

Darstellung von [Dimethylamino(thiocarbonyl)thioamido]titan(IV)-dihalogeniden – Verbindungen mit kurzen Ti–N-Bindungen

Birgit Meller-Rehbein, Herbert W. Roesky* und Mathias Noltemeyer

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

Eingegangen am 27. August 1990

Key Words: Titanium complexes / Short bonds, Ti–N

Preparation of [Dimethylamino(thiocarbonyl)thioamido]titan(IV) Dihalides – Compounds with Short Ti–N Bonds

Reaction of $\text{Me}_2\text{NC(S)SN(SiMe}_3)_2$ (**1**) with TiCl_4 and TiBr_4 yields $\text{Me}_2\text{NCSNTi}(\text{Cl}_2)\text{S}$ (**2**) and $\text{Me}_2\text{NCSNTi}(\text{Br}_2)\text{S}$ (**3**). Treatment of **2** and **3** with pyridine (py) leads to the solvates

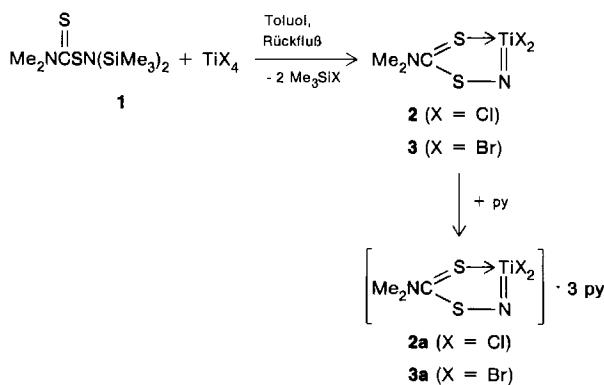
$\text{Me}_2\text{NCSNTi}(\text{X}_2)\text{S} \cdot 3 \text{ py}$ [**2a** ($\text{X} = \text{Cl}$), **3a** ($\text{X} = \text{Br}$)]. These adducts have been characterized by X-ray structure determination.

Verbindungen mit kurzen Ti–N-Bindungen haben in letzter Zeit verstärktes Interesse gefunden^{1–3}.

So beobachtet man bei der Reaktion von $\text{Ph}_2\text{P(O)N(SiMe}_3)_2$ mit TiCl_4 die Bildung der achtgliedrigen Ringverbindung $(\text{Ph}_2\text{PONTiCl}_2)_2$ ³), während die homologe Schwefel-Verbindung $\text{Ph}_2\text{P(S)N(SiMe}_3)_2$ mit TiCl_4 aus Pyridin zum acyclischen $\text{Ph}_2\text{P(S)N}=\text{TiCl}_2 \cdot 3 \text{ py}$ führt¹). Das unterschiedliche Verhalten lässt sich durch den oxophilen Charakter des Titan-Atoms erklären. Wir haben jedoch an acyclischen und cyclischen $\text{R}_n\text{P}=\text{N}=\text{ML}_m$ -Verbindungen zeigen können, daß die Resonanzstruktur $\text{R}_n\text{P}=\text{N}=\text{ML}_m$ ($n = 3$) ein großes Gewicht hat, wie durch Struktur- und elektrochemische Untersuchungen belegt werden konnte; diese Iminato-Komplexe weisen kurze M–N-Bindungen auf^{4–6}. In den oben aufgeführten Beispielen könnte zur Stabilisierung der Ti=N-Bindung das Phosphor-Atom eine entscheidende Rolle spielen. Um dies zu überprüfen, haben wir Untersuchungen mit Phosphor-freien Liganden durchgeführt. Wir berichten im folgenden über Reaktionen von Titanhalogeniden mit $\text{Me}_2\text{NC(S)SN(SiMe}_3)_2$ ⁷ (**1**).

Ergebnisse

Die Reaktion von TiCl_4 und TiBr_4 mit $\text{Me}_2\text{NC(S)SN(SiMe}_3)_2$ (**1**) in Toluol führt zu den Verbindungen **2** und **3**.



2 und **3** sind rote Feststoffe. Da das Rohprodukt **3** nur in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ausreichend für die Aufnahme der NMR-Spektren löslich ist, wurden Elementaranalysen durchgeführt, um sicherzugehen, daß die Abspaltung von zwei Äquivalenten Bromtrimethylsilan schon beim Erhitzen in Toluol und nicht Basen-induziert erfolgt.

