

- [2] a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, J. Rohrmann, W. Spalck, A. Winter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1536–1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1511–1512; b) W. A. Herrmann, W. Spalck, J. Rohrmann, M. Antberg, A. Winter, P. Kiprof, J. Behm, *ibid.* **1992**, *104*, 1373–1376 bzw. **1992**, *32*, 1347–1350; c) W. Spalck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Buchmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 954–963; d) H. H. Brintzinger, U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, S. Jüngling, R. Mülhaupt, F. Langhauser, *ibid.* **1994**, *13*, 964–970.
- [3] a) R. L. Halterman, M. J. Burk, S. L. Colleti, *Organometallics* **1991**, *10*, 2998–3000; b) H. H. Brintzinger, M. E. Huttenlocher, J. Diebold, A. M. Gilbert, T. J. Katz, *ibid.* **1992**, *11*, 3600–3607; c) J. E. Bercaw, E. B. Coughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7606–7607; d) B. Bosnich, W. W. Ellis, K. Hollis, W. Odenkirk, J. Whelan, R. Ostrander, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 4391–4401.
- [4] a) W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, im Druck; b) J. H. Teuben, A. K. Hughes, A. Meetsma, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936–1945.
- [5] a) K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6050–6051; b) J. L. Petersen, C. S. Bajgur, W. R. Tikkanen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539–2546; c) T. S. Cameron, K. Prout, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Crystallogr. (Kopenhagen)* **1974**, *B30*, 2290–2304.
- [6] a) K. H. Thiele, U. Böhme berichten kürzlich (*J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 39–41) von einem ähnlichen Zirconocen, das allerdings über die Transmetallierungsroute in nur 27% Ausbeute (bezogen auf den freien Liganden) hergestellt wurde, b) **7a** kristallisiert aus *n*-Hexan bei -30°C in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29) mit $a = 1350.4(2)$, $b = 1096.6(1)$, $c = 1695.5(2)$ pm, $Z = 4$, $V = 2511 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 1.370$ g cm⁻³, $\mu = 5.4$ cm⁻¹, $F(000) = 1072$; Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, -50°C ; Enraf-Nonius-CAD4, ω -Scan, 5037 gemessene Reflexe, davon 4194 mit $I > 0$ zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, empirische Absorptionskorrektur, keine Zersetzungskorrektur. $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.0261$, $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.0241$, Restelektronendichte $+ 0.52/-0.74$ e Å⁻³; PLATON: "The EUCLID package": A. L. Spek in *Computational Crystallography* (Hrsg.: D. Sayre), Clarendon, Oxford, **1982**, S. 528. c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58376 angefordert werden.
- [7] a) F. A. Cotton, J. Takats, J. L. Calderon, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3587–3591; b) J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. V. Bynum, *ibid.* **1978**, *100*, 5238–5239, zit. Lit.
- [8] a) F. A. Cotton, J. L. Calderon, B. G. DeBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3592–3597; b) V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 333–334.
- [9] **8** kristallisiert aus *n*-Hexan bei -35°C in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit $a = 1027.1(1)$, $b = 1815.8(1)$, $c = 1150.4(1)$ pm, $\beta = 91.55(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2145 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 1.437$ g cm⁻³, $\mu = 6.2$ cm⁻¹, $F(000) = 960$; Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, -80°C ; Enraf-Nonius-CAD4, ω -Scan, 4139 gemessene Reflexe, davon 2919 mit $I > 2.5\sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, empirische Absorptionskorrektur, keine Zersetzungskorrektur. $R = 0.0266$, $R_w = 0.0228$, Restelektronendichte $+ 0.36/-0.27$ e Å⁻³. Siehe Lit. [6c].
- [10] H. H. Brintzinger, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, H. Wiesenfeldt, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 359–370.
- [11] Bei der Wechselwirkung der Komplexe **7** mit MAO muß die C_2 -Symmetrie nicht notwendig verlorengehen. Es ist nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand vielmehr damit zu rechnen, daß die Spaltung der M-N-Bindungen eine aktive, *rac*-Spezies liefert, in der sich die Amidreste am Aktivator befinden. Der Komplex **7** ist ein gutes Beispiel, um solche Möglichkeiten zu untersuchen. Auch ist es wegen der reaktiven (protolysierbaren) M-N-Bindung in **7** möglich, daß der Katalysator auf Alumoxan-Oberflächen fixiert wird. Versuche hierzu sind im Gange.
- [12] $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ wird durch Epoxidöffnung aus Ethylenoxid mit $\text{LiC}_5\text{H}_5/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in guten Ausbeuten hergestellt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 2.54$ (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.80 (s, 2H, allyl. H), 3.60 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6.13, 6.18, 6.34 (m, 3H; vinyl. H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 33.6$, 43.1, 61.82 (s; aliphatic. C), 127.8, 130.8, 132.1, 145.4 (s, olefin. C); GC-MS: m/z (%): 110 (21) [M^+], 79 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 66 (20) [C_5H_5^+]; IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3345 vs ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3059 m ($\nu(\text{C}-\text{H})$), 2926 s ($\nu(\text{C}-\text{H})$), 2892 s ($\nu(\text{C}-\text{H})$). **9** wird durch äquimolare Umsetzung der Edukte quantitativ erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 2.27$ (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.08 (s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.91 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.77 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz; C_5H_4), 6.13 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 3.1$ Hz; C_5H_4); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 31.8$ (s; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 46.2 (s; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 74.6 (s; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 109.7 (s; C_5H_4), 110.8 (s; C_5H_4), 131.9 (s; C_5H_4); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3019 w, 2969 s, 2946 s sh, 2880 s, 2841 vs, 2835 s sh, 2759 s, 1041 s, 954 s, 938 s, 791 s.
- [13] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, F. Munck, W. Baratta, unveröffentlichte Ergebnisse.

