Reaktionen von Titanatetrachlorid mit Bistrimethylsilylsulfid. Die Kristallstrukturen von $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$

Reactions of Titanium Tetrachloride with Bistrimethylsilyl Sulfide.

Crystal Structures of $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$,
 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$

Volker Krug, Gertraud Koellner und Ulrich Müller*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **43b**, 1501–1509 (1988); eingegangen am 27. Juni 1988

Tetrachlorothiotitanate, Hexachloro- μ_3 -oxo-tris- μ_2 -disulfido-trititanate,
Tetratitanium- μ_4 -oxo-tetra- μ_2 -disulfido-hexachloride, Synthesis, Crystal Structure

The reaction of TiCl_4 with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in dichloromethane yields black, insoluble, impure TiSCl_2 . In the presence of oxygen, additionally $\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6$ and $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$ are formed. By reactions of TiSCl_2 with NEt_4Cl and PPh_4Cl in dichloromethane $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$ and $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ are formed, respectively. They were characterized by their IR spectra and by X-ray crystal structure determinations. They contain the square-pyramidal $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ ion, which has a rather short $\text{Ti}=\text{S}$ bond of 211.1(2) pm. Crystal data: $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$: tetragonal, $P4/n$, $a = 923.9(3)$, $c = 1406.7(2)$ pm, $Z = 2$, 966 unique observed reflexions, $R = 0.053$; positionally disordered ethyl groups. $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: triclinic, $P1$, $a = 1009.7(4)$, $b = 1115.1(3)$, $c = 1242.1(5)$ pm, $\alpha = 70.27(3)$, $\beta = 79.06(3)$, $\gamma = 81.37(3)^\circ$, $Z = 1$, 1504 reflexions, β -(AsPh_4) $_2\text{UCl}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ structure type, high $R = 0.107$ due to positional disorder of the anion. Addition of NEt_4Cl or PPh_4Cl in CH_2Cl_2 to the primary reaction product in presence of O_2 yields $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]$ and $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, respectively. Upon recrystallization of the latter from acetonitrile, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ is obtained which forms triclinic crystals with $a = 1138.8(3)$, $b = 1268.8(4)$, $c = 2166.4(6)$ pm, $\alpha = 101.26(3)$, $\beta = 97.21(2)$, $\gamma = 109.24(2)^\circ$, $Z = 2$, $P1$ (3053 reflexions, $R = 0.070$). The $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ ion has a cluster-like structure with Ti atoms at the vertices of a triangle, with a μ_3 -O bridging atom and with three bridging disulfide groups. Crystal data for $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$: monoclinic, $C2/c$, $a = 917.3(2)$, $b = 1632.5(2)$, $c = 1268.5(2)$ pm, $\beta = 108.35(2)^\circ$, $Z = 4$, 1009 reflexions, $R = 0.027$. In the $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$ molecule, four Ti atoms form a distorted tetrahedron around an μ_4 -O atom; two edges of the tetrahedron are spanned by chloro bridges, four edges by disulfide bridges.

Einleitung

Obwohl zahlreiche Thio- wie auch Halogenverbindungen des Titans bekannt sind, wurden bislang nur wenige Verbindungen beschrieben, in denen Titanatome sowohl an Schwefel- wie an Halogenatome gebunden sind. Nach Ehrlich und Siebert [1] entsteht TiSCl_2 als sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von TiCl_4 in CS_2 ; die Ausbeuten sind sehr gering [1, 2]. Annähernd quantitative Ausbeuten werden dagegen bei der Reaktion von TiCl_4 mit Bistrimethylsilylsulfid, $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$, in Benzol erzielt [3]; das so erhaltene TiSCl_2 ist allerdings stark verunreinigt. Es ist eine schwerlösliche, polymere Verbin-

dung, die jedoch mit Acetonitril Addukte bildet [3]. Wir können die genannten Befunde im wesentlichen bestätigen, insbesondere auch die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff, worüber wir in Kurzform bereits berichtet haben [4]. Wird das Reaktionsprodukt aus TiCl_4 und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ im Molverhältnis 1:2 auf 300 °C erhitzt, so soll amorphes TiS_2 entstehen (angebliche Ausbeute 99%, nach den publizierten Daten jedoch 110%) [27]. Die metallorganischen Titanthiohalogenide $\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Cl}$ und $\text{Cp}_4\text{Ti}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ wurden vor kurzem aus Cp_2TiCl_2 und Bistrimethylsilylsulfid erhalten [5].

Synthese von $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$, $\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6$, $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ und $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$

Analog zu der von Jenkins und Wiley beschriebenen Reaktion [3] haben wir Titanatetrachlorid mit Bistrimethylsilylsulfid in Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan oder Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Da-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller.

bei scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, das im wesentlichen aus TiSCl_2 besteht, jedoch nach seiner Analyse und seinem IR-Spektrum noch zu etwa 7% Trimethylsilylgruppen und eingeschlossenes Lösungsmittel enthält. Im Gegensatz zum Produkt von Jenkins und Wiley löst sich unser Produkt nicht in Acetonitril. Durch Zusatz einer Lösung von Tetraphenylphosphonium- oder Tetraethylammoniumchlorid in Dichlormethan wird TiSCl_2 in das Thiotetrachlorotitanat überführt:

Während das Tetraphenylphosphoniumsalz in CH_2Cl_2 löslich ist und sich durch Zusatz von CCl_4 als $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisieren läßt, ist $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$ in CH_2Cl_2 schwerlöslich. Aus Acetonitril kann es umkristallisiert werden. Kristallines $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist grün, die Farbe von $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$ ist in fein verteilter Form olivgrün, in kristalliner Form orangefarben.

