

# Cyclische Metall(IV)-amide

Wolfgang A. Herrmann\*, Michael Denk, Rolf W. Albach, Joachim Behm und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München

Eingegangen am 28. August 1990

**Key Words:** Metallacycles / Titanium complexes / Vanadium complexes / Chromium complexes / Amides, silylated / Electrochemistry

## Cyclic Metal(IV) Amides

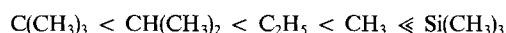
Synthesis and structure of cyclic amide complexes of quadrivalent titanium, vanadium, and chromium are described, and their electrochemical behavior is investigated by cyclic voltammetry. The novel amides of formula  $ML_2$  ( $M = Ti$ , (**3b**);  $M = V$ , (**3c**);  $M = Cr$ , (**3d**);  $L = [(CH_3)_3SiNCH_2CH_2NSi(CH_3)_3]$ ) are formed by reaction of the halide adducts  $MCl_3(THF)_3$  with the dilithium salt  $Li_2L$  with concomitant disproportionation. Formation of **3d** proceeds via the complex  $[3d]^\ominus$  and requires

additional oxidation with oxygen or iodine. An X-ray crystal-structure determination of **3b** reveals the titanium atom in strongly distorted tetrahedral environment with approximate symmetry  $D_{2d}$ . The amide complexes **3b–d** are monomeric, thermally stable, and sublime readily without decomposition; they are very sensitive to water and soluble in all common organic solvents.

Titan(IV)-dialkylamide des Typs  $(R^1R^2N)_4Ti$  (**1**) sind in größerer Zahl bekannt<sup>1–3</sup>. Sie sind als Polymerisationskatalysatoren<sup>4</sup>, als Gruppenüberträger für nucleophile Dialkylamino-Fragmente<sup>5</sup> und als Vorstufen zur Abscheidung von Titancarbonitrid  $Ti(C,N)$  aus der Gasphase<sup>6</sup> oder aus löslichen Vorstufen<sup>7</sup> von Interesse. Für Katalyse und Zersetzung gleichermaßen von Bedeutung ist die ungewöhnlich leichte intramolekulare CH-Aktivierung der Titan(IV)-amide<sup>8–10</sup>. Vanadium(IV)-<sup>1,11–13</sup> und Chrom(IV)-amide<sup>1,25</sup> sind bekannt, über analoge Anwendungsmöglichkeiten liegen aber keine Erkenntnisse vor. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über Synthese und Struktur des spirocyclischen Titan(IV)-amids **3b** sowie über die formelanalogen Vanadium(IV)- und Chrom(IV)-Komplexe **3c** und **3d**.

## A. Stabilität von Titan(IV)-alkylamiden

Die Thermostabilität von Titan(IV)-amiden **1** sinkt mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Substituenten  $R$ <sup>14,15</sup>. Der Übergang von den reinen Dialkylamiden des Titans zu den gemischten Alkyl(silyl)amiden erhöht deren thermische Stabilität beträchtlich<sup>15</sup>, und zwar in der Reihenfolge:



Die Sonderstellung der Trimethylsilyl-substituierten Titan(IV)-amide hat vermutlich elektronische Gründe, denn die sterisch vergleichbaren Titan(IV)-(isopropyl- und trimethylsilylamide) stehen am entgegengesetzten Ende der Stabilitätsskala.

Cyclische Titan(IV)-amide sind stabiler als offenkettige<sup>15</sup>. Sowohl endocyclische als auch exocyclische Silyl-Substitution erhöht die thermische Stabilität<sup>14</sup>.

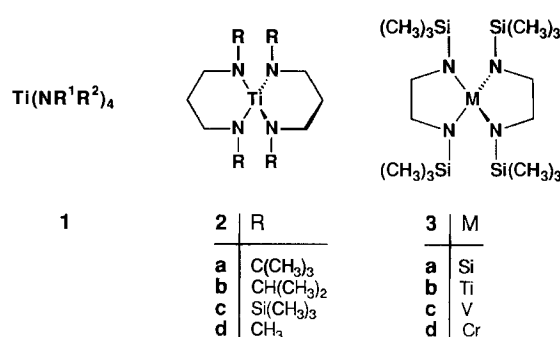
Für Vanadium(IV)- und Chrom(IV)-amide sind hinsichtlich der Abhängigkeit ihrer thermischen Stabilität von der

Natur des Liganden noch keine Aussagen möglich. (Zur Stabilität von Metall(III)-amiden siehe Abschnitt B.)

## B. Synthesen

Spirocyclische Amidotitan(IV)-Komplexe des Typs **2** wurden erstmals von Bürger und Wiegel beschrieben<sup>11</sup> (Schema 1). Bekannt sind auch Titanacyklen der Ringgröße 4–6, die gleichzeitig die Ringglieder  $>NR$  und  $>SiR_2$  enthalten<sup>14–21</sup>. Unbekannt für Übergangsmetalle war hingegen die Stoffklasse **3**.

Schema 1. Titan(IV)-amide



Wir beschreiben die Synthese der drei isostrukturellen Metall(IV)-amide des Titans (**3b**), Vanadiums (**3c**) und Chroms (**3d**); vgl. Schema 2.

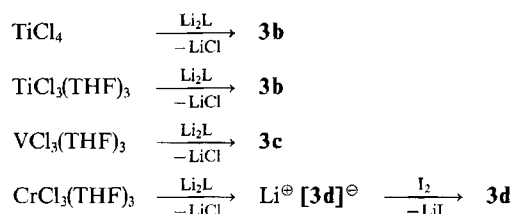
Wie wir fanden, ist das spirocyclische Titan(IV)-amid **3b** einfach und in hohen Ausbeuten aus Titan(IV)-chlorid und Dilithium-[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)ethyldiamid] ( $Li_2L$ ) in *n*-Hexan zugänglich. Die Umsetzung von  $TiCl_3(THF)_3$  mit  $Li_2L$  in THF führt nicht wie erwartet zum at-Komplex

[3b]<sup>⊖</sup> des dreiwertigen Titans, sondern unter Disproportionierung zu 3b und nicht näher identifizierten niedervalenten Titan-Verbindungen (Hydrolyse unter Wasserstoff-Entwicklung). Der [3b]<sup>⊖</sup> entsprechende Chrom(IV)-Komplex [3d]<sup>⊖</sup> ist als Lithium-Salz unter gleichen Reaktionsbedingungen isolierbar.

