

Synthese, Eigenschaften und Kristallstrukturen der Titan(III)-Amido-Komplexe $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $[\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})_2]$ und $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

Markus A. Putzer^a, Jörg Magull^b, Helmut Goesmann^b, Bernhard Neumüller^a und Kurt Dehnicke^{*a}

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^a,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe^b,
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe, Germany

Received June 24, 1996

Key Words: Amido complexes / Titanium(III) compounds

Syntheses, Properties, and Crystal Structures of the Titanium(III) Amido Complexes $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $[\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})_2]$, and $[\text{Na}(12\text{-Crown-4})_2][\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

$\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ reacts with $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ to furnish $[\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})_2]$ (**1**), whereas in the presence of 12-crown-4 the ionic amido complex $[\text{Na}(12\text{-crown-4})_2][\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**5**) is obtained besides $[\text{Na}(12\text{-crown-4})_2][\text{TiCl}_4(\text{THF})]$ (**4**). On the other hand, the titanium(III)

amido complex $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**2**), the crystal structure of which was solved, reacts with $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in the presence of 12-crown-4 with deprotonation of one of the methyl groups to give the carbometalated complex $[\text{Na}(12\text{-crown-4})_2][\text{Ti}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2)\}]$ (**3**).

Amido-Komplexe von Übergangsmetallen^[1] haben in letzter Zeit wegen ihrer variationenreichen Chemie zunehmendes Interesse gefunden und durch zahlreiche Strukturuntersuchungen Belegung erfahren. Durch Verwendung raumerfüllender organischer Reste lassen sich oft monomere, sehr reaktionsfähige Metallkomplexe mit Metall-Atomen in niedrigen Koordinationszahlen herstellen. So bilden viele dreiwertige Übergangsmetalle monomere Tris[bis(trimethylsilyl)amido]-Komplexe $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit trigonalplanarer Umgebung an den Metall-Atomen^[2], ein Strukturprinzip, das auch von den anionischen Varianten $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$ mit den zweiwertigen Metall-Ionen von Mn, Fe und Co realisiert wird^[3]. Wir berichten hier über neue Bis(trimethylsilyl)amido-Komplexe des dreiwertigen Titans, einem Thema, das vor allem durch Arbeiten von Gambarotta^[4–12] in jüngster Zeit viele neue Impulse erfahren hat. Wir ergänzen unseren Bericht mit der bisher nicht gelösten Kristallstrukturanalyse von $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$.

Ergebnisse

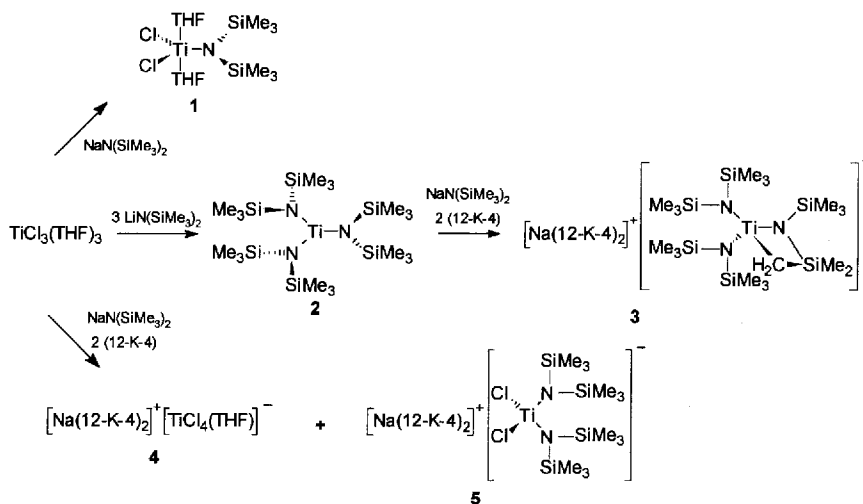
Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Schema 1 zusammengefaßt. Ausgehend von $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ läßt sich durch Reaktion mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid im Molverhältnis 1:1 in Tetrahydrofuran das Monosubstitutionsprodukt **1** isolieren. Es werden blaue, feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Einkristalle erhalten, die in *n*-Hexan unlöslich sind. Im FIR-Spektrum beobachten wir die Schwingung $\nu_{\text{Ti-N}}$ bei 420 cm^{-1} , was etwa der Lage von $\nu_{\text{as}}\text{MN}_3$ in Tris(trimethylsilyl)amido-Metall-Komplexen entspricht^[13,14]. Im Bereich der TiCl-Valenzschwingungen^[15] treten in Übereinstimmung mit der für **1** bestehen-

