

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Komplexe von Titan und Zirkon. Die Kristallstrukturen von $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{MCl}_3]_2$; M = Ti, Zr

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato Complexes of Titanium and Zirconium.
The Crystal Structures of $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{MCl}_3]_2$; M = Ti, Zr

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. **43b**, 1611–1615 (1988); eingegangen am 22. Juni 1988

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato Complexes, Titanium, Zirconium, Syntheses, IR Spectra

The N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato complexes $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{MCl}_3]_2$ (M = Ti, Zr) have been prepared by the reactions of N,N,N'-tris(trimethylsilyl)benzamidine, $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ with titanium tetrachloride, and zirconium tetrachloride, respectively. The compounds form moisture sensitive, dark red (Ti) and white (Zr) crystals, which were characterized by crystal structure determinations. $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiCl}_3]_2$: space group $P2_1/n$, $Z = 2$, 4373 observed independent reflexions, $R = 0.034$. Lattice dimensions (-90°C): $a = 959.0(8)$; $b = 1196.5(8)$; $c = 1770.9(11)$ pm; $\beta = 93.79(4)^\circ$. $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_3]_2$: space group $P2_1/n$, $Z = 2$, 3160 observed independent reflexions, $R = 0.031$. Lattice dimensions (-90°C): $a = 971.6(7)$; $b = 1222.2(9)$; $c = 1792.9(10)$ pm; $\beta = 93.51(5)^\circ$.

Both complexes crystallize isotypically, forming centrosymmetric dimeric molecules via chloro bridges with bond lengths of 242.0 and 253.8 pm (Ti), and of 253.7 and 264.9 pm (Zr). The metal atoms complete their distorted octahedral surroundings with two chlorine ligands and the nitrogen atoms of the chelating amidinato ligand. The N atoms of the amidinato group are in equatorial and axial positions. This accounts for the different metal-nitrogen bond lengths of 207 pm (ax) and 199 pm (eq) in the titanium compound and 219 pm (ax) and 214 pm (eq) in the zirconium complex.

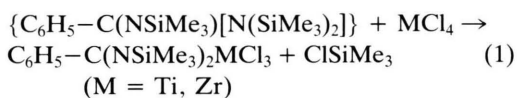
1. Einleitung

N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)organoamidine weisen gegenüber zahlreichen, vor allem Lewis-aciden Metallhalogeniden vielseitige Reaktionsmöglichkeiten auf, über die wir unlängst in kurzer Form berichtet haben [1]. Häufig bilden sich dabei N,N'-bis(trimethylsilyl)organoamidinato-Komplexe, von denen wir u. a. den monomeren Antimonkomplex $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{SbCl}_2]$ mit φ -fünffach koordiniertem Antimonatom kristallographisch charakterisiert haben [2]. Wir berichten im folgenden über Amidinatokomplexe von Titan und Zirkon.

2. Synthesen und IR-Spektren

Die Komplexe entstehen in hohen Ausbeuten bei der Reaktion äquivalenter Mengen von N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin [3] mit einer Lösung von Titan-tetrachlorid in Dichlormethan bzw. von einer

Suspension von Zirkontetrachlorid in Dichlormethan bei R.T.:

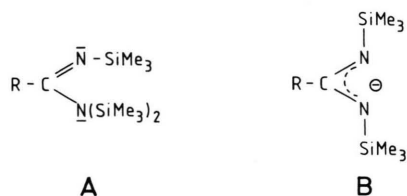


Im Falle der Umsetzung mit TiCl_4 entsteht eine rote Lösung, das suspendierte ZrCl_4 löst sich zu einer gelben Lösung. Beide Reaktionen sind exotherm. Beim Einengen bzw. Abkühlen der Lösungen erhält man dunkelrote (Ti) bzw. farblose (Zr) Einkristalle der beiden Komplexe, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind.

