

Synthese und Strukturen von Imidotitanverbindungen – Steuerung der Bildung monomerer und dimerer Spezies durch Änderung der Basizität des Lösungsmittels

Herbert W. Roesky*, Thomas Raubold, Michael Witt, Rakesh Bohra und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 10. Januar 1991

Key Words: Titanium-nitrogen bonds / Dimer-monomer formation

Synthesis and Structures of Imidotitanium Compounds – Directing the Monomer-Dimer Formation by Changing the Basicity of the Solvents

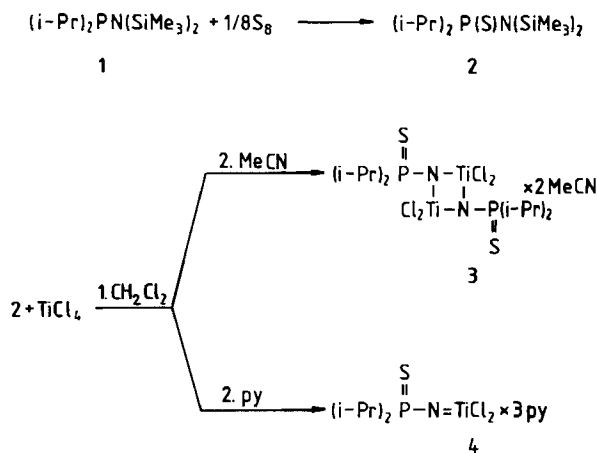
The reaction of $(i\text{-Pr})_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) with elemental sulfur leads to $(i\text{-Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**). Compound **2** reacts with TiCl_4 with elimination of chlorotrimethylsilane to yield the adducts

$[(i\text{-Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{MeCN}]_2$ (**3**) and $(i\text{-Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{N} = \text{TiCl}_4 \cdot 3\text{py}$ (**4**), crystallized from MeCN or pyridine, respectively. Compound **3** crystallises in the space group $Pbca$, **4** in the space group $P\bar{1}$.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Übergangsmetall-Stickstoff-Verbindungen beobachteten wir, daß $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit TiCl_4 unterschiedlich reagieren. Erstere Verbindung ergibt einen achtegliedrigen $\text{P}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}_2$ -Ring¹⁾, während $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und TiCl_4 nach Umkristallisieren aus Pyridin (py) zu $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N} = \text{TiCl}_4 \cdot 3\text{py}$ führen²⁾. Anhand von ^{31}P -NMR-Untersuchungen konnten wir feststellen, daß die Verbindung mit der $\text{Ti} = \text{N}$ -Doppelbindung sich mit großer Wahrscheinlichkeit erst nach der Zugabe von Pyridin gebildet hatte. Wir waren deshalb interessiert zu untersuchen, welchen Einfluß die Substituenten am Phosphor und die zugesetzte Base auf die Bildung der $\text{Ti} = \text{N}$ -Doppelbindung hat. Nachfolgend berichten wir über die Reaktion von TiCl_4 mit $(i\text{-Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**).

Beschreibung der Versuche

[Bis(trimethylsilyl)amino]diisopropylphosphan (**1**) reagiert mit elementarem Schwefel zu N,N -Bis(trimethylsilyl)-diisopropylthiophosphinsäureamid (**2**). Die Reaktion wird entsprechend dem Diphenyl-Derivat²⁾ durchgeführt.



Die Umsetzung von **2** mit Titan-tetrachlorid ergibt unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan einen orangen Feststoff, der durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 gereinigt werden konnte.

^{31}P -NMR-Untersuchungen belegen, daß die Bildung des Monomeren **4** von der Basizität des Mediums abhängt. **3** besitzt in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ eine chemische Verschiebung von $\delta = 84.3$, ebenso in $\text{MeCN}/\text{CD}_3\text{CN}$. In $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}/\text{CDCl}_3$ wird eine Hochfeldverschiebung auf $\delta = 76.4$ beobachtet, die auf die Monomerisierung zu **4** zurückzuführen ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer authentischen Probe von **4** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ weist ein Signal bei $\delta = 84.4$ auf, ein Wert, der auch bei **3** gefunden wird. Bisher konnten weder ein Koaleszenzpunkt gefunden noch durch Wahl verschiedener Lösungsmittelgemische Monomer und Dimer nebeneinander nachgewiesen werden.

