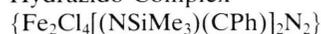


## Synthese und Kristallstruktur des cyclischen Hydrazido-Komplexes



Synthesis and Crystal Structure of the Cyclic Hydrazido Complex



Wolfgang Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eva Hartmann und Kurt Dehnicke\*

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

Z. Naturforsch. **44b**, 495–498 (1989); eingegangen am 5. Dezember 1988

Cyclic Hydrazido Complex

$\{\text{Fe}_2\text{Cl}_4[(\text{NSiMe}_3)(\text{CPh})]_2\text{N}_2\}$ . Synthesis, IR Spectrum, Crystal Structure

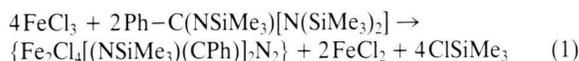
The title compound has been prepared by the reaction of  $\text{FeCl}_3$  with *N,N,N'*-tris(trimethylsilyl)benzamidine in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution as dark red, moisture-sensitive crystals. The complex was characterized by its IR spectrum as well as by an X-ray structure determination.

Crystal data: space group  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$  (1178 observed independent reflexions,  $R = 0.089$ ). Lattice dimensions (20 °C):  $a = 1240.2(2)$ ,  $b = 645.7(3)$ ,  $c = 1779.7(3)$  pm,  $\beta = 91.31(2)^\circ$ . The compound forms centrosymmetric molecules, in which the iron atoms are members of two fused planar  $\text{FeNCNN}$  heterocycles with the NN group as the common edge. The NN bond length (142.5(9) pm) is very close to the NN bond length of hydrazine.

*N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)organoamidine,  $\text{R}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  [1], reagieren mit zahlreichen Halogeniden von Haupt- und Nebengruppenelementen zu mannigfaltigen Folgeprodukten [2]. Neben der bevorzugten Bildung von Amidinato-Chelatkomplexen  $\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2[\text{M}]$  [3–8] haben wir Donor-Akzeptorkomplexe [2, 5], die Einführung des Nitridoliganden bei der Umsetzung mit  $\text{WCl}_6$  [9] und neuerdings die Substitution eines Cl-Liganden gegen den Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden bei der Umsetzung mit  $\text{PPh}_4[\text{MoNCI}_4]$  [10] beobachten können. Wir berichten im folgenden über eine Redox-Reaktion mit Eisen(III)chlorid, bei der ein Hydrazidoderivat entsteht. Amidinato-Chelatkomplexe vom Typ  $\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2[\text{M}]$  lassen sich nach Arbeiten von Roesky *et al.* auch durch Umsetzungen von vie-

len Halogeniden mit  $\text{Ph}-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Li}\cdot\text{OEt}_2$  erhalten [11, 12].

Wasserfreies Eisen(III)chlorid reagiert in Suspensionen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CCl}_4$  mit *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)benzamidin [1, 3] im wesentlichen gemäß Reaktion (1):



Nach Filtration von Eisen(II)chlorid läßt sich das Präparat aus der dunkelroten Lösung durch Einengen und Abkühlen in Form dunkelroter, feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle isolieren. Zu etwa 30% entsteht noch ein weiteres, bisher von uns nicht identifiziertes Produkt, das man durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff zuvor aus dem Ansatz der Reaktion (1) ausfällen kann [13].

Im IR-Spektrum von  $\{\text{Fe}_2\text{Cl}_4[(\text{NSiMe}_3)(\text{CPh})]_2\text{N}_2\}$  treten neben den Schwingungen der Phenylringe und der Trimethylsilylgruppen im CN-Valenzschwingungsbereich zwei Banden mittlerer Intensität bei 1635 und 1565  $\text{cm}^{-1}$  auf, während sich FeCl-Valenzschwingungen bei 385 und 345  $\text{cm}^{-1}$  erkennen lassen. Ihre Frequenzlage ist im Einklang mit Erfahrungswerten für andere  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Chlorokomplexe mit terminal gebundenen Chloratomen [14].

