN)₂]₂-Molekül (Feltz, 1963) abgeleitet werden, in dem zwei Acetonitril-Liganden durch Cl⁻ ersetzt wurden.

Die Ionen sind im Kristall in abwechselnden Schichten von Kationen und Anionen parallel zu (100) gepackt (Fig. 2). Innerhalb der Kationenschicht finden sich um Inversionszentren angeordnete Paare (PPh₄⁺)₂, in denen drei Phenylgruppen des einen Ions drei Phenylgruppen des anderen Ions auf Lücke gegenüberstehen; der Abstand P...P innerhalb des Pairs beträgt 6,111 (2) Å. Diese Art von der paarweisen Gruppierung von PPh₄⁺-Ionen wird häufig

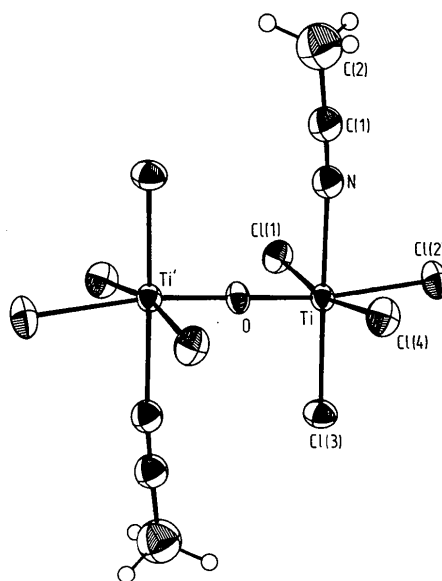


Fig. 1. Das [Ti₂OCl₈(CH₃CN)₂]²⁻-Ion mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgenommen H-Atome).

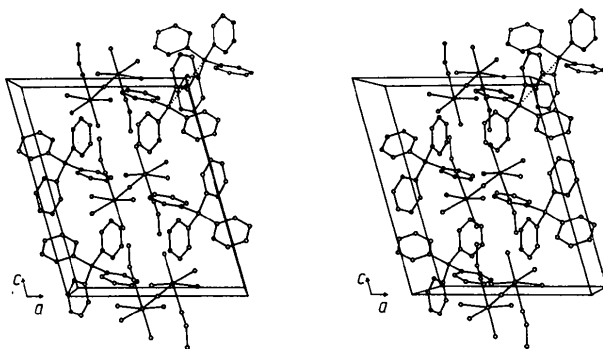


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von (PPh₄)₂[Ti₂OCl₈(CH₃CN)₂]. In der rechten oberen Ecke ist ein (PPh₄⁺)-Paar angezeigt.

gefunden, wenn das Zahlenverhältnis von Kationen zu Anionen 2:1 beträgt (Müller, Klingelhöfer, Eicher & Bohrer, 1984; Conradi, Bohrer, Weber & Müller, 1987).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- CONRADI, E., BOHRER, R., WEBER, R. & MÜLLER, U. (1987). *Z. Kristallogr.* **181**, 187–198. Dort weitere Literatur.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1897.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- FELTZ, A. (1963). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **323**, 35–43.
- HAASE, W. & HOPPE, H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 282–283.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VSta.
- KRUG, V. (1988). Dissertation, Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
- KRUG, V., KOELLNER, G. & MÜLLER, U. (1988). *Z. Naturforsch. Teil B*, **43**, 1501–1509.
- MÜLLER, U. (1971). *CADLP*. Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
- MÜLLER, U., KLINGELHÖFER, P., EICHER, J. & BOHRER, R. (1984). *Z. Kristallogr.* **168**, 121–131.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program für die Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- STOECKLI-EVANS, H. (1974). *Helv. Chim. Acta*, **57**, 684–689.
- THEWALT, U. & KEBBEL, B. (1978). *J. Organomet. Chem.* **150**, 59–66.
- THEWALT, U. & SCHOMBURG, D. (1977). *J. Organomet. Chem.* **127**, 169–174.
- WATENPAUGH, K. & CAUGHLAN, C. N. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 963–967.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 549–551

A Seven-Membered Platinum–Amino–Amidine Metallacycle. X-ray Structure of *cis*-[Pt(NH=CPhNBu'CH₂CH₂NHBu')Cl₂]_{1/2}Me₂CO

BY ANTONIO TIRIPICCHIO AND MARISA TIRIPICCHIO CAMELLINI

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma, Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR, Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italy

AND LUCIANA MARESCA AND GIOVANNI NATILE

Dipartimento Farmaco-Chimico, Università di Bari, Via G. Amendola 173, I-70126 Bari, Italy

(Received 29 March 1989; accepted 15 June 1989)

Abstract. *cis*-Dichloro{*N*¹-*tert*-butyl-*N*¹-[2-(*tert*-butylamino)ethyl]benzamidino-*N*²,*N*}platinum, [PtCl₂(C₁₇H₂₉N₃)_{1/2}C₃H₆O, *M*_r = 570.47, monoclinic, *C2/c*, *a* = 27.426 (17), *b* = 9.843 (7), *c* = 16.542 (12) Å, β = 99.69 (6)°, *V* = 4402 (5) Å³, *Z* = 8, *D*_x = 1.722 Mg m⁻³, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å, μ = 6.695 mm⁻¹, *F*(000) = 2240, room temperature, *R* = 0.0398, *wR* = 0.0490 for 1402 independent observed reflections. In the complex the coordination of platinum is roughly planar and involves two Cl atoms [Pt—Cl = 2.286 (6) and 2.291 (7) Å] and two N atoms from the chelating aminoamidino ligand [Pt—N = 2.015 (15) and 1.961 (15) Å].

Introduction. The synthetic and structural chemistry of coordinated nitriles which are susceptible to nucleophilic attack by water, alcohols and amines to yield the corresponding amides, imidic esters, and amidines has already been broadly established (Storhoff & Lewis, 1977; Braunstein, Matt, Dusausoy & Protas, 1979; Braunstein, Matt,

Dusausoy & Fischer, 1983; Uchiyama, Takagi, Matsumoto, Ooi, Nakamura & Kawaguchi, 1979, 1981). We found that [PtCl₂(NCPh)₂], which is widely used as a starting material for the preparation of organoplatinum(II) complexes, reacts readily with weak nucleophiles such as *N,N'*-di-*tert*-butylethylenediamine and also with hydroxide ion to give amidine and amidate platinum(II) species. The structures of two such products, [Pt(NH=CPhNBu'CH₂CH₂NHBu')Cl(NHCOPh)] and *cis*-[Pt(NH=CPhNBu'CH₂CH₂NHBu')Cl₂(NCPh)], have already been determined by X-ray diffraction methods (Maresca, Natile, Intini, Gasparini, Tiripicchio & Tiripicchio Camellini, 1986). We now report the X-ray structure of *cis*-[Pt(NH=CPhNBu'CH₂CH₂NHBu')Cl₂], (1), which is the ultimate product in the reaction of *cis*-[PtCl₂(NCPh)₂] with the diamine.

Experimental. The compound (1) is obtained from *cis*-[Pt(NH=CPhNBu'CH₂CH₂NHBu')Cl₂(NCPh)]