

Lithierte Phosphanimine. Synthese und Kristallstrukturen von $[\text{LiCH}_2\text{PMe}_2\text{NSiMe}_3]_4$ und $[\text{LiCMe}_2\text{P}(i\text{Pr})_2\text{NSiMe}_3]_2$

Anita Müller, Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke[☆]

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg, Germany

Received September 11, 1995

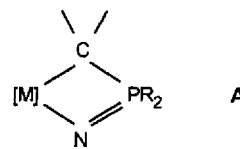
Key Words: Lithiated phosphane imines / Phosphane imines, lithiated

Lithiated Phosphane Imines. Synthesis and Crystal Structures of $[\text{LiCH}_2\text{PMe}_2\text{NSiMe}_3]_4$ and $[\text{LiCMe}_2\text{P}(i\text{Pr})_2\text{NSiMe}_3]_2$

The title compounds were prepared by the reaction of $\text{Me}_3\text{-SiNPMe}_3$ and $\text{Me}_3\text{SiNP}(i\text{Pr})_3$, respectively, with *n*-Butyllithium at 20 °C in *n*-hexane solution. They form white, moisture- and oxygen-sensitive crystals, which were characterized by IR spectroscopy and by crystal structure determinations. — $[\text{LiCH}_2\text{PMe}_2\text{NSiMe}_3]_4$ (**1**) forms a Li_4 tetrahedron, the faces of which are capped with CH_2 groups with average Li–C

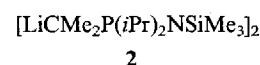
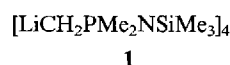
distances of 233 and 251 pm, while the nitrogen atoms occupy the corners of the Li_4 tetrahedron. — $[\text{LiCMe}_2\text{P}(i\text{Pr})_2\text{NSiMe}_3]_2$ (**2**) forms molecules of symmetry C_2 in which the lithium atoms have coordination number three by two carbon atoms and one nitrogen atom with Li–C distances of 215.2 and 237.9 pm and Li–N of 192.8 pm.

Die Chemie lithiumorganischer Verbindungen hat in den vergangenen Jahren wegen ihres großen synthetischen Potentials und wegen ihrer reizvollen Koordinationschemie außerordentliches Interesse gefunden^[1–3]. Über Lithierungsreaktionen an *N*-(Trimethylsilyl)phosphanimin $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_3$ ist bisher nur wenig bekannt. 1967 berichteten Schmidbauer und Jonas über die Lithierung von $\text{Me}_3\text{-SiNPMe}_3$ mittels Methyllithium, die zu $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2\text{NSiMe}_3$ führte^[4]. Das Präparat wurde nicht isoliert, wohl aber zu Folgereaktionen eingesetzt, z. B. reagierte es mit Chlortrimethylsilan unter Bildung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PMe}_2\text{NSiMe}_3$ ^[4]. Später wurden auch *N*-Organophosphanimine wie $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ph}$ erfolgreich mit Hilfe von *n*-Butyllithium lithiiert^[5]. Erst kürzlich gelang es Stalke und Mitarb., die Reaktionsprodukte der Lithierung zweier silylierter Phosphanimine zu isolieren und durch Kristallstrukturen zu charakterisieren^[6]. Dabei zeigte sich eine starke Substituentenabhängigkeit der am Phosphor-Atom gebundenen Reste. Während $\text{Me}_3\text{SiNPPy}_3$ (Py = 2-Pyridyl) unter Redox-Reaktion mit Methyllithium bei –78 °C in Diethylether zu $[(\text{Dipy})\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{PMePy}]$ reagierte, führte die Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{SiNPPH}_3$ unter denselben Bedingungen zu $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ mit dreifach und vierfach koordinierten Lithium-Atomen. Unser Interesse an lithiierten *N*-Trimethylsilyl-substituierten Phosphanimin besteht vor allem in ihrem synthetischen Potential gegenüber Metallhalogeniden von Haupt- und Nebengruppenelementen^[7], die nach eigenen, unveröffentlichten Arbeiten unter Abspaltung von LiCl und ClSiMe_3 zu neuen metallorganischen Chelatverbindungen vom Typ A führen. Wir berichten hier über die Isolierung und die Kristallstrukturanalysen zweier lithierter Phosphanimine.



