

Preliminary communication

**DIE MOLEKÜLSTRUKTUR VON DICHLORO- η^5 -
 CYCLOPENTADIENYLTRIMETHYLHYDRAZIDO(1 –)-TITAN**

REINHARD HEMMER,

Abteilung Organische Chemie I der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)

ULF THEWALT *,

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)

DAVID L. HUGHES, G.J. LEIGH, and D.G. WALKER

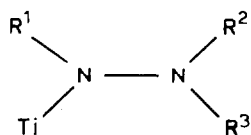
AFRC Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton, BN1 9RQ (Great Britain)

(Eingegangen den 11. Februar 1987)

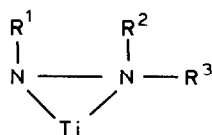
Summary

The Ti^{IV} complex $[CpTiCl_2(NMeNMe_2)]$ has been shown by X-ray crystallography to be mononuclear and to contain a side-on hydrazido(–1) ligand.

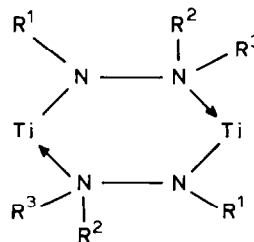
Kürzlich wurde über die Darstellung einer Reihe von Titan(IV)-hydrazido(1 –)-Komplexen $[CpTiCl_2(NR^1NR^2R^3)]$ berichtet [1,2]. Die spektroskopischen Daten erlaubten nicht, zwischen den denkbaren Arten der Ti-Ligandverknüpfung I bis III zu unterscheiden [1]. Röntgenstrukturbestimmungen ergaben, dass die Komplexe $[CpTiCl_2(NPhNH_2)]$ (A) und $[CpTiCl_2(NHNMe_2)]$ (B) einen der Skizze II entsprechenden Bau besitzen [2].



(I)



(II)



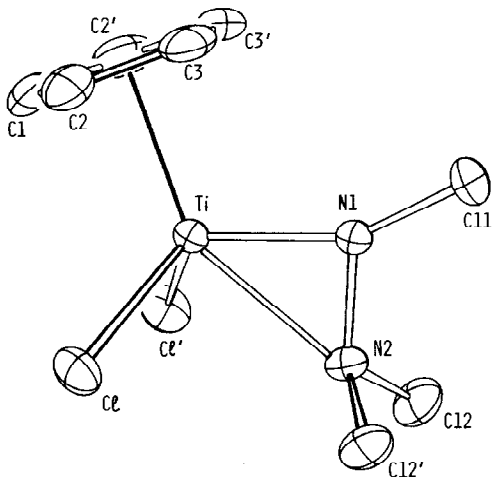
(III)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Strukturchemie von CpM^{IV} -Komplexen (M = Element der 4. Nebengruppe) und unserem Interesse an der Chemie von Hydrazido(1 –)-Komplexen haben wir nun eine Röntgenstruktur-

TABELLE 1

ATOMPARAMETER FÜR [CpTiCl₂(NMeNMe₂)] (C)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti	0.23260(7)	0.25000(0)	0.22966(10)	0.027(1)
Cl	0.22460(10)	0.42484(7)	0.44162(12)	0.047(1)
C(1)	0.5207(6)	0.2500(0)	0.3385(9)	0.080(5)
C(2)	0.4676(5)	0.1429(4)	0.2123(7)	0.068(3)
C(3)	0.3789(4)	0.1834(4)	0.0061(6)	0.054(2)
N(1)	0.0558(4)	0.2500(0)	-0.0182(5)	0.032(2)
N(2)	-0.0378(4)	0.2500(0)	0.1205(6)	0.034(2)
C(11)	-0.0237(5)	0.2500(0)	-0.2485(7)	0.043(2)
C(12)	-0.1351(4)	0.1336(3)	0.1093(6)	0.052(2)

Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines [CpTiCl₂(NMeNMe₂)]-Moleküls.

bestimmung an [CpTiCl₂(NMeNMe₂)] (C) * durchgeführt. Die Darstellung von C erfolgte nach den Angaben in [1]. Brauchbare Einkristalle liessen sich durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/THF (1/1) bei -35 °C erhalten.