den angenährten C_{2v} -Symmetrie (s.u.) zwei Banden bei $393(\nu_{\text{as}}, B_2)$ und $371\text{ cm}^{-1}(\nu_s, A_1)$ auf, während für $\nu_{\text{as}}\text{O-Ti-O}$ eine starke Absorption bei 329 cm^{-1} zugeordnet werden kann.

Führt man die Reaktion von $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF-Lösung in Gegenwart von 12-Krone-4 aus, so kommt es unter Ligandenaustausch $\text{Cl}^-/\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ zur Bildung eines weißen Niederschlages **4**, den wir durch Elementaranalyse und IR-Spektrum als $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{TiCl}_4(\text{THF})]$ identifiziert haben, sowie zu einer braunen Lösung, aus der sich farblose Einkristalle **5** isolieren lassen (Schema 1). Im IR-Spektrum lassen sich die starken Absorptionsbanden bei 418 und 386 cm^{-1} den beiden TiN-Valenzschwingungen, die Banden bei 343 und 320 cm^{-1} den beiden TiCl-Valenzschwingungen zuordnen. Ihre Anzahl ist in Einklang mit der Erwartung für lokale C_{2v} -Symmetrie des Anions von **5**, ihre Zuordnung wird durch den Vergleich mit dem Spektrum von **4** erhärtet, in dem im Bereich von 500 bis 200 cm^{-1} nur zwei TiCl-Valenzschwingungen bei 338 und 317 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 300 cm^{-1} auftreten; letztere ordnen wir ν_{TiO} zu. Das Anion von **5** liegt auch in der Struktur von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2][\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ^[5] vor, das als farblose Kristalle bildend beschrieben wird und durch Reaktion von $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Diethylether in Gegenwart von TMEDA (Tetramethylethylen-diamin) zugänglich ist.

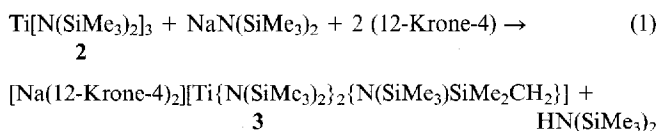
Zur Herstellung von $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**2**) haben wir ein gegenüber dem bekannten Verfahren aus $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_3)_2$ und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in siedendem Trimethylamin^[13] eine einfache und mit guter Ausbeute verlaufende Synthese entwickelt, bei der eine Mischung aus $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ und der dreifach

Schema 1



äquimolaren Menge $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol 36 h bei 0°C gelagert wird. Die bei 20°C blaue Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Extraktion mit *n*-Hexan von LiCl getrennt. Aus gesättigten Toluol-Lösungen bei 20°C gelang es, hellblaue Nadeln zu erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse (s.u.) geeignet waren.

In Anlehnung an die kürzlich beschriebene Umsetzung von $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von 12-Krone-4, die zur Reduktion des Eisens und Bildung des homoleptischen Anions $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{-13}$ führt, haben wir auch das Titanalog 2 in entsprechender Weise umgesetzt. Hierbei findet in Toluollösung aber keine Reduktion zu Titan(II) statt, sondern gemäß Gleichung (1) Deprotonierung einer der Methylgruppen unter Cyclometallierung (Schema 1).



Komplex 3 läßt sich aus etherischer Lösung durch Zugabe von *n*-Hexan als dunkelgrüne, feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Kristalle isolieren. Wegen Fehlordnungsproblemen ließ sich von 3 nur eine vorläufige Kristallstrukturanalyse^[19] anfertigen, die in Schema 1 angegebene Konstitution des Anions von 3 zweifelsfrei bestätigt. Über eine Deprotonierungsreaktion, die bei der Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ mit überschüssigem $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ zur Bildung der Alkyl(alkyden)titanverbindung $[\{\text{Ti}(\mu\text{-CH}_3)_5(\mu\text{-CH}_2)\}\{\text{(tmeda)Li}\}_3] \cdot \text{THF}$ führte, wurde erst kürzlich berichtet^[10]. Ähnliche Deprotonierungsreaktionen wie nach Gleichung (1) wurden auch von Amidovanadium(III)-Komplexen beschrieben^[7,8].

