

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) C39–C44
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22056PC

Preliminary communication

Einfluß der Co-Liganden auf die Lithiumkoordination von Phosphinomethaniden und Molekülstruktur von $\{(\text{THF})\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_2)]\}_2$

Hans H. Karsch*, Karin Zellner, Siegfried Gamper und Gerhard Müller¹

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, W-8046 Garching
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 31. Mai 1991)

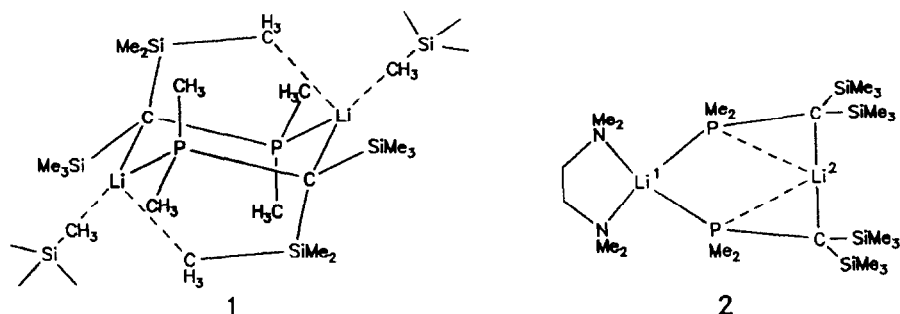
Abstract

The first lithium monophosphinomethanide complex with a monodentate co-ligand, $\{(\text{THF})\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_2)]\}_2$ is obtained from the solvate-free complex and tetrahydrofuran (THF), and shown by X-ray crystallography to consist of a dinuclear, six-membered ring in a chair conformation with lithium atoms of coordination number three.

Phosphinomethanide haben sich als vielseitige Liganden erwiesen, wobei ihre Metallkoordination häufig auch von Co-Liganden bzw. dem verwendeten Solvens abhängt. *Di*phosphinomethanid-Lithiumverbindungen sind diesbezüglich bereits gut untersucht [1]. Auch über die Struktur einer Vielzahl von *Monophosphinomethanid*-Lithiumverbindungen wurden in den letzten Jahren berichtet [2–5], eine gezielte Untersuchung über den Einfluß von Co-Liganden am Lithium auf die Art der Phosphinomethanid-Koordination fehlt jedoch. Da Phosphinomethanidliganden i.allg. als Lithiumphosphinomethanide in Metallkomplexe eingeführt werden, kommt deren Koordination auch über die Organolithiumchemie hinaus eine wichtige Rolle zu: in der Tat hängt z.B. im System $\text{AlCl}_3/\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_2)]$ der Reaktionsverlauf bzw. die erhaltenen Endprodukte entscheidend davon ab, ob entweder kein Co-Ligand, TMEDA (= $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$) oder THF anwesend sind [6].

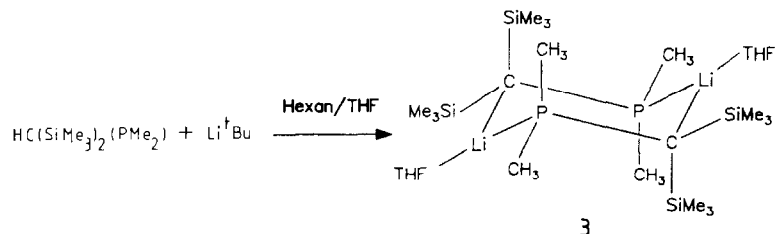
Die Molekülstrukturen der Co-Ligand-freien, **1** [4] sowie der TMEDA-kooordinierten Lithiumverbindung **2** [5] weisen sehr unterschiedliche Koordinationsweisen nach.

¹ Neue Adresse: Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Universitätsstr. 10, W-7750 Konstanz 1, Deutschland.



In **1** liegt ein Kopf/Schwanz-verknüpftes Dimer in Sesselkonformation vor [4], wobei das primär nur zweifach koordinierte Li-Atom über intermolekulare und—weniger bedeutsam—intramolekulare [7*] $\text{Li} \cdots \text{H}-\text{C}-\text{Si}$ -Kontakte zusätzlich abgesättigt ist [8].

