

## TITAN—STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

### XXIX \*. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR SPIROCYCLISCHER AMIDE VON TITAN UND ZIRKONIUM MIT DEM LIGANDEN $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-t-Bu})_2$

D.J. BRAUER, H. BÜRGER \*, E. ESSIG und W. GESCHWANDTNER

*Anorganische Chemie, Fachbereich 9, Gesamthochschule, D-5600 Wuppertal (W-Germany)*

(Eingegangen den 2. Oktober 1979)

#### Summary

The compounds  $\text{M}[(\text{N-t-Bu})_2\text{SiMe}_2]_2$  (I, M = Ti; II, M = Zr) were prepared by treatment of dilithiated  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-t-Bu})_2$  with  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{ZrCl}_4$ , respectively. Crystals of I and II belong to the space groups  $P2_12_12_1$  and  $C2/c$ , respectively. The spirocyclic molecules possess approximate  $D_{2d}$  symmetry with planar  $\text{MN}_2\text{Si}$  rings. Important ring dimensions are  $d(\text{MN})$  1.890(4)/2.053(2) Å (I/II),  $d(\text{SiN})$  1.742(10)/1.753(2) Å, angle  $\text{NMN}$  83.4(2)/77.9(1)° and angle  $\text{NSiN}$  92.4(2)/94.8(1)°.

#### Zusammenfassung

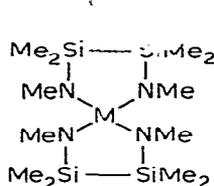
Die Verbindungen  $\text{M}[(\text{N-t-Bu})_2\text{SiMe}_2]_2$  (I, M = Ti; II, M = Zr) wurden aus dilithiiertem  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-t-Bu})_2$  und  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{ZrCl}_4$  dargestellt. I bzw. II kristallisieren in den Raumgruppen  $P2_12_12_1$  bzw.  $C2/c$ . Die isolierten spirocyclischen Moleküle weisen nahezu ideale  $D_{2d}$ -Symmetrie mit planaren  $\text{MN}_2\text{Si}$ -Ringen auf; die Dimensionen der Vierringe sind  $d(\text{MN})$  1.890(4)/2.053(2) Å (I/II),  $d(\text{SiN})$  1.742(10)/1.753(2) Å,  $\sphericalangle$   $\text{NMN}$  83.4(2)/77.9(1)° und  $\sphericalangle$   $\text{NSiN}$  92.4(2)/94.8(1)°.

#### Einführung

In einer Reihe vorhergegangener Arbeiten konnten wir zeigen, dass mono- und spirocyclische Titan- und Zirkoniumamide mit Fünfring- und Sechsringstruktur dann leicht darstellbar und thermisch besonders beständig sind, wenn

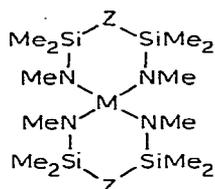
\* Für XXVIII. Mitt. s. Ref. 1.

der Stickstoff gleichzeitig *endo*- oder *exo*-cyclisch an eine Organosilicium-Gruppe gebunden ist. Als typische Beispiele sollen die Verbindungen A bis C erwähnt werden.



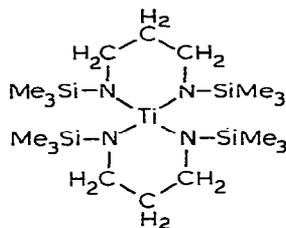
(A)

M = Ti [2],  
M = Zr [3]

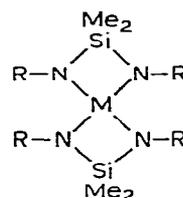


(B)

Z = CH<sub>2</sub>, NMe, O;  
M = Ti [4], Zr [5]



(C) [6]



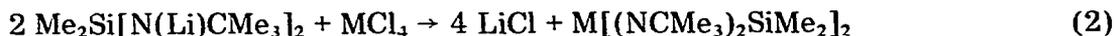
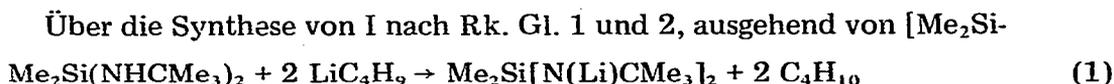
(D)