Im FIR-Spektrum von 3 beobachteten wir vier starke Absorptionsbanden bei 423, 379, 366 und 350 cm^{-1} , die den drei zu erwartenden Ti–N-Valenzschwingungen und der Ti–C-Valenzschwingung zugeordnet werden können, ohne daß allerdings eine sichere Zuordnung möglich wäre.

Kristallstrukturanalysen

In Tab. 1 sind die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen von 1, 2 und 5 zusammengestellt; Angaben zur vorläufigen Strukturanalyse von 3 siehe Lit.^[19].

Der Monoamido-Komplex 1 hat die in Abb. 1 wiedergegebene monomere Molekülstruktur, in der das Titan-Atom trigonal-bipyramidal von den O-Atomen der THF-Moleküle in den Axialpositionen und von den beiden Chlor-Atomen und dem N-Atom des Amidoliganden in den Äquatorialpositionen umgeben ist. Das Molekül ist im Kristall ohne Lagesymmetrie, jedoch wird annähernd C_2 -Symmetrie erreicht. Eine höhersymmetrische Metrik als die angegebene Raumgruppe $P2_1/c$ ist nicht möglich, da sie zu dem sehr hohen Mittelungs-*R*-Wert von 65% führen würde. Die beiden Ti–O-Bindungen sind mit 216.8 und 214.0 pm deutlich länger als in $\text{NBu}_4[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ (209.3 pm^[16]) und in dem Kontakt-Ionenpaar $[(\text{THF})_2\text{Li}(\mu\text{-Cl})_2\text{TiCl}_2(\text{THF})_2]$ (209.3 pm^[17]) mit jeweils *trans*-ständigen THF-Molekülen, obwohl in diesen Komplexen die Koordinationszahl an den Titan-Atomen 6 beträgt. Auch die beiden TiCl-Abstände in 1 sind mit 234.5(1) und 232.9(1) pm relativ lang im Vergleich zu anderen Titan-Komplexen mit Fünffach-Koordination wie in $[\text{TiCl}_3(\text{NPM}_3)]_2$ ^[18], in dem die äquatorial angeordneten Ti–Cl-Bindungen im Mittel 227.2 pm und selbst das axialständige Chlor-Atom eine Ti–Cl-Bindungslänge von nur 231.6 pm realisiert. Vermutlich liegen die Ursachen für die relativ langen Ti–O- und Ti–Cl-Bindungen in 1 neben der recht kurzen TiN-Bindung von 194.2 pm in dem sterischen Anspruch der SiMe_3 -Gruppen. Die Bindungswinkel am N-Atom weichen nur sehr wenig von 120° ab, ihre Winkelsumme ergibt 360° , entsprechend sp^2 -Hybridisierung.

Die Verbindung 5 ist ionisch gebaut. In den Kationen $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]^+$ ist das Na^+ -Ion durch die O-Atome der beiden Kronenethermoleküle sandwichartig und antiprismatisch koordiniert. Wegen des Fehlordnungsverhaltens

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen^[29]. Für alle Verbindungen: Mo-K α , Graphit-Monochromator, Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung 25, Abtastungsmodus ω -scan, Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, Vollmatrix-Verfeinerung an F^2 , Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$, International Tables, Bd. C. – Für Verbindung 5: Kronenether-Moleküle sind fehlgeordnet, isotrope Verfeinerung für 051, 061, 062, 081, C15, C19, C26, C131, C221, C222. Split-Positionen für C131(0.6), C132(0.4), 051(0.7), 052(0.3), C221, C222, 061, 062(0.5), 081(0.8), 082(0.2)

