

TITAN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

XIX*. DARSTELLUNG UND STRUKTUR DES SPIROCYCLISCHEN TITAN-SILYLAMIDS $\text{Ti}(-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2-\text{MeN}-)_2$

H BÜRGER*, K. WIEGEL, U. THEWALT und D. SCHOMBURG

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (B R D.)

(Eingegangen den 14. Oktober 1974)

Summary

$\text{Ti}(-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2-\text{MeN}-)_2$ (I) has been obtained from the reaction of $\text{LiNMeSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NMeLi}$ with TiBr_3 . It forms yellow crystals of considerable stability which can be sublimed without decomposition. Its ^1H NMR, IR and Raman spectra are reported. The crystal structure of I was determined by X-ray diffraction and was refined to $R = 0.059$. The titanium atom in the *spiro* type molecule is tetrahedrally coordinated by nitrogen atoms with TiN distances of 1.905 Å. SiN and SiSi distances in the slightly puckered five-membered rings are 1.733 and 2.355 Å, respectively.

Zusammenfassung

$\text{Ti}(-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2-\text{MeN}-)_2$ (I) wurde durch Reaktion von $\text{LiNMeSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NMeLi}$ mit TiBr_3 dargestellt. Es bildet relativ beständige, unzersetzt sublimierbare, gelbe Kristalle. Seine ^1H KMR-, IR- und Raman-Spektren werden mitgeteilt. Die Kristallstruktur von I wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu $R = 0.059$ verfeinert. Das spiranartige Molekül weist tetraedrische Koordination des Titans-Atoms mit TiN -Abständen von 1.905 Å auf; SiN - und SiSi -Abstände im leicht gewellten Fünfring betragen 1.733 und 2.355 Å.

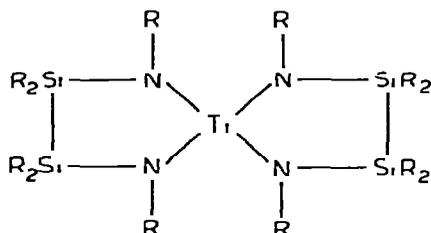
Einführung

Kristallisierbare Stickstoffderivate des tetravalenten Ti(IV) der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ oder $\text{Ti}(-\text{NR}\sim\sim\text{RN}-)_2$ mit 4 chemisch äquivalenten, Ti-gebundenen N-Atomen sind bisher nur in Form der Azetidido- bzw. Piperidido-Verbindungen $\text{Ti}(\text{NC}_3\text{H}_6)_4$ und $\text{Ti}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$ [1] bekannt ge-

* Für XVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

worden. Wünschenswerte Strukturuntersuchungen an Verbindungen mit der Paarung Ti(KZ 4)—N(KZ 3) konnten deshalb noch nicht durchgeführt werden. Auf der Suche nach Modellsubstanzen mit zweizähligen ($-\text{NR}\sim\text{RN}-$)-Gruppen stellten wir fest, dass neben Derivaten des 1,3-Bis(methylamino)-propans wie z.B. $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Ti}(-\text{NMe}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{MeN}-)$ [2] besonders solche mit SiN-haltigen Liganden geeignet sind. Aufbauend auf früheren Ergebnissen [3] konnten wir mit den von Wannagat et al. [4,5] erfolgreich zur Heterocyclen-Synthese eingesetzten α,ω -difunktionellen Bis(aminosilyl)-Gruppen $-\text{N}(\text{Me})-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-(\text{Me})\text{N}-$, $-\text{N}(\text{Me})-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-(\text{Me})\text{N}-$, $-\text{N}(\text{Me})-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_2-(\text{Me})\text{N}-$ und dem neuen $-\text{N}(\text{Me})-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-(\text{Me})\text{N}-$ [6] eine Vielzahl teilweise gut kristallisierender Ti(IV)-Amide des Typs $\text{X}_2\text{Ti}(-\text{NR}\sim\text{RN}-)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NMe}_2, \text{NEt}_2$) und $\text{Ti}(-\text{NR}\sim\text{RN}-)_2$ mit mono- und spirocyclischen Ti-haltigen Fünf- und Sechsringsystemen darstellen.