Werden **2** und **3** aus heißem Pyridin (py) umkristallisiert, so entsteht dunkelgrünes $\text{Me}_2\text{NCSNTi}(\text{Cl}_2)\text{S} \cdot 3 \text{ py}$ (**2a**) und tiefgrünes $\text{Me}_2\text{NCSNTi}(\text{Br}_2)\text{S} \cdot 3 \text{ py}$ (**3a**). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a** und **3a** zeigen bei Raumtemperatur zwei einander überlappende breite Signale für die Methyl-Protonen, die auf Nichtäquivalenz dieser Gruppen hinweisen.

Analoges konnte bereits bei Tieftemperaturmessungen von **1** festgestellt werden⁷). Temperaturabhängige Messungen waren aufgrund der schlechten Löslichkeit von **2a** und **3a** in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ nicht möglich. Massenspektrometrische Untersuchungen [EI (70 eV), FI, FD] lieferten ebenfalls keine verwertbaren Ergebnisse.

Röntgenstrukturanalysen, die an Einkristallen von **2a** und **3a** durchgeführt wurden, führten zur endgültigen Klärung des Molekulaufbaus.

Kristallstrukturen von **2a** und **3a**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **2a**. Dabei fällt auf, daß nur zwei der drei Pyridin-Moleküle an das Titan-Atom koordiniert sind, das eine verzerrt oktaedrische Umgebung aufweist. Dieser Befund steht im Gegensatz zur Struktur von $\text{Ph}_2\text{P(S)N}=\text{TiCl}_2 \cdot 3 \text{ py}$ ¹), dort beobachtet man die Koordination dreier Pyridin-Moleküle an das Titan-Atom und keine Wechselwirkung mit dem Schwefel-Atom. **2a** und **3a** haben im Rahmen der Meßgenauigkeit planare $\text{C}_2\text{NCS}_2\text{NTi}$ -Gerüste.

Die Ti–N-Bindungslängen sind in **2a** [$\text{Ti}–\text{N}(1) 176.4(2)$ pm] und **3a** [$\text{Ti}–\text{N}(1) 175.8(4)$ pm] nahezu gleich, aber gegenüber $\text{Ph}_2\text{P(S)N}=\text{TiCl}_2 \cdot 3 \text{ py}$ [$\text{Ti}–\text{N} 172.0(2)$ pm]¹ merklich aufgeweitet. Wir führen das auf die Koordination des Schwefel-Atoms [S(2)] an das Titan-Atom zurück. Dies hat zur Folge, daß der $\text{C}(1)–\text{S}(2)$ -Abstand [**2a**: 170.8(3), **3a**:

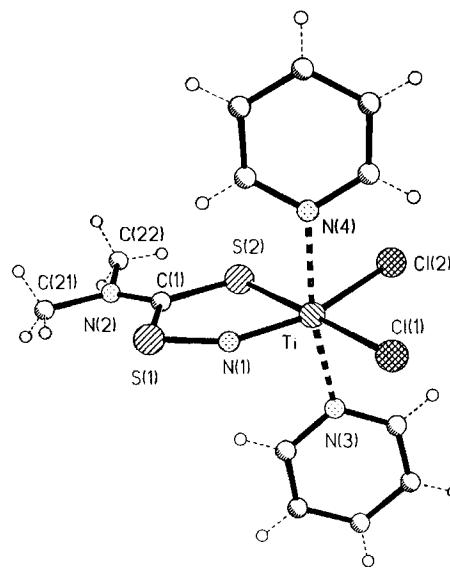


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** (ohne das nichtkoordinierte Pyridin-Molekül)

170.2(5) pm] gegenüber dem Edukt **1** [165.5(5) pm]⁷ verlängert ist. Insgesamt überwiegt jedoch die starke Ti—N(1)-Bindung, die zu einer kurzen S(1)—N(1)-Bindungslänge [**2a**:

Tab. 1. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerungen zu **2a** und **3a**

