

## Notizen / Notes

## Natrium- und Kaliumfluorsilylamide – Synthese und Kristallstruktur

Ursula Pieper, Dietmar Stalke\*, Susanne Vollbrecht und Uwe Klingebiel

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

Eingegangen am 11. Dezember 1989

Key Words: Fluorosilylamides of K, Na

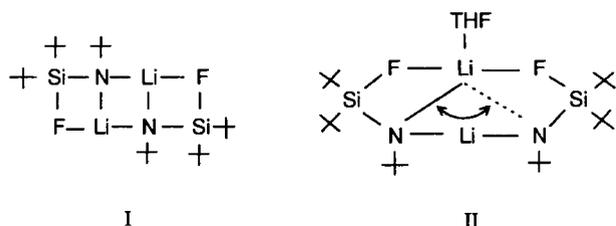
## Sodium and Potassium Fluorosilylamides – Synthesis and Crystal Structures

*tert*-Butyl(di-*tert*-butylfluorosilyl)amine (**1**) reacts with sodium or potassium to give the alkali salts **2** or **3**, respectively. **2** and **3** crystallize as THF adducts and form head-to-tail dimers.

Sodium is tetracoordinated in **2** and potassium hexacoordinated in **3**. The crystal structures of the alkali salts are discussed.

Von Alkalisalzen der Silylamine sind die Lithium-Verbindungen bisher am intensivsten untersucht worden. Fluor-funktionelle Natrium- und Kalium-silylamide waren aufgrund ihrer starken Neigung zur Salzeliminierung bisher unbekannt<sup>1–4</sup>. 1978 stellten wir als erstes Lithium-Derivat eines (Fluorsilyl)amins das Lithium-*tert*-butyl(di-*tert*-butylfluorosilyl)amid<sup>5</sup> dar, das aus dem unpolaren Lösungsmittel Hexan als Tricyclus **I**<sup>6</sup> kristallisiert, während aus THF der Bicyclus **II**<sup>7</sup> erhalten wird, der aus einer Amino- und einer Iminosilan-Einheit besteht und in dem Lithium überdies sowohl in zweifacher als auch in vierfacher Koordination vorliegt.

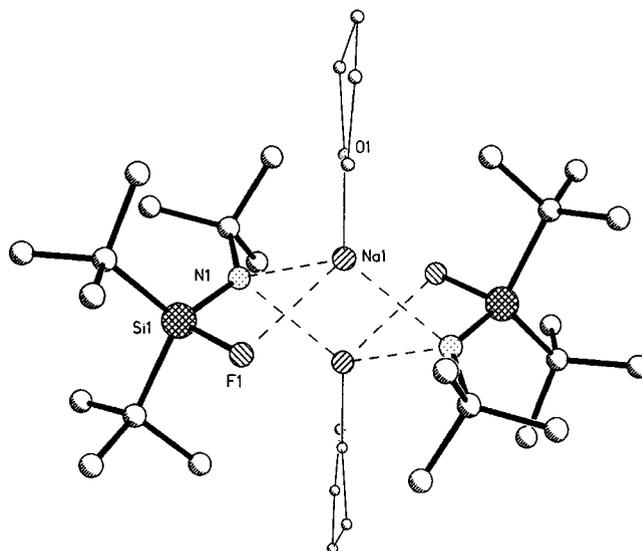
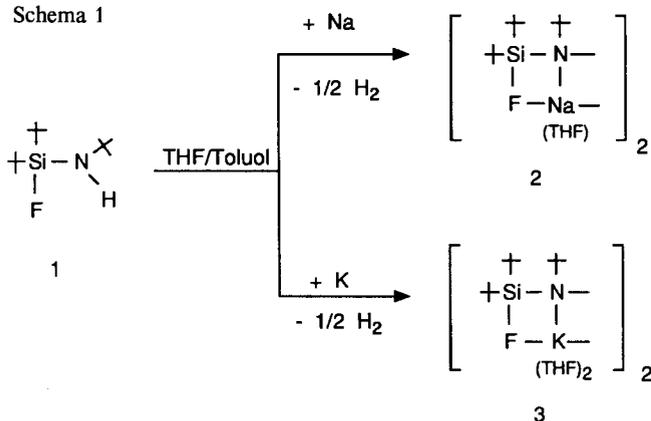
**2** (Abb. 1) und **3** (Abb. 2) bilden im Kristall, im Gegensatz zur Lithium-Verbindung **II** jeweils symmetrische Kopf-Schwanz-verknüpfte Dimere. Das Inversionszentrum befindet sich im Mittelpunkt der Metall–Metall-Achse.



