

# Die isoelektronischen Molekülkomplexe $\text{TiCl}_3(\text{NPPH}_3)$ und $\text{TiCl}_3(\text{OSiPh}_3)$

The Isoelectronic Molecular Complexes  $\text{TiCl}_3(\text{NPPH}_3)$  and  $\text{TiCl}_3(\text{OSiPh}_3)$

Thilo Rübenstahl, Dorothea Wolff von Gudenberg, Frank Weller, Kurt Dehnicke\*

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

Helmut Goesmann

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

Z. Naturforsch. **49b**, 15–20 (1994); eingegangen am 7. September 1993

Monomeric Titanium Complexes, Synthesis, Crystal Structure

$\text{TiCl}_3(\text{NPPH}_3)$  and  $\text{TiCl}_3(\text{OSiPh}_3)$  have been prepared from titanium tetrachloride and  $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$  and  $\text{HOSiPh}_3$ , respectively. Both complexes were characterized by IR spectroscopy and by crystal structure determinations.

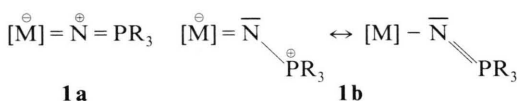
$\text{TiCl}_3(\text{NPPH}_3)$ : Space group  $R\bar{3}$ ,  $Z = 6$ , structure analysis with 959 observed unique reflections,  $R = 0.039$ . Lattice dimensions at  $-68^\circ\text{C}$ :  $a = b = 1370.5(7)$ ,  $c = 1845.9(9)$  pm.

$\text{TiCl}_3(\text{OSiPh}_3)$ : Space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 8$ , structure analysis with 4549 observed unique reflections,  $R = 0.049$ . Lattice dimensions at  $19^\circ\text{C}$ :  $a = 2127.7(2)$ ,  $b = 947.2(1)$ ,  $c = 2136.8(1)$  pm,  $\beta = 105.081(5)^\circ$ .

Both complexes form monomeric molecules in which the titanium atom is tetrahedrally coordinated by three chlorine atoms, the nitrogen atom of the phosphorone iminato ligand and the oxygen atom of the silyloxy group, respectively. The bond lengths TiN of 171.9(4) pm and TiO of 171.0(3) (in average) correspond to double bonds.

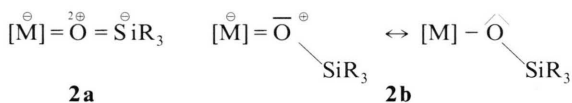
## 1. Einleitung

Phosphaniminatokomplexe von Übergangsmetallen sind zahlreich bekannt [1]. In ihnen ist der Phosphaniminatoligand meist in nahezu gestreckter Anordnung gemäß **1a** gebunden, jedoch sind auch MNP-Bindungswinkel bis  $130^\circ$  bekannt [1], was sich mit der Schreibweise **1b** wiedergeben läßt:



Die mit den Phosphaniminatokomplexen isoelektronischen Silyloxykomplexe fanden erst in neuerer Zeit Interesse, vor allem im Hinblick auf ihren Modellcharakter zum Studium silylierter Metalloxidoberflächen [2, 3]. Kristallstrukturanalysen zeigen, daß auch in diesen Verbindungen MOSi-Bindungswinkel zwischen  $130^\circ$  und  $180^\circ$  angetroffen werden bei zugleich auffällig kurzen Metall-Sauerstoff-Abständen [2–7]. Dies läßt vermuten, daß zu den bei Phosphaniminatokomple-

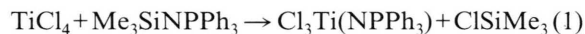
xen entwickelten Bindungsvorstellungen [8, 9] analoge Verhältnisse bestehen:



Um solche direkten Vergleiche anzustellen, haben wir die beiden isoelektronischen Titankomplexe  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NPPH}_3)$  und  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)$  synthetisiert und strukturell charakterisiert.

## 2. Synthesen und IR-Spektren

Der Phosphaniminatokomplex  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NPPH}_3)$  entsteht als gelbes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver bei der Einwirkung von Trimethylsilyltriphenylphosphanimin auf Titantetrachlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung bei  $-20^\circ\text{C}$ :

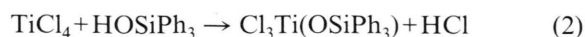


Das Produkt ist in  $\text{CCl}_4$  nahezu unlöslich, die Ausbeute praktisch vollständig. Einkristalle erhielten wir durch Abkühlen gesättigter Lösungen von Dichlormethan, in denen sich  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NPPH}_3)$  sehr gut mit gelber Farbe löst.

