

# Benzamidinatokomplexe mit Haupt- und Nebengruppen-Elementen – Strukturen von $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiCl}_2$ und $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{MoO}_2$

Herbert W. Roesky\*, Birgit Meller, Mathias Noltemeyer, Hans-Georg Schmidt, Uwe Scholz und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 24. Februar 1988

$\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Li}$  (**3b**) reagiert mit  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  unter Bildung von  $\text{LiCl}$  zu den Amidinatokomplexen **4a–f**, **5a** und **5b**. Von **4e** und **5a** wird die Röntgenstrukturanalyse mitgeteilt.

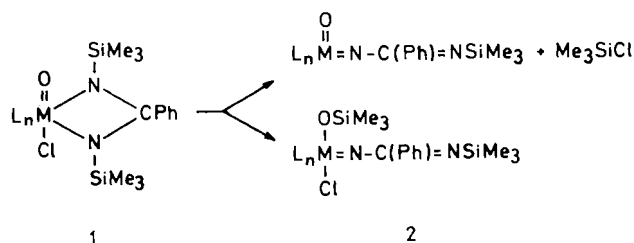
## Benzamidinato Complexes of Main Group and Transition Metals – Crystal Structures of $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiCl}_2$ and $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{MoO}_2$

$\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Li}$  (**3b**) reacts with  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , and  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  with formation of  $\text{LiCl}$  to yield the new amidinato complexes **4a–f**, **5a**, and **5b**. The X-ray structure analyses of **4e** and **5a** are reported.

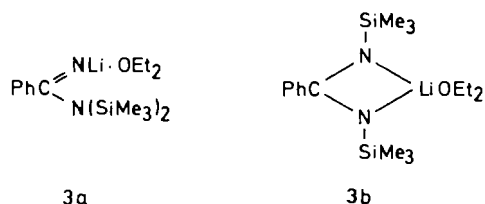
Im Rahmen unserer Untersuchungen über die elektronische Stabilisierung hoher formaler Oxidationsstufen an Übergangsmetallen haben wir bisher die Liganden  $-\text{N}=\text{PR}_3^1$ ,  $-\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{Me}_2^2$  und  $-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2^3$  eingesetzt. In diesem Beitrag berichten wir über Komplexe mit dem  $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2$ -Liganden **3**.

Die Zahl der bekannten Amidinatokomplexe<sup>4,5</sup> ist groß, jedoch sind unseres Wissens keine Liganden eingesetzt worden, die Trimethylsilylgruppen als Substituenten enthalten.

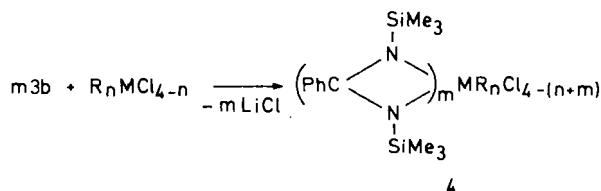
Unsere Untersuchungen an Metallhalogeniden und -oxyhalogeniden hatten zum Ziel, durch Chlortrimethylsilan-Abspaltung oder Silylgruppen-Wanderung den Chelatliganden **1** in einen einzähnigen Nitrenliganden **2** zu überführen. Verbindungen des Typs **2** wären interessante Edukte für die Synthese von ungesättigten metallhaltigen Heterocyclen.



$\text{Mo}(\text{V})$ ,  $\text{Re}(\text{V})$ , machen den Strukturvorschlag **3b** wahrscheinlich.



Umsetzungen von **3b** mit Halogeniden des Siliciums und des Zinns ergeben die Verbindungen **4a–d**.



	M	R	n	m		M	R	n	m
<b>4a</b>	Si	—	0	1	<b>4d</b>	Sn	Ph	2	1
<b>4b</b>	Sn	—	0	2	<b>4e</b>	Ti	—	0	2
<b>4c</b>	Sn	Me	2	2	<b>4f</b>	Zr	—	0	2

Wir haben kürzlich gefunden, daß die Trimethylsilylgruppen-Wanderung bei Übergangsmetallen für die Darstellung von Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen in Cyclometallaphosphazenen<sup>6</sup> geeignet ist.