R = CMe<sub>3</sub>; I, M = Ti;  
II, M = Zr

Die Übertragung dieser Prinzipien auf Vierringderivate hatte ergeben [1], dass sich sowohl mono- als auch spirocyclische Diaza-sila-titanacyclobutan-Systeme aufbauen liessen. Hierbei zeigte sich, dass bei den Spiranen vom Typ D nur dann thermisch einer Vakuumsublimation gewachsene Verbindungen erhalten wurden, wenn der Substituent R eine CHMe<sub>2</sub>, CMe<sub>3</sub> oder SiMe<sub>3</sub>-Gruppe ist. Diese Erfahrungen lassen sich beim Zirkonium (D; M = Zr) bestätigen [7]. Hier können die Homologen mit R = Me und Et als Ätherate gewonnen werden [7].

Die im folgenden beschriebene Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen I und II soll neben der Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur zeigen, ob metallspezifische Unterschiede in Kristall- und Molekülstruktur auftreten, weiterhin klären, ob ebene oder gefaltete Vierringe vorliegen und beantworten, welchen Einfluss die Ringgröße auf MN- und SiN-Abstände ausübt.

## Darstellung



(I, M = Ti; II, M = Zr)

TABELLE I  
PHYSIKALISCHE DATEN

	I	II
F. (°C)	145	202
Subl. Temp./Druck (°C/Torr)	70/0.08	70/0.05
Farbe	gelborange	farblos
<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>		
δ(CH <sub>3</sub> Si) (ppm)	0.68	0.61
δ(CH <sub>3</sub> C) (ppm)	1.52	1.44

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung (ppm), Niedrigfeld von TMS, 30%ig in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und bezogen auf C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 7.37.

( $\text{NHCMe}_3$ )<sub>2</sub>] [8] und  $\text{TiCl}_4$ , haben wir bereits berichtet [1]. In analoger Weise lässt sich auch II darstellen, wenn man von einer Lösung von  $\text{ZrCl}_4$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeht. II bildet farblose Kristalle, die entweder durch Sublimation oder Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  in Ausbeuten von 35–45% erhalten werden.

I und II bilden keine bei Raumtemperatur beständigen Ätherate; die physikalischen Daten von I und II sind in Tabelle 1 aufgeführt. Über Zirkoniumamide mit Spirobicycloheptan-Struktur wird zu einem späteren Zeitpunkt noch ausführlich berichtet [7].

## Experimentelles

1,3,5,7-Tetra-*t*-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-2,6-disila-4-zirkona spiro[3.3]heptan (II) erhält man aus 20.6 g (0.1 Mol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHCMe}_3)_2$  in 200 ml Petroläther und 86 g (0.2 Mol) 15%ig. Lösung von  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  in Hexan, Zugabe von 200 ml Petroläther und Versetzen mit einer Lösung von 11.7 g (0.05 Mol)  $\text{ZrCl}_4$  in 250 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$ /25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur, kurzes Rückflusserhitzen und Abfiltrieren des  $\text{LiCl}$ . Nach Einengen auf ca. 50 ml kristallisiert II bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 40–45% Ausbeute aus und kann durch Rekristallisation aus Petroläther oder Vakuumsublimation gereinigt werden. Wird nach dem Einengen II direkt durch Sublimation isoliert, so liegt die Ausbeute bei ca. 30%. Analysen Gef.: N, 11.21; Zr, 18.50.  $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Zr}$  ber.: N, 11.38; Zr, 18.54%.

## Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturuntersuchungen wurden die bei  $-30^\circ\text{C}$  aus einem Öl gewonnenen stäbchenförmigen Kristalle von I und die keilförmigen, durch Sublimation ( $60^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}$  Torr) erhaltenen Kristalle von II unter  $\text{N}_2$  in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Kristallsysteme wurden durch Weissenberg-Aufnahmen bestimmt und wie beschrieben [9] Gitterkonstanten sowie Intensitäten  $I$  mit einem CAD-4-Diffraktometer ermittelt (Tabelle 2). Beim Sammeln der Daten änderten sich die drei jeweils periodisch gemessenen Referenz-Reflexe nicht signifikant. Aus den  $I$ -Werten wurden  $|F_0|$  und  $\sigma(|F_0|)$  berechnet; nur die Reflexe mit  $|F_0| \geq 4\sigma(|F_0|)$  fanden bei der Lösung und Verfeinerung der Strukturen Verwendung. Auf Absorptionskorrekturen wurde verzichtet.

