Die Kristallstrukturen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2$

The Crystal Structures of $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2$

René Wollert, Sigrid Wocadlo, Kurt Dehnicke*

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

Helmut Goessmann und Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, D-W-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **47b**, 1386–1392 (1992); eingegangen am 9. März 1992

Dimeric Titanium Complexes, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

$(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ has been prepared from $[\text{TiCl}_2(\text{NSiMe}_3)]_\infty$ with PPh_4Cl in acetonitrile solution as yellow crystals. The compound crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with one formula unit per unit cell, 3447 observed unique reflections, $R = 0.053$. Lattice dimensions at 200 K: $a = 1030(1)$, $b = 1253(1)$, $c = 1374(1)$ pm, $\alpha = 77.46(8)^\circ$, $\beta = 73.93(8)^\circ$, $\gamma = 69.99(9)^\circ$. The structure consists of PPh_4^+ ions and centrosymmetric dimeric anions $[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2^{2-}$, in which pentacoordinate titanium atoms are associated *via* the nitrogen atoms of the silylimido groups.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2$ has been prepared by the reaction of $\text{PPh}_4[\text{OSPCl}_2]$ with titanium tetrachloride in CH_2Cl_2 solution as orange crystals. (Space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 1$, 3242 observed unique reflections, $R = 0.033$). Lattice dimensions at 193 K: $a = 1114.8(2)$, $b = 1190.6(2)$, $c = 1218.7(2)$ pm, $\alpha = 72.18(1)^\circ$, $\beta = 85.45(1)^\circ$, $\gamma = 69.19(1)^\circ$. The structure consists of PPh_4^+ ions and centrosymmetric dimeric anions $[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2^{2-}$, in which hexacoordinate titanium atoms are associated *via* two chlorine atoms. The OSPCl_2^- group is coordinated *via* the oxygen atom.

1. Einleitung

Wir berichten hier über die Kristallstrukturanalysen zweier dimerer Titan(IV)-Komplexe, die je eine strukturelle Besonderheit aufweisen. In dem Silylimidokomplex

$(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ betätigt das Titanatom die seltene Koordinationszahl fünf, die durch Assoziation über die N-Atome des $(\text{NSiMe}_3)_2^{2-}$ -Liganden zustandekommt. Wir interessierten uns für diesen Komplex im Zusammenhang mit dem für präparative Zwecke wichtigen, von uns früher beschriebenen Trimethylsilylimido-Vanadiumtrichlorid [1], dessen monomere Molekülstruktur auch eine monomere Struktur des isoelektronischen Titanderivates erwarten ließ:

Im Komplex $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2$ liegt die Oxo-thio-dichlorophosphat-Gruppe in der ungewöhnlichen monofunktionellen Bindungsform

vor. Die zahlreich bekannten Komplexe mit den Ligandengruppen $(\text{O}_2\text{PR}_2)^-$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{F}$ [2], $\text{R} = \text{organischer Rest}$ [3]), $(\text{S}_2\text{PR}_2)^-$ [4] und die gemischten Chalkogenoderivate $(\text{OSPR}_2)^-$ [4] besetzen fast immer zwei Koordinationsstellen am Metallatom, so daß Chelat- oder Brückenfunktionen resultieren. Eine Ausnahme bildet der Dichlorophosphat-Komplex $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{PCl}_2)]$ [5] mit monofunktioneller Bindung der $(\text{O}_2\text{PCl}_2)^-$ -Gruppe.

2. $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Wir erhielten diese Verbindung durch Einwirkung der berechneten Menge Tetraphenylphosphoniumchlorid auf polymeres $[\text{TiCl}_2(\text{NSiMe}_3)]_\infty$ [6] in siedendem Dichlormethan:

Das entstehende gelbe, feuchtigkeitsempfindliche Kristallpulver wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Die beim Abkühlen entstehenden gelben Einkristalle enthalten ein Mol Acetonitril pro Formeleinheit. Reaktion (1) entspricht ebenso wie die bereits länger bekannte Bildung des Di-Pyridin-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Adduktes $[\text{TiCl}_2(\text{NSiMe}_3) \cdot 2\text{Py}]$ [7] einer Säure-Base-Reaktion im Sinne von Lewis. Im IR-Spektrum treten für das $[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2^-$ -Ion charakteristische Banden auf, die sich nur wenig von denen des $[\text{TiCl}_2(\text{NSiMe}_3)]_\infty$ [6] unterscheiden. Zahlenwerte in $[\text{cm}^{-1}]$: 917 (st, νSiN), 643 (m, νTiN), 415 (st, νTiCl), 341 (νTiCl). Die recht verschiedene Frequenzlage der TiCl -Valenzschwingungen spiegelt die kristallographisch ermittelten unterschiedlich langen TiCl -Bindungen wider.

Nach der Kristallstrukturanalyse besteht die Verbindung aus PPh_4^+ -Ionen, zentrosymmetrischen Anionen $[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2^-$ (Abb. 1) und eingelagerten Acetonitrilmolekülen ohne bindende Wechselwirkungen (Abb. 2). Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten.* Im Anion sind die Titanatome verzerrt trigonal-bipyramidal von drei terminalen Chloratomen und den N-Atomen der Trimethylsilylimidogruppe koordiniert. Bedingt durch ihre Brückenfunktion besetzen die N-Atome je eine axiale und eine äquatoriale Position an den Titanatomen. Die $\text{Ti}-\text{N}$ -Abstände des Ti_2N_2 -Vierrings unterscheiden sich mit 200 und 177 pm erheblich, wobei die kürzere TiN -Bindung, der ein deutlicher π -Bindungsanteil zukommt, äquatorial angeordnet ist. Die strukturelle Einheit $[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2^-$ ist ganz ähnlich wie die der dimeren Einheiten in der Struktur des polymeren $[\text{TiCl}_2(\text{NSiMe}_3)]_\infty$, in der Ketten vorliegen, in denen die Titanatome ein terminales Chloratom haben und alternierend über TiCl_2Ti - und TiN_2Ti -Brücken verknüpft sind [6]. Wegen partieller Fehlordnung ließ sich diese Struktur allerdings nur relativ ungenau lösen [6].

Im Vergleich zu den $\text{Ti}-\text{N}$ -Bindungslängen in $(\text{AsPh}_4)_2[\text{TiCl}_4\text{N}_3]_2$ (211 und 213 pm), in dessen Anion die Titanatome über die α -N-Atome der Azidogruppen dimerisieren [8], sind beide $\text{Ti}-\text{N}$ -Bindungen im $[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2^-$ -Ion deutlich kürzer, so daß merkliche π -Bindungsanteile angenommen werden müssen. Die kurze Bindung $\text{Ti}-\text{N}(2)$

Abb. 1. Ansicht des $[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2^-$ -Ions (ohne H-Atome).

Abb. 2. Die Elementarzelle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56185, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

entspricht mit 177,4(5) pm etwa einer Doppelbindung. Ein noch etwas kürzerer $\text{Ti}-\text{N}$ -Abstand von 169,7(4) pm wurde in der Struktur von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ti}(\text{NCMe}_3)\text{Cl} \cdot \text{Py}]$ mit sp -hybridisiertem Stickstoff beobachtet und als Doppelbindung ge-

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\{\text{TiCl}_3[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{TiCl}_4(\text{OSPCL}_2)]_2$.