Die thermische Disproportionierung von Metall(III)-amiden in Metall(II)- und Metall(IV)-amide ist für M = Ti<sup>22, 24)</sup>, M = V<sup>24)</sup> und M = Cr<sup>25)</sup> wiederholt beobachtet worden. Die dabei erzielbare Ausbeute an Metall(IV)-amid liegt aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion bei maximal 50% des eingesetzten Metall(III)-amids. Die Thermolyse erfordert Temperaturen von 60–150°C und unterbleibt bei sterisch anspruchsvollen Amido-Liganden<sup>25)</sup>. Im vorliegenden Fall findet die Disproportionierung bereits bei Raumtemperatur und in Lösung statt. Aufgrund der Ausbeute an Titan(IV)-amid [63% 3b bezogen auf TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] muß eine über die Stufe des zweiwertigen Titans hinausgehende Reduktion angenommen werden. Wie die cyclovoltammetrische Untersuchung von 3b ergab (vgl. Abschnitt D), ist der at-Komplex [3b]<sup>⊖</sup> ein unerwartet starkes Reduktionsmittel (*E*<sub>1/2</sub> = −1.91 V). Der Redoxschritt der Disproportionierung ist wahrscheinlich die Oxidation des at-Komplexes durch noch unumgesetztes MCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> oder LMCl(THF)<sub>n</sub>, das als Primärprodukt der Umsetzung angenommen werden muß.

Analog zur Umsetzung von TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> liefert VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> unter Disproportionierung den tiefroten Vanadium(IV)-Spirocyclus 3c (Schema 2). Bei der Umsetzung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> mit Li<sub>2</sub>L unterbleibt die Disproportionierung; es wird der at-Komplex des dreiwertigen Chroms Li<sup>⊕</sup> [3d]<sup>⊖</sup> isoliert, der mit Iod in hoher Ausbeute zum Chrom(IV)-amid 3d oxidierbar ist.

Schema 2. Synthese von Metall(IV)-amiden



Der at-Komplex [3d]<sup>⊖</sup> kann cyclovoltammetrisch aus 3d erzeugt werden. Wie das Reduktionspotential von −1.01 V

Tab. 1. Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Interplanarwinkel [°] in 3b

Ti–N(1)	190.3(1)	Si–N(1)	172.4(1)
Ti–N(2)	190.6(1)	Si–N(2)	172.4(2)
N(1)–C(1)	146.2(2)	C(1)–C(2)	144.7(3)
N(2)–C(2)	146.7(2)		
N(1)–Ti–N(1')	119.68(9)	Ti–N(1)–Si(1)	131.47(8)
N(1)–Ti–N(2)	91.60(6)	Ti–N(1)–C(1)	108.0(1)
N(2)–Ti–N(2')	117.65(9)	Si–N(1)–C(1)	120.4(1)
N(1)–C(1)–C(2)	115.6(2)		
N(1)–Ti–N(2)/N(1')–Ti–N(2')	87.8(1)		

W. A. Herrmann, M. Denk, R. W. Albach, J. Behm, E. Herdtweck

zeigt, ist [3d]<sup>⊖</sup> durch Luft-Sauerstoff zu 3d oxidierbar, aber ein deutlich schwächeres Reduktionsmittel als die analogen at-Komplexe des Titans und Vanadiums; das Ausbleiben der Disproportionierung im Falle des Chroms ist so verständlich (vgl. Abschnitt D).

Die Verbindungen 3b–d sind unzersetzt sublimierbar, aber äußerst hydrolyseempfindlich. Erwartungsgemäß ist das Zentralatom sterisch gut abgeschirmt: Weder mit Pyridin noch mit Acetonitril konnten Addukte erhalten werden (NMR-Kontrolle).

### C. Strukturen

Der Spirocyclus 3b kristallisiert aus *n*-Hexan bei −30°C in Kristallen der monoklinen Raumgruppe C2/c. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Verbindung, Abb. 2 eine perspektivische Darstellung mit van-der-Waals-Radien (s. auch Tab. 1, 2).

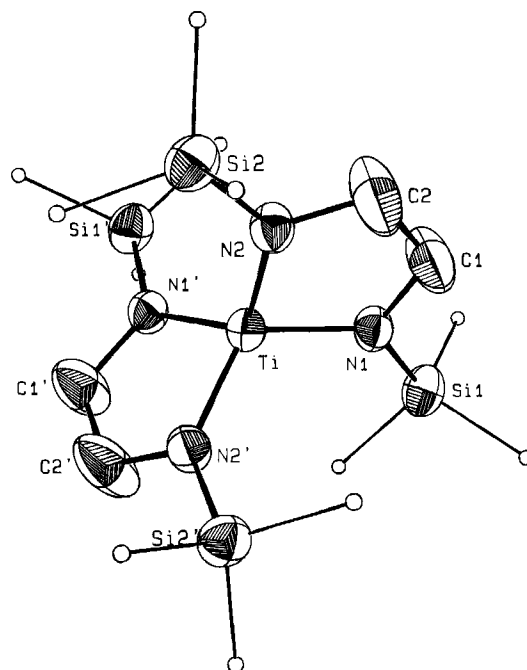


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung, ohne Wasserstoff-Atome) von 3b; die Schwingungsellipsoide entsprechen 60% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Molekül besitzt eine zweizählige Achse; äquivalente Atome (') werden durch Drehung (0,y,1/4) um diese Achse erzeugt. Die nicht benannten Kohlenstoff-Atome der Trimethylsilyl-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber klein gezeichnet

Abb. 1 zeigt, daß zwei chemisch äquivalente Diamido-Liganden über ein vierbindiges Titan-Atom spirocyclisch miteinander verknüpft sind. Die fünfgliedrigen C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ti-Ringe sind planar. Auch die vier Stickstoff-Atome liegen jeweils in planarer Umgebung vor [Winkelsumme 360.0(1)°]. Wie das Kalottenmodell zeigt (Abb. 2), besitzt das Molekül angenähert Kugelgestalt – Ursache für die hohe Flüchtigkeit. Auffällig ist die starke Verzerrung der Tetraedergeometrie in der Koordinationssphäre des Titan-Atoms: Der endocyclische N–Ti–N'-Winkel beträgt 91.6° und weicht damit um 17.5° (16%!) von der idealen Tetra-

edergeometrie ab. Die durch die beiden Fünfringe aufgespannten Ebenen stehen nicht exakt senkrecht aufeinander [Interplanarwinkel 87.8(1) statt 90°]. Die Trimethylsilyl-Gruppen sind deutlich nach außen gebogen (vgl. Abb. 3). Die Planarität der dreibindigen Stickstoff-Atome legt eine  $\pi(\text{N})-\text{d}\pi(\text{Ti})$ -Wechselwirkung zwischen dem Übergangsmetall- und dem Stickstoff-Atom nahe. Wie Tab. 3 zeigt, liegen die Ti–N-Bindungslängen von **3b** mit ca. 190 pm im für Amidotitan-Komplexe üblichen Bereich<sup>17,19,26–33)</sup>.