Ergebnisse

Zu den solvatroffenen Lithierungsprodukten **1** und **2** gelangt man in praktisch vollständigem Stoffumsatz durch Einwirkung von *n*-Butyllithium auf die silylierten Phosphanimine $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ ^[8] und $\text{Me}_3\text{SiNP}(i\text{Pr})_3$ ^[9] in Hexanlösung bei 20 °C. Um zu reinen, wohlkristallisierten Produkten zu gelangen, ist es notwendig, das stöchiometrische Verhältnis 1:1 der Reaktanden genau einzuhalten. Die Hauptmenge der Präparate **1** und **2** entsteht hierbei als feinkristalline, feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Pulver. Durch Ruhigstellen der Filtrate bei 20 °C erhält man farblose Einkristalle.



Im IR-Spektrum von **1** werden alle Absorptionsbanden mit nur geringfügigen Verschiebungen und Intensitätsänderungen wiedergefunden, die auch im Spektrum der Ausgangsverbindung $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ ^[8] auftreten. Zusätzlich beobachten wir eine starke Bande bei 1182 cm^{-1} , die wir einer Li–N-Valenzschwingung zuordnen, sowie eine relativ schwache und breite Bande bei 512 cm^{-1} , die im wesentlichen Li–C-Valenzschwingungscharakter hat. Im IR-Spektrum von $[\text{LiMe}]_4$ treten Banden bei 540 und 430 cm^{-1} auf, die als Li–C-Valenzschwingungen mit deutlichem $\rho\text{-CH}_3$ -

Charakter gedeutet werden^[10,11]. Darüber hinaus finden wir Banden im FIR-Bereich bei 362, 291, 271 und 217 cm^{-1} , die Deformationsschwingungen entsprechen.

Ein ähnliches Bild liefert das IR-Spektrum von **2**, das im Vergleich zum Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{iPr})_3$ ^[9] neue Banden bei 1206 (ν_{LiN}) und 520 cm^{-1} (ν_{LiC}) aufweist, während Deformationsschwingungen bei 487, 325 und 306 cm^{-1} beobachtet werden.

Kristallstrukturen

Tab. 3 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen^[12], die Tabellen 1 und 2 die Bindungslängen und -winkel.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **1**

Li1-N1	206 (1)	Li3-C19	242 (1)
Li2-N2	197 (1)	Li4-C7	235 (1)
Li3-N3	197 (1)	Li4-C13	231 (1)
Li4-N4	212 (1)	Li4-C19	258 (1)
Li1-C1	246 (1)	Li...Li	259-282 (2)
Li1-C7	231 (1)	im Mittel	273 (2)
Li1-C13	235 (1)	P-N	157.4-158.9 (7)
Li2-C1	237 (2)	im Mittel	158.4 (6)
Li2-C7	250 (2)	Si-N	169.5-175.6 (7)
Li2-C19	228 (1)	im Mittel	171.5 (6)
Li3-C1	228 (1)	P-C	176.5-193 (1)
Li3-C13	250 (1)	im Mittel	184.1 (8)
Li1-N1-P1	95.3 (4)	Li1-C7-P2	111.5 (5)
Li1-N1-Si1	128.0 (4)	Li1-C13-P3	139.5 (5)
P1-N1-Si1	134.9 (4)	Li2-C1-P1	143.1 (5)
Li2-N2-P2	98.5 (5)	Li2-C19-P4	117.1 (5)
Li2-N2-Si2	121.5 (5)	Li3-C1-P1	118.1 (4)
P2-N2-Si2	137.2 (4)	Li3-C19-P4	141.2 (5)
Li3-N3-P3	97.3 (5)	Li4-C13-P3	112.0 (5)
Li3-N3-Si3	120.4 (5)	Li4-C7-P2	140.2 (5)
P3-N3-Si3	137.9 (4)	Li1-C7-Li4	73.4 (5)
Li4-N4-P4	100.0 (4)	Li2-C1-Li3	67.9 (5)
Li4-N4-Si4	126.0 (5)	Li1-C13-Li4	73.3 (5)
P4-N4-Si4	133.3 (4)	Li2-C19-Li3	66.9 (5)
C7-Li1-C13	102.3 (5)	N2-Li2-C1	112.2 (6)
C1-Li2-C19	108.6 (5)	N2-Li2-C19	135.6 (7)
C1-Li3-C19	106.6 (5)	N3-Li3-C1	132.7 (6)
C7-Li4-C13	102.1 (5)	N3-Li3-C19	117.3 (6)
Li1-Li1-C7	135.2 (6)	N4-Li4-C7	120.5 (6)
N1-Li1-C13	119.5 (5)	N4-Li4-C13	135.8 (6)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **2**

