

## TITAN–STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

### XXVII \*. BENZYLTTITAN-DERIVATE CYCLISCHER SILYLAMIDE. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON (Benzyl)<sub>2</sub>Ti[N(SiMe<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

D.J. BRAUER, H. BÜRGER \* und K. WIEGEL

*Anorganische Chemie, Fachbereich 9, Gesamthochschule, D-5600 Wuppertal und Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. November 1977)

#### Summary

Novel cyclotrisilazane complexes  $X_2Ti[N(SiMe_2NMe)_2SiMe_2]_2$ ,  $X = Cl, Br$  and  $C_6H_5CH_2$  (VI), and chelate amido compounds  $(C_6H_5CH_2)_2Ti(NMeSiMe_2)_2Y$ ,  $Y = -, NMe$  and  $CH_2$ , have been prepared and were characterized by <sup>1</sup>H NMR and, in part, infrared and Raman spectroscopy. Pyrolysis of the bis(benzyl) derivatives apparently proceeds by an ionic mechanism, VI being remarkably stable with decomposition above 140°C. The crystal structure of VI was determined by single crystal X-ray methods. The compound forms triclinic crystals with  $a$  14.629(3),  $b$  17.461(4),  $c$  17.593(2) Å,  $\alpha$  88.447(8),  $\beta$  80.673(8),  $\gamma$  70.92(2)°,  $Z$  4,  $P\bar{1}$ ,  $D_o$  1.14 and  $D_c$  1.147 g cm<sup>-3</sup>. Large block least-squares refinement, only the Ti and Si atoms are anisotropic, converged with an  $R$  index of 0.108 for 4820 counter measured reflections with  $I \geq 2\sigma(I)$ . The Ti atoms possess distorted tetrahedral coordination with bond distances Ti–N 1.92(2) Å, and Ti–C 2.09(3) Å, and bond angles N–Ti–N 120(1)° and C–Ti–C 99(1)°. The large Ti–C–C valency angles (117(1)–129(1)°) are indicative of the  $\sigma$  nature of the Ti–C(benzyl) bond. The cyclotrisilazane ligands have a boat conformation.

#### Zusammenfassung

Die Cyclotrisilazan-Komplexe  $X_2Ti[N(SiMe_2NMe)_2SiMe_2]_2$ ,  $X = Cl, Br$  und  $C_6H_5CH_2$  (VI), und die Amido-Chelat-Verbindungen  $(C_6H_5CH_2)_2Ti(NMeSiMe_2)_2Y$ ,  $Y = -, NMe$  und  $CH_2$ , wurden dargestellt und durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie teilweise durch IR- und Raman-Spektren charakterisiert. Die Thermolyse der Bis(benzyl)-Verbindungen läuft offensichtlich nach einem ionischen Zerfalls-

\* Für XXVI. Mitt. s. Ref. 1.

mechanismus ab, wobei sich VI durch besondere Stabilität, Zers. Temp.  $>140^{\circ}\text{C}$ , auszeichnet. Die Struktur von VI wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt. VI kristallisiert triklin mit  $a$  14.629(3),  $b$  17.461(4),  $c$  17.593(2) Å,  $\alpha$  88.447(8),  $\beta$  80.673(8),  $\gamma$  70.92(2) $^{\circ}$ ,  $Z$  4,  $P\bar{1}$ ,  $D_{\text{exp}}$  1.14 und  $D_{\text{ber}}$  1.147 g cm $^{-3}$ . Die Verfeinerung, nur Ti und Si Atome anisotrop, ergab einen  $R$ -Wert von 0.108 für 4820 Diffraktometer-Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ . Die Ti-Atome weisen eine verzerrt tetraedrische Koordination mit Ti–N- und Ti–C-Bindungsabständen von 1.92(2) bzw. 2.09(3) Å auf. Die N–Ti–N- und C–Ti–C-Bindungswinkel betragen 120(1) bzw. 99(1) $^{\circ}$ . Die grossen Ti–C–C-Bindungswinkel (117(1) bis 129(1) $^{\circ}$ ) weisen auf eine Ti–C(Benzyl)- $\sigma$ -Bindung hin. Die Cyclotrisilazan-Liganden besitzen Wannenkongformation.

## Einführung

Die thermische Beständigkeit von Alkyltitan-Verbindungen variiert mit der Art und der Zahl der an Ti  $\sigma$ -gebundenen Alkylgruppen sowie der Natur der weiteren Substituenten. So sind Benzyl- und Trimethylsilylmethyl-titan Verbindungen vergleichsweise beständig, da die Substituenten durch ihre Sperrigkeit die Einleitung von Zerfallsreaktionen behindern. Die Ti–C-Bindungsenergie ist nicht anomal niedrig und für die beiden genannten Alkylgruppen praktisch gleich [2].

Zur Stabilisierung von Ti–C-Bindungen haben sich Amido-Gruppen (NMe $_2$ , NEt $_2$ , Piperidido) [3,4] bewährt, jedoch war ihre Wirksamkeit besonders bei Bis(benzyl)-Verbindungen enttäuschend geblieben: in der Reihe (PhCH $_2$ ) $_n$ Ti-(NEt $_2$ ) $_{4-n}$  durchläuft die thermische Beständigkeit für  $n = 2$  ein Minimum.

Mit Hilfe der Benzylgruppe als Sonde für Zerfallsweg und Zerfallstemperatur wollten wir überprüfen, ob die den 1,3-Diaminopropanen [1] überlegenen Silylamido-Chelat-Liganden –NMe–SiMe $_2$ –Y–SiMe $_2$ –NMe– auch vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich der Stabilisierung von Ti–C-Bindungen aufweisen. Über die als Vorstufe geeigneten Dihalogen-Verbindungen (Hal) $_2$ Ti[(NMeSiMe $_2$ ) $_2$ –Y] haben wir in einer früheren Arbeit [5] berichtet.

Insbesondere interessierte uns, ob die N-funktionelle Cyclotrisilazan-Gruppe –N(SiMe $_2$ NMe) $_2$ SiMe $_2$  (CTS) [6], die keine zum Bezugatom Ti  $\beta$ -ständigen Protonen aufweist, im Vergleich zur strukturanalogen Piperidido-Gruppe –N(CH $_2$ –CH $_2$ ) $_2$ CH $_2$  [3] ähnliche Vorteile erbringt wie ein Silylamido-Chelat-Ligand im Vergleich zum 1,3-Diaminopropan [1].

Wir berichten im folgenden über Synthese und Eigenschaften einiger Dibenzyltitanamide mit cyclischer Amid-Gruppe. Da das CTS-Derivat eine unerwartet hohe, für Dibenzyltitan-Verbindungen bislang nicht beobachtete thermische Stabilität aufweist, untersuchen wir durch eine Röntgenstrukturanalyse, ob die Molekülstruktur Hinweise auf die Ursache dieser Stabilität gibt.

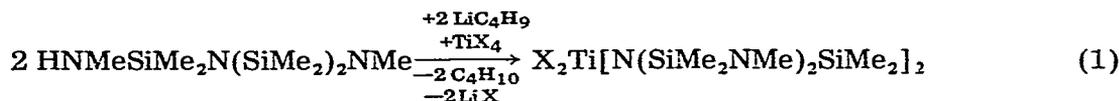
## Darstellung

### *Bis(cyclosilylamido)-titandihalogenide (CTS) $_2$ TiCl $_2$ und (CTS) $_2$ TiBr $_2$*

Übergangsmetall-Derivate von Cyclosilazanen sind bisher nicht bekannt geworden, sieht man einmal von Komplexen des Typs (Me $_2$ SiNH) $_3$  · TiCl $_3$ ,

$(\text{Me}_2\text{SiNH})_3 \cdot \text{VCl}_3$  [7] bzw.  $(\text{Me}_2\text{SiNH})_4 \cdot 2 \text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [8] ab.

Die Darstellung der Verbindungen  $(\text{CTS})_2\text{TiCl}_2$  (I) und  $(\text{CTS})_2\text{TiBr}_2$  (II) gelingt durch Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{TiBr}_4$  mit metalliertem *N*-Methylamino-dimethylsilyl-pentamethylcyclodisilazan nach Gl. 1.



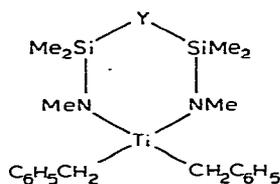
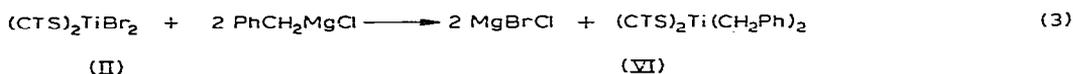
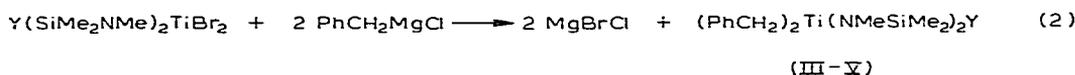
(I) X = Cl

(II) X = Br

I und II lassen sich auf Grund ihres guten Kristallisationsverhaltens leicht und in sauberer Form isolieren und fallen in Ausbeuten von ca. 60% an. Über den Ablauf der Umlagerung des Cyclodisilazans in ein Cyclotrisilazan-Derivat, die offensichtlich im Zuge der Metallierung eintritt, haben wir bereits berichtet [6]. Eine mehr als zweifache Substitution von Cl oder Br durch den CTS-Rest liess sich auch durch LiCTS im Überschuss nicht erreichen.

