

# (Hexamethylphosphorsäuretriamid)lithiumdicyanmethanid, [LiCH(CN)<sub>2</sub>(hmpt)]<sub>n</sub>, eine polymere Verbindung mit dem Malono- dinitril-Anion<sup>1)</sup>

Klaus Jens, Jürgen Kopf, Nis Peter Lorenzen und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 28. Dezember 1987

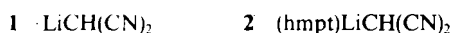
## (Hexamethylphosphoric Triamide)lithium Dicyanomethanide, [LiCH(CN)<sub>2</sub>(hmpt)]<sub>n</sub>, a Polymer Containing the Malonodinitrile Anion

The preparation and crystal structure of the title compound [LiCH(CN)<sub>2</sub>(hmpt)]<sub>n</sub> [HMPT = O=P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] are described. The polymeric compound contains structural units of ... Li-NCC(H)CNLi ... as double chains. They are linked by planar Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rings involving the HMPT ligands. The experimental structure parameters of the dicyanomethanide (malonodinitrile) anion correspond well with previous MO calculations. Results of <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR investigations are also reported.

Die Strukturen lithierter Nitrile bzw. der zugrundeliegenden Anionen von z. B. LiCH<sub>2</sub>CN<sup>2)</sup> oder Li<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub><sup>3)</sup> wurden schon häufiger theoretisch mit MO-Methoden studiert. Röntgenographische Untersuchungen liegen jedoch bisher nur in wenigen Fällen vor, z. B. für KCH(CN)<sub>2</sub><sup>4)</sup>, KC(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN<sup>5)</sup>, KC(CN)<sub>3</sub><sup>6)</sup> oder NaC(CN)<sub>3</sub><sup>7)</sup> und neuerdings für [Li(tmeda)PhCH(CN)<sub>2</sub>]<sup>8)</sup>.

Die Lithierung von Nitrilen kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, z. B. durch Umsetzung mit Lithiumorganyle oder -amiden. Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle sind nach eigenen Erfahrungen dabei jedoch kaum erhältlich. Auch sind nur wenige Lösungsmittel geeignet und gegenüber den sehr reaktionsfähigen Lithionitrilen hinreichend stabil.

Aus Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)/Hexan/THF-Gemischen konnten wir mit Lithiumdicyanmethanid (Lithiomalonodinitril) (1) Kristalle eines 1:1-Solvats (2) herstellen, deren Untersuchung die in Abb. 1 gezeigte Struktur ergab.



Demnach bildet 2 im Kristall ein Polymer. Jedes Malonodinitril-Anion ist über seine N-Atome verbrückend an zwei Li-Atome gebunden. Weiterhin koordiniert jedes Li-Atom zwei Nitril-Anionen und zusätzlich zwei HMPT-Liganden über deren O-Atome unter Ausbildung von planaren Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierringen. Alternativ kann 2 auch als Doppelkettenstruktur beschrieben werden, wobei cyclische [Li(hmpt)]<sub>2</sub>-Einheiten durch Paare von Dinitril-Anionen miteinander verbunden sind.

Von besonderem Interesse ist die Teilstruktur des Malonodinitril-Anions, das wiederholt Gegenstand theoretischer MO-Berechnungen war<sup>2c,3a)</sup>. Das Ion ist völlig planar; die Abwinkelung am zentralen C-Atom beträgt 122.6(3)<sup>o</sup> und entspricht einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung. Die kurzen Abstände zu den CN-Gruppen belegen die durchlaufende Konjugation im gesamten Anion. Die C—C-Abstände werden mit 139 pm gefunden; ihre Verkürzung gegenüber einer C<sub>sp</sub>—C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Einfachbindung läßt auf eine Bindungsordnung 1.33 schließen<sup>9)</sup>. Röntgenographische und berechnete Strukturparameter sind in sehr guter Übereinstimmung, wie Tab. 1 zeigt.

*NMR-Untersuchungen:* Während die Frage nach H-Lagen röntgenographisch nicht eindeutig geklärt werden kann, bietet die NMR-Spektroskopie zusätzliche Informationen.

<sup>1</sup>H-NMR: Die Spektren ([D<sub>8</sub>]THF, 253 K, Signale gemessen gegenüber THF und bezogen auf TMS) zeigen ein Dublett für die Methylgruppen des HMPT-Liganden (2.64 und 2.55 ppm, J<sub>P,H</sub> = 9.4 Hz) und ein Singulett des CH(CN)<sub>2</sub>-Anions bei 1.16 ppm. Infolge der größeren elektronischen Abschirmung im Anion wird somit