Im folgenden berichten wir über Darstellung, Eigenschaften, Kristall- und Molekülstruktur des einfachsten Beispiels aus dieser Gruppe, des Dodekamethyl 2,3,7,8-tetrasil-1,4,6,9-tetraaza-5-titana-spiro[4.4]nonans (I).

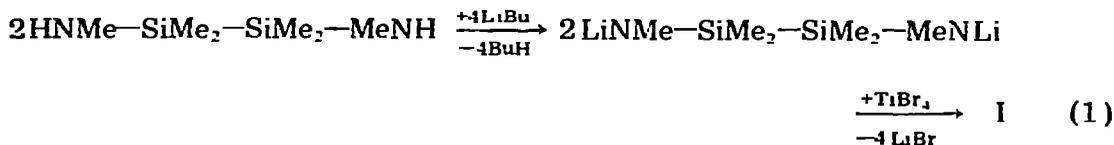


(I) ($\text{R} = \text{CH}_3$)

Eine Untersuchung dieser Verbindung erscheint uns besonders interessant, weil sie zur Klärung der Frage beitragen kann, warum $\text{SiN}(\text{R})-\text{Ti}$ -Derivate offensichtlich stabiler als $\text{CN}(\text{R})-\text{Ti}$ -Derivate sind (vide infra).

Darstellung

Die Umsetzung des mit Hilfe von Butyllithium vollständig di-lithiierten 1,2-Bis(methylamino)-tetramethyldisilans [5] mit TiBr_4 nach Gl. 1 führt in glatter Reaktion zu I, das mit einer Ausbeute von über 60% aus Petroläther in zitronengelben Kristallen gewonnen werden kann.



Eigenschaften

Gelbes I (Farbe von $\text{N}\rightarrow\text{Ti}-\text{CT}$ -Banden) schmilzt bei 105° . Es löst sich gut in Benzol und Petroläther. Bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ist es offensicht-

lich unbegrenzt haltbar; seine gegenüber $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ oder $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ abgeschwächte Hydrolyseempfindlichkeit äussert sich z.B. darin, dass Kristalle unter Paraffin einen Tag an der Luft ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden können. Es ist unzersetzt bei 10^{-4} Torr und 95° Badtemperatur sublimierbar.

Spektren

$^1\text{H-KMR}$

Das $^1\text{H-KMR}$ -Spektrum von I, 10%ig in C_6H_6 , zeigt zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei $\tau = 6.65$ ppm (N-CH_3) und $\tau = 9.55$ ppm (Si-CH_3), bezogen auf $\text{C}_6\text{H}_6 = 2.63$ ppm.

IR und Raman

Die IR-(200-1300 cm^{-1}) und Raman-Spektren von I werden von den Fig.1 und 2 wiedergegeben; vollständige Frequenzlisten s. Experimentelles.

Wir haben das Schwingungsspektrum von I im Zusammenhang mit den zu I homologen Si-, Ge-, Sn- und Zr-Spirocyclen analysiert [7] und verweisen wegen Zuordnungsdetails, die durch eine Normalkoordinatenanalyse abgesichert sind, auf Ref. 7.

I besitzt angenähert D_{2d} -Symmetrie, befolgt jedoch, abgesehen von der SiSi-Schwingung (ν/ν' SiSi), die Auswahlregeln für T_d -Symmetrie. Die wichtigsten Skelett-Streckschwingungen besitzen folgende Frequenzwerte (T_d/D_{2d}):

$\nu(\text{CN}) a_1, f_2/(a_1, b_2, e)$	1082 Ra,	1088 IR
$\nu(\text{SiN}) a_1, f_2/(a_1, b_2, e)$	~ 750 ber.,	767 IR
$\nu(\text{SiSi}) (a_1)/(a_1, b_2)$	380 Ra,	408 IR
$\nu(\text{TiN}) a_1, f_2/(a_1, b_2, e)$	510 Ra,	538 IR