Homoleptische Thiolatokomplexe: Metall-Schwefel-Gerüste mit unerwarteter Struktur in den zwei- und dreikernigen Ti^{IV} -Komplexen $[\text{Ti}_2(\text{SMe})_9]^-$ bzw. $[\text{Ti}_3(\text{SMe})_{12}]^{*-}$

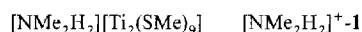
Wolfram Stür, Kristin Kirschbaum und Dean M. Giolando*

Normalerweise haben Komplexe mit sechsfach koordinierten Metallzentren eine annähernd oktaedrische Symmetrie (O_h)^[1]. Eine bemerkenswerte Ausnahme bilden Komplexe der Typen $[\text{M}(1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]$ und $[\text{M}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$, von denen die meisten eine annähernd trigonal-prismatische Symmetrie (D_{3h}) annehmen^[2]. $[\text{ZrMe}_6]^{2-}$ ist, wie vor kurzem berichtet wurde, der erste homoleptische Komplex mit einzähligen Liganden, der keine O_h -Symmetrie aufweist^[3]. Wir haben kürzlich bei $[\text{Ti}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$ eine ungewöhnliche Verzerrung der O_h -Symmetrie in Richtung C_2 -Symmetrie beobachtet^[4]. Das Ti-Atom ist windschief-trapezartig-bipyramidal koordiniert; alternativ läßt sich das S_6 -Polyeder auch als pentagonale Bipyramide mit fehlender äquatorialer Position beschreiben^[5]. Um Einblicke in die Faktoren zu erhalten, die die Koordinationsgeometrie dieser Komplexe bestimmen, haben wir Komplexe mit sechsfach koordinierten Ti^{IV} -Zentren synthetisiert, die einzählige Thiolatoliganden enthalten. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigten für $[\text{Ti}_2(\text{SMe})_9]^-$ eine trigonale Verzerrung der oktaedrischen Koordination um die Ti-Zentren und für $[\text{Ti}_3(\text{SMe})_{12}]^{*-}$ eine bislang nicht bekannte trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie um das zentrale Ti-Atom mit jeweils einer flächen-verknüpften, O_h -symmetrischen TiS_6 -Baugruppe auf den beiden Dreiecksflächen.

Über diese strukturellen Aspekte hinaus interessieren Titan-Thiolatokomplexe auch als molekulare Vorstufen für die Bildung dünner Titansulfid Schichten durch Gasphasenabscheidung. Für diese Zwecke geeignete Verbindungen sind beispielsweise $[\text{Ti}(\text{SRBu})_4]$ und $[\text{TiCl}_4(\text{HSR})_2]$ mit $\text{R} = \text{Cyclopentyl}$ und Cyclohexyl ^[6, 7].

