

Journal of Organometallic Chemistry, 431 (1992) C1–C5
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22750PC

Preliminary communication

Dimere Alkalimetallbenzamidinate: Einfluß des Metallions auf die Struktur *

Dietmar Stalke, Michael Wedler und Frank T. Edelmann

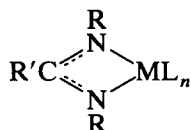
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4,
 W-3400 Göttingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Februar 1992)

Abstract

The molecular structures of two *N*-silylated alkali metal benzamidinates, $[\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**1**) and $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ (**2**), have been determined by low temperature X-ray diffraction studies. Both compounds are dimeric in the solid state but the molecular structures are strongly influenced by the alkali metal used. The Na–Na distance in **2** is unusually short (274.1 pm). The preparation of $\text{K}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (**3**) is also described.

Von zahlreichen Haupt- und Nebengruppenelementen sowie den Lanthaniden und Actiniden kennt man Amidinatokomplexe. Diese enthalten als charakteristisches Strukturelement einen meist ebenen viergliedrigen MNCN-Ring [1]:



In jüngster Zeit wurden insbesondere Komplexe mit $\text{R} = \text{SiMe}_3$ intensiv untersucht, die sich vom Benzamidin und seinen *para*-substituierten Derivaten ableiten [1]. Die Trimethylsilyl-Substituenten am Stickstoff schirmen das Zentralatom sterisch ab und bewirken eine hervorragende Löslichkeit sowie hohe thermische Stabilität der Produkte. Wie wir in einer Reihe von Arbeiten zeigen konnten, sind die *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinat-Anionen als sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente anzusehen [2]. In ihrem sterischen Anspruch sind diese Liganden einander so ähnlich, daß sich vielfach analog zusammengesetzte Übergangsmetall- und *f*-Element-Komplexe isolieren lassen. Typische Beispiele sind Cp_2TiCl_2 und $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{TiCl}_2$ [3] oder Cp_3UCl und $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ [2]. Als Aus-

Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, W-3400 Göttingen, Deutschland.

* Herrn Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.

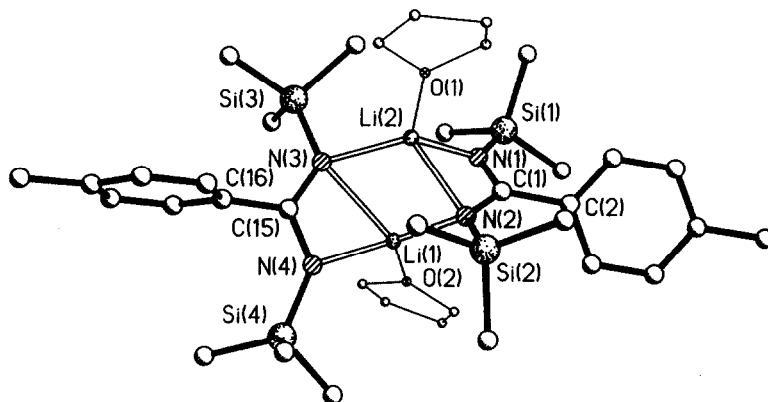


Fig. 1. Molekülstruktur von 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Li(1)–N(2) 205.1(10), Li(1)–N(3) 238.7(9), Li(1)–N(4) 199.3(9), Li(2)–N(1) 209.9(9), Li(2)–N(2) 214.5(8), Li(2)–N(3) 207.3(8), N(1)–C(1) 132.0(7), N(2)–C(1) 133.1(7), N(3)–C(15) 134.3(6), N(4)–C(15) 132.3(6), N(1)–C(1)–N(2) 120.1(4), N(3)–C(15)–N(4) 121.2(4), N(1)–Li(2)–N(2) 65.5(3), N(3)–Li(1)–N(4) 63.3(3).

gangsmaterialien für *N*-silylierte Amidinatokomplexe von Haupt- und Nebengruppenelementen haben sich die *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)benzamidine $\text{RC}_6\text{H}_4\text{-C(=NSiMe}_3\text{)}_2\text{N(SiMe}_3\text{)}_2$ bewährt [1]. Übergangsmetallderivate und insbesondere auch f-Element-Komplexe lassen sich vorteilhaft aus den Lithium- oder Natriumsalzen der $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C(NSiMe}_3\text{)}_2]^-$ -Anionen synthetisieren (R = H, Me, OMe, CF_3 , Ph) [2,3]. Die Alkalisalze sind durch Addition von $\text{LiN(SiMe}_3\text{)}_2$ oder $\text{NaN(SiMe}_3\text{)}_2$ an *p*-substituierte Benzonitril-derivate in einer Stufe leicht zugänglich.