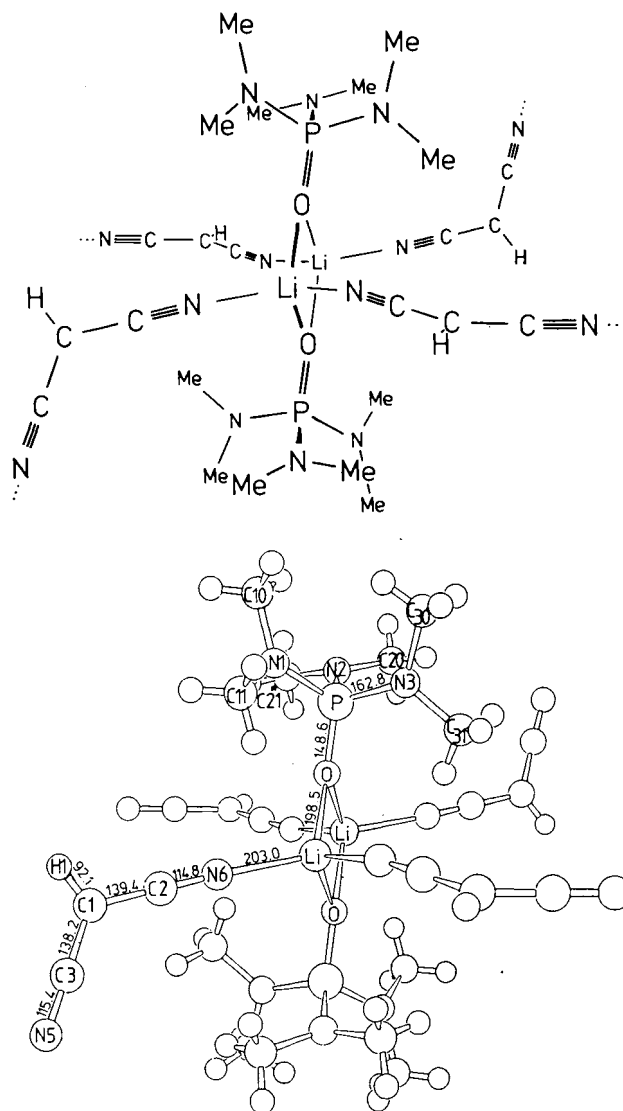


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Oben: Strichzeichnung; unten: SCHAKAL-Zeichnung mit Atomnumerierung und einigen Bindungslängen (pm). Symmetriezentrum in Bildmitte

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in  $[\text{CH}(\text{CN})_2]^-$ 

	exp. (röntg.)	ber. <sup>3a)</sup> *)	ber. <sup>2c)</sup> **) **)
C—C	139.4(4); 138.2(4)	139.5	139.7
C≡N	115.4(4); 114.8(4)	115.8	116.6
C—H	(92)***)	106.8	107.3
CCC	122.6(6)	122.8	122.3
NCC	179.4(6); 179.2(6)	178.6	180.0

\*<sup>1</sup>) Doppel-Zeta-Basis. — \*\*\*) STO-3G. — \*\*\*) Unkorrigiert für Bindungselektroneneffekte.

das <sup>1</sup>H-Signal um 2.4 ppm gegenüber der Neutralverbindung  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ <sup>10</sup> tieffeld-verschoben.

<sup>13</sup>C-NMR: Von den beobachteten Signalen -0.33, 132.7 (CN) und 38.1 (CH<sub>3</sub>) entspricht das erstgenannte dem zentralen C-Atom des Anions, verglichen mit  $\delta = 8.6$  ppm der Neutralverbindung<sup>11</sup>) ([D<sub>8</sub>]THF, 268 K, Signale rel. zu TMS). Die Signalzuordnung ist aufgrund der Multiplizität im <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum leicht möglich. Dabei erscheint das Signal bei -0.33 ppm als Dublett, woraus die Existenz nur eines einzigen Protons im Anion hervorgeht. Aus der Größe der Kopplungskonstanten  $J_{\text{C,H}} = 175.8$  Hz kann für das Hybridorbital des zentralen C-Atom ein Anteil von 32% s-Charakter abgeleitet werden<sup>12</sup>). Dies entspricht eindeutig einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung, in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Ergebnissen.

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

## Experimenteller Teil

Alle Operationen in geschlossenen Apparaturen unter Schutzgas, absol. Lösungsmittel.

**Lithiumdicyanmethanid · THF (1):** Bei -78°C tropft man unter Rühren 10 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in n-Hexan zur Lösung von 1.1 g (16 mmol) reinem Dicyanomethan in 10 ml THF. Anschließend rührt man noch 30 min bei -78°C, filtriert den feinkristallinen Niederschlag ab, wäscht ihn mehrmals mit Hexan und trocknet i. Vak. (2.2 g, 96%).

**(Hexamethylphosphorsäuretriamid)lithiumdicyanmethanid (2):** 0.60 g 1, suspendiert in 25 ml n-Hexan/THF (3:1), werden durch tropfenweise Zugabe von 1.5 ml frisch destilliertem HMPT unter Rühren bei 0°C in Lösung gebracht. Aus der filtrierten Lösung fallen beim Abkühlen auf ca. -50°C 1.65 g (78%) 2 als feinkristallines, farbloses Pulver aus. Einkristalle erhält man bei mehrtägigem Stehenlassen einer gesättigten Lösung von 2 in n-Hexan/THF (1:1) bei 0°C.