Heute stellen wir die Synthese und das Ergebnis der Kristallstrukturanalysen der Natrium- und Kalium-Salze dieses (Fluorsilyl)amins vor.

Mit Natrium bzw. Kalium reagiert das (Fluorsilyl)amin **1**<sup>5</sup> in THF/Toluol zu den Alkali-(fluorsilyl)amiden **2** und **3** (Schema 1).

Schema 1

Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall

In **2** sind die Natrium-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert. Sie sind mit beiden Stickstoff-Atomen, jedoch nur einem Fluor-Atom verbunden. Die vierte Koordinationsstelle wird von einem THF-Molekül abgesättigt. Der Abstand Na–F(1) muß mit 243.3 pm als bindend betrachtet werden, während Na–F(1a) mit 332.5 pm nur eine schwache Wechselwirkung darstellt (Tab. 1). Das System kann somit analog **I** als tricyclische Struktur interpretiert werden. In **I** ragen beide SiFLiN-Vierringe zur gleichen Seite aus der Ebene des zentralen Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings heraus. Der Strukturtyp kann als „Schmetterling“ beschrieben werden. **2** dagegen bildet eine „Treppenstruktur“ aus. Die Flächennormalen der beiden SiFNaN-Vierringe bilden mit der Flächennormalen des zentralen Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings einen Winkel von jeweils 96.9°.

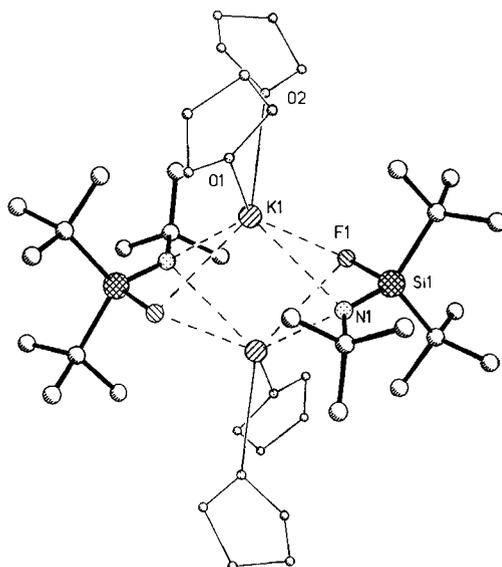


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall

Im Gegensatz zu 2 ist das Kalium-Atom in 3 sechsfach koordiniert. Hier bindet das Kalium-Atom sowohl beide Stickstoff-Atome als auch beide Fluor-Atome sowie zwei Moleküle THF. Die Abstände K–F(1) und K–F(1a) sind annähernd gleich und nur um ca. 8 pm länger als die K–N-Abstände. Die zentrale Einheit in 3 läßt sich daher als verzerrtes Oktaeder interpretieren, in dem die axialen Positionen von den Kalium-Atomen und die äquatorialen Positionen alternierend von N- und F-Atomen besetzt sind.

Die Si–N-Abstände in 2 (165.5 pm) und in 3 (166.7 pm) legen Doppelbindungsanteile nahe. Die Metall–Fluor-Kontakte in beiden Verbindungen führen zu einer Streckung der Si–F-Bindungen (Tab. 1). Diese Befunde stehen in Einklang mit den chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren: Gegenüber 1 werden auffällige <sup>19</sup>F-Tiefeld- und <sup>29</sup>Si-Hochfeldverschiebungen beobachtet.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der (Fluorsilyl)amide 2 und 3

	2 (M = Na)	3 (M = K)
N(1)–M(1)	249.7(2)	296.1(5)
N(1a)–M(1)	248.3(2)	295.8(5)
F(1)–M(1)	243.4(2)	306.4(4)
F(1a)–M(1)	332.5(2)	301.5(4)
Si(1)–N(1)	165.5(2)	161.7(5)
Si(1)–F(1)	165.6(1)	166.7(3)
Si(1)–N(1)–C	133.6(1)	137.3(4)

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Darstellung von Natrium- und Kalium-tert-butyl(di-tert-butylfluorsilyl)amid (2 und 3):* 2.3 g (0.01 mol) 1 und 0.5 g (0.005 mol) Styrol werden in 10 ml THF gelöst und zu 0.3 g (0.01 mol) Natrium bzw. 0.4 g (0.01 mol) Kalium in 30 ml THF getropft. Anschließend erhitzt man ca. 5 h zum Sieden bis das Metall verbraucht ist. Die Reaktionslösung wird mit 5 ml Toluol versetzt. Beim Abkühlen auf –8°C kristallisieren 2 und 3 als farblose Kristalle aus.