In den IR-Spektren beider Komplexe beobachten wir im Bereich der Metall-Chlor-Valenzschwingungen [4] sowohl Banden, die von terminal gebundenen Cl-Atomen herrühren, als auch solche von brückengebundenen Chloratomen. In der Titanverbindung liegen die Valenzschwingungen der terminalen Chloratome bei 366 (sst) und 350 (Sch) cm^{-1} , die des Brückentyps bei 295 (m) und 270 (m) cm^{-1} . Für die Zirkonverbindung lauten die entsprechenden Werte 338 (sst), 330 (sst) cm^{-1} sowie 270 (m) und 250 (m)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

cm⁻¹. Für den Titankomplex entsprechen diese Werte recht gut denen im Anion des (PCl₄)₂[Ti₂Cl₁₀] [5], während sie für die Zirkonverbindung recht gut mit den entsprechenden Frequenzwerten für das Anion im (S₄N₄Cl)₂[Zr₂Cl₁₀] [6] übereinstimmen. Dies erscheint im Hinblick auf die negative Ladung der [M₂Cl₁₀]^{2θ}-Ionen bemerkenswert. Im Vergleich zu den ungeladenen Molekülkomplexen [C₆H₅-C(NSiMe₃)₂MCl₃]₂ sollten diese eine kurzwellige Verschiebung, zumindest für die Valenzschwingungen des terminalen Typs erfahren. Der spektroskopische Befund paßt aber gut zu den beobachteten Bindungsabständen (s. u.). Die CN-Valenzschwingungen des Benzamidinochelats treten in beiden Komplexen bei etwa 1550 und 1360 cm⁻¹ auf, was dem Typ (B)



entspricht mit angeglichenen CN-Bindungslängen, während die CN-Valenzschwingungen im Spektrum des N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidins (Typ A) bei 1620 bzw. 1115 cm⁻¹ auftreten, entsprechend C=N-Doppel- und C-N-Einfachbindung. Weitere Einzelheiten zu den IR-Spektren siehe [7].

3. Kristallstrukturen

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

Beide Verbindungen sind miteinander isotyp, sie bilden zentrosymmetrische dimere Moleküle, in denen die Metallatome über Chlorbrücken mit verschiedenen langen MCl-Bindungsabständen verknüpft

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53243, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von [C₆H₅-C(NSiMe₃)₂MCl₃]₂.

	M = Ti	M = Zr
Gitterkonstanten	$a = 959,0(8)$; $b = 1196,5(8)$; $c = 1770,9(11)$ pm; $\beta = 93,79(4)^\circ$	$a = 971,6(7)$; $b = 1222,2(9)$; $c = 1792,9(10)$ pm; $\beta = 93,51(5)^\circ$
Zellvolumen	$V = 2027,6 \text{ \AA}^3$	$V = 2125,1 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	1,27 g/cm ³	1,44 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	monoklin, $P2_1/n$
Ausgelöschte Reflexe		$h0l: h+l \neq 2n$ $0k0: k \neq 2n$
Meßgerät		Vierkreisdiffraktometer, Siemens AEDII
Strahlung		MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-90 °C	-90 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\theta_{\max} = 56^\circ$, ω -scan	$2\theta_{\max} = 56^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	5425	5670
Zahl der unabhängigen Reflexe	4373 mit $I > 2\sigma(I)$	3160 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor Absorptionskorrektur, Psi-scan $\mu(\text{MoK}\alpha) 8,74 \text{ cm}^{-1}$	Lorentz- und Polarisationsfaktor Absorptionskorrektur, Psi-scan $\mu(\text{MoK}\alpha) 9,45 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden (Ti, Cl)	Patterson-Methoden (Zr, Cl)
Verfeinerung	alle Atomlagen (außer Wasserstoff) anisotrop	alle Atomlagen (außer Wasserstoff) anisotrop
Restriktionen	keine	keine
Verwendete Rechenprogramme	SHELX-76 [13], SCHAKAL [14]	SHELX-76 [13], SCHAKAL [14]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen (1974)	Internationale Tabellen (1974)
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	3,4%	3,1%

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] der Komplexe $[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2MCl_3]_2$.