	1	2	5
Summenformel	C ₁₄ H ₃₄ Cl ₂ NO ₂ Si ₂ Ti	C ₁₈ H ₅₄ N ₃ Si ₆ Ti	C ₂₈ H ₆₈ Cl ₂ N ₂ NaO ₈ Si ₄ Ti
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1291.1(5)$ $b = 1361.4(5)$ $c = 1290.8(5)$ $\beta = 100.70(3)^\circ$	$a = b = 1626.4(2)$ $c = 843.5(2)$	$a = 1079.0(4)$ $b = 2073.0(8)$ $c = 2095.8(6)$ $\beta = 100.42(1)^\circ$
Zellvolumen V [Å ³]	2229(2)	1932(2)	4610(3)
Z	4	3	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.261	0.909	1.174
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	trigonal, $P\bar{3}1c$	monoklin, $P2_1/n$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, STOE STADI 4	Vierkreisdiffraktometer, STOE STADI 4	Vierkreisdiffraktometer, Siemens P4
Meßtemperatur	–70°C	–70°C	–50°C
Meßbereich	$\Theta = 1.6 - 24.0^\circ$	$\Theta = 2.5 - 27.5^\circ$	$\Theta = 1.0 - 50.0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	3215	3948	10362
Zahl der unabhängigen Reflexe	3066	1483 [$R_{\text{int}}=0.0276$]	8103
Zahl der beobachteten Reflexe	2449 mit $I > 2\sigma(I)$	1209 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2444 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Korrekturen	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 7.36 \text{ cm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.16 \text{ cm}^{-1}$	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.5 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung			Direkte Methoden
Anzahl der Parameter	205	44	396
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [24], SHELXL-93 [24]	SHELXS-86 [24], SHELXL-93 [24]	SHELXL-93 [24], PLATON-94 [25], ORTEP [26]
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.037	0.053	0.058
wR_2 (alle Daten)	0.0959	0.2342	0.1277

Abb. 1. Ansicht der Molekülstruktur von $[\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})_2]$ (1). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Ti–Cl1 234.5(1), Ti–Cl2 232.9(1), Ti–N 194.2(3), Ti–O(1) 216.8(2), Ti–O2 214.0(2); Cl1–Ti–Cl2 103.82(5), Cl1–Ti–N 129.13(8), Cl2–Ti–N 127.04(9), O1–Ti–O2 178.37(9), Ti–N–Si1 121.1(1), Ti–N–Si2 119.4(1), Si1–N–Si2 119.5(2)

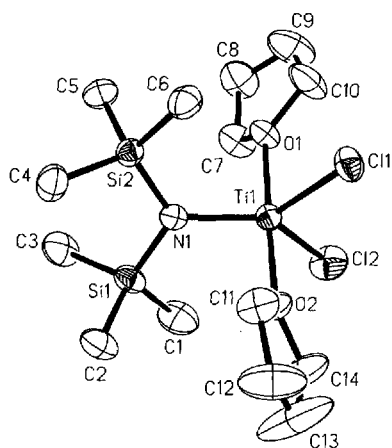
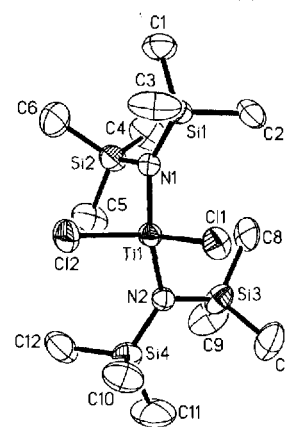


Abb. 2. Ansicht des $[\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^-$ -Ions in der Struktur von 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Ti–Cl1 234.6(2), Ti–Cl2 234.1(2), Ti–N1 197.8(4), Ti–N2 196.6(4); Cl1–Ti–Cl2 102.44(7), Cl1–Ti–N1 112.3(1), Cl1–Ti–N2 99.9(1), Cl2–Ti–N1 101.1(1), Cl2–Ti–N2 113.9(1), N1–Ti–N2 125.4(2), Ti–N1–Si1 118.4(2), Ti–N1–Si2 117.5(2), Ti–N2–Si3 116.1(2), Ti–N2–Si4 120.4(2), Si1–N1–Si2 123.2(3), Si3–N2–Si4 121.6(2)