### Benzyl-Verbindungen

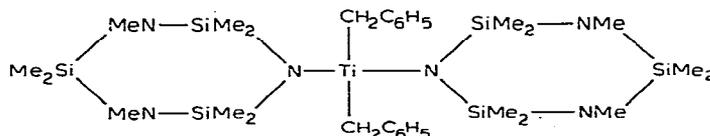
Ausgehend von den entsprechenden Silylamido-titandibromiden gelingt die Synthese der Bis(benzyl)-Verbindungen III–VI durch Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid nach Reaktion Gl. 2 bzw. 3 mit Ausbeuten um 70%. suchen im Hochvakuum setzt ab 50–60°C Zersetzung ein, ohne dass die Verbindungen sich bei dieser Temperatur verflüchtigen. Glücklicherweise erwiesen sich jedoch nach Analysen und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die lösungsmittelfreien Rohprodukte als ausreichend rein und in dieser Form weiter untersuchbar.



(III) Y = —

(IV) Y = NMe

(V) Y = CH<sub>2</sub>



(VI)

Während VI aus Petroläther bei  $-20^\circ\text{C}$  in reiner Form auskristallisiert, gestaltet sich die Aufarbeitung von III–V schwieriger. Selbst bei  $-60^\circ\text{C}$  lassen sich auch konzentrierte Lösungen nicht zur Kristallisation bringen. Bei Destillationsver-

TABELLE 1  
 PHYSIKALISCHE DATEN UND <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN

	I	II	III	IV	V	VI
F. (°C)	121	86				131
Zers. Temp. (°C)					~60	>140
Farbe	gelb	kanariengelb	rotes Öl	rotes Öl	rotes Öl	rot
Löslichkeit	gut in Äther, Petroläther, Benzol, Toluol					
<sup>1</sup> H-NMR			~60	~60		
(τ-Werte in ppm (rel. Intensität))						
Tl-CH <sub>2</sub>			7.38 (4)	7.36 (4)	7.40 (4)	6.68 (4)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			2.81m (10)	2.80m (10)	2.80m (10)	2.65m (10)
TNSiCH <sub>3</sub>	9.06 (12)	9.06 (12)	9.91 (12)	9.87 (12)	9.98 (12)	9.41 (24)
SiCH <sub>3</sub>	9.70 (6)	9.75 (6)				9.64 (12)
SiNCH <sub>3</sub> Tl			6.56 (6)	6.60 (6)	6.61 (6)	
SiNCH <sub>3</sub> Si	7.45 (6)	7.46 (6)		7.51 (3)		7.42 (12)
SiCH <sub>2</sub> Si					10.15 (2)	

## Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I–VI sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die ungewöhnliche thermische Stabilität von VI fällt ebenso ins Auge wie die Niedrigfeldverschiebung des  $\text{CH}_2$ -Signals der Benzyl-Gruppe. Dieses Signal liegt in vergleichbaren Verbindungen noch höher als bei III–V:  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$   $\tau$  7.21,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$   $\tau$  7.75 [3]. Auch in den chemischen Eigenschaften unterscheiden sich III–V erheblich von VI: während III–V nur bei  $-30^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  beliebig lange haltbar sind, sich jedoch in Berührung mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  so spontan zersetzen, dass sie, auf ein Filterpapier gebracht, innerhalb kurzer Zeit entflammen, weist VI eine an vergleichbaren Verbindungen bisher nicht beobachtete Unempfindlichkeit auf. So zeigen Kristalle an feuchter Luft innerhalb einer Stunde keine Zersetzungserscheinungen und nehmen erst nach längerer Zeit oberflächlich die weisse Farbe von  $\text{TiO}_2$  an.

Die beobachteten Singulets der Benzyl- $\text{CH}_2$ -Protonen deuten auf eine  $\sigma$ -gebundene Benzyl-Gruppe hin. Das Singulett bleibt bis zu Temperaturen von  $-60^\circ\text{C}$  erhalten; sollte die Benzyl-Gruppe, anders als im festen Zustand, in Lösung  $\pi$ -allylisch gebunden sein (was sehr unwahrscheinlich ist), so muss dieses Bindungssystem noch bei  $-60^\circ\text{C}$  dynamisch sein, vgl. hierzu Ref. [3].

## Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen I und II im Bereich  $<1500\text{ cm}^{-1}$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie bestätigen, dass die diagnostischen Schwingungen des  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Vierrings, besonders  $\omega_5$  im Raman-Spektrum nahe  $460\text{ cm}^{-1}$ , fehlen [9]. Dafür tritt z.B.  $\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi})$  des Sechsrings als sehr starke IR-Bande bei  $908/905\text{ cm}^{-1}$  auf; diese Schwingung liegt im unsubstituierten Cyclosilazan  $\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{NMe})_2\text{SiMe}_2$  bei  $930\text{ cm}^{-1}$  [10]. Die Spektren von I und II sind im Bereich  $>500\text{ cm}^{-1}$  praktisch deckungsgleich,  $<500\text{ cm}^{-1}$  ist die Zuordnung jedoch schwierig und nur durch Vergleich möglich. Schwingungen des Molekülzentrums sind zudem mit Ring-Schwingungen gekoppelt, so dass lediglich  $\nu_s(\text{TiCl}_2)$  und  $\nu_s(\text{TiBr}_2)$  bei  $345$  bzw.  $287\text{ cm}^{-1}$  sicher erkennbar sind.

Von III, IV und VI wurden IR-Spektren in den Bereichen  $200\text{--}1300$  und  $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Sie sind im experimentellen Teil aufgeführt. Die Spektren setzen sich aus den Inkrementen der SiN-haltigen Ringe [5,10] und der Benzyl-Gruppe, z.B.  $\sim 1030/\sim 745/\sim 695\text{ cm}^{-1}$  [3] zusammen; Ti-C-Schwingungen sind mit den Absorptionen bei  $420\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  verknüpft. Abgesehen vom Nachweis intakter Ti-Substituenten sind die bandenreichen IR-Spektren wenig aussagestark.

## Thermolyse

Bei der Thermolyse stand die Frage im Vordergrund, ob die bemerkenswerten Unterschiede in der thermischen Beständigkeit von III–V gegenüber VI sich auch in unterschiedlichen Zerfallsmechanismen äussern. In eingehenden Untersuchungen [3,4] haben wir gezeigt, dass Benzyltitandialkylamine nach einem ionischen Mechanismus zerfallen, während sich z.B.  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  nach einem radikalischen Mechanismus [11] zersetzt. An dieser Stelle sollen nur die Ergebnisse kurz zusammengefasst werden; zur Diskussion vgl. Ref. [3].

Bei der Zersetzung von III–V bei  $100^\circ\text{C}$  bzw. VI bei  $170^\circ\text{C}$  konnte, im Ein-

TABELLE 2

IR- UND RAMAN-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN I UND II (cm<sup>-1</sup>)

I		II		Zuordnung
IR	Ra	IR	Ra	
	1428m		1430m	δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
	1402m		1405m	
1257vs	1252w	1257vs	1254w	δ <sub>s</sub> (SiCH <sub>3</sub> )
1191m		1188m		ρ(NCH <sub>3</sub> )
1105s		1107s	1107vw	
1058s		1060s		ν(CN)
9087s	907w	905vs		ν(Ring)
	882vs		879w	
863s		864s		ρ(SiCH <sub>3</sub> )
848s		846s		
	820m		826m-w	ν <sub>as</sub> (SiC <sub>2</sub> )
803vs	802m	802vs	800m	
	775m-w		772w	ν <sub>s</sub> (SiC <sub>2</sub> )
752s	764m	752s	754vw	
726s	739m-w	722s	727vw	ν <sub>s</sub> (SiC <sub>2</sub> )
690m	694s	689m	697s	
679m	679m	676m	681w	ν(Ring), ν <sub>as</sub> (TiN <sub>2</sub> )
	652w		659w	
567w	560vw	567w	561vw	ν <sub>as</sub> (TiCl <sub>2</sub> )
531m-w	526vs	530m-w	525vs	
451m-s	450m			ν <sub>s</sub> (TiN <sub>2</sub> ), ν(Ring)
	421m	438m-w	442s	
404m-w		407m-w	412s	ν <sub>as</sub> (TiBr <sub>2</sub> )
396m-w	392w	392m-w	394w	
		350m-w	356vw	ν <sub>s</sub> (TiCl <sub>2</sub> )
362m-w	356vs			
	345vs			ν <sub>s</sub> (TiBr <sub>2</sub> )
		280w	287s	
	302s	314vw		Deformation
273w	273m			
	254w			
	204vs		218m	
	189s		170m	