Über die Molekülstrukturen dieser Alkalimetall-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate war bislang noch nichts bekannt. Wir berichten hier über die röntgenographische Strukturbestimmung der Verbindungen $[\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C(NSiMe}_3\text{)}_2\text{-Li(THF)}_2]_2$ (1) und $[\text{PhC(NSiMe}_3\text{)}_2\text{Na(Et}_2\text{O)}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2). Darüber hinaus wird die Synthese eines Kalium-bis(trimethylsilyl)benzamidinate, $\text{K[PhC(NSiMe}_3\text{)}_2]$ (3) beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Niedrigschmelzende (ca. -10°C) Einkristalle von $[\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C(NSiMe}_3\text{)}_2\text{-Li(THF)}_2]_2$ (1) erhielt man durch Umkristallisieren von $\text{Li[MeC}_6\text{H}_4\text{C(NSiMe}_3\text{)}_2] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ aus THF. Das dimere Molekül weist eine asymmetrische Gesamtstruktur auf (Fig. 1).

Es liegt eine "Treppenstruktur" vor, wie sie beispielsweise auch in Alkalimetall-alkoxysilylamiden [4,5] oder Alkalimetall-diiminosulfinate [6,7] häufig auftritt. Zwei viergliedrige CN_2Li -Ringe bilden mit dem zentralen viergliedrigen Li_2N_2 -Ring Winkel von $130.^\circ$ bzw. 145.3° . Der Li_2N_2 -Ring ist nicht planar, sondern um 26.3° entlang des $\text{Li(1)} \cdots \text{Li(2)}$ -Vektors gefaltet. Das Kohlenstoffatom C(15) liegt mit den Stickstoffatomen N(3) und N(4) sowie mit Li(1) in einer Ebene. C(1) befindet sich 34 pm oberhalb der Ebene, die aus N(1), N(2) und Li(2) definiert wird. Dies führt zu einem relativ kurzen Kontakt mit dem Lithium-

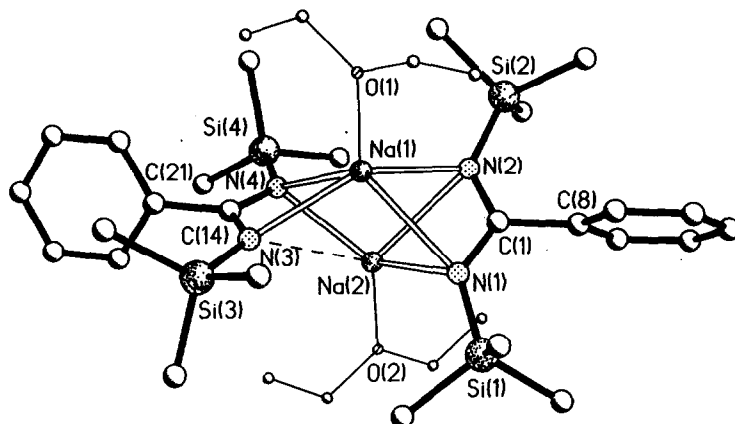


Fig. 2. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): Na(1)–Na(2) 274.1(4), Na(1)–N(1) 267.1(5), Na(1)–N(2) 248.2(5), Na(1)–N(3) 242.6(5), Na(1)–N(4) 272.5(5), Na(2)–N(1) 245.9(5), Na(2)–N(2) 270.3(6), Na(2)–N(4) 239.7(5), C(1)–N(1) 131.6(8), C(1)–N(2) 132.6(7), C(14)–N(3) 132.0(7), C(14)–N(4) 132.9(7), N(1)–C(1)–N(2) 121.0(5), N(3)–C(14)–N(4) 121.0(5), N(1)–Na(1)–N(2) 52.9(2), N(3)–Na(1)–N(4) 52.8(2), N(1)–Na(1)–N(2) 52.7(2), O(1)–Na(1)–Na(2) 172.0(2), O(2)–Na(2)–Na(1) 167.2(2).

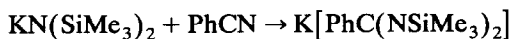
atom Li(2) (Li(2) \cdots C(1) 237.6 pm; Li(1) \cdots C(15) 251.0 pm). Darüber hinaus ermöglicht dieses Abweichen von der Planarität nahezu gleich lange Abstände der Atome N(1) und N(2) zum Lithiumatom Li(2) (209.9(9) bzw. 214.5(8) pm). Durch den sterischen Anspruch unterscheiden sich die Abstände der Atome N(3) (238.7(9) pm) und N(4) (199.3(9) pm) zum Lithiumatom Li(1) um 40 pm. Die Phenylringe stehen jeweils senkrecht zu den NCN-Chelateinheiten.