Titan-Thiolatokomplexe sind bislang nur in begrenztem Maße untersucht worden, und homoleptische Komplexe dieses Typs sind besonders schwer zugänglich^[8, 9]. Die Umsetzung von $[\text{Ti}(\text{NR}'_2)_4]$ ($\text{R}' = \text{Me}$ oder Et) mit RSH ($\text{R} = \text{Me}$, Et oder $i\text{Pr}$) führt zu Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{Ti}(\text{SR})_4(\text{HSR})_x(\text{NHR}'_2)_y]$, wobei $(x + y)$ von 0.8 bis 1.33 variiert^[10]. Versuche, $[\text{Ti}(\text{SR})_4]$ durch Reaktion von TiCl_4 mit RSH/NH_3 zu synthetisieren, waren nur zum Teil erfolgreich, da ein Gemisch der Verbindungen $\text{TiCl}_{4-x}(\text{SR})_x$ erhalten wurde^[10], wobei x Werte von 1 bis 4 annehmen kann.

Wir erhielten bei der Umsetzung von $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ mit sieben Moläquivalenten MeSH das dunkelrote, mikrokristalline Produkt $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \text{I}^-$ in guter Ausbeute^[11]. Fast schwarze Einkri-



stalle konnten aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ erhalten werden. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Anions $[\text{Ti}_2(\text{SMe})_9]^-$ im Kristall^[12]. Die Bindungslängen und -winkel um die Ti-Zentren stimmen gut mit denen anderer Ti^{IV} -Komplexe mit MeS -Liganden überein^[13]. Das Anion **1** enthält zwei Ti-Atome, die jeweils durch drei terminale und drei verbrückende MeS -Liganden koordiniert

* Dr. D. M. Giolando, W. Stür, Dr. K. Kirschbaum
Department of Chemistry, University of Toledo
Toledo, OH 43606 (USA)
Telefax: Int. + 419/537-4033

[**] Diese Arbeit wurde von dem Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society, gefördert.

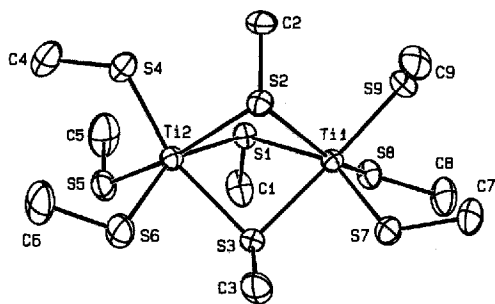
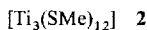


Abb. 1. Struktur von **1**. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-S (verbrückend) von 2.511(1) bis 2.575(1), Ti-S (terminal) von 2.321(9) bis 2.362(1), *trans*-S-Ti-S von 148.04(3) bis 162.42(4), *cis*-S-Ti-S von 73.11(3) bis 115.63(3).

niert sind. In erster Näherung könnte die Ti_2S_9 -Baugruppe als flächenverknüpftes Doppeloktaeder beschrieben werden. Dies ist präzedenzlos für S-Donor-Liganden und findet sein strukturelles Analogon^[14] in $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$. Während die TiCl_6 -Einheiten in $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ annähernd O_h -Symmetrie aufweisen, sind die TiS_6 -Einheiten in $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \cdot \mathbf{1}$ deutlich verzerrt, wobei die beiden TiS_6 -Einheiten sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Beide TiS_6 -Einheiten sind von der O_h -Symmetrie abweichend zum Mittelpunkt der $O_h \rightarrow D_{3h}$ -Reaktionskoordinate trigonal verzerrt: Ti1, Drehwinkel von $31.10(4)^\circ$ mit Diederwinkel zwischen angrenzenden S_3 -Flächen (δ)^[15] an b_1 von $40.37(4)^\circ$ und an b_2 von $92.50(3)^\circ$, und Ti2, Drehwinkel von $33.30(5)^\circ$ mit δ an b_1 von $42.83(5)^\circ$ und an b_2 von $92.13(3)^\circ$. Interessant ist, daß diese MS_6 -Einheiten denen einiger $[\text{M}(1,2\text{-dithiolato})_3]^{2-}$ -Komplexe (M = Ti oder Zr) ähneln^[16].