Kristalldaten. C₈Cl₂H₁₄N₂Ti (257.00), monoklin, Raumgruppe P2₁/m mit Z = 2, a 8.670(5), b 10.504(10), c 6.640(4) Å, β 108.98(5)°, Messungen mit Mo-K_α-Strahlung, λ 0.71069 Å, μ 10.9 cm⁻¹, D(berechnet) 1.494 g cm⁻³. Alle 1311 unabhängigen Reflexe (2θ ≤ 54°) bei den weiteren Rechnungen benutzt. R 0.048, R_w 0.051. H-Atome lokalisiert, bei den F_c-Berechnungen berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Maximale Restelektronendichte 0.56 eÅ⁻³. Atomparameter s. Tabelle 1 [3].

Die Röntgenanalyse ergibt, dass C einkernig ist. Das Molekül, s. Fig. 1, besitzt Spiegelsymmetrie, wobei das Ti-Atom und die N-Atome auf der Spiegelebene

* Die Struktur ist unabhängig in Deutschland und in Grossbritannien bestimmt worden. Alle Ergebnisse sind in Einklang. Die hier erwähnte Ergebnisse stammen aus Ulm.

liegen. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur besteht aus einem halben Molekül. Ein Vergleich mit $[\text{CpTiCl}_3]$ (**D**) [4] zeigt, dass sich **C** und **D** bezüglich der Architektur der CpTiCl_2 -Gruppe recht ähnlich sind:

	Ti-Z (Å)	Ti-Cl (Mittelw., Å)	Cl-Ti-Cl (Mittelw.)	Z-Ti-Cl
A	2.03	2.32	103.7°	110.1°
B	2.05	2.32	101.7°	111.8°
C	2.04	2.33	104.1°	110.6°
D	2.01	2.22	102.8°	115.5°

Die NMeNMe_2 -Gruppe fungiert als unsymmetrisch gebundener η^2 -Ligand. Eine gleichartige Bindung substituierter Hydrazidoliganden an einem Übergangsmetallatom wurde bei einigen Molybdän- und Wolframkomplexen angetroffen [5,6,7] sowie in **A** und **B** [2]. Die in **C** nur 1.849(3) Å lange Ti-N(1)-Bindung (1.877(9) Å in **A** und 1.83(1) Å in **B**) hat offenbar beträchtlichen Doppelbindungscharakter, dadurch bedingt, dass das nicht für das σ -Bindungsgerüst benötigte p -Orbital am Stickstoff als π -Donororbital gegenüber dem elektronenarmen Ti-Zentrum fungiert. Darauf deutet auch der Befund hin, dass N(1) eine ebene Koordination aufweist. Auf eine analoge Beteiligung von Ligandatom- p -Orbitalen bei Ti-gebundenen Alkoxy-Liganden haben Huffman et al. hingewiesen [8].

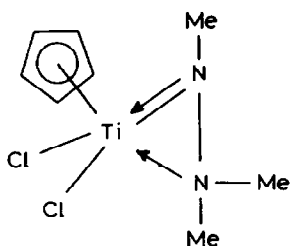
Der Ti-N(2)-Abstand ist mit 2.217(3) Å (2.144(11) Å in **A** und 2.22(1) Å in **B**) zwar relativ lang, fällt aber durchaus in den Bereich von Ti-N(Neutralligand)-Abständen in vergleichbaren Verbindungen, beispielsweise 2.224(7) und 2.270(10) Å in $[\text{CpTi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{Cl}]$ ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NO} = 8$ -Chinolinato) [9]. Die Winkelwerte in Tabelle 2 zeigen, dass die Ti-N(2)-Bindung stereochemisch keinen grossen Einfluss auf die Koordinationsgeometrie des Ti^{IV} -Atoms (verglichen mit der Geometrie in $[\text{CpTiCl}_3]$) ausübt: Das N(2)-Atom "zwängt sich zwischen" die anderen Liganden, ohne an ihrer Anordnung viel zu ändern. Durch die beschriebene Art der Koordination des NMeNMe_2 -Liganden erreicht das Ti-Zentrum formal eine 16-Elektronenkonfiguration (s. Formel IV).

