

**Die Reaktion von  
N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin mit  
Kupfer(II)chlorid. Kristallstruktur von  
{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl·  
[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NSiMe<sub>3</sub>)(NHSiMe<sub>3</sub>)]}**

The Reaction of  
N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidine with  
Copper(II) Chloride. Crystal Structure of  
{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl·  
[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NSiMe<sub>3</sub>)(NHSiMe<sub>3</sub>)]}

Evamarie Hey\*, Christina Ergezinger und  
Kurt Dehnicke\*

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

Z. Naturforsch. **43b**, 1679–1682 (1988);  
eingegangen am 27. Juni 1988

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-copper  
Chloride-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidine  
Adduct, Synthesis, IR Spectrum, Crystal Structure

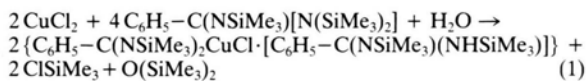
The title compound has been prepared by the  
reaction of N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidine  
with copper(II) chloride in acetonitrile solution in  
the presence of traces of water.

{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl·  
[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NSiMe<sub>3</sub>)(NHSiMe<sub>3</sub>)]}

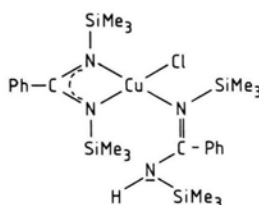
 forms dark green,  
moisture sensitive crystals, which were charac-  
terized by IR spectroscopy as well as by an X-ray  
structure determination (3504 independent ob-  
served reflexions,  $R = 0.051$ ). Crystal data: Space  
group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 1188.5(4)$ ,  $b = 1303.7(3)$ ,  $c =$   
 $1332.6(4)$  pm,  $\alpha = 67.02(3)^\circ$ ,  $\beta = 74.10(3)^\circ$ ,  $\gamma =$   
 $70.33(3)^\circ$  (at  $-40^\circ\text{C}$ ). The compound forms mono-  
meric molecules, in which the copper atom is sur-  
rounded by a chlorine atom, the two nitrogen atoms  
of the benzamidinato ligand and one nitrogen atom  
of the N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidine ligand,  
achieving a distorted tetrahedral geometry.

N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)organoamidine [1] wei-  
sen gegenüber zahlreichen, besonders Lewis-aciden  
Metallhalogeniden vielfältige Reaktionsmöglichkei-  
ten auf, über die wir unlängst in kurzer Form berichtet  
haben [2]. Häufig entstehen dabei Amidinatokomple-  
xe, von denen wir Beispiele von Antimon(III) [3],  
Titan(IV) und Zirkon(IV) [4] kristallographisch cha-  
rakterisiert haben. Im folgenden berichten wir über  
einen Amidinato-Komplex von Kupfer(II).

Setzt man Kupfer(II)-chlorid mit N,N,N'-Tris(tri-  
methylsilyl)benzamidin in nicht ganz wasserfreiem  
Acetonitril bei R.T. um, so entsteht eine dunkelgrü-  
ne Lösung, aus der beim Abkühlen dunkelgrüne,  
kompakte Einkristalle der Titelverbindung ent-  
stehen:



Nach der Kristallstrukturanalyse (s. u.) handelt es  
sich dabei um einen N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzami-  
dinato-Kupfer(II)-Komplex, dessen Kupferatom  
durch den durch partielle Hydrolyse entstandenen  
N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidin-Liganden koor-  
diert ist:



Im IR-Spektrum tritt die NH-Valenzschwingung bei  
 $3200\text{ cm}^{-1}$  auf, während eine Absorption bei  
 $1630\text{ cm}^{-1}$  der C=N-Valenzschwingung dieses Ligan-  
den entspricht. Im Vergleich hierzu beobachtet man  
 $\nu\text{C}=\text{N}$  im N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin bei  
 $1620\text{ cm}^{-1}$  [3]. Die asymmetrische  $\text{CN}_2$ -Valenzschwin-  
gung des Amidinatoliganden liegt wie in anderen Ami-  
dinatokomplexen dieses Typs [3, 4] bei  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Im  
langwelligen Teil des Spektrums lassen sich  $\nu\text{CuCl}$  bei  
 $346\text{ cm}^{-1}$  und CuN-Valenzschwingungen bei 277 und  
 $250\text{ cm}^{-1}$  erkennen, für die hinreichendes Vergleichs-  
material existiert [5].