Die TiN-Schwingungen entsprechen angenähert jenen in $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ [8] (532 und 590 cm^{-1}); im Gegensatz zu diesem ist die Lage von $\nu(\text{TiN})$ jedoch durch Kopplungsabstossungen mit frequenzhöheren SiN- und frequenzniedrigeren SiSi-Schwingungen eingegrenzt [7]. Die totalsymmetrische SiN-Schwingung sollte auf Grund

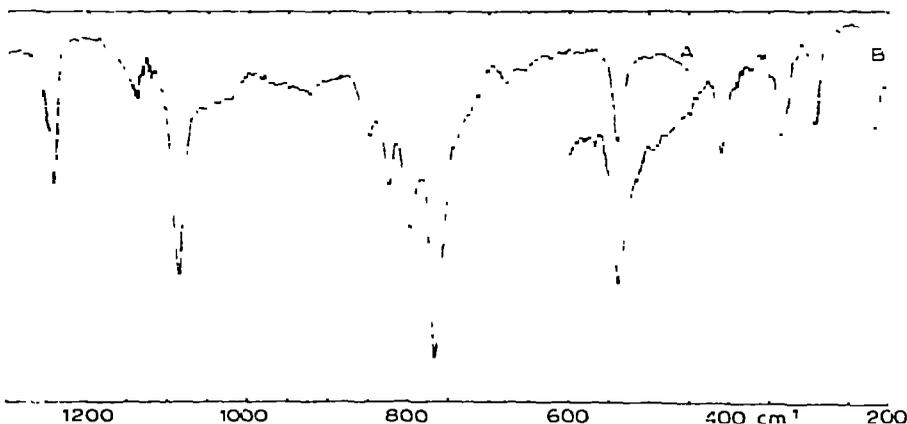


Fig. 1. IR-Spektrum von I, Nujolverreibung. A: KBr-Fenster, B: Polyäthylen-Fenster.

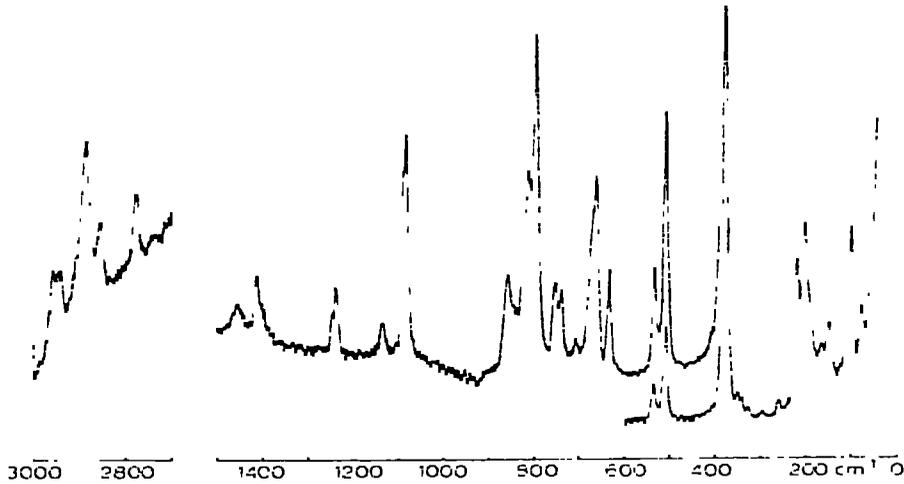


Fig. 2 Raman-Spektrum von I.

von Rechnungen bei $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ liegen; sie könnte der Ra-Linie bei 743 oder 755 cm^{-1} entsprechen. Ihre fragliche Beobachtbarkeit wiederholt sich übrigens bei den bereits erwähnten analogen Spiranen [7].