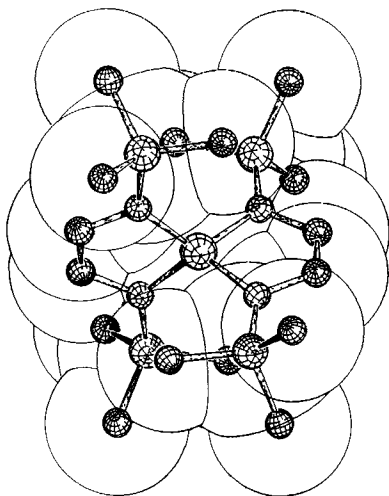


Abb. 2. Raumerfüllung von **3b**; Strukturdarstellung mit van-der-Waals-Radien

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **3b**;  $B_{\text{eq}}$  ist definiert als  $4/3 [a^2 B(1,1) + \dots + bc(\cos \alpha) B(2,3)]$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Ti	0	0.07513 (8)	1/4	2.30 (2)
Si	0.15396 (5)	-0.13693 (9)	0.32340 (5)	3.27 (2)
Si (2)	-0.06306 (5)	0.29434 (9)	0.09679 (5)	3.22 (2)
N (1)	0.0971 (1)	-0.0189 (2)	0.02546 (1)	2.62 (5)
N (2)	0.0008 (1)	0.01719 (2)	0.1543 (1)	2.68 (5)
C (1)	0.1249 (2)	0.0319 (4)	0.1883 (2)	4.88 (9)
C (2)	0.0683 (2)	0.1208 (4)	0.1291 (2)	6.17 (9)
C (11)	0.1547 (3)	-0.2955 (4)	0.2681 (2)	6.3 (1)
C (12)	0.2623 (2)	-0.0825 (4)	0.03753 (2)	6.8 (1)
C (13)	0.1046 (2)	-0.1626 (4)	0.4027 (2)	6.5 (1)
C (21)	-0.1035 (2)	0.2475 (4)	-0.0166 (2)	5.6 (1)
C (22)	-0.1495 (2)	0.3147 (4)	0.1374 (2)	5.1 (1)
C (23)	0.0058 (2)	0.4524 (4)	0.1095 (2)	5.5 (1)

Die Variation der Ti–N-Bindungslänge von ca. 7 pm wird im wesentlichen durch die Art der Coliganden bestimmt; Tetraamide des Titans zeigen mit 188.2(6)<sup>17)</sup> bis 191.8(2) pm<sup>30)</sup> eine sehr viel geringere Schwankungsbreite.

Tab. 3. Ti–N-Bindungslängen von Imido-, Amido- und Amin-Komplexen des Titans in verschiedenen Koordinationszahlen; die angegebenen Grenzen sind Minimal- bzw. Maximalwerte bekannter Strukturuntersuchungen

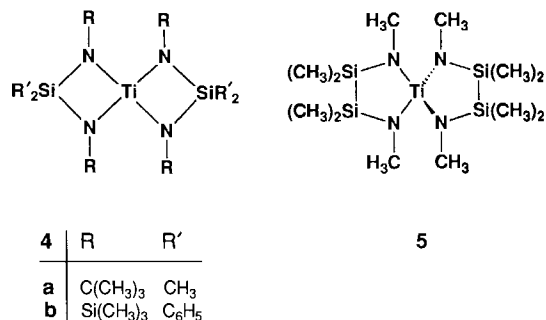
Ti=N	171.9(3) <sup>27)</sup> – 172.0(2) pm <sup>26)</sup>
Ti–N	185.2(4) <sup>32)</sup> – 192(2) pm <sup>31)</sup>
Ti←N	220.6(3) <sup>27)</sup> – 243.9(3) pm <sup>26)</sup>

Die Verkleinerung des endocyclischen N–Ti–N'-Winkels und die Aufweitung des Si–N–Ti-Winkels bringen die sperrigen Trimethylsilyl-Gruppen in größere Distanz zueinander. Diese Effekte resultieren vermutlich aus der sterischen Abstoßung der Trimethylsilyl-Gruppen.

Metallkomplexe des Formeltyps **3** sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Lediglich das Silicium-Derivat **3a** wurde beschrieben, ist aber nur unzureichend charakterisiert<sup>34,35)</sup>.

Von den spirocyclischen Titan-amiden **4a**<sup>17)</sup>, **4b**<sup>18)</sup> und **5**<sup>19)</sup> sind Strukturdaten verfügbar. Aufgrund der Ringgröße soll der Strukturvergleich von **3b** (Fünfring) nur mit **5** (Fünfring), nicht aber mit **4a** oder **4b** (Vierring) durchgeführt werden (Schema 3).

Schema 3. Strukturchemisch charakterisierte spirocyclische Titan-(IV)-amide



Tab. 4 vergleicht ausgewählte Bindungslängen<sup>19)</sup> und -winkel<sup>19)</sup>. Einen allgemeinen Überblick über Ti–N-Bindungslängen vermittelt Tab. 3.

Tab. 4. Vergleich von Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] von **3b** und **5** (vgl. Schema 1, 3)

	<b>3b</b>	<b>5</b>
Ti–N(1)	190.3 (1)	190.2 (6)
Ti–N(2)	190.6 (1)	190.9 (6)
Si(1)–N(1)	172.4 (2)	173.2 (6)
Si(2)–N(2)	172.4 (1)	173.4 (6)
N(1)–Ti–N(2)	91.60 (6)	107.1 (2)
N(1)–Ti–N(1')	119.68 (9)	112.8 (4)
N(1)–Ti–N(2')	119.49 (6)	110.7 (4)
N(2)–Ti–N(2')	117.65 (9)	106.5 (4)

Es fällt auf, daß der endocyclische N–Ti–N'-Winkel in **5** vom idealen Tetraederwinkel nur geringfügig abweicht (–1.7%), in **3b** dagegen stark (–16%). Diese Abweichung hat vermutlich sterische Gründe: größerer Raumanspruch

der Trimethylsilyl-Gruppe in **3b** gegenüber der Methyl-Gruppe in **5** sowie andersartige Bindungsgeometrie einer  $\text{Si}_2\text{R}_4$ -Brücke im Vergleich zu einer  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Brücke. Elektronische Unterschiede zwischen **3b** und **5** sind als Erklärung für die unterschiedlichen  $\text{N}-\text{Ti}-\text{N}'$ -Winkel nicht heranzuziehen; sie wären im dativen Verhalten der Stickstoff-Atome zu suchen, die jedoch in beiden Verbindungen dieselbe erste Koordinationssphäre (Ti, Si, C) besitzen, was gravierende elektronische Unterschiede ausschließt. Die Abspreizung der Trimethylsilyl-Gruppe in **3b** ist erwartungsgemäß geringer als die der sehr viel kleineren Methyl-Gruppe in **5** (Abb. 3).