Gitterkonstanten	$a = 1030(1)$; $b = 1253(1)$; $c = 1374(1)$ pm; $\alpha = 77,46(8)^\circ$; $\beta = 73,93(8)^\circ$; $\gamma = 69,99(9)^\circ$	$a = 1114,8(2)$; $b = 1190,6(2)$; $c = 1218,7(2)$ pm; $\alpha = 72,18(1)^\circ$; $\beta = 85,45(1)^\circ$; $\gamma = 69,19(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1587 \cdot 10^6$ pm ³	$V = 1438,7 \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 1$	$Z = 1$
Dichte (berechnet)	1,30 g/cm ³	1,57 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	triklin, $P\bar{1}$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer STOE STADI IV	Vierkreisdiffraktometer Enraf Nonius CAD4
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)	MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	200 K	193 K
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	32; $2\theta = 5-25^\circ$	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\theta = 3-54^\circ$, ω -scan	$2\theta = 4,4-44^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	5765	3702
Zahl der unabhängigen Reflexe	4706	3501
Zahl der beobachteten Reflexe	3447 mit $I > 2\sigma(I)$	3242 mit $F > 3\sigma(F)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5,74$ cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	Patterson-Methode
Verfeinerung	Alle Atome außer H anisotrop	Alle Atome außer H anisotrop
Restriktionen	H-Atomlagen wurden isotrop mit gleichem Temperaturfaktor verfeinert.	H-Atomlagen wurden isotrop mit gleichem Temperaturfaktor verfeinert.
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [17], SHELX-76 [17], SCHAKAL [18]	SHELXTL-Plus [19]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[20, 21]	[20, 21]
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	5,3%	3,3%
wR	4,3%	3,7%

Ti–Cl(1)	239,2(3)	N(2)–Si	177,2(5)
Ti–Cl(2)	233,2(4)	Si–C(1)	186,9(7)
Ti–Cl(3)	232,8(4)	Si–C(2)	190,0(7)
Ti–N(2)	177,4(5)	Si–C(3)	186,7(7)
Ti–N(2')	200,1(5)	Ti...Ti'	283,0(4)
P–C(10)	180,8(6)	P–C(30)	177,5(6)
P–C(20)	177,8(6)	P–C(40)	180,0(6)
N(3)–C(46)	110(1)	C(46)–C(47)	146(1)
Cl(1)–Ti–Cl(2)	87,4(1)	Ti–N(2)–Ti'	96,9(2)
Cl(1)–Ti–Cl(3)	89,3(1)	Ti–N(2)–Si	136,0(3)
Cl(2)–Ti–Cl(3)	132,4(1)	Ti'–N(2)–Si	127,0(3)
N(2)–Ti–Cl(1)	99,9(2)	N(2)–Si–C(1)	109,0(3)
N(2)–Ti–Cl(2)	112,7(2)	N(2)–Si–C(2)	107,9(3)
N(2)–Ti–Cl(3)	114,6(2)	N(2)–Si–C(3)	112,4(3)
N(2')–Ti–Cl(1)	176,9(2)	C(1)–Si–C(2)	111,6(3)
N(2')–Ti–Cl(2)	90,7(2)	C(1)–Si–C(3)	106,8(4)
N(2')–Ti–Cl(3)	114,6(2)	C(2)–Si–C(3)	109,2(3)
N(2)–Ti–N(2')	83,1(2)	N(3)–C(46)–C(47)	178(1)
C(10)–P–C(20)	109,1(3)	C(20)–P–C(30)	106,2(3)
C(10)–P–C(30)	112,5(3)	C(20)–P–C(40)	110,7(3)
C(10)–P–C(40)	108,8(3)	C(30)–P–C(40)	109,6(3)