klung mit einem ionischen Zerfallsmechanismus, als einziges flüchtiges Produkt Toluol nachgewiesen werden; Dibenzyl bildete sich nur in Spuren. Da ein radikalischer Zerfall zu einem paramagnetischen Rückstand führt, nach einem ionischen Mechanismus jedoch diamagnetisches Ti(IV) erhalten bleibt, wurden III–V nach der Gouy-Methode unter permanenter Wägung im Magnetfeld von 20° auf 90°C aufgeheizt. In keiner Phase der Zersetzung war die rein diamagnetische Suszeptibilität der Probe Schwankungen in der einen oder anderen Richtung unterworfen. Auch bei einer separaten Zersetzung von VI bis 170°C blieb die Probe diamagnetisch. Während die Zersetzung von III–V über die bereits beobachtete [3,4] Abspaltung der Benzylgruppe als Anion und Aufnahme eines zum Ti β-ständigen H-Atoms der NCH<sub>3</sub>-Gruppe laufen sollte, könnte man die ausserordentliche Stabilität von VI, die jene von Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> (Zers. >90°C [12]) übertrifft, auf das Fehlen zu Ti β-ständiger H-Atome zurückführen. Nach voraufgegangen Untersuchungen an cyclischen Ti-Amiden mit Ti–N<sub>C</sub><sup>δ-</sup> bzw. Ti–N<sub>S</sub><sup>δ-</sup>-Gruppierungen [1] nehmen wir jedoch an, dass die durch endocyclische

Si-Atome noch weiter verringerte Basizität des N-Atoms über einen elektronischen Einfluss die thermische Beständigkeit der Ti—C-Bindung erhöht und der CTS-Ligand durch seine Sperrigkeit diesen Effekt weiter verstärkt.

### Experimentelles

**Ausgangssubstanzen.** Die als Vorstufe für III—V benötigten cyclischen Titanamide wurden nach Ref. [5] dargestellt, *N*-Methylamidodimethylsilyl-pentamethylcyclodisilazan nach Ref. [6] erhalten.

*Bis(octamethyl-2,4,6-trisila-1,3,5-triaza-cyclohex-1-yl)-titandichlorid (I).* Zu 8.4 g (0.034 Mol) *N*-Methylaminodimethylsilyl-pentamethylcyclodisilazan in 80 ml Petroläther werden 0.036 Mol  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  in *n*-Hexan getropft, man erwärmt kurz, verdünnt mit Petroläther auf 300 ml und versetzt langsam mit 3.2 g (0.017 Mol)  $\text{TiCl}_4$  in 150 ml Petroläther. Nach kurzem Erwärmen wird filtriert und auf ca. 30 ml eingengt. Beim Kühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  fällt I in Form gelber Kristalle aus. Ausbeute 61%. Analysen s. Tabelle 3.

*Bis(octamethyl-2,4,6-trisila-1,3,5-triaza-cyclohex-1-yl)-titandibromid (II).* Analog; Ausbeute 57%.

*Hexamethyl-5,5-dibenzyl-2,3-disila-1,4-diaza-5-titana-cyclopentan (III).* Eine aus 4.1 g (0.032 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  und 0.78 g Mg in 25 ml Äther bereitete Grignard-Lösung wird mit 30 ml Äther verdünnt, auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt, mit einer Lösung von 5.2 g (0.014 Mol)  $(\text{SiMe}_2\text{NMe})_2\text{TiBr}_2$  [5] in 60 ml Petroläther versetzt, nach Erwärmen auf Raumtemperatur weitere 15 Min. bei  $30^\circ\text{C}$  gerührt, filtriert und im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält III in 69% Ausbeute als rotes Öl. IR (1500—1800 and 350—1300  $\text{cm}^{-1}$ ): 1596s, 1251s, 1204m, 1175w, 1150s, 1050s, 1030s, 970m, 926s, 897s, 850vs, 778s, 745s, 698s, 566w, 509w, 450m, 373s  $\text{cm}^{-1}$ .

*Heptamethyl-6,6-dibenzyl-2,4-disila-1,3,5-triaza-6-titana-cyclohexan (IV).* Analog; Ausbeute 71%. IR: 1599s, 1245s, 1207s, 1177m, 1140s, 1094vs, 1029m,

(Fortsetzung s. S. 224)

TABELLE 3  
ANALYSEN

	Summenformel	Mol-Gew. (gef. (ber.))	Analysen (gef. (ber.)) (%)				
			C	H	Cl/Br	N	Ti
I	$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Si}_5\text{Ti}$	609 (611.92)	30.5 (31.41)	8.0 (8.21)	11.6 (11.59)	13.5 (13.73)	7.7 (7.83)
II	$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_6\text{Si}_5\text{Ti}$	705 (700.83)	27.5 (27.42)	7.1 (6.90)	22.7 (22.80)	12.0 (11.99)	6.7 (6.83)
III	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$	(404.56)				6.7 (6.92)	11.5 (11.84)
IV	$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Ti}$	(433.61)				9.8 (9.69)	10.8 (11.05)
V	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$	(418.59)				6.5 (6.69)	11.2 (11.44)
VI	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}$	729 (723.28)	49.5 (49.82)	8.8 (8.64)		9.8 (9.69)	6.5 (6.62)

TABELLE 4  
LAGE- UND ISOTROPE TEMPERATURPARAMETER FÜR VI

Molekül 1							Molekül 2						
Atom	x	y	z	$U^{a,b}$	Atom	x	y	z	$U$				
T(1)	0.7603(2)	0.0476(1)	0.2579(2)		T(2)	0.2471(2)	0.3938(1)	0.7589(2)					
Si(1)	0.9179(3)	0.1000(3)	0.3380(2)		Si(21)	0.0890(3)	0.4804(3)	0.8503(3)					
Si(2)	1.1347(3)	0.0131(3)	0.2703(3)		Si(22)	-0.1179(4)	0.5687(3)	0.7237(3)					
Si(3)	0.9758(3)	0.0358(3)	0.1774(2)		Si(23)	0.0549(3)	0.5522(3)	0.8070(3)					
Si(4)	0.6977(3)	0.1863(2)	0.1429(3)		Si(24)	0.4515(3)	0.2709(3)	0.6076(3)					
Si(5)	0.4981(3)	0.1898(3)	0.092(3)		Si(25)	0.6187(3)	0.3432(3)	0.6412(3)					
Si(6)	0.6323(3)	0.0337(3)	0.1236(3)		Si(26)	0.4097(3)	0.4463(2)	0.6410(3)					
N(1)	0.8849(8)	0.0654(6)	0.2582(6)	0.058(8)	N(21)	0.1311(8)	0.4774(8)	0.7971(6)	0.082(3)				
N(2)	1.0412(9)	0.0906(8)	0.3146(7)	0.082(4)	N(22)	-0.033(1)	0.4839(8)	0.6702(7)	0.087(4)				
N(3)	1.0839(9)	-0.0244(8)	0.2067(7)	0.080(4)	N(23)	-0.0510(9)	0.6044(8)	0.7700(7)	0.082(4)				
N(4)	0.6917(8)	0.0851(7)	0.1738(6)	0.057(3)	N(24)	0.3689(7)	0.3689(7)	0.6896(6)	0.082(3)				
N(5)	0.5470(9)	0.2280(8)	0.1375(7)	0.075(4)	N(25)	0.5522(8)	0.2781(7)	0.6174(6)	0.087(4)				
N(6)	0.5801(9)	0.0944(7)	0.0530(7)	0.069(4)	N(26)	0.5282(9)	0.4342(7)	0.6566(7)	0.072(4)				
C(1)	0.8473(6)	-0.1224(6)	0.3283(6)	0.078(5)	C(21)	0.3250(8)	0.4569(6)	0.8099(5)	0.074(5)				
C(2)	0.8072(6)	-0.1362(6)	0.4028(6)	0.084(5)	C(22)	0.4182(8)	0.4577(6)	0.8672(5)	0.089(6)				
C(3)	0.8683(6)	-0.1800(6)	0.4533(6)	0.101(6)	C(23)	0.4874(8)	0.5118(6)	0.8957(5)	0.106(6)				
C(4)	0.9695(6)	-0.2100(6)	0.4293(6)	0.099(6)	C(24)	0.4035(8)	0.5651(6)	0.9569(5)	0.117(7)				
C(5)	1.0096(6)	-0.1962(6)	0.3548(6)	0.089(6)	C(25)	0.3104(8)	0.5943(6)	0.8986(5)	0.127(7)				
C(6)	0.9485(6)	-0.1524(6)	0.3044(6)	0.085(5)	C(26)	0.2711(8)	0.5102(6)	0.9611(5)	0.099(6)				
C(7)	0.789(1)	-0.0762(9)	0.2716(9)	0.079(5)	C(27)	0.281(1)	0.399(1)	0.8071(9)	0.093(6)				
C(8)	0.565(1)	0.0980(7)	0.3763(7)	0.079(5)	C(28)	0.1217(7)	0.2883(7)	0.8528(7)	0.069(4)				
C(9)	0.542(1)	0.0293(7)	0.4000(7)	0.134(8)	C(29)	0.1368(7)	0.2660(7)	0.9077(7)	0.092(6)				
C(10)	0.444(1)	0.0325(7)	0.4127(7)	0.18(1)	C(210)	0.0577(7)	0.2364(7)	0.9941(7)	0.113(6)				
C(11)	0.370(1)	0.1045(7)	0.4016(7)	0.142(8)	C(211)	-0.0365(7)	0.2891(7)	0.9456(7)	0.114(6)				
C(12)	0.394(1)	0.1732(7)	0.3779(7)	0.18(1)	C(212)	-0.0517(7)	0.3114(7)	0.8707(7)	0.110(6)				
C(13)	0.492(1)	0.1700(7)	0.3652(7)	0.17(1)	C(213)	0.0274(7)	0.3310(7)	0.8144(7)	0.105(6)				