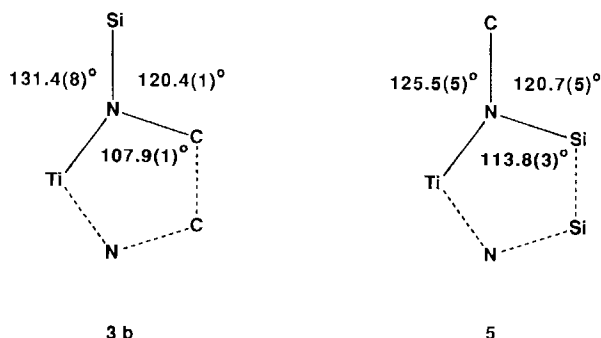


Abb. 3. Bindungswinkel an den Stickstoff-Atomen in **3b** und **5**

Der Vanadium(IV)-Komplex **3c** ist strukturanalog mit **3b** und wird gemeinsam mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Chrom(IV)-Derivats **3d** an anderer Stelle beschrieben<sup>44)</sup>.

#### D. Elektrochemie

Die hohe Reaktivität von Übergangsmetall-Amiden verhindert elektrochemische Untersuchungen in protischen Lösungsmitteln aber auch in solchen mit geringer elektrophiler Reaktivität wie z.B. Acetonitril<sup>47)</sup>. Die von uns in THF mit Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat als Leitsatz durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen verliefen jedoch problemlos und sind die ersten an Übergangsmetall-Amiden<sup>48)</sup>.

Die Komplexe des *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethylendiamids sind sterisch in ihrer Tetraederstruktur fixiert. Diese strukturelle Starrheit erlaubt die Untersuchung elektrochemischer Prozesse, ohne daß dabei elektronisch induzierte Strukturveränderungen zu befürchten sind. Zudem verhin-

dert die gute sterische Abschirmung der Zentralatome deren Wechselwirkung mit dem Solvens. Die Solvation der elektrochemisch erzeugten Ionen oder Neutralverbindungen sollte sich deshalb von Metall zu Metall nur geringfügig unterscheiden. Die Reihe **3b–d** ermöglicht einen Potentialvergleich isoelektronischer oder isostruktureller Übergangsmetallverbindungen mit tetraedrischem Ligandenfeld. Die Messungen erfolgten im Bereich von  $-2.00$  bis  $+1.80$  V (Stabilitätsgrenzen des Lösungsmittels:  $-2.80$  bis  $+1.80$  V). Die gemessenen Potentiale der einzelnen Redoxschritte zeigt Tab. 5.

#### 1) Reduktionsprozesse

Die Amido-Komplexe **3b–d** lassen sich reversibel (**3d**) oder quasireversibel (**3b, c**) zu den auf der Zeitskala der Cyclovoltammetrie (20 s) stabilen Radikalanionen reduzieren. Das dazu notwendige Potential nimmt pro zusätzlicher Kernladungszahl um ca.  $0.41$  eV zu.

Erstaunlich ist die schwierige Reduzierbarkeit der Titan-Verbindung **3b**: Während der Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  bei einem Potential von  $-0.75$  V reduziert wird<sup>36)</sup>, ist für **3b** ein Potential von  $-1.91$  V erforderlich. Dies entspricht einer Energiedifferenz der beteiligten LUMOs von ca.  $115$  kJ/mol und bedeutet, daß die zwei anionischen, chelatisierenden Amido-Liganden ein wesentlich stärkeres tetraedrisches Ligandenfeld am Titan-Atom bewirken als die Kombination zweier  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- und Chlorid-Liganden.

#### 2) Oxidationsprozesse

Eine Grenze für die Isolierbarkeit weiterer Amido-Komplexe des Formeltyps **3** stellt die Oxidation des Liganden durch das Zentralatom dar. Wie die cyclovoltammetrische Oxidation zeigt, hängt die Oxidierbarkeit des Liganden stark vom Zentralatom ab. Die Titan-Verbindung **3b** zeigt im Bereich von  $0$  bis  $+1.80$  V keine Oxidationsprozesse, die Vanadium-Verbindung **3c** eine reversible Oxidationsstufe ( $+0.41$  V) und eine irreversible ( $+1.34$  V), die Chrom-Verbindung **3d** zwei irreversible Oxidationsstufen ( $+0.44$  bis  $0.52$  V,  $+1.23$  bis  $1.54$  V). Die irreversiblen Stufen entsprechen einem Abbau des Liganden (vgl. Tab. 6).

Die Oxidationsstabilität des Liganden nimmt in den Komplexen **3b–d** vom Titan zu Chrom hin ab.

Bemerkenswert ist, daß der isoelektronische Prozeß im Falle des Vanadiums ( $[\text{3c}]^\ominus \rightarrow \text{3c} \cong d^2 \rightarrow d^1$ ) reversibel ist. Das Anwachsen der Kernladungszahl um eine Einheit genügt, um aus einer reversiblen Oxidation des Metalls eine irreversible des Liganden zu machen.

Tab. 5. Reduktions- und Oxidationsprozesse von **3b–d**

$d^{0-1}$	$d^0$	$d^1$	$d^2$	$d^3$
$[\text{3b}]^\oplus \xleftarrow{>+1.80} \text{3b}$	$\text{3b} \xrightarrow{-1.91} [\text{3b}]^\ominus$			
$[\text{3c}]^{2\oplus} \xleftarrow{+1.34^{41}} [\text{3c}]^\oplus$	$[\text{3c}]^\oplus \xrightarrow{+0.41} \text{3c}$	$\text{3c} \xrightarrow{-1.51} [\text{3c}]^\ominus$		
	$[\text{3d}]^{2\oplus} \xleftarrow{+1.23^{41}} [\text{3d}]^\oplus$	$[\text{3d}]^\oplus \xleftarrow{+0.44^{41}} \text{3d}$	$\text{3d} \xrightarrow{-1.01} [\text{3d}]^\ominus$	
		$[\text{3d}]^\oplus \xleftarrow{+1.54^{41}}$		

<sup>a)</sup> Irreversibler Prozeß, Vorschubgeschwindigkeit  $800$  mV/s. —

<sup>b)</sup> Irreversibler Prozeß, Vorschubgeschwindigkeit  $20$  mV/s.