Obwohl $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$ nicht in CH_2Cl_2 in Lösung geht, erhielten wir bei seiner Synthese eine rote Lösung, aus der nach Zusatz von CCl_4 rote Kristalle in geringer Menge entstanden. Nach dem IR-Spektrum und der Elementaranalyse handelte es sich dabei um $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]$, in dessen Anion neben einem Sauerstoffatom drei Disulfidgruppen vorhanden sind. Die entsprechende Verbindung mit PPh_4^+ als Kation kristallisierte – ebenfalls in geringer Menge – nach Zusatz von CCl_4 aus dem Filtrat der Lösung, aus der das $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten worden war. Der im $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion eingebaute Sauerstoff mußte aus dem Schutzgas stammen; dieses war getrockneter Stickstoff, der jedoch noch geringe O_2 -Mengen enthielt. Zur Bestätigung dieser Annahme haben wir die Versuche unter einer Atmosphäre von getrocknetem Sauerstoff wiederholt.

In Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt die Oxidation unter Bildung von Disulfidgruppen bereits bei der Reaktion des TiCl_4 mit Bistrimethylsilylsulfid. Aus diesem Reaktionsgemisch erhält man neben viel rotbraunem Pulver in geringer Menge auch schwarze und rote Kristalle. Die roten Kristalle bestehen vermutlich aus $\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_4$. Die Qualität dieser Kristalle war für eine Röntgenstrukturanalyse nicht ausrei-

chend. Da sie sehr dünne Blättchen bilden, könnte eine Schichtenstruktur wie im $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_4$ [6] vorliegen. Die Kristallstruktur der schwarzen Kristalle konnten wir aufklären (s. u.); sie haben die Zusammensetzung $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$. In dem pulverförmigen Produkt ist neben TiSCl_2 eine erhebliche Menge $\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_4$ enthalten. Dies folgt aus den Produkten seiner Umsetzung mit PPh_4Cl in CH_2Cl_2 : nach Zusatz von CCl_4 kristallisiert zunächst $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, dann $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Letzteres läßt sich aus Acetonitril umkristallisieren, man erhält hellrote Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die Reaktionen lassen sich wie folgt formulieren:

Infrarotspektren

Die IR-Absorptionen der Ionen $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ sind weitgehend unabhängig vom Gegenion (PPh_4^+ oder NEt_4^+). Sie sind in Tab. I zusammengestellt. Das sehr einfache Spektrum des $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ -Ions entspricht den Erwartungen für eine quadratisch-pyramidale Struktur und stimmt weitge-

Tab. I. IR-Spektren der Ionen $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ (feste NEt_4^+ - und PPh_4^+ -Salze) im Bereich 200–4000 cm^{-1} .

$[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung (C_{4v})
529 m	$\nu_{\text{Ti}=\text{S}}$ (A_1)
329 vst	$\nu_{\text{as}} \text{TiCl}_4$ (E)
300 sh	$\nu_{\text{s}} \text{TiCl}_4$ (E)
$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
850–910 br, m	$\nu_{\text{Ti}_3\text{O}}$
557 st	$\nu_{\text{S}-\text{S}}$
490 vw	} ν_{TiCl}
375 st	
330 vst	
270 w	

vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit.

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

	(NEt ₄) ₂ TiSCL ₄	(PPh ₄) ₂ TiSCL ₄ · 2CH ₂ Cl ₂	(PPh ₄) ₂ Ti ₃ OS ₆ Cl ₆ · CH ₃ CN	Ti ₄ OS ₆ Cl ₆
<i>a</i>	923,9(3) pm	1009,7(4) pm	1138,8(3) pm	917,3(2) pm
<i>b</i>	923,9(3) pm	1115,1(3) pm	1268,8(4) pm	1632,5(2) pm
<i>c</i>	1406,7(2) pm	1242,1(5) pm	2166,4(6) pm	1268,5(2) pm
α	90°	70,27(3)°	101,26(3)°	90°
β	90°	79,06(3)°	97,2(2)°	108,35(2)°
γ	90°	81,37(3)°	109,24(2)°	90°
<i>V</i>	1202 · 10 ⁻³⁰ m ³	1287 · 10 ⁻³⁰ m ³	2837 · 10 ⁻³⁰ m ³	1803 · 10 ⁻³⁰ m ³
<i>Z</i>	2	1	2	4
Dichte (berechnet)	1,33 g cm ⁻³	1,38 g cm ⁻³	1,50 g cm ⁻³	2,49 g cm ⁻³
Raumgruppe	P4/ <i>n</i>	P1	P1	C2/ <i>c</i>
Ausgelöschte Reflexe	<i>hkl</i> 0; <i>h</i> + <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1	keine	keine	<i>hkl</i> : <i>h</i> + <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1 <i>h0l</i> : <i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1
Meßtemperatur	22 °C	20 °C	20 °C	19 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	13; 12° < θ < 21°	12; 9° < θ < 17°	18; 11° < θ < 18°	16; 16° < θ < 22°
Meßbereich	θ < 25°	θ < 17°	θ < 18°	θ < 22°
Abtastung	ω -scan	ω/θ -scan	ω -scan	ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4401	1902	3862	1337
Symmetrieunabhängige Reflexe	1066	1902	3862	1052
Unbeobachtete Reflexe (<i>F</i> < 2 σ (<i>F</i>))	100	498	809	43
Linearer Absorptionskoeffizient μ	8,2 cm ⁻¹	8,3 cm ⁻¹	10,2 cm ⁻¹	33,1 cm ⁻¹
Strukturbestimmung	Patterson-Synthese	Isotypie zu β -(AsPh ₄) ₂ UCl ₆ · 2CH ₂ Cl ₂	„Direkte Methode“	„Direkte Methode“
<i>w</i> bei Verfeinerung	4,6/ σ^2 (<i>F</i>)	1/ σ^2 (<i>F</i>)	1/ σ^2 (<i>F</i>)	2/ σ^2 (<i>F</i>)
Restriktionen	—	C—H-Abstände festgehalten (108 pm)	C—H-Abstände festgehalten (108 pm)	—
Besonderheiten	Ethylgruppen fehlgeordnet auf 2 Positionen	Anion fehlgeordnet	—	—
<i>R</i> = $\Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o $	5,3%	10,7%	7,0%	2,7%
<i>wR</i> = $[\Sigma w(F_o - F_c)^2/\Sigma wF_o^2]^{1/2}$	4,3%	9,0%	5,7%	1,8%
Hinterlegungsnummer	CSD 52 824	—	CSD 52 824	CSD 53184

hend mit den Spektren der entsprechend aufgebauten Ionen [NbSCL₄][−] [7] und [WSCL₄][−] [8] überein. Die Bande bei 529 cm^{−1} verrät die Anwesenheit eines terminal über eine Doppelbindung gebundenen Schwefelatoms. Das Spektrum des [Ti₃O(S₂)₃Cl₆]^{2−}-Ions ist demjenigen des analog aufgebauten [Mo₃S(S₂)₃Cl₆]^{2−} ähnlich [9], abgesehen von den Ti—O-Schwingungen.