2: Ausb. 3.1 g (95%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.28 [s, 18H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.36 [s, 4H, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1.49 [s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.48 [s, 4H, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.72 [d, J<sub>CF</sub> = 23.1 Hz, SiCC<sub>3</sub>], 25.47 [s, OC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>], 29.80 [s, SiCC<sub>3</sub>], 39.62 [s, NCC<sub>3</sub>], 68.13 [s, OC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>]. – <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.95. – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –12.42 [d, J<sub>SiF</sub> = 239.26 Hz].

3: Ausb. 4.0 g (98%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.27 [s, 18H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.40 [s, 8H, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 1.47 [s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.50 [s, 8H, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22.92 [d, SiCC<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 24.37 Hz], 25.65 [s, OC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>], 30.18 [s, SiCC<sub>3</sub>], 39.57 [s, NCC<sub>3</sub>], 67.78 [s, OC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>]. – <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 13.27. – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –20.19 [d, J<sub>SiF</sub> = 237.55 Hz].

*Kristallstrukturen von 2 und 3*<sup>8)</sup>: Datensammlung erfolgte für beide Strukturen mit einem Stoe-Siemens-AED bei –85°C mit Graphit-monochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung. Strukturlösung und Verfeinerung wurden mit SHELX-86<sup>9)</sup> durchgeführt, alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und als starre Gruppe nach einem Reitermodell mit festen Auslenkungsparametern in die Rechnungen einbezogen. Wegen einer Rotationsfehlordnung der drei endständigen C-Atome der am Stickstoff-Atom gebundenen tert-Butyl-Gruppe von Verbindung 3 wurden die Besetzungsfaktoren dieser Atome verfeinert und auf 0.6 bzw. 0.4 gesetzt.

2: C<sub>32</sub>H<sub>70</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>; M = 655.1 g mol<sup>–1</sup>; triklin; P $\bar{1}$ ; a = 957.1(2), b = 1065.4(2), c = 1098.6(2) pm; α = 101.16(1), β = 112.09(1), γ = 97.10(1)°; V = 0.994 nm<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.094 Mg m<sup>–3</sup>; Z = 1; μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 0.14 mm<sup>–1</sup>; 4714 gesammelte Reflexe, davon 3487 unabhängige und 2960 beobachtete mit F ≥ 4σ(F); 2θ<sub>max</sub> = 50°; Verfeinerung von 190 Parametern; R = 0.046, R<sub>w</sub> = 0.050, w<sup>–1</sup> = σ<sup>2</sup>(F) + 0.0003 · F<sup>2</sup>; GOOF = 2.29; Restelektronendichte: ± 4.0 × 10<sup>–2</sup> e nm<sup>–3</sup>; Δ/σ = 0.001.

3: C<sub>40</sub>H<sub>86</sub>F<sub>2</sub>K<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>; M = 831.5 g mol<sup>–1</sup>; monoklin; P2<sub>1</sub>/n; a = 1031.0(1), b = 1698.6(2), c = 1436.5(2) pm; β = 97.98(1)°;

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (× 10<sup>–1</sup>) [pm<sup>2</sup>] von Verbindung 2