Tab. 6. Oxidations-Potentiale des Liganden in **3b–d**

Verbindung	Zentralatom	$E_{\text{ox}}$ (Ligand) [V]
<b>3b</b>	Ti	$> 1.80$
<b>3c</b>	V	$1.34$ ( $800$ mV/s)
<b>3d</b>	Cr	$0.44$ ( $800$ mV/s)

Die Arbeit erfuhr großzügige Förderung durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie, den Fonds der Chemischen

Industrie sowie die Hanns-Seidel-Stiftung e. V. (Stipendium für J. B.); hierfür danken wir an dieser Stelle Herrn Dr. W. Amslinger danken wir für die Steuersoftware zur Cyclovoltammetrie.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeitsschritte erfolgten unter trockenem Argon von 99.996% Reinheit. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrere Stunden bei 150 °C im Trockenschrank ausgeheizt, Glasfritten mindestens 24 h. Die Apparaturen wurden noch heiß zusammengesetzt und daraufhin sofort evakuiert (Öldrehschieberpumpe). Das verwendete *n*-Hexan wurde mit Benzophenon/Natrium, THF mit LiAlH<sub>4</sub> in einer Umlaufapparatur getrocknet. Der Wassergehalt wurde unmittelbar vor der Verwendung des Lösungsmittels mit einem Karl-Fischer-Titrator (Mitsubishi CAO6-Moisturemeter) kontrolliert. Nur Lösungsmittel mit weniger als 2 ppm Wassergehalt wurden verwendet (Nachtrocknung mit ausgeheiztem 4-Å-Molekularsieb ist möglich). — Die NMR-Lösungsmittel wurden durch drei „freeze-and-pump“-Zyklen mit Argon gesättigt und mit 4-Å-Molekularsieb getrocknet (Restwassergehalt  $\leq 2$  ppm). NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-JNM-GX-270 Gerät in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung (lock) mit TMS als internem Standard (Referenz) bei normaler Spektrometertemperatur gemessen. IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer 5-DX der Firma Nicolet gemessen. EI-Massenspektren wurden mit einem Finnigan-MAT-311A-, die CI-Massenspektren mit einem Finnigan-MAT90-Massenspektrometer gemessen. — Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit einem computergesteuerten Potentiostaten (Princeton Applied Research, Modell 173) durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemp. an ca. 10<sup>-4</sup> M Lösungen der jeweiligen Substanzen in THF mit 0.2 mol/l Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat als Leitsalz. Arbeitselektrode: Pt-Blech. Referenzelektrode Ag/AgCl/1 M KCl-Lösung. — Die Schmelzpunkte wurden in ausgeheizten, zugeschmolzenen Glaskapillaren unter Argon gemessen (ohne Fadenkorrektur). — Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts (Leitung: M. Barth) angefertigt. — Die Ausgangsverbindungen CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub><sup>37</sup> und *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethyldiamin<sup>38</sup> wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

1) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethyldiamin: Sdp. 70–72 °C/15 mbar. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = -0.03 [s, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.60 [s, CH<sub>2</sub>]. — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 46.0 [t, CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J(C,H) = 132.8 Hz], 2.01 [q, CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(C,H) = 117.7 Hz]. — <sup>29</sup>Si-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = -0.20. — IR (*n*-Hexan):  $\tilde{\nu}$  = 3406 cm<sup>-1</sup> m, br., 2596 st, 2899 st, 2848 st, 2670 s, 2360 s, 1552 m, 1394 sst, 1248 sst, 1298 m, 1128 st, 1102 sst, 1058 st, 938 st, 915 st, 836 st, br., 750 st, 722 m, 681 st. — EI-MS (70 eV, positive Ionen): *m/z* (%) = 217 (0.1), 207 (0.1), 206 (0.2), 205 (1.0), 204 (1), 203 (0.3), 191 (0.6), 190 (1), 189 (7), 146 (4), 130 (2), 115 (6), 102 (100), 86 (5), 73 (99), 59 (18), 45 (27), 28 (6), 15 (4).

2) *Bis[N,N'-bis(trimethylsilyl)ethyldiamido]titan(IV)* (**3b**). — a) Aus TiCl<sub>4</sub>: Zu 10.0 ml (8.16 g, 39.9 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethyldiamin werden unter Eiskühlung und Magnetühren 2.5 Mol-Äquiv. *n*-Butyllithium (64 ml einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan) getropft, anschließend wird bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca. 2 h). Zu der so erhaltenen klaren, hellgelben Lösung wird bei Raumtemp. eine Lösung von 3.41 g (1.97 ml, 0.45 Mol-Äquiv. bezüglich eingesetztes Amin) TiCl<sub>4</sub> in 20 ml *n*-Hexan getropft. Die Lösung färbt sich braun und wird trübe. Nach beendeter Zugabe wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und die Lösung durch eine G4- oder G3-Schlenk-Fritte filtriert (Schutzgasüberdruck; nicht saugen!). Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels (Raumtemp., Öldrehschiebervakuum, 2 h Nachtrocknung)

10.92 g olivgrünen, mikrokristallinen Feststoff (ber. auf LiCl: 6.77 g) sowie 6.99 g eines klaren, braunen Öls, das nach ca. 1 h zu einer glasartigen Masse erstarrt ist und laut <sup>1</sup>H-NMR im wesentlichen aus **3b** besteht (Rohausb. 77% bezogen auf eingesetztes Amin). — Sublimation von **3b** bei 10<sup>-2</sup> Torr liefert bei 110–120 °C Ölbadtemp. 6.22 g (69%) hellgelbe Kristallplättchen mit Schmp. 182 °C und korrektem <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum. — Die Verbindung ist außerordentlich wasserempfindlich, in sorgfältig ausgeheizten Schliffgefäßen aber mehrere Monate haltbar (Raumtemp.). Sie löst sich in *n*-Hexan, Toluol, THF und Diethylether mit gelber Farbe. Lösen in CHCl<sub>3</sub> oder CCl<sub>4</sub> führt zu Zersetzung. Frisch sublimiertes **3b** kristallisiert aus *n*-Hexan in 4 Wochen bei -30 °C in goldgelben Kristallen (Löslichkeit bei Raumtemp. ca. 2 g/10 ml). Kristallisation aus Toluol ergab lediglich Pulver (Löslichkeit bei Raumtemp. ca. 0.1 g/10 ml).