Die Kristallstrukturen von (NEt₄)₂[TiSCL₄] und (PPh₄)₂[TiSCL₄] · 2CH₂Cl₂

Die Kristalldaten sind in Tab. II verzeichnet.

(PPh₄)₂[TiSCL₄] · 2CH₂Cl₂ kristallisiert im β -(AsPh₄)UCl₆ · 2CH₂Cl₂-Typ, der bei Tetraphenylphosphonium-Salzen mit oktaedrischen Anionen

häufig anzutreffen ist [10]. Bei diesem Strukturtyp befindet sich das oktaedrisch koordinierte Metallatom in einem Inversionszentrum. Für das quadratisch-pyramidale [TiSCL₄]^{2−}-Ion ergibt sich dadurch eine fehlgeordnete Verteilung in zwei Orientierungen; das „Oktaeder“ besteht aus den vier Cl-Atomen sowie im statistischen Mittel aus je einem halben S-Atom. Das Ti-Atom ist aus der Oktaedermite in Richtung auf das S-Atom etwas herausgerückt. Das ergibt zwei nahe beieinanderliegende, statistisch je zur Hälfte besetzte Ti-Lagen, die sich nicht einwandfrei verfeinern lassen und die den schlechteren *R*-Wert (Tab. II) erklären. Wir können deshalb in diesem Fall keine Angaben zu den genauen Abmessungen des [TiSCL₄]^{2−}-Ions machen, insbesondere ist der TiS-Bindungsabstand nicht zuverlässig zu ermitteln.

Wir verzichten auf die Wiedergabe einer Tabelle mit interatomaren Abständen; die Ti–Cl-Abstände betragen 238(1) und 235(1) pm.

Beim $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$ gibt es bezüglich des Anions kein Problem durch Fehlordnung. Das $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ -Ion befindet sich auf einer kristallographischen vierzähligen Drehachse und hat exakt die Struktur einer quadratischen Pyramide mit einem recht kurzen Ti–S-Abstand von 211,1 pm (Abb. 1). Dieser Abstand liegt in der gleichen Größenordnung wie beim $[\text{VS}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ion (209 pm [11, 12]), dessen Vanadiumatom etwa so koordiniert ist wie das Ti-Atom im $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ -Ion. Ähnlich ist auch die Koordination der Ti-Atome im Cs_2TiS_3 [13]. Die Struktur des $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ -Ions entspricht völlig derjenigen des $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$ -Ions [14].

Abb. 1. Das $[\text{TiSCl}_4]^{2-}$ -Ion im $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$ mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstandsangaben in pm, Standardabweichungen 0,2 pm bzw. 0,1°.

Während beim $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Fehlordnung bei den Anionen auftritt, finden wir beim $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$ fehlgeordnete Kationen. Diese befinden sich in zwei kristallographisch unabhängigen Positionen. Die eine davon liegt auf einer vierzähligen Drehachse, die andere in einer $\bar{4}$ -Lage. In beiden Fällen betrifft die Fehlordnung die Orientierung der Ethylgruppen, die statistisch jeweils zwei verschiedene Orientierungen einnehmen, indem sich die α -C-Atome statistisch auf je zwei Positionen verteilen. Die terminalen C-Atome sind von der Fehlordnung kaum betroffen (Abb. 2); nur bei C(4) kommt ein kleines Maß von Fehlordnung im größeren Wert U_{33} des Temperaturfaktors zum Ausdruck (Tab. V). Die Bindungsabstände in den NEt_4^+ -Ionen liegen bei 153,5(7) pm für C–N und zwischen 156 und 164(1) pm für C–C, wobei letztere wegen der Fehlordnung weniger genau sind.

Die Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Die Kristalldaten sind in Tab. II aufgeführt. Die Verbindung besteht aus PPh_4^+ -Ionen, $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen und eingelagerten Acetonitril-Molekülen. Die Struktur des Anions (Abb. 3) erfüllt in guter Näherung die Punktsymmetrie 3m (vergl. Tab. III). Die drei Titanatome bilden ein gleichseitiges Dreieck und sind über ein μ_3 -O-Atom

Abb. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$. Von den fehlgeordneten Lagen der NEt_4^+ -Ionen ist jeweils eine gestrichelt gezeichnet.

Tab. III. Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) im $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Für die zahlreichen äquivalenten Bindungswinkel ist jeweils nur der kleinste und größte Wert angegeben; Atombezeichnungen bei den Winkeln: n = 1, 2 oder 3 (Ti und Cl) bzw. n = 1 bis 6 modulo 6 (S); u = ungerade, g = gerade Zahl.