Die Reaktion von vier Äquivalenten MeSH mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ führt zu rotbraunen Einkristallen von **2**^[17]. Abbildung 2 zeigt



die Struktur dieser Verbindung im Kristall^[11]. Die Bindungslängen ähneln denen in $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \cdot \mathbf{1}$. Der Komplex **2** liegt auf

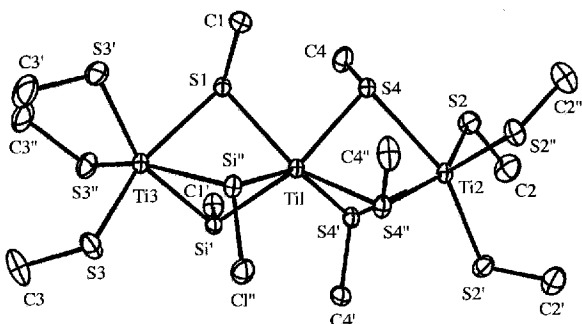


Abb. 2. Struktur von **2**. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti2 und Ti3: Ti-S (verbrückend) von 2.5580(5) bis 2.5732(9), Ti-S (terminal) von 2.3134(7) bis 2.3177(7), *trans*-S-Ti-S von 158.03(4) bis 159.62(4), *cis*-S-Ti-S von 75.12(3) bis 101.88(4); Ti1: Ti-S von 2.4319(8) bis 2.4355(8), *trans*-S-Ti-S von 128.89(3) bis 143.74(3), *cis*-S-Ti-S von 79.62(3) bis 84.14(2).

einer kristallographischen C_3 -Achse; die drei Ti-Atome sind linear angeordnet. Die äußeren beiden Ti-Atome sind durch drei terminale und drei verbrückende MeS-Liganden koordiniert, während das zentrale Ti-Atom von sechs verbrückenden MeS-Liganden umgeben ist. Im ganzen betrachtet, kann die Geometrie des Ti_3S_{12} -Gerüsts als trigonal-prismatische zentrale Einheit mit jeweils einem flächenverknüpften Oktaeder auf beiden trigonalen Grundflächen beschrieben werden. Diese neuar-

tige Koordinationsgeometrie ist strukturell denen der thiolatoverbrückten „Doppel-Cuban“-Metallkomplexe verwandt^[18]. Die Anordnung der Liganden in den beiden äußeren TiS_6 -Polyedern ist ähnlich, wobei beide Polyeder von der O_h -Symmetrie weg trigonal verzerrt sind: Ti2, Drehwinkel $49.22(3)^\circ$ mit δ an b_1 von $60.57(2)^\circ$ und an b_2 von $78.44(2)^\circ$; und Ti3, Drehwinkel $44.50(3)^\circ$ mit δ an b_1 von $55.69(2)^\circ$ und an b_2 von $81.77(2)^\circ$ ^[15]. Die Verzerrung wird auch dadurch belegt, daß die beiden Titanatome ca. 0.4 Å vom Zentrum der S_6 -Einheiten zu den äußeren S_3 -Flächen verschoben sind. Die Struktur der TiS_6 -Einheit des inneren Ti-Atoms ist hingegen ungewöhnlich nahe der D_{3h} -Symmetrie: Ti1, Drehwinkel $10.69(2)^\circ$ mit δ an b_1 von $14.44(7)^\circ$ und an b_2 von $109.60(2)^\circ$.

Die trigonale Verzerrung der TiS_6 -Polyeder in $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \cdot \mathbf{1}$ und **2** entspricht nicht der Erwartung. Sterisch betrachtet ist eine O_h -symmetrische Koordinationssphäre mit einer Verschiebung der Ti-Zentren zu den terminalen MeS-Liganden zu erwarten. Rechnungen^[19] an $d^0\text{-ML}_6$ Komplexen legen eine Verzerrung der O_h -symmetrischen Anordnung entlang einer der zweizähligen Achsen zu einer zweifach überdachten tetraedrischen (bicapped tetrahedral, BCT) Anordnung nahe, wie dies auch in $[\text{Ti}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$ mit einer Struktur, die auf halbem Weg zwischen der $O_h \rightarrow$ „BCT“-Reaktionskoordinate liegt, beobachtet wird^[5]. Wie lassen sich nun die Strukturmerkmale von $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \cdot \mathbf{1}$ und **2** erklären? Eine Reduzierung der Symmetrie, hervorgerufen durch einen Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung, könnte ein trigonal verdrehtes, O_h -symmetrisches Koordinationspolyeder stabilisieren, wie es auch für die D_{3h} -symmetrische Struktur von $[\text{ZrMe}_6]^{2-}$ diskutiert wurde^[3]. Erwähnenswert ist, daß geringe oder fehlende M-L- π -Wechselwirkungen eine Koordinationsgeometrie begünstigen, die von der O_h -Symmetrie abweicht.