Zu dem Silanolatokomplex  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)$  gelangten wir durch Umsetzung von Titantetrachlo-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

rid mit Triphenylsilanol in Dichlormethanolösung bei 20 °C:



Durch Abkühlen gesättigter Lösungen in Dichlormethan, in denen der Komplex sehr gut löslich ist, lassen sich nahezu farblose, feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle in guter Ausbeute erhalten.

Im IR-Spektrum des Phosphaniminatokomplexes lassen sich die beiden Valenzschwingungen der TiNP-Gruppe mit asymmetrischem Charakter bei  $1161\text{ cm}^{-1}$  und mit symmetrischem Charakter bei  $520\text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Ihre extreme Energiedifferenz ist eine Folge der gestreckten TiNP-Achse, die zu maximaler Schwingungskopplung führt [1]. Im Bereich der TiCl-Valenzschwingungen [10] treten in Übereinstimmung mit lokaler  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{TiCl}_3$ -Gruppe zwei Banden bei  $388$  und  $357\text{ cm}^{-1}$  auf, die im Mittel deutlich längerwellig sind als im Spektrum von  $\text{TiCl}_4$  ( $498$  und  $289\text{ cm}^{-1}$  [10]). Dieser Befund paßt gut zu den gegenüber  $\text{TiCl}_4$  deutlich größeren TiCl-Abständen in  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NPPH}_3)$  (s.u.). Im Spektrum von  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)$  beobachten wir im Einklang mit den gegenüber  $\text{TiCl}_4$  nunmehr kürzeren TiCl-Abständen (s.u.) auch eine

kurzwellige Verschiebung der beiden  $\text{TiCl}_3$ -Valenzschwingungen nach  $480$  und  $456\text{ cm}^{-1}$ . Eine sehr breite und unaufgelöste, intensive Absorptionsbande zwischen  $945$  und  $910\text{ cm}^{-1}$  ordnen wir  $\nu_{\text{as}}\text{TiOSi}$  zu, während  $\nu_{\text{s}}\text{TiOSi}$  als Folge von Schwingungskopplung wieder viel längerwellig, nämlich bei  $570\text{ cm}^{-1}$  (Schulter bei  $550\text{ cm}^{-1}$ ) auftritt. Die breite Bande oberhalb  $910\text{ cm}^{-1}$  und das Auftreten zweier symmetrischer TiOSi-Valenzschwingungen korreliert gut mit dem Vorliegen zweier symmetrieunabhängiger, im TiOSi-Bindungswinkel etwas verschiedener Individuen (s.u.)

### 3. Kristallstrukturanalysen

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, die Tabellen II und III die Bindungslängen und -winkel, die Tabellen IV und V die Atomkoordinaten.\*

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57687, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