C(114)	0.668(1)	0.094(1)	0.3615(8)	0.078(5)	C(214)	0.207(1)	0.287(1)	0.7707(9)	0.089(5)
C(115)	0.843(1)	0.210(1)	0.3634(9)	0.082(5)	C(215)	0.098(1)	0.576(1)	0.596(1)	0.107(6)
C(116)	0.900(1)	0.039(1)	0.4264(9)	0.091(6)	C(216)	0.160(1)	0.385(1)	0.587(1)	0.100(6)
C(117)	1.068(2)	0.148(2)	0.366(1)	0.153(9)	C(217)	-0.069(2)	0.428(1)	0.630(1)	0.126(7)
C(118)	1.191(2)	-0.067(1)	0.339(1)	0.115(7)	C(218)	-0.191(2)	0.640(1)	0.659(1)	0.128(7)
C(119)	1.238(2)	0.051(1)	0.218(1)	0.125(7)	C(219)	-0.209(2)	0.531(2)	0.796(1)	0.144(8)
C(120)	1.146(1)	-0.105(1)	0.163(1)	0.103(6)	C(220)	-0.102(2)	0.669(2)	0.805(2)	0.17(1)
C(121)	0.995(1)	0.127(1)	0.1281(9)	0.085(5)	C(221)	0.020(1)	0.507(1)	0.9002(9)	0.088(5)
C(122)	0.943(1)	-0.0242(9)	0.1059(9)	0.078(5)	C(222)	0.120(1)	0.627(1)	0.824(1)	0.089(5)
C(123)	0.703(1)	0.246(1)	0.2123(9)	0.082(5)	C(223)	0.401(1)	0.211(1)	0.608(1)	0.108(6)
C(124)	0.745(1)	0.186(1)	0.0452(9)	0.087(5)	C(224)	0.477(1)	0.214(1)	0.760(1)	0.110(6)
C(125)	0.479(1)	0.301(1)	0.186(1)	0.098(6)	C(225)	0.620(2)	0.212(1)	0.556(1)	0.112(6)
C(126)	0.489(2)	0.253(2)	-0.022(1)	0.153(9)	C(226)	0.722(1)	0.347(1)	0.560(1)	0.098(6)
C(127)	0.367(2)	0.191(1)	0.108(1)	0.144(8)	C(227)	0.676(1)	0.316(1)	0.733(1)	0.112(6)
C(128)	0.600(2)	0.058(1)	-0.028(1)	0.134(8)	C(228)	0.555(1)	0.505(1)	0.6826(9)	0.090(6)
C(129)	0.631(2)	0.011(1)	0.196(1)	0.140(8)	C(229)	0.405(1)	0.4363(9)	0.5968(9)	0.078(5)
C(130)	0.719(2)	-0.063(1)	0.076(1)	0.134(8)	C(230)	0.327(1)	0.550(1)	0.6793(9)	0.081(5)
H(12)	0.7383(6)	-0.1158(6)	0.4191(6)	0.1	H(22)	0.4549(8)	0.4214(6)	0.8255(5)	0.1
H(13)	0.8410(6)	-0.1895(6)	0.5040(6)	0.1	H(23)	0.5209(8)	0.5124(6)	0.8734(5)	0.1
H(14)	1.0110(6)	-0.2398(6)	0.4637(6)	0.1	H(24)	0.4303(8)	0.6020(6)	0.9763(5)	0.1
H(15)	1.0785(6)	-0.2166(6)	0.3385(6)	0.1	H(25)	0.2737(8)	0.6006(6)	1.0313(5)	0.1
H(16)	0.9758(6)	-0.1429(6)	0.2536(6)	0.1	H(26)	0.2077(8)	0.5097(6)	0.9834(5)	0.1
H(17A)	0.812(1)	-0.1019(9)	0.2225(9)	0.1	H(27A)	0.326(1)	0.346(1)	0.8730(9)	0.1
H(17B)	0.720(1)	-0.0820(9)	0.2869(9)	0.1	H(27B)	0.211(1)	0.406(1)	0.9010(9)	0.1
H(19)	0.592(1)	-0.0198(7)	0.4075(7)	0.1	H(29)	0.2010(7)	0.2506(7)	0.9203(7)	0.1
H(110)	0.427(1)	-0.0144(7)	0.4288(7)	0.1	H(210)	0.0681(7)	0.2512(7)	1.0151(7)	0.1
H(111)	0.304(1)	0.1066(7)	0.4103(7)	0.1	H(211)	-0.0904(7)	0.2893(7)	0.9840(7)	0.1
H(112)	0.344(1)	0.2223(7)	0.3704(7)	0.1	H(212)	-0.1159(7)	0.3269(7)	0.8581(7)	0.1
H(113)	0.509(1)	0.2169(7)	0.3491(7)	0.1	H(213)	0.0170(7)	0.3263(7)	0.7634(7)	0.1
H(114A)	0.667(1)	0.148(1)	0.3667(8)	0.1	H(214A)	0.262(1)	0.244(1)	0.7812(9)	0.1
H(114B)	0.698(1)	0.063(1)	0.4011(8)	0.1	H(214B)	0.191(1)	0.276(1)	0.7228(9)	0.1

<sup>a</sup> Die Form der isotropen Temperaturparameter ist  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ , <sup>b</sup> Ti- und Si-Atome wurden anisotrop verfeinert, <sup>c</sup> Die Fehler der Koordinaten der Phenyl-Atome wurden abgeleitet.

1001w, 976m, 965m, 853s, 827s, 788vs, 760s, 744s, 696s, 614vw, 558w, 515w, 450m cm<sup>-1</sup>.

*Hexamethyl-6,6-dibenzyl-2,4-disila-1,5-diaza-6-titana-cyclohexan (V)*. Analog; Ausbeute 72%.

*Dibenzyl-bis(octamethyl-2,4,6-trisila-1,3,5-triaza-cyclohex-1-yl)-titan (VI)*. Analog, rote Kristalle aus Äther/Petroläther bei -10°C. Ausbeute 68%. IR: 1594w, 1256s, 1203m, 1184m, 1154w, 1103m, 1055m, 1030m, 992w, 906vs, 878s, 852s, 813s, 775s, 753m, 745m, 726m, 695m, 676m, 658m, 569w, 534vw, 515vw, 420m, 390m cm<sup>-1</sup>. Analysen und Spektren s. Ref. [13].

### Röntgenstrukturanalyse

Ein plättchenförmiger Kristall (0.2 × 0.2 × 0.5 mm) von VI wurde in einer Glaskapillare unter Argon eingeschmolzen. Weissenberg-Aufnahmen deuten auf das trikline Kristallsystem, und eine Untersuchung der Niggli-Matrix [14] zeigte keine höhere Symmetrie. Die weiteren Messungen wurden mit einem CAD/4-Diffraktometer mit einer Mo-Röhre und einem Graphit-Monochromator ausgeführt. Folgende Gitterkonstanten wurden bei 20°C aus 58  $\theta$ -Werten abgeleitet:  $a$  14.629(3),  $b$  17.461(4),  $c$  17.593(2) Å,  $\alpha$  88.447(8)°,  $\beta$  80.673(8)°,  $\gamma$  70.92(2)°,  $Z$  4,  $P\bar{1}$ ,  $D_{\text{exp}}$  1.14 und  $D_{\text{ber}}$  1.147 g cm<sup>-3</sup>.  $\omega$ -Abtastmessungen von drei starken Bragg'schen Maxima waren scharf und symmetrisch.