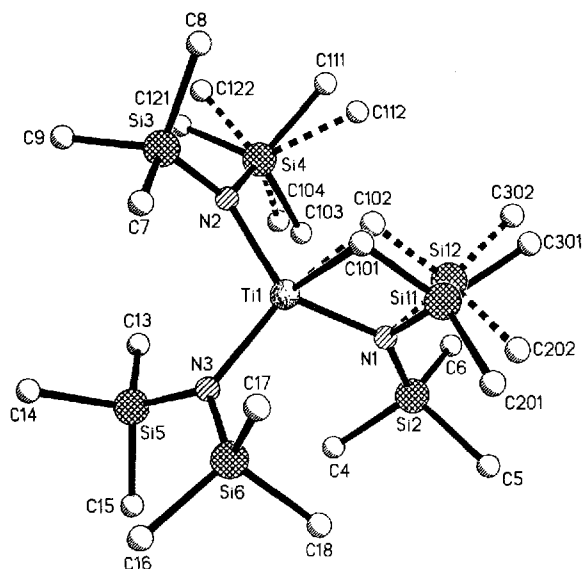
der Gerüstatome ließen sich die Strukturparameter des Kations nur ungenau ermitteln, was aber nur geringen Einfluß auf die Strukturermittlung des Anions hat (Abb. 2). In ihm ist das Titan-Atom verzerrt tetraedrisch von den beiden Chlor-Atomen und von den N-Atomen der beiden $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen mit Ti–Cl- und Ti–N-Abständen koordiniert, die nochmals etwas länger sind als in 1, was vor allem durch den bindungslockernden Ladungseinfluß des Anions bedingt ist. Im übrigen ergeben sich nur geringe Ab-

weichungen von dem Anion in der Struktur von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2][\text{TiCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ^[5]. Erwähnenswert ist der um 3.2° größere N–Ti–N-Bindungswinkel in 5, was sich ebenso wie geringe Abweichungen der übrigen Bindungswinkel am Titan-Atom auf Packungsunterschiede zurückführen läßt.

Von dem durch Deprotonierung entstandenen Carboxylierungsprodukt 3 können wir wegen Fehlordnungsproblemen nur über eine vorläufige Strukturbestimmung be-

richten^[19]. Sie zeigt aber für das Anion zweifelsfrei die verzerrt-tetraedrische Umgebung des Titan-Atoms durch drei N-Atome und das Alkylden-C-Atom (Abb. 3). Alle Ti–N-Abstände sind erwartungsgemäß noch etwas länger als in den Komplexen **1** und **5**, was vor allem durch den sterischen Einfluß der Silylamidogruppen bedingt ist. Die Ti–C-Bindungslänge entspricht mit einem Mittelwert von 220 pm für die beiden fehlgeordneten Positionen dem Erwartungswert von Ti–C-Einfachbindungen, wie er auch in Bis(dialkyldiamido-diorgano)titanaten(III) angetroffen wird^[11].

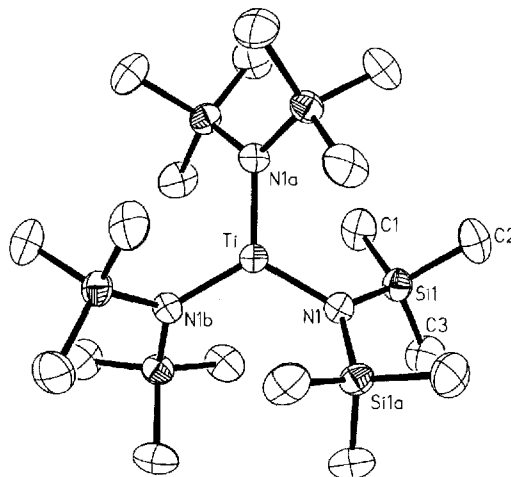
Abb. 3. Ansicht des $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{CH}_2\}]^-$ -Ions in der Struktur von **3**^[19]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ti–N1 201.0(4), Ti–N2 203.1(4), Ti–N3 204.4(4), Ti–C(101) 219(1), Ti–C(102) 221.8(9); N1–Ti–C(101) 82.4(3), N1–Ti–C(102) 78.1(3), N1–Ti–N3 109.2(2), N2–Ti–N3 112.4(2)