## Kristallstrukturanalyse

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

$\{\text{Fe}_2\text{Cl}_4[(\text{NSiMe}_3)(\text{CPh})]_2\text{N}_2\}$  hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur der Symmetrie  $C_i$ . Die Eisenatome sind Bestandteile zweier planarer Fünfringheterocyclen, die über eine gemeinsame N–N-Brücke miteinander verknüpft sind. Der Bindungsabstand N(2)–N(2') von 142.5(9) pm entspricht recht gut den Bindungslängen im Hydrazin und seinen Derivaten, für die NN-Abstände von etwa 146 pm gefunden wurden [15]. Ähnliche NN-Bindungslängen wurden von Mattes *et al.* in cyclischen Hydrazidokomplexen des Molybdäns mit  $\text{MoSCNN}$ -Fünfringeinheiten gefunden [16, 17]. So betragen diese NN-Abstände in dem Diazenido-bis(hydrazido)-hydroxylamidato-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NNC}(\text{S})\text{SMe})(\text{NH}_2\text{NC}(\text{S})\text{SMe})_2(\text{Me}_2\text{NO})]$  147,0(2) und 146,4(2) pm [16]. Die Umgebung an

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53319, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Meßtemperatur	20 °C
Gitterkonstanten	$a$ 1240,2(2) pm
	$b$ 645,7(3) pm
	$c$ 1779,7(3) pm
	$\beta$ 91,31(2)°
Zellvolumen	$V$ 1424,8 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	$Z$ 2
Dichte	$\rho_x$ 1,478 g/cm <sup>3</sup>
Meßgerät	CAD4, ENRAF-NONIUS
Strahlung	CuK $\alpha$
Meßbereich	$\theta$ 3–65°
Zahl der unabh. Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	1178
Absorptionskorrektur	DIFABS
Strukturaufklärung	Patterson
Verfeinerung	Fe, Cl anisotrop
H-Atomlagen	berechnete Positionen in Strukturfaktorrechnung
R-Werte	$R$ 0,089
	$R_w$ 0,095
Rechner	DEC MicroVAX 3500

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung [23].

Tab. II. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter  $B$  [Å<sup>2</sup>] der Fe- und Cl-Atome sowie isotrope Temperaturfaktoren für die Si-, N- und C-Atome.

Atom	$x$	$y$	$z$	$B$
Fe	0,4650(1)	0,1906(5)	0,1085(1)	1,13(6)
Cl1	0,4878(4)	0,525(1)	0,1058(3)	4,1(2)
Cl2	0,4917(3)	0,0608(9)	0,2190(2)	3,1(1)
Si	0,2025(2)	0,1193(9)	0,0882(2)	1,32(6)
N1	0,3347(7)	0,103(2)	0,0509(5)	1,0(2)
N2	0,5372(6)	0,029(2)	0,0292(5)	1,7(2)
C1	0,3610(7)	0,007(3)	-0,0128(6)	1,4(2)
C2	0,108(1)	0,260(4)	0,0233(8)	3,0(3)
C3	0,224(1)	0,268(4)	0,1758(8)	2,8(3)
C4	0,154(1)	-0,138(4)	0,110(1)	4,3(4)
C11	0,2830(8)	-0,050(3)	-0,0744(6)	1,5(2)
C12	0,242(1)	-0,249(3)	-0,0808(8)	2,4(3)
C13	0,170(1)	-0,296(4)	-0,1403(9)	3,2(3)
C14	0,141(1)	-0,147(3)	-0,1891(7)	2,3(3)
C15	0,182(1)	0,059(3)	-0,1842(8)	2,4(3)
C16	0,255(1)	0,101(3)	-0,1250(7)	2,0(3)

Der äquivalente, isotrope Temperaturparameter  $B$  ist definiert als  $4/3 \cdot [B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha]$ .

den N-Atomen des  $\{\text{Fe}_2\text{Cl}_4[(\text{NSiMe}_3)(\text{CPh})_2\text{N}_2]\}$  ist im Gegensatz zum Hydrazin planar (Winkelsumme 359,0°). Planare Umgebung weisen auch die Stickstoffatome N(1) und das Ring-Kohlenstoffatom C(1) auf, bei denen die Winkelsummen 359,3° bzw. 359,8° betragen. Die beiden Kohlenstoff-Stickstoffbindungslängen C(1)–N(1) und C(1)–N(2') sind mit 134,2(8) pm bzw. 132,4(6) pm nahezu gleichlang. Sie entsprechen recht gut den C–N-Abständen im Pyri-

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad].

