



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	C2/c	C2/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
<i>Q</i> _{ber.} [Mg m ⁻³]	1.41	1.61
$\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	0.785	3.842
STOE Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), Mo-K α , <i>T</i> = 20°C, profiloptimierte 2 Θ -Abtastungen		
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 Θ_{max} [°]	45	45
gemessen	4901	5567
symmetrieunabhängig	3012	3119
<i>R</i> _{int}	0.012	0.023
beobachtete Reflexe <i>m</i> [<i> F_o </i> > 3 · σ (<i> F_o </i>)]	2723	2552
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
$wR = R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2/\Sigma w F_o ^2]^{1/2}$	0.040	0.043
Wichtungsschema:		
$w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + g F_o ^2]$; <i>g</i>	0.0001	0.0004
Restelektronendichte [10 ⁶ 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)
Cl(1)	4230(1)	5567(1)	8538(1)	58(1)
Cl(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 [°] in **2a** (X = Cl) und **3a** (X = Br)

	<u>2a</u>	<u>3a</u>		<u>2a</u>	<u>3a</u>
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)

	<u>2a</u>	<u>3a</u>		<u>2a</u>	<u>3a</u>
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 Ph₂P(S)N=TiCl₂ 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 N₂ mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: Bio-Rad FTS-7, 3250-SPC, Nujol-Verreibung; es werden jeweils die stärksten Banden mitgeteilt. – ¹H-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) TiCl₄ 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. Rühren 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 TiCl₄) dunkelgrüne Kristalle von **2a**, Schmp. 207°C. – IR (Nujol/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1601 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. – ¹H-NMR (C₅D₅N): δ = 8.6–8.8, 7.1–7.7 (m, C₅H₅N); 2.9, 3.1 (br., NMe₂).

C₃H₆Cl₂N₂S₂Ti · 3C₅H₅N (490.3)
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) TiBr₄ werden in 40 ml Toluol gelöst und bei –78°C mit 1.1 g (4.1 mmol) **1** umgesetzt. Nach 12stdg. Rühren wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das entstandene rote Pulver wird abfiltriert. Man erhält 1.1 g (78%) **3**.

C₃H₆Br₂N₂S₂Ti (341.9)
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 TiBr₄) tiefgrünes **3a**, Schmp. 226°C. – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1552 cm^{–1} sst, 1398 sst, 1246 st, 1167 st, 878 st, 660 sst, 563 st, 463 st, 395 sst. – ¹H-NMR (C₅D₅N): δ = 8.6–8.8, 7.1–7.7 (m, C₅H₅N); 3.0, 3.2 (br., NMe₂).

C₃H₆Br₂N₂S₂Ti · 3C₅H₅N (579.2)
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** isotypen 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. Profilet, 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. Schruppf, 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

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]