Über die Molekülstruktur des Amido-Komplexes $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**2**) gibt es in der Literatur einen Hinweis in einem Übersichtsartikel^[20], jedoch fehlen hierzu alle kristallographischen Daten. Da wir aus gesättigten Toluol-Lösungen **2** als wohlausgebildete, nadelförmige Einkristalle erhalten konnten, haben wir die Kristallstrukturanalyse ausgeführt. **2** kristallisiert wie auch die entsprechenden Amido-Komplexe von Cr^[21], Mn^[22], Fe^[23] und Co^[22] in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1c$. Die Packung der monomeren Moleküle in dieser Raumgruppe führt entlang der kristallographischen *c*-Achse zu großvolumigen hexagonalen Kanälen, in die häufig fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle eingelagert werden, die zu Problemen bei der Strukturlösung führen können. So wurde die relativ große Restelektronendichte bei der Strukturbestimmung von $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[23] auf eingelagerte Benzol-Moleküle zurückgeführt, die im Falle des Yttrium-Komplexes $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot 0.33 \text{ Benzol}$ ^[2] zu einer definierten Einlagerungsverbindung führte. Unter Ausnutzung dieser Gegebenheiten gelang unlängst die gezielte Einlagerung von Hexamethyldisilan in die Hohlräume der Chromverbindung $\text{Cr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und damit zugleich neben der Strukturanalyse des Gastmoleküls auch die des Wirtsmoleküls^[21].

Die aus Toluol-Lösung entstandenen Einkristalle von **2** kristallisieren lösungsmittelfrei; ihre Molekülstruktur ist in Abb. 4 wiedergegeben. Entsprechend der Lagesymmetrie resultiert für die $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ -Moleküle D_3 -Symmetrie. Innerhalb der miteinander isotyp kristallisierenden Trisamide von Titan(III) bis Cobalt(III) ist die Ti–N-Bindung mit 193.8(3) pm die längste Metall-Stickstoff-Bindung, worin sich auch die außerordentliche Reaktionsfähigkeit von **2** widerspiegelt. Im Vergleich betragen die M–N-Abstände für M = V = 191.0 pm^[20], Cr = 188.9 pm^[21], Mn = 189.0 pm^[22], Fe = 191.7 pm^[23] und Co = 187.0 pm^[22]. Andererseits ist die Ti–N-Bindung in **2** merklich kürzer als in den anionischen Varianten der Komplexe **3** und **5** mit Koordinationszahl vier am Titan-Atom.

Abb. 4. Ansicht der Molekülstruktur von $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**2**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ti–N 193.8(3), Si–N 175.1(2), Si–C1 186.5(4), Si–C2 187.2(4), Si–C3 186.6(4); N–Ti–N 120, Ti–N–Si 119.90(9), Si–N–Si 120.2(2), N–Si–C1 109.7(1), N–Si–C2 112.3(1), N–Si–C3 113.1(2)



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Alle Handhabungen wurden daher unter Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt, sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch stets frisch destilliert. – 12-Krone-4 (1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan) wurde von der Firma Merck bezogen und nach Behandlung mit Natrium i. Vak. umkondensiert. Natrium-bis(trimethylsilyl)amid erhielten wir nach Lit.^[27] aus Natriumamid und Bis(trimethylsilyl)amin in Toluol anstelle von Benzol. Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wurde aus Bis(trimethylsilyl)amin und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan hergestellt und aus diesem umkristallisiert. Titan(III)-chlorid-3-Tetrahydrofuran erhielt man gemäß Lit.^[28] durch Reduktion von Titan(IV)-chlorid-2-Tetrahydrofuran mit Titan in Tetrahydrofuran. – IR: Bruker IFS-88, CsI-Scheiben, Nujolverreibungen.