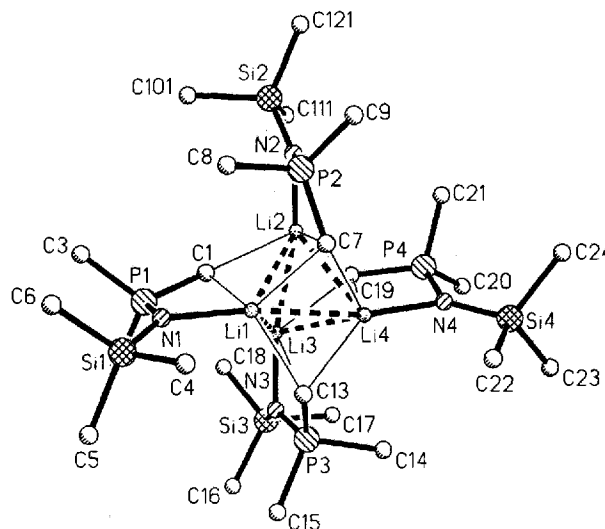
Li1-N1	192.8 (6)	P1-N1	158.7 (2)
Li1-C1	237.9 (5)	P1-C1	176.4 (3)
Li1-C1a	215.2 (6)	P1-C2	184.5 (3)
Li1...C11a	255.7 (5)	P1-C3	184.2 (3)
Li1...Li1a	236.0 (9)	Si1-N1	169.0 (2)
Li1-N1-P1	95.8 (2)	P1-C1-C12	113.1 (2)
Li1-N1-Si1	120.7 (2)	C11-C1-C12	109.0 (2)
P1-N1-Si1	143.5 (2)	N1-P1-C1	108.1 (1)
Li1a-C1-P1	126.3 (2)	N1-P1-C2	109.9 (1)
Li1-C1-P1	76.8 (2)	N1-P1-C3	113.4 (1)
Li1a-C1-C11	86.1 (2)	C1-P1-C2	115.6 (1)
Li1a-C1-C12	101.2 (3)	C1-P1-C3	106.9 (1)
Li1-C1-C11	146.3 (3)	C2-P1-C3	103.1 (1)
Li1-C1-C12	90.3 (2)	N1-Li1-C1	77.3 (2)
Li1-C1-Li1a	62.5 (2)	N1-Li1-C1a	167.4 (3)
P1-C1-C11	117.3 (2)	C1-Li1-C1a	114.1 (2)

Verbindung **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Verfeinerungsrechnung in der zentrosymmetrischen Raum-

gruppe $C2/c$ führte aufgrund der Lagen der Li_4 -Tetraeder im Raum zu keiner erfolgreichen Strukturlösung. Die C-Atome an Si2 sind in zwei Positionen fehlgeordnet. Sie ließen sich mit dem Besetzungsfaktor 0.7/0.3 zufriedenstellend verfeinern.

Das Grundgerüst von **1** wird aus vier Lithium-Ionen in leicht verzerrt tetraedrischer Anordnung gebildet (Abb. 1).

Abb. 1. Ansicht des tetrameren Moleküls **1** ohne Darstellung der Fehlordnung der C-Atome an Si2 und ohne H-Atome



Die Li...Li-Abstände liegen im Bereich von 259–282 pm (im Mittel 273 pm). Dies ist deutlich länger als die sechs kurzen Li...Li-Abstände in $[\text{nBuLi}]_6$ ^[13] (243 pm), aber kürzer als die sechs langen Abstände (294 pm). Dagegen sind die Li...Li-Abstände nur wenig länger als in $[\text{LiMe}]_4$, (260.5 pm^[14]) und in $[\text{LiEt}]_4$ (261.8 pm^[15]), aber wiederum deutlich länger als in $[\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]_4$ mit im Mittel 249.4 pm^[16], ein Beispiel, bei dem wie in **1** die Lithium-Atome durch „innere Solvation“^[16] mit den N-Atomen über Donor-Akzeptorbindungen verknüpft sind. In beiden Fällen weisen die Li–N-Abstände im Mittel vergleichbare Werte auf. Die Li–N-Bindungslängen in **1** (im Mittel 203 pm) entsprechen auch den in dem lithiierten Phosphanimin $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ^[6] beobachteten Li–N-Abständen von 203.7 und 202.7 pm.