Intensitäten ( $hkl$ ,  $\bar{h}kl$ ,  $h\bar{k}l$ ,  $\bar{h}\bar{k}l$ ,  $0.5^\circ \leq \theta$  (Mo- $K_{\alpha_1}$ )  $\leq 22.0^\circ$ ) wurden nach dem  $\theta - 2\theta$ -Verfahren gesammelt, Messbreiten variierten von  $0.5^\circ$  vor bis  $(0.5 + 0.34 \tan \theta)^\circ$  nach  $\theta$  (Mo- $K_{\alpha_1}$ ). Zur Untergrundmittlung wurde beidseitig 25% weiter gemessen. Um die Impulshöhe möglichst konstant zu halten, wurde die Messgeschwindigkeit zwischen 1.3 und 5° pro Minute variiert und "schwache" Reflexe nur mit der höchsten Messgeschwindigkeit registriert. Die Blende war 4 mm hoch und  $(4 + 0.34 \tan \theta)$  mm breit. Drei periodisch nachgemessene Standard-Reflexe sanken trotz mehrmaliger Justierung auf 55, 65 bzw. 63% ihrer ursprünglichen Intensität ab. Die Daten wurden ohne Absorptionskorrektur ( $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 3.6 \text{ cm}^{-1}$ , maximale Fehler ca. 10%) unter Berücksichtigung des Kristallzerfalls in  $|F_o|$ -Werte umgerechnet. Von den 9463 Intensitäten haben 4643  $I < 2\sigma(I)$  und werden als "unbeobachtet" eingestuft. Die beobachteten Reflexe wurden nach  $w^{-1} = [\sigma^2(I) + (0.02 I)^2 + (0.04 F)^2]/2F$  gewichtet.

Die Struktur wurde mit der direkten Methode gelöst. Zwei Ti(N<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten wurden in einer  $E$ -Mappe identifiziert und die Lage der C-Atome durch eine Fourier-Synthese bestimmt. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Minimalisierung der Funktion  $\sum w \Delta^2$ ,  $\Delta = \|F_o\| - |F_c|$ . Streufaktoren für ungeladene Atome [15] fanden Verwendung, und nur Ti- und Si-Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen wurden als idealisierte Einheiten (C-H 0.95, C-C 1.395 Å, C-C-C 120°, H-C-C 120° bzw. C-H 0.95 Å und H-C-H 109.47°) betrachtet. Bei  $R = \sum \Delta / \sum |F_o| = 0.108$  und  $R_w = [\sum w \Delta^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.142$  änderte sich keine Variable um mehr als 0.26  $\sigma$  gegenüber dem vorhergehenden Zyklus der Verfeinerung.

Eine Differenz-Mappe wies Dichten zwischen 0.7 und -0.6 e Å<sup>-3</sup> auf, jedoch nicht immer positive Werte für die Erwartungsorte der Methyl-H-Atome. Deshalb wurden diese nicht in die Rechnungen eingeschlossen. Eine Auftragung von  $\langle |F_o| \rangle$  gegen  $\langle \omega \Delta^2 \rangle^{1/2}$  zeigt keine Neigung. Die Koordinaten und anisotropen

TABELLE 5  
ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER FÜR VI

Atom	$U(1,1)^a$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(1,2)$	$U(1,3)$	$U(2,3)$
Ti(1)	0.047(2)	0.049(2)	0.081(2)	-0.020(1)	-0.008(1)	-0.004(1)
Ti(2)	0.054(2)	0.049(2)	0.082(2)	-0.016(1)	0.002(1)	-0.001(1)
Si(11)	0.055(3)	0.070(3)	0.078(3)	-0.022(2)	-0.010(2)	-0.014(2)
Si(12)	0.049(3)	0.121(5)	0.100(4)	-0.025(3)	-0.002(3)	-0.009(3)
Si(13)	0.057(3)	0.061(3)	0.076(3)	-0.022(2)	-0.005(2)	-0.006(2)
Si(14)	0.065(3)	0.046(3)	0.089(3)	-0.019(2)	-0.018(2)	-0.002(2)
Si(15)	0.069(4)	0.069(4)	0.132(5)	-0.013(3)	-0.038(3)	0.005(3)
Si(16)	0.081(4)	0.054(3)	0.114(4)	-0.029(3)	-0.038(3)	-0.002(3)
Si(21)	0.069(3)	0.071(3)	0.087(4)	-0.021(3)	-0.005(3)	-0.003(3)
Si(22)	0.056(3)	0.104(5)	0.138(5)	-0.005(3)	-0.017(3)	-0.003(4)
Si(23)	0.061(3)	0.057(3)	0.087(4)	-0.014(2)	0.002(2)	-0.008(2)
Si(24)	0.062(3)	0.048(3)	0.110(4)	-0.015(2)	0.000(3)	-0.009(3)
Si(25)	0.053(3)	0.074(4)	0.109(4)	-0.023(3)	-0.002(3)	-0.003(3)
Si(26)	0.051(3)	0.047(3)	0.101(4)	-0.017(2)	-0.000(2)	0.003(2)

<sup>a</sup> Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form  $\exp[-2\pi^2(U(1,1)h^2a^*2 + U(2,2)k^2b^*2 + U(3,3)l^2c^*2 + 2U(1,2)hka^*b^* + 2U(1,3)hla^*c^* + 2U(2,3)klb^*c^*)]$ .

Parameter sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Die Numerierung ist in den Fig. 1 und 2 definiert. Eine vollständige Liste der  $F_o/F_c$ -Werte kann vom erstgenannten Autor angefordert werden.

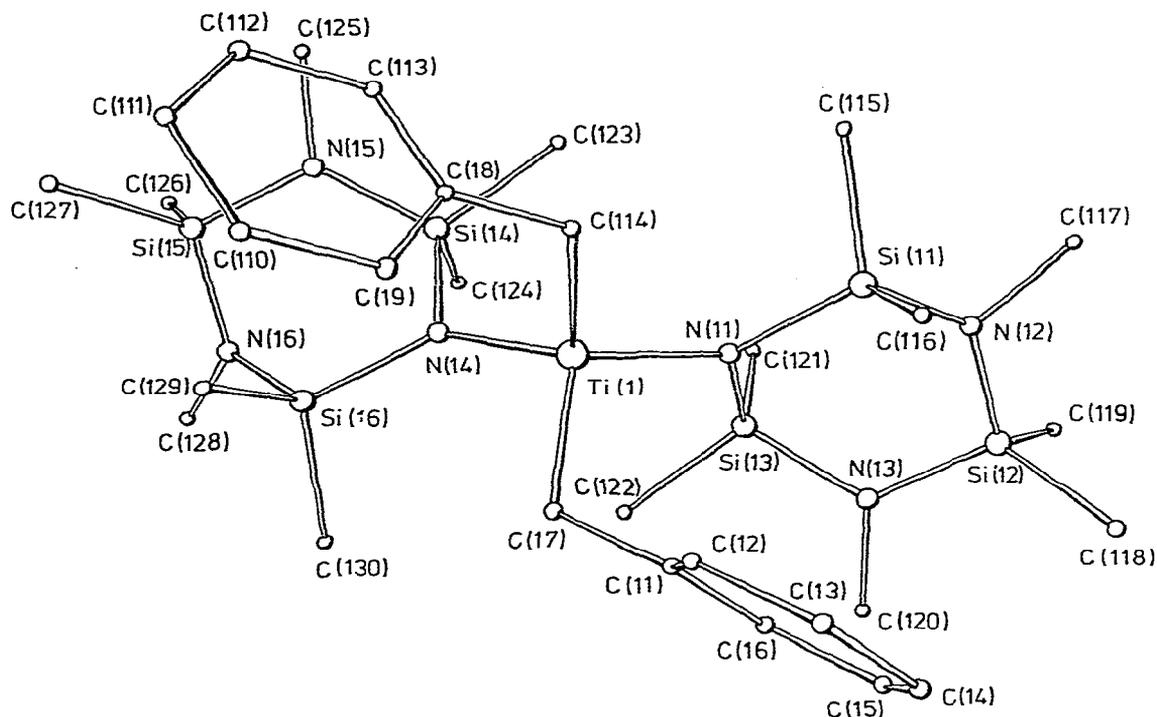


Fig. 1. Projektion des Moleküls 1 mit willkürlich gewählten Atom-Größen ohne H-Atome.

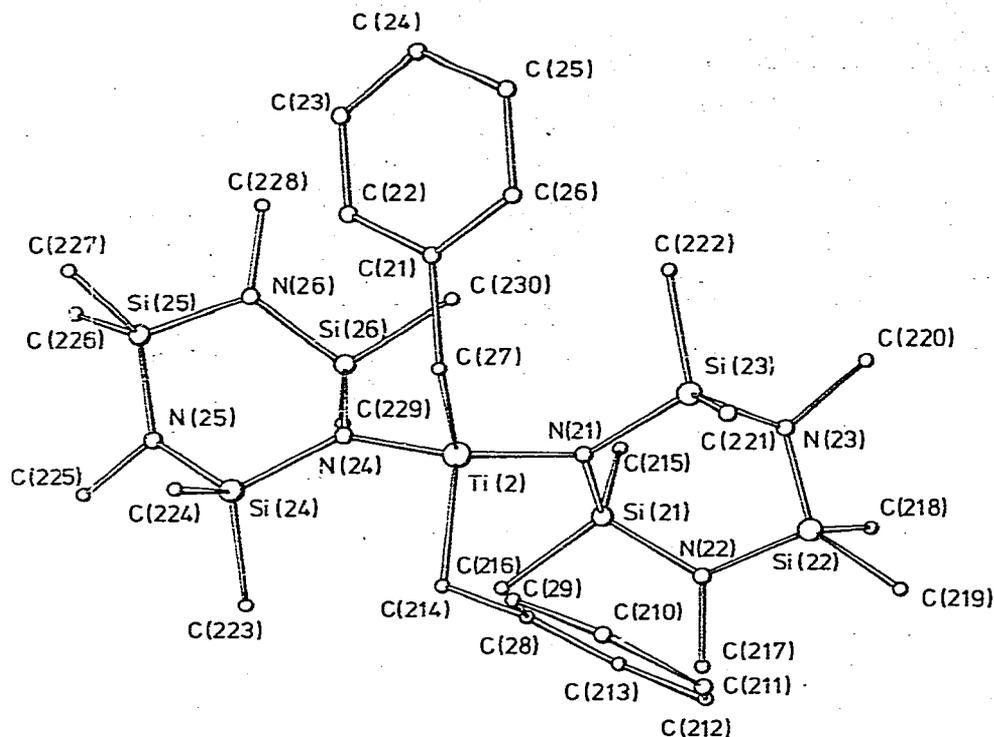


Fig. 2. Projektion des Moleküls 2 analog Fig. 1.