Die inneren Schwingungen der $\text{N}-\text{CH}_3$ -, SiCH_3 - und SiC_2 -Gruppen entsprechen Erwartungswerten; die Zuordnung der unterhalb 350 cm^{-1} gelegenen Deformationsschwingungen übersteigt auch beim Einsatz der Ergebnisse der Normalkoordinatenanalyse sowie der Vergleichsspektren unseren Mut.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalldaten sowie Details über die Datenerfassung und das Lösen der Struktur finden sich im experimentellen Teil. Ein Molekül von I ist in Fig. 3 abgebildet. Es besitzt angenähert die Eigensymmetrie $222 (D_{2d})$. Eine der molekularen

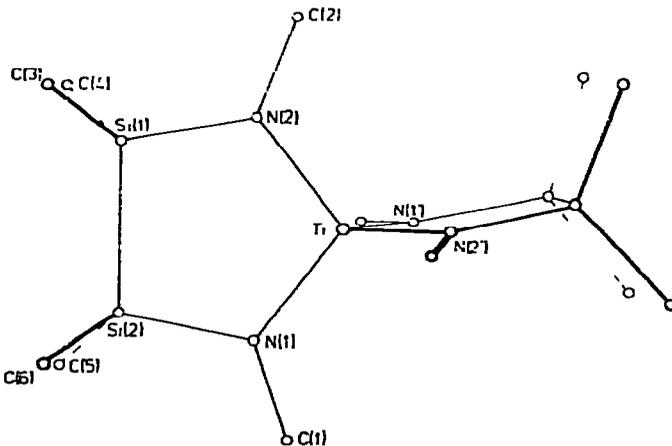


Fig. 3. Projektion eines Moleküls von I.

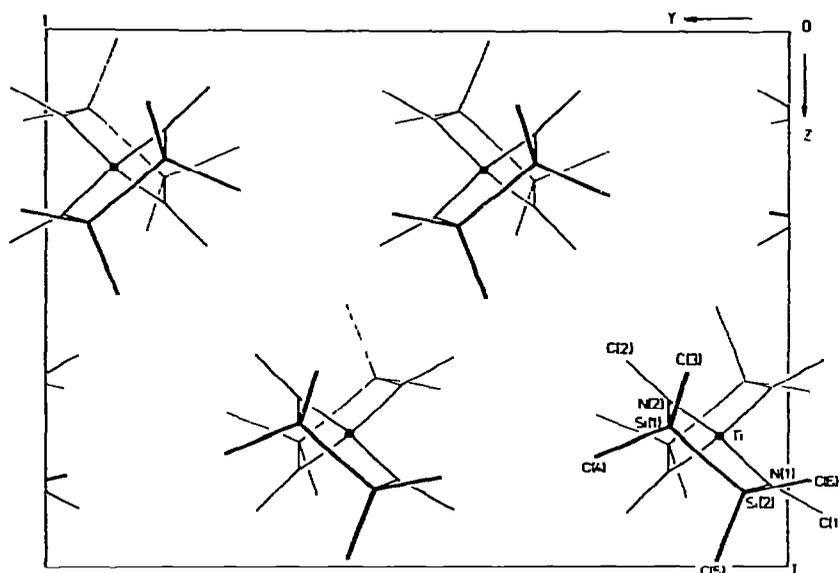


Fig. 4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur

zweizähligen Achsen fällt im Kristall mit der raumgruppenbedingten C_2 -Achse zusammen. Die Packung der Moleküle ist in Fig. 4 dargestellt.

Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Anordnung der Stickstoff-Atome um das Titan-Atom mit N-Ti-N-Winkeln zwischen 106.5 und 112.8° ist nahezu ideal tetraedrisch. Die beiden unabhängigen TiN-Abstände von $1.902(6)$ und $1.909(6)$ Å stimmen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein. Sie liegen zwischen den TiN-Abständen der beiden anderen bisher röntgenographisch untersuchten Ti(IV)-Komplexe mit TiN-Bindungen:

$1.852(4)$ Å in $(C_2H_5)_2NTiCl_3$ [9]* und
 $1.99(3)$ Å in $[(Me_2N)_2TiF_2]_4$ [10]* .

Ti-N-Abstände in Komplexen des dreiwertigen Titans sind mit 2.2 bis 2.4 Å wesentlich grösser als alle oben aufgeführten Abstände [11-13].

Die übrigen Bindungsabstände und -winkel in I entsprechen den Erwartungen. Der SiSi-Abstand ist mit $2.355(3)$ Å praktisch identisch mit dem SiSi-Abstand von 2.352 Å im elementaren Silicium [14].