#### Kristallstrukturanalyse

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

{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl·  
[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(NSiMe<sub>3</sub>)(NHSiMe<sub>3</sub>)]}

 hat die in Abb. 1  
gezeigte Molekülstruktur. Das Kupferatom ist ver-  
zerrt tetraedrisch von einem terminal gebundenen  
Chloratom, von den beiden N-Atomen des Amidi-  
natochelats und von dem N-Atom des N,N'-Bis(tri-

\* Sonderdruckanforderungen an Privatdozent Dr. E. Hey  
oder Prof. Dr. K. Dehnicke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0932-0776/88/1200-1679/\$ 01.00/0

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung  
können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik,  
Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen,  
unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53194,  
der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert  
werden.



Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\{C_6H_5-C(NSiMe_3)_2CuCl \cdot [C_6H_5-C(NSiMe_3)(NH-SiMe_3)]\}$ .

Gitterkonstanten	$a = 1188,5(4); b = 1303,7(3); c = 1332,6(4)$ pm; $\alpha = 67,02(3); \beta = 74,10(3); \gamma = 70,33(3)^\circ$
Zellvolumen	$1765,70 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formel-einheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	$1,18 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Ausgelöschte Reflexe	–
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	$-40^\circ \text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	24
Meßbereich, Abtastungsmodus	$1 \leq \theta \leq 21^\circ$ , $\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	3974
Zahl der unabhängigen Reflexe	3763
Zahl der unbeobachteten Reflexe	259 ( $F_o \leq 2\sigma(F_o)$ )
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden
Verfeinerung	Differenzfouriersynthesen
Restriktionen	Methyl- und Phenylreste als starre Gruppen
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [6], SHELX-80 [6], ORTEP [7]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	[8, 9]
$R = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	5,1%

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

Cu–Cl	225,1(1)	N(1)–Cu–Cl	149,7(1)
Cu–N(1)	202,9(4)	N(2)–Cu–Cl	101,1(1)
Cu–N(2)	198,4(4)	N(1)–Cu–N(2)	67,4(2)
Cu–N(3)	199,9(4)	N(3)–Cu–Cl	98,5(1)
N(1)–C(5)	133,4(6)	N(1)–Cu–N(3)	103,2(2)
N(2)–C(5)	131,9(6)	N(2)–Cu–N(3)	152,3(2)
C(5)–C(51)	148,8(6)	Cu–N(1)–Si(1)	137,2(2)
N(1)–Si(1)	173,0(4)	Cu–N(1)–C(5)	88,0(3)
Si(1)–C(11)	185,8(7)	Cu–N(2)–Si(2)	133,9(2)
Si(1)–C(12)	185,8(7)	Cu–N(2)–C(5)	90,4(3)
Si(1)–C(13)	184,7(9)	N(1)–C(5)–N(2)	114,2(4)
N(2)–Si(2)	173,2(4)	Si(1)–N(1)–C(5)	134,0(4)
Si(2)–C(21)	186,9(7)	Si(2)–N(2)–C(5)	135,4(3)
Si(2)–C(22)	185,4(7)	N(1)–Si(1)–C(11)	113,8(3)
Si(2)–C(23)	183,3(7)	N(1)–Si(1)–C(12)	107,1(3)
		N(1)–Si(1)–C(13)	110,1(3)
N(3)–Si(3)	178,0(4)	N(1)–C(5)–C(51)	123,8(4)
Si(3)–C(31)	186,6(6)	N(2)–C(5)–C(51)	122,0(4)
Si(3)–C(32)	184,5(7)	C(5)–C(51)–C(52)	119,9(2)
Si(3)–C(33)	186,5(6)	C(5)–C(51)–C(56)	120,1(2)
N(3)–C(6)	130,4(6)		
N(4)–C(6)	135,0(6)	Cu–N(3)–Si(3)	110,6(2)
C(6)–C(61)	148,2(5)	Cu–N(3)–C(6)	122,0(3)
N(4)–Si(4)	177,7(4)	N(3)–Si(3)–C(31)	106,8(2)
Si(4)–C(41)	184,0(7)	N(3)–Si(3)–C(32)	107,4(3)
Si(4)–C(42)	185,9(8)	N(3)–Si(3)–C(33)	116,3(2)
Si(4)–C(43)	184,0(8)	C(6)–N(3)–Si(3)	126,4(3)
		C(6)–N(4)–Si(4)	132,6(4)
		N(4)–Si(4)–C(41)	110,7(3)
		N(4)–Si(4)–C(42)	112,8(3)
		N(4)–Si(4)–C(43)	102,2(3)
		N(3)–C(6)–N(4)	121,2(4)
		N(3)–C(6)–C(61)	123,0(4)
		N(4)–C(6)–C(61)	115,7(4)
		C(6)–C(61)–C(66)	119,2(2)
		C(6)–C(61)–C(62)	120,8(2)
Diederwinkel:			
C(51)–C(56)/Cu–N(1)–C(5)–N(2)			67,7°
N(3)–C(6)–N(4)/C(6)–N(4)–Si(4)			5,2°
C(61)–C(66)/N(3)–C(6)–N(4)			85,4°