## Beschreibung der Struktur

Kristalle von VI werden aus zwei kristallographisch unabhängigen, durch Van der Waals-Kräfte getrennten Monomeren aufgebaut. Die intermolekularen Kontakte sind normal, so der kürzeste zwischen den C-Atomen C(16) und C(213) ( $1-x, -y, 1-z$ ) 3.41(2) Å. Die  $U$ 's sind im Schnitt etwas hoch, doch weist die Dichteverteilung der letzten  $\Delta F$ -Mappe auf keine Fehlordnung hin. Angesichts der nichtbindenden Kontakte, der Elektronendichteverteilung, der  $R$ -Werte und der  $E$ -Statistik stellt die Wahl der Raumgruppe  $P\bar{1}$  statt  $P1$  eine gute Näherung der Kristallsymmetrie dar.

Intramolekulare Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 6 bzw. 7 aufgeführt; in der folgenden Diskussion werden sie meistens in gemittelter Form verwendet.

Mit je zwei Ti—N und Ti—C  $\sigma$ -Bindungen weisen die Ti-Atome eine verzerrt tetraedrische Koordination auf. Die Ti—N-Abstände von 1.92(2) Å sind mit anderen Ti(KZ 4)—N(KZ 3)-Abständen gut vergleichbar, z.B. 1.905(4) Å in  $\text{Ti}[(\text{NMeSiMe}_2)_2]_2$  [16] und 1.89(2) Å in  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{NET}_2)_3]_2\text{Fe}$  [17]. Längere Ti—N-Abstände wurden für  $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Ti}]_2\text{N}_2$ , 2.02(1) [18] und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-Ti}(\text{N}_3)_2$ , 2.03(1) Å [19] beobachtet. Die Ti—C-Bindungsabstände, 2.09(3) Å,

TABELLE 6

## AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE IN VI

Ti(1)—N(11)	1.95(1)	N(12)—Si(11)	1.74(2)	Si(16)—C(129)	1.93(2)
Ti(1)—N(14)	1.90(1)	N(12)—Si(12)	1.68(1)	Si(16)—C(130)	1.87(2)
Ti(2)—N(21)	1.93(1)	N(13)—Si(12)	1.69(2)	Si(21)—C(215)	1.92(2)
Ti(2)—N(24)	1.92(1)	N(13)—Si(13)	1.74(2)	Si(21)—C(216)	1.93(2)
	1.92(2) <sup>a</sup>	N(15)—Si(14)	1.69(1)	Si(22)—C(218)	1.90(2)
		N(15)—Si(15)	1.74(2)	Si(22)—C(219)	1.91(3)
		N(16)—Si(15)	1.70(1)	Si(23)—C(221)	1.87(2)
Ti(1)—C(17)	2.09(2)	N(16)—Si(16)	1.72(1)	Si(23)—C(222)	1.90(2)
Ti(1)—C(114)	2.09(1)	N(22)—Si(21)	1.74(2)	Si(24)—C(223)	1.89(2)
Ti(2)—C(27)	2.06(2)	N(22)—Si(22)	1.71(1)	Si(24)—C(224)	1.91(2)
Ti(2)—C(214)	2.13(2)	N(23)—Si(22)	1.69(2)	Si(25)—C(226)	1.92(2)
	2.09(3) <sup>a</sup>	N(23)—Si(23)	1.74(1)	Si(25)—C(227)	1.92(2)
		N(25)—Si(24)	1.76(1)	Si(26)—C(229)	1.86(2)
		N(25)—Si(25)	1.70(2)	Si(26)—C(230)	1.89(2)
C(11)—C(17)	1.51(2)	N(26)—Si(25)	1.70(1)		
C(18)—C(114)	1.45(2)	N(26)—Si(26)	1.74(1)		1.90(2) <sup>a</sup>
C(21)—C(27)	1.53(2)				
C(28)—C(214)	1.51(2)		1.72(2) <sup>a</sup>	N(12)—C(117)	1.54(3)
	1.50(4) <sup>a</sup>	Si(11)—C(115)	1.90(2)	N(13)—C(120)	1.55(2)
		Si(11)—C(116)	1.89(2)	N(15)—C(125)	1.51(2)
N(11)—Si(11)	1.74(1)	Si(12)—C(118)	1.89(2)	N(16)—C(128)	1.51(3)
N(11)—Si(13)	1.74(1)	Si(12)—C(119)	1.93(2)	N(22)—C(217)	1.49(3)
N(14)—Si(14)	1.77(1)	Si(13)—C(121)	1.88(2)	N(23)—C(220)	1.52(3)
N(14)—Si(16)	1.77(1)	Si(13)—C(122)	1.88(2)	N(25)—C(225)	1.54(2)
N(21)—Si(21)	1.73(1)	Si(14)—C(123)	1.87(2)	N(26)—C(228)	1.52(3)
N(21)—Si(23)	1.78(1)	Si(14)—C(124)	1.90(2)		1.53(2) <sup>a</sup>
N(24)—Si(24)	1.77(1)	Si(15)—C(126)	1.91(2)		
N(24)—Si(26)	1.78(1)	Si(15)—C(127)	1.93(3)		
	1.76(2) <sup>a</sup>				

<sup>a</sup> Mittelwerte.

können mit denen in  $(C_6H_5CH_2)_4Ti$ , 2.13(4) [20] und 2.14(2) Å [21], sowie  $[\eta^5-C_5H_4Ti(NEt_2)_3]_2Fe$ , 2.16(2) Å [17], verglichen werden.

In  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti$ -Komplexen ist teils über kürzere Ti—C- $\sigma$ -Bindungen als in VI berichtet worden, so in  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ , 2.03(1) Å [22], teils über längere,  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti[C_6H_3(CH_3)_2]$ , 2.178(7) Å [23] bzw.  $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(\eta^1-C_5H_5)_2$ , 2.332(2) Å [24].

Unterschiede in den Grössen der CTS- und Benzyl-Liganden werden an den N—Ti—N- und C—Ti—C-Winkeln, 120(1)° bzw. 99(1)°, deutlich. Obwohl die absoluten Werte der Ti—C—C—C-Torsionswinkel zwischen 62.2 und 116.2° liegen, kann keine nennenswerte Ti—C(Phenyl)- $\pi$ -Wechselwirkung existieren, da alle Ti—C(Phenyl)-Abstände grösser als 3.1 Å sind. Dieser Bindungstyp wurde für  $(C_6H_5CH_2)_4Ti$  vorgeschlagen, da hier kürzere Ti—C(Phenyl)-Kontakte (2.7—2.8 Å) vorliegen [20,21]. In VI scheint die Streuung der Ti—C—C-Winkel (117(1), 120(1), 122(1) und 129(1)°) von Bedeutung zu sein. Ein Vergleich von Ti—C-Abständen mit Ti—C—C-Winkeln zeigt ein leicht ausgeprägtes inverses Verhältnis. In  $(C_6H_5CH_2)_4Ti$  streuen die Ti—C—C-Winkel zwar auch (88—116°), aber es wurde keine Beziehung zwischen Winkeln und Abständen gefunden [20,21]. In VI wird die Streuung der Ti—C—C-Winkel offensichtlich von Packungs-

(Fortsetzung s. S. 230)

