

Lithium-*N*-(fluorsilyl)pentafluoraniline – Synthese und Kristallstruktur

Dietmar Stalke, Uwe Klingebiel* und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 14. März 1988

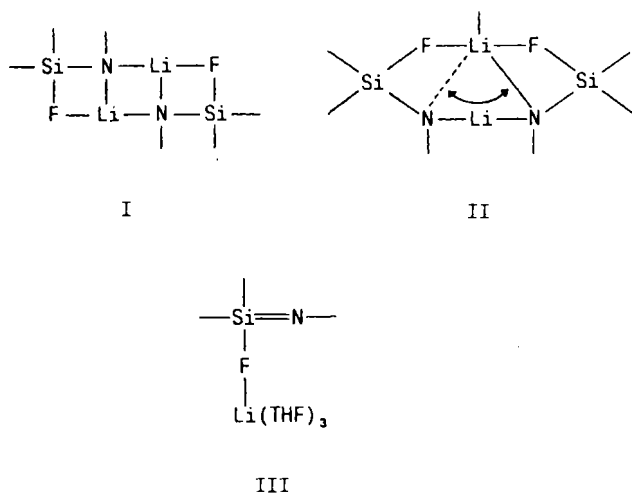
Fluorsilylpentafluoraniline [$R_2SiFNHC_6F_5$, $R = CMe_3$ (1), $CHMe_2$ (2)] entstehen in der Reaktion der Difluorsilane mit lithiiertem Pentafluoranilin. 1 und 2 reagieren mit $n-C_4H_9Li$ zu ihren Lithiumverbindungen (3, 4) und C_4H_{10} . Die Kristallstrukturanalyse von 3 zeigt Lithium mit 2 THF und einem Stickstoff koordiniert; kurze $Li \cdots F$ -Wechselwirkungen werden mit $F(Si)$ und mit einem *ortho*- $F(C)$ der C_6F_5 -Gruppe beobachtet.

Erste Röntgenstrukturuntersuchungen von lithiierten Aminofluorsilanen lieferten folgende Ergebnisse:

a) Aus unpolaren Lösungsmitteln, z. B. aus *n*-Hexan kristallisieren Lithium-Verbindungen der *tert*-Butylamino-fluorsilane dimer über die $Li-N$ -Bindung¹⁾. Durch die Lithium-Koordination an das Fluor entstehen Tricyclen (I).

b) Bei der Kristallisation von I aus THF wird pro Dimer ein Molekül THF addiert. Es entstehen Bicyclen mit vier- und zweifachkoordiniertem Lithium²⁾. Eine $Li-N$ -Bindung ist in Lösung fluktuierend (II).

c) Lithium-Verbindungen der Arylamino-fluorsilane kristallisieren aus THF als LiF -Addukte von Iminosilanen (III)³⁾.



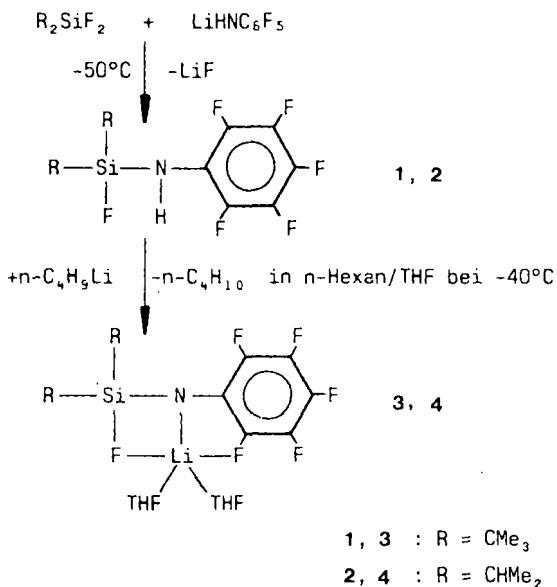
Diese Resultate der Kristallstrukturanalyse beweisen, daß die Verringerung der Basizität des N-Atoms und die Donorwirkung des Solvens eine Schwächung der $Li-N$ -Bindung bewirken. Die vollständige Loslösung des elektropositiven Li-Atoms vom Stickstoff und seine Wanderung zum elektronegativen F-Atom wird bei Arylamino-fluorsilanen erreicht und sollte bei Pentafluorphenylgruppen ebenfalls zu