Beide Strukturen wurden mittels der Schweratom-Methode gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate verfeinert (Tabelle 3). Dabei wurden die teilweise in Differenz-Fourier-Karten gefundenen H-Atome als idealisierte, an das zugehörige C-Atom gebundene (Winkel H–C–H  $109.5^\circ$ , C–H  $0.95 \text{ \AA}$ , gestaffelte Konformation) Gruppen variiert. Da die  $\text{CH}_3$ -C-Atome der  $\text{CMe}_3$ -Gruppen von I zuerst nicht sinnvoll konvergierten, wurden die  $\text{CC}_3$ -Fragmente mit  $C_3$ -Symmetrie idealisiert und die Abstände  $r$ ,  $s$  und  $t$  in die Rechnung aufgenommen.

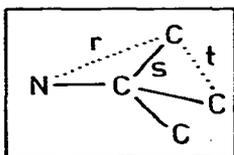


TABELLE 2  
 KRISTALLDATEN

	I Ti[(N-t-Bu) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	II Zr[(N-t-Bu) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
<i>a</i> (Å)	9.208(2)	18.978(2)
<i>b</i> (Å)	17.126(3)	8.925(1)
<i>c</i> (Å)	18.669(2)	18.799(1)
β (°)	90	111.619(5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2944.7	2960.5
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> <sub>exp.</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.049 ± 0.01 <sup>a</sup>	
<i>d</i> <sub>ber.</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.049	1.104
μ(Mo-Kα) (cm <sup>-1</sup> )	3.91	4.55
Kristall-Grösse (mm)	0.32 × 0.38 × 0.78	0.20 × 0.42 × 0.50
<i>t</i> (°C)		20
Systematische Auslösungen	<i>h</i> 00, <i>h</i> = 2 <i>n</i> + 1 0 <i>k</i> 0, <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1 00 <i>l</i> , <i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1	<i>hkl</i> , <i>h</i> + <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1 <i>h</i> 0 <i>l</i> , ( <i>h</i> ) <i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
λ (Å)		0.71069
Monochromator		Graphit
Messverfahren		ω-2θ
θ-Grenzen (°)	1.0 bis 27.44	1.0 bis 24.0
Messgeschwindigkeit (2θ/min)	0.5 bis 10	0.4 bis 10
Unabhängige Reflexe	3006	2221
Reflexe mit   <i>F</i> <sub>0</sub>   ≥ 4σ(  <i>F</i> <sub>0</sub>  )	2089	1984

<sup>a</sup> Die Dichte wurde in einem Gemisch Benzol/Chlorbenzol (25/75) durch Schwebung bestimmt.

Es fanden dispersionskorrigierte [10a] RHF-Streufaktoren isolierter neutraler Atome (oder für H-Atome SDS [10b]) Verwendung. Ausser für die H-Atome sind die Atomkoordinaten von I bzw. II in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt. Die Notation geht aus Fig. 1 hervor, wobei die asymmetrische Einheit für II aus der ersten Hälfte der C-, N- und Si-Atome besteht. Die relativ niedrigen *R*-Werte für II (Tabelle 3) rechtfertigen die Wahl der Raumgruppe *C*2/*c* gegenüber der alternativen Raumgruppe *C*c.

 TABELLE 3  
 VERFEINERUNG<sup>a</sup> DER STRUKTUREN VON I UND II

		I	II
Anisotrop	<i>R</i> <sup><i>b</i></sup>	0.082	0.053
	<i>R</i> <sub>w</sub> <sup><i>c</i></sup>	0.112	0.086
Anisotrop mit H-Atomen <sup><i>d</i></sup>	<i>R</i>	0.066	0.038
	<i>R</i> <sub>w</sub>	0.087	0.045
Differenz-Synthese <sup><i>e</i></sup>	ρ <sub>max</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	0.4	0.3
	ρ <sub>min</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0.2	-0.3
Maximum  δ/σ  <sup><i>e</i></sup>		0.2	0.4

<sup>a</sup> Minimalisiert wurde die Funktion Σ*w*Δ<sup>2</sup> mit *w* = [σ<sup>2</sup>(|*F*<sub>0</sub>|) + 0.0009|*F*<sub>0</sub>|<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup> und Δ = ||*F*<sub>0</sub>| - |*F*<sub>c</sub>||.

