

Preliminary communication

Lithiiertes Di-t-butylfluorsilylmesitylphosphan — vom Phosphan zum Phosphid

Mbolatiana Andrianarison, Dietmar Stalke und Uwe Klingebiel *

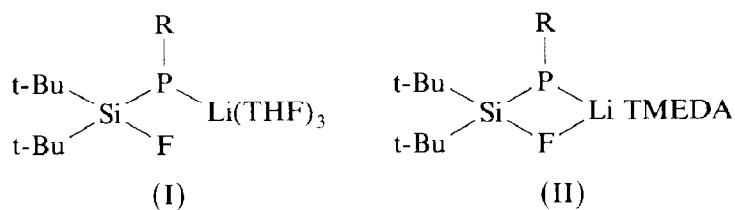
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. September 1989)

Abstract

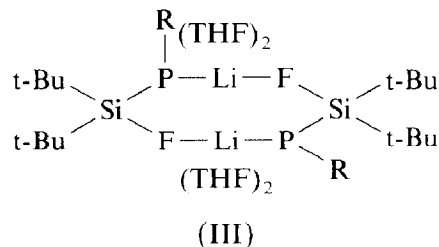
Di-t-butylfluorsilyl-2,4,6-trimethylphenylphosphane reacts with $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in hexane/PMDETA to give the lithium derivative $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFP}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)\text{Li}$ (PMDETA), a fluorosilylphosphide which can be interpreted as a contact ion pair. In contrast to this, the free ions $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFPC}_6\text{H}_2\text{Me}_3]^-$ and $[\text{Li}(12\text{ crown } 4)]^+$ are obtained when the strong Lewis base, 12 crown 4, is used. The crystal structures of both lithium derivatives have been determined and compared.

Lithiierte Fluorsilylphosphane wurden erst in jüngster Zeit isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht [1–3]. Die Röntgenstrukturanalysen lieferten bisher folgende Ergebnisse:



R = CMe_3 [1], Mes [2]

R = Mes [2]



R = Ph [3]

Mes = 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$

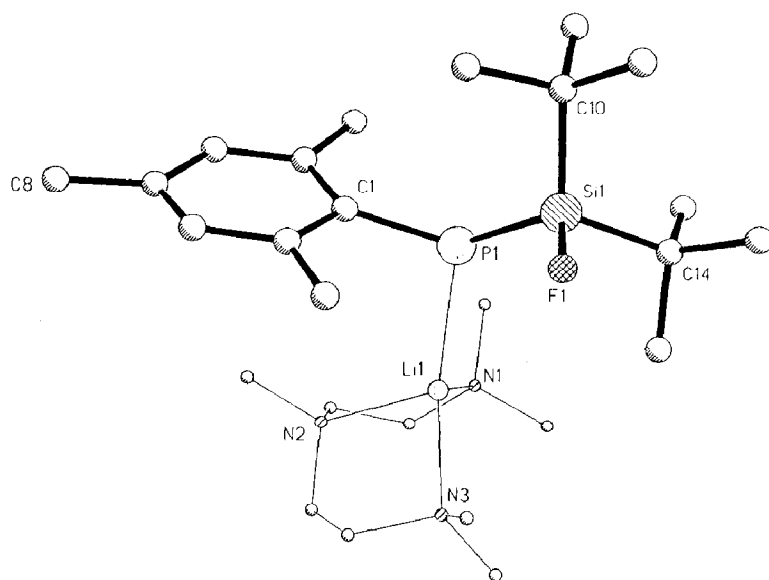
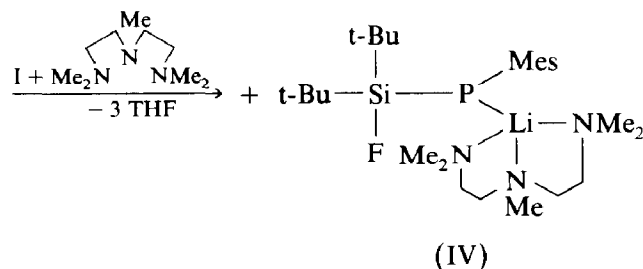


Fig. 1. Molekülstruktur von IV im Kristall.