In **2** ist ebenfalls ein Sechsring, jetzt in Kopf/Kopf-Verknüpfung, realisiert [5]. Damit werden beide Lithiumatome ungleich: das an die beiden Phosphinogruppen koordinierte Li-Atom (Li_1) ist durch einen TMEDA-Liganden abgesättigt und damit tetrakoordiniert. Das andere, an die beiden sterisch durch die Silylgruppen abgeschirmten C-Atome gebundene Li-Atom (Li_2) ist primär nur zweifach koordiniert und sättigt sich durch zusätzliche Kontakte zu den Phosphinogruppen ab, die damit den seltenen Fall von zwei Metallatome verbrückenden Phosphanliganden repräsentieren. Ganz offensichtlich spielt also der Co-ligand in **1** und **2** eine entscheidende Rolle. Es war *a priori* nicht vorauszusehen, welcher Einfluß die Einführung eines einzähnigen Liganden wie THF auf die Lithiumkoordination haben würde, d.h. ob die diesbezügliche Struktur sich eher von **1** oder von **2** ableiten würde. Eine Darstellung eines THF-Li[$\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_2)$]-Addukts gelingt durch direkte Metallierung von $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_2)^5$ mit ${}^n\text{BuLi}$ in Hexan/THF.



3 kristallisiert aus Hexan in Form farbloser Nadeln. Die Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1, 2; Fig. 1, 2) ergibt das Vorliegen von Dimeren. Die Molekülstruktur besteht aus zentrosymmetrischen, Kopf/Schwanz-verbrückten Sechsringen in Sesselkonformation, ganz ähnlich der Struktur von **1** (Fig. 1). Allerdings sind die agostischen, intermolekularen Wechselwirkungen $\text{Li} \cdots \text{H}_3\text{C}-\text{Si}$ in **1** durch die Koordination von je einem THF-Molekül an beide Lithiumatome ersetzt. Ein Kalottenmodell zeigt, daß dies auch räumlich sehr gut möglich ist (Fig. 2a, b). Damit ergibt sich für Lithium die relativ seltene Koordinationszahl drei [3]. Eine intramolekulare agostische $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Li}$ -Wechselwirkung bleibt allerdings auch in **3** erhalten, die nach den

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

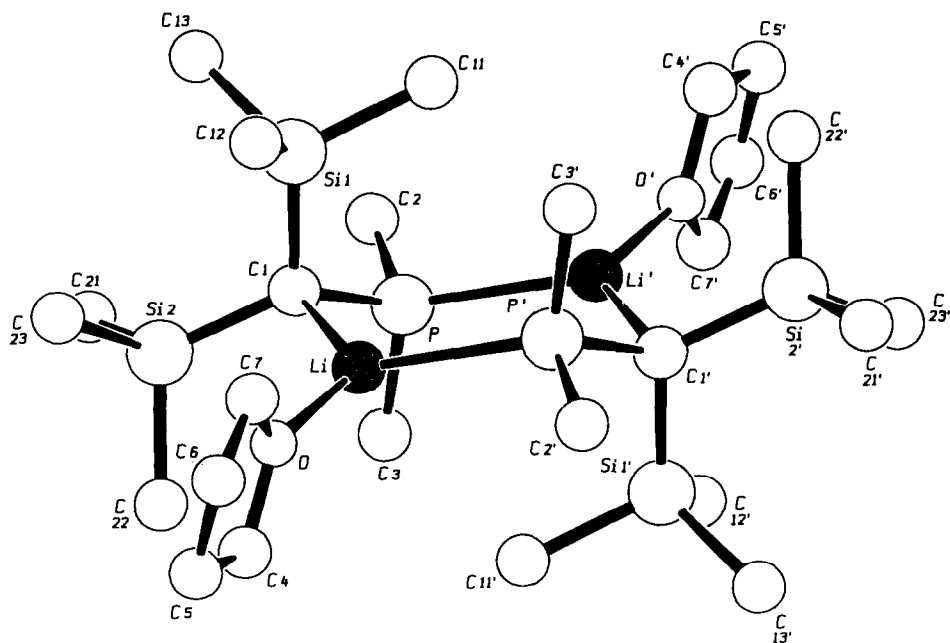


Fig. 1. Struktur von **3** im Kristall und verwendete Atomnumerierung (SCHAKAL; ohne H-Atome).