	M = Ti	M = Zr
M(1)–Cl(1)	226,2(1)	238,7(1)
M(1)–Cl(2)	226,6(1)	238,1(1)
M(1)–Cl(3)	242,0(1)	253,7(1)
M(1)–Cl(3')	253,8(1)	264,9(1)
M(1)–N(1)	207,2(2)	218,9(3)
M(1)–N(2)	198,6(2)	214,0(3)
N(1)–Si(1)	179,1(2)	177,6(3)
N(2)–Si(2)	178,7(3)	176,9(4)
C(1)–N(1)	132,2(4)	132,8(5)
C(1)–N(2)	135,1(4)	134,6(5)
C(1)–C(2)	149,4(4)	149,6(5)
Si(1)–C(8)	185,0(4)	184,3(7)
Si(1)–C(9)	185,7(5)	186,6(6)
Si(1)–C(10)	186,6(4)	185,7(6)
Si(2)–C(11)	185,4(6)	186,6(8)
Si(2)–C(12)	185,4(4)	185,5(6)
Si(2)–C(13)	186,7(5)	186,6(8)
Cl(1)–M(1)–Cl(2)	94,1(1)	94,0(1)
Cl(1)–M(1)–Cl(3)	97,8(1)	99,1(1)
Cl(1)–M(1)–Cl(3')	91,0(1)	90,9(1)
Cl(2)–M(1)–Cl(3)	92,2(1)	92,7(1)
Cl(2)–M(1)–Cl(3')	169,3(1)	169,3(1)
Cl(3)–M(1)–Cl(3')	77,7(1)	77,1(1)
N(1)–M(1)–N(2)	66,7(1)	62,8(1)
N(1)–M(1)–Cl(1)	160,9(1)	156,5(1)
N(1)–M(1)–Cl(2)	90,5(1)	91,6(1)
N(1)–M(1)–Cl(3)	100,6(1)	103,4(1)
N(1)–M(1)–Cl(3')	87,7(1)	87,7(1)
N(2)–M(1)–Cl(1)	94,2(1)	93,8(1)
N(2)–M(1)–Cl(2)	105,2(1)	106,5(1)
N(2)–M(1)–Cl(3)	158,0(1)	156,1(1)
N(2)–M(1)–Cl(3')	83,8(1)	82,7(1)
M(1)–Cl(3)–M(1')	102,3(1)	102,9(1)
M(1)–N(1)–C(1)	87,5(2)	89,3(2)
M(1)–N(2)–C(1)	90,3(2)	90,8(3)
M(1)–N(1)–Si(1)	138,1(1)	136,4(2)
M(1)–N(2)–Si(2)	138,0(1)	137,4(2)
N(1)–C(1)–N(2)	113,3(2)	114,9(3)
N(1)–C(1)–C(2)	123,8(3)	122,8(4)
N(2)–C(1)–C(2)	122,6(3)	122,1(4)
N(1)–Si(1)–C(8)	108,3(2)	106,9(2)
N(1)–Si(1)–C(9)	107,7(2)	108,8(3)
N(1)–Si(1)–C(10)	110,1(2)	110,6(2)
N(2)–Si(2)–C(11)	107,3(2)	107,3(3)
N(2)–Si(2)–C(12)	108,6(2)	107,5(3)
N(2)–Si(2)–C(13)	110,0(2)	111,6(4)
C(8)–Si(1)–C(9)	109,2(2)	107,7(4)
C(8)–Si(1)–C(10)	108,7(2)	109,2(4)
C(9)–Si(1)–C(10)	112,8(2)	113,5(4)
C(11)–Si(2)–C(12)	110,9(2)	110,4(4)
C(11)–Si(2)–C(13)	112,6(2)	112,4(5)
C(12)–Si(2)–C(13)	107,4(2)	107,6(4)
Diederwinkel:		
$C_6H_5/N(1)–C(1)–N(2)$	65,5°	64,2°
$N(1)–C(1)–N(2)/$ $M(1)–Cl(3)–M(1')–Cl(3')$	88,7°	79,1°

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten Temperaturfaktor [15] $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ für $[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2TiCl_3]_2$, U-Werte in Å².