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_3(\text{NSiMe}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei 200 K für $(PPh_4)_2[TiCl_4(NSiMe_3)_2] \cdot CH_3CN$. U_{eq} in $\text{\AA}^2$, berechnet nach [22], bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U_{eq} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti	0,4822(1)	0,3972(1)	0,56084(7)	0,0343(4)
Cl1	0,3668(2)	0,3176(1)	0,7224(1)	0,0527(6)
Cl2	0,3378(2)	0,3458(2)	0,4868(1)	0,0625(7)
Cl3	0,7001(2)	0,2978(1)	0,6031(1)	0,0647(7)
Si	0,3130(2)	0,6253(2)	0,6774(1)	0,0473(7)
N2	0,4192(5)	0,5442(3)	0,5771(3)	0,033(2)
C1	0,1299(6)	0,6128(5)	0,7076(4)	0,068(3)
C2	0,3982(7)	0,5674(6)	0,7920(4)	0,084(4)
C3	0,2964(8)	0,7811(5)	0,6414(5)	0,101(4)
P	0,1848(2)	0,0167(1)	0,1554(1)	0,0319(5)
C10	0,2785(6)	0,0423(5)	0,2372(4)	0,030(2)
C11	0,3845(6)	-0,0463(5)	0,2725(4)	0,038(2)
C12	0,4469(6)	-0,0288(5)	0,3441(4)	0,047(3)
C13	0,4045(6)	0,0772(5)	0,3737(4)	0,043(2)
C14	0,3002(6)	0,1653(5)	0,3370(4)	0,045(2)
C15	0,2342(6)	0,1499(5)	0,2683(4)	0,039(2)
C20	0,0476(6)	-0,0403(5)	0,2325(4)	0,035(2)
C21	-0,0194(6)	-0,0918(5)	0,1921(4)	0,053(3)
C22	-0,1212(7)	-0,1398(5)	0,2509(5)	0,063(3)
C23	-0,1566(7)	-0,1387(6)	0,3553(5)	0,063(3)
C24	-0,0912(7)	-0,0901(6)	0,3970(5)	0,072(3)
C25	0,0113(6)	-0,0398(5)	0,3387(4)	0,051(3)
C30	0,2951(6)	-0,0862(5)	0,0732(4)	0,032(2)
C31	0,3322(6)	-0,0539(5)	-0,0336(4)	0,046(2)
C32	0,4121(7)	-0,1364(6)	-0,0943(5)	0,056(3)
C33	0,4610(7)	-0,2477(6)	-0,0561(5)	0,057(3)
C34	0,4248(7)	-0,2825(5)	0,0496(5)	0,055(3)
C35	0,3408(6)	-0,1993(5)	0,1118(4)	0,046(2)
C40	0,1122(6)	0,1501(5)	0,0803(4)	0,034(2)
C41	0,2008(6)	0,2175(5)	0,0313(4)	0,045(2)
C42	0,1490(7)	0,3214(5)	-0,0268(4)	0,054(3)
C43	0,0127(8)	0,3562(6)	-0,0380(4)	0,056(3)
C44	-0,0747(7)	0,2894(5)	0,0097(4)	0,050(3)
C45	-0,0257(6)	0,1874(5)	0,0693(4)	0,041(2)
N3	0,236(1)	0,4664(9)	0,1819(7)	0,133(5)
C46	0,171(1)	0,5050(9)	0,2511(8)	0,095(5)
C47	0,084(1)	0,5523(7)	0,3449(7)	0,122(5)

deutet [9]. In unserem Beispiel ist sp^2 -Hybridisierung an den N-Atomen der $(NSiMe_3)_2^-$ -Liganden anzunehmen (Winkelsumme an den N-Atomen = $359,9^\circ$), so daß die Schreibweise die Bindungsverhältnisse gut wiedergibt. Indirekt geben sich die

TiN- π -Bindungsanteile auch durch relativ lange Ti-Cl-Abstände zu erkennen. Sie sind mit Abständen von 233,2 und 232,8 pm (äquatorial) und 239,2 pm (axial) deutlich länger als in den Komplexen ohne π -gebundene Liganden $[TiCl_4N_3]_2^{2-}$ (im Mittel 228,5 pm [8]) oder $[Ti_2Cl_{10}]^{2-}$ (terminale Ti-Cl-Abstände im Mittel 227,5 pm [10, 11]). Dieser Effekt wurde auch bei anderen Titanverbindungen beobachtet, die neben Ti-Cl-Bindungen Imido-Liganden enthalten [9, 12, 13]. Das kürzlich beschriebene Titanimidderivat $\{TiCl_2[NP(S)(i-Pr)_2] \cdot CH_3CN\}_2$ enthält ebenfalls einen planaren Ti_2N_2 -Vierring mit allerdings etwas größeren TiN-Abständen von 186,3(2) und 206,0(2) pm [13].

3. $(PPh_4)_2[TiCl_4(OSPCl_2)_2]$

Wir erhielten diese Verbindung durch Umsetzung von $PPh_4[OSPCl_2]$ [14] mit Titan-tetrachlorid in Methylenchloridlösung:

Der Komplex kristallisiert nach Einengen der Lösung in Form oranger, feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle.