Fe–Cl(1)	217,9(4)	Si–C(3)	184,7(9)
Fe–Cl(2)	215,7(3)	Si–C(4)	182(1)
Fe–N(1)	197,6(5)	N(1)–C(1)	134,2(8)
Fe–N(2)	198,3(5)	N(2)–N(2')	142,5(9)
Si–N(1)	178,6(4)	N(2)–C(1)	132,4(6)
Si–C(2)	186,4(9)	C(1)–C(11)	149,1(7)
Cl(1)–Fe–Cl(2)	112,9(1)	Fe–N(1)–Si	122,5(3)
Cl(1)–Fe–N(1)	112,2(2)	Fe–N(1)–C(1)	111,1(3)
Cl(1)–Fe–N(2)	116,4(3)	Si–N(1)–C(1)	125,7(4)
Cl(2)–Fe–N(1)	117,9(2)	Fe–N(2)–N(2')	111,4(4)
Cl(2)–Fe–N(2)	112,5(2)	Fe–N(2)–C(1)	134,2(4)
N(1)–Fe–N(2)	81,8(2)	N(2)–N(2')–C(1)	113,4(6)
N(1)–Si–C(2)	111,7(3)	N(1)–C(1)–N(2)	121,3(5)
N(1)–Si–C(3)	103,2(3)	N(1)–C(1)–C(11)	124,8(4)
N(1)–Si–C(4)	109,6(4)	N(2)–C(1)–C(11)	113,7(5)
C(2)–Si–C(3)	110,2(4)	C(1)–C(11)–C(12)	121,4(7)
C(2)–Si–C(4)	111,7(4)	C(1)–C(11)–C(16)	117,3(7)
C(3)–Si–C(4)	110,1(4)		

din und ähnlichen heterocyclischen Verbindungen mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen und einem formalen Bindungsgrad von 1,5, für die CN-Abstände von 133–135 pm gemessen wurden [15]. Relativ kurz sind auch die Fe–N-Bindungslängen mit 198 pm.

In Eisen(III)-Verbindungen sind die typischen Fe–N-Bindungslängen mit Einfachbindungscharakter deutlich länger. Sie betragen im  $(\text{NMe}_4)_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$  zwischen 203 und 206 pm [18],

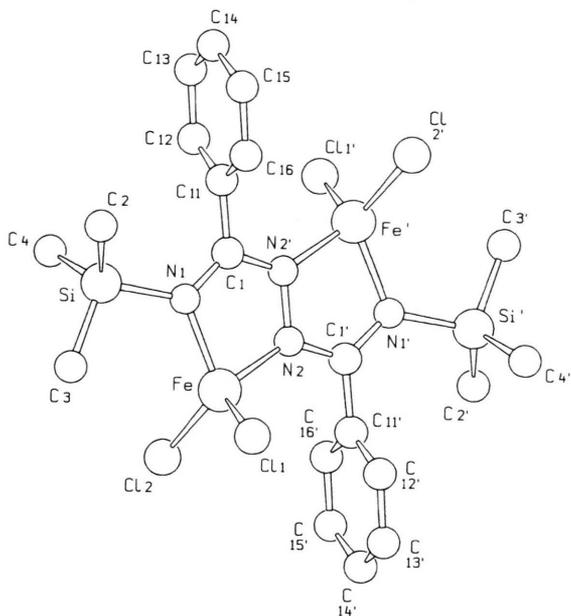
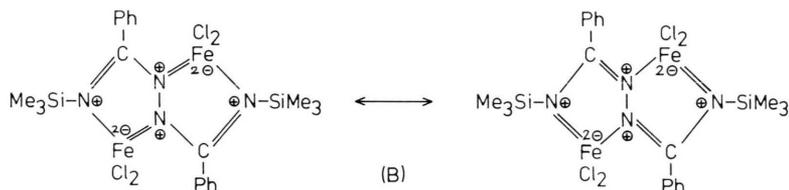
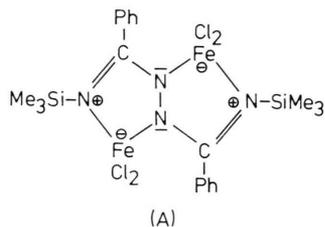


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls  $\{\text{Fe}_2\text{Cl}_4[(\text{NSiMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{N}_2\}$  in SCHAKAL-Darstellung.