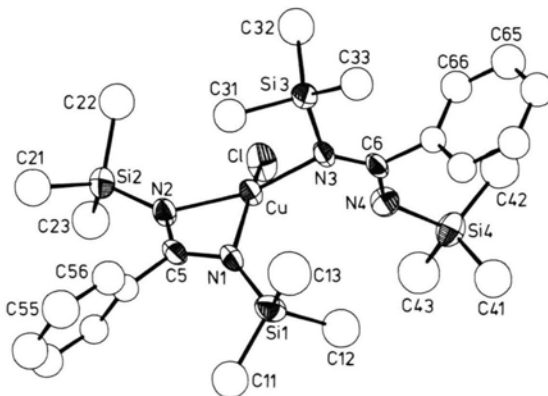
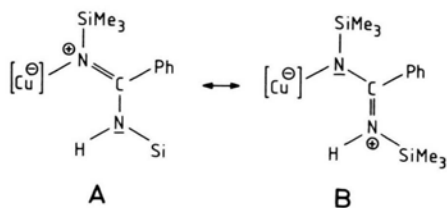


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls  $\{C_6H_5-C(NSiMe_3)_2CuCl \cdot [C_6H_5-C(NSiMe_3)(NH-SiMe_3)]\}$  (ohne H-Atom am Stickstoffatom N(4) und ohne H-Atome an den Kohlenstoffatomen).

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor [10]  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ , U-Werte in  $\text{\AA}^2$ .

Atom	x	y	z	U
Cu	0,1156(1)	0,3200(1)	0,2625(1)	0,0356(7)
Cl	-0,0170(1)	0,4805(1)	0,2902(1)	0,057(2)
N(1)	0,2321(4)	0,2379(3)	0,1579(3)	0,041(5)
N(2)	0,0311(4)	0,2864(3)	0,1741(3)	0,042(5)
N(3)	0,2081(3)	0,2727(3)	0,3851(3)	0,036(4)
N(4)	0,2508(4)	0,4501(3)	0,3222(3)	0,047(5)
Si(1)	0,3864(1)	0,2043(1)	0,1111(1)	0,047(2)
Si(2)	-0,1197(1)	0,3042(1)	0,1728(1)	0,045(2)
Si(3)	0,1826(1)	0,1421(1)	0,4880(1)	0,040(2)
Si(4)	0,3181(1)	0,5601(1)	0,3045(1)	0,052(2)
C(5)	0,1360(4)	0,2365(4)	0,1255(4)	0,036(5)
C(6)	0,2607(4)	0,3414(4)	0,3936(4)	0,034(5)
C(52)	0,1070(3)	0,2522(2)	-0,0590(3)	0,046(1)
C(53)	0,1097(3)	0,2019(2)	-0,1350(3)	0,060(2)
C(54)	0,1496(3)	0,0824(2)	-0,1095(3)	0,070(2)
C(55)	0,1868(3)	0,0132(2)	-0,0080(3)	0,075(2)
C(56)	0,1841(3)	0,0635(2)	0,0680(3)	0,059(2)
C(51)	0,1442(3)	0,1830(2)	0,0426(3)	0,041(1)
C(62)	0,4560(3)	0,2491(3)	0,4678(2)	0,047(1)
C(63)	0,5232(3)	0,2179(3)	0,5510(2)	0,058(2)
C(64)	0,4678(3)	0,2446(3)	0,6477(2)	0,064(2)
C(65)	0,3452(3)	0,3025(3)	0,6612(2)	0,066(2)
C(66)	0,2781(3)	0,3336(3)	0,5780(2)	0,052(1)
C(61)	0,3335(3)	0,3069(3)	0,4813(2)	0,037(1)
C(11)	0,4273(6)	0,1969(6)	-0,0313(5)	0,073(2)
C(12)	0,4441(6)	0,3209(6)	0,1097(6)	0,077(2)
C(13)	0,4614(8)	0,0653(7)	0,2056(8)	0,104(3)
C(21)	-0,1445(6)	0,1910(6)	0,1343(6)	0,074(2)
C(22)	-0,1998(6)	0,2900(6)	0,3161(5)	0,070(2)
C(23)	-0,1816(7)	0,4475(6)	0,0785(6)	0,078(2)
C(31)	0,1489(5)	0,0605(5)	0,4167(5)	0,059(2)
C(32)	0,0463(6)	0,1811(6)	0,5864(6)	0,074(2)
C(33)	0,3107(5)	0,0452(5)	0,5634(5)	0,060(2)
C(41)	0,4835(6)	0,5148(6)	0,2650(6)	0,076(2)
C(42)	0,2814(7)	0,6034(7)	0,4295(6)	0,083(2)
C(43)	0,2482(8)	0,6801(7)	0,1912(7)	0,093(2)

