

Preliminary communication

***N,N,N'*-tris(trimethylsilyl)organoamidine als Reagentien
 in der Komplexchemie**

**Kurt Dehnicke ^{*}, Christina Ergezinger, Eva Hartmann, Alfred Zinn
 und Klaus Hösler**

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans Meerwein-Straße,
 D-3550 Marburg/Lahn (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Juni 1988)

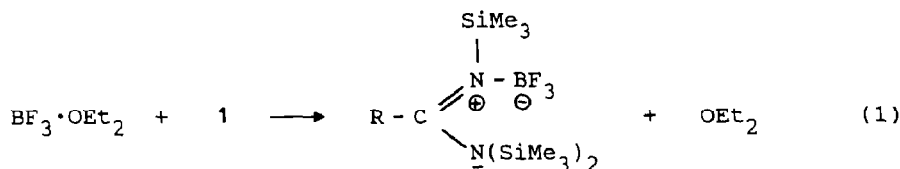
Abstract

N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)organoamidines, $RC(NSiMe_3)[N(SiMe_3)_2]$, react with many main group element and transition metal halides to give mainly organoamidinato complexes.

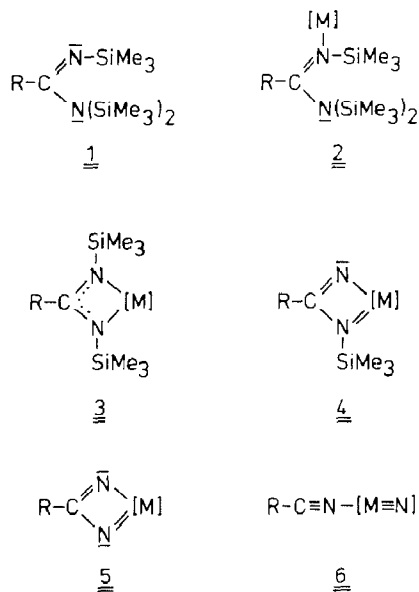
Die neuerdings leicht zugänglichen *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)organoamidine (1) [1] weisen in ihren Reaktionen gegenüber zahlreichen, vor allem Lewis-aciden Metallhalogeniden, Oxidhalogeniden, Nitridhalogeniden, Nitrosylhalogeniden und vielen anderen Reaktionspartnern ein außerordentlich vielseitiges Verhalten auf, über das wir im folgenden in kurzer Form berichten.

Es ist zu erwarten, daß hierbei gemäß Schema 1 Metallderivate der Reaktionssequenz 2-6 entstehen.

Nach der von uns ausgeführten Kristallstrukturanalyse von 1 mit $R = C_6H_5$ [2] ist das an zwei $SiMe_3$ -Gruppen gebundene N-Atom planar umgeben, so daß ein elektrophiler Angriff einer Lewis-Säure bevorzugt am N-Atom der $C=N-SiMe_3$ -Gruppe als Primärschritt erfolgen sollte. Durch Umsetzung mit Bortrifluoridetherat ließ sich ein solches Produkt isolieren:



Die meisten Umsetzungen mit Metallhalogeniden führen aber, selbst unter schonenden Bedingungen, zu Chelatkomplexen des Typs 3, obwohl auch bei ihnen primär Komplexe des Typs 2 anzunehmen sind:



Schema 1.

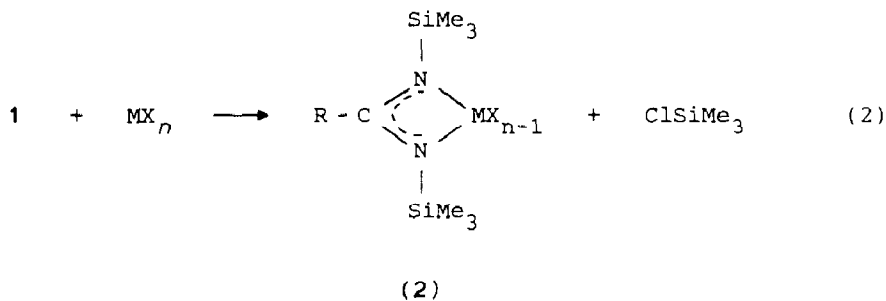


Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der von uns erhaltenen Komplexe des Typs 3. Zu Benzamidinatokomplexen des Uran(IV) und Uran(VI) gelangten unlängst Roesky et al. durch Umsetzungen von $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{Li} \cdot \text{THF}$ mit UCl_4 bzw. UO_2Cl_2 [3].

Die meisten der in Tab. 1 ausgeführten Komplexe sind sehr kristallisierfreudig, so daß wir einige von ihnen bereits kristallographisch charakterisieren konnten. Hierzu zählen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{NSiMe}_3]_2\text{SbCl}_2$ [2], in dem die N-Atome des Chelats je eine axiale und eine äquatoriale Position am trigonal-bipyramidal umgebenen Antimonatom einnehmen, die zentrosymmetrischen Dimeren $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{MCl}_3]_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) [4] sowie die Kupferkomplexe $\{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{NSiMe}_3]_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3][\text{NSiMe}_3]\}$ [5] und $\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Cu}^{\text{I}}\}$ [6]. In letzterem Komplex sind die beiden Kupferatome gemäß der schematischen Darstellung über die zwei Benzamidinatoliganden miteinander verknüpft:

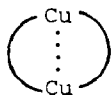
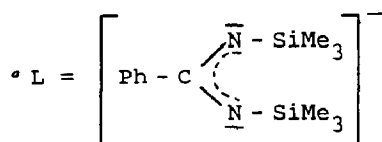


Table 1

Ergebnisse der Reaktionen von $\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ (**1**) mit Halogeniden von Haupt- und Nebengruppenelementen

Edukt	Produkt ^a	Lösungs-/ Suspensions- mittel	Reaktions- temperatur (°C)
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	$\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot \text{BF}_3\}$	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	20
AlCl_3	LAlCl_2	CH_2Cl_2	20
GaCl_3	LGaCl_2	CH_2Cl_2	20
InCl_3	LInCl_2	CH_2Cl_2	20
InBr_3	LInBr_2	CH_2Cl_2	20
SnCl_2	$[\text{LSnCl}]_2$	CH_2Cl_2	20
SnCl_4	LSnCl_3	CH_2Cl_2	20
SbCl_3	LSbCl_2	CH_2Cl_2	20
SbCl_5	LSbCl_4	CH_2Cl_2	20
BiCl_3	LBiCl_2	CH_2Cl_2	20
SeOCl_2	LSeOCl	CH_2Cl_2	20
SeCl_4	LSeCl_3	CH_2Cl_2	20
TeCl_4	LTeCl_3	CH_2Cl_2	20
TiCl_4	$[\text{LTiCl}_3]_2$	CH_2Cl_2	20
ZrCl_4	$[\text{LZrCl}_3]_2$	CH_2Cl_2	20
HfCl_4	$[\text{LHfCl}_3]_2$	CH_2Cl_2	20
	$\{\text{LHfCl}_3 \cdot \text{PhC}(\text{NSiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}$	CH_2Cl_2	20
NbCl_5	LNbCl_4	CH_2Cl_2	20
TaCl_5	LTaCl_4	CH_2Cl_2	20
WCl_6	$[\text{WNCl}_3 \cdot \text{NCPH}]_4$	CCl_4	80
WOCl_4	LWOCl_3	CH_2Cl_2	20
WOCl_2	L_2WO_2	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CN}$	20
CuCl	$[\text{LCu}]_2$	CH_3CN	40
CuCl_2	$[\text{LCuCl} \cdot \text{PhC}(\text{NSiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]]$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{H}_2\text{O}$	20
AuCl_3	LAuCl_2	CH_2Cl_2	20

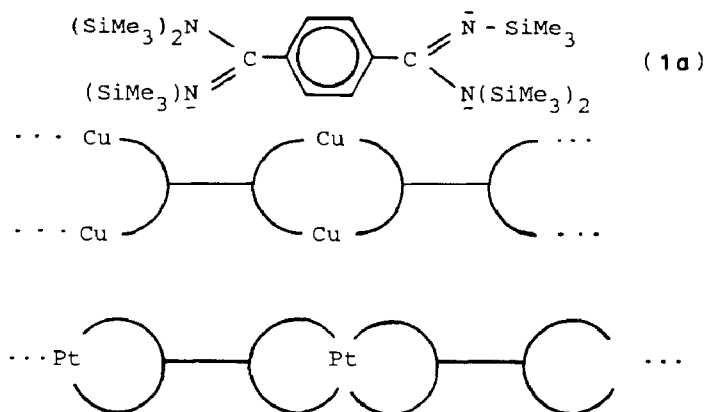


Die von den SiMe_3 -Gruppen nach außen völlig abgeschirmten Cu-Atome bilden eine sehr kurzen Cu...Cu-Kontakt von 242 pm aus [6].

Während wir von den Komplexotypen **4** und **5** bisher noch keine gesicherten Beispiele erhalten konnten, führte die Umsetzung von Wolframhexachlorid mit **1** in siedendem CCl_4 zu einem Beispiel des Komplextyps **6** [7]:



Nach dieser Reaktion eröffnen Verbindungen des Typs **1** auch einen präparativ vorteilhaften Zugang zu Nitridhalogeniden. Die nach Gl. 3 entstandene Verbindung bildet nach der Kristallstrukturanalyse ein Tetrameres, bei dem die W-Atome an den Ecken eines Quadrats angeordnet sind und über gestreckte Brücken $\text{W} \equiv \text{N} - \text{W}$ verknüpft sind [7]. In den *trans*-Positionen zu den $\text{W} \equiv \text{N}$ -Bindungen befinden sich die N-Atome der Benzonnitrilliganden [7].



Verwendet man anstelle von **1** das 1,4-disubstituierte Phenylenderivat (**1a**) [1], so lassen sich mit einigen Metallhalogeniden linear polymerisierte Komplexe aufbauen, die zum Teil hohe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen.

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

Literatur

- 1 R.T. Boéré, R.T. Oakley und R.W. Reed, J. Organomet. Chem., 331 (1987) 161.
- 2 C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Naturforsch., im Druck.
- 3 H. Wedler, H.W. Roesky und F. Edelmann, J. Organomet. Chem., 345 (1988) C1.
- 4 E. Hartmann, K. Dehnicke und D. Fenske, Z. Naturforsch., im Druck.
- 5 E. Hey, C. Ergezinger und K. Dehnicke, Z. Naturforsch., im Druck.
- 6 S. Maier, W. Hiller, J. Strähle, C. Ergezinger und K. Dehnicke, Z. Naturforsch., im Druck.
- 7 C. Ergezinger, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.