TABELLE 7

## AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL (°) IN VI

N(11)—Ti(1)—N(14)	119.0(5)	Si(15)—N(16)—Si(16)	124.4(7)
N(21)—Ti(2)—N(24)	121.0(5)	Si(21)—N(22)—Si(22)	119(1)
	120(1) <sup>a</sup>	Si(22)—N(23)—Si(23)	126.8(8)
		Si(24)—N(25)—Si(25)	125.0(7)
		Si(25)—N(26)—Si(26)	121.4(9)
C(17)—Ti(1)—C(114)	100.4(6)		
C(27)—Ti(2)—C(214)	98.5(7)		123(4) <sup>a</sup>
	99(1) <sup>a</sup>	Si(11)—N(12)—C(117)	111(1)
		Si(12)—N(12)—C(117)	116(1)
N(11)—Ti(1)—C(17)	107.8(6)	Si(12)—N(13)—C(120)	118(1)
N(11)—Ti(1)—C(114)	108.7(6)	Si(13)—N(13)—C(120)	120(1)
N(14)—Ti(1)—C(17)	109.9(6)	Si(14)—N(15)—C(125)	123(1)
N(14)—Ti(1)—C(114)	109.5(5)	Si(15)—N(15)—C(125)	117(1)
N(21)—Ti(2)—C(27)	116.0(5)	Si(15)—N(16)—C(128)	117(1)
N(21)—Ti(2)—C(214)	104.8(6)	Si(16)—N(16)—C(128)	118(1)
N(24)—Ti(2)—C(27)	105.5(6)	Si(21)—N(22)—C(217)	122(1)
N(24)—Ti(2)—C(214)	108.5(5)	Si(22)—N(22)—C(217)	118(1)
	109(3) <sup>a</sup>	Si(22)—N(23)—C(220)	117(1)
		Si(23)—N(23)—C(220)	113(1)
		Si(24)—N(25)—C(225)	117(1)
Ti(2)—C(17)—C(11)	120(1)	Si(25)—N(25)—C(225)	117(1)
Ti(1)—C(114)—C(18)	122(1)	Si(25)—N(26)—C(228)	118(1)
Ti(2)—C(27)—C(21)	129(1)	Si(26)—N(26)—C(228)	121.2(9)
Ti(2)—C(214)—C(28)	117(1)		
	122(5) <sup>a</sup>		118(3) <sup>a</sup>
		C(115)—Si(11)—C(116)	107.3(7)
Ti(1)—N(11)—Si(11)	124.3(6)	C(118)—Si(12)—C(119)	107.3(9)
Ti(1)—N(11)—Si(13)	119.2(7)	C(121)—Si(13)—C(122)	108.0(8)
Ti(1)—N(14)—Si(14)	121.2(7)	C(123)—Si(14)—C(124)	107.6(8)
Ti(1)—N(14)—Si(16)	127.9(7)	C(126)—Si(15)—C(127)	106(1)
Ti(2)—N(21)—Si(21)	122.3(6)	C(129)—Si(16)—C(130)	110(1)
Ti(2)—N(21)—Si(23)	122.4(7)	C(215)—Si(21)—C(216)	110.0(8)
Ti(2)—N(24)—Si(24)	123.9(7)	C(218)—Si(22)—C(219)	107(1)
Ti(2)—N(24)—Si(26)	122.8(6)	C(221)—Si(23)—C(222)	109.9(8)
	123(2) <sup>a</sup>	C(223)—Si(24)—C(224)	108(1)
		C(226)—Si(25)—C(227)	106.8(9)
		C(229)—Si(26)—C(230)	108.8(7)
C(17)—C(11)—C(12)	121.4(8)		
C(17)—C(11)—C(16)	119(1)		108(1) <sup>a</sup>
C(114)—C(18)—C(19)	120(1)		
C(114)—C(18)—C(113)	120(1)	N(11)—Si(11)—N(12)	107.1(6)
C(27)—C(21)—C(22)	119.8(9)	N(11)—Si(13)—N(13)	108.7(6)
C(27)—C(21)—C(26)	120(1)	N(14)—Si(14)—N(15)	109.4(7)
C(214)—C(28)—C(29)	121(1)	N(14)—Si(16)—N(16)	109.6(7)
C(214)—C(28)—C(213)	119(1)	N(21)—Si(21)—N(22)	108.0(6)
	120.0(8) <sup>a</sup>	N(21)—Si(23)—N(23)	107.7(6)
		N(24)—Si(24)—N(25)	108.5(6)
		N(24)—Si(26)—N(26)	109.5(6)
Si(11)—N(11)—Si(13)	116.1(7)		
Si(14)—N(14)—Si(16)	110.5(6)		108.6(9) <sup>a</sup>
Si(21)—N(21)—Si(23)	115.2(6)		
Si(24)—N(24)—Si(26)	113.3(6)	N(12)—Si(12)—N(13)	103.8(7)
	114(2) <sup>a</sup>	N(15)—Si(15)—N(16)	101.3(7)
		N(22)—Si(22)—N(23)	104.7(7)
		N(25)—Si(25)—N(26)	104.7(7)
Si(11)—N(12)—Si(12)	129(1)		
Si(12)—N(13)—Si(13)	120.1(8)		104(2) <sup>a</sup>
Si(14)—N(15)—Si(15)	119.3(7)		

Fortgesetzt

TABELLE 7 (Fortsetzung)

N(11)—Si(11)—C(115)	111.6(7)	N(23)—Si(22)—C(219)	111(1)
N(11)—Si(11)—C(116)	112.5(8)	N(23)—Si(23)—C(221)	109.1(7)
N(12)—Si(11)—C(115)	109.4(8)	N(23)—Si(23)—C(222)	108.3(7)
N(12)—Si(11)—C(116)	108.9(7)	N(21)—Si(23)—C(221)	112.2(6)
N(12)—Si(12)—C(118)	113.1(7)	N(21)—Si(23)—C(222)	109.6(7)
N(12)—Si(12)—C(119)	110.5(9)	N(24)—Si(24)—C(223)	111.5(7)
N(13)—Si(12)—C(115)	111.1(9)	N(24)—Si(24)—C(224)	110.3(7)
N(13)—Si(12)—C(119)	111.0(9)	N(25)—Si(24)—C(223)	110.0(7)
N(13)—Si(13)—C(121)	109.8(8)	N(25)—Si(24)—C(224)	108.6(8)
N(13)—Si(13)—C(122)	108.4(7)	N(25)—Si(25)—C(226)	110.7(8)
N(11)—Si(13)—C(121)	110.2(6)	N(25)—Si(25)—C(227)	114.2(9)
N(11)—Si(13)—C(122)	111.7(7)	N(26)—Si(25)—C(226)	112.1(7)
N(14)—Si(14)—C(123)	109.7(7)	N(26)—Si(25)—C(227)	108.4(7)
N(14)—Si(14)—C(124)	109.3(6)	N(26)—Si(26)—C(229)	111.2(7)
N(15)—Si(14)—C(123)	110.0(7)	N(26)—Si(26)—C(230)	108.3(8)
N(15)—Si(14)—C(124)	110.7(7)	N(24)—Si(26)—C(229)	108.6(7)
N(15)—Si(15)—C(126)	112(1)	N(24)—Si(26)—C(230)	110.3(6)
N(15)—Si(15)—C(127)	111.4(9)		
N(16)—Si(15)—C(126)	113.0(8)		
N(16)—Si(15)—C(127)	113.4(9)		
N(16)—Si(16)—C(129)	109.2(8)		
N(16)—Si(16)—C(130)	107.7(8)		
N(14)—Si(16)—C(129)	108.2(9)		
N(14)—Si(16)—C(130)	112.2(9)		
N(21)—Si(21)—C(215)	110.0(8)		
N(21)—Si(21)—C(216)	112.1(7)		
N(22)—Si(21)—C(215)	109.7(8)		
N(22)—Si(21)—C(216)	107.2(8)		
N(22)—Si(22)—C(218)	110.7(8)		
N(22)—Si(22)—C(219)	112.4(9)		
N(23)—Si(22)—C(218)	111(1)		
			110(2) <sup>a</sup>

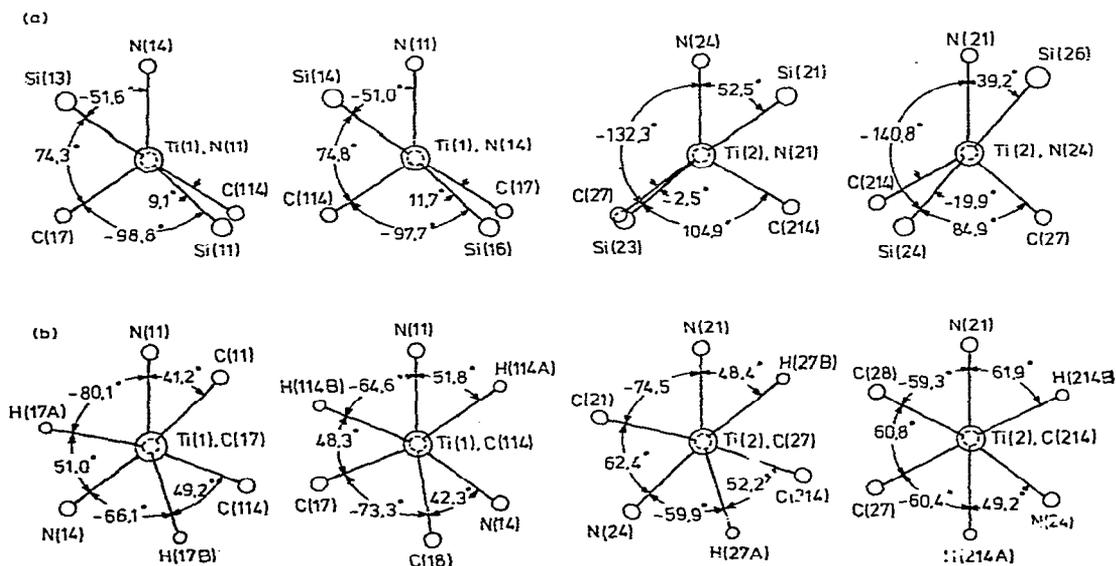
<sup>a</sup> Mittelwerte.