Atom	x	y	z	U
Ti(1)	71(1)	1611(1)	53(1)	0,018(1)
Cl(1)	– 659(1)	1729(1)	1239(1)	0,033(1)
Cl(2)	1867(1)	2821(1)	283(1)	0,033(1)
Cl(3)	1585(1)	5(1)	251(1)	0,022(1)
N(1)	167(3)	1842(2)	–1102(1)	0,021(1)
C(1)	– 857(3)	2575(2)	–1063(2)	0,020(1)
C(2)	–1193(3)	3450(2)	–1649(2)	0,023(1)
C(3)	–1668(4)	3150(3)	–2379(2)	0,031(2)
C(4)	–1905(4)	3973(3)	–2928(2)	0,038(2)
C(5)	–1656(4)	5084(3)	–2746(2)	0,040(2)
C(6)	–1192(5)	5383(3)	–2019(2)	0,036(2)
C(7)	– 977(4)	4568(3)	–1465(2)	0,029(2)
N(2)	–1488(3)	2531(2)	– 405(1)	0,023(1)
Si(1)	1434(1)	1719(1)	–1797(1)	0,027(1)
C(8)	2974(4)	972(4)	–1363(3)	0,042(2)
C(9)	642(6)	876(5)	–2594(3)	0,048(3)
C(10)	1993(5)	3136(4)	–2097(3)	0,044(2)
Si(2)	–3101(1)	3101(1)	– 131(1)	0,032(1)
C(11)	–2667(6)	4301(4)	505(4)	0,057(3)
C(12)	–4049(4)	2004(4)	369(3)	0,045(2)
C(13)	–4222(5)	3512(6)	– 988(3)	0,059(3)

Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten Temperaturfaktor [15] $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ für $[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2ZrCl_3]_2$, U-Werte in Å².

Atom	x	y	z	U
Zr(1)	115(1)	1655(1)	67(1)	0,025(1)
Cl(1)	– 721(1)	1801(1)	1288(1)	0,047(1)
Cl(2)	2000(1)	2867(1)	334(1)	0,043(1)
Cl(3)	1620(1)	– 30(1)	265(1)	0,032(1)
N(1)	161(4)	1966(3)	–1133(2)	0,027(2)
C(1)	– 864(5)	2675(3)	–1084(2)	0,027(2)
C(2)	–1203(5)	3528(3)	–1664(2)	0,030(2)
C(3)	–1658(6)	3231(4)	–2386(2)	0,042(3)
C(4)	–1896(6)	4038(4)	–2924(3)	0,054(3)
C(5)	–1657(6)	5122(4)	–2753(3)	0,054(3)
C(6)	–1216(6)	5417(4)	–2036(3)	0,049(3)
C(7)	– 995(6)	4625(3)	–1489(2)	0,037(3)
N(2)	–1518(4)	2623(3)	– 444(2)	0,030(2)
Si(1)	1397(2)	1863(1)	–1819(1)	0,038(1)
C(8)	2876(8)	1097(6)	–1390(4)	0,056(4)
C(9)	647(10)	1036(6)	–2620(3)	0,067(5)
C(10)	1983(9)	3242(5)	–2095(4)	0,062(4)
Si(2)	–3109(2)	3171(1)	– 190(1)	0,046(1)
C(11)	–2710(11)	4324(5)	469(5)	0,076(5)
C(12)	–4041(8)	2070(6)	280(4)	0,056(5)
C(13)	–4208(10)	3608(9)	–1028(5)	0,083(7)