Durch Umkristallisieren von $\text{Na}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ aus Ether erhält man Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**2**), die ebenfalls schon unterhalb Raumtemperatur schmelzen. Auch hier liegt ein dimeres Molekül vor, das sich jedoch strukturell erheblich von der Lithiumverbindung **1** unterscheidet (Fig. 2).

An die zentrale O(1)–Na(1) \cdots Na(2)–O(2)-Achse sind zwei Benzamidinat-Anionen koordiniert. Das planare Anion um das Kohlenstoffatom C(1) als Zentralatom bildet mit dieser Geraden einen Winkel von 161.9° , das um C(14) einen von 162.7° . Die beiden Anionen bilden miteinander einen Winkel von nur 35.1° . Diese sterisch sehr anspruchsvolle Anordnung, die noch durch den sehr geringen Na(1) \cdots Na(2)-Abstand von 274.1(4) pm, der unseres Wissens der kürzeste bislang beschriebene Natrium-Natrium-Abstand in der Organometallchemie ist, verstärkt wird, führt dazu, daß N(3) nur ein Natriumatom koordiniert. Der Abstand N(3) \cdots Na(2) ist mit 308.8 pm um 36 pm länger als der längste bindende Na–N-Abstand im Molekül (Na(1)–N(4): 272.5(5) pm). Man findet alternierend kurze (Na(1)–N(2), Na(1)–N(3), Na(2)–N(1), Na(2)–N(4): Mittelwert 244 pm) und lange (Na(1)–N(1), Na(1)–N(4), Na(2)–N(2): Mittelwert 270 pm) Natrium–Stickstoff-Abstände.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums wurden bereits von Dehnicke *et al.* kurz erwähnt [1]. Wir erhielten die Kali-

umverbindung $\text{K}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (**3**) durch Addition von Benzonitril an $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$:



(3)

Das Kaliumsalz **3** fällt mit 25% Ausbeute als farbloses, mikrokristallines Pulver an. Die spektroskopischen Daten gleichen weitgehend denen der analogen Lithium- und Natrium-Derivate.

Experimenteller Teil

1. Kalium-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinat (**3**)

Zu 10.0 g (50 mmol) $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ [8] in 120 ml THF gibt man unter N_2 5.2 g (50 mmol) Benzonitril und läßt 48 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 30 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 3.8 g (25%) **3** als farbloses, mikrokristallines Pulver. Gef.: C, 51.0; H 7.6; N, 17.5. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{KN}_2\text{Si}_2$ (302.6) ber.: C, 51.6; H, 7.6; N, 18.6%. IR (Nujol): 1663 m, 1238 sst, 964 st, 912 st, 845 sst, 757 st, 699 st cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): δ 7.34–7.85 (m, 5H, Ph), 0.07 (s, 9H, SiMe_3), –0.07 (s, 9H, SiMe_3) ppm.

2. Röntgenstrukturanalysen [9*]

Siemens–Stoe AED2 Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71072$ Å), Meßtemperatur: $T = -85^\circ\text{C}$, Graphitmonochromator, Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS (PC-Version). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

1: $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4$, $M = 715.2$, Kristallgröße: $0.6 \times 0.6 \times 0.65$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 1103.5(8), b 1139.7(9), c 1953.3(2) pm, α 102.50(4), β 98.21(5), γ 106.31(5)°, V 2.247(3) nm^3 , $Z = 2$, $D_{\text{ber.}}$ 1.057 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 0.164 mm^{-1} , 6148 gemessene Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$), davon 5806 symmetrieunabhängig und 4821 mit $F > 3\sigma F$ beobachtet, 433 verfeinerte Parameter, $R = 0.095$, $R_w = 0.095$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010F^2$).

2: $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}_4$, $M = 795.4$, Kristallgröße: $0.7 \times 0.8 \times 0.85$ mm, monoklin, Raumgruppe Pn , a 1061.6(2), b 1591.2(3), c 1528.0(3) pm, β 94.24(3)°, V 2.5741(9) nm^3 , $Z = 2$, $D_{\text{ber.}}$ 1.026 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 0.166 mm^{-1} , 4691 gemessene Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$), davon 4690 symmetrieunabhängig und 4252 mit $F > 3\sigma F$ beobachtet, 458 verfeinerte Parameter, $R = 0.052$, $R_w = 0.063$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$).

Literatur und Bemerkungen

- 1 K. Dehnicke, Chem.-Ztg., 114 (1990) 295.
- 2 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 388 (1990) 21.

* Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 3 H.W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1403.
- 4 M. Veith und J. Böhnlein, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 603.
- 5 M. Veith, J. Böhnlein und V. Huch, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 841.
- 6 F. Pauer und D. Stalke, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 127.
- 7 F. Pauer, J. Rocha und D. Stalke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1477.
- 8 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.*, 94 (1969) 1540.
- 9 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56161, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.