	2a	3a
Formel	C ₁₈ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ S ₂ Ti	C ₁₈ H ₂₁ Br ₂ N ₅ S ₂ Ti
Molmasse	490.3	579.2
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C ₂ /c	C ₂ /c
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [pm]	1889.1(1)	1914.6(2)
<i>b</i> [pm]	1263.2(1)	1305.5(1)
<i>c</i> [pm]	1945.6(2)	1922.9(1)
β [°]	94.04(1)	95.09(1)
<i>V</i> [nm ³]	4.6313(6)	4.7874(8)
<i>Z</i>	8	8
Qber. [Mg m ⁻³]	1.41	1.61
$\mu_{Mo-K\alpha}$ [mm ⁻¹]	0.785	3.842
STOE Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), Mo-K α , $T = 20^\circ\text{C}$, profilop-timierte $2\Theta_{\text{obs}}$ -Abastungen		
Kristallgröße [mm]	0.4 × 0.4 × 0.8	0.4 × 0.4 × 0.4
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Transmission, min/max	0.25/0.29	0.22/0.37
Reflexe bis $2\Theta_{\text{max}}$ [°]	45	45
gemessen	4901	5567
symmetrieunabhängig	3012	3119
R_{int}	0.012	0.023
beobachtete Reflexe <i>m</i>	2723	2552
[$ F_o > 3 \cdot \sigma(F_o)$]		
verfeinerte Parameter <i>n</i>	253	254
Übereinstimmungsgüte:		
$[\Sigma w(F_o - F_c)^2/m - n)]^{1/2}$	2.57	1.44
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.035	0.039
$wR = R_g = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma F_o ^2]$	0.040	0.043
Wichtungsschema:		
$w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + g F_o ^2]$; g	0.0001	0.0004
Restelektronendichte [10 ⁶ e pm ⁻³]:		
max/min	0.4/−0.4	0.4/−0.5
Programme: SHELXS-86, Göttingen 1986; SHELX76, Cambridge 1976		

161.9(3); **3a**: 163.0(4) pm] im Vergleich zu **1** [167.3(4) pm] führt. Auch der große S(1)—N(1)—Ti(1)-Winkel [**2a**: 141.0(2); **3a**: 140.5(2)°] spricht für merkliche Doppelbindungsanteile in der Ti—N(1)-Bindung. Weiterhin deuten die

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] von **2a**; *U*(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors

	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Ti	3137(1)	6424(1)	8247(1)	38(1)
C1(1)	4230(1)	5567(1)	8538(1)	58(1)
C1(2)	2788(1)	5564(1)	7147(1)	50(1)
S(1)	2537(1)	8203(1)	9214(1)	51(1)
C(1)	1832(2)	8118(2)	8586(2)	41(1)
S(2)	1925(1)	7239(1)	7932(1)	43(1)
N(1)	3063(1)	7309(2)	8940(1)	44(1)
N(2)	1272(1)	8727(2)	8638(1)	50(1)
C(21)	1252(2)	9502(3)	9193(2)	69(1)
C(22)	693(2)	8742(3)	8101(2)	66(1)
N(3)	2618(1)	5064(2)	8746(1)	42(1)
C(31)	2223(2)	5216(3)	9281(2)	56(1)
C(32)	1926(2)	4403(3)	9630(2)	69(2)
C(33)	2021(2)	3384(3)	9416(2)	64(1)
C(34)	2415(2)	3203(3)	8863(2)	58(1)
C(35)	2705(2)	4059(2)	8546(2)	49(1)
N(4)	3705(1)	7571(2)	7621(1)	45(1)
C(41)	4141(2)	7240(3)	7143(2)	52(1)
C(42)	4485(2)	7921(3)	6732(2)	61(1)
C(43)	4378(2)	8994(3)	6802(2)	67(2)
C(44)	3943(2)	9347(3)	7283(2)	62(1)
C(45)	3616(2)	8617(2)	7685(2)	50(1)
N(5)	4726(6)	1116(7)	9073(5)	206(5)
C(51)	4306(3)	1960(10)	8992(3)	142(4)
C(52)	4393(4)	2774(7)	9374(5)	129(4)
C(53)	4912(6)	2789(8)	9843(4)	136(4)
C(54)	5351(4)	2057(11)	9920(4)	176(6)
C(55)	5223(6)	1213(8)	9517(8)	225(8)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] von **3a**; *U*(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors

	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Ti	1872(1)	3539(1)	1764(1)	38(1)
Br(1)	716(1)	4440(1)	1432(1)	58(1)
Br(2)	2262(1)	4407(1)	2969(1)	50(1)
S(1)	2452(1)	1836(1)	776(1)	48(1)
C(1)	3154(2)	1926(3)	1415(3)	39(1)
S(2)	3065(1)	2746(1)	2089(1)	43(1)
N(1)	1930(2)	2699(3)	1058(2)	42(1)
N(2)	3717(2)	1356(3)	1341(2)	48(1)
C(21)	3747(3)	658(4)	753(3)	67(2)
C(22)	4300(3)	1346(5)	1885(3)	71(2)
N(3)	2382(2)	4869(3)	1266(2)	43(1)
C(31)	2772(3)	4708(4)	734(3)	56(2)
C(32)	3051(3)	5498(4)	373(3)	69(2)
C(33)	2942(3)	6479(5)	572(3)	69(2)
C(34)	2554(3)	6671(4)	1112(3)	59(2)
C(35)	2280(3)	5843(4)	1449(3)	49(2)
N(4)	1298(2)	2431(3)	2386(2)	45(1)
C(41)	1391(2)	1420(4)	2308(3)	51(2)
C(42)	1072(3)	696(4)	2701(3)	61(2)
C(43)	638(3)	1034(5)	3190(3)	67(2)
C(44)	543(3)	2053(5)	3268(3)	60(2)
C(45)	879(2)	2737(4)	2863(3)	52(2)
N(5)	-720(5)	1782(12)	-1050(5)	192(3)
C(51)	-274(7)	1046(10)	-919(8)	219(3)
C(52)	231(8)	1132(11)	-552(11)	259(3)
C(53)	322(6)	1882(14)	-129(7)	193(3)
C(54)	-70(8)	2643(9)	-178(6)	154(3)
C(55)	-600(6)	2627(9)	-631(8)	159(3)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] in **2a** (X = Cl) und **3a** (X = Br)

	2a	3a		2a	3a
Ti-X(1)	236,4(1)	253,8(1)	Ti-X(2)	244,8(1)	262,7(1)
Ti-S(2)	254,6(1)	253,4(1)	Ti-N(1)	176,4(2)	175,8(4)
Ti-N(3)	223,3(2)	224,7(4)	Ti-N(4)	221,8(3)	222,8(4)
S(1)-C(1)	174,5(3)	174,2(4)	S(1)-N(1)	161,9(3)	163,0(4)
C(1)-S(2)	170,8(3)	170,2(5)	C(1)-N(2)	131,8(4)	132,8(6)
<hr/>					
	2a	3a		2a	3a
X(1)-Ti-X(2)	100,5(1)	101,3(1)	X(1)-Ti-S(2)	176,6(1)	176,4(1)
X(2)-Ti-S(2)	77,7(1)	77,3(1)	X(1)-Ti-N(1)	102,8(1)	102,0(1)
X(2)-Ti-N(1)	156,6(1)	156,7(1)	S(2)-Ti-N(1)	79,0(1)	79,5(1)
X(1)-Ti-N(3)	87,0(1)	86,4(1)	X(2)-Ti-N(3)	86,5(1)	86,7(1)
S(2)-Ti-N(3)	90,0(1)	90,3(1)	N(1)-Ti-N(3)	95,4(1)	95,3(1)
X(1)-Ti-N(4)	89,0(1)	88,5(1)	X(2)-Ti-N(4)	85,4(1)	85,6(1)
S(2)-Ti-N(4)	93,7(1)	94,6(1)	N(1)-Ti-N(4)	94,2(1)	94,4(1)
N(3)-Ti-N(4)	170,2(1)	169,8(2)	C(1)-S(1)-N(1)	100,5(1)	100,1(2)
S(1)-C(1)-S(2)	116,6(2)	117,2(3)	S(1)-C(1)-N(2)	119,2(2)	118,0(4)
S(2)-C(1)-N(2)	124,2(2)	124,8(3)	Ti-S(2)-C(1)	102,8(1)	102,6(2)
Ti-N(1)-S(1)	141,0(2)	140,5(2)			

zu N(1) *trans* stehenden Halogen-Atome [**2a**: Ti—Cl(2) 244,8(1); **3a**: Ti—Br(2) 262,7(1) pm] mit ihren langen Ti—X-Bindungen gegenüber den *cis*-ständigen [**2a**: Ti—Cl(1) 236,4(1); **3a**: Ti—Br(1) 253,8(1) pm] auch auf die starke Ti—N(1)-Wechselwirkung hin.