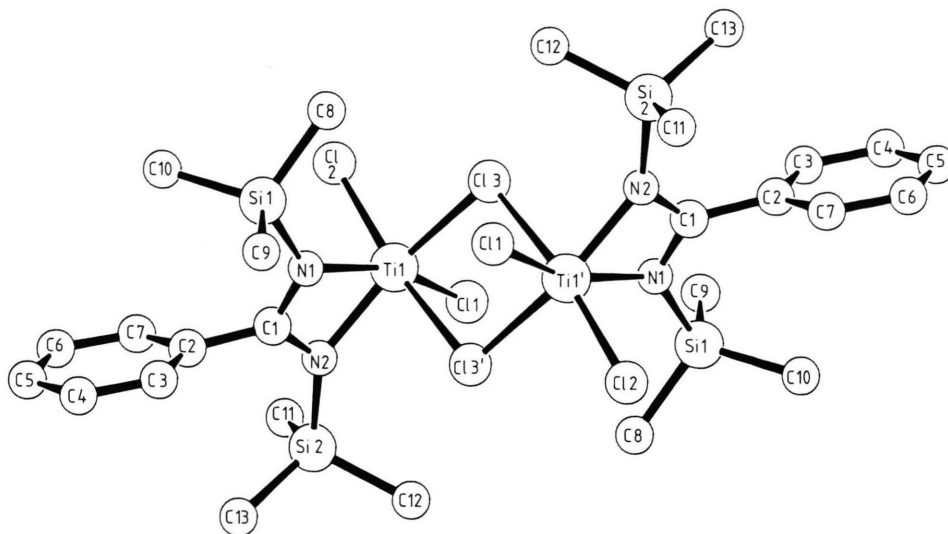


Abb. 1. Ansicht des Moleküls $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiCl}_3]_2$.

sind; Abb. 1 gibt die Struktur der Titanverbindung wieder. Zwei terminal gebundene Chloratome sowie die beiden N-Atome des Benzamidinato-Chelats ergänzen die verzerrt oktaedrische Koordination der Metallatome. Eines der N-Atome des Chelats (N2) ist äquatorial angeordnet, das andere N-Atom befindet sich in axialer Position. Hierdurch bedingt ergeben sich zwei unterschiedliche Metall-Stickstoff-Bindungslängen von 199 und 207 pm bei der Titanverbindung und von 214 und 219 pm bei der Zirkonverbindung. Noch etwas stärker differierende Bindungslängen beobachtet man in der Antimonverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{SbCl}_2$ mit 225 und 212 pm, in der das Sb-Atom φ -fünffach koordiniert ist. Entsprechend den verschiedenen langen MN-Abständen in den Komplexen $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{MCl}_3]_2$ sind auch die CN-Abstände des Chelats etwas verschieden (~132 und 135 pm), was jedoch noch etwa mit Form (B) (s. o.) korreliert, während die beiden CN-Abstände im N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin mit 127 und 141 pm [2] mit Form (A) zu beschreiben ist. Die Metall-Stickstoff-Abstände in den Benzamidinatokomplexen dürften etwa Einfachbindungen entsprechen. So beobachtet man z. B. im $(\text{AsPh}_4)_2[\text{TiCl}_4(\text{N}_3)_2]$ Ti-N-Abstände von 201 pm [8]; ähnliches gilt für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2$ [9].

Die Bindungsabstände der M_2Cl_2 -Vierringe sind mit 242 und 254 pm bei der Titanverbindung und mit 254 und 265 pm bei der Zirkonverbindung merklich verschieden. Die Ursache hierfür ist die unterschiedliche Koordination in den jeweiligen *trans*-Positio-

nen. Gegenüber der kurzen M-Cl-Bindung der Rinne befindet sich jeweils das Stickstoffatom N(2) des Benzamidinatoliganden, welches seinerseits die kürzere der beiden MN-Bindungen realisiert. Man kann daraus schließen, daß der *trans*-Einfluß des Benzamidinatoliganden geringer ist als der eines terminal gebundenen Chloratoms. Die gemittelten Bindungsabstände der M_2Cl_2 -Ringe sind nahezu exakt so groß wie die MCl_2M -Bindungslängen der (nahezu symmetrischen) Brücken in den Anionen von $(\text{PCl}_4)_2[\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]$ [10], $(\text{S}_4\text{N}_5)_2[\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]$ [11] (247 pm) oder im $(\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl})_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$ [6] (260 pm). Deutlich asymmetrische ZrCl₂Zr-Brückenbindungsabstände werden mit 250 und 266 pm auch im $[\text{ZrCl}_4]_x$ beobachtet [12]. Die Bindungslängen der terminalen Chloratome Cl(1) und Cl(2) sind im Mittel nur wenig kürzer als die der entsprechenden Bindungslängen in den Ionen $[\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]^{2\theta}$ und $[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]^{2\theta}$, was gut zu den nur wenig verschiedenen Frequenzlagen der MCl-Valenzschwingungen in den IR-Spektren paßt (s. o.).