Der fünfgliedrige Chelatring ist geringfügig gewellt, und zwar so, dass die beiden Si-Atome auf der gleichen Seite der Ebene liegen, die von N(1), Ti und N(2) aufgespannt wird. Der Abstand von dieser Ebene beträgt 0.31 Å für Si(1) und 0.33 Å für Si(2). Die Anordnung der Liganden um die N-Atome ist praktisch eben: N(1) und N(2) liegen 0.01 bzw. 0.08 Å entfernt von der jeweiligen, die drei Nachbaratome durchlaufenden Ebene.

* $(C_2H_5)_2NTiCl_3$ und $[(Me_2N)_2TiF_2]_4$ weisen allerdings andere Koordinationsverhältnisse auf: hier liegen zu Ketten verknüpfte Koordinationsoktaeder bzw. über $-F-$ und $-NMe_2-$ verbrückte Tetramere mit ebenfalls oktaedrischer Koordination am Titan vor. Bei dem in Ref. 10 zitierten Abstand handelt es sich um den Abstand zwischen Titan und einer terminalen NMe_2 -Gruppe.

TABELLE 1
BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL

Zu Atomen von Tabelle 2 symmetrieäquivalente Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Atome	Abstand (Å)
Ti-N(1)	1.902(6)
Ti-N(2)	1.909(6)
N(1)-Si(2)	1.732(6)
N(2)-Si(1)	1.734(6)
Si(1)-Si(2)	2.355(3)
N(1)-C(1)	1.484(10)
N(2)-C(2)	1.473(10)
Si(1)-C(3)	1.908(9)
Si(1)-C(4)	1.884(9)
Si(2)-C(5)	1.887(9)
Si(2)-C(6)	1.898(9)

Atome	Winkel (°)
N(1)-Ti-N(1')	110.7(4)
N(1)-Ti-N(2)	107.1(2)
N(2)-Ti-N(2')	106.5(4)
N(1)-Ti-N(2')	112.8(4)
Ti-N(1)-Si(2)	113.8(3)
Ti-N(1)-C(1)	125.5(5)
Si(2)-N(1)-C(1)	120.7(5)
Ti-N(2)-Si(1)	114.1(3)
Ti-N(2)-C(2)	124.3(6)
Si(1)-N(2)-C(2)	121.0(6)
N(2)-Si(1)-Si(2)	101.5(2)
C(3)-Si(1)-N(2)	110.7(4)
C(4)-Si(1)-N(2)	112.5(4)
C(3)-Si(1)-Si(2)	113.3(3)
C(4)-Si(1)-Si(2)	112.1(3)
C(4)-Si(1)-C(3)	106.9(5)
N(1)-Si(2)-Si(1)	102.1(2)
N(1)-Si(2)-C(5)	111.5(4)
Si(1)-Si(2)-C(5)	111.7(3)
N(1)-Si(2)-C(6)	110.0(4)
Si(1)-Si(2)-C(6)	112.5(3)
C(5)-Si(2)-C(6)	108.8(5)

Auffallend ist die hohe hydrolytische und thermische Stabilität von I. Wir halten es für wahrscheinlich, dass sie durch die konfigurativen und konformativen günstigen Anordnungen der Chelatliganden um das Metallatom, die zur Ausbildung spannungsfreier Fünfringe führt, sterisch bedingt ist. Zur relativ hohen Stabilität von I dürfte auch die Tatsache beitragen, dass das Molekül an seiner "Oberfläche" viele Wasserstoff-Atome trägt, was eine erhöhte Abschirmung des Titan-Atoms bewirkt.

Es ist weiterhin möglich, dass die TiN-Bindung, ähnlich wie die SiN-Bindung, durch $(p \rightarrow d)\pi$ -Mehrfachbindungsanteile verstärkt ist; mangels echter Vergleichswerte für Ti(KZ4)-N(KZ3) können wir den ermittelten Abstand nur mit Schätzwerten (1.97 Å) vergleichen. Aus der Größe des SiN-Abstandes muss geschlossen werden, dass eine TiN-Bindungsverstärkung jedenfalls nicht auf Kosten eventueller SiN-Mehrfachbindungsanteile erzielt wird.