## Ergebnisse und Diskussion

Der von uns verwendete Ligand **3** wurde zuerst von Sanger<sup>7</sup> hergestellt. Unklar ist aber, ob im entsprechenden Lithium-Salz der Strukturtyp **3a** oder **3b** vorliegt.

NMR-Untersuchungen und IR-Spektren des Lithium-Salzes sowie ein Vergleich mit den von Dehnicke et al.<sup>4</sup> dargestellten Komplexen  $\text{Cl}_4\text{M}[\text{iPrNC}(\text{Cl})\text{NiPr}]$ ,  $\text{M} =$

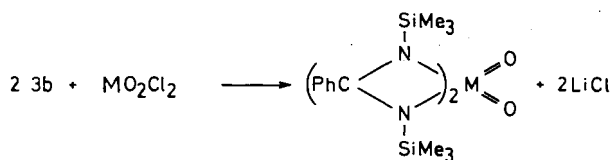
Die Abspaltung von Chlortrimethylsilan konnte nicht beobachtet werden. Das gegenüber Zinn kleinere Silicium bildet nur einen viergliedrigen Chelatring aus, wie Verbindung **4a** mit Koordinationszahl 5 zeigt.  $\text{SnCl}_4$  reagiert mit **3b** dagegen zu dem sechsfach koordinierten Spirocyclus **4b**. Ein Austausch der Methylgruppe gegen Cl am Zinn ergibt bei **4c** keine Änderung der Koordinationszahl am Zinn. Jedoch begünstigen die beiden sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen am Zinn die Ausbildung nur eines Chelatringes in **4d**. Offensichtlich hat die Größe des Zentralatoms einen Einfluß auf die Anzahl der sich bildenden Chelatringe. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für Amidinato-Komplexe

von Übergangsmetallen in hohen formalen Oxidationsstufen.

**3b** reagiert mit  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{ZrCl}_4$  zu **4e** und **4f**.

Von **4e** konnten aus Diethylether für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten von **4e** und **4f** zeigt eindeutig den homologen Aufbau der Titan- und Zirkonverbindung. Eine mögliche  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung unter Bildung einer acyclischen Verbindung des Typs **2** wurde nicht beobachtet.

Bekannt ist die Wanderung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom bei der Bildung von Cyclophosphazenen<sup>6</sup>. Es interessierte uns, ob eine  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Wanderung an  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  zu den gewünschten Molekülen des Typs **2** führt.



5a: Mo, 5b: W

Die Reaktion von **3b** mit  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  ergibt **5a** und **5b**. NMR-Untersuchungen und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **5a** belegen jedoch eindeutig den spirocyclischen Aufbau. Offensichtlich ist auch hier am Molybdän und Wolfram die Chelatbildung so sehr begünstigt, daß die acyclischen Nitrenbindungen nicht gebildet werden.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der neu dargestellten Amidinato-Komplexe zeigen die Absorptionen der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen um  $1260$  und um  $840 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Strukturauflärung sollte die antisymmetrische NCN-Valenzschwingung Bedeutung haben. In **3b** trifft sie bei  $1670 \text{ cm}^{-1}$  als starke Bande auf. In den Amidinato-Komplexen wird sie jedoch nur noch als schwache oder mittelstarke Bande beobachtet.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren finden wir die Phenylprotonen im erwarteten Bereich zwischen  $7.2$  und  $8.0 \text{ ppm}$ . Die Resonanzen der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen erscheinen immer als Singulets, obwohl die Röntgenstrukturanalysen von **4e** und **5a** chemisch nicht äquivalente  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen aufweisen [N *cis* und *trans* zu Cl (**4e**) bzw. O (**5a**)]. In Lösung ist bei Raumtemperatur, infolge schnellen Austausches, nur ein Singulett zu sehen. Beim Abkühlen von **4e** auf  $-60^\circ\text{C}$  wird es lediglich verbreitert. Die Resonanzen der Phenylreste bzw. der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren liegen in den erwarteten Bereichen. Sie geben keine Hinweise auf die Struktur der Verbindungen. Dagegen beobachtet man das endocyclische C-Atom zwischen  $\delta = 175.2$  bei **4b** und  $184.8$  bei **4f**. Dies entspricht einer Elektronenverteilung am C-Atom, die man als  $\text{sp}^2$ -Hybrid beschreiben kann. Aufgrund der vorliegenden Kristallstrukturen von **4e** und **5a** kann durch Vergleich der NMR-Daten auch für die anderen Verbindungen ein spirocyclischer Aufbau angenommen werden.