Diskussion der Röntgenstrukturanalysen

Für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle von **3** und **4** konnten durch langsames Kristallisieren gesättigter Lösungen in MeCN bzw. Pyridin (py) gewonnen werden. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Kristallstrukturen von **3** und **4**, die Tabellen 1 und 2 enthalten die Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3**, die Tabellen 3 und 4 die von **4**.

3 besitzt einen planaren viergliedrigen Ti_2N_2 -Ring mit paarweise unterschiedlichen Bindungslängen von 186.3(2) bzw. 206.0(2) pm. Der Mittelwert der Bindungsabstände ist größer als bei anderen viergliedrigen Ti_2N_2 -Systemen^{3,4,5)}, entspricht jedoch denen im mittleren Ring des tricyclischen Systems **A** mit 189.0(3) und 204.2(4) pm⁶⁾. In beiden Molekülen ist das Titan-Atom verzerrt oktaedrisch von zwei Stickstoff-Atomen des Rings, zwei zueinander *cis*-ständigen Chlor-Atomen und einem koordinierenden MeCN-Molekül umgeben. Die sechste Koordinationsstelle nimmt bei **3** das koordinativ gebundene Schwefel-Atom der Thiophosphorylgruppe ein, beim Tricyclus **A** der dreifach koordinierte

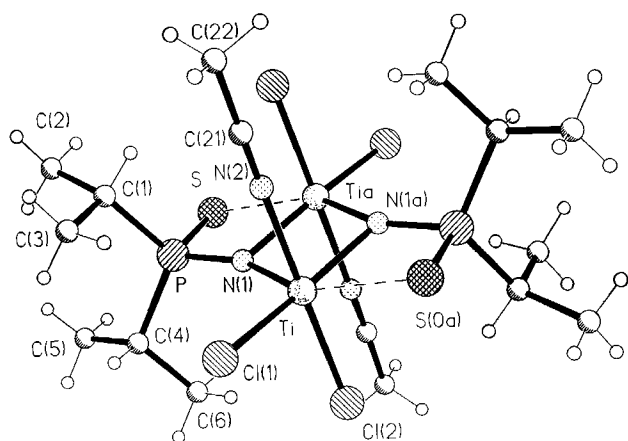


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 3 (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U_{eq}
Ti	1113(1)	9787(1)	282(1)	25(1)
S	-1148(1)	10984(1)	-1753(1)	38(1)
Cl(1)	2904(1)	9415(1)	-40(1)	47(1)
Cl(2)	1656(1)	11191(1)	818(1)	40(1)
P	361(1)	10472(1)	-1672(1)	28(1)
N(1)	467(2)	10160(2)	-701(1)	26(1)
C(1)	528(3)	9420(2)	-2286(2)	43(1)
C(2)	132(4)	9509(3)	-3175(2)	68(1)
C(3)	1684(4)	9049(3)	-2235(2)	66(1)
C(4)	1393(3)	11338(2)	-1922(2)	36(1)
C(5)	1214(3)	11730(3)	-2784(2)	52(1)
C(6)	1392(3)	12106(2)	-1278(2)	58(1)
N(2)	873(2)	8327(2)	-70(2)	36(1)
C(21)	793(2)	7559(2)	-220(2)	35(1)
C(22)	698(4)	6576(2)	-396(3)	60(1)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$] in 3

Ti-Cl(1)	232.8 (1)	Ti-Cl(2)	230.2 (1)
Ti-N(1)	186.3 (2)	Ti-N(2)	220.3 (3)
Ti-Ti(a)	295.2 (1)	Ti-S(a)	263.6 (1)
Ti-P(a)	291.9 (1)	Ti-N(1a)	206.0 (2)
S-P	200.2 (1)	P-N(1)	164.6 (2)
P-C(1)	182.8 (3)	P-C(4)	182.6 (3)
Cl(1)-Ti-Cl(2)	90.8(1)	Cl(1)-Ti-N(1)	106.1(1)
Cl(2)-Ti-N(1)	101.2(1)	Cl(1)-Ti-N(2)	81.2(1)
N(1)-Ti-N(2)	89.7(1)	Cl(2)-Ti-N(1a)	96.7(1)
N(1)-Ti-N(1a)	82.5(1)	N(2)-Ti-N(1a)	89.7(1)
S-P-N(1)	103.8(1)	S-P-C(1)	112.0(1)
N(1)-P-C(1)	106.7(1)	S-P-C(4)	112.2(1)
N(1)-P-C(4)	110.2(1)	C(1)-P-C(4)	111.6(1)
Ti-N(1)-P	159.1(1)	Ti-N(1)-Ti(a)	97.5(1)
P-N(1)-Ti(a)	103.4(1)	Ti-N(2)-C(21)	176.0(3)