In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Substituenten und der das Lithiumatom koordinierenden Base entstehen Monomere des Typs I mit Phosphor in pyramidalen [1] oder planarer [2] Umgebung. Beim Einsatz des zweizähligen Liganden TMEDA orientiert sich die harte Lewis-Säure Lithium zur harten Lewis-Base Fluor. (SiFLiP-Vierringe des Typs II werden gebildet [2]. Sinkt der sterische Anspruch des Substituenten am P-Atom, z.B. durch Austausch der Mesityl- gegen eine Phenylgruppe, entstehen Dimere, d.h. (SiFLiP)₂-Achtringe des Typs III [3]. In II und in III existieren P–Li- und F–Li-Kontakte. Mit dem Ziel, eine stärkere Orientierung des Lithiums zum Fluor zu erreichen, setzten wir die Mesitylverbindung I mit dem dreizähligen Liganden Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) um und isolierten die Lithiumverbindung IV. In IV ist Lithium jedoch ausschließlich mit dem Phosphoratom koordiniert.



IV (Fig. 1, Tabelle 1) kristallisiert als Monomer. Das Molekül bildet ein Kontaktpaar. Der Li–P-Abstand liegt mit 255.0(7) pm im Bereich des Abstandes, wie er bereits für vergleichbare Systeme gefunden wurde [1–3]. Das Lithiumatom ist ausser mit dem Phosphoratom mit den drei Stickstoffatomen der Base Pentamethyl-diethylentriamin (PMDETA) koordiniert. Im Unterschied zum Tritetrahydrofuranat-Derivat I besitzt das Phosphoratom in IV eine pyramidale Umgebung (Winkelsumme am P-Atom 343.5°), d.h. am Phosphor ist ein freies

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) von IV und V

	IV	V
P–Si	216.9(2)	217.2(2)
P–C(1)	184.4(5)	186.5(6)
Si–F	164.0(3)	163.8(4)
P–Li	255.0(7)	
C(1)–P–Si	114.0(1)	105.3(2)
P–Si–F	117.4(1)	115.9(2)
Si–P–Li	123.3(2)	
C(1)–P–Li	106.2(2)	

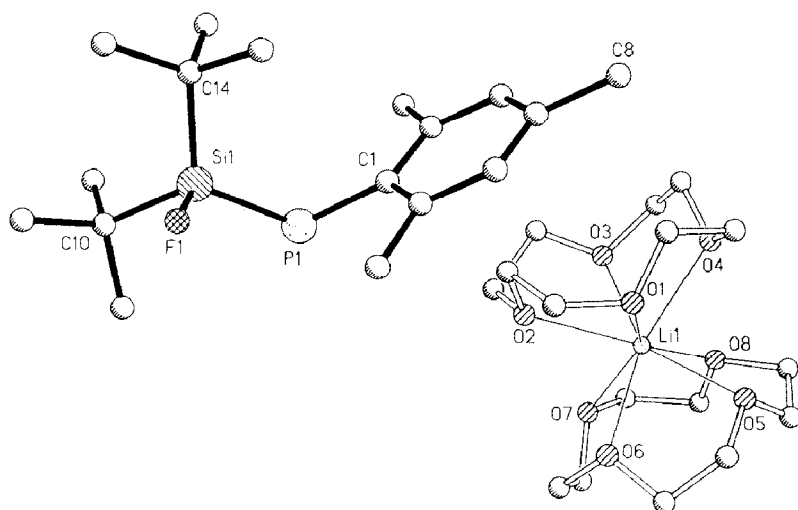
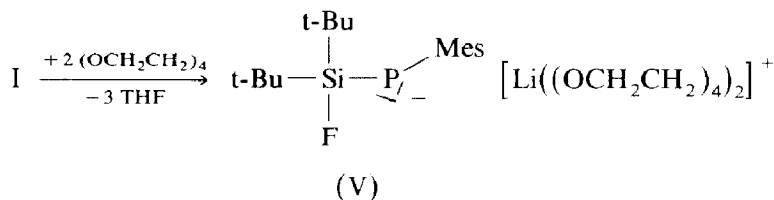


Fig. 2. Struktur von V im Kristall.