### Kristallstrukturen von **4e** und **5a**

Geeignete Einkristalle von **4e** bzw. **5a** erhält man durch Umkristallisieren aus Diethylether bzw. Toluol. Die Metallatome sind verzerrt oktaedrisch von vier Stickstoff- und zwei *cis*-Chlor- (**4e**, Abb. 1) bzw. zwei *cis*-Sauerstoff-Atomen (**5a**, Abb. 2) umgeben. Die  $[\text{CC}(\text{NSi})_2\text{M}]$ -Einheiten sind innerhalb  $7 \text{ pm}$  planar. Der  $\text{O-Mo-O}$ -Winkel [ $106.2(3)^\circ$ ] ist größer als der  $\text{Cl-Ti-Cl}$ -Winkel [ $98.6(1)^\circ$ ]; dafür ist der Interplanarwinkel zwischen Ligandenebenen kleiner in **5a** [ $82.7(2)^\circ$  statt  $84.0(2)^\circ$ ]. Der *trans*-Effekt ist deutlich größer in **5a** [ $\text{Mo-N trans zu O } 19.2 \text{ pm}$  (Mittelwert) länger als *trans* zu N;  $\text{Ti-N trans zu Cl } 4.0 \text{ pm}$  länger als *trans* zu N]. Der kleine Öffnungswinkel des Liganden [ $64.9(2)^\circ$  in **4e** bzw.  $60.6(3)^\circ$  in **5a**] ermöglicht eine Drehung des Liganden um die  $\text{M-C}$ -Achse, die die Äquivalenz der Trimethylsilylgruppen auf der NMR-Zeitskala erklären würde; trotzdem ist die hier gefundene *cis*-Konfiguration energetisch günstiger als eine *trans*-Konfiguration, da die Abstoßungen zwischen den sperrigen Trimethylsilylgruppen minimiert werden können.

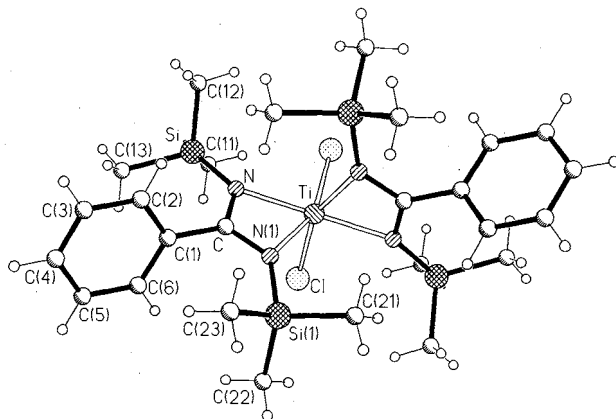


Abb. 1. Molekülstruktur von **4e** im Kristall

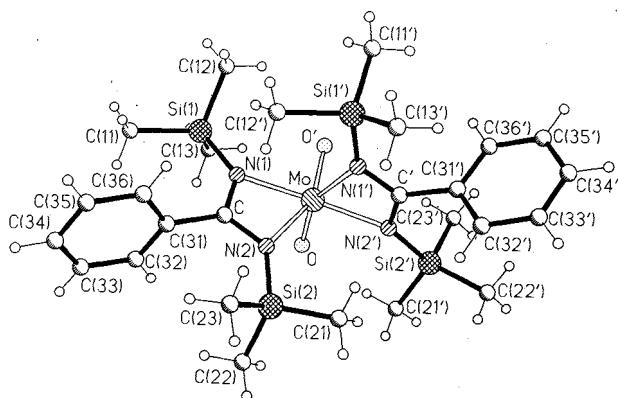


Abb. 2. Molekülstruktur von **5a** im Kristall

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub> und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR: Bruker AP 250 und WP 80 SY. — MS: Finnigan MAT 8230. — IR: Perkin Elmer 180 und 325. — Elementaranalyse: Analytisches Labor der Universität Göttingen.

*Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinat (3b)*: 2.3 g (14 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 30 ml Et<sub>2</sub>O gelöst. Dazu gibt man 1.4 g (14 mmol) PhCN und rührt 1 h bei Raumtemp.

*[N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato]siliciumtrichlorid (4a)*: Zu einer Lösung von 2.1 g (12.5 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 1.27 ml (12.5 mmol) PhCN in 30 ml Et<sub>2</sub>O werden bei -60°C 0.84 g (5.0 mmol) SiCl<sub>4</sub> getropft. Nach 14 h wird die Lösung bei Raumtemp. eingengt. Die ausfallenden farblosen Kristalle werden isoliert und aus Et<sub>2</sub>O/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (87%), Schmp. 132°C. — IR (Nujol/KBr): 1670 m ν(C=N). — MS (FI, *m/z*): 398 (M, 15%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.1 s, 7.2–7.8 m. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1 s, 126.6, 128.7, 131.1, 132.4, 180.5. — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -101.9 s, 7.64 s.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (397.4) Ber. C 39.3 H 5.8 Cl 26.7 N 7.1  
Gef. C 39.3 H 5.8 Cl 26.6 N 7.1

*4,4-Dichlor-2,6-diphenyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraaza-4-stannaspiro[3.3]heptan (4b)*: **3b** wird aus 3.17 g (19 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 1.9 g (19 mmol) PhCN hergestellt. Bei -60°C werden 2.2 ml (19 mmol) SnCl<sub>4</sub> langsam zugetropft, dann wird auf Raumtemp. erwärmt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit Et<sub>2</sub>O und *n*-Hexan gewaschen. Ausb. 4.3 g (63%), Subl.-P. 140°C/10<sup>-6</sup> Torr. — IR (Nujol/KBr): 1580 s ν(C=N). — MS (FI, *m/z*): 716 (M). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.13 s, 7.07–7.52 m. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07, 126.3, 128.2, 129.3, 136.5, 175.2. — <sup>119</sup>Sn-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -542.6.

C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Sn (715.7) Ber. C 43.5 H 6.4 Cl 9.9 N 7.8  
Gef. C 43.4 H 6.3 Cl 10.2 N 7.7

*4,4-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraaza-4-stannaspiro[3.3]heptan (4c)*: Man arbeitet wie unter **4b** beschrieben. 2.5 g (15 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1.45 ml (15 mmol) PhCN und 1.6 g (7.3 mmol) Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> in 20 ml Et<sub>2</sub>O. Aus Et<sub>2</sub>O/*n*-Hexan fallen bei -18°C farblose Kristalle in analysenreiner Form an. Ausb. 3.4 g (85%), Zers.-P. 115°C. — MS (FD, *m/z*): 665 (M - CH<sub>3</sub>, 100%). — IR (Nujol/KBr): 1565 m ν(C=N).

C<sub>28</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Sn (679.8) Ber. C 49.8 H 7.8 N 8.3  
Gef. C 49.3 H 7.4 N 8.2

*[N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato]diphenylzinnchlorid (4d)*: 2.1 g (12.5 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1.3 ml (12.5 mmol) PhCN und 1.7 g Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (5 mmol) in 20 ml THF. Beim Einengen der Reaktionslösung fällt ein farbloser Feststoff aus, der aus Toluol umkristallisiert wird. Ausb. 1.9 g (68%), Zers.-P. 165°C. — IR (KBr/Nujol): 1655 m ν(C=N). — MS (FI, *m/z*): 572 (M, 22%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.05 s, 7.2–8.0 m. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.44, 127.0, 128.4, 128.7, 129.5, 129.8, 135.4, 138.2, 143.6, 179.2. <sup>119</sup>Sn-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -259.2.