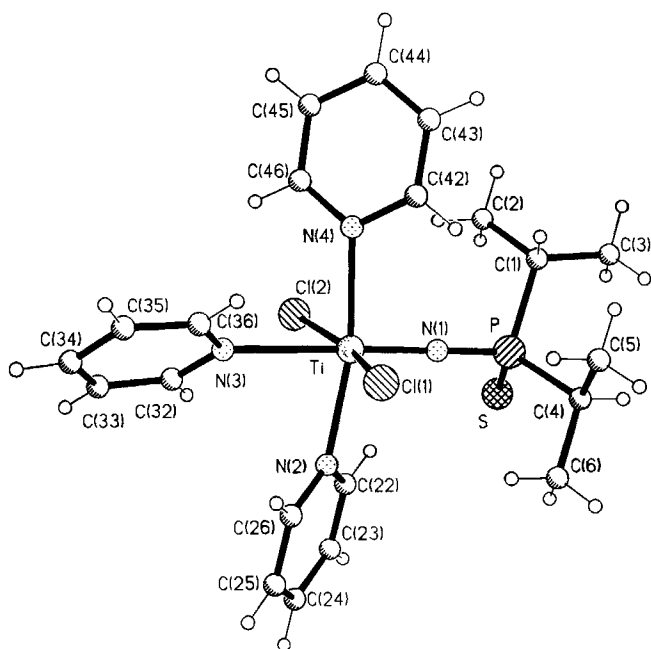
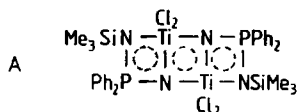


Abb. 2. Molekülstruktur von 4 im Kristall

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 4 (U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U_{eq}
Ti	-43(1)	239(1)	7387(1)	43(1)
Cl(1)	1852(1)	-240(1)	8527(1)	68(1)
Cl(2)	-1659(1)	160(1)	6143(1)	53(1)
N(1)	-1049(3)	1720(2)	7771(2)	49(1)
P	-2123(1)	3167(1)	7986(1)	48(1)
S	-2646(1)	4362(1)	6927(1)	75(1)
C(1)	-3886(4)	2792(3)	8568(2)	58(1)
C(2)	-4831(5)	2140(4)	7941(3)	77(2)
C(3)	-4840(5)	4021(4)	8978(3)	77(2)
C(4)	-1040(4)	3879(3)	8824(3)	68(1)
C(5)	-786(6)	3032(4)	9673(3)	102(2)
C(6)	487(6)	4140(5)	8388(4)	117(2)
N(2)	1580(3)	1152(3)	6479(2)	51(1)
C(22)	967(4)	2202(3)	5957(2)	60(1)
C(23)	1855(5)	2795(4)	5331(3)	76(2)
C(24)	3397(6)	2313(5)	5237(3)	87(2)
C(25)	4060(5)	1253(5)	5772(3)	80(2)
C(26)	3127(4)	690(4)	6385(2)	65(1)
N(3)	1346(3)	-1803(2)	6786(2)	50(1)
C(32)	1638(4)	-1905(3)	5897(2)	55(1)
C(33)	2514(4)	-2989(3)	5514(2)	65(1)
C(34)	3134(5)	-4043(4)	6055(3)	76(2)
C(35)	2815(5)	-3967(3)	6966(3)	84(2)
C(36)	1963(5)	-2852(3)	7307(2)	67(1)
N(4)	-1533(3)	-1008(2)	8151(2)	49(1)
C(42)	-2006(4)	-701(3)	9001(2)	57(1)
C(43)	-3189(5)	-1191(4)	9439(2)	71(1)
C(44)	-3953(5)	-2024(4)	9009(3)	79(2)
C(45)	-3438(5)	-2405(4)	8165(3)	76(2)
C(46)	-2236(5)	-1882(3)	7754(2)	64(1)

Stickstoff des Aminoiminophosphoran-Systems⁶). Die exakt planar koordinierten Stickstoff-Atome in 3 deuten auf eine Elektronenverteilung hin, die man durch eine sp^2 -Hybridisierung beschreiben kann. Die P-N-Abstände entsprechen Einfachbindungen.