|                                              | $\text{TiCl}_3(\text{NPPH}_3)$                                                   | $\text{TiCl}_3(\text{OSiPh}_3)$                                                                      |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gitterkonstanten                             | $a = b = 1370,5(7)$ ; $c = 1845,9(9)\text{ pm}$                                  | $a = 2127,7(2)$ ; $b = 947,2(1)$ ; $c = 2136,8(1)\text{ pm}$                                         |
| Zellvolumen                                  | $V = 3003 \cdot 10^6\text{ pm}^3$                                                | $V = 4158 \cdot 10^6\text{ pm}^3$                                                                    |
| Formeleinheiten pro Zelle                    | $Z = 6$                                                                          | $Z = 8$                                                                                              |
| Dichte (berechnet)                           | $\rho = 1,43\text{ g/cm}^3$                                                      | $\rho = 1,37\text{ g/cm}^3$                                                                          |
| Kristallsystem, Raumgruppe                   | orthorhombisch, $R\bar{3}$                                                       | monoklin, $P2_1/c$                                                                                   |
| Meßgerät                                     | Vierkreis-Diffraktometer, Stoe Stadi IV                                          | Vierkreis-Diffraktometer Enraf-Nonius CAD 4                                                          |
| Strahlung                                    | $\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator)                                       | $\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator)                                                           |
| Meßtemperatur                                | $-68\text{ °C}$                                                                  | $19\text{ °C}$                                                                                       |
| Zahl der Reflexe zur Zellparameterberechnung | 26                                                                               | 24                                                                                                   |
| Meßbereich, Meßverfahren                     | $2\theta = 3^\circ - 54^\circ$ , $\omega$ -scan                                  | $\theta = 2,3^\circ - 27^\circ$ , $\omega$ -scan                                                     |
| Zahl der gemessenen Reflexe                  | 1633                                                                             | 9194                                                                                                 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe                | 1089                                                                             | 8417                                                                                                 |
| Zahl der beobachteten Reflexe                | 959 mit $I > 2\sigma(I)$                                                         | 4549 mit $F_o > 4\sigma F_o$                                                                         |
| Korrekturen                                  | Lorentz- und Polarisationsfaktor<br>$\mu(\text{MoK}\alpha) = 8,4\text{ cm}^{-1}$ | Lorentz- und Polarisationsfaktor<br>$\mu(\text{MoK}\alpha) = 8,6\text{ cm}^{-1}$                     |
| Strukturaufklärung                           | Direkte Methoden                                                                 | Direkte Methoden                                                                                     |
| Verfeinerung                                 | Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen                                        | Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen                                                            |
| Restriktionen                                | keine                                                                            | Phenylgruppen starr mit C–C–C und C–C–H $120^\circ$ und C–C $139,5\text{ pm}$ und C–H $96\text{ pm}$ |
| Verwendete Rechenprogramme                   | SHELXTL [24], PLATON [25], SCHAKAL [26]                                          | SHELXTL [24], PLATON [25], SCHAKAL [26], ORTEP [27]                                                  |
| Atomformfaktoren                             | [28, 29]                                                                         | [28, 29]                                                                                             |
| $R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $  | 3,9%                                                                             | 4,9%                                                                                                 |
| Rw                                           | 3,6%                                                                             | 4,1%                                                                                                 |

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in  $\text{TiCl}_3(\text{NPPH}_3)$ .

|          |           |       |           |
|----------|-----------|-------|-----------|
| Ti–Cl    | 222,7(2)  | P–N   | 161,4(4)  |
| Ti–N     | 171,9(4)  | P–C   | 179,6(3)  |
| Cl–Ti–Cl | 110,68(6) | N–P–C | 110,73(9) |
| N–Ti–Cl  | 108,24(3) | C–P–C | 108,2(2)  |
| Ti–N–P   | 180       |       |           |

Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter  $U_{\text{eq}}$  für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei  $-68^\circ\text{C}$  für  $\text{TiCl}_3(\text{NPPH}_3)$ ,  $U_{\text{eq}}$  in  $\text{\AA}^2$ , berechnet nach [30], bezogen auf den Temperaturfaktor  $\exp[-8\pi^2 U_{\text{eq}} \sin^2 \theta / \lambda^2]$ .

| Atom | <i>x</i>   | <i>y</i>  | <i>z</i>    | $U_{\text{eq}}$ |
|------|------------|-----------|-------------|-----------------|
| Ti   | 0,33333    | 0,66667   | 0,02014(4)  | 0,0328(2)       |
| Cl   | 0,15600(8) | 0,5629(2) | 0,05789(5)  | 0,0809(5)       |
| P    | 0,33333    | 0,66667   | –0,16039(6) | 0,0329(3)       |
| N    | 0,33333    | 0,66667   | –0,0730(2)  | 0,042(1)        |
| C1   | 0,3093(3)  | 0,5339(3) | –0,1948(1)  | 0,033(1)        |
| C2   | 0,2320(3)  | 0,4773(3) | –0,2499(2)  | 0,043(1)        |
| C3   | 0,2189(3)  | 0,3782(3) | –0,2773(2)  | 0,050(1)        |
| C4   | 0,2820(3)  | 0,3336(3) | –0,2509(2)  | 0,051(1)        |
| C5   | 0,3586(4)  | 0,3883(3) | –0,1957(2)  | 0,058(2)        |
| C6   | 0,3706(3)  | 0,4870(3) | –0,1672(2)  | 0,051(1)        |