Lithium *N*-(Fluorsilyl)pentafluoroanilines – Synthesis and Crystal Structure

Fluorsilylpentafluoroanilines [$R_2SiFNHC_6F_5$, $R = CMe_3$ (1); $CHMe_2$ (2)] are obtained in the reaction of the difluorosilanes with lithiated pentafluoroanilines. 1 and 2 react with $n-C_4H_9Li$ to give their lithium compounds (3, 4) and C_4H_{10} . The crystal structure determination of 3 shows lithium coordinated by two THF and one nitrogen; short $Li \cdots F$ interactions with $F(Si)$ and with an *ortho*- $F(C)$ of the C_6F_5 group were also observed.

beobachten sein. Wir synthetisierten daher Pentafluoroanilinofluorsilane und führten die Kristallstrukturanalyse einer lithiierten Verbindung durch.

Isopropyl- und *tert*-Butyldifluorsilane reagieren schon bei tiefen Temperaturen mit lithiiertem Pentafluoranilin unter LiF -Eliminierung zu den Fluorsilylaminen 1 und 2, die im Hochvakuum unzersetzt als farblose Flüssigkeiten destillieren.



Die Lithiierung von 1 und 2 erfolgt bei verminderter Temperatur in *n*-Hexan/THF mit $n-C_4H_9Li$.

3 und 4 werden durch Kristallisation erhalten und durch Umkristallisation aus unpolaren Lösungsmitteln gereinigt.

Kristallstruktur der Lithiumverbindung 3

3 wird in ockerfarbenen Kristallen aus *n*-Hexan erhalten. Im Kristall ist 3 monomer (Abb.). Das Lithiumatom ist an das Stickstoffatom des Fluorsilylamins gebunden. Zusätz-

lich koordinieren zwei THF-Moleküle. Das N-Atom und die beiden O-Atome der Solvens-Moleküle bilden mit dem Lithiumatom eine Ebene. Die Spitzen einer verzerrten trigonalen Bipyramide (Tab. 2) um das Li besetzen zwei Fluoratome. F(1), Li, F(2) und N bilden ebenfalls eine Ebene.

Die Li-F-Abstände (Tab. 2) sind bei Li-F(1) mit 238.6 pm und bei Li-F(2) mit 227.3 pm verhältnismäßig groß. Die Bindung ist vorwiegend elektrostatischer Natur. Die Di-*tert*-butylfluorsilylgruppe ordnet sich auch aus sterischen Gründen gestaffelt zum Phenylring an, doch sucht das elektropositive Lithiumatom die Koordination zu beiden elektronegativen Fluoratomen.

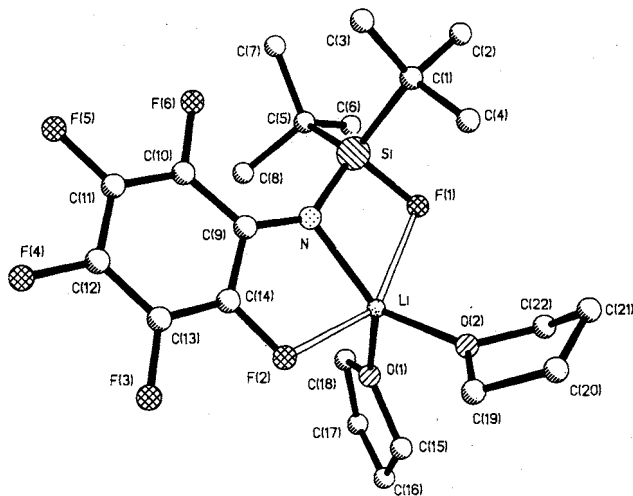


Abb. Struktur von 3 im Kristall

Tab. 1. Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Thermalparameter [pm^2]^{a)}