b) Aus TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>: Eine Lösung von 4.28 g (20.9 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethyldiamin in 40 ml *n*-Hexan wird unter Eiskühlung mit 2.10 Mol-Äquiv. (28 ml) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca. 1 h). Die so erhaltene Lösung wird dann unter Magnetühren zu einer Suspension von 3.88 g TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (10.5 mmol, 0.5 Mol-Äquiv.) in 20 ml THF getropft (5 min, Erwärmung auf 40 °C). Die anfangs blaugrüne Suspension färbt sich tiefbraun und scheidet im Verlauf weniger Minuten einen grauen, feinteiligen Niederschlag aus. Nach 12stdg. Rühren (Raumtemp.) wird durch eine G4-Schlenk-Fritte filtriert. Der Niederschlag wird mit 6 × 5 ml *n*-Hexan farblos gewaschen. Trocknen des Niederschlags im Feinvakuum (12 h, Raumtemp.), ergibt 1.49 g eines weißen Pulvers (ber. auf LiCl: 1.33 g). Das Filtrat hinterläßt nach Entfernen des Lösungsmittels (12 h bei Raumtemp., Feinvakuum) 5.61 g olivgrünen Feststoff. Lösen in der gerade ausreichenden Menge *n*-Hexan (18 ml) und kristallisieren bei -30 °C (2 d) liefert nach Filtration (G3- oder gröbere Schlenk-Fritte) **3b** (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) als goldgelbe, durchsichtige, gut ausgebildete Kristalle; Ausb. 3.24 g (62%), Schmp. 184 °C. — Aus dem Filtrat (2.38 g olivgrünes Öl) konnten weder durch Kristallisation (*n*-Hexan, Diethylether) noch durch Sublimation bis 200 °C Ölbadtemp./10<sup>-3</sup> Torr weitere Verbindungen isoliert werden. — IR (*n*-Hexan):  $\tilde{\nu}$  = 1462 cm<sup>-1</sup> s, 1379 s, 1250 m, 981 s, 863 m, 840 s, 784 w, 744 w, 726 w, 683 w. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.18 (s, SiMe<sub>3</sub>), 3.76 (s, CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (46.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.07 [t, <sup>1</sup>J(C,H) = 136.6 Hz], 50.4 [q, <sup>1</sup>J(C,H) = 116.7 Hz]. — <sup>29</sup>Si-NMR (53.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 1.35 [decett, <sup>2</sup>J(C,H) = 6.5 Hz]. — Vergleichsdaten für Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 44.7 [qq, <sup>1</sup>J(C,H) = 132.2 Hz, <sup>3</sup>J(C,H) = 6.4 Hz]. — EI-MS (70 eV, positive Ionen): *m/z* (%) = 389 (4), 373 (1), 357 (0.4), 341 (0.5), 326 (0.4), 309 (0.6), 285 (0.3), 279 (0.5), 254 (0.3), 204 (1.3), 189 (6.2), 174 (2.8), 158 (3), 147 (9), 115 (2.5), 102 (100), 88 (1.5), 73 (54.4), 59 (5.5). Der [M<sup>+</sup>]-Peak wird nicht beobachtet, Basispeak ist *m/z* = 102 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. — CI-MS (negative Ionen): *m/z* (%) = 452 (100) [M<sup>-</sup>], 404 (59.2) [M<sup>-</sup> - CH<sub>3</sub>]. Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster des [M<sup>-</sup>]-Peaks stimmen überein. — CI-MS (positive Ionen): *m/z* (%) = 452 (100) [M<sup>+</sup>], 437 (19) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 405 (6), 389 (17), 373 (2), 365 (1), 351 (25) [M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>], 349 (18), 337 (2), 322 (1), 205 (21) [LH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 189 (10), 133 (2), 116 (4), 102 (20) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Ti (452.7)

Ber. C 42.45 H 9.80 N 12.38

Gef. C 41.70 H 9.72 N 12.26 Molmasse 452 (EI-MS, CI-MS)

3) *Bis[N,N'-bis(trimethylsilyl)ethyldiamido]vanadium(IV)* (**3c**): 4.50 g (22.4 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethyldiamin in 40 ml *n*-Hexan werden unter Eiskühlung mit 2.02 Mol-Äquiv. (29 ml) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und bis

zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca. 1 h). Die so erhaltene Lösung wird unter Magnetrühren zu einer Suspension von 4.19 g  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  (11.2 mmol, 0.5 Mol-Äquiv.) in 20 ml THF getropft (5 min, schwache Erwärmung). Die anfangs dunkelrote Suspension färbt sich tiefbraun und scheidet im Verlauf weniger Minuten einen grauen, feinteiligen Niederschlag aus. nach ca. 12stdg. Rühren (Raumtemp.) wird durch eine G4-Schlenk-Fritte filtriert (Schutzgasüberdruck, nicht saugen!). Der Fritteninhalt wird mit  $6 \times 5$  ml *n*-Hexan farblos gewaschen. Trocknen des Fritteninhaltes im Feinvakuum liefert 1.39 g eines weißen Pulvers (ber. auf  $\text{LiCl}$ : 1.90 g). Das Filtrat hinterläßt nach Entfernen des Lösungsmittels (12 h bei Raumtemp. im Feinvakuum) 6.00 g eines zähen, braunen Öls. Lösen in 10 ml *n*-Hexan und Kristallisation (2 d,  $-30^\circ\text{C}$ ) liefert 1.03 g **3c** als metallisch schimmernde, tiefrote Nadeln. Nachfolgendes Kristallisieren des Filtrats liefert weitere 0.44 g **3c** als dunkelrotes Pulver. Die vereinigten Kristallisate ergeben bei Sublimation ( $130^\circ\text{C}$  Ölbadtemp./ $10^{-2}$  Torr) 1.37 g (27%) **3c** als metallisch glänzende schwarze Nadeln. Die Verbindung ist paramagnetisch (wie für ein monomeres d<sup>1</sup>-System zu erwarten) und deutlich luftstabiler als **3b**. Im Vergleich zu dem nur schwach gelben Titan-Analogon **3b** fällt die tiefe Farbe auf: Die rote Farbe von **3c** ist nur bei großer Verdünnung oder in dünnen Schichten zu erkennen. — EI-MS (70 eV, positive Ionen):  $m/z$  (%) = 455 (100), 440 (6), 354 (71), 352 (57), 339 (6), 337 (5), 330 (1), 323 (3), 320 (3), 309 (7), 297 (17), 283 (7), 265 (10), 263 (14), 253 (26), 251 (23), 247 (2), 237 (10), 235 (12), 223 (8), 219 (7), 210 (11), 209 (13), 205 (6), 197 (9), 195 (13), 194 (17), 193 (12), 181 (4), 180 (7), 179 (9), 177 (4), 169 (2), 150 (19), 124 (7), 102 (6), 73 (22). Der  $[\text{M}^{++}]$ -Peak ist zugleich Basispeak. — CI-MS (Isobuten, positive Ionen):  $m/z$  (%) = 455 (100), 440 (10), 433 (1), 432 (2), 431 (2), 360 (1), 356 (1), 355 (3), 354 (11), 353 (2), 352 (6), 335 (1), 319 (1), 313 (2), 205 (2), 163 (2), 147 (3), 102 (2). Der  $[\text{M}^{++}]$ -Peak ist zugleich Basispeak. — CI-MS (Isobuten, negative Ionen):  $m/z$  (%) = 455 (100), 448 (4), 434 (5), 251 (1). Der  $[\text{M}^{--}]$ -Peak ist zugleich Basispeak.