|                     |                |                     |                |
|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| Ti(1)–Cl(11)        | 216,4(2)       | Ti(2)–Cl(21)        | 218,0(1)       |
| Ti(1)–Cl(12)        | 217,4(2)       | Ti(2)–Cl(22)        | 217,1(2)       |
| Ti(1)–Cl(13)        | 217,6(2)       | Ti(2)–Cl(23)        | 215,6(2)       |
| Ti(1)–O(1)          | 170,6(3)       | Ti(2)–O(2)          | 171,4(3)       |
| Si(1)–O(1)          | 168,5(3)       | Si(2)–O(2)          | 168,9(3)       |
| Si(1)–C(111)        | 185,0(4)       | Si(2)–C(211)        | 185,9(3)       |
| Si(1)–C(121)        | 185,4(4)       | Si(2)–C(221)        | 185,7(4)       |
| Si(1)–C(131)        | 185,1(3)       | Si(2)–C(231)        | 185,1(4)       |
| Cl(11)–Ti(1)–Cl(12) | 110,06(7)      | Cl(21)–Ti(2)–Cl(22) | 110,47(6)      |
| Cl(11)–Ti(1)–Cl(13) | 109,25(6)      | Cl(21)–Ti(2)–Cl(23) | 108,33(6)      |
| Cl(12)–Ti(1)–Cl(13) | 111,20(7)      | Cl(22)–Ti(2)–Cl(23) | 109,05(7)      |
| Cl(11)–Ti(1)–O(1)   | 108,0(1)       | Cl(21)–Ti(2)–O(2)   | 110,7(1)       |
| Cl(12)–Ti(1)–O(1)   | 108,9(1)       | Cl(22)–Ti(2)–O(2)   | 108,0(1)       |
| Cl(13)–Ti(1)–O(1)   | 109,4(1)       | Cl(23)–Ti(2)–O(2)   | 110,3(1)       |
| Ti(1)–O(1)–Si(1)    | 176,1(2)       | Ti(2)–O(2)–Si(2)    | 167,0(2)       |
| O(1)–Si(1)–C        | 105,4–106,6(2) | O(2)–Si(2)–C        | 106,1–106,6(2) |
| C–Si(1)–C           | 111,6–113,6(2) | C–Si(2)–C           | 111,7–113,3(1) |

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in  $\text{TiCl}_3(\text{OSiPh}_3)$ .Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter  $U_{\text{eq}}$  für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei  $19^\circ\text{C}$  für  $\text{TiCl}_3(\text{OSiPh}_3)$ . Definitionen siehe Tab. IV.

| Atom | <i>x</i>   | <i>y</i>   | <i>z</i>   | $U_{\text{eq}}$ |
|------|------------|------------|------------|-----------------|
| Ti1  | 0,18078(4) | 0,24243(8) | 0,33178(4) | 0,0598(3)       |
| Cl11 | 0,12113(7) | 0,3905(2)  | 0,26475(6) | 0,0997(6)       |
| Cl12 | 0,21658(7) | 0,0784(2)  | 0,27876(8) | 0,1162(7)       |
| Cl13 | 0,26076(6) | 0,3554(2)  | 0,39669(7) | 0,0995(6)       |
| Si1  | 0,08447(6) | 0,1028(1)  | 0,41975(6) | 0,0546(5)       |
| O1   | 0,1334(1)  | 0,1666(3)  | 0,3758(1)  | 0,067(1)        |
| C111 | 0,1315(2)  | 0,1206(3)  | 0,5054(2)  | 0,055(2)        |
| C112 | 0,1638(2)  | 0,2463(3)  | 0,5274(2)  | 0,089(2)        |
| C113 | 0,2010(2)  | 0,2575(3)  | 0,5914(2)  | 0,107(3)        |
| C114 | 0,2058(2)  | 0,1429(3)  | 0,6335(2)  | 0,107(3)        |
| C115 | 0,1734(2)  | 0,0172(3)  | 0,6114(2)  | 0,092(3)        |
| C116 | 0,1363(2)  | 0,0060(3)  | 0,5474(2)  | 0,072(2)        |
| C121 | 0,0101(2)  | 0,2133(3)  | 0,3982(2)  | 0,056(2)        |
| C122 | –0,0241(2) | 0,2261(3)  | 0,3332(2)  | 0,082(2)        |
| C123 | –0,0799(2) | 0,3096(3)  | 0,3160(2)  | 0,103(3)        |
| C124 | –0,1016(2) | 0,3804(3)  | 0,3637(2)  | 0,108(3)        |
| C125 | –0,0675(2) | 0,3676(3)  | 0,4287(2)  | 0,099(3)        |
| C126 | –0,0116(2) | 0,2841(3)  | 0,4459(2)  | 0,076(2)        |
| C131 | 0,0689(1)  | –0,0846(3) | 0,3962(1)  | 0,055(2)        |
| C132 | 0,0063(1)  | –0,1409(3) | 0,3841(1)  | 0,070(2)        |
| C133 | –0,0041(1) | –0,2840(3) | 0,3694(1)  | 0,087(2)        |

