

Synthese und Kristallstruktur des Imidokomplexes

{TaCl₄NC(Ph)[N(SiMe₃)₂]}₂ · 2 CH₂Cl₂

Synthesis and Crystal Structure of the Imido Complex
{TaCl₄NC(Ph)[N(SiMe₃)₂]}₂ · 2 CH₂Cl₂

Kurt Merzweiler, Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Eva Hartmann und Kurt Dehnicke*

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

Z. Naturforsch. **44b**, 1003–1006 (1989); eingegangen am 8. Mai 1989

Imido Complex of Tantalum, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

The title compound has been prepared by the reaction of N,N,N'-tris(trimethylsilyl)benzamidine with tantalum pentachloride in CH₂Cl₂ suspension, forming amber-coloured, moisture-sensitive crystals, which were characterized by an X-ray structure determination. Space group P2₁/n, Z = 2, 4895 observed independent reflexions, R = 0.059. Lattice dimensions (–65 °C): a = 1165.2(6), b = 1335.4(6), c = 1629.0(7) pm, β = 93.23(4)°. The complex forms centrosymmetric molecules dimerized *via* chloro bridges TaCl₂Ta with TaCl bond lengths of 247.2(2) and 277.1(2) pm, the longer one being in *trans*-position to the imido group, which can be formulated

as $\overset{\ominus}{\text{Ta}}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \searrow \text{Ph} \end{array}$ (bond lengths Ta=N = 183.5(8), C=N = 134(1) pm, bond angle TaNC = 162.7(7)°).

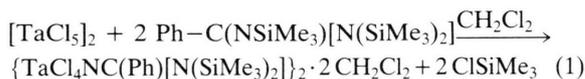
1. Einleitung

Wir berichteten unlängst über die Reaktionen des N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidins [1, 2] mit Titan- und Zirkoniumtetrachlorid, die unter Abspaltung von einem Mol Trimethylchlorsilan zu den zweikernigen Amidinatokomplexen [Ph–C(NSiMe₃)₂MCl₃]₂ geführt haben [3]. Andererseits beobachteten wir bei der entsprechenden Reaktion mit Wolframhexachlorid überraschenderweise die Bildung des Nitridokomplexes [WNCl₃ · NC–Ph]₄, der unter Verlust von drei Mol Trimethylchlorsilan entstanden war [4]. Wir waren nun am Ergebnis einer analogen Umsetzung mit Tantalpentachlorid interessiert, da das Element Tantal nach allen Erfahrungen [5, 6] eine etwa zwischen den Elementen Zirkonium und Wolfram liegende Tendenz zur Ausbildung von TaN-Mehrfachbindungen besitzt.

2. Synthese und Eigenschaften von {TaCl₄NC(Ph)[N(SiMe₃)₂]}₂ · 2 CH₂Cl₂

Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung von N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin auf eine Sus-

pension von Tantalpentachlorid in CH₂Cl₂ bei R. T.:



Tantalpentachlorid geht dabei unter Erwärmen in Lösung. Nach Einengen der braunen Lösung und langsamem Abkühlen entstehen bernsteinfarbene Einkristalle, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind. Die Verbindung kristallisiert unter Einschluß von zwei Molekülen Dichlormethan, die beim Evakuieren langsam abgegeben werden.

In dem bandenreichen IR-Spektrum lassen sich neben den Banden der Trimethylsilylgruppen die TaCl-Valenzschwingungen sicher zuordnen. Wir beobachten eine starke Absorption bei 318 cm⁻¹ mit zwei Schultern bei 335 und 308 cm⁻¹, was der Erwartung terminal gebundener Chloratome entspricht. Mittelstarke Banden bei 285 und 250 cm⁻¹ lassen sich TaCl₂Ta-Brückenvalenzschwingungen zuordnen. Im Vergleich zum Schwingungsspektrum des [TaCl₅]₂ [7], dessen TaCl-Valenzschwingungen des terminalen Typs im Bereich von 359 bis 406 cm⁻¹ liegen, beobachten wir eine etwas langwelligere Lage, während die Verhältnisse bei den Brückenvalenzschwingungen umgekehrt sind ([TaCl₅]₂: 203 bis 255 cm⁻¹ [7]).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

| | |
|---|---|
| Gitterkonstanten | $a = 1165,2(6)$; $b = 1335,4(6)$; $c = 1629,0(7)$ pm; |
| | $\beta = 93,23(4)^\circ$ |
| Zellvolumen | $V = 2530,56 \cdot 10^6$ pm ³ |
| Zahl der Formeleinheiten pro Zelle | $Z = 2$ |
| Dichte (berechnet) | 1,768 g/cm ³ |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, $P2_1/n$ |
| Ausgelöschte Reflexe | $0k0: k=2n+1$; $h0l: h+l=2n+1$ |
| Meßgerät | Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II |
| Strahlung | MoK α (Graphit-Monochromator) |
| Meßtemperatur | -65 °C |
| Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung | 21 |
| Meßbereich, Abtastungsmodus | $2\theta = 3-56^\circ$, $\omega-2\theta$ |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 6660 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 4895 mit $I > 3\sigma(I)$ |
| Korrekturen | Lorentz- und Polarisationsfaktor |
| Strukturaufklärung | Patterson-Methoden |
| Verfeinerung | Ta, Cl, N, Si, C anisotrop; C und Cl von CH ₂ Cl ₂ isotrop |
| Restriktionen | H-Atomlagen werden in der Rechnung nicht berücksichtigt. |
| Verwendete Rechenprogramme | SHELXS-86 [11], SHELX-76 [11], SCHAKAL [12] |
| Atomformfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$ | Internationale Tabellen (1974) |
| $R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ | 5,9% |