$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_4\text{V}$  (455.8)

Ber. C 42.16 H 9.73 N 12.29 Si 24.65

Gef. C 41.00 H 9.69 N 11.96 Si 24.35

Molmasse 455 (EI-MS, CI-MS)

4) *Bis*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)ethylendiamido]chrom(IV) (**3d**). — a)  $\text{Li}^+[\text{3d}]^-$ : Eine Lösung von 2.63 g (12.9 mmol, 2.10 Mol-Äquiv.) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethylendiamin wird mit 17 ml (26.4 mmol, 4.3 Mol-Äquiv.) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt (Eiskühlung) und bis zum Ende der Gas-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird mit 10 ml THF versetzt, um ausgefallenes Lithium-Salz in Lösung zu bringen, und dann zu einer Suspension von 2.30 g (6.13 mmol)  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  in 20 ml THF getropft (5 min). Die Farbe der Lösung schlägt von Rotviolett über Grün nach Blutrot um. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der Ansatz vom Lösungsmittel befreit (Raumtemp.,  $10^{-2}$  Torr, 4 h), mit 30 ml *n*-Hexan versetzt, 30 min gerührt und durch eine G4-Schlenk-Fritte filtriert. Der Fritteninhalt wird mit *n*-Hexan farblos gewaschen (0.82 g farbloser Pulver). Das Filtrat hinterläßt nach Eindampfen (Raumtemp.,  $10^{-2}$  Torr, 4 h) 3.64 g eines roten, glasartig erstarrenden Feststoffes, der in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert wird. Filtrieren durch eine G3-Schlenk-Fritte liefert 2.29 g violettroten Feststoff und (nach Eindampfen) 0.82 g Filtrat. Der Feststoff ist außerordentlich luftempfindlich (Grünfärbung). Die Hydrolyse liefert als flüchtige Reaktionsprodukte nur Hexamethyldisiloxan und Ethylendiamin (GC-MS-Untersuchung). Der violettrote Feststoff wird deshalb solvatfrei als  $\text{Li}^+[\text{3d}]^-$  formuliert.

b) *Oxidation von*  $\text{Li}^+[\text{3d}]^-$  *zu* **3d** *mit Luft-Sauerstoff*: Eine Lösung von 1.15 g (2.48 mmol)  $\text{Li}^+[\text{3d}]^-$  in 20 ml *n*-Hexan wird über

eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Lösungsmittelfalle (Durchmesser 5 cm) mit der Außenluft verbunden. Nach 48stdg. Rühren ist die Lösung tiefgrün und liefert nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation bei  $120^\circ\text{C}$  Ölbadtemp./ $10^{-2}$  Torr 0.28 g (36%) **3d** als schwarze, metallisch glänzende Nadeln, die sich in *n*-Hexan mit tiefgrüner Farbe lösen. Bei Luftoxidation muß die Sublimation mit stehendem Kühlwasser vorgenommen werden, da bei fließendem Kühlwasser das Sublimat hartnäckig durch ein farbloses Öl verunreinigt wird. Bei stehendem Kühlwasser schlägt sich dieses an den kühlen Stellen der Wand des Sublimationsgefäßes nieder, wodurch die Trennung erreicht wird.

c) *Oxidation von*  $\text{Li}^+[\text{3d}]^-$  *zu* **3d** *mit Iod*: Eine Lösung von 1.14 g (2.46 mmol)  $\text{Li}^+[\text{3d}]^-$  in 20 ml *n*-Hexan wird unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.5 Mol-Äquiv. (0.31 g) Iod in 5 ml THF versetzt. Die Lösung erwärmt sich und färbt sich augenblicklich grün. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird in 10 ml *n*-Hexan gelöst und nach ca. 12stdg. Stehen von dem sich absetzenden zähen, braunen Öl abdekantiert (Kanüle, Schutzgasüberdruck). Hinweis: Beim Filtrieren durch eine G4-Schlenk-Fritte findet keine Trennung statt. Nach zweimaligem Nachwaschen mit 10 ml *n*-Hexan liefern die vereinigten Lösungen nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation 1.05 g (93%) **3d**. Das nach der Oxidation mit Luft bei der Sublimation auftretende farblose Öl wird nicht beobachtet. Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung konnten keine NMR-Spektren erhalten werden. — EI-MS (positive Ionen):  $m/z$  (%) = 456 (15)  $[\text{M}^{++}]$ , 340 (2), 257 (3), 256 (13), 255 (31), 254 (100), 253 (5), 252 (7), 251 (3), 238 (1), 237 (2), 196 (1), 178 (2), 155 (3), 154 (8), 153 (37), 152 (8), 151 (7), 150 (2), 147 (5), 126 (1), 125 (6), 124 (1), 102 (7), 86 (2), 84 (1), 75 (5), 74 (2), 73 (12), 59 (4), 53 (1), 52 (12). — CI-MS (Isobuten, positive Ionen):  $m/z$  (%) = 456 (37)  $[\text{M}^{++}]$ , 441 (3)  $[\text{M}^{++} - \text{CH}_3]$ , 325 (2), 309 (2), 254 (11), 221 (4), 205 (17), 189 (13), 163 (18), 147 (100), 133 (24), 116 (21), 102 (50). — CI-MS (Isobuten, negative Ionen):  $m/z$  (%) = 456 (100), 324 (6).

$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{CrN}_4\text{Si}_4$  (456.77)

Ber. C 42.07 H 9.71 Cr 11.38 N 12.27 Si 24.60

Gef. C 41.17 H 9.66 Cr 11.53 N 12.08 Si 24.99

Molmasse 456 (EI-MS, CI-MS)

5) *Kristallstrukturanalyse von* **3b**<sup>45)</sup>: **3b** kristallisiert aus einer 15proz. Lösung in *n*-Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$  in gelben Plättchen der Summenformel  $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Ti}$  (452.8);  $F(000) = 984$ . Die beobachteten Auslöschungen ( $hkl$ :  $h + k = 2n + 1$ ;  $h0l$ :  $l = 2n + 1$ ;  $0k0$ :  $k = 2n + 1$ ) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Die Gitterkonstanten wurden einer Least-Squares-Verfeinerung von 25 Reflexen im Winkelbereich  $79.9^\circ \leq 2\theta \leq 88.6^\circ$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) entnommen<sup>46)</sup>:  $a = 1723.9(5)$ ,  $b = 1018.1(2)$ ,  $c = 1696.9(4)$  pm;  $\beta = 110.35(1)^\circ$ ;  $V = 2792 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.077$  g/cm<sup>3</sup>. Die Datensammlung erfolgte unter Kühlung ( $-80 \pm 3^\circ\text{C}$ ) mit einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator ( $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 154.18$  pm) im Meßbereich  $1^\circ \leq \theta \leq 65^\circ$  ( $h$ :  $-20/20$ ,  $k$ :  $0/11$ ,  $l$ :  $0/19$ ). Es wurde im  $\omega/2\theta$ -Modus mit variabler Scanbreite von  $(2.00 \pm 0.3 \tan \theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex maximal 60 s gemessen. Alle 3600 s wurden je 3 Zersetzungskontrollreflexe, alle 200 Reflexe je 3 Orientierungskontrollreflexe gemessen. Nach LP-Korrektur, empirischer Absorptionskorrektur ( $\mu = 43.4$  cm<sup>-1</sup>, Transmissionsfaktor min./max. 0.644/0.998) und Mittelung verblieben von 2592 gemessenen Reflexen 2148 (*NO*) unabhängige Reflexe, die alle zur Verfeinerung benutzt wurden. Unberücksichtigt blieben 147 ausgelöschte und 214 mit negativer Intensität gemessene Reflexe. Die Strukturlösung wurde mittels Direkter Methoden und Differenz-Fourier-Technik durchgeführt. Das Titan-Atom liegt auf einer zweizähligen Drehachse (0,  $y$ ,  $1/4$ ). In der asymmetrischen Einheit wurden 13 Schweratome [anisotrope Temperaturfaktoren, 114 Parameter (*NV*)], „full-