Die Methylene-C-Atome befinden sich in der Struktur von **1** über den Li_4 -Tetraederflächen, so daß für diese Atome die Koordinationszahl sechs resultiert. Hierbei werden jeweils eine auffällig lange Li–C-Bindung von etwa 250 pm und zwei kürzere Li–C-Bindungen von etwa 235 pm ausgebildet. Eine ähnlich asymmetrische Anordnung der CH_2 -Kohlenstoff-Atome über den Li_4 -Tetraederflächen wird in der Struktur von $[\text{LiEt}]_4$ ^[15] beobachtet, allerdings mit insgesamt deutlich kürzeren Li–C-Abständen von etwa 220 und 250 pm. Die Li–C-Bindungen sind in **1** auch deutlich länger als in anderen vergleichbaren tetrameren Alkylolithiumverbindungen, was auf relativ polare Li–C-Bindungen schließen läßt. So entsprechen die längeren Li–C-Bindungen in **1** den intermolekularen Li...C-Kontakten in $[\text{LiMe}]_4$ (249.1 pm^[14]), während die kürzeren Li–C-Bindungen

Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von 1

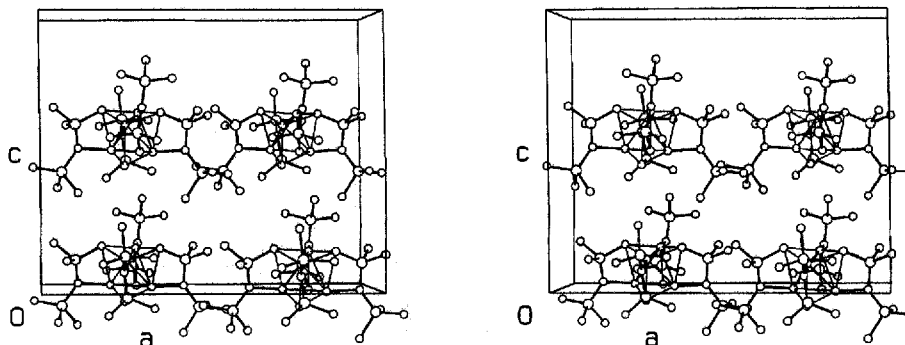
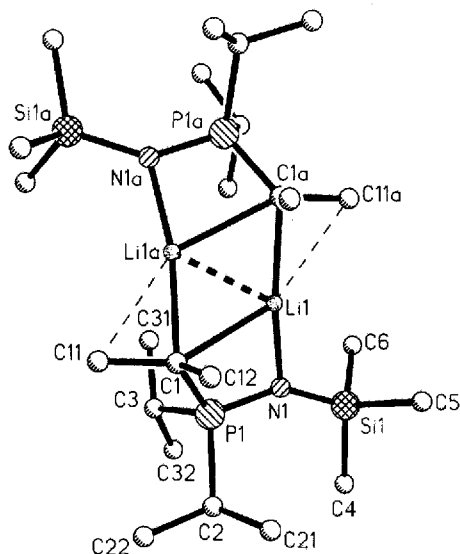
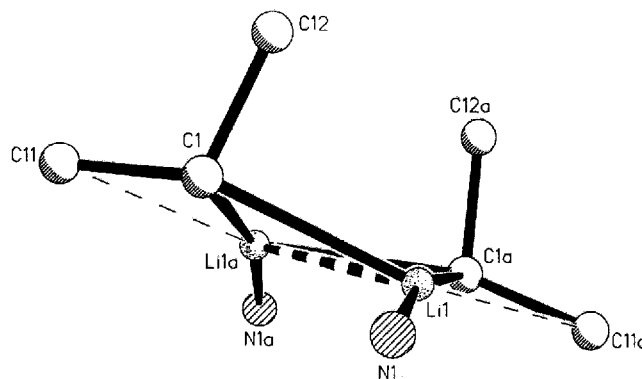


Abb. 3. Ansicht des dimeren Moleküls 2 ohne H-Atome

Abb. 4. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 2 mit Blick auf die Faltung des zentralen Li_2C_2 -Vierringes (22°)