|      |            |            |            |           |
|------|------------|------------|------------|-----------|
| C134 | 0,0482(1)  | –0,3707(3) | 0,3669(1)  | 0,094(3)  |
| C135 | 0,1108(1)  | –0,3144(3) | 0,3790(1)  | 0,100(3)  |
| C136 | 0,1211(1)  | –0,1714(3) | 0,3937(1)  | 0,083(2)  |
| Ti2  | 0,32679(4) | 0,75383(8) | 0,23695(3) | 0,0563(3) |
| Cl21 | 0,28946(7) | 0,9017(1)  | 0,15783(6) | 0,0897(6) |
| Cl22 | 0,24774(6) | 0,6687(2)  | 0,27233(6) | 0,0986(6) |
| Cl23 | 0,37455(8) | 0,5832(2)  | 0,20082(7) | 0,1188(7) |
| Si2  | 0,42465(6) | 0,8947(1)  | 0,37312(6) | 0,0548(5) |
| O2   | 0,3802(1)  | 0,8363(3)  | 0,3003(1)  | 0,067(1)  |
| C211 | 0,3718(1)  | 0,8759(3)  | 0,4295(1)  | 0,054(2)  |
| C212 | 0,3464(1)  | 0,7441(3)  | 0,4388(1)  | 0,068(2)  |
| C213 | 0,3057(1)  | 0,7305(3)  | 0,4802(1)  | 0,081(2)  |
| C214 | 0,2905(1)  | 0,8486(3)  | 0,5124(1)  | 0,088(2)  |
| C215 | 0,3159(1)  | 0,9804(3)  | 0,5031(1)  | 0,084(2)  |
| C216 | 0,3566(1)  | 0,9941(3)  | 0,4617(1)  | 0,070(2)  |
| C221 | 0,4985(2)  | 0,7818(3)  | 0,3951(1)  | 0,056(2)  |
| C222 | 0,5181(2)  | 0,7166(3)  | 0,4556(1)  | 0,067(2)  |
| C223 | 0,5758(2)  | 0,6392(3)  | 0,4722(1)  | 0,084(2)  |
| C224 | 0,6140(2)  | 0,6270(3)  | 0,4283(1)  | 0,094(3)  |
| C225 | 0,5943(2)  | 0,6921(3)  | 0,3678(1)  | 0,093(3)  |
| C226 | 0,5366(2)  | 0,7696(3)  | 0,3512(1)  | 0,076(2)  |
| C231 | 0,4452(1)  | 1,0812(4)  | 0,3617(2)  | 0,054(2)  |
| C232 | 0,3961(1)  | 1,1720(4)  | 0,3287(2)  | 0,099(3)  |
| C233 | 0,4097(1)  | 1,3144(4)  | 0,3219(2)  | 0,113(3)  |
| C234 | 0,4725(1)  | 1,3659(4)  | 0,3481(2)  | 0,089(3)  |
| C235 | 0,5216(1)  | 1,2751(4)  | 0,3810(2)  | 0,082(2)  |
| C236 | 0,5080(1)  | 1,1327(4)  | 0,3878(2)  | 0,069(2)  |