Das Verhalten dieser Verbindungen in Lösung ist komplex und bedarf weiterer Untersuchungen. Erste NMR-Studien deuten darauf hin, daß sich beim Auflösen von $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \cdot \mathbf{1}$ die Verbindung **2** und wenigstens eine weitere Verbindung bildet. Das ^1H -NMR-Spektrum der verdünnten Lösung (ca. 10^{-3} M, CD_2Cl_2 , 21°C) von $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \cdot \mathbf{1}$ zeigt zwei Resonanzsignale bei $\delta = 3.59$ und 3.13 (Intensitätsverhältnis 1:1), die **2** zugeordnet werden, und einzelne Resonanzsignale, die koordiniertem Me_2NH ($\delta = 8.00$ und 2.42) und MeSH ($\delta = 2.05$ und 1.26) zugeordnet werden. Mit fallender Temperatur (-25 , -60 und dann -85°C) ändern sich die NMR-Signalmuster: Die Resonanzsignale bei $\delta = 8.00$, 3.59 und 3.13 sind geringfügig verschoben und verbreitert. Bei $\delta = 3.31$ erscheint ein scharfes Singulett bei -25°C als neues Signal, das bei -85°C stark verbreitert ist. Das Signal bei $\delta = 2.42$ spaltet bei -25°C in zwei breite Singuletts bei $\delta = 2.77$ und 2.70 auf, die sich bei -60°C zu einem Singulett bei $\delta = 2.75$ vereinen, um dann bei -85°C wieder als zwei Singuletts zu erscheinen. Die Signale bei $\delta = 2.05$ und 1.26 entwickeln sich zu einem gut aufgelösten Duplett bzw. Quartett. Gesättigte Lösungen von $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \cdot \mathbf{1}$ zeigen bei 21°C ein neues, sehr breites Signal bei $\delta \approx 3.4$, während der Peak bei $\delta = 3.13$ verbreitert ist, und die übrigen Signale unverändert bleiben. Diese Befunde deuten wohl darauf hin, daß sich beim Lösen von $[\text{NMe}_2\text{H}_2]^+ \cdot \mathbf{1}$ die Verbindung **2** und möglicherweise der gemischte Komplex $[\text{Ti}(\text{SMe})_4(\text{SHMe})_x(\text{NHMe}_2)_y]$ ^[6] bildet.

Synthetische und strukturelle Untersuchungen an dieser Klasse von Verbindungen zeigen neue Aspekte für die Chemie von Metallkomplexen mit sechsfach koordiniertem Zentralatom auf. Darüber hinaus sind diese Studien wichtig für die Entwicklung von Titansulfid-Kathoden für Batterien. Wir werden unsere Bemühungen fortsetzen, homoleptische Titan-Komplexe mit einzähligen Thiolatoliganden zu synthetisieren und die Chemie dieser Verbindungsklasse in Lösung aufzuklären.

Experimentelles

Alle Reagentien wurden käuflich erworben und, soweit nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Sämtliche Lösungsmittel wurden frisch destilliert: Hexan und THF über Na/Benzophenon und CH_2Cl_2 über P_2O_5 . Alle experimentellen Arbeiten wurden unter Inertgas durchgeführt.

[NMe₂H₂]⁺-1. Ein Glaskolben, der [Ti(NMe₂)₄] (0.450 g, 2 mmol) in 30 cm³ THF enthält, wurde in flüssigen Stickstoff eingetaucht und MeSH (0.78 cm³, 14 mmol, Sdp. 6 °C) wurde auf einmal hinzugefügt. Beim Erwärmen auf 21 °C wechselte die Farbe von zunächst blaßgelb nach dunkelrotbraun. Die Lösung wurde 20 h bei 21 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum ohne Erwärmung der Lösung verdampft und der resultierende dunkelrote, mikrokristalline Feststoff wurde im Vakuum 2 h getrocknet. Korrekte C,H,N-Analyse.

Einkristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung wurden aus einer gesättigten Hexan/ CH_2Cl_2 -Lösung bei -10 °C nach einer Woche erhalten.