$\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (**1**): Man tropft eine Lösung von 2.03 g $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5.48 mmol) in 35 ml Tetrahydrofuran unter Rühren in 20 min zu einer Lösung aus 1.00 g $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (5.45 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran, wobei sich der Ansatz tiefblau verfärbt. Nach 30 min bei 40 °C wird der ausgefallene weiße Niederschlag

von der nun braunen Lösung abgetrennt. Nach Einengen des Filtrats auf etwa 5 ml und Ruhigstellen kristallisiert **1** in Form blauer Rhomboeder aus, die mit *n*-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet werden: 1.08 g (47%). – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1250$ vs, 1038 m, sh, 1018 s, 896 vs, 888 vs, 852 vs, br, 804 vs, 766 s, 717 s, 676 s, 420 s, 393 vs, 371 vs, 329 vs, 289 w, 263 s. – $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ (423.4): ber. C 39.72, H 8.09, N 3.31; gef. C 39.41, H 7.92, N 3.26.

$\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**2**): Zu einer Suspension von 2.51 g $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (6.77 mmol) in 30 ml Toluol wird unter Rühren bei 0°C langsam eine frisch hergestellte Lösung aus 3.62 g $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (21.6 mmol) in 30 ml Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wird 36 h bei 0°C gelagert, wobei es sich von grün nach blaugrün verfärbt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wechselt die Farbe nach dunkelblau. Der gebildete weiße Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel bis zur Trockne i.Vak. abkondensiert. Der Rückstand wird in 60 ml *n*-Hexan aufgenommen. Aus der nun tiefblauen, stark eingegengten Lösung kristallisiert **2** bei –30°C in hellblauen, dünnen Nadeln, die kalt abfiltriert und i.Vak. getrocknet werden: 2.54 g (71%) **2**. Durch Einengen des Filtrats kann die Ausb. noch gesteigert werden. Einkristalle werden aus einer übersättigten Lösung von **2** in Toluol bei 20°C erhalten. – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1250$ s, 900 vs, 849 vs, br, 840 vs, br, 788 s, 759 w, 702 w, 671 m, 450 m, 382 vs, 276 m, 240 m, sh. – $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{Si}_6\text{Ti}$ (529.0): ber. C 40.87, H 10.28, N 7.94; gef. C 41.22, H 10.01, N 7.56.

$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Ti}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)\}]$ (**3**): Zu einer Lösung von 0.69 g $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (3.78 mmol) und 0.60 ml 12-Krone-4 (7.6 mmol) in 30 ml Toluol tropft man in 10 min unter Rühren eine Lösung von 2.00 g $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (3.78 mmol) in 45 ml Toluol. Die tiefblaue Lösung färbt sich hierbei dunkelgrün, wobei zwei flüssige Phasen entstehen, die man noch 2 d rührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. bis zur Trockne wird der grüne Feststoff in 50 ml Diethylether gelöst und durch Überschieben mit *n*-Hexan zur Kristallisation gebracht: Ausb. 2.70 g (79%) **3**. – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1484$ m, 1366 s, 1304 m, 1290 s, 1238 vs, br, 1137 vs, 1098 vs, 1023 vs, 1005 vs, 959 vs, 918 s, 841 vs, br, 796 s, 782 s, 759 s, 726 m, 699 s, 666 s, br, 621 m, 602 m, 553 m, 451 s, 423 s, 379 s, 366 s, 350 s, 321 w, 276 w. – $\text{C}_{34}\text{H}_{85}\text{N}_3\text{NaO}_8\text{Si}_6\text{Ti}$ (903.47): ber. C 45.20, H 9.48, N 4.65; gef. C 45.06, H 9.47, N 4.62.