	x	y	z	U(eq)*
Na(1)	4069(1)	4144(1)	5425(1)	33(1)
Si(1)	4360(1)	7618(1)	2861(1)	27(1)
N(1)	3747(2)	9001(1)	3034(2)	27(1)
F(1)	5386(1)	7689(2)	4477(1)	38(1)
C(1)	5918(2)	7561(1)	2160(2)	36(1)
C(11)	6677(3)	6383(2)	2344(3)	50(1)
C(12)	5310(3)	7552(3)	652(3)	51(1)
C(13)	7192(3)	8802(3)	2965(3)	51(1)
C(2)	2964(3)	5936(3)	2286(2)	38(1)
C(21)	1563(3)	6103(2)	2622(3)	51(1)
C(22)	2372(3)	5255(3)	766(3)	52(1)
C(23)	3734(3)	4982(3)	3081(3)	61(1)
C(3)	2547(2)	9524(3)	2111(2)	32(1)
C(31)	3272(3)	10813(2)	1950(3)	53(1)
C(32)	1666(3)	8609(3)	682(2)	48(1)
C(33)	1380(3)	9807(3)	2714(3)	52(1)
O(1)	2357(2)	7869(3)	5985(2)	39(1)
C(4)	737(3)	7841(2)	5565(3)	49(1)
C(5)	222(4)	7069(3)	6364(5)	87(2)
C(6)	1425(3)	6432(4)	7000(4)	70(2)
C(7)	2748(3)	6957(4)	6758(4)	82(2)

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von Verbindung 3

	x	y	z	U(eq)*
K(1)	5727(1)	4075(1)	5013(1)	45(1)
Si(1)	5408(2)	5225(1)	2894(1)	41(1)
F(1)	6417(3)	5489(2)	3852(2)	58(1)
N(1)	4210(5)	4849(3)	3363(3)	46(2)
C(1)	6542(6)	4542(5)	2307(4)	52(3)
C(2)	6663(7)	3763(5)	2835(5)	67(3)
C(3)	7950(7)	4869(6)	2366(7)	108(4)
C(4)	6417(9)	6661(5)	2210(8)	136(6)
C(5)	5173(7)	6230(4)	2268(5)	57(3)
C(6)	4310(10)	6729(5)	2770(6)	106(5)
C(7)	4462(10)	6170(6)	1280(6)	117(5)
C(8)	6071(10)	4361(6)	1285(5)	109(4)
C(9)	2933(7)	4482(5)	3038(5)	60(3)
C(10)	2744(15)	3805(11)	3701(11)	87(7)
C(11)	2921(14)	4095(12)	2096(10)	91(7)
C(12)	1872(13)	5067(10)	3021(17)	99(9)
C(21)	1892(23)	4777(16)	3701(16)	77(10)
C(22)	2250(20)	4760(18)	2062(16)	98(11)
C(23)	3015(22)	3638(16)	3021(20)	80(11)
O(1)	5112(5)	2462(3)	4857(4)	81(2)
C(13)	5713(10)	2002(5)	4254(7)	99(4)
C(14)	5450(11)	1209(6)	4438(9)	142(7)
C(15)	4413(9)	1175(6)	5016(7)	99(4)
C(16)	4088(10)	1994(6)	5118(9)	137(6)
O(2)	8257(4)	3402(3)	5176(3)	63(2)
C(17)	9411(7)	3713(5)	4886(6)	78(3)
C(18)	10519(8)	3415(6)	5535(7)	99(4)
C(19)	8657(8)	2806(5)	5839(7)	89(4)
C(20)	9967(9)	3014(6)	6239(7)	114(5)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

$V = 2.491 \text{ nm}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.108 \text{ Mgm}^{-3}$ ;  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.28 \text{ mm}^{-1}$ ; 4692 gesammelte Reflexe, davon 3236 unabhängige und 2048 beobachtete mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ;  $2\Theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ; Verfeinerung von 262 Parametern;  $R = 0.0833$ ,  $R_w = 0.0675$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$ ;  $GOOF = 2.00$ ; Restelektronendichte:  $\pm 4.6 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$ ;  $\Delta/\sigma = 0.001$ .

Tab. 2 und 3 geben die Koordinaten und Auslenkungsparameter der Verbindungen 2 und 3 wieder.

## CAS-Registry-Nummern

2: 125848-38-6 / 2 (Salz); 125848-36-4 / 3: 125848-39-7 / 3 (Salz); 125848-37-5

- 1) R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **137** (1977) 101.
- 2) W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, G. E. Toogood, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1740.
- 3) A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 517.
- 4) M. Veith, J. Bohnlein, V. Huch, *Chem. Ber.* **122** (1989) 841.
- 5) U. Klingebiel, A. Meller, *Angew. Chem.* **88** (1976) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 312.
- 6) D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1237.
- 7) D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 37.
- 8) Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320082/320083, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9) G. M. Sheldrick, SHELX-86, Universität Göttingen, 1986.

[401/89]