<sup>b</sup> *R* = ΣΔ/Σ|*F*<sub>0</sub>|. <sup>c</sup> *R*<sub>w</sub> = [Σ*w*Δ<sup>2</sup>/Σ*w*|*F*<sub>0</sub>|<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>. <sup>d</sup> Den H-Atomen wurde eine gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor gegeben. <sup>e</sup> Im letzten Zyklus.

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) FÜR I

Atom	x	y	z
Ti	1586(1)	142.1(7)	1251.7(6)
Si(1)	1499(4)	1507(1)	1883(1)
Si(2)	1595(5)	-1235(1)	652(1)
N(1)	614(7)	630(3)	2025(3)
N(2)	2462(6)	1140(3)	1146(4)
N(3)	2629(6)	-800(4)	1339(4)
N(4)	605(7)	-395(4)	517(3)
C(1)	-479(7)	413(4)	2580(3)
C(2)	-940(10)	-418(5)	2484(5)
C(3)	134(13)	501(7)	3317(3)
C(4)	-1796(9)	919(7)	2522(6)
C(5)	2690(20)	1843(8)	2651(6)
C(6)	226(17)	2353(6)	1685(6)
C(7)	3555(8)	1509(4)	665(4)
C(8)	4880(11)	1742(10)	1075(7)
C(9)	2938(16)	2223(7)	319(8)
C(10)	4006(14)	955(7)	87(6)
C(11)	-550(8)	-230(4)	-21(3)
C(12)	-1217(15)	551(7)	120(8)
C(13)	56(13)	-228(11)	-764(4)
C(14)	-1723(12)	-832(8)	15(8)
C(15)	2742(22)	-1555(9)	-106(6)
C(16)	432(20)	-2091(6)	979(6)
C(17)	3800(7)	-1122(4)	1803(4)
C(18)	5074(10)	-1367(10)	1361(7)
C(19)	3276(14)	-1816(8)	2214(9)
C(20)	4300(16)	-519(9)	2327(8)

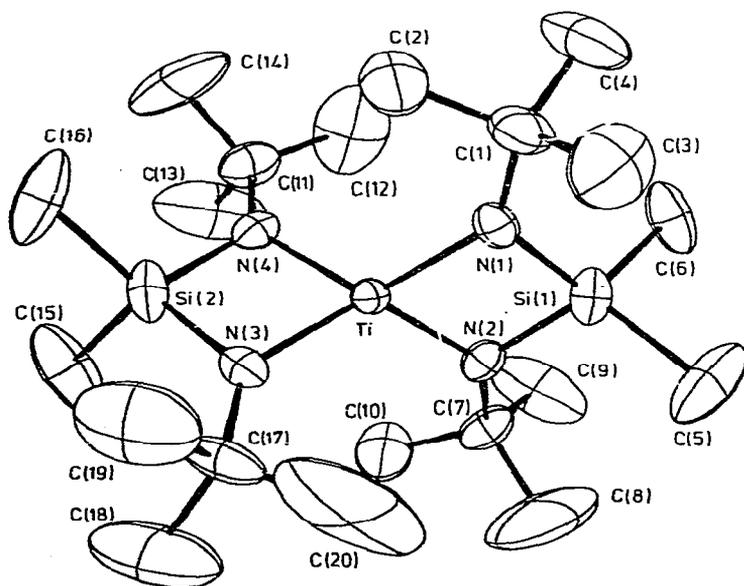


Fig. 1. Struktur von I mit Schwingungsellipsoiden für 20% Wahrscheinlichkeit.