C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sn (571.9) Ber. C 52.5 H 5.8 Cl 6.2 N 4.9  
Gef. C 52.1 H 5.8 Cl 6.3 N 4.8

*4,4-Dichlor-2,6-diphenyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraaza-4-titanaspiro[3.3]heptan (4e)*: 4.7 g (28 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 2.9 g (28 mmol) PhCN in 60 ml Et<sub>2</sub>O. Bei 0°C tropft man langsam 0.9 g (14 mmol) TiCl<sub>4</sub> zu. Es fällt bei dieser exothermen Reaktion sofort ein roter Feststoff aus der roten Lösung. **4e** kristallisiert aus der Reaktionslösung in analysenreiner Form und wird aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert. Ausb. 14.7 g (80%), Schmp. 202°C. — IR (Nujol/KBr): 1600 m ν(C=N). — MS (EI, *m/z*): 644 (M, 1.5%).

— <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.07 s, 7.2–7.8 m. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 181.5, 138.2, 129.6, 128.2, 126.1, 1.81. — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05 s.

C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Ti (644.9) Ber. C 48.4 H 7.1  
Gef. C 48.0 H 6.9

*4,4-Dichlor-2,6-diphenyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraaza-4-zirconaspiro[3.3]heptan (4f)*: 4.7 g (28 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2.9 g (28 mmol) PhCN und 3.3 g (14 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Der ausgefallene weiße Feststoff wird zweimal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Ausb. 5.2 g (54%), Schmp. 220°C. — IR (Nujol/KBr): 1650 s ν(C=N). — MS (EI, *m/z*): 688 (M, 3%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.0 s, 7.2–8.0 m. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7, 126.1, 128.4, 129.6, 139.3, 184.8. — <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.8.

C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Zr (688.8) Ber. C 45.3 H 6.7 Cl 10.3  
Gef. C 45.1 H 6.8 Cl 11.1

*4,4-Dioxo-2,6-diphenyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraaza-4-molybdaspiro[3.3]heptan (5a)*: 3.8 g (23 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 2.3 ml (23 mmol) PhCN in 20 ml THF tropft man bei -50°C zu 1.8 g (8.0 mmol) MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 20 ml THF. Nach 12 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Feststoff aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (60%), Zers.-P. 152°C. — MS (FI, *m/z*): 742 (M, 100%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.0 s, 7.1–7.5 m. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.6, 126.2, 126.3, 129.5, 140.7, 181.0.

C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (656.0) Ber. C 47.6 H 7.1 N 8.6  
Gef. C 47.0 H 7.2 N 8.6

*4,4-Dioxo-2,6-diphenyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraaza-4-wolframspiro[3.3]heptan (5b)*: 3.8 g (23 mmol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2.3 ml (23 mol) PhCN in 20 ml THF und 1.8 g (8 mmol) MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend **5a**. Ausb. 3.1 g

Tab. 1. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup> · 10<sup>-1</sup>) von **4e** (äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U<sub>ij</sub>* Tensors)

	x	y	z	U(eq)
Ti1	5000	1848(2)	2500	37(1)
Cl1	4530(1)	257(2)	3211(1)	81(1)
N	4239(3)	2128(5)	1699(3)	43(2)
N(1)	4360(3)	3493(5)	2724(3)	40(2)
C	3993(3)	3159(7)	2106(3)	40(2)
C(1)	3367(3)	3870(7)	1894(4)	42(2)
C(2)	3288(4)	4850(8)	1322(4)	66(3)
C(3)	2710(5)	5516(9)	1137(5)	82(4)
C(4)	2217(5)	5195(10)	1500(6)	81(4)
C(5)	2277(4)	4238(10)	2061(6)	75(4)
C(6)	2853(4)	3551(8)	2266(4)	61(3)
Si1	3886(1)	1119(2)	933(1)	67(1)
C(11)	3961(4)	-811(8)	1122(5)	94(4)
C(12)	4254(7)	1613(11)	138(5)	207(10)
C(13)	3032(6)	1405(14)	727(8)	273(10)
Si(1)	4237(1)	4714(2)	3434(1)	49(1)
C(21)	5022(4)	5252(8)	3865(4)	74(3)
C(22)	3803(4)	3827(9)	4132(5)	93(4)
C(23)	3819(4)	6361(7)	3076(5)	91(4)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in **4e**