Ti(1)–O	190(1)	Ti(2)–O	191(1)	Ti(3)–O	193(1)	Ti–O–Ti	110,9 bis 112,2(5)
Ti(1)–Cl(11)	235,7(4)	Ti(2)–Cl(21)	231,3(6)	Ti(3)–Cl(31)	231,7(6)	Cl–Ti–Cl	93,5 bis 94,4(2)
Ti(1)–Cl(12)	232,9(6)	Ti(2)–Cl(22)	231,7(5)	Ti(3)–Cl(32)	231,4(5)	Cl(n1)–Ti(n)–O	93,8 bis 97,5(3)
Ti(1)–S(1)	247,5(4)	Ti(2)–S(3)	245,8(6)	Ti(3)–S(5)	246,7(5)	Cl(n2)–Ti(n)–O	168,7 bis 171,6(4)
Ti(1)–S(3)	247,2(5)	Ti(2)–S(5)	248,7(4)	Ti(3)–S(1)	246,2(6)	Cl(n1)–Ti(n)–S(u)	135,9 bis 137,9(2)
Ti(1)–S(2)	250,9(5)	Ti(2)–S(4)	252,4(5)	Ti(3)–S(6)	251,5(6)	Cl(n1)–Ti(n)–S(g)	87,9 bis 90,5(2)
Ti(1)–S(4)	251,4(5)	Ti(2)–S(6)	251,9(6)	Ti(3)–S(2)	255,5(5)	Cl(n2)–Ti(n)–S(u)	81,9 bis 92,3(2)
Ti(1)–S(2)	203,3(6)	S(3)–S(4)	204,0(5)	S(5)–S(6)	205,0(8)	Cl(n2)–Ti(n)–S(g)	97,9 bis 101,5(2)
Ti(1)···Ti(2)	314,0(4)	Ti(2)···Ti(3)	316,6(4)	Ti(3)···Ti(1)	317,9(4)	O–Ti–S(u)	81,7 bis 82,5(4)
						O–Ti–S(g)	78,2 bis 80,7(3)
P(1)–C(16)	177,0(8)	P(2)–C(56)	178,2(9)	N–C(2)	109(3)	Ti–S(u)–Ti	79,1 bis 80,2(2)
P(1)–C(26)	179,5(9)	P(2)–C(66)	178,2(9)	C(1)–C(2)	147(3)	Ti–S(g)–Ti	77,1 bis 77,9(2)
P(1)–C(36)	178,2(9)	P(2)–C(76)	178,7(9)			S(n,u)–Ti–S(n+1)	47,8 bis 48,6(2)
P(1)–C(46)	178,2(9)	P(2)–C(86)	177,9(9)			S(n,g)–Ti–S(n+1)	130,1 bis 132,8(2)
						S(n,u)–Ti–S(n+2)	83,4 bis 86,3(2)
						S(n,g)–Ti–S(n+2)	158,4 bis 161,0(2)

miteinander verknüpft. Außerdem sind die Ti-Atome jeweils paarweise über Disulfidgruppen verbunden. Die Struktur entspricht völlig derjenigen des $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ions [15, 16] und einer Vielzahl von ähnlichen Mo_3 -Cluster-Verbindungen [17]. Ein wesentlicher Unterschied zu den Molybdänverbindungen betrifft die Metall–Metall-Abstände. Sie betragen im Mittel 316 pm beim $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$, während sie in den Mo_3 -Clustern mit Mo(IV) bei 276 pm liegen. Dies ist verständlich, da ein Mo(IV)-Atom im Gegensatz zu einem Ti(IV)-Atom noch über zwei d-Elektronen verfügt und Metall–Metall-Bindungen eingehen kann.

Abb. 3. Das $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50%).

Im Kristall sind die Kationen zu $(\text{PPh}_4)_2$ -Paaren um die Inversionszentren in 1/2,0,0 bzw. 0,0,1/2 gepackt, wobei die P···P-Abstände innerhalb der Paare 641,2(4) bzw. 651,7(4) pm betragen. Eine Packung dieser Art wird bei Tetraphenylphosphonium-Salzen mit einem Kation:Anion-Verhältnis von 2:1 häufig beobachtet [9].

Die Kristallstruktur von $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$

Die Kristalldaten sind in Tab. II, die Bindungsabstände und -winkel in Tab. IV aufgeführt. Die Verbindung besteht aus Molekülen, in denen vier Titanatome verzerrt tetraedrisch um ein Sauerstoffatom angeordnet sind. Zwei der sechs Tetraederkanten werden von Chlorbrücken und die vier anderen von querstehenden Disulfidgruppen überbrückt. Jedes Ti-Atom trägt noch je ein terminal gebundenes Chloratom (Abb. 4).

Wegen der unterschiedlichen Überbrückung der Tetraederkanten sind die Ti···Ti-Abstände verschieden. Die mit Cl-Atomen überbrückten Kanten sind 355,6 pm lang, die übrigen 312,6 bzw. 314,0 pm. Das Ti_4 -Tetraeder ist somit zu einem rhombischen Disphenoid verzerrt. Das Molekül befindet sich auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse, erfüllt aber darüber hinaus in guter Näherung die Punktsymmetrie 222.

Ähnliche Komplexe mit einer verzerrt tetraedrischen Anordnung von vier Titanatomen um ein Sauerstoffatom und mit verbrückenden S-, S_2 -, Se- oder

Tab. IV. Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) im $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$.