$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{Cl}_2\text{Ti}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**5**): Unter Rühren wird zu einer auf –10°C gekühlten Suspension von 1.75 g $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (4.72 mmol) in 35 ml Tetrahydrofuran in 30 min eine frisch hergestellte Lösung aus 0.91 g $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (5.0 mmol) und 1.50 ml 12-Krone-4 (9.44 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran getropft, wobei sich die Reaktionsmischung rasch dunkelbraun färbt. Nach Auftauen auf Raumtemp. filtriert man **4** als farblosen Niederschlag ab, wäscht mit *n*-Hexan und trocknet i.Vak.: Ausb. 1.23 g (41%) **4**. – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1489$ m, 1366 s, 1300 m, 1288 m, 1254 m, 1125 vs, 1093 vs, 1022 vs, 918 vs, 873 s, br, 850 vs, 557 m, 338 vs, br, 317 vs, br. – $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{NaO}_9\text{Ti}$ (637.2): ber. C 37.70, H 6.33, Cl 22.25, Ti 7.51; gef. C 37.06, H 6.34, Cl 21.81, Ti 7.11. – Nach Einengen der verbliebenen dunkelbraunen Lösung auf wenige ml und Ruhigstellen kristallisieren Einkristalle von **5** aus, die mit wenig kaltem Toluol und *n*-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet werden: Ausb. 1.69 g (44%). – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1488$ m, sh, 1366 s, 1305 m, 1291 m, 1243 vs, br, 1137 vs, 1098 vs, 1022 vs, 940 vs, br, 918 vs, 850 vs, sh, 783 s, 762 m, 693 m, 668 s, 635 w, 616 w, 554 w, 418 vs, 386 vs, 366 w, 343 vs, 320 vs, 283 m, 253 m. – $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NaO}_8\text{Si}_4\text{Ti}$ (815.0): ber. C 41.27, H 8.40, N 3.45; gef. C 40.55, H 8.34, N 3.45.

- [1] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, E. Horwood, Chichester, **1980**.
- [2] Übersicht: M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 837–850.
- [3] M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 715–719.
- [4] R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8986–8988.
- [5] N. Beydoun, R. Duchateau, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 244–246.
- [6] L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubbs, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, 13, 4978–4983.
- [7] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, 13, 2569–2571.
- [8] P. Berno, R. Minhas, S. Hao, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, 13, 1052–1054.
- [9] L. Scoles, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 375–380.
- [10] P. Berno, H. Jenkins, S. Gambarotta, J. Blixt, G. A. Facey, C. Detellier, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2457–2458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2264–2266.
- [11] R. K. Minhas, L. Scoles, S. Wong, S. Gambarotta, *Organometallics* **1996**, 15, 1113–1121.
- [12] P. Berno, S. Gambarotta, S. Kotila, J. Erker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 779–780.
- [13] A. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1580–1584.
- [14] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H. J. Wismar, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 1–12.
- [15] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, **1986**.
- [16] P. Sobota, M. A. Mustafa, T. Lis, *Polyhedron* **1989**, 8, 2013–2016.
- [17] B. Neumüller, F. Heshmatpour, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1996**, 51, 602–604.
- [18] T. Rübenstahl, F. Weller, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1741–1749.
- [19] Kristallographische Daten von **3** (–80°C): Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1109.4(1)$, $b = 1483.2(2)$, $c = 1642.1(2)$ pm, $\alpha = 95.61(1)^\circ$, $\beta = 94.42(1)^\circ$, $\gamma = 96.95(1)^\circ$, $Z = 2$, Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -scan, $\Theta = 4.4$ – 50.0° , 9053 unabhängige Reflexe, 7015 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 3.5 \text{ cm}^{-1}$. Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , 437 Parameter. Ein großer Teil der Gerüst-Atome der Kronenether-Moleküle ließ sich wegen Fehlordnung nur isotrop verfeinern, Besetzungsfaktoren 0.5 für folgende Atome: C 191, C 192, C 211, C 212, C 221, C 222, O 31, O 32, C 261, C 262, O 51, O 52, C 271, C 272, C 281, C 282, O 61, O 62, C 291, C 292, O 71, O 72, C 311, C 312, C 321, C 322, O 81, O 82, Si 11, Si 12, C 201, C 301, C 101, C 102, C 202, C 302, C 103, C 111, C 121, C 104, C 112, C 122. H-Atomlagen in berechneten Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert. $R_1 = 0.088$, wR_2 (alle Daten) = 0.262.
- [20] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 1–95.
- [21] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, M. Haupe, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 25–27.
- [22] J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8044–8046.
- [23] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, R. F. Rodesiler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 14–15; M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2100–2102.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86; SHELXL-93, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Göttingen, **1986; 1993**.
- [25] A. L. Spek, *PLATON-94*, University of Utrecht, **1994**.
- [26] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1965**.
- [27] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540–1548.
- [28] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreier, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**.
- [29] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405620 (1), -405621 (2), -405511 (5) angefordert werden.

[96126]