Experimentelles

Dodekamethyl-2,3,7,8-tetrasila-1,4,6,9-tetraaza-5-titana-spiro[4.4]nonan (I)

18.8 g (0.05 Mol) 1.2-Bis(methylamino)-tetramethyldisilan [5] (aus H_2NMe und $ClSiMe_2SiMe_2Cl$ [15]) in 150 ml Petroläther (PAe.) werden mit 0.105 Mol einer 15%igen Lösung von LiBu in Hexan zuerst in der Kälte und dann unter gelindem Erwärmen metalliert und anschliessend mit einer Lösung von 9.2 g (0.025 Mol) $TiBr_4$ in 250 ml PAe. unter Rühren versetzt. Nach kurzem Erwärmen wird das gebildete LiBr unter Luftausschluss abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend abgezogen.

Bei -20° fällt I in gelben Kristallen aus, die aus PAe. umkristallisiert werden. Ausbeute 6.1 g (61%).

Analysen (ber./gef.): Mol. Gew. 396.69/399 (kryoskopisch in C_6H_6), % C 36.33/36.2, % H 9.15/9.0, % N 14.12/14.1, % Ti 12.07/12.3. IR (in Nujol) 1243 s, 1234 (sh), 1141 w, 1088 vs, 847 w, 825 m, 796 s, 767 vvs, 678 vw, 538 m, 408 w, 336 w, 289 w, 214 w cm^{-1} . Raman ($I_{380} = 100$) 1250 (sh), 1240 (8), 1139 (3), 1090 (sh), 1082 (23), 860 (7), 815 (15), 799 (28), 755 (7), 743 (5), 710 (1), 670 (sh), 655 (15), 646 (8), 538 (10), 510 (24), 380 (100), 350 (6), 341 (5), 328 (3), 295 (2), 260 (4), 220 (30), 202 (40), 165 (10), 150 (15), 100 (34), 78 (8) cm^{-1} .

Spektren. 1H -KMR: 10 %ig in C_6H_6 , Varian HA/HR 60. IR: Beckman IR 12, Wellenzahlgenauigkeit 2 cm^{-1} . Raman: Cary 82, Kr⁺-Laser 647.1 nm, 200 mW, Kristalle in 1 mm Kapillare.

Kristalldaten. Der untersuchte Kristall war in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Elementarzelle: monoklin, $C2/c$ mit $a = 11.131(4)$, $b = 16.439(4)$, $c = 13.211(4)$ Å, $\beta = 99.44(5)^\circ$, $V = 2384.6$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.105$ und $D_m = 1.09$ g cm^{-3} (in Benzol/ CCl_4).

Strahlung: Mo- K_α , $\lambda = 0.71069$ Å; Graphit-Monochromator.

Intensitätsdaten. Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe, Kristall mit a (Längsachse) parallel zu φ montiert. Messbereich: $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$. Untergrund je 10 sec an beiden Seiten eines Reflexes; Schrittgeschwindigkeit 3 Grad/min; $\theta-2\theta$ -Methode.

Drei Standardreflexe wurden nach je 50 bearbeiteten Reflexen vermessen. Ihre Intensität blieb innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Von insgesamt 1458 erfassten unabhängigen Reflexen waren 1120 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. Berechnung von I und $\sigma(I)$ in Ref. 16. LP-Korrektur; keine Absorptionskorrektur, $\mu = 5.6$ cm^{-1} .

Strukturbestimmung. Die Vorzeichen der 155 stärksten Reflexe wurden mittels der direkten Methode bestimmt. Eine E-Fourier-Synthese zeigte alle Nicht-Wasserstoffatome.

Verfeinerung. Kleinste-Quadrate-Methode mit anisotropen Temperaturfaktoren; volle Matrix.