Ti-Cl	225.7 (3)	Ti-N	206.6 (5)
Ti-N(1)	210.6 (5)	N-C	134.4 (8)
N-Si	177.0 (5)	N(1)-C	133.1 (8)
N(1)-Si(1)	175.2 (5)	C-C(1)	149.2 (9)
Cl-Ti-N	97.1(2)	Cl-Ti-N(1)	91.6(1)
N-Ti-N(1)	64.9(2)	Cl-Ti-Cl'	98.6(1)
N-Ti-Cl'	92.3(2)	N(1)-Ti-Cl'	156.0(1)
N-Ti-N'	165.6(3)	N(1)-Ti-N'	104.1(2)
N(1)-Ti-N(1')	87.6(3)		

(60%), Zers.-P. 152°C. — MS (FI,  $m/z$ ): 656 (M, 100%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.0$  s, 7.1–7.7 m. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.6, 126.2, 128.1, 129.2, 140.1, 181.2$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4\text{W}$  (742.2) Ber. C 42.1 H 6.2 N 7.7  
Gef. C 42.2 H 6.2 N 7.7

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **5a** (äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo	2464(1)	1483(1)	2599(1)	55(1)
O	3022(3)	1273(6)	3395(4)	84(3)
N(1)	2978(3)	2767(6)	1899(4)	58(3)
N(2)	3280(4)	911(7)	1659(5)	65(3)
C	3416(5)	2033(10)	1519(6)	64(4)
C(31)	4012(5)	2473(9)	995(7)	65(4)
C(32)	4652(7)	2556(10)	1320(7)	91(5)
C(33)	5190(7)	2985(12)	855(11)	121(7)
C(34)	5102(8)	3303(11)	80(11)	107(7)
C(35)	4457(8)	3229(11)	-242(8)	110(6)
C(36)	3906(6)	2813(9)	204(7)	82(5)
Si(1)	2970(2)	4291(2)	2067(2)	77(1)
C(11)	3641(7)	5098(9)	1517(9)	170(8)
C(12)	2102(6)	4859(10)	1780(7)	123(6)
C(13)	3121(8)	4537(11)	3153(7)	156(8)
Si(2)	3703(2)	-333(3)	1310(2)	79(1)
C(21)	3168(9)	-1495(11)	1419(16)	434(26)
C(22)	4479(9)	-598(15)	1805(12)	302(15)
C(23)	3960(11)	-226(13)	263(10)	274(14)
O'	1858(3)	2454(5)	2926(3)	71(2)
N(1')	1718(3)	800(7)	1588(4)	53(3)
N(2')	1965(4)	-153(6)	2746(5)	57(3)
C'	1572(5)	-84(8)	2066(6)	52(4)
C(31')	984(5)	-931(10)	1905(6)	61(4)
C(32')	1090(6)	-2017(11)	1558(7)	89(5)
C(33')	518(9)	-2747(10)	1416(7)	100(6)
C(34')	-135(7)	-2402(13)	1628(8)	102(6)
C(35')	-251(6)	-1335(12)	1980(7)	86(5)
C(36')	304(6)	-611(9)	2110(5)	71(4)
Si(1')	1335(1)	1251(2)	669(2)	60(1)
C(11')	577(5)	2180(10)	878(6)	102(5)
C(12')	2001(5)	2087(10)	125(6)	89(5)
C(13')	1074(6)	10(9)	-3(6)	107(5)
Si(2')	1878(2)	-1027(3)	3631(2)	80(1)
C(21')	2662(8)	-1069(18)	4184(12)	337(17)
C(22')	1583(9)	-2503(10)	3464(8)	179(9)
C(23')	1207(8)	-347(13)	4272(7)	172(8)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) in **5a**