Strukturdaten allerdings noch etwas schwächer als in **1** ist (Si(1)–C(11) \cdots Li' 3.198(8) Å, H(111) \cdots Li' 2.71 Å; Symmetrieoperation für Li': $-x, 1-y, 1-z$). Die THF-Koordination in **3** macht sich durch eine Aufweitung der Li–C- (**1**: 2.172(4); **3**: 2.202(6) Å) und Li–P- (**1**: 2.519(4); **3**: 2.584(6) Å) Bindungen bemerkbar, während der endocyclische P–C-Abstand in beiden Verbindungen nahezu identisch ist (**1**: 1.799(2); **3**: 1.792(3) Å). Alle anderen vergleichbaren Parameter sind ebenfalls sehr ähnlich, d.h. offensichtlich ist die intermolekulare agostische Li \cdots H₃C–Si-Wechselwirkung der THF-Koordination prinzipiell fast äquivalent. Dies wird besonders bei den endocyclischen Winkeln P–Li–C deutlich (**1**: 128.5(2); **3** 125.9 (3)°), die die Unterschiede in der Koordination kaum widerspiegeln. Der Li–O-Abstand (1.945(6) Å) reagiert nicht auf die kleine Koordinationszahl in **3**, er ist sogar geringfügig größer als in Vergleichsverbindungen mit tetrakoordiniertem Lithium [9] und zeigt somit die hohe sterische Belastung des Lithiumatoms in **3** an.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Natur des Co-Liganden auch in Monophosphinomethanidkomplexen des Lithiums die Molekülstruktur entscheidend beeinflusst, wie der Vergleich von **2** und **3** belegt. Der Vergleich von **1** mit **3** zeigt aber auch, daß bestimmte Grundmuster des Koordinationsverhaltens bei weniger "anspruchsvollen" Co-Liganden erhalten bleiben.

Präparative Vorschrift für **3**

Zu 1.62 g (0.007 mol) HC(SiMe₃)₂(PMe₂) werden bei -78°C 0.59 ml (0.007 mol) THF und 4.4 ml ⁿBuLi (1.675 n in Hexan) pipettiert. Die Reaktion beginnt nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur und ist nach 6 h beendet. Die gebildeten farblosen Kristalle werden zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet, Ausb. 1.84 g (88%), Schmp. 68–70 °C. Gef.: C, 52.00; H, 10.68. C₂₆H₆₄O₂Li₂P₂Si₄ (597.0) ber.: C, 52.31; H, 10.80%.

Röntgenstrukturanalyse von 3

Ein geeigneter Einkristall von **3** (Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$) wurde unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer untersucht (Enraf-Nonius CAD4, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, $T = 23^\circ \text{ C}$). Die Reflexsymmetrie zeigte eine monokline Einheitszelle an. Reduzierte-Zellen-Berechnungen ergaben keinerlei Anzeichen für höhere Symmetrie. Die genauen Zellparameter wurden durch eine Ausgleichsrechnung an