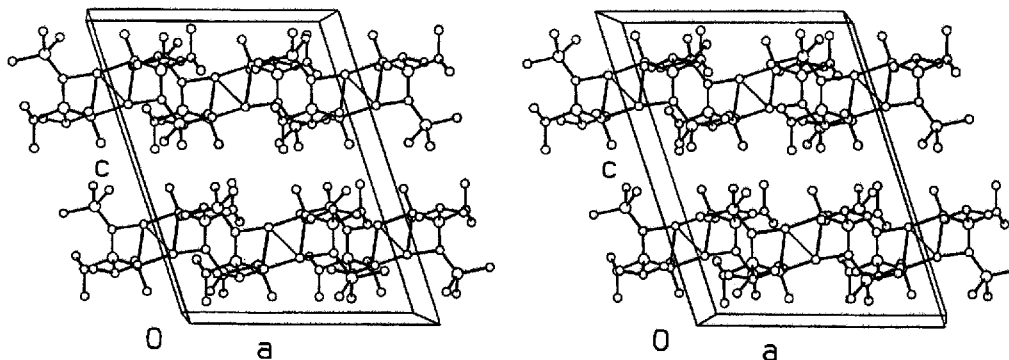
weitaus länger sind als die intramolekularen Li–C-Abstände in $[\text{LiMe}]_4$ mit $220.9 \text{ pm}^{[14]}$.

Die Baugruppen $\text{Li}-\text{CH}_2-\text{P}-\text{N}$ bilden planare Vierer-
ringe aus. Coplanar mit diesen Ebenen ist jeweils das zugehörige Si-Atom und eines der C-Atome der an Si gebundenen Methylgruppen. Zum Beispiel ist dies für das Chelat $\text{Li1}-\text{C1}-\text{P1}-\text{N1}$ das Silicium-Atom Si1 und das Kohlenstoff-Atom C4 (vgl. Abb. 1).

Von Interesse ist ein Vergleich von 1 mit der Molekülstruktur von $\text{Me}_3\text{PNSiMe}_3^{[17]}$. Auffällig ist eine Verkürzung

des PN-Abstandes um 5 pm nach der Lithiierung. Auch die Bindungslänge $\text{P}-\text{CH}_2$ wird um 5 pm verkürzt gegenüber dem Abstand $\text{P}-\text{CH}_3$ in $\text{Me}_3\text{PNSiMe}_3$. Dieser Befund deutet auf einen ylidischen Charakter der $\text{P}-\text{CH}_2$ -Bindung hin, der im wesentlichen durch die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen dem positivierten Phosphor-Atom und dem carbanionischen C-Atom bedingt sein dürfte. Allerdings ist der $\text{P}-\text{CH}_2$ -Abstand im Mittel mit 180.1 pm deutlich länger als der entsprechende Abstand in Phosphoryliden, der z. B. in $\text{Ph}_3\text{PCH}_2^{[18]}$ 166.1 pm beträgt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß in 1 die Koordinationszahl am CH_2 -Kohlenstoffatom sechs beträgt gegenüber drei in Ph_3PCH_2 , was notwendigerweise zu einer Verlängerung des $\text{P}-\text{C}$ -Abstandes beiträgt.

Abb. 5. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von 2



Zwischen den tetrameren Molekülen, deren Packung in Abb. 2 wiedergegeben ist, bestehen keine erkennbaren Wechselwirkungen. Aus der Stellung der Li₄-Tetraeder im Raum ist aber hier direkt zu entnehmen, daß die für eine Überführung in C₂/c erforderliche C₂-Symmetrie nicht ausgebildet wird.

Die Isopropylverbindung **2** hat die in Abb. 3 wiedergegebene dimere Molekülstruktur mit C₂-Symmetrie.

Der von den Lithium-Atomen und den Kohlenstoff-Atomen C(1,1a) gebildete Viererring ist entlang der Li...Li-Achse mit einem Diederwinkel von 22° gefaltet (Abb. 4). Dieser Umstand scheint den Lithium-Atomen den sehr kurzen Li...Li-Kontakt von 236.0 pm zu ermöglichen, der seinerseits die Rautenform des Li₂C₂-Ringes begünstigt. Die Lithium-Atome sind planar von dem N-Atom mit dem sehr kurzen Abstand von 192.8 pm und von den Kohlenstoff-Atomen C1 und C1a umgeben (Winkelsumme 360°). Die Bindung Li1-N1 ist noch etwas kürzer als die Li-N-Bindung zum ladungstragenden N-Atom des Komplexes [(Dipyl)LiN(SiMe₃)C(Me)PPy] mit 195.1 pm^[6]. Dagegen sind die Li-N-Abstände in dem Phosphaniminato-Derivat [(Et₂O)Li₂(Me₃SiNPPPh₂C₆H₄)₂]^[6] mit 203.7 und 202.7 pm deutlich länger, allerdings bei Koordinationszahl vier am Lithium-Atom.