Im IR-Spektrum wird ν_{PO} des $[OSPCl_2]^-$ -Ions von 1215 cm^{-1} [14] als Folge der Koordination des O-Atoms am Titanatom langwellig nach 1060 cm^{-1} verschoben, während sowohl ν_{PS} als auch $\nu_{as}PCl_2$ kurzweilig von 645 bzw. 462 cm^{-1} [14] nach 687 bzw. 508 cm^{-1} verschoben werden. Das Ausmaß dieser Verschiebungen ist größer als beim Vergleich von $POCl_3$ mit den Solvaten des $POCl_3$, bei denen ν_{PO} von 1290 cm^{-1} nach Koordination an Lewis-saure Zentren auf Werte von 1150 bis 1250 cm^{-1} absinkt [15]. Weitere charakteristische Banden im Spektrum von $(PPh_4)_2[TiCl_4(OSPCl_2)_2]$ sind TiCl-Valenzschwingungen bei 402 und 363 cm^{-1} .

Die Kristallstrukturanalyse zeigt den Aufbau der Verbindung aus PPh_4^+ -Ionen und zentrosymmetrischen Anionen $[TiCl_4(OSPCl_2)_2]^{2-}$, in denen die Titanatome über zwei etwas verschieden lange Chlorbrücken assoziiert sind (Abb. 3). Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. IV die Bindungslängen und -winkel, Tab. V die Atomkoordinaten.* Die Atome S und Cl der Dichlorthiophosphat-

Abb. 3. Ansicht des $[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2^{2-}$ -Ions mit der Darstellung des Fehlordnungsverhaltens der Atome S, Cl(5) und Cl(6) (Besetzungsverhältnis 10:1).

gruppe sind in zwei Positionen fehlgeordnet. Sie ließen sich jedoch in den beiden wiedergegebenen Split-Atomlagen einwandfrei verfeinern (Verhältnis der Besetzungszahlen = 10:1). In dem Anion befinden sich die O-Atome der $(\text{OSPCl}_2)^-$ -Gruppe wie in dem ganz analog aufgebauten isoelektronischen Molekülkomplex $[\text{TiCl}_4(\text{OPCl}_3)]_2$ [16] in den Axialpositionen. Wegen der negativen Ladung des $(\text{OSPCl}_2)^-$ -Ions und der damit im Vergleich zu POCl_3 stärkeren Lewis-Basizität ist die Ti–O-Bindung mit 193,8(2) pm viel kürzer als im POCl_3 -Addukt (210(2) pm [16]), während die PO-Bindung

mit 149,9(2) pm etwas länger ist als in $[\text{TiCl}_4(\text{OPCl}_3)]_2$ mit 144(2) pm [16]. Die kurze Ti–O-Bindung im $[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2^{2-}$ -Ion bewirkt einen merklichen *trans*-Einfluß. Die Bindungslänge Ti–Cl(1) ist mit 226,0(1) pm deutlich länger als die entsprechende TiCl-Bindung in $[\text{TiCl}_4(\text{OPCl}_3)]_2$ (220(1) pm [16]). Alle übrigen Bindungsparameter sind in beiden isoelektronischen Komplexen sehr ähnlich.

Abb. 4. Die Elementarzelle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2$.