2: Ein Glaskolben, der [Ti(NMe₂)₄] (0.450 g, 2 mmol) in 30 cm³ THF enthält, wurde in eine Trockeneis/Aceton-Mischung eingetaucht. MeSH (0.45 cm³, 8 mmol) wurde auf einmal hinzugefügt. Beim Erwärmen auf 21 °C wechselte die Farbe von blaßgelb nach dunkelrotbraun. Die Lösung wurde weitere 20 h bei 21 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum unter Erwärmen (Wasserbad) verdampft. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erstarrte der anfänglich ölige Rückstand. Der dunkelrotbraune Feststoff wurde in einer Mischung von 50 cm³ Hexan und 100 cm³ CH_2Cl_2 gelöst und bei -10 °C aufbewahrt. Auf diese Weise konnten dunkelrotbraune, für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle erhalten werden. Korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 22. März 1994 [Z 6786]

- [1] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper & Row, New York, 1983, Kap. 10.
- [2] J. L. Martin, J. Takats, *Can. J. Chem.* 1989, 67, 1914–1923, zit. Lit.; D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.* 1977, 23, 1–65.
- [3] P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4114–4116.
- [4] J. Wegener, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 1213–1218.
- [5] M. Könemann, W. Stüer, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *Polyhedron* 1994, 13, 1415–1425.
- [6] M. Bochmann, I. Hawkins, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 344–345.
- [7] C. H. Winter, T. S. Lewkebandara, J. W. Proscia, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3807–3808.
- [8] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121–185; C. A. McAuliffe, D. S. Barratt in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. III (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, Kap. 31, S. 323–361.
- [9] a) C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 428–439; b) G. A. Sigel, P. P. Power, *ibid.* 1987, 26, 2819–2822.
- [10] D. C. Bradley, P. A. Hammersley, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1894–1896.
- [11] NMR-Daten von [NMe₂H₂]⁺-1: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 21 °C): δ = 3.59 (s, Ti-SMe), 3.13 (s, Ti-SMe), 2.42 (s, NMe), 2.04 (br d, SMe), 1.22 (br q, SH); ¹³C-NMR (CDCl₃, 21 °C, APT): δ = 29.6 (primär, Ti-SMe), 28.0 (primär, Ti-SMe).
- [12] Kristallstrukturen von [NMe₂H₂]⁺-1 und 2: [NMe₂H₂]⁺-1: C₁₁H₃₅Ti₂NS₂; M = 565.78; monoklin, $P2_1/a$; a = 16.366(4), b = 8.789(1), c = 19.187(2) Å, β = 111.20(1)°; V = 2573(1) Å³; Z = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.46 g cm⁻³; $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71073 Å; μ = 13.2 cm⁻¹; T = 0.253 ± 1 K; R = 0.032 für 3173 symmetrieunabhängige Reflexe ($F_o^2 > 3.0\sigma(F_o^2)$) aus 5570 gemessenen Reflexen, 348 verfeinerte Parameter. 2: C₁₂H₃₆Ti₃S₁₂; M = 708.89; hexagonal, $R\bar{3}$; a = 13.059(3), c = 29.470(4) Å; V = 4352(3) Å³; Z = 6; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.62 g cm⁻³; $\rho_{\text{calc.}}$ = 1.59 g cm⁻³; $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71073 Å; μ = 16.3 cm⁻¹; T = 173 ± 1 K; R = 0.031 für 1580 symmetrieunabhängige Reflexe ($F_o^2 > 3.0\sigma(F_o^2)$) aus 2160 gemessenen Reflexen. Lösung der Struktur von [NMe₂H₂]⁺-1 (2): Messung mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, ω -2 θ Scan, $2\theta_{\text{max}}$ = 52.0°; Korrektur der anisotropen Abnahme von I von 0.983 bis 1.043 (von 0.943 bis 1.010), empirische Absorptionskorrektur von I von 0.844 bis 0.998 (von 0.973 bis 0.999), Lösung mit Direkten Methoden – MULTAN (SIR), Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung, minimierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, der Wichtungsfaktor w ist definiert als $4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$, Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert (Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen und in der Verfeinerung mit B_{iso} = 5.0 Å² als „riding“-Atome eingeschlossen), S = 1.06 (1.76), größte Verschiebung ≤ 0.01 σ , größter Peak in der Differenz-Fourier-Karte 0.34(7) e Å⁻³ (0.43(9) e Å⁻³), kleinster Peak -0.12(7) e Å⁻³ (-0.27(9) e Å⁻³). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* 1989, 8, 2836–2843.
- [14] T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 122–132.
- [15] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 1748–1756.