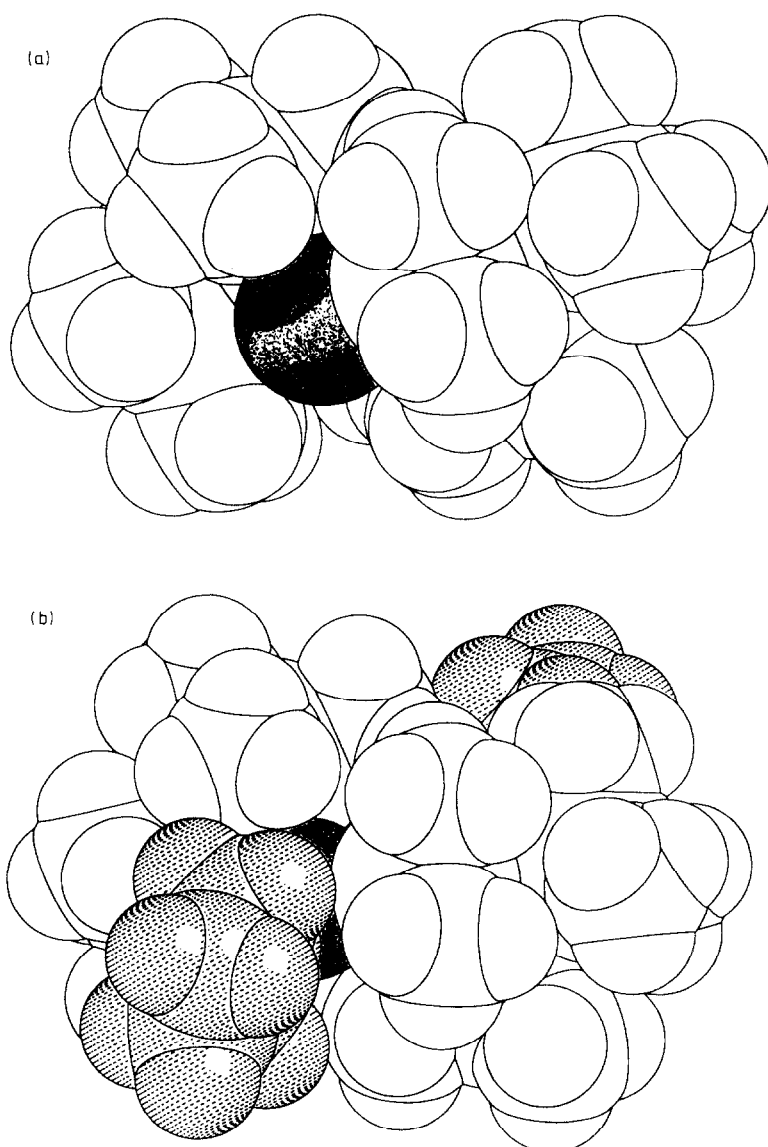


Fig. 2. Kalottenmodelle von (a) **1** (ohne intermolekulare Kontakte $\text{Li} \cdots \text{H}_3\text{C-Si}$) und (b) **3** (SCHAKAL; die Orientierung der Moleküle entspricht der in Fig. 1; die Li-Atome wurden durch Rasterung hervorgehoben, in (b) die hinzugekommenen THF-Moleküle durch Schraffierung).

Tabelle 1

Fractionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **3** ($U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
P	0.0457(1)	0.56964(6)	0.36798(7)	0.055
Si1	-0.2453(1)	0.47765(8)	0.34906(7)	0.061
Si2	0.0277(1)	0.40569(8)	0.23836(7)	0.066
C1	-0.0407(4)	0.4687(2)	0.3376(2)	0.048
C2	-0.0107(5)	0.6532(3)	0.2812(3)	0.088
C3	0.2440(4)	0.5653(3)	0.3344(3)	0.079
C11	-0.3018(5)	0.5638(3)	0.4344(3)	0.078
C12	-0.3366(5)	0.3762(3)	0.3928(3)	0.089
C13	-0.3469(5)	0.5070(4)	0.2375(3)	0.103
C21	0.0338(6)	0.4634(4)	0.1231(3)	0.108
C22	0.2219(5)	0.3610(4)	0.2542(4)	0.100
C23	-0.0893(6)	0.3070(3)	0.2159(3)	0.102
O	0.0244(4)	0.2611(2)	0.4610(2)	0.093
C4	0.1521(7)	0.2102(4)	0.4566(5)	0.155
C5	0.1200(8)	0.1217(4)	0.4733(5)	0.138
C6	-0.0256(9)	0.1219(3)	0.5098(5)	0.153
C7	-0.0878(7)	0.2042(4)	0.4906(4)	0.140
Li	-0.0033(7)	0.3860(4)	0.4606(4)	0.061

Tabelle 2

Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$) in der Molekülstruktur von **3** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern (Symmetrieeoperation für mit einem versehene Atome: Inversionszentrum $-x, 1-y, 1-z$)

Li-P'	2.584(6)	Li-Cl	2.202(6)
P-C1	1.792(3)	P-C2	1.860(4)
P-C3	1.839(4)	Si1-C1	1.839(3)
Si1-C11	1.880(4)	Si1-C12	1.877(4)
Si1-C13	1.890(4)	Si2-C1	1.833(3)
Si2-C21	1.881(4)	Si2-C22	1.878(4)
Si2-C23	1.874(4)	O-Li	1.945(6)
O-C4	1.386(6)	O-C7	1.400(6)
C4-C5	1.416(7)	C5-C6	1.404(8)
C6-C7	1.414(7)		
C1-Li-P'	125.9(3)	P'-Li-O	106.3(3)
C1-Li-O	126.6(3)	Li'-P-C1	113.4(3)
Li'-P-C2	114.4(3)	Li'-P-C3	114.0(3)
C1-P-C2	109.1(2)	C1-P-C3	108.5(2)
C2-P-C3	96.1(2)	P-C1-Si1	109.8(2)
P-C1-Si2	120.4(2)	Si1-C1-Si2	116.5(2)
P-C1-Li	104.3(2)	Si1-C1-Li	96.7(2)
Si2-C1-Li	105.4(2)	C1-Si1-C11	112.5(2)
C1-Si1-C12	113.6(2)	C11-Si1-C12	104.7(2)
C1-Si1-C13	114.4(2)	C11-Si1-C13	104.7(2)
C12-Si1-C13	106.1(2)	C1-Si2-C21	116.4(2)
C1-Si2-C22	114.4(2)	C21-Si2-C22	104.4(2)
C1-Si2-C23	112.1(2)	C21-Si2-C23	104.7(2)
C22-Si2-C23	103.5(2)	C4-O-C7	104.4(4)
C4-O-Li	131.8(4)	C7-O-Li	122.1(4)
O-C4-C5	111.8(5)	C4-C5-C6	104.5(5)
C5-C6-C7	107.0(6)	O-C7-C6	110.0(5)

den Bragg-Winkeln von 25 auf dem Diffraktometer zentrierten, hochindizierten Reflexen erhalten.