Die Röntgenstrukturanalyse von 4 zeigt das Vorliegen eines verzerrt oktaedrisch koordinierten Titan-Atoms mit zwei *trans*-ständigen Chlor-Atomen und einer hierzu *cis*-ständigen Ti=N-Bindung. Die übrigen drei Koordinationsstellen sind durch Pyridin-Moleküle abgesättigt. Eine Koordination zum Schwefel sowie intermolekulare Wechselwir-

kungen werden nicht beobachtet. Die Ti=N-Bindungslänge ist mit 172.3(2) pm geringfügig länger als beim Diphenyl-Analogen²⁾ und beim fünffach koordinierten Bis(2,6-diisopropylphenoxy)(*tert*-butylimino)titan-Komplex von Rothwell et al.⁷⁾; die Winkel am Imin-Stickstoff sind in allen drei Verbindungen nahezu linear.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in 4

Ti-Cl(1)	2.374 (1)	Ti-Cl(2)	2.369 (1)
Ti-N(1)	1.723 (2)	Ti-N(2)	2.223 (3)
Ti-N(3)	2.415 (2)	Ti-N(4)	2.237 (3)
N(1)-P	1.646 (2)	P-S	1.967 (1)
Cl(1)-Ti-N(1)	98.7(1)	Cl(2)-Ti-N(1)	95.8(1)
Cl(1)-Ti-N(2)	91.8(1)	Cl(2)-Ti-N(2)	89.2(1)
N(1)-Ti-N(2)	94.9(1)	Cl(1)-Ti-N(3)	83.3(1)
Cl(2)-Ti-N(3)	82.3(1)	N(2)-Ti-N(3)	83.8(1)
Cl(1)-Ti-N(4)	89.8(1)	Cl(2)-Ti-N(4)	86.7(1)
N(1)-Ti-N(4)	95.2(1)	N(3)-Ti-N(4)	86.0(1)
Ti-N(1)-P	171.4(2)	N(1)-P-S	115.5(1)
N(1)-P-C(1)	105.1(1)	S-P-C(1)	111.4(1)
N(1)-P-C(4)	105.3(1)	S-P-C(4)	112.4(1)
C(1)-P-C(4)	106.5(2)		

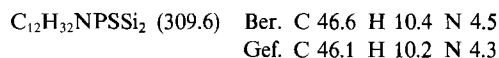
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR: Bruker AP 250. — MS: Finnigan MAT 8230. — IR: Perkin Elmer-Spektrograph 735 B und Biorad FTS-7. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

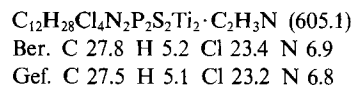
[Bis(trimethylsilyl)amino]diisopropylphosphan (1): Ergänzung zu Lit.⁸⁾; Verbindung 1 kann durch Destillation gereinigt werden (Sdp. 90°C/1 Torr).

N,N-Bis(trimethylsilyl)diisopropylthiophosphinsäureamid (2): 1.2 g (4.5 mmol) S₃ werden in 50 ml Toluol suspendiert. Anschließend tropft man bei Raumtemp. 10.4 g (37.5 mmol) 1 (in 50 ml Toluol gelöst) zu und erhitzt 4 h auf 70–80°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus MeCN umkristallisiert. Ausb. 10.4 g (90%), Schmp. 116°C. — ³¹P-NMR (Toluol/C₆D₆): δ = 91.9 (s). — MS (EI): *m/z* (%) 309 (10) [M⁺], 294 (100) [M⁺ – Me]. — IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1250 cm⁻¹ sst, 1040 sst, 920 sst, 840 sst, 680 st.