Ti(1)–O	201,0(2)	Ti(2)–O	201,1(2)
Ti(1)–Cl(1)	222,1(1)	Ti(2)–Cl(2)	220,2(1)
Ti(1)–Cl(3)	253,9(1)	Ti(2)–Cl(3')	252,7(1)
Ti(1)–S(1)	240,5(1)	Ti(2)–S(2')	240,6(1)
Ti(1)–S(1')	250,9(1)	Ti(2)–S(2)	253,8(2)
Ti(1)–S(3)	253,2(1)	Ti(2)–S(4)	251,9(1)
Ti(1)–S(4)	239,4(1)	Ti(2)–S(3)	241,1(1)
S(1)–S(1')	203,5(2)	S(2)–S(2')	204,1(2)
		S(3)–S(4)	203,7(2)
Ti(1)···Ti(1')	312,6(1)	Ti(2)···Ti(2')	314,6(1)
Ti(1)···Ti(2)	314,0(1)	Ti(1)···Ti(2')	355,6(1)
Ti(1)–O–Ti(1')	102,1(2)	Ti(2)–O–Ti(2')	102,9(2)
Ti(1)–O–Ti(2)	102,7(1)	Ti(1)–O–Ti(2')	124,3(2)
O–Ti(1)–Cl(1)	166,3(1)	O–Ti(2)–Cl(2)	168,4(1)
O–Ti(1)–Cl(3)	73,1(1)	O–Ti(2)–Cl(3')	73,4(1)
O–Ti(1)–S(1)	86,6(1)	O–Ti(2)–S(2')	86,6(1)
O–Ti(1)–S(1')	83,7(1)	O–Ti(2)–S(2)	83,0(1)
O–Ti(1)–S(3)	83,6(1)	O–Ti(2)–S(4)	82,7(1)
O–Ti(1)–S(4)	86,0(1)	O–Ti(2)–S(3)	86,8(1)
Cl(1)–Ti(1)–S(1)	103,7(1)	Cl(2)–Ti(2)–S(2')	103,1(1)
Cl(1)–Ti(1)–S(1')	96,0(1)	Cl(2)–Ti(2)–S(2)	98,3(1)
Cl(1)–Ti(1)–S(3)	97,0(1)	Cl(2)–Ti(2)–S(4)	96,0(1)
Cl(1)–Ti(1)–S(4)	104,7(1)	Cl(2)–Ti(2)–S(3)	101,1(1)
Cl(1)–Ti(1)–Cl(3)	93,2(1)	Cl(2)–Ti(2)–Cl(3')	95,1(1)
Cl(3)–Ti(1)–S(1')	89,9(1)	Cl(3')–Ti(2)–S(2')	91,6(1)
Cl(3)–Ti(1)–S(3)	89,4(1)	Cl(3')–Ti(2)–S(4)	88,8(1)
S(1)–Ti(1)–S(1')	48,9(1)	S(2)–Ti(2)–S(2')	48,7(1)
S(3)–Ti(1)–S(4)	48,8(1)	S(3)–Ti(2)–S(4)	48,8(1)
S(1)–Ti(1)–S(3)	127,0(1)	S(2)–Ti(2)–S(3)	128,7(1)
S(1)–Ti(1)–S(4)	78,8(1)	S(2')–Ti(2)–S(3)	80,7(1)
S(1')–Ti(1)–S(3)	167,1(1)	S(2)–Ti(2)–S(4)	165,7(1)
S(1')–Ti(1)–S(4)	127,0(1)	S(2')–Ti(2)–S(4)	128,6(1)
Ti(1)–S(1)–Ti(1')	79,0(1)	Ti(2)–S(2)–Ti(2')	79,0(1)
Ti(1)–S(3)–Ti(2)	79,9(1)	Ti(1)–S(4)–Ti(2)	79,4(1)
Ti(1)–Cl(3)–Ti(2')	89,2(1)

Abb. 4. Das $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$ -Molekül mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50%).

Se_2 -Gruppen sind die kürzlich beschriebenen Verbindungen $(\text{MeCp})_4\text{Ti}_4\text{S}_8\text{O}_2$ [18] und $\text{Cp}_4\text{Ti}_4\text{Se}_7\text{O}$ [5]. Bei diesen Verbindungen ist die Art der Verknüpfung zwischen den Ti-Atomen etwas komplizierter als in unserem Fall und die vier Ti–O-Bindungen sind unterschiedlich lang, während sie im $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$ alle gleich sind. In allen genannten Verbindungen sind die Ti···Ti-Abstände größer als 311 pm, wie für Ti(IV)-Verbindungen ohne Metall–Metall-Bindungen zu erwarten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfordern den Ausschluß von Feuchtigkeit. Die Lösungsmittel CH_2Cl_2 und CCl_4 wurden zunächst abwechselnd zweimal mit konz. H_2SO_4 und mit $\text{NH}_3(\text{aq})$ gerührt, dann mit CaCl_2 vorgetrocknet und schließlich in einer Umlaufapparatur über P_4O_{10} 24 h unter Rückfluß gekocht. CH_3CN wurde zuerst über CaCl_2 und dann über P_4O_{10} stehen gelassen und schließlich destilliert. TiCl_4 (Fa. Merck) wurde vor Gebrauch destilliert. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ wurde analog zur Präparation von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ [19] aus Na_2S [20] und (Me_3SiCl) im Molverhältnis 1:1,8 in Tetrahydrofuran erhalten [21]; die Suspension wurde 50 h lang bei 60 °C gerührt, nach Abfiltrieren des NaCl wurde fraktioniert destilliert und die bei 163 °C siedende Fraktion aufgefangen. PPh_4Cl und NEt_4Cl waren handelsübliche Präparate (Fa. Merck), die 20 h lang bei 100 °C i. Vak. getrocknet wurden. IR-Spektren wurden von Suspensionen der festen Proben in Mineralöl (Nujol) zwischen CsI-Fenstern mit einem Gerät Perkin-Elmer 577 registriert.

Die Kristallstrukturanalysen wurden mit Einkristallen ausgeführt, die sich jeweils in einer Quarzglaskapillare befanden. Präzessions- und Weißbergaufnahmen dienten zur Ermittlung der Kristallqualität und der Auslöschungsgesetze. Die Interferenzintensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4 mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm) gemessen und einer Lp- und Absorptionskorrektur unterzogen. Zur Verfeinerung wurde $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert. Verwendete Rechenprogramme: [22–24]. Atomformfaktoren: [25]; f' , f'' [26]. Die Atomparameter sind in den Tabellen V bis VIII aufgeführt.

Weitere Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt; sie können dort unter Angabe der Autoren und der in Tab. II angegebenen Hinterlegungsnummern angefordert werden.

Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter U [$\text{\AA}^2$] für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [28] für $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$.