TABELLE 5  
ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) FÜR II

Atom	x	y	z
Zr	0	549.3(0.5)	2500
Si	1322.4(6)	649(1)	3796.3(6)
N(1)	1052(2)	-427(3)	2957(2)
N(2)	456(2)	1595(3)	3542(2)
C(1)	1473(2)	-1575(5)	2725(3)
C(2)	1018(4)	-2101(10)	1951(5)
C(3)	1613(7)	-2514(10)	3216(6)
C(4)	2186(5)	-1063(11)	2748(8)
C(5)	1590(3)	-475(7)	4693(3)
C(6)	2128(3)	1934(7)	3902(3)
C(7)	204(3)	2742(5)	3965(2)
C(8)	223(6)	2176(10)	4718(4)
C(9)	673(6)	4109(8)	4095(8)
C(10)	-582(4)	3163(11)	3527(5)

### Beschreibung und Diskussion der Strukturen

Kristalle von I und II werden aus spirocyclischen Molekülen aufgebaut, die gegenseitig durch Van-der-Waals-Kräfte voneinander getrennt sind. Die intermolekularen Abstände sind normal, so der kürzeste Kontakt H(15B)···H(16B)

TABELLE 6  
BINDUNGSABSTÄNDE (Å) IN I UND II

	I	II		I	II
M—N(1)	1.893(6)	2.054(3)	Si(1)—N(1)	1.728(6)	1.756(3)
M—N(2)	1.900(6)	2.051(3)	Si(1)—N(2)	1.754(7)	1.750(3)
M—N(3)	1.885(6)		Si(2)—N(3)	1.762(7)	
M—N(4)	1.882(6)		Si(2)—N(4)	1.722(7)	
	1.890(4) <sup>a</sup>	2.053(2)		1.742(10)	1.753(2)
N(1)—C(1)	1.492(7)	1.461(5)	Si(1)—C(5)	1.89(1)	1.865(5)
N(2)—C(7)	1.489(7)	1.480(5)	Si(1)—C(6)	1.90(1)	1.862(5)
N(3)—C(17)	1.489(7)		Si(2)—C(15)	1.85(1)	
N(4)—C(11)	1.490(7)		Si(2)—C(16)	1.92(1)	
	1.490(4)	1.470(10)		1.89(1)	1.863(4)
C(1)—C(2)	1.495(4) <sup>b</sup>	1.468(8)			
C(1)—C(3)		1.474(8)			
C(1)—C(4)		1.413(8)			
C(7)—C(8)		1.491(7)			
C(7)—C(9)		1.476(8)			
C(7)—C(10)		1.462(7)			
		1.464(11)			

<sup>a</sup> Der Fehler dieser Mittelwerte ist der Grössere nach  $(\sum \sigma_i^2)^{1/2}/n$  bzw.  $(\sum (i-1)^2/n(n-1))^{1/2}$ . <sup>b</sup> Auf Grund der bei der Verfeinerung angenommenen  $C_3$ -Symmetrie der  $CC_3$ -Gruppen ist dieser Wert für alle C—C-Abstände identisch.

(0.5 + x, -0.5 - y, -z), 2.29(4) Å in I und H(6B)···H(6B) (0.5 - x, 0.5 - y, 1 - z), 2.51(4) Å in II.

Obwohl I bzw. II nur kristallographische  $C_1$ - bzw.  $C_2$ -Symmetrie aufweisen, besitzen beide Moleküle annähernd  $D_{2d}$ -Symmetrie, wobei die kristallographische  $C_2$ -Achse in II entlang einer diagonalen  $C_2$ -Achse der  $D_{2d}$ -Punktgruppe läuft. Diese ideale Symmetrie wird durch die Bindungsabstände (Tabelle 6) und Winkel (Tabelle 7) sowie die Konformationen der Spirane gut wiedergegeben. Die Winkel zwischen den innerhalb 0.01 Å planaren  $TiN_2Si$ - bzw.  $ZrN_2Si$ -Vierringen betragen 89.6 bzw. 88.8°, und die tertiären C-Atome sowie C(2),