Ti–Cl(1)	226,0(1)	P(1)–S	194,5(2)
Ti–Cl(2)	223,3(1)	P(1)–Cl(5)	198,5(2)
Ti–Cl(3)	224,8(1)	P(1)–Cl(6)	198,0(2)
Ti–Cl(4)	246,5(1)	P(2)–C(11)	180,1(3)
Ti–Cl(4')	253,2(1)	P(2)–C(21)	179,5(3)
Ti–O	193,8(2)	P(2)–C(31)	180,1(3)
P(1)–O	149,9(2)	P(2)–C(41)	179,5(4)
Cl(1)–Ti–Cl(2)	94,1(1)	O–Ti–Cl(1)	171,3(1)
Cl(1)–Ti–Cl(3)	94,2(1)	O–Ti–Cl(2)	91,0(1)
Cl(1)–Ti–Cl(4)	87,5(1)	O–Ti–Cl(3)	92,1(1)
Cl(1)–Ti–Cl(4')	88,4(1)	O–Ti–Cl(4)	85,1(1)
Cl(2)–Ti–Cl(3)	98,5(1)	O–Ti–Cl(4')	85,8(1)
Cl(2)–Ti–Cl(4)	93,2(1)	Ti–O–P(1)	159,5(2)
Cl(2)–Ti–Cl(4')	173,3(1)	O–P(1)–S	109,5(1)
Cl(3)–Ti–Cl(4)	168,0(1)	O–P(1)–Cl(5)	109,6(1)
Cl(3)–Ti–Cl(4')	87,5(1)	O–P(1)–Cl(6)	109,5(1)
Cl(4)–Ti–Cl(4')	80,7(1)	S–P(1)–Cl(5)	110,3(1)
Ti–Cl(4)–Ti'	99,3(1)	S–P(1)–Cl(6)	109,7(1)
		Cl(5)–P(1)–Cl(6)	108,2(1)
C(11)–P(2)–C(21)	108,9(2)	C(21)–P(2)–C(31)	107,1(1)
C(11)–P(2)–C(31)	113,3(2)	C(21)–P(2)–C(41)	109,8(2)
C(11)–P(2)–C(41)	107,3(2)	C(31)–P(2)–C(41)	110,4(2)

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in $(\text{PPh}_4)_2[\text{TiCl}_4(\text{OSPCl}_2)]_2$.

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Parameter U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei 193 K für $(PPh_4)_2[TiCl_4(OSPCl_2)_2]$. Definitionen s. Tab. III.

	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	190(1)	8664(1)	4376(1)	24(1)
Cl(1)	-1143(1)	10115(1)	2905(1)	33(1)
Cl(2)	-811(1)	7283(1)	4625(1)	34(1)
Cl(3)	1734(1)	7917(1)	3214(1)	38(1)
Cl(4)	-1227(1)	9741(1)	5680(1)	29(1)
O(1)	1266(2)	7623(2)	5746(2)	37(1)
P(1)	2279(1)	6528(1)	6527(1)	45(1)
Cl(6)	2265(2)	4941(1)	6335(1)	75(1)
Cl(5)	1906(1)	6487(1)	8156(1)	61(1)
S(1)	3953(1)	6681(2)	6146(1)	85(1)
S(11)	2783(14)	6764(12)	7858(11)	61(1)
Cl(51)	4085(14)	5932(18)	5776(14)	85(1)
Cl(61)	1908(19)	5035(14)	6861(14)	75(1)
P(2)	3528(1)	1984(1)	1331(1)	24(1)
C(11)	2596(3)	3241(3)	1910(3)	25(1)
C(12)	3050(4)	3450(3)	2801(3)	49(2)
C(13)	2324(5)	4456(3)	3208(3)	54(2)
C(14)	1181(4)	5230(4)	2731(4)	47(2)
C(15)	732(4)	5035(5)	1843(6)	101(3)
C(16)	1424(4)	4050(4)	1415(5)	82(3)
C(21)	4743(3)	2440(3)	446(3)	25(1)
C(22)	5941(3)	1562(3)	404(3)	37(2)
C(23)	6857(3)	1920(43)	-312(3)	45(2)
C(24)	6566(4)	3147(4)	-983(3)	46(2)
C(25)	5378(4)	4020(4)	-953(3)	50(2)
C(26)	4465(3)	3673(3)	-235(3)	41(2)
C(31)	4337(3)	535(3)	2425(3)	26(1)
C(32)	5286(3)	487(3)	3135(3)	39(2)
C(33)	5972(3)	-636(4)	3923(3)	42(2)
C(34)	5733(3)	-1714(4)	3994(3)	44(2)
C(35)	4804(3)	-1666(4)	3290(3)	49(2)
C(36)	4097(3)	-549(3)	2506(3)	36(2)
C(41)	2453(3)	1757(3)	466(3)	23(1)
C(42)	2646(3)	1905(3)	-705(3)	27(1)
C(43)	1775(3)	1764(3)	-1354(3)	33(2)
C(44)	716(3)	1500(3)	-851(3)	34(2)
C(45)	521(3)	1346(3)	314(3)	34(2)
C(46)	1384(3)	1480(3)	974(3)	29(1)