Die Diederwinkel der Phenylringe zu den Ebenen MN_2C der Amidinatochelate betragen bei der Titanverbindung 65,5°, bei der Zirkonverbindung 64,2°. Sie sind damit merklich kleiner als im $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{SbCl}_2]$ -Molekül, in dem dieser Winkel 88,9° beträgt [2], jedoch ist auch in den vorliegenden Beispielen keine Konjugation des π -Systems des Phenylringes mit dem π -System des Amidinatochelats zu erwarten.

Die MN_2C -Ebenen der Amidinatoliganden sind entsprechend der axial/äquatorialen Anordnung die-

ser Chelate mit 88,7° (Ti) bzw. 79,1° (Zr) nahezu senkrecht zu den zentralen MCl₂M-Ringebenen orientiert (Abb. 1).

Anmerkung bei der Korrektur:

Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Publikation von Roesky *et al.*, in der u. a. über die Synthese und die Kristallstruktur des monomeren, spirocyclischen Titankomplexes [PhC(NSiMe₃)₂]₂TiCl₂ berichtet wurde, der durch Umsetzung von PhC(NSiMe₃)₂Li·OEt₂ mit TiCl₄ erhalten wurde [16].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan wurde über P₄O₁₀ destilliert, handelsübliches Titan-tetrachlorid wurde zur Reinigung destilliert, Zirkontetrachlorid erhielten wir aus den Elementen. N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin wurde nach [3] aus Lithium-bis(trimethylsilyl)amin, Benzonnitril und Trimethylchlorsilan erhalten.

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes Typ 577 erhalten, CsI-Scheiben, Nujol-Verreibungen.

[C₆H₅-C(NSiMe₃)₂TiCl₃]₂

Zu einer Lösung von 4,1 g TiCl₄ (21,6 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man langsam unter

Rühren bei R.T. eine Lösung von 7,28 g {C₆H₅-C(NSiMe₃)[N(SiMe₃)₂]} (21,6 mmol) in 30 ml CH₂Cl₂. Unter Erwärmung färbt sich die Lösung rot. Nach der Zugabe läßt man 30 min ausreagieren, engt die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation ein und isoliert einen Teil des Präparats als rotes Pulver. Beim längeren Stehenlassen des Filtrats entstehen reichlich dunkelrote Einkristalle. Ausbeute 8,3 g (92%).

C₁₃H₂₃N₂Si₂TiCl₃ (417,8)

Gef. C 36,36 H 5,93 N 6,65,

Ber. C 37,38 H 5,55 N 6,70.

[C₆H₅-C(NSiMe₃)₂ZrCl₃]₂

Zu einer Suspension von 1,14 g ZrCl₄ (4,89 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ tropft man bei R.T. unter Rühren eine Lösung von 1,65 g {C₆H₅-C(NSiMe₃)[N(SiMe₃)₂]} (4,89 mmol) in 6 ml CH₂Cl₂. Unter Erwärmen bildet sich zunächst eine gelbe Lösung, aus der beim Abkühlen weiße Kristalle ausfallen, deren Menge man durch Einengen noch erhöhen kann. Ausbeute 1,52 g (67%).

C₁₃H₂₃N₂Si₂ZrCl₃ (461,1)

Gef. C 33,73 H 5,10 N 6,01,

Ber. C 33,86 H 5,03 N 6,08.

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

- [1] K. Dehnicke, C. Ergezinger, E. Hartmann, A. Zinn und K. Hösler, *J. Organomet. Chem.* **352**, C1 (1988).
- [2] C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1119 (1988).
- [3] R. T. Boeré, R. T. Oakley und R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **331**, 161 (1987).
- [4] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1986).
- [5] C. S. Creaser und J. A. Creighton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1402.
- [6] J. Eicher, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **521**, 37 (1985).
- [7] E. Hartmann, Dissertation, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [8] W.-M. Dyck, K. Dehnicke, F. Weller und U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 89 (1980).
- [9] E. R. DeGil, M. DeBruguera, A. V. Rivera und P. Maxfield, *Acta Crystallogr.* **B33**, 578 (1977).
- [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] B. Krebs, *Angew. Chem.* **81**, 120 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 146 (1969).
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [14] E. Keller, *SCHAKAL-86*, A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [15] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [16] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121**, 1403 (1988).