	x	y	z	U(eq)
Si	911(2)	3314(2)	8601(1)	237(8)
N	730(5)	4755(6)	8507(3)	301(27)
F(1)	-265(5)	2901(4)	8046(2)	396(19)
Li	-837(16)	4910(18)	7878(8)	556(67)
O(1)	-1045(6)	4899(7)	6921(3)	625(21)
C(15)	-2122(16)	5372(16)	6506(8)	1372(63)
C(16)	-1973(15)	5268(15)	5840(9)	1332(62)
C(17)	-936(12)	4497(12)	5788(6)	859(44)
C(18)	-307(10)	4313(10)	6508(6)	604(34)
O(2)	-2501(6)	5036(6)	8047(3)	528(20)
C(19)	-3112(10)	6030(10)	8272(6)	635(35)
C(20)	-4034(11)	5578(10)	8671(6)	813(42)
C(21)	-3895(13)	4316(12)	8666(7)	1014(50)
C(22)	-3310(12)	4065(12)	8058(7)	868(44)
C(9)	1299(8)	5763(8)	8715(4)	246(33)
C(10)	2453(8)	5912(8)	9117(5)	303(34)
C(11)	2970(9)	6970(8)	9307(5)	388(37)
C(12)	2380(9)	8004(8)	9093(5)	399(38)
C(13)	1239(9)	7927(8)	8707(5)	343(38)
C(14)	755(8)	6855(8)	8517(5)	266(34)
F(2)	-354(5)	6816(5)	8123(3)	434(21)
F(3)	614(5)	8909(5)	8494(3)	513(24)
F(4)	2893(6)	9050(5)	9269(3)	602(26)
F(5)	4080(5)	7031(5)	9691(3)	585(25)
F(6)	3088(5)	4932(5)	9358(3)	479(23)
C(1)	511(8)	2726(8)	9411(5)	347(36)
C(2)	438(9)	1376(8)	9406(5)	439(40)
C(3)	1371(10)	3131(9)	10025(5)	557(44)
C(4)	-769(9)	3164(9)	9457(6)	535(44)
C(5)	2264(9)	2629(8)	8297(5)	275(35)
C(6)	1899(10)	1549(9)	7865(5)	550(45)
C(7)	3309(9)	2245(8)	8849(5)	398(40)
C(8)	2786(9)	3530(9)	7851(5)	450(40)

^{a)} Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Aus diesem Grund kommt es zu keiner eindeutigen Li-F-Bindung mit dem Fluoratom der Silylgruppe wie bei anderen Fluorsilylaminen. Durch die zusätzliche Wechsel-

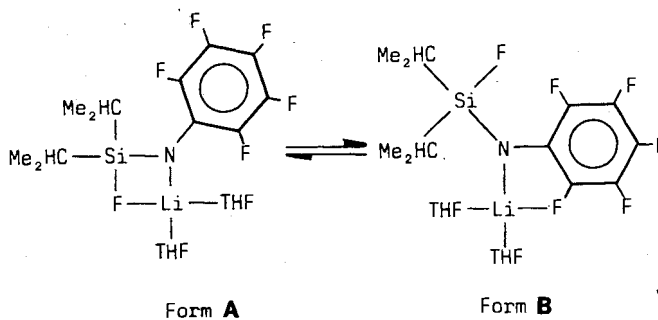
wirkung mit dem F(2)-Atom des Rings ist das Lithiumatom über dem N „eingespannt“. Die Si-N-Bindung (Tab. 2) ist mit 166.2 pm gegenüber einer Si-N-Einfachbindung deutlich verkürzt, und der Si-N-C(9)-Winkel (Tab. 2) ist mit 140.1° in Richtung Iminosilanwinkel³⁾ aufgeweitet.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]