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan und Acetonitril wurden

über P_4O_{10} destilliert. $PPh_4[OSPCl_2]$ wurde nach [14] durch Hydrolyse von $PSCl_3$ in Gegenwart von PPh_4Cl hergestellt. $[TiCl_2(NSiMe_3)]_\infty$ erhielten wir wie beschrieben [6] aus Titantetrachlorid und Tris(trimethylsilyl)amin (Merck). Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker-Gerät IFS-88 registriert, CsI- bzw. Polyethylenscheiben, Nujolverreibungen.

$[P(C_6H_5)_4]_2[TiCl_3(NSiMe_3)]_2$

Man suspendiert 0,33 g $TiCl_3(NSiMe_3)$ (1,59 mmol) in 2 ml CH_2Cl_2 , versetzt mit einer Lösung von 0,60 g PPh_4Cl (1,59 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 , erhitzt 5 h am Rückfluß und isoliert den gelben feinkristallinen Niederschlag durch Filtration. Ausbeute 0,82 g (89%).

$PC_{27}H_{29}TiCl_3NSi$ (579,9)

Ber. C 55,83 H 5,00 N 2,41%,
Gef. C 54,77 H 5,12 N 2,35%.

Zur Herstellung von Einkristallen des Acetonitrilsolvats $(PPh_4)_2[TiCl_3(NSiMe_3)]_2 \cdot CH_3CN$ löst man das solvatfreie Präparat bei R.T. in Acetonitril bis zur Sättigung und stellt die Lösung bei 5 °C einige Tage ruhig.

$(PPh_4)_2[TiCl_4(OSPCl_2)]_2$

Man löst 3,14 g $PPh_4[OSPCl_2]$ (6,42 mmol) in 30 ml Dichlormethan und tropft unter Rühren 4,4 ml einer 1,46 molaren Lösung von Titantetrachlorid in Dichlormethan hinzu. Man engt anschließend auf 12 ml ein und stellt die Lösung ruhig. Nach drei Tagen werden 3,84 g orange Kristalle filtriert (88% Ausbeute), mit wenig kaltem Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$PC_{24}H_{20}TiCl_6OPS$ (678,6)

Ber. C 42,44 H 2,95 Cl 31,35%,
Gef. C 41,91 H 3,53 Cl 31,95%.

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

- [1] E. Schweda, K. D. Scherfise und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **528**, 117 (1985).
- [2] K. Dehnicke und A.-F. Shihada, *Structure Bonding* **28**, 51 (1976).
- [3] J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **49**, 257 (1973).
- [4] W. Kuchen und H. Hertel, *Angew. Chem.* **81**, 127 (1969).
- [5] A. Liebelt, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **480**, 13 (1981).
- [6] N. W. Alcock, M. Pierce-Butler und G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 707.
- [7] H. Bürger und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **94**, 761 (1963).
- [8] U. Müller, W. M. Dyck und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 172 (1980).
- [9] Y. Bai, M. Noltemeyer und H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1357 (1991).
- [10] T. J. Kistenmacher und G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **10**, 122 (1971).
- [11] J. Eicher, P. Klingelhöfer, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 79 (1984).
- [12] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt und M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **102**, 712 (1990); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 669 (1990).
- [13] H. W. Roesky, T. Raubold, M. Witt, R. Bohra und M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **124**, 1521 (1991).
- [14] H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **100**, 1447 (1967).
- [15] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1981).
- [16] C.-I. Brändén und I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **14**, 726 (1960).
- [17] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
- [18] E. Keller, SCHAKAL-86, A FORTRAN-Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- [20] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [21] D. T. Cromer und J. B. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [22] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).