Atom	x	y	z	U
Ti	0,25	0,25	0,2391(1)	0,032(1)
Cl	0,0174(1)	0,3347(1)	0,2832(1)	0,051(1)
S	0,25	0,25	0,0890(1)	0,053(1)
N(1)	0,75	0,25	0	0,032(2)
C(1) ^a	0,8700(7)	0,1828(8)	0,0612(5)	0,051(4)
C(1*) ^b	0,876(1)	0,195(1)	-0,0604(9)	0,047(7)
C(2)	0,8114(6)	0,0652(6)	0,1307(4)	0,066(3)
N(2)	0,25	0,25	0,5843(4)	0,030(3)
C(3) ^c	0,2199(9)	0,1225(9)	0,5189(6)	0,043(5)
C(3*) ^c	0,2206(9)	0,1208(8)	0,6501(6)	0,043(6)
C(4)	0,1891(6)	-0,0199(5)	0,5856(4)	0,070(5) ^d

^a Besetzungswahrscheinlichkeit 0,64(1); ^b Besetzungswahrscheinlichkeit 0,36(1); ^c Besetzungswahrscheinlichkeit 0,5; ^d stark anisotrop: $U_{11} = 0,064(3)$; $U_{22} = 0,033(3)$; $U_{33} = 0,114(5)$.

Tab. VI. Atomparameter für $(\text{PPh}_3)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. U -Werte wie in Tab. V.

Atom	x	y	z	U
Ti ^a	0,0272(7)	0,0211(6)	-0,0139(6)	0,040(2)
Cl(1)	0,1563(6)	-0,1307(5)	0,1150(5)	0,085(5)
Cl(2)	-0,0655(6)	0,1089(5)	0,1348(4)	0,083(5)
S ^a	0,156(1)	0,141(1)	-0,0842(8)	0,056(7)
P	0,4935(5)	0,2950(4)	0,3534(4)	0,041(3)
C(10)	0,516(2)	0,454(1)	0,263(1)	0,036(4)
C(11)	0,454(2)	0,506(2)	0,165(2)	0,061(6)
C(12)	0,465(2)	0,636(2)	0,097(2)	0,063(6)
C(13)	0,542(2)	0,707(2)	0,129(2)	0,069(6)
C(14)	0,607(2)	0,655(2)	0,222(2)	0,079(6)
C(15)	0,597(2)	0,527(2)	0,289(2)	0,058(5)
C(20)	0,348(2)	0,298(2)	0,458(2)	0,042(5)
C(21)	0,275(2)	0,413(2)	0,465(2)	0,056(5)
C(22)	0,163(2)	0,411(2)	0,551(2)	0,075(6)
C(23)	0,124(2)	0,297(2)	0,624(2)	0,080(7)
C(24)	0,189(2)	0,184(2)	0,619(2)	0,056(5)
C(25)	0,300(2)	0,186(2)	0,533(2)	0,064(6)
C(30)	0,637(2)	0,237(2)	0,422(2)	0,038(4)
C(31)	0,765(2)	0,231(2)	0,359(2)	0,065(6)
C(32)	0,883(2)	0,186(2)	0,412(2)	0,083(7)
C(33)	0,868(2)	0,155(2)	0,528(2)	0,101(8)
C(34)	0,751(2)	0,164(2)	0,594(2)	0,087(7)
C(35)	0,633(2)	0,203(2)	0,544(2)	0,071(6)
C(40)	0,465(2)	0,196(2)	0,273(2)	0,038(5)
C(41)	0,330(2)	0,201(2)	0,253(2)	0,049(5)
C(42)	0,305(2)	0,130(2)	0,186(2)	0,064(6)
C(43)	0,409(2)	0,055(2)	0,146(2)	0,055(5)
C(44)	0,539(2)	0,048(2)	0,167(2)	0,058(5)
C(45)	0,567(2)	0,119(2)	0,231(1)	0,053(5)
C(5)	0,0834(7)	0,590(2)	0,080(2)	0,076(6)
Cl(4)	0,2010(7)	0,5202(6)	-0,0129(5)	0,101(2)
Cl(5)	0,0493(7)	0,4759(7)	0,2147(6)	0,117(2)

^a Besetzungswahrscheinlichkeit 0,5.

Tab. VII. Atomparameter für $(\text{PPh}_3)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. U -Werte wie in Tab. V.