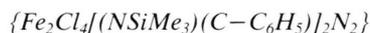
im  $N,N'$ -Bis(salicylidiminato)eisen(III)chlorid 206 und 210 pm [19] und im  $N,N'$ -Bis(salicylidinethylen-diamin)eisen(III)chlorid-Dimer 210 pm [20]. Ähnlich lang wie in unserem Beispiel sind die  $\text{Fe}-\text{N}$ -Abstände in dem Azidokomplex  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]$  mit Werten zwischen 196 und 204 pm [21], während kürzere  $\text{Fe}-\text{N}$ -Bindungen im  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  mit 192 pm angetroffen werden, die als  $\pi$ -Bindungsanteile der  $\text{Fe}-\text{N}$ -Bindung verstanden werden [22]. Insgesamt lassen sich die Verhältnisse im  $\{\text{Fe}_2\text{Cl}_4[(\text{NSiMe}_3)(\text{CPh})]_2\text{N}_2\}$  recht gut durch die Schreibweise wiedergeben:



Die beiden  $\text{Fe}-\text{Cl}$ -Abstände sind nur wenig voneinander verschieden; sie entsprechen recht gut den in  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen gefundenen Bindungslängen von etwa 216 pm [15].

### Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Tetrachlorkohlenstoff und Dichlormethan wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert, wasserfreies Eisen(III)chlorid erhielten wir aus den Elementen.  $N,N,N'$ -Tris(trimethylsilyl)benzamidin haben wir nach [1] aus Benzonitril und  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan hergestellt. Für das IR-Spektrum stand das Bruker-Interferometer IFS-88 zur Verfügung. CsI-Scheiben, Nujol-Verreibung.



Zu einer Suspension von 9,76 g  $\text{FeCl}_3$  (60,16 mmol) in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei R.T. unter Rühren eine Lösung von 10,13 g  $N,N,N'$ -Tris(trimethylsilyl)benzamidin (30,08 mmol) in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Unter Erwärmen bildet sich eine tiefrote Lösung, die man nach 12 h von entstandenem  $\text{FeCl}_2$  abfiltriert. Man engt das Filtrat auf etwa 40 ml ein, filtriert von ausgefallenem Niederschlag und versetzt das Filtrat mit 10 ml  $\text{CCl}_4$ . Nach längerem Stehen bei  $-16^\circ\text{C}$  bilden sich reichlich dunkelrote derbe Kristalle, die man filtriert, mit wenig  $\text{CCl}_4$  wäscht und i. Vak. trocknet. Ausbeute 6,5 (68% der Theorie, bez. auf  $\text{FeCl}_3$ ).



Gef. C 37,44 H 5,53 N 8,04,

Ber. C 37,88 H 4,45 N 8,83.

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

- [1] R. T. Boéré, R. T. Oakley und R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **331**, 161 (1987).
- [2] K. Dehnicke, C. Ergezinger, E. Hartmann, A. Zinn und K. Hösler, *J. Organomet. Chem.* **352**, C1 (1988).
- [3] C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1119 (1988).
- [4] D. Fenske, E. Hartmann und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1611 (1988).
- [5] E. Hey, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1679 (1988).
- [6] S. Maier, W. Hiller, J. Strähle, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1628 (1988).
- [7] C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1621 (1988).
- [8] E. Hey, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **44b**, 205 (1989).
- [9] C. Ergezinger, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [10] D. Fenske, A. Frankenau und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [11] H. Wedler, H. W. Roesky und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **345**, C1 (1988).
- [12] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121**, 1403 (1988).
- [13] E. Hartmann, Dissertation, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [14] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1986).
- [15] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [16] R. Mattes, H. Scholand, U. Mikloweit und V. Schrenk, *Z. Naturforsch.* **42b**, 589 (1987).
- [17] R. Mattes, H. Scholand, U. Mikloweit und V. Schrenk, *Z. Naturforsch.* **42b**, 599 (1987).
- [18] U. Müller, *Acta Crystallogr.* **B33**, 2197 (1977).
- [19] M. Gerloch und F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1598.
- [20] M. Gerloch und F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1900.
- [21] J. Drummond und J. S. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1373.
- [22] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse und P. F. Rodesiler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 14.
- [23] B. A. Frenz (1978). *The Enraf-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. In *Computing in Crystallography*, edited by H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. von Koningsveld, and G. C. Bassi: Delft University Press. VAXSDP Version 3.1 (1986).