Si-N	166.2 (7)	Si-F(1)	164.1 (5)
Si-C(1)	188.8 (10)	Si-C(5)	188.7 (10)
N-Li	198.3 (18)	N-C(9)	134.5 (11)
Li-O(1)	190.8 (18)	Li-O(2)	194.2 (20)
Li-F(1)	238.6 (10)	Li-F(2)	227.3 (10)
C(9)-C(10)	140.8 (12)	C(9)-C(14)	141.2 (12)
C(10)-C(11)	136.2 (13)	C(10)-F(6)	136.6 (10)
C(11)-C(12)	138.3 (13)	C(11)-F(5)	134.4 (11)
C(12)-C(13)	137.5 (13)	C(12)-F(4)	134.3 (11)
C(13)-C(14)	136.5 (13)	C(13)-F(3)	135.0 (11)
C(14)-F(2)	135.1 (10)		
F(1)-Si-N	97.9 (3)	C(1)-Si-N	114.1 (4)
C(1)-Si-F(1)	102.2(3)	C(5)-Si-N	117.4(4)
C(5)-Si-F(1)	104.2(3)	C(5)-Si-C(1)	116.9(4)
Li-N-Si	103.7(7)	C(9)-N-Si	140.1(6)
C(9)-N-Li	116.1(8)	O(1)-Li-N	126.2(11)
O(2)-Li-N	130.9(10)	O(2)-Li-O(1)	102.8(8)
C(14)-C(9)-C(10)	111.2(8)	C(11)-C(10)-C(9)	124.7(8)
F(6)-C(10)-C(9)	118.2(7)	F(6)-C(10)-C(11)	117.1(7)
C(12)-C(11)-C(10)	120.8(8)	F(5)-C(11)-C(10)	120.7(8)
F(5)-C(11)-C(12)	118.5(8)	C(13)-C(12)-C(11)	117.7(9)
F(4)-C(12)-C(11)	121.1(8)	F(4)-C(12)-C(13)	121.2(8)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(8)	F(3)-C(13)-C(12)	120.2(8)
F(3)-C(13)-C(14)	119.7(8)	C(13)-C(14)-C(9)	125.4(8)
F(2)-C(14)-C(9)	116.3(7)	F(2)-C(14)-C(13)	118.2(8)
O(1)-Li-F(1)	147.1(6)	O(1)-Li-F(2)	97.0(4)
O(2)-Li-F(1)	106.6(6)	O(1)-Li-F(2)	102.1(4)
O(2)-Li-F(2)	95.1(4)		

Die Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Das ^{19}F -Tiefemperatur-NMR-Spektrum von 4 liefert Hinweise auf folgendes Gleichgewicht.



Die „Koaleszenz“ dieses Gleichgewichts ist bei -70°C erreicht. Bei -90°C liefert das SiF ein breites Signal bei ca. -1 ppm und C_6F_5 drei scharfe Signale bei 3.70, -4.20 und -27.52 ppm. Dieser Befund spricht für die Form A, da die N-C(9)-Bindung frei drehbar ist.

In Form B liefert das SiF ein scharfes Signal bei -3.25 ppm, und die C_6F_5 -Signale sind sehr breit (-6.5 , -8.3 , -19.5 ppm). Diese Verbreiterung der C_6F_5 -Signale zeigt, daß in B die Rotation um die N-C(9)-Bindung bereits eingeschränkt ist, die Si-N-Bindung jedoch frei drehbar ist. Tieferere Temperaturen als -90°C wurden nicht erreicht. ^6Li -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektren bei -70°C zeigen zwar eine Verbreiterung der Signale, doch nicht äquivalente Li- und C-Kerne können nicht unterschieden werden.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Massenspektren: CH-5-Spektrometer, Varian. — NMR-Spektren: 30%ige Lösungen in C_6H_6/C_6D_6 , TMS, C_6F_6 int., Bruker WP-80- oder AM-250-Kernresonanzgerät. Die Molmassen von **1** und **2** wurden massenspektrometrisch bestimmt. — Die Reinheit von **1–4** wurde NMR-spektroskopisch überprüft.