Kristallstrukturdaten: $C_{26}H_{64}Li_2O_2P_2Si_4$, $M_r = 596.968$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 8.922(1)$, $b = 15.445(2)$, $c = 14.352(1)$ Å, $\beta = 90.42(1)^\circ$, $V = 1977.66$ Å³, $D_{\text{ber}} = 1.002$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.4$ cm⁻¹ für $Z = 2$ (Dimere), $F(000) = 656$. Die integrierten Intensitäten wurden von 3840 Reflexen vermessen (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8 + 0.35 \tan \vartheta$, hkl -Bereich: $+11, +18, \pm 18$ ($\sin \vartheta/\lambda$)_{max} = 0.594 Å⁻¹). Nach Lp-, isotroper linearer Zerfallskorrektur (-0.7%) und Mittelung äquivalenter Daten ($R_{\text{int}} = 0.015$) verblieben 3460 Strukturaktoren, von denen 2510 mit $F_o' \geq 4.0 \sigma(F_o)$ als "beobachtet" eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) und mit Fouriersynthesen vervollständigt. Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-H-Atome konnten die Lagen von 24 H-Atomen einer Differenz-Synthese entnommen werden, die restlichen 8 H-Atome wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. Sämtliche Methylgruppen waren dabei durch gefundene H-Atome konformativ festgelegt. Die Verfeinerung von 195 Parametern an 2508 Strukturaktoren konvergierte bei R (wR) = 0.054 (0.051), $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (SHELX-76). Dabei wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, die Methylgruppen wurden als starre Gruppen mit jeweils einem gemeinsamen, verfeinerten U_{iso} -Wert für die H-Atome behandelt. Die THF-H-Atome wurden konstant in die Strukturaktorenberechnung miteinbezogen. Die Strukturaktoren 112 und -101 wurden in der abschließenden Verfeinerung wegen Verdachts auf Extinktion unterdrückt. Eine abschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte keine Besonderheiten ($\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) = $+0.36/-0.38$ e/Å³). Tabelle 1 enthält die Atomkoordinaten der Nicht-H-Atome, Tab. 2 die Abstände und Winkel [10*].

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Prof. Dr. H. Schmidbaur danken wir für die Überlassung von Institutsmitteln.

Literatur und Bemerkungen

- 1 H.H. Karsch, B. Deubelly und G. Müller, J. Organomet. Chem., 352 (1988) 47.
- 2 L.T. Byrne, L.M. Engelhardt, G.E. Jacobsen, W.P. Leung, P.I. Papasergio, C.L. Raston, B.W. Skelton, P. Twiss und A.H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1989) 105.
- 3 G. Fraenkel, W.R. Winchester und P.G. Willard, Organometallics, 8 (1989) 2308 und zit. Lit.
- 4 H.H. Karsch, K. Zellner, P. Mikulcik, J. Lachmann und G. Müller, Organometallics, 9 (1990) 190.
- 5 (a) H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly und G. Müller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 1033; (b) H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede und G. Müller, Z. Naturforsch., 43b (1988) 1416.
- 6 H.H. Karsch, K. Zellner und G. Müller, Organometallics, im Druck.
- 7 Diese intramolekulare Wechselwirkung über Si(2)-C(22) (C(22) \cdots Li' 3.033(6), H(221) \cdots Li' 2.44 (4), H(222) \cdots Li' 2.87(4) Å; Symmetrieoperation Li': $-x, -y, -z$) wurde in Lit. 4 nicht berücksichtigt.
- 8 In einem Bisyli-Magnesiumkomplex (Bisyl = CH(SiMe₃)₂) wurde kürzlich eine ähnliche Wechselwirkung gefunden: P.B. Hitchcock J.A.K. Howard, M.F. Lappert, W.P. Leung und S.A. Mason, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990) 847.
- 9 (a) H.H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese und G. Müller, Z. Naturforsch., 39b (1984) 1518; (b) H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, Organometallics, 4 (1985) 1624.
- 10 Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55432, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.