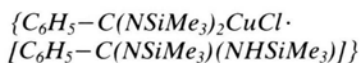
methylsilyl)benzamidin-Moleküls umgeben. Die Position des H-Atoms dieses Liganden ließ sich kristallographisch nicht erfassen, wir nehmen an, daß es am Stickstoffatom N(4) gebunden ist. Hierfür sprechen die nur wenig verschieden langen CN-Bindungen (130; 135 pm) dieses Liganden, die sich durch die Resonanzformen A und B wiedergeben



lassen mit einem höheren Anteil von A. Diese haben nahezu dieselben Bindungslängen wie sie auch im Benzamidinatoliganden angetroffen werden. Demgegenüber betragen die beiden CN-Abstände im  $\{C_6H_5-C(NSiMe_3)[N(SiMe_3)_2]\}$ -Molekül 141 und 127 pm, entsprechend C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindung [3]. Das Stickstoffatom N(3) befindet sich in planarer Umgebung; die Summe der Bindungswinkel an N(3) beträgt  $359^\circ$ . Für eine Bindungsbeschreibung gemäß A und B spricht auch, daß die Ebenen N(3)-C(6)-N(4) und C(6)-N(4)-Si(4) mit einem Diederwinkel von nur  $5,2^\circ$  nahezu coplanar zueinander sind. Eine Mitwirkung des  $\pi$ -Systems des an C(6) gebundenen Phenylringes an der Konjugation der NCN-Gruppe ist wegen des großen Diederwinkels von  $67,7^\circ$  nicht anzunehmen. Das gleiche gilt für den an das Amidinatochelate gebundenen Phenylring (Diederwinkel  $85,4^\circ$ ).

### Experimenteller Teil

N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin erhielten wir nach [1] aus Benzonitril und Lithium-bis(trimethylsilyl)amin und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan.  $CuCl_2$  wurde durch Entwässern von handelsüblichem  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  mit Thionylchlorid hergestellt. Für das IR-Spektrum stand ein Perkin-Elmer-Gerät 577 zur Verfügung, CsI-Scheiben, Nujol-Verreibungen.



Man suspendiert 1,07 g  $CuCl_2$  (7,98 mmol) und 5,37 g  $\{C_6H_5-C(NSiMe_3)[N(SiMe_3)_2]\}$  (16,0 mmol) in 50 ml Acetonitril und rührt den Ansatz 12 h bei R.T. Die Farbe des Ansatzes ändert sich alsbald von hellbraun nach dunkelgrün. Man filtriert von Unge löstem, engt das Filtrat auf 20 ml ein und kühlt längere Zeit auf  $5^\circ C$ . Die dunkelgrünen, kompakten Einkristalle werden filtriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 3,49 g (54,3%).



Gef. C 49,32 H 7,57 N 9,32,

Ber. C 49,83 H 7,50 N 8,90.

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

- [1] R. T. Boeré, 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] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1986).
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
- [7] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1964).
- [8] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [9] D. T. Cromer und J. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [10] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).