Mo-O	169.4 (6)	Mo-N(1)	210.5 (7)
Mo-N(2)	229.0 (8)	Mo-O'	169.2 (6)
Mo-N(1')	231.0 (7)	Mo-N(2')	211.2 (7)
N(1)-C	134.0 (12)	N(1)-Si(1)	176.1 (7)
N(2)-C	132.7 (14)	N(2)-Si(2)	173.3 (8)
C-C(31)	151.4 (14)	N(1')-C'	130.7 (12)
N(1')-Si(1')	174.4 (7)	N(2')-C'	133.9 (12)
N(2')-Si(2')	176.5 (8)	C'-C(31')	150.5 (14)
O-Mo-N(1)	102.8(3)	O-Mo-N(2)	92.7(3)
N(1)-Mo-N(2)	60.8(3)	O-Mo-O'	106.2(3)
N(1)-Mo-O'	92.2(3)	N(2)-Mo-O'	150.3(3)
O-Mo-N(1')	152.1(3)	N(1)-Mo-N(1')	97.7(3)
N(2)-Mo-N(1')	81.0(2)	O'-Mo-N(1')	91.5(3)
O-Mo-N(2')	94.0(3)	N(1)-Mo-N(2')	152.9(3)
N(2)-Mo-N(2')	97.7(3)	O'-Mo-N(2')	103.4(3)
N(1')-Mo-N(2')	60.4(3)		

**Röntgenstrukturanalysen von 4e und 5a:** Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) benutzt. Eine semi-empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert [ $\text{C-H-Abstand } 96$  pm,  $U(\text{H}) = 800$  pm $^2$ ] und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert.

**4e:** Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 2120.0(6)$ ,  $b = 924.6(2)$ ,  $c = 1812.5(5)$  pm,  $\beta = 96.21(2)^\circ$ ,  $V = 3.532$  nm $^3$ ,  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.55$  mm $^{-1}$ ,  $\rho = 1.214$  Mg m $^{-3}$ , Kristallgröße  $0.4 \times 0.3 \times 0.2$  mm, 2852 Reflexe vermessen, davon 1631 mit  $F > 3\sigma(F)$  für alle Berechnungen verwendet,  $R = 0.073$ ,  $R_w = 0.064$  [wobei  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$ ], maximale und minimale Restelektronendichte  $0.4$  bzw.  $-0.4 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ .

**5a:** Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1910.7(2)$ ,  $b = 1141.3(1)$ ,  $c = 1633.6(2)$  pm,  $\beta = 90.37(2)^\circ$ ,  $V = 3.563$  nm $^3$ ,  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.52$  mm $^{-1}$ ,  $\rho = 1.221$  Mg m $^{-3}$ , Kristallgröße  $0.2 \times 0.4 \times 0.5$  mm, 3529 Reflexe vermessen, davon 2580 mit  $F > 3\sigma(F)$  für alle Berechnungen verwendet,  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.062$  [wobei  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$ ], maximale und minimale Restelektronendichte  $0.5$  bzw.  $-0.6 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ .

In den Tabellen 1–4 sind die Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel von **4e** und **5a** angegeben.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52933, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

**3b:** 114185-99-8 / **4a:** 114186-00-4 / **4b:** 114186-01-5 / **4c:** 114186-02-6 / **4d:** 114186-03-7 / **4e:** 114186-04-8 / **4f:** 114186-05-9 / **5a:** 114186-06-0 / **5b:** 114186-07-1 /  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ : 4039-32-1 /  $\text{PhCN}$ : 100-47-0 /  $\text{SiCl}_4$ : 10026-04-7 /  $\text{SnCl}_4$ : 7646-78-8 /  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ : 753-73-1 /  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ : 1135-99-5 /  $\text{TiCl}_4$ : 7550-45-0 /  $\text{ZrCl}_4$ : 10026-11-6 /  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ : 13637-68-8 /  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ : 13520-76-8

- H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1309; H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, U. Scholz, R. Herbst, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1506; H. W. Roesky, T. Tojo, M. Iemmann, D. Westhoff, *ibid.* **42** (1987) 877.
- H. W. Roesky, M. Scholz, F. Edelmann, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1881.
- H. W. Roesky, F. Schrupf, F. Edelmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 874.
- G. Rajca, W. Schwarz, J. Weidlein, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **522** (1985) 83, und die dort zitierte Literatur.
- J. Barker, N. Cameron, M. Kilner, M. M. Mahoud, S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1359.
- M. Witt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, im Druck.
- A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9** (1973) 351.

[37/88]