TABELLE 2
LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER ($\times 10^4$)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl	5000	5000(1)	7500	453(11)	545(13)	588(12)	0	7(9)	0
N(1)	3910(6)	242(4)	6885(6)	570(36)	677(40)	657(38)	-143(31)	31(30)	11(30)
N(2)	4029(6)	1595(4)	8195(6)	603(36)	686(40)	736(39)	-155(32)	11(31)	-8(31)
Si(1)	2494(2)	1595(1)	7678(2)	549(13)	647(14)	706(14)	-28(10)	62(10)	45(10)
Si(2)	2409(2)	662(1)	6432(2)	568(13)	603(14)	636(14)	-17(10)	-39(10)	-4(10)
C(1)	4527(8)	-494(6)	6048(7)	811(68)	806(62)	1022(68)	-269(62)	197(61)	33(60)
C(2)	4527(8)	2180(6)	9001(8)	901(68)	1103(80)	1036(71)	-448(63)	-65(67)	-81(60)
C(3)	1626(9)	1368(7)	8709(8)	839(61)	1050(76)	996(67)	-50(57)	309(54)	-46(54)
C(4)	1967(9)	2608(6)	7095(8)	1017(68)	607(57)	1304(84)	58(54)	58(60)	164(50)
C(5)	1874(10)	995(6)	6097(7)	1310(87)	960(73)	704(65)	32(61)	-205(67)	27(63)
C(6)	1388(8)	-315(6)	6681(8)	725(66)	694(69)	1356(83)	-131(66)	218(64)	-176(40)

Minimalisiert wurde $\Sigma w(\Delta F)^2$ mit $w = (12.38 + F_0 + 0.0083F_0^2)^{-1}$. Nur die beobachteten Reflexe wurden berücksichtigt; f -Kurven von Cromer und Waber [17]. Alle $\Delta/\sigma < 0.01$ im letzten Zyklus. $R(= \Sigma|\Delta F|/\Sigma|F_0|) = 0.059$ und $R_w (= \Sigma w^{1/2}|\Delta F|/\Sigma w^{1/2}|F_0|) = 0.067$. Die Atomparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form $T = \exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{\wedge 2} + \dots + 2U_{12}hka^{\wedge}b^{\wedge})\}$. Maximum der Elektronendichte in einer abschliessenden ΔF -Synthese $0.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. H-Atome konnten nicht eindeutig lokalisiert werden. Eine Liste der F -Werte kann von einem der Autoren (U.T.) angefordert werden. Benutzte Rechenprogramme: Programmsystem von Sheldrick [18] und eigene Programme.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für ein Stipendium an K.W. sowie für Sachmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen und des Diffraktometers sowie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 H Bürger und U Dämmgen, Z. Anorg. Allg. Chem., 407 (1974) 201.
- 2 H Bürger und U. Dammgen, unveröffentlicht.
- 3 H. Bürger und H.J. Neese, Chimia, 24 (1970) 209
- 4 Übersicht. U. Wannagat, Chem. Ztg., 97 (1973) 105
- 5 M Schlingmann und U Wannagat, Chem. Ztg., 98 (1974) 458.
- 6 H Bürger und K. Wiegel, unveröffentlicht.
- 7 H. Bürger, M. Schlingmann und G. Pawelke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 8 H. Bürger, H Stammreich und Th T Sans, Monatsb. Chem., 97 (1966) 1276
- 9 J. Fayos und D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem., 380 (1971) 196.
- 10 W.S. Sheldrick, J. Fluorine Chem., 4 (1974) 415.
- 11 P.T. Greene, B.J. Russ und J.S. Wood, J. Chem. Soc. A, (1971) 3636
- 12 R.K. Collins, M.G.B. Drew und J. Rodgers, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1972) 899.
- 13 R.K. Collins und M.G.B. Drew, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8 (1972) 975
- 14 E. Hengge, Top. Curr. Chem., 51 (1974) 1 und dort zitierte Literatur
- 15 G.R. Wilson und A.G. Smith, J. Org. Chem., 26 (1961) 558;
W. Sundermeyer, Z. Anorg. Allg. Chem., 310 (1961) 50.
- 16 U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem., 374 (1970) 259.
- 17 D.T. Cromer und J.T. Waber, Acta Crystallogr., 18 (1965) 104.
- 18 G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.