### 3.1. $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NPPh}_3)$

Die Verbindung bildet monomere Moleküle, in denen das Titanatom tetraedrisch von den drei Chloratomen und von dem N-Atom des Phosphaniminatoliganden ( $\text{N}=\text{PPh}_3$ )<sup>-</sup> umgeben ist (Abb. 1). Bedingt durch die dreizählige Lagesymmetrie der Raumgruppe  $R\bar{3}$  ist die Achse TiNP gestreckt. In allen anderen bisher untersuchten Phosphaniminatokomplexen von Übergangsmetallen erreichen die MNP-Bindungswinkel nur annähernd die gestreckte Anordnung [1]. Die beiden Bindungen TiN und PN entsprechen mit 171,9(4) pm bzw. 161,4(4) pm recht gut den Erwartungen für Doppelbindungen. Ähnlich kurze TiN-Abstände wurden auch in den Imidokomplexen  $\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2 \cdot 3\text{Py}$  [11] mit 172,0(2) pm,  $\text{Cl}_2\text{Ti}=\text{NP}(\text{S})(i\text{-Pr})_2 \cdot 3\text{Py}$  [12] mit 172,3(2) pm und in  $(\text{ArO})_2\text{Ti}=\text{N}-\text{Ph} \cdot 2\text{Py}$  (Ar = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) [13] mit 171,9(3) pm gefunden und in allen Fällen als Doppelbindungen beschrieben. Da der Erwartungswert einer PN-Doppelbindung etwa 164 pm

beträgt [14], läßt sich der TiNP-Bindungsmodus in  $\text{Cl}_3\text{Ti}=\text{N}=\text{PPh}_3$  gemäß der Schreibweise **1a** (s. o.) verstehen. Die Ti–Cl-Bindungen sind im Vergleich zu Titantetrachlorid (219 pm [15]) geringfügig auf 222,7(2) pm gedehnt. Die Bindungswinkel am Titanatom weichen vom idealen Tetraederwinkel nur sehr wenig ab (Tab. II).

### 3.2. $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)$

Auch diese Verbindung hat eine monomere Molekülstruktur. Wegen der niedriger symmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  wird nun für die Bindungsachse TiOSi keine kristallographisch bedingte Linearität erzeugt. Dennoch erreichen die TiOSi-Bindungswinkel der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle (Abb. 2) mit 176,1(2)° und 167,0(2)° nahezu Linearität. Auffällig kurz ist auch die Ti–O-Bindung mit 170,6(3) pm in Individuum 1 und mit 171,4(3) pm in Individuum 2. Im Vergleich hierzu werden in Aryloxidkomplexen des Titan(IV) Ti–O-Abstände allgemein im Bereich von 186–188

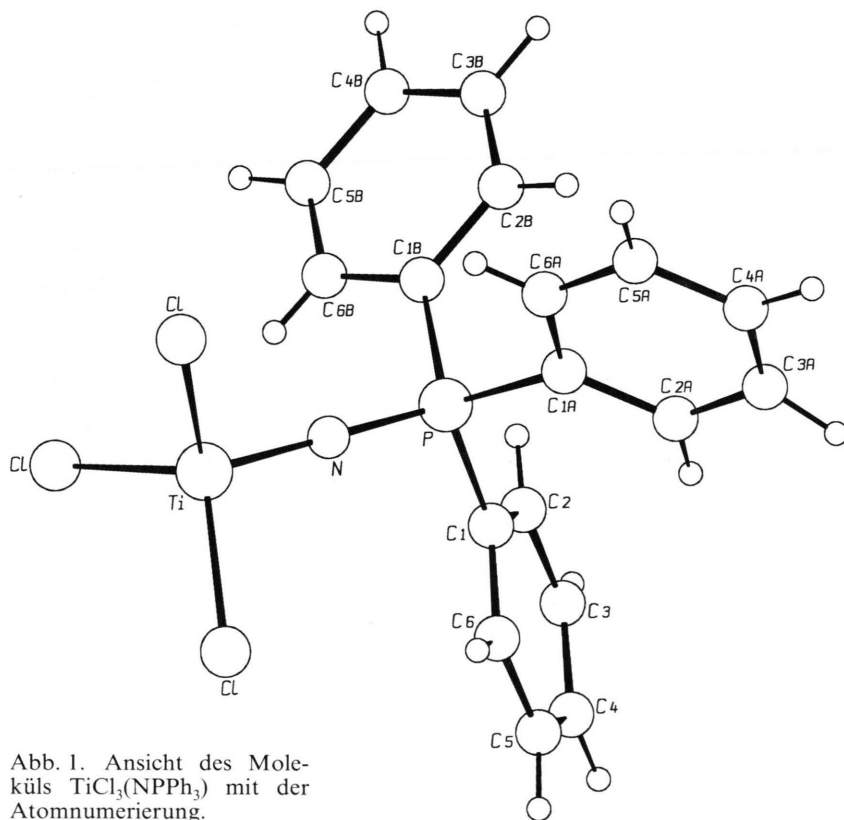


Abb. 1. Ansicht des Moleküls  $\text{TiCl}_3(\text{NPPh}_3)$  mit der Atomnumerierung.