TABELLE 7  
BINDUNGSWINKEL (°) IN I UND II

	I	II <sup>a</sup>		I	II
N(1)MN(2)	83.3(3)	77.9(1)	MN(1)C(1)	137.6(4)	136.6(3)
N(3)MN(4)	83.6(3)		MN(2)C(7)	137.0(4)	136.2(3)
	83.4(2) <sup>b</sup>		MN(3)C(17)	137.4(4)	
			MN(4)C(11)	137.8(5)	
N(1)MN(3)	123.6(3)	129.8(2)		137.4(2)	136.4(2)
N(1)MN(4)	123.0(3)	126.5(1)			
N(2)MN(3)	124.2(3)	126.5(1)	Si(1)N(1)C(1)	129.9(4)	129.9(3)
N(2)MN(4)	124.6(3)	125.9(2)	Si(1)N(2)C(7)	131.5(4)	130.0(3)
	123.8(4)	127.2(9)	Si(2)N(3)C(17)	131.1(5)	
			Si(2)N(4)C(11)	129.4(5)	
N(1)Si(1)N(2)	92.7(3)	94.8(1)		130.5(5)	130.0(2)
N(3)Si(2)N(4)	92.2(3)				
	92.4(2)		N(1)C(1)C(2)	110.7(3) <sup>c</sup>	109.5(4)
			N(1)C(1)C(3)		111.9(4)
			N(1)C(1)C(4)		112.7(5)
N(1)Si(1)C(5)	114.9(5)	114.3(2)	N(2)C(7)C(8)		112.1(4)
N(1)Si(1)C(6)	113.7(5)	112.9(2)	N(2)C(7)C(9)		111.5(5)
N(2)Si(1)C(5)	114.2(6)	115.0(2)	N(2)C(7)C(10)		109.8(4)
N(2)Si(1)C(6)	115.6(4)	112.6(2)			
N(3)Si(2)C(15)	111.9(7)				111.2(5)
N(3)Si(2)C(16)	113.2(5)				
N(4)Si(2)C(15)	116.0(5)		C(2)C(1)C(3)	108.2(3) <sup>c</sup>	105.4(6)
N(4)Si(2)C(16)	113.0(6)		C(2)C(1)C(4)		109.9(7)
			C(3)C(1)C(4)		107.1(7)
	114.1(5)	113.7(6)	C(8)C(7)C(9)		108.7(7)
			C(8)C(7)C(10)		106.5(6)
C(5)Si(1)C(6)	105.8(6)	107.2(3)	C(9)C(7)C(10)		108.0(6)
C(15)Si(2)C(16)	109.7(6)				
	107.8(20)				107.6(7)
MN(1)Si(1)	92.5(3)	93.5(1)			
MN(2)Si(1)	91.4(3)	93.7(1)			
MN(3)Si(2)	91.4(3)				
MN(4)Si(2)	92.8(3)				
	92.0(4)	93.6(1)			

<sup>a</sup> Die N(3)- bzw. N(4)-Koordinaten von II sind durch die kristallographische  $C_2$ -Operation ( $\bar{x}, y, 0.5 - z$ ) aus den N(1)- bzw. N(2)-Koordinaten generiert. <sup>b</sup> Siehe Fussnote a in Tabelle 6. <sup>c</sup> Siehe Fussnote b in Tabelle 6.

TABELLE 8

VERGLEICH VON M(KZ4)—N(KZ3)-ABSTÄNDEN FÜR M = Ti UND Zr

	$d(M-N)$ (Å)	Ref.
Ti[(N-t-Bu) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.890(4)	Diese Arbeit
[ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Fe	1.89(2)	13
Ti[(NMeSiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.905(4)	2
[Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-t-Bu] <sub>2</sub>	1.913(2) <sup>a</sup>	14
	1.923(2) <sup>b</sup>	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ti[N(SiMe <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.92(2)	9
Zr[(N-t-Bu) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2.053(2)	Diese Arbeit
[Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-t-Bu] <sub>2</sub>	2.060(4) <sup>a</sup>	14
	2.066(8) <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Amido-N-Atom. <sup>b</sup> Imido-N-Atom.

C(10), C(12) und C(20) liegen weniger als 0.10 Å ausserhalb der entsprechenden Ringebenen. Die weit aus der jeweiligen Ebene liegenden t-Bu—C-Atome befinden sich an der Si-Seite des Vierrings, und diese Anordnung führt zu 8 nichtbindenden C(t-Bu—CH<sub>3</sub>)...C(Si)-Kontakten je Molekül, die allerdings nicht besonders kurz sind (3.44(2)—3.58(2) Å).