Fig. 3. Torsionswinkel um die Ti—N- und Ti—C-Bindungen.

TABELLE 8

ENDOCYCLISCHE TORSIONSWINKEL (°) DER CTS-RINGE IN VI

N(13)—Si(13)—N(11)—Si(11)	45.8	N(22)—Si(21)—N(21)—Si(23)	-49.0
Si(13)—N(11)—Si(11)—N(12)	-2.7	Si(21)—N(21)—Si(23)—N(23)	5.4
N(11)—Si(11)—N(12)—Si(12)	-44.2	N(21)—Si(23)—N(23)—Si(22)	44.1
Si(11)—N(12)—Si(12)—N(13)	34.4	Si(23)—N(23)—Si(22)—N(22)	-36.6
N(12)—Si(12)—N(13)—Si(13)	21.2	N(23)—Si(22)—N(22)—Si(21)	-19.1
Si(12)—N(13)—Si(13)—N(11)	-59.5	Si(22)—N(22)—Si(21)—N(21)	60.9
N(15)—Si(14)—N(14)—Si(16)	44.9	N(26)—Si(26)—N(24)—Si(24)	-52.2
Si(14)—N(14)—Si(16)—N(16)	6.2	Si(26)—N(24)—Si(24)—N(25)	11.2
N(14)—Si(16)—N(16)—Si(15)	-56.0	N(24)—Si(24)—N(25)—Si(25)	43.5
Si(16)—N(16)—Si(15)—N(15)	39.8	Si(24)—N(25)—Si(25)—N(26)	-47.0
N(16)—Si(15)—N(15)—Si(14)	23.0	N(25)—Si(25)—N(26)—Si(26)	-4.1
Si(15)—N(15)—Si(14)—N(14)	-66.0	Si(25)—N(26)—Si(26)—N(24)	50.8

effekten hervorgerufen, da diese Winkel im Molekül 1 praktisch identisch sind. Aus Fig. 3 ist zu erkennen, dass in jeder Ti—N-Projektion eine N—Si- und eine Ti—C-Bindung sich nahezu decken. Je mehr dies der Fall ist, desto grösser ist der Ti—C—C-Winkel. Es ist denkbar, dass diese Torsions- und Bindungs-Winkel sterisch gekoppelt sind.

Die C-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppe liegen mit einer maximalen Abweichung von 0.05 Å (C<sub>α</sub>) in ihren C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ebenen. Die Ti—C<sub>α</sub>-Projektionen (Fig. 3) zeigen, dass die Ti- und C<sub>α</sub>-Bindungen annähernd gestaffelt sind. Diese nicht überraschende Tatsache steht zu den Ergebnissen an (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>M-Verbindungen (M = Ti, Zr, Hf) im Widerspruch, wo mindestens ein ω(C—Ti—C—C)-Torsionswinkel fast eine *cis*-Konformation annimmt [20]. In VI haben diese Torsionswinkel dreimal *gauche*- und einmal *trans*-Werte, eine Tatsache, die den wichtigsten Konformationsunterschied zwischen den Molekülen 1 und 2 ausmacht (s. Fig. 1 und 2).

Wie in (Me<sub>3</sub>SiNSiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [25] sind die vier kristallographisch unabhängigen CTS-Liganden in VI annähernd wannenförmig. Endocyclische Torsionswinkel sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Mit Entfernungen der N-Atome zwischen 0.00 und 0.18 Å von der jeweiligen von den drei Nachbaratomen aufgespannten Ebene ist die N-Stereochemie ungefähr planar. Die Si—N(C)—Si-Winkel (123(4)°) sind wahrscheinlich grösser als die Si—N(Ti)—Si-Winkel (114(2)°). Der beobachtete Unterschied der Si—N(Ti)- und Si—N(C)-Abstände, 1.76 (2) bzw. 1.72(2) Å, ist nicht bedeutsam, zeigt aber die zu erwartende Tendenz [26]. Die N—C- und Si—C-Abstände werden besonders deswegen als "normal" angesehen, weil die CH<sub>3</sub>—H-Atome eine Verlängerung von erfahrungsgemäss ca. 0.03 Å vortäuschen können. Die Anordnung der Liganden um die Si-Atome weicht kaum von der tetraedrischen ab.

## Diskussion

Die Strukturanalyse von VI bestätigt unabhängig die aus spektroskopischen Befunden abgeleitete Ringerweiterung. Die Anwesenheit einer π-allylischen Ti—C-(Phenyl)-Bindung ist zumindest für den festen Zustand auszuschliessen. Die Struktur zeigt keine wesentliche Verkürzung der Ti—C-Bindungen gegenüber jener in (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ti [20,21]. Diese Beobachtung stützt die Annahme, dass die

erhöhte Stabilität von VI gegenüber  $(C_6H_5CH_2)_4Ti$  nicht auf unterschiedliche Ti—C-Bindungen zurückzuführen ist, sondern auf verschiedenen Zerfallsmechanismen beruht. Ein ionischer Zerfall wird durch das Fehlen von H-Atomen, die zu Ti  $\beta$ -ständig sind, behindert [3], und durch die Sperrigkeit der CTS-Liganden werden die Benzyl-Gruppen von anderen H-Atomen besonders wirksam abgeschirmt.

Bis jetzt gelang es erst, zwei CTS-Liganden an ein  $Ti^{IV}$ -Atom zu binden. Da der N—Ti—N-Winkel  $120(1)^\circ$  beträgt, scheint die Möglichkeit offen zu sein, etwa ein stabiles  $(CTS)_3Ti^{III}$  in Analogie zum  $[(Me_3Si)_2N]_3Ti$  [27] darzustellen.

## Dank

Wir danken Herrn Dr. C.R. Krüger, Mülheim, für die Möglichkeit, Messungen und Rechnungen durchzuführen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Spektrographen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG für Sachspenden.

## Literatur

- 1 U. Dämmgen und H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **429** (1977) 173.
- 2 M.F. Lappert, D.S. Patil und J.B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 830.
- 3 H. Bürger und C. Kluess, *J. Organometal. Chem.*, **108** (1976) 69.
- 4 H. Bürger und H.J. Neese, *J. Organometal. Chem.*, **21** (1970) 381.
- 5 H. Bürger und K. Wiegel, *J. Organometal. Chem.*, **124** (1977) 279.
- 6 H. Bürger, R. Mellies und K. Wiegel, *J. Organometal. Chem.*, **142** (1977) 55.
- 7 G.R. Wiley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 3362.
- 8 F.I. Karabodzhak, V.B. Losev und N.G. Klyuchnikov, *Zh. Obshch. Khim.*, **40** (1970) 1427.
- 9 H. Bürger, E. Bogusch und P. Geymayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **349** (1967) 124.
- 10 U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, *J. Organometal. Chem.*, **7** (1967) 203.
- 11 U. Zucchini, E. Albizzati und U. Giannini, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 357.
- 12 G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva und L.J. Vyshinskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **189** (1969) 103.
- 13 H. Bürger und K. Wiegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **419** (1976) 157.
- 14 Benutzte Rechenprogramme: Lawton's TRACER II für Gitter-Transformationen, Sheldrick's SHEL-X für direkte Methode, Fourier-Synthese, Verfeinerung und Molekül-Geometrie, Johnson's ORTEP für die Computer-Zeichnungen sowie eigene Programme.
- 15 J.A. Ibers und W.C. Hamilton (Eds.), *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV. The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Table 2.2 B für  $f$ -Kurve, Table 2.3.1 für Dispersionskorrekturen.
- 16 H. Bürger, K. Wiegel, U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) 301.
- 17 U. Thewalt und D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B*, **30** (1975) 636.
- 18 R.D. Sanner, D.M. Duggan, T.C. McKenzie, R.E. Marsh und J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 8358.
- 19 E.R. de Gil, M. de Burguera, A.V. Rivera und P. Maxfield, *Acta Crystallogr. B*, **33** (1977) 578.
- 20 G.R. Davies, J.A.J. Jarvis und B.T. Kilbourn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 1511.
- 21 J.W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia und G. Chioccola, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3787.
- 22 J.L. Atwood, K.E. Stone, H.G. Alt, D.C. Hrnir und M.D. Rausch, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) C4.
- 23 G.J. Althof und F. van Bolhuis, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 47.
- 24 J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. De Boer und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3592.
- 25 G.W. Adamson und J.J. Daly, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 2724.
- 26 B. Beagley und A.R. Conrad, *Trans. Faraday Soc.*, **66** (1970) 2740.
- 27 D.C. Bradley und R.G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 765.