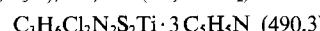
Die Ti—N-Abstände der koordinierten Pyridin-Moleküle [Mittelwert **2a**: Ti—N 222,5; **3a**: Ti—N 223,8 pm] stimmen mit den Werten in der ähnlichen Titan-Verbindung $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}=\text{TiCl}_2$ überein¹⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der VW-Stiftung für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche werden unter getrocknetem N_2 mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. — IR: Bio-Rad FTS-7, 3250-SPC, Nujol-Verreibung; es werden jeweils die stärksten Banden mitgeteilt. — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WP 80 SY; Referenz TMS. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen, und analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie.

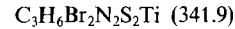
[*Dimethylamino(thiocarbonyl)thioamido]titan(IV)-dichlorid* (**2**) und Addukt **2** · 3py (**2a**): Zu einer Lösung von 1,6 g (8,6 mmol) TiCl_4 in 40 ml Toluol wird bei -78°C langsam eine Lösung von 2,4 g (8,6 mmol) **1** in 30 ml Toluol getropft. Nach 14stdg. Röhren wird die dunkelrote Reaktionslösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Man erhält 2,0 g (92%) **2** als dunkelrotes Pulver. Umkristallisation aus Pyridin liefert 2,2 g (52% bezogen auf TiCl_4) dunkelgrüne Kristalle von **2a**, Schmp. 207°C . — IR (Nujol/NaCl): $\tilde{\nu} = 1601 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1530 sst, 1445 sst, 1400 st, 1255 st, 1216 st, 1070 st, 1050 st, 1011 st, 962 st, 760 st, 694 sst, 638 sst, 574 sst. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 8.6-8.8, 7.1-7.7$ (m, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); 3,0, 3,2 (br., NMe_2).



Ber. C 44.1 H 4.3 Cl 14.5 N 14.3

Gef. C 43.4 H 4.8 Cl 14.3 N 13.9

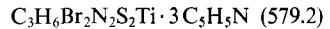
[*Dimethylamino(thiocarbonyl)thioamido]titan(IV)-dibromid* (**3**) und Addukt **3** · 3py (**3a**): 1,5 g (4,1 mmol) TiBr_4 werden in 40 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 1,1 g (4,1 mmol) **1** umgesetzt. Nach 12stdg. Röhren wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das entstandene rote Pulver wird abfiltriert. Man erhält 1,1 g (78%) **3**.



Ber. C 10.5 H 1.8 Br 46.7 N 8.2

Gef. C 11.0 H 2.0 Br 45.7 N 7.9

Umkristallisieren aus Pyridin liefert 1,2 g (51% bezogen auf TiBr_4) tiefgrünes **3a**, Schmp. 226°C . — IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu} = 1552 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1398 sst, 1246 st, 1167 st, 878 st, 660 sst, 563 st, 463 st, 395 sst. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 8.6-8.8, 7.1-7.7$ (m, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); 3,0, 3,2 (br., NMe_2).



Ber. C 37.3 H 3.7 Br 27.6 N 12.1

Gef. C 36.6 H 3.6 Br 30.7 N 12.0

Röntgenstrukturanalysen von **2a** und **3a**⁸⁾: Einzelheiten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Tab. 2 und 3 enthalten die Atomparameter von **2a** und **3a**, Tab. 4 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Abb. 1 zeigt den für **2a** und **3a** isotopen und isostrukturellen Komplex mit 2 Pyridin-Molekülen. Ein drittes Pyridin-Molekül übt keine Wechselwirkungen aus. Es besitzt daher hohe thermale Bewegung, und Fehlordnungen können nicht ausgeschlossen werden.

CAS-Registry-Nummern

2: 130934-55-3 / **2a**: 130934-59-7 / 3: 130934-54-2 / **3a**: 130934-57-5

¹⁾ H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 669.

²⁾ J. E. Hill, R. D. Profillet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **102** (1990) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 664.

³⁾ M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.

⁴⁾ H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1309.

⁵⁾ H. W. Roesky, T. Tojo, M. Ilemann, D. Westhoff, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 877.

⁶⁾ H. W. Roesky, F. Schrumpf, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 35.

- ⁷⁾ G. Schubert, G. Kiel, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **574** (1989) 153; G. Schubert, G. Gattow, *ibid.* **572** (1989) 126; G. Schubert, G. Gattow, *ibid.* **573** (1989) 75.
⁸⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft

B. Meller-Rehbein, H. W. Roesky, M. Noltemeyer

für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54810, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[286/90]