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\{\text{TaCl}_4\text{NC}(\text{Ph})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

3. Kristallstruktur

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung, Tab. II die Bindungsabstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53836, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$\{\text{TaCl}_4\text{NC}(\text{Ph})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bildet zentrosymmetrische Moleküle der in Abb. 1 gezeigten Gestalt. In Hohlräumen des Gitters befinden sich CH₂Cl₂-Moleküle, die fehlgeordnet sind, so daß die Atomlagen von C- und Cl-Atomen der Gastmoleküle nur relativ ungenau festzulegen sind. Die Tantalatome sind verzerrt oktaedrisch von drei terminal angeordneten Chloratomen, von zwei Brücken-Cl-Atomen und von dem N-Atom des Imidoliganden umgeben. Die TaCl₂Ta-Abstände der μ -Cl-Atome sind mit 247,2(2) bzw. 277,1(2) pm deutlich ver-

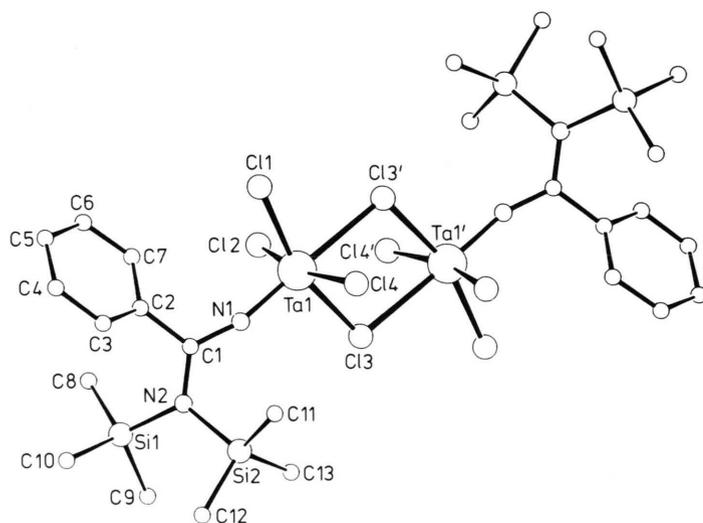
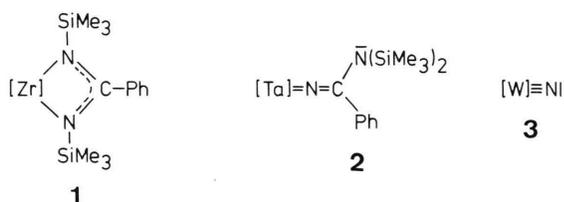


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls $\{\text{TaCl}_4\text{NC}(\text{Ph})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ (ohne H-Atome).

134(1) pm fast genauso lang ist wie der Abstand C(1)–N(1), sowie die planare Umgebung an den Atomen C(1) und N(2), an denen die Winkelsummen 360,0(8) bzw. 359,9(5)° betragen.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Umsetzungen von Ph–C(NSiMe₃)[N(SiMe₃)₂] mit ZrCl₄, TaCl₅ und WCl₆ zeigt deutlich die erwartete Tendenz. Während beim Zirkonium das Amidinatochelate (**1**) mit Zr–N-Einfachbindungen

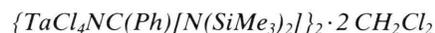


(214,0(3) bzw. 218,9(3) pm [3]) gebildet wird, entsteht unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit Wolframhexachlorid das Nitridchlorid (**3**) mit WN-Dreifachbindung (167(2) pm [4]), so daß sich der vorliegende Befund der Umsetzung mit Tantalpentachlorid unter Bildung des Organoimidokomplexes (**2**) mit TaN-Doppelbindung (183,5(8) pm) gut einfügt.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan wurde über P₄O₁₀ destilliert.

Tantalpentachlorid erhielten wir aus den Elementen; es wurde zur Reinigung i. Vak. umsublimiert. N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin haben wir nach [1] aus Benzonitril und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und nachfolgender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan hergestellt. Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Gerät 577 registriert, CsI-Scheiben, Nujol-Verreibungen.



3,00 g TaCl₅ (9,28 mmol) werden in 10 ml CH₂Cl₂ suspendiert und unter Rühren bei R.T. tropfenweise mit einer Lösung von 3,12 g N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin (9,28 mmol) in 15 ml CH₂Cl₂ versetzt. Unter Erwärmen bildet sich eine dunkelbraune Lösung, die man i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation einengt. Beim langsamen Abkühlen auf 8 °C bilden sich nach 2 d bernsteinfarbene Einkristalle, die man filtriert, mit wenig kaltem CH₂Cl₂ wäscht und im Stickstoffstrom trocken spült. Ausbeute 2,1 g (38,6%).



Gef. C 24,05 H 3,85 N 4,39,

Ber. C 25,05 H 3,75 N 4,17.

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

- [1] R. T. Boeré, R. T. Oakley und R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **331**, 161 (1987).
- [2] C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1119 (1988).
- [3] D. Fenske, E. Hartmann und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1611 (1988).
- [4] C. Ergezinger, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **568**, 55 (1989).
- [5] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [6] W. A. Nugent und J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, New York–Chicester–Brisbane–Toronto–Singapore (1988).
- [7] R. C. Burns und T. A. O'Donnell, *Inorg. Chem.* **18**, 3081 (1979).
- [8] H. Bezler und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **38b**, 317 (1983); Übersicht siehe K. Dehnicke und J. Strähle, *Polyhedron* **8**, 707 (1989).
- [9] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [10] K.-P. Frank, J. Strähle und J. Weidlein, *Z. Naturforsch.* **35b**, 300 (1980).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976); Göttingen (1986).
- [12] E. Keller, SCHAKAL-86, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [13] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).