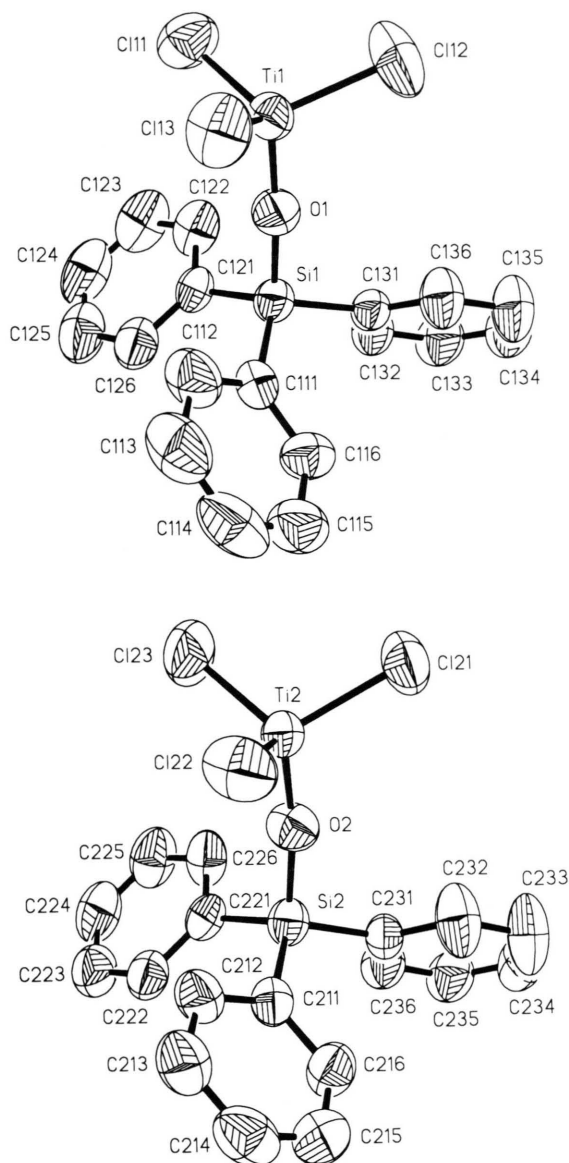


Abb. 2. Ansicht der beiden symmetrieeinzelnen Moleküle  $\text{TiCl}_3(\text{OSiPh}_3)$  mit der Atomnumerierung (ohne H-Atome). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 19 °C.

pm beobachtet [13, 16, 17]. Der in  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)$  vorliegende TiO-Abstand ist trotz des Brückencharakters nur wenig länger als der in dem Komplex  $[(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2\text{Ti}(=\text{O})(\text{Py})_2]$  beobachtete Abstand von 165,7(6) pm [18], aber deutlich kürzer als der TiO-Abstand im  $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$ -Ion mit 179 pm [19]. Kürzere TiO-Abstände für terminal ge-

bundene Oxoliganden wurden nur in Porphyrinatokomplexen  $(\text{Por})\text{Ti}(\text{O})$  mit im Mittel von 162 pm gefunden [20–22]. Dagegen wird in der Struktur des monomeren (Triphenylsilylanolato)titanatran-Komplexes mit fünffach koordiniertem Titanatom, in dem ebenfalls eine durch Symmetrie bedingte lineare Achse  $\text{TiOSi}$  vorliegt, ein Ti–O-Abstand von 183,4 pm gefunden, der eher einer TiO-Einfachbindung entspricht [7]. Auch die Si–O-Bindungslänge entspricht im  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)$ -Molekül mit Werten von 168,5 und 168,9(3) pm etwa dem Erwartungswert einer Einfachbindung [15]. Insgesamt lassen sich die Bindungsverhältnisse in den beiden isoelektronischen Molekülen  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NPPH}_3)$  und  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)$  recht gut durch die Schreibweise der oben diskutierten Formeln **1** und **2** wiedergeben.