Elektronenpaar lokalisiert. Die Si–P-Bindung in IV beträgt nur 216.9(2) pm, ist also vergleichbar der von I. ⁷Li- und ³¹P-NMR-Messungen bei Raumtemperatur belegen, dass der Li–P-Kontakt auch in Lösung existiert [4*]. Bietet man jedoch der Lewis-Säure Lithium den stärkeren Donor 12-Krone-4 zur Koordinationsabsättigung an, werden, im Gegensatz zu dem in IV gefundenen Kontaktionpaar, freie Ionen gebildet, d.h. die Verwendung des Kronenethers führt zum vollständigen Bruch der P–Li-Bindung (Fig. 2, Tabelle 1). Es entsteht das Phosphid V, ein Salz, in dem Phosphor ausschliesslich Si- und S-koordiniert ist.



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Das Lithium-Kation wird durch zwei 12-Krone-4 Einheiten stabilisiert. Das Fehlen eines Li–P-Kontaktes hat bemerkenswerterweise keinen Einfluss auf die Bindungslängen im Phosphid-Anion. Im Rahmen der Fehlergrenzen ist die Si–P-Bindung mit 217.2(2) pm identisch mit der entsprechenden Bindung in IV. Dies gilt auch für die Si–F-Bindung mit 163.8(4) pm. Hervorgerufen durch die freien Elektronenpaare am Phosphor ist der Si(1)–P(1)–C(1)–Winkel in V (105.3°) um 9° kleiner als in IV.

Kristallstrukturanalysen von IV and V*

Datensammlung auf einem Stoe–Siemens–AED bei –85°C, Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELX 86, alle Nichtwasserstoffatome isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und nach dem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen, nachdem die Temperaturfaktoren gruppenweise frei verfeinert wurden. Lediglich die Mesityl-Wasserstoffatome in IV wurden mit "constrains" ($d(\text{CH})96(1)$ pm, $d(\text{HH})157(1)$ pm) verfeinert.

IV: $\text{C}_{26}\text{H}_{55}\text{LiN}_3\text{FSiP}$, monoklin, $P2_1/c$, a 1011.6(3), b 15.83.4(4), c 1956.5(5) pm, β 98.77(2)°, V 3.102 nm³, $\rho_{\text{ber.}}$ 1.059 g cm⁻³, $Z = 4$, μ (Mo- K_{α} , graphitmonochromatisiert) 0.15 mm⁻¹, 4668 gesammelte Reflexe, von 4017 unabhängigen sind 2884 mit $F \geq 4\sigma F$ beobachtet, 331 Parameter verfeinert, 2θ max. 45°, $R = 0.067$, $R_w = 0.072$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0004 F^2$, maximale Restelektronendichte: $+6.3 \times 10^2$, -3.5×10^2 enm⁻³.

V: $\text{C}_{33}\text{H}_{64}\text{LiO}_8\text{FSiP}$, monoklin, $C2/c$, a 2928.2(5), b 998.5(1), c 2574.0(3), β 97.10(1)°, $V = 7.468$ nm⁻³, $\rho_{\text{ber.}}$ 1.199 g cm⁻³, $Z = 8$, μ (Mo- K_{α} , graphitmonochromatisiert) 0.15 mm⁻¹, 5187 gesammelte Reflexe, von 4848 unabhängigen sind 3698 mit $F \geq 3\sigma F$ beobachtet, 406 verfeinerte Parameter, 2θ max. 45°, $R = 0.090$, $R_w = 0.117$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0004 F^2$, maximale Restelektronendichte: $+1.0 \times 10^3$, -3.6×10^2 enm⁻³.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren (30 proz. Lösungen in C_6D_6 , TMS, C_6F_6 int., H_3PO_4 ext.), Bruker AM 250 Kernresonanzgerät.