Atom	x	y	z	U
Ti(1)	0,1843(3)	0,2286(2)	0,2338(1)	0,036(2)
Ti(2)	0,2556(3)	0,4403(2)	0,1725(1)	0,041(2)
Ti(3)	0,1617(3)	0,4635(2)	0,3044(1)	0,042(2)
S(1)	0,2811(4)	0,3516(4)	0,3443(2)	0,048(3)
S(2)	0,0904(4)	0,2672(4)	0,3306(2)	0,047(3)
S(3)	0,3864(4)	0,3324(3)	0,2048(2)	0,044(3)
S(4)	0,2445(4)	0,2378(3)	0,1267(2)	0,046(3)
S(5)	0,3650(4)	0,5751(4)	0,2798(2)	0,057(3)
S(6)	0,2133(5)	0,6072(4)	0,2371(3)	0,064(4)
Cl(11)	-0,0142(4)	0,0885(3)	0,1781(2)	0,056(3)
Cl(12)	0,2658(4)	0,0931(3)	0,2595(2)	0,051(3)
Cl(21)	0,0876(4)	0,4088(4)	0,0901(2)	0,062(4)
Cl(22)	0,4086(4)	0,5447(4)	0,1246(2)	0,069(4)
Cl(31)	-0,0461(4)	0,4558(4)	0,2870(2)	0,066(4)
Cl(32)	0,2150(4)	0,5878(4)	0,4056(2)	0,068(4)
O	0,1486(9)	0,3609(7)	0,2233(4)	0,038(7)
P(1)	0,6647(3)	0,2711(3)	0,0442(2)	0,038(1)
C(11)	0,7299(7)	0,4734(7)	0,1358(4)	0,055(4)
C(12)	0,8014(7)	0,5894(7)	0,1648(4)	0,062(4)
C(13)	0,8925(7)	0,6527(7)	0,1353(4)	0,051(4)
C(14)	0,9120(7)	0,5998(7)	0,0768(4)	0,058(4)
C(15)	0,8405(7)	0,4838(7)	0,0477(4)	0,037(3)
C(16)	0,7494(7)	0,4206(7)	0,0772(4)	0,040(4)
C(21)	0,8119(8)	0,1416(7)	0,0089(3)	0,067(4)
C(22)	0,8685(8)	0,0891(7)	-0,0349(3)	0,070(5)
C(23)	0,8580(8)	0,1034(7)	-0,0973(3)	0,063(4)
C(24)	0,7909(8)	0,1701(7)	-0,1160(3)	0,068(4)
C(25)	0,7344(8)	0,2226(7)	-0,0723(3)	0,052(4)
C(26)	0,7449(8)	0,2084(7)	-0,0098(3)	0,042(4)
C(31)	0,4439(8)	0,1375(6)	-0,0434(4)	0,057(4)
C(32)	0,3195(8)	0,1119(6)	-0,0750(4)	0,063(4)
C(33)	0,2630(8)	0,1943(6)	-0,0644(4)	0,063(4)
C(34)	0,3309(8)	0,3023(6)	-0,0222(4)	0,065(4)
C(35)	0,4553(8)	0,3279(6)	0,0094(4)	0,048(4)
C(36)	0,5118(8)	0,2455(6)	-0,0012(4)	0,041(4)
C(41)	0,5237(6)	0,1398(7)	0,1163(3)	0,042(4)
C(42)	0,5088(6)	0,0979(7)	0,1709(3)	0,055(4)
C(43)	0,6148(6)	0,1208(7)	0,2185(3)	0,051(4)
C(44)	0,7356(6)	0,1856(7)	0,2116(3)	0,059(4)
C(45)	0,7505(6)	0,2276(7)	0,1570(3)	0,053(4)
C(46)	0,6445(6)	0,2047(7)	0,1094(3)	0,038(3)
P(2)	-0,1662(3)	0,7253(3)	0,4448(2)	0,041(1)
C(51)	-0,2094(6)	0,8722(7)	0,5450(4)	0,052(4)
C(52)	-0,2834(6)	0,9273(7)	0,5740(4)	0,061(4)
C(53)	-0,4059(6)	0,9072(7)	0,5419(4)	0,064(4)
C(54)	-0,4543(6)	0,8321(7)	0,4808(4)	0,061(4)
C(55)	-0,3802(6)	0,7770(7)	0,4517(4)	0,056(4)
C(56)	-0,2578(6)	0,7970(7)	0,4838(4)	0,043(4)
C(61)	0,0764(8)	0,8443(6)	0,5119(4)	0,059(4)
C(62)	0,1890(8)	0,8603(6)	0,5529(4)	0,073(5)
C(63)	0,1993(8)	0,7716(6)	0,5798(4)	0,064(4)
C(64)	0,0971(8)	0,6669(6)	0,5657(4)	0,055(4)
C(65)	-0,0155(8)	0,6509(6)	0,5248(4)	0,047(4)
C(66)	-0,0259(8)	0,7396(6)	0,4979(4)	0,046(4)
C(71)	-0,1571(7)	0,8696(7)	0,3627(4)	0,055(4)
C(72)	-0,1081(7)	0,9224(7)	0,3159(4)	0,070(5)
C(73)	-0,0158(7)	0,8931(7)	0,2878(4)	0,070(5)
C(74)	0,0276(7)	0,8109(7)	0,3064(4)	0,058(4)
C(75)	-0,0213(7)	0,7581(7)	0,3532(4)	0,049(4)

Tab. VII. Fortsetzung.

Atom	x	y	z	U
C(76)	-0,1137(7)	0,7875(7)	0,3813(4)	0,042(4)
C(81)	-0,3335(8)	0,5209(7)	0,4558(3)	0,048(4)
C(82)	-0,4135(8)	0,4054(7)	0,4333(3)	0,063(4)
C(83)	-0,4269(8)	0,3466(7)	0,3698(3)	0,051(4)
C(84)	-0,3601(8)	0,4034(7)	0,3287(3)	0,053(4)
C(85)	-0,2801(8)	0,5189(7)	0,3512(3)	0,046(4)
C(86)	-0,2668(8)	0,5777(7)	0,4148(3)	0,038(3)
N	0,463(1)	0,069(1)	0,6662(8)	0,118(6)
C(1)	0,449(2)	0,175(2)	0,7768(9)	0,114(6)
C(2)	0,459(2)	0,116(2)	0,713(1)	0,109(6)

Tab. VIII. Atomparameter für $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$. U-Werte wie in Tab. V.

Atom	x	y	z	U
Ti(1)	.0493(1)	.1875(1)	.1427(1)	.0253(5)
Ti(2)	.1808(1)	.0334(1)	.2903(1)	.0287(5)
S(1)	.1145(2)	.2857(1)	.2917(1)	.0345(7)
S(2)	-.0110(2)	-.0654(1)	.3277(1)	.0400(8)
S(3)	.2137(2)	.0700(1)	.1151(1)	.0379(8)
S(4)	.3128(2)	.1539(1)	.2351(1)	.0383(8)
Cl(1)	.0534(2)	.2605(1)	-.0042(1)	.0459(9)
Cl(2)	.3914(2)	-.0379(1)	.3670(1)	.0546(9)
Cl(3)	-.1894(1)	.1089(1)	.0341(1)	.0318(7)
O	.0000	.1104(3)	.2500	.020(3)

TiSCl_2

Zu einer gerührten Lösung von 5,0 ml TiCl_4 (45 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 wird unter N_2 -Atmosphäre in eine Lösung von 4,25 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (23,8 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Es scheidet sich ein schwarzes Produkt aus, das zu 93% aus TiSCl_2 besteht. Es wird abgefrittet und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 3,6 g (93% bezogen auf reines TiSCl_2).

TiSCl_2 (150,9)

Gef. Ti 30,45 S 19,67 Cl 42,90 (hydrolysierbar),

Ber. Ti 31,75 S 21,25 Cl 47,00,

Ber. Ti 29,53 S 19,76 Cl 43,24 (93% TiSCl_2).