Addukt von Dichloro(diisopropylthiophosphoranylimino)titan-(IV) an MeCN (3): Zu 2.6 g (8.4 mmol) 2 (gelöst in 30 ml CH₂Cl₂) tropft man bei –40°C langsam 1.6 g (8.4 mmol) TiCl₄ (gelöst in 30 ml CH₂Cl₂). Nach Erwärmen auf Raumtemp. läßt man noch 12 h rühren. Nun wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die Hälfte des orange gefärbten Rückstands aus MeCN umkristallisiert. Man erhält für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 3. Ausb. 1.0 g (80%) (bezogen auf 4.2 mmol 2), Schmp. 201°C. — IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1035 cm⁻¹ st, 1016 sst, 700 st, 591 st. — MS (EI): *m/z* (%) 564 (25) [M], 486 (100) [M – (iPr + Cl)]. — ³¹P-NMR (CH₂Cl₂/CDCl₃): δ = 84.3 (s). — Beim Trocknen von 3 i. Vak.

beobachtet man das Abspalten eines Moleküls MeCN; dies zeigt auch die Elementaranalyse.



Addukt von Dichloro(diisopropylthiophosphoranylimino)titan-(IV) an Pyridin (4): Nimmt man Pyridin/*n*-Hexan (3:1) anstelle von MeCN zum Umkristallisieren von 3, so erhält man 4. Ausb. 1.8 g (82%) (bezogen auf 4.2 mmol 2), Schmp. 163°C. — IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1606 cm⁻¹ st, 1115 sst, 1099 st, 1068 st, 1042 st, 693 st. — ³¹P-NMR (py/CDCl₃): δ = 76.4 (s).

Röntgenstrukturanalysen von 3 und 4⁹⁾: Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.069 pm) bei Raumtemp. benutzt. Es wurde jeweils eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch positioniert und ihre Position mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert.

3: C₁₆H₃₄Cl₄N₄P₂S₂Ti₂; Molmasse 646.1; Raumgruppe *Pbca*, *a* = 1230.2(1), *b* = 1442.1(1), *c* = 1624.7(2) pm, *V* = 2.8822(5) nm³, *Z* = 4, ρ = 1.49 Mgm⁻³, Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ = 1.19 mm⁻¹, Kristallgröße 0.6 × 0.6 × 0.8 mm³, max./min. Transmission 0.3/0.26 Reflexe bis 2 Θ = 45°: gemessen 2398, symmetrieunabhängig 1995, beobachtet 1874 mit Signifikanzgrenze *F* > 3 σ (*F*), verfeinerte Parameter 136 (SHELX76), *R* = 0.036, *R_w* = 0.051, Wichtungsschema *w* = 1/[$\sigma^2(F)$ + 0.0004*F*²], Restelektronendichte +0.4 eÅ⁻³, –0.7 eÅ⁻³.

4: C₂₁H₂₉Cl₂N₄PSTi; Molmasse 519.3; Raumgruppe *P1*, *a* = 869.3(1), *b* = 1029.8(1), *c* = 1483.2(2) pm, α = 87.65(1), β = 88.11(1), γ = 79.53(1)°, *V* = 1.3041(3) nm³, *Z* = 2, ρ = 1.32 Mg/m³, Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ = 0.68 mm⁻¹, Kristallgröße 0.7 × 0.4 × 0.4 mm³, max./min. Transmission 0.3/0.26, Reflexe bis 2 Θ = 45°: gemessen 4739, symmetrieunabhängig 3337, beobachtet 2975 mit Signifikanzgrenze *F* > 3 σ (*F*), verfeinerte Parameter 271 (SHELX76), *R* = 0.042, *R_w* = 0.054, Wichtungsschema *w* = 1/[$\sigma^2(F)$ + 0.0004*F*²], Restelektronendichte +0.3 eÅ⁻³, –0.4 eÅ⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1: 73270-07-2 / 2: 132699-26-4 / 3: 132722-87-3 / 4: 132699-27-5 / S₃: 10544-50-0

¹⁾ M. Witt, D. Stalke, T. Henkel, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* im Druck

²⁾ H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 669.

³⁾ W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **31** (1980) 123.

⁴⁾ N. W. Alcock, M. Pierce-Butler, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 707.

⁵⁾ W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2030.

⁶⁾ M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2173.

⁷⁾ J. E. Hill, R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **102** (1990) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 664.

⁸⁾ V. L. Foss, Y. A. Veits, T. E. Chernykh, I. F. Lutsenko, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim.* **249** (1979) 882; *Dokl. Chem.* **249** (1979) 538.

⁹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55086, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.