**Kristall-Strukturanalyse von 2:** LiC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>OP, Molmasse 251.1, Kristallgröße 0.3 · 0.3 · 0.5 mm, monoklin, P2<sub>1</sub>/n,  $a = 1054.5(3)$ ,  $b = 1165.0(3)$ ,  $c = 1214.7(4)$  pm,  $\beta = 106.00(5)^{\circ}$ ,  $V = 1.43 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.163$  gcm<sup>-3</sup>, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, 1743 symmetrie-unabhängige Reflexe [ $|F| > 3\sigma(F)$ ], gemessen bis  $\Theta = 20^{\circ}$ , Syntex-Diffraktometer P2<sub>1</sub>, Strukturlösung mit Direktmethoden (SHELX-

76), 159 verfeinerte Parameter, Verfeinerung bis  $R = 0.058$  (gew.) mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoff-Atome Li, C, N, O, P; von den H-Atomen wurde nur H1 lokalisiert, alle anderen wurden mit berechneten Lagen verfeinert<sup>13</sup>). Ausgewählte Abstände und Winkel vgl. Tab. 1 und Abb. 1. — Einige weitere Winkel ( $^{\circ}$ ): P—O—Li 142.7(3), Li—O—Li 85.3(3), O—Li—O 94.2(2).

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) für 2  
 $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ 

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
P	0.7114(2)	0.1565(1)	0.9881(1)	0.055(2)
O	0.5994(3)	0.0772(3)	0.9822(2)	0.046(4)
N1	0.7308(4)	0.1806(4)	0.8618(3)	0.065(5)
N2	0.6951(6)	0.2837(5)	1.0346(5)	0.112(8)
N3	0.8467(5)	0.0994(5)	1.0708(4)	0.097(7)
C1	0.8278(6)	-0.3697(5)	1.0510(4)	0.067(7)
C2	0.7464(6)	-0.2768(5)	1.0118(4)	0.057(7)
C3	0.8901(5)	-0.3873(4)	1.1669(5)	0.055(6)
N5	0.9424(4)	-0.4023(4)	1.2620(3)	0.065(5)
N6	0.6782(5)	-0.1997(4)	0.9778(4)	0.074(6)
Li	0.5335(8)	-0.0796(7)	0.9336(6)	0.047(9)
C10	0.7110(6)	0.0854(5)	0.7781(4)	0.092(8)
C11	0.8019(7)	0.2766(6)	0.8328(5)	0.117(10)
C20	0.7487(16)	0.3150(7)	1.1532(7)	0.291(27)
C21	0.5912(8)	0.3565(7)	0.9727(11)	0.213(22)
C30	0.8480(6)	0.0165(5)	1.1586(5)	0.090(8)
C31	0.9755(8)	0.1490(11)	1.0753(8)	0.247(21)
H1	0.8442(54)	-0.4244(48)	1.0020(43)	0.109(23)

CAS-Registry-Nummern

1: 113353-43-8 / 2 (dimer): 113353-44-9 / 2 (empirisch): 113378-69-1

- Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 36. Mitteilung. — 35. Mitteilung: U. Schumann, E. Weiss, *Angew. Chem.*, im Druck.
- <sup>2a)</sup> J. B. Moffat, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1108. — <sup>2b)</sup> P. G. Mezey, M. A. Robb, K. Yates, I. G. Csizmadia, *Theor. Chim. Acta* **49** (1978) 277. — <sup>2c)</sup> H. H. Lien, A. C. Hopkinson, M. A. McKinney, *Theochem.* **14** (1983) 37. — <sup>2d)</sup> K. D. Jordan, J. J. Wendoloski, *Chem. Phys.* **21** (1977) 145. — <sup>2e)</sup> K. E. Edgecombe, R. J. Boyd, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 45.
- <sup>3a)</sup> H. Jensen, B. Klewe, E. Tjelta, *Acta. Chem. Scand., Ser. A*, **31** (1977) 151. — <sup>3b)</sup> K. E. Edgecombe, R. J. Boyd, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 45.
- B. Klewe, Univ. Oslo, Privatmitteilung.
- B. Klewe, *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 1921.
- J. R. Witt, D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27** (1971) 1835.
- P. Andersen, B. Klewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* **21** (1969) 1530.
- G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **98** (1986) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 373.
- H. A. Bent, *Chem. Rev.* **61** (1961) 275.
- G. P. van der Kelen, Z. Eeckhaut, *J. Mol. Spectrosc.* **10** (1963) 141.
- G. Butt, J. Gilmi, P. M. Hoobin, R. D. Topsom, *Spectros. Chim. Acta, Part A*, **36** (1980) 521.
- C. Juan, H. G. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **31** (1962) 2198.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53052, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[360/87]