Die TiCl-Bindungslängen in  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)$  betragen im Mittel beider Individuen 217,0(2) pm. Sie sind damit deutlich kürzer als im Phosphaniminatokomplex mit 222,7(2) pm und noch etwas kürzer als in  $\text{TiCl}_4$  mit 219 pm [15]. Wir führen dies auf die größere Elektronegativität des  $(\text{OSiPh}_3)^-$ -Liganden im Vergleich zu der des  $(\text{NPPH}_3)^-$ -Liganden zurück. Die Bindungswinkel am Titanatom weichen wie im Phosphaniminatokomplex wieder nur sehr wenig vom idealen Tetraederwinkel ab (Tab. III).

## Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CCl}_4$  wurden zur Trocknung über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert.  $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$  erhielten wir durch Staudinger-Reaktion nach [23] aus den käuflichen Reagentien  $\text{PPh}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (Merck). Titanatetrachlorid wurde zur Reinigung destilliert. Triphenylsilylanol war ein handelsübliches Präparat (Merck). Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes 577 registriert, CsI-Scheiben, Nujolverreibungen.

### $\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{NPPH}_3)$

Zu einer Lösung von 1,1 ml  $\text{TiCl}_4$  (10,0 mmol) in 20 ml  $\text{CCl}_4$  wird unter Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  eine Lösung von 3,49 g  $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$  (10,0 mmol) hinzugegot. Nach dem Anwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  wird der entstandene gelbe Niederschlag filtriert, mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nahezu vollständig. Zur Herstellung von Einkristallen

löst man in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , engt die Lösung bis zur Sättigung ein und kühlt auf  $5^\circ\text{C}$  ab.

$C_{18}H_{15}NCl_3PTi$  (430,54)

Ber. C 50,21 H 3,49 N 3,25 Cl 24,72%,

Gef. C 50,04 H 3,63 N 3,12 Cl 25,25%.

$Cl_3Ti(OSiPh_3)_3$

Man löst 6,8 g  $\text{TiCl}_4$  (36,0 mmol) in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und tropft bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren langsam eine Lösung von 10,0 g  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  (36,0 mmol) hinzu, wobei stürmische  $\text{HCl}$ -Entwicklung einsetzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung

auf wenige ml eingengt und bei  $20^\circ\text{C}$  ruhig gestellt. Die praktisch farblosen Kristalle werden filtriert, mit wenig kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 12,0 g (80%).

$C_{18}H_{15}OCl_3SiTi$  (429,65)

Ber. C 50,27 H 3,49 Cl 24,75 Ti 11,14%,

Gef. C 48,74 H 3,65 Cl 25,83 Ti 11,59%.

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

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **8**, 707 (1989).
- [2] W. G. Klemperer, V. V. Mainz, R.-C. Wang, W. Shum, *Inorg. Chem.* **24**, 1968 (1985).
- [3] F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.* **30**, 1689 (1991).
- [4] B. Stensland, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **24**, 211 (1970).
- [5] W.-H. Leung, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2051.
- [6] E. A. Babaian, D. C. Hrnecir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **25**, 4818 (1986).
- [7] W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **30**, 4628 (1991).
- [8] F. L. Phillips, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1448.
- [9] N. Mronga, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 35 (1983).
- [10] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1986).
- [11] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **102**, 712 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 669 (1990).
- [12] H. W. Roesky, T. Raubold, M. Witt, R. Bohra, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **124**, 1521 (1991).
- [13] J. E. Hill, R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **102**, 713 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 664 (1990).
- [14] L. G. Hoard, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203.
- [15] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [16] M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo (1986).
- [17] L. D. Durfee, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **24**, 4569 (1985).
- [18] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **28**, 3602 (1989).
- [19] W. Haase, H. Hoppe, *Acta Crystallogr.* **B24**, 282 (1968).
- [20] P. N. Dwyer, L. Puppe, J. W. Buchler, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **14**, 1782 (1975).
- [21] R. Guillard, J. M. Latour, C. Lecomte, J.-C. Marchon, J. Protas, D. Ripoll, *Inorg. Chem.* **17**, 1228 (1978).
- [22] W. Hiller, J. Strähle, W. Kubel, M. Hanack, *Z. Kristallogr.* **159**, 173 (1982).
- [23] L. Birkhofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **96**, 2750 (1963).
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (U.S.A.) (1989).
- [25] A. L. Spek, *PLATON-89*, University of Utrecht (1989).
- [26] E. Keller, *SCHAKAL*, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [27] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [28] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 21 (1968).
- [29] D. T. Cromer, J. B. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [30] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).