Die Differenz von 0.163(4) Å der Ti—N- und Zr—N-Bindungsängen in I und II spiegelt den Unterschied von 0.13 Å in den kovalenten Radien wieder, und der Vergleich von M(KZ4)—N(KZ3)-Abständen (M = Ti, Zr) (Tabelle 8) zeigt, dass diese Abstände von Substituenteneffekten relativ wenig beeinflusst werden. Erwartungsgemäss sind die Intra-Ring N—Zr—N-Winkel (77.9(1)°) gegenüber den entsprechenden N—Ti—N-Winkeln (83.4(2)°) kleiner, dabei ist jedoch interessant, dass diese Winkelverkleinerung in II gegenüber I durch eine gleichmässige Vergrösserung der M—N—Si- und N—Si—N-Winkel ausgeglichen wird. Dagegen hat das M-Atom keinen signifikanten Einfluss auf die M—N—C- und Si—N—C-Winkel; wahrscheinlich liegt der Grund für die im Schnitt ca. 6.6° grösseren M—N—C-Winkel gegenüber dem Si—N—C-Winkel in den M—N—C—C-Torsionswinkeln von ca. 0°, obwohl die elektronischen Eigenschaften von M sicherlich eine Rolle spielen. In der Struktur des mit II isostrukturellen Sn-[(N-t-Bu)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sind z.B. die Sn—N—C-Winkel im Schnitt 2° kleiner als die Si—N—C-Winkel [15].

Die Si—N-Bindungsabstände in I und II sind statistisch gesehen identisch und kaum länger als im Dispiran [Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiNSiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, 1.732(4) Å [12]. Die Abweichungen von ≤0.026(6) Å der N-Atome von der durch ihre jeweiligen drei Nachbar-Atome gebildeten Ebene deutet auf eine Planarität am N-Atom hin. Der trotz der kleinen N—Si—N-Winkel (92.4(2) bzw. 94.8(1)° in I bzw. II) im Mittel unter dem tetraedrischen Wert liegende C—Si—C-Winkel (107.6°) könnte als Ausdruck eines Si—N—Mehrfachbindungscharakters gedeutet werden. Die Si—C- und N—C-Bindungsabstände sind normal, während die C—C-Bindungen eine durch Torsionen künstlich hervorgerufene Verkürzung aufweisen.

## Dank

Wie danken Herrn Dr. C. Krüger, Mülheim, für die Bereitstellung von Mess- und Rechenzeit, dem Verband der Chemischen Industrie sowie der Bayer AG für Sachspenden.

## Literatur

- 1 H. Bürger und D. Beiersdorf, Z. Anorg. Allgem. Chem., im Druck.
- 2 H. Bürger, K. Wiegel, U. Thewalt und D. Schomburg, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 301.
- 3 M. Schlingmann und U. Wannagat, Chem.-Ztg., 98 (1974) 457.
- 4 H. Bürger und K. Wiegel, Z. Anorg. Allgem. Chem., 419 (1976) 157.
- 5 K. Wiegel und H. Bürger, Z. Anorg. Allgem. Chem., 426 (1976) 301.
- 6 U. Dämmgen und H. Bürger, Z. Anorg. Allgem. Chem., 429 (1977) 173.
- 7 H. Bürger und W. Geschwandtner, in Vorbereitung.
- 8 E. Larsson und B. Smith, Acta Chem. Scand., 3 (1969) 275.
- 9 D.J. Brauer, H. Bürger und K. Wiegel, J. Organometal. Chem., 150 (1978) 215.
- 10 (a) J.A. Ibers und W.C. Hamilton (Ed.), International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Tabelle 2.3.1; (b) *ibid.*, Tabelle 2.2 B.
- 11 H-Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren und  $|F_o|$ ,  $|F_c|$ -Tabellen können vom erstgenannten Autor angefordert werden; siehe auch E. Essig, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1979).
- 12 H. Rosenberg, T.T. Tsai, W.W. Adams, M.T. Gehatia, A.V. Fratini und D.R. Wiff, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 8083.
- 13 U. Thewalt und D. Schomburg, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 636.
- 14 W.A. Nugent und R.L. Harlow, Inorg. Chem., 18 (1979) 2030.
- 15 M. Veith, Z. Anorg. Allgem. Chem., 446 (1978) 227.