Anilinofluorsilane 1 und 2: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer werden 0.1 mol Difluorsilan in 50 ml *n*-Hexan mit 0.1 mol lithiiertem Pentafluoranilin in 100 ml *n*-Hexan/THF bei $-50^\circ C$ versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird das Reaktionsgemisch unter Rühren innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. **1** und **2** werden durch Destillation bei 0.01 mbar über eine 30-cm-Vigreuxkolonne gereinigt.

N-(*Di-tert-butylfluorsilyl*)pentafluoranilin (**1**): Sdp. $61^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 31.9 g (93%). — MS: m/z (%) = 343 (18) [M^+]. — IR (kapillar): 3380 cm^{-1} (NH). — 1H -NMR: $\delta = 0.92$ (d, $^4J_{HF} = 1.1$ Hz, CH_3), 3.05 (NH). — ^{13}C -NMR: $\delta = 20.87$ (d, $^2J_{CF} = 14.5$ Hz, SiC), 27.12 (CC_3), 121.7, 135.7, 137.4, 140.4 (C_6). — ^{19}F -NMR: $\delta = 9.27$ (*o*- C_6F_2), -3.05 (*m*- C_6F_2), -6.35 (*p*- C_6F), -3.34 (SiF). — ^{29}Si -NMR: $\delta = -1.0$ (d, $J_{SiF} = 311.3$ Hz).

$C_{14}H_{19}F_6NSi$ (343.4) Ber. C 48.97 H 5.58 Gef. C 48.83 H 5.43

N-(*Fluordiisopropylsilyl*)pentafluoranilin (**2**): Sdp. $54^\circ C/0.01$ mbar, Ausb. 27.7 g (88%). — MS: m/z (%) = 315 (55) [M^+]. — IR (kapillar): 3400 cm^{-1} (NH). — 1H -NMR: $\delta = 0.96$ (CH_3), 3.44 (SiCH), 3.70 (NH). — ^{13}C -NMR: $\delta = 12.69$ (dt, $^2J_{CF} = 15.6$ Hz, $^5J_{CF} = 3.5$ Hz, SiC), 16.68, 16.83 (CC_2), 121.6, 132.8, 138.5, 138.9 (C_6). — ^{19}F -NMR: $\delta = 6.02$ (*o*- C_6F_2), -3.42 (*m*- C_6F_2), -9.13 (*p*- C_6F), 2.20 SiF (t, $^5J_{FF} = 12.4$ Hz). — ^{29}Si -NMR: $\delta = 2.0$ (d, $J_{SiF} = 303.3$ Hz).

$C_{12}H_{15}F_6NSi$ (315.3) Ber. C 45.71 H 4.79 Gef. C 45.68 H 4.73

Lithium-Verbindungen 3 und 4: Im 100-ml-Schlenkkolben mit Claisen-Aufsatz, Rückflußkühler und Septum werden 0.05 mol **1** bzw. **2** in ca. 30 ml *n*-Hexan vorgelegt und bei $-40^\circ C$ durch das Septum unter ständigem Rühren mit 0.05 mol *n*- C_4H_9Li (15% in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird durch das Septum so viel THF zugegeben, bis sich die Lithium-Verbindungen in der Hitze lösen. Bei Raumtemp. kristallisieren **3** und **4** aus dem *n*-Hexan/THF-Gemisch. Durch erneute Kristallisation aus *n*-Hexan werden sie rein erhalten.