Darstellungen von IV und V

0.01 mol I in 100 ml n-Hexan wird bei –40°C mit der 0.01 mol $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4)_2\text{NMe}$ (IV) bzw. 0.02 mol 12-Krone-4 (V kristallisiert nur mit der bimolaren Menge 12-Krone-4) versetzt und auf +10°C erwärmt. Zum Lösen des gebildeten Feststoffes wird V zusätzlich mit THF versetzt. Anschliessend werden die Lösungen auf 0°C gekühlt und IV and V kristallin isoliert.

IV: ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.38$ CMe₃ ($^4J_{\text{PH}} = ^4J_{\text{FH}} = 0.7$ Hz), 1.6 NCH₂, 1.7 NCH₃, 1.9 N(CH₃)₂, 2.23 4-C₆Me, 3.03, 2.6-C₆Me₂, 7.1 C₆H₂. ⁷Li-NMR (LiCl ext.): $\delta = 1.15$ ($J_{\text{LiP}} = 70.0$ Hz). ¹³C-NMR: $\delta = 21.2$ 4-C₆C, 24.75 SiC ($^2J_{\text{CF}} = 18.20$, $^2J_{\text{CP}} = 10.86$ Hz), 27.55 2,6-C₆C₂ ($^3J_{\text{CP}} = 11.79$, $^5J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz), 29.96 SiCC₃ ($^3J_{\text{CP}} = 4.63$ Hz), 44.75, 45.89, 53.38, 57.39 $(\text{NMe}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NMe}$, 127.69 C₆ ($^3J_{\text{CP}} = 2.37$ Hz,

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54162, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

129.46 C₆ ($^2J_{CP} = 3.68$ Hz), 131.73 C₆, 145.09 PC ($J_{PC} = 6.83$, $^3J_{CF} = 3.53$ Hz).
 $^{19}\text{F-NMR}$ (C₆D₆, C₆F₆): $\delta = 8.84$ ($^2J_{PF} = 20.78$ Hz). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C₆D₆, TMS): $\delta = 38.5$ ($J_{SiF} = 356.4$, $J_{SiP} = 83.36$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (H₃PO₄ ext.): $\delta = -186.08$ ($J_{PLi} = 70.0$, $^2J_{PF} = 20.78$ Hz).

V: $^1\text{H-NMR}$ (C₆H₆, TMS): $\delta = 0.95$ CMe₃, 1.99 4-C₆Me, 2.55 2,6-C₆Me₂, 3.5 (OCH₂)₄. $^7\text{Li-NMR}$ (LiCl ext.): $\delta = -0.81$. $^{19}\text{F-NMR}$ (C₆H₆, C₆F₆): $\delta = 8.0$ ($^2J_{PF} = 19.95$, $J_{SiF} = 359.57$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C₆H₆, TMS): $\delta = 37.4$ ($J_{SiP} = 110.57$).
 $^{31}\text{P-NMR}$ (C₆H₆, H₃PO₄ ext.): $\delta = -171.5$.

Dank. Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander von Humboldt-Stiftung.

Literatur

- 1 R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison und U. Klingebiel, Z. Naturforsch. B. 44 (1989) 265.
- 2 M. Andrianarison, U. Klingebiel, D. Stalke und G.M. Sheldrick, Phosphorus, Sulfur and Silicon im Druck.
- 3 D. Stalke, M. Meyer, M. Andrianarison, U. Klingebiel und G.M. Sheldrick J. Organomet. Chem., 366 (1989) C15.
- 4 In den homologen N-Verbindungen wird eine F-Koordination des Li-Atoms unter Bildung von Iminosilanen, LiF-Si=N-, beobachtet.