matrix-least-squares“] verfeinert mit Atomfaktoren für Neutralatome<sup>39)</sup> und anomale Dispersion<sup>40)</sup>. Die Wasserstoff-Atome sind in idealer Geometrie berechnet (C—H: 95 pm) und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Verfeinert wurde der Ausdruck  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit dem Gewichtungsfaktor  $w = [\sigma^2(F_o)]^{-1}$ . Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Rechnung bei einem shift/error-Verhältnis < 0.001. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte niedrige Restelektronendichten von 0.21 e/Å<sup>3</sup> 100 pm neben dem Atom C2 und -0.20 e/Å<sup>3</sup> 45 pm neben dem Titan-Atom.  $R = (\|F_o| - |F_c|\|) / \Sigma |F_o| = 0.051$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|]^{1/2} = 0.034$ ;  $GOF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 2.644$ . Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-II<sup>41)</sup> mit dem Programm SDP<sup>42)</sup> mit einem Computer MicroVAX 3100. Die graphische Darstellung erfolgt mit Hilfe bekannter Rechenprogramme<sup>43)</sup>.

## CAS-Registry-Nummern

**3b**: 130574-24-2 / **3b**<sup>+</sup>: 130574-17-3 / **3b**<sup>-</sup>: 130574-18-4 / **3c**: 130574-25-3 / **3c**<sup>+</sup>: 130574-20-8 / **3c**<sup>2+</sup>: 139574-19-5 / **3c**<sup>-</sup>: 130574-21-9 / **3d**: 130574-26-4 / [**3d**]Li: 130574-22-0 / **3d**<sup>-</sup>: 130574-23-1 / TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>: 18039-90-2 / VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>: 19559-06-9 / CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>: 10170-68-0 / N,N'-Bis(trimethylsilyl)ethylendiamin: 1821-99-4

- <sup>1)</sup> M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal And Metalloid Amides*, Wiley, New York, 1980.
- <sup>2)</sup> G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 1, Kap. 13.4 (Amido- and Imido Metal Complexes), Pergamon Press, Oxford, 1987.
- <sup>3)</sup> G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2, Kap. 31 (Titanium), Pergamon Press, Oxford, 1987.
- <sup>4)</sup> E. Perry, *Makromol. Chem.* **65** (1963) 144; W. A. Kornicker, E. P. Benzing, E. Perry, US-Pat. 3 370 041 [*Chem. Abstr.* **68** (1968) P 69528z].
- <sup>5)</sup> M. Froneman, D. L. Cheney, T. A. Modro, *Phosphorus Sulfur Silicon* **47** (1990) 273.
- <sup>6)</sup> R. M. Fix, R. G. Gordon, D. M. Hoffmann, *Chem. Mater.* **2** (1990) 235.
- <sup>7)</sup> C. Rüssel, *Chem. Mater.* **2** (1990) 241.
- <sup>8)</sup> H. Bürger, H. J. Neese, *J. Organomet. Chem.* **21** (1970) 381.
- <sup>9)</sup> H. Bürger, C. Kluess, *J. Organomet. Chem.* **108** (1976) 69.
- <sup>10)</sup> W. A. Nugent, D. W. Ovenall, S. J. Holmes, *Organometallics* **2** (1988) 161.
- <sup>11)</sup> K. Wiegel, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **129** (1977) 309.
- <sup>12)</sup> D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 317.
- <sup>13)</sup> H.-O. Fröhlich, U. Märkisch, *Z. Chem.* **15** (1975) 276.
- <sup>14)</sup> U. Dämmgen, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 173.
- <sup>15)</sup> H. Bürger, D. Beiersdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459** (1979) 111.
- <sup>16)</sup> H. Bürger, W. Geschwandtner, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) 145.
- <sup>17)</sup> D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) 343.
- <sup>18)</sup> W. D. Beiersdorf, D. J. Brauer, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 56.
- <sup>19)</sup> H. Bürger, K. Wiegel, U. Thewalt, D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **87** (1975) 301.
- <sup>20)</sup> H. Bürger, K. Wiegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419** (1976) 157.
- <sup>21)</sup> H. Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **124** (1977) 279.
- <sup>22)</sup> M. F. Lappert, A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 874.
- <sup>23)</sup> M. F. Lappert, A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1314.
- <sup>24)</sup> E. C. Alyea, D. C. Bradley, M. F. Lappert, A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1064.
- <sup>25)</sup> J. S. Basi, D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1433.
- <sup>26)</sup> H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 615.
- <sup>27)</sup> J. E. Hill, R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **102** (1990) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 515.
- <sup>28)</sup> W. S. Sheldrick, *J. Fluorine Chem.* **4** (1974) 415.
- <sup>29)</sup> N. W. Alcock, M. Pierce-Butler, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 627.
- <sup>30)</sup> W. D. Beiersdorf, D. J. Braun, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **275** (1981) 56.
- <sup>31)</sup> D. J. Brauer, H. Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **150** (1978) 215.
- <sup>32)</sup> J. Fayos, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **380** (1971) 196.
- <sup>33)</sup> Lit.<sup>1)</sup>, S. 475.
- <sup>34)</sup> D. Kummer, E. G. Rochow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321** (1963) 21.
- <sup>35)</sup> D. Kummer, J. D. Baldeschwieler, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 98.
- <sup>36)</sup> C. J. Bajgur, W. R. Tikkamen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2539.
- <sup>37)</sup> W. Herwig, H. H. Zeiss, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1404.
- <sup>38)</sup> W. Fink, *Chem. Ber.* **99** (1966) 2273.
- <sup>39)</sup> D. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- <sup>40)</sup> Lit.<sup>39)</sup>, Tab. 2.3.1.
- <sup>41)</sup> R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, *STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).
- <sup>42)</sup> B. A. Frenz, *The Enraf Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft, Holland, 1978.
- <sup>43)</sup> C. K. Johnson, *ORTEP, FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee, USA, 1965. E. Keller, *SCHAKAL, Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, 1986–1988.
- <sup>44)</sup> W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>45)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54920, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>46)</sup> Set4/CELDIM, Enraf-Nonius-Steuersoftware.
- <sup>47)</sup> D. C. Bradley, M. Ahmed, *Polyhedron* **2** (1983) 87.
- <sup>48)</sup> Chem.-Abstr.-Suche unter „Voltammetry“ bis **111** (1990), vgl. jedoch Lit.<sup>47)</sup>.

[288/90]