Lithium-N-(*di-tert-butylfluorsilyl*)pentafluoranilin (**3**): Schmp. $71^\circ C$ (Zers.), Farbe: ocker, Ausb. 21.9 g (89%). — 1H -NMR: $\delta = 1.22$ (d, $^4J_{HF} = 1.24$ Hz, CH_3), 1.37, 3.45 [$O(CH_2CH_2)_2$, nach Integration 2 THF]. — 7Li -NMR: $\delta = 0.35$. — ^{13}C -NMR: $\delta = 22.29$

(d, $^2J_{CF} = 19.1$ Hz, SiC), 28.54 (q, $^3J_{CF} = 1.9$ Hz, CH_3), 25.39, 68.26 (OC_2C_2), 128.4, 134.4, 139.1, 141.8 (C_6). — ^{19}F -NMR: $\delta = -2.43$ (*o*- C_6F_2), -7.33 (*m*- C_6F_2), -26.23 (*p*- C_6F), 5.06 (t, $^5J_{FF} = 1.8$ Hz, SiF). — ^{29}Si -NMR: $\delta = -2.35$ (d, $J_{SiF} = 248.9$ Hz). — $C_{27}H_{34}F_6LiNO_2Si$ (493.5).

Lithium-N-(*fluordiisopropylsilyl*)pentafluoranilin (**4**): Schmp. $38^\circ C$ (Zers.), Farbe: hellgrün, Ausb. 20.9 g (90%). — 1H -NMR: $\delta = 1.13$, 1.18 (d, $CHCH_3$), 1.29, 3.28 [$O(CH_2CH_2)_2$, (nach Integration 2 THF)]. — 7Li -NMR: $\delta = 0.58$. — ^{13}C -NMR: $\delta = 14.92$ (d, $^2J_{CF} = 20.3$ Hz, SiC), 17.84 (CC_2), 25.28, 68.34 (OC_2C_2), 131.7, 134.1, 139.1, 142.6 (C_6). — ^{19}F -NMR: $\delta = -2.19$ (*o*- C_6F_2), -7.24 (*m*- C_6F_2), -23.61 (*p*- C_6F), 0.86 SiF. — ^{29}Si -NMR: $\delta = 2.2$ (d, $J_{SiF} = 245.3$ Hz). — $C_{20}H_{30}F_6LiNO_2Si$ (465.5).

Kristallstrukturanalyse von 3: Für die Datensammlung wurde ein $0.6 \times 0.3 \times 0.8$ mm großer Einkristall ausgewählt und unter Argon in einer Kapillare montiert. Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer bei $-80^\circ C$ mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphitmonochromator) durchgeführt. Zur Verfeinerung wurden 1769 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ im Bereich $7^\circ < 2\theta < 45^\circ$ benutzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem „Reitermodell“ in die Verfeinerung einbezogen, 248 Parameter. Das „tiefste Tal“ der letzten Differenz-Fourier-Synthese beträgt $750\text{ e}^- \text{ nm}^{-3}$, der größte Peak $890\text{ e}^- \text{ nm}^{-3}$.

Kristallographische Daten: Raumgruppe = $P2_1/n$, $Z = 4$; $a = 1111.9(5)$, $b = 1140.2(4)$, $c = 2019.5(6)$ pm; $\beta = 99.72(3)^\circ$; $V = 2.524\text{ nm}^3$, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.125\text{ mm}^{-1}$, $R = 0.098$, $R_w = 0.088$ [wobei $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 \cdot F^2$]. Weitere Einzelheiten zu der Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52987, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 114674-95-2 / **2**: 114674-96-3 / **3**: 114674-97-4 / **4**: 114674-98-5 / $LiHNC_6F_5$: 60623-52-1 / $(Me_3C)_2SiF_2$: 558-63-4 / $(Me_2CH)_2SiF_2$: 426-05-1

¹⁾ D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 137.

²⁾ D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 37.

³⁾ R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) C17.