Die beiden von den Lithium-Atomen in **2** ausgehenden Li-C-Bindungen sind mit 215.2 und 237.9 pm deutlich verschieden. Zusätzlich besteht noch ein schwächerer Li...C-Kontakt zum Kohlenstoff-Atom C11a von 255.7 pm, der etwa den Li...CH₂-Kontaktabständen des tetrameren **1** entspricht. Die Lithium-Atome in **2** sind auch Bestandteil zweier planarer LiNPC-Vierlinge, die eine verzerrt trapezförmige Gestalt haben. An ihnen fällt der kurze Abstand P1-C1 von 176.4 pm auf, der 10 pm kürzer ist als die P-C-Abstände der beiden Isopropylgruppen. Man kann annehmen, daß die kurze Bindung P1-C1 durch einen polaren, ylidischen Bindungsanteil verursacht wird, was eine Folge der Lithierung an C1 ist. Auch die Stickstoff-Atome der LiNPC-Vierlinge haben planare Umgebung durch die Atome P1, Li1 und Si1 (Winkelsumme 358.8°). Diese Anordnung wird verständlich, wenn man die kurze PN-Bindung von 158.7 pm berücksichtigt, die als Doppelbindung zu verstehen ist. Für P=N-Doppelbindungen wird der Bereich von 155–164 pm angesehen^[19–22].

Abb. 5 vermittelt einen Eindruck von den Packungsverhältnissen. Signifikante intermolekulare Wechselwirkungen werden dabei nicht beobachtet. Die Abschirmung der Lithium-Zentren erfolgt ausschließlich durch intramolekulare Li-C-(Li1...C12 283.8, Li1...C12a 287.7 pm) und Li-H-Wechselwirkungen (Li1...H113a 235, Li1...H121 254, Li1...H123a 263, Li1...H112a 279, Li1...H311a 280 pm), die deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien sind (Li...C 375, Li...H 325 pm).

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Alle Handlungen wurden daher unter Argon ausgeführt. Die

silylierten Phosphanimine Me₃SiNPM₃^[8] und Me₃SiNP(*i*Pr)₃^[9] erhielten wir durch Staudinger-Reaktion aus den käuflichen Verbindungen Me₃SiN₃ (Merck), PM₃ und P(*i*Pr)₃ (Fluka). *n*-Butyllithium wurde als Lösung in *n*-Hexan von der Firma Chemetall Frankfurt/Main bezogen. – IR: Bruker IFS-88, CsI- und Polyethylen-scheiben, Nujolverreibungen.

Darstellung von [LiCH₂PM₂NSiMe₃]₄ (1): Man verdünnt 12.5 ml einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi (20.0 mmol) mit 25 ml trockenem und frisch destilliertem *n*-Hexan und tropft unter Rühren bei 20°C langsam mittels einer Injektionsspritze 3.61 ml Me₃SiNPM₃ (20.0 mmol) hinzu. Unter leichter Wärmetönung entsteht

Tab. 3. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **1** und **2**. Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, Strahlung Mo-K_α (**1**) und Cu-K_α (**2**) (Graphit-Monochromator), jeweils 25 Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung, Strukturaufklärung mit Direkten Methoden, Vollmatrix-Verfeinerung an F². Rechenprogramme: SHELXTL-Plus^[23], SHELXL-93^[24], PLATON-93^[25] und ORTEP^[26], Atomformfaktoren Δf', Δf'': International Tables 1974