$(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$

0,94 g (5,8 mmol) des vorstehend erhaltenen TiSCl_2 werden in 30 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt. Unter N_2 -Atmosphäre werden 1,93 g NEt_4Cl (11,6 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 , hinzugegeben. Nach 14 h Rühren wird das entstandene olivgrüne Pulver abgefrittet und mit CH_2Cl_2 ausgewaschen. Aus dem roten Filtrat kann nach Zusatz von CCl_4 eine geringe Menge rotes $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6]$ kristallisiert wer-

den. Das olivgrüne Pulver läßt sich aus CH_3CN umkristallisieren, wobei orangefarbene Kristalle von $(\text{NEt}_4)_2[\text{TiSCl}_4]$ erhalten werden; Ausbeute 2,20 g (79%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{TiSCl}_4$ (482,3)

Gef. C 39,94 H 8,43 N 5,77 Ti 8,63 S 6,32 Cl 29,33,
Ber. C 39,84 H 8,36 N 5,81 Ti 9,93 S 6,65 Cl 29,40.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

1,04 g (6,4 mmol) des oben beschriebenen TiSCl_2 werden in 30 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt. Unter N_2 -Atmosphäre werden 3,76 g PPh_4Cl (10,0 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 , hinzugegeben. Nachdem 14 h gerührt wurde, wird das überschüssige TiSCl_2 abgefrittet. Nach Zusatz von CCl_4 zum dunkelbraunen Filtrat scheidet sich $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in Form grüner Kristalle aus, die abgefrittet und in einem N_2 -Strom getrocknet werden. Ausbeute 4,5 g (84% bezogen auf PPh_4Cl).

$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{TiSCl}_8$ (1070,4)

Ber. C 56,90 H 4,09 Ti 4,56 Cl 28,68,

Gef. C 56,10 H 4,14 Ti 4,46 Cl 26,50.

Nach Zusatz von weiterem CCl_4 erhält man aus dem Filtrat eine sehr geringe Menge von roten Kristallen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

$\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$

Zu einer gerührten Lösung von 2,0 ml TiCl_4 (18 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 wird unter O_2 -Atmosphäre im Verlaufe von 4 h eine Lösung von 2,0 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (9,3 mmol) in CH_2Cl_2 getropft. Es scheidet sich ein rotbraunes Pulver ab, das im wesentlichen aus einem Gemisch von TiSCl_2 und $\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_4$ im Molverhältnis von etwa 1:1 besteht; dieses wird abgefrittet und i. Vak. getrocknet. Aus dem schwach rotbraun gefärbten Filtrat scheiden sich nach Zusatz von CCl_4 im Verlaufe von einigen Wochen dünne, rote Kristallplättchen (wahrscheinlich $\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_4$) und schwarze, kompakte Kristalle von $\text{Ti}_4\text{O}(\text{S}_2)_4\text{Cl}_6$ in geringer Menge ab.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

0,387 g des rotbraunen Pulvers aus der vorstehenden Umsetzung werden in 25 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und 0,587 g PPh_4Cl (1,57 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 , werden zugegeben. Nach 15 h Rühren wird eine geringe Menge Bodenkörper abgefrittet und dem rotbraunen Filtrat wird CCl_4 bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Im Verlaufe von 15 h scheidet sich mikrokristallines $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiSCl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ neben etwas $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ aus (zusammen 0,45 g). Diese werden abgefrittet und dem Filtrat wird erneut CCl_4 zugesetzt, worauf sich rote

Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ neben wenig orangem Pulver und sehr wenigen gelblichen Kristallen bilden. Ausbeute: 0,345 g (48% bezogen auf das anfangs eingesetzte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$).

$\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{Ti}_3\text{OS}_6\text{Cl}_8$ (1328,5)

Gef. C 43,87 H 2,87 Cl 19,53,

Ber. C 44,30 H 3,19 Cl 21,35.

Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ti}_3\text{O}(\text{S}_2)_3\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ erhält man durch Auflösen der Substanz in CH_3CN und Zugabe von CCl_4 .

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] P. Ehrlich und W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **301**, 288 (1959).
- [2] V. Riera und R. Usón, *Rev. Acad. Cienc. Exactas, Fis.-Quim. Nat. Zaragoza* **24**, 115 (1969).
- [3] L. S. Jenkins und G. R. Wiley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1697.
- [4] U. Müller und V. Krug, *Angew. Chem.* **100**, 277 (1988).
- [5] P. G. Maué und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1213 (1988).
- [6] J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz und H. Wunderlich, *Rev. Chim. Minéral.* **11**, 607 (1974).
- [7] U. Müller und P. Klingelhöfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 109 (1984).
- [8] P. Klingelhöfer und U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556**, 70 (1988).
- [9] P. Klingelhöfer, Dissertation, Univ. Marburg (1986).
- [10] E. Conradi, R. Bohrer, R. Weber und U. Müller, *Z. Kristallogr.* **181**, 187 (1987).
- [11] D. Szeymis, B. Krebs und G. Henkel, *Angew. Chem.* **96**, 797 (1984).
- [12] J. K. Money, J. C. Huffman und G. Christou, *Inorg. Chem.* **24**, 3297 (1985).
- [13] H. D. Rad und R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1184 (1978).
- [14] W. Haase und H. Hoppe, *Acta Crystallogr.* **B24**, 282 (1968).
- [15] J. Huang, M. Shang, J. Huang, H. Zhuang, S. Lu und J. Lu, *Jiegou Huaxue* **1**, 1 (1982); *C. A.* **99**, 186292 (1983).
- [16] P. Klingelhöfer, U. Müller, C. Friebe und J. Pebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **543**, 22 (1986).
- [17] A. Müller, R. Jostes und F. A. Cotton, *Angew. Chem.* **92**, 921 (1980).
- [18] G. A. Zank, C. A. Jones, T. B. Rauchfuss und A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **25**, 1886 (1986).
- [19] M. Schmidt und H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 270 (1963).
- [20] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. I, S. 372, F. Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [21] D. Fenske, Privatmitteilung.
- [22] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg (1971).
- [23] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976); SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
- [24] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [25] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [26] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [27] Yu. V. Mironov, V. P. Fedin und V. E. Fedorov, *Zh. Neorg. Chim.* **32**, 2290 (1987).
- [28] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).