- [16] [Ti(S₂C₂H₄)₃]²⁺: siehe Lit. [9a]; Anion 1 von [Ti(S₂C₄H₄)₃]²⁻: J. H. Welch, R. D. Bereman, P. Singh, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 68–73; [Zr(S₂C₆H₄)₃]²⁻: M. Cowie, M. J. Bennett, *ibid.* 1976, 15, 1595–1603.
- [17] NMR-Daten von 2: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 21 °C): δ = 3.56 (s, Ti-SMe), 3.12 (s, Ti-SMe); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 21 °C): δ = 29.55 (primär, Ti-SMe), 28.35 (primär, Ti-SMe).
- [18] S. Ciurli, M. Carrié, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3493–3501, zit. Lit.
- [19] A. Demolliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* 1986, 5, 1457–1464; K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Inoue, A. Nakamura, K. Miki, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7766–7777.

Benzobis(thiadiazole) mit hypervalenten Schwefelatomen: neuartige Heterocyclen mit hohen Elektronenaffinitäten und kurzen intermolekularen Abständen zwischen Heteroatomen**

Katsuhiko Ono, Shoji Tanaka und Yoshiro Yamashita*

Heterocyclen mit hypervalenten Schwefelatomen haben bedingt durch ihre außergewöhnlichen elektronischen Strukturen und Reaktivitäten großes Interesse gefunden^[1]. 1,2,5-Thiadiazolringe mit einem vierwertigen Schwefelatom sind stabiler als die analogen Thiophenringe, wie dies das stabile Pyrazinderivat **1**^[2] und der stabile Bicyclus **2**^[3] belegen^[***]. **1** ist ein starker Elektronenakceptor^[4] und bildet durch Wechselwirkungen zwischen hypervalenten S-Atomen und N-Atomen benachbarter Moleküle eine bandartige Struktur. Von dem Heterocyclus **3a** sollte man eine hohe Elektronenaffinität und eine einzigartige Netzstruktur erwarten. Die Verbindung ähnelt dem Grundgerüst von Bis([1,2,5]thiadiazolo)tetracyanindimethan (BTDA-TCNQ) **4**, das in organischen Metallen als Elektronenakceptor fungiert und schichtartige, S···N≡C-verknüpfte Netzstrukturen bildet^[5]. An Derivaten sind bislang lediglich die aus **4** zugänglichen Verbindungen **5** bekannt^[6]. Wir konnten nun die λ^2 , λ^4 -Benzobis(thiadiazol)-Derivate **3b** und **3c** sowie die analogen Selenadiazole **6b** und **6c** synthetisieren und charakterisieren. Von **3b** wurde zudem die Kristallstruktur analysiert.

Die Reduktion des Dinitrobenzothiadiazols **7a**^[7] mit Eisenstaub in Essigsäure ergab das Diamin **8a**^[8]. Durch dessen Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur wurde der Heterocyclus **3b** in 74 % Ausbeute erhalten. Das analoge Selenderivat **6b** entstand in einer Ausbeute von 40 % aus dem Diamin **8a** und Selendioxyd. Die Palladium-katalysierte Kupplung ([PdCl₂(PPh₃)₂]) des Bromids **7a** mit Tributylphenylstannan^[9] in Tetrahydrofuran ergab **7b**, das mit Eisenstaub

[*] Prof. Dr. Y. Yamashita, K. Ono, Dr. S. Tanaka
Department of Structural Molecular Science
The Graduate University for Advanced Studies
und

Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)
Telefax: Int. + 564/54-2254

[**] Diese Arbeit wurde durch Forschungsspenden der Japan Society for the Promotion of Science for Young Scientists gefördert. Prof. Dr. K. Tanaka, Institute for Molecular Science, danken wir für die Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchung und Prof. Dr. S. Hirayama, Kyoto Institute of Technology, für die Messung des Fluoreszenzspektrums von **3c**.

[***] Bei den Verbindungen **1–3** und **5** ist nur eine der beiden äquivalenten Resonanzstrukturen gezeigt. Für die Beschreibung von **6** ist die Resonanzstruktur mit hypervalentem Se vernachlässigbar.