	1 ^[a]	2 ^[b]
Gitterkonstanten	$a = 1994.7(1)$, $b = 1499.1(1)$, $c = 1630.0(2)$ pm $\beta = 90.78(1)^\circ$	$a = 1326.6(3)$, $b = 1498.3(3)$, $c = 1751.2(2)$ pm $\beta = 108.56(1)^\circ$
Zellvolumen	$4873.7(7) \cdot 10^6$ pm ³	$3300(1) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$
Dichte (ber.)	$\rho = 0.922$ g/cm ³	$\rho = 1.02$ g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Cc	monoklin, $C2/c$
μ (cm ⁻¹)	2.7	19.7
$F(000)$	1472	1120
Meßtemperatur	-80°C	-70°C
Meßbereich, Abtastungsmodus	$4^\circ < 2\theta \leq 52^\circ$, ω -scan	$5.4^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, ω -scan
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-24 \leq h \leq 24$ $-17 \leq k \leq 0$ $0 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 15$ $-18 \leq l \leq 0$
Gemessene Reflexe	4995	2261
Unabhängige Reflexe	4795	2081
Beobachtete Reflexe	mit $F_o > 4\sigma(F_o)$: 3590 für R_1	mit $F_o > 4\sigma(F_o)$: 1838 für R_1
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor	Lorentz- und Polarisationsfaktor; empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 19.7$ cm ⁻¹
$R_1 = \frac{\sum F_o - \sum F_c }{\sum F_o }$	0.058	0.040
wR_2	0.173 mit $w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0909 \cdot P)^2 + 8.04 \cdot P]}$ und $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_o^2]/3$	0.1139 mit $w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0628 \cdot P)^2 + 0.84 \cdot P]}$ und $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_o^2]/3$

^[a] Me₃Si-Gruppe um Si2 fehlgeordnet; ihre H-Atomlagen blieben unberücksichtigt; die Si-C-Bindungslängen wurden bei 190 pm fixiert. Die Positionen der H-Atome der carbanionischen C-Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und bei festgehaltenem Abstand und gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert. Die übrigen H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert. – ^[b] Alle H-Atomlagen wurden frei verfeinert.

ein weißer Niederschlag, den man nach Einengen der Lösung auf 30 ml abfiltriert, mit wenig *n*-Hexan wäscht und i. Vak. trocknet; 0.69 g (20%). Ruhigstellen des Filtrats bei 20 °C führt nach 15 h zu farblosen Einkristallen. Engt man das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne ein, so erhält man **1** als Rohprodukt in vollständiger Ausbeute. – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1311$ st, 1286 st, 1256 vw, 1242 m, 1182 st, 969 vw, 932 st, 850 sst, 828 sst, 746 m, 672 w, 631 w, 512 w, br, 362 st, 291 w, 271 m, 217 w. – $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NPSiLi}$ (169.2): ber. C 42.59, H 10.13, N 8.28; gef. C 41.77, H 9.85, N 8.24.

Darstellung von $[\text{LiCMe}_2\text{P}(\text{iPr})_2\text{NSiMe}_3]_2$ (**2**): Man arbeitet wie für **1** beschrieben. Angewandte Mengen: 6.25 ml 1.6 M *n*BuLi-Lösung (10.0 mmol) in *n*-Hexan, 10 ml *n*-Hexan, 2.46 ml $\text{Me}_3\text{SiN-P}(\text{iPr})_3$ (10.0 mmol): Ausb. praktisch vollständig. – IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1393$ m, 1346 sst, 1238 st, 1206 st, 1143 w, 1093 vw, 1076 vw, 1047 vw, 1025 w, 927 vw, 883 m, 858 st, 827 st, 748 m, 670 m, 645 vw, 608 w, 530 w, br, 487 m, 325 m, 306 m. – $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NPSiLi}$ (253.4): ber. C 56.89, H 11.54, N 5.53; gef. C 56.60, H 11.36, N 5.42.

- [1] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353.
 [2] G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277.
 [3] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
 [4] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1120.
 [5] C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1173.
 [6] A. Steiner, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1752.

- [7] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707; K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
 [8] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1000.
 [9] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1974**, *29*, 328.
 [10] R. West, W. Glaze, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3580.
 [11] P. Krohmer, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *369*, 238.
 [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59156, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [13] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580.
 [14] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79.
 [15] H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 291.
 [16] K. S. Lee, P. G. Williard, J. W. Suggs, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 311.
 [17] R. Meyer zu Köcker, A. Behrendt, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 301.
 [18] J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350.
 [19] L. G. Hoard, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203.
 [20] A. F. Cameron, N. S. Hair, D. G. Norris, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, *30*, 221.
 [21] G. W. Adamson, J. C. Bart, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1452.
 [22] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1987**.
 [23] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, W. I.*, **1990**.
 [24] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturanalyse*, Göttingen, **1993**.
 [25] A. L. Spek, *PLATON-93, PLATON-94*, University of Utrecht, **1993, 1994**.
 [26] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1965**.

[95137]