TABELLE 2

ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) FÜR $[\text{CpTiCl}_2(\text{NMeNMe}_2)]$ (**C**)^a

Ti-Cl	2.329(2)	Cl-Ti-Cl'	104.1(1)
Ti-N(1)	1.849(3)	Cl-Ti-N(1)	111.0(1)
Ti-N(2)	2.217(3)	Cl-Ti-N(2)	87.8(1)
Ti-Z	2.037	Cl-Ti-Z	110.6
		N(1)-Ti-N(2)	39.3(1)
N(1)-N(2)	1.412(4)	N(1)-Ti-Z	109.4
N(1)-C(11)	1.459(5)	N(2)-Ti-Z	148.7
N(2)-C(12)	1.473(3)		
		Ti-N(1)-N(2)	84.6(2)
C(1)-C(2)	1.388(5)	Ti-N(1)-C(11)	154.9(3)
C(2)-C(3)	1.401(4)	N(2)-N(1)-C(11)	120.5(3)
C(3)-C(3')	1.398(8)	N(1)-N(2)-C(12)	114.1(2)
		C(12)-N(2)-(12')	112.1(3)

^a Die zu den Ausgangsatomen spiegelsymmetrischen Atome sind mit einem Akzent gekennzeichnet. Z ist das Zentrum des Cp-Ringes.



(IV)

Der realisierten Atomanordnung liegt offenbar das Bestreben des Titanatoms zugrunde, möglichst nahe an die Edelgaskonfiguration heranzukommen. Die Beobachtung, dass der Ti-Cl-Abstand für die Verbindungen in der Reihenfolge TiCl_4 , $[\text{CpTiCl}_3]$, $[\text{CpTiCl}_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{NMeNMe}_2$, NPhNH_2 bzw. NHNMe_2) von 2.19 [10] über 2.22 [4] auf ca. 2.33 Å zunimmt, kann ebenfalls zwanglos dadurch gedeutet werden, dass die freien p -Orbitale der Liganden zur Ausbildung (partieller) π -Bindungen zum Titan-Atom herangezogen werden, wobei die einzelnen Cl-Liganden in der genannten Reihenfolge zunehmend weniger beitragen, da das Elektronenspenden zunehmend von den anderen Liganden übernommen wird.

Dank. Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie sowie im Rahmen eines Schwerpunktprogrammes für Strukturforschung durch das Land Baden-Württemberg unterstützt.

Literatur

- 1 E.M.R. Kiremire, G.J. Leigh, J.R. Dilworth und R.A. Henderson, *Inorg. Chim. Acta*, 83 (1984) L83.
- 2 J.R. Dilworth, I.A. Latham, G.J. Leigh, G. Huttner und I. Jibril, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1368; I.A. Latham, G.J. Leigh, G. Huttner, and I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 385.
- 3 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52302, angefordert werden.
- 4 L.M. Engelhardt, R.I. Papasergio, C.L. Raston und A.H. White, *Organometallics*, 3 (1984) 18.
- 5 J.A. Carroll, D. Sutton, M. Cowie und M.D. Gauthier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 1058.
- 6 J.A. Carroll und D. Sutton, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3137.
- 7 J. Chatt, J.R. Dilworth, P.L. Dahlstrom und J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 786.
- 8 J.C. Huffman, K.G. Moloy, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3009.
- 9 J.D. Matthews, N. Singer und A.G. Shwallow, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2545.
- 10 M. Kimura, K. Kimura, M. Aoki und S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 (1956) 95.