

Preliminary communication

LITHIUMSALZE EINES IMINO- UND EINES AMINOSILANS; KRISTALLSTRUKTUREN

ROLAND BOESE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätstrasse 5/7, D-4300 Essen (B.R.D.)

und UWE KLINGEBIEL *

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

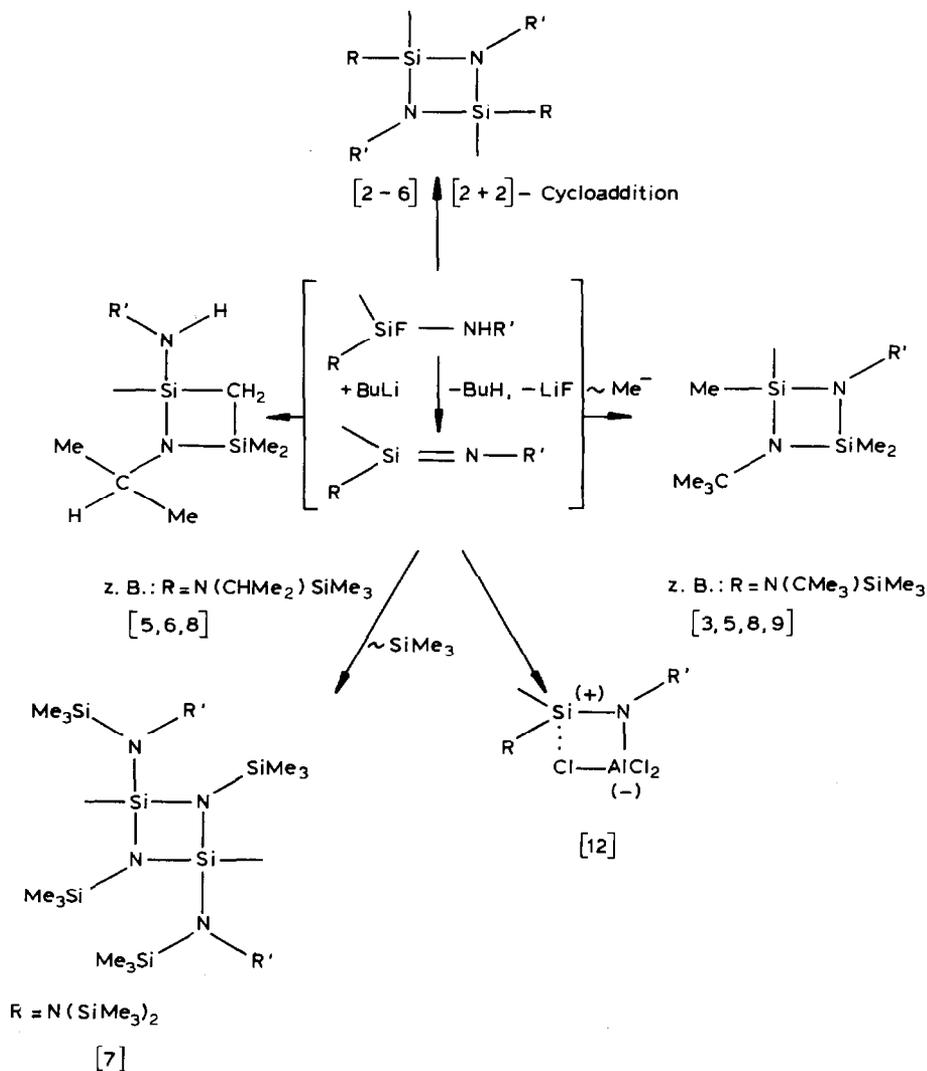
(Eingegangen den 18. Juli 1986)

Summary

The lithium salt of the iminosilane $(\text{THF})_3\text{LiF}(\text{i-Pr})_2\text{Si}=\text{NC}_6\text{H}_2(\text{CMe}_3)_3$ (II) was obtained by the reaction of the aminofluorosilane (I) with methyllithium. The iminosilane character of the lithium salt II was confirmed by crystal structure analysis. The Si–N doublebond length is 161.9(5) pm and an Si–N–C angle of 172.1(4)° is an imine angle. II is converted into the lithiated aminochlorosilane (III) by treating it with Me_3SiCl . The crystal structure analysis of III affirmed the aminosilane character of this compound. The Si–N bond length is 164.9 pm and the Si–N–C angle is 138.3°, which is a typical amine angle.

Nach der Synthese des ersten Lithium-amino-fluorsilans 1976 [1] konnte anhand isolierter Produkte zahlreicher Umsetzungen nachgewiesen werden, dass derartige Lithiumsalze als ungesättigte Silicium–Stickstoff-Verbindungen – als Silaimine bzw. Silicium-Ylide oder besser Iminosilane – reagieren [2–15]. Die Bildung von Cyclodisilazanen wurde als [2 + 2]-Cycloaddition [2–6] der Silaimine interpretiert. Reaktionsmechanistisch sprachen 1,3-Silylgruppenwanderungen [7], nucleophile 1,3-Methanidionenwanderungen [3,5,8,9], die Bildung von Kreuzdimeren [10,11] sowie die von (Si–N–Si–C)-Vierringen [5,6,8] für das intermediäre Auftreten ungesättigter Silicium-Spezies. Reaktionen mit Aluminiumtrichlorid führten zu Addukten der Silicium-Ylide [12] (Schema 1).

Ziel der vorliegenden Arbeit war primär, um Zweifel an unserer Interpretation von Silaimin-Reaktionen lithierter Aminofluorsilane zu beseitigen [16,17], die röntgenstrukturanalytische Untersuchung eines LiF-Salzes. Die leichte Überführung dieses Salzes in die entsprechende LiCl-Verbindung als Vorstufe zum Silaimin – einer Siliciumverbindung der Koordinationszahl drei [18] – veranlasst uns, auch dessen Kristallstruktur zu untersuchen.



SCHEMA 1

Ergebnisse und Diskussion

In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht aus dem Aminofluorsilan I mit Methylolithium dessen Lithiumsalz II [18]. II konnte durch Kristallisation aus THF einkristallin isoliert werden (Fig. 1).

Röntgenstrukturbestimmung von II. $C_{36}H_{67}FLiNO_3Si$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, Zelldimensionen a 1749.1(5), b 2165.5(5), c 1995.9(5) pm. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V $7.561(3) \times 10^9$ pm³, $D_{\text{ber.}}$ 1.03 g/cm³, $Z = 8$, T -140°C , $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator})$ 0.96 cm^{-1} , 4431 Reflexe, davon 2706 beobachtet ($F_0 \geq 3.5 \sigma(F)$), $2\theta(\text{max}) = 45^\circ$, ω -scan Datensammlung (Nicolet R3 Vierkreisdiffraktometer), Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELXTL, Verfeinerung von 262 Parametern mit isotropen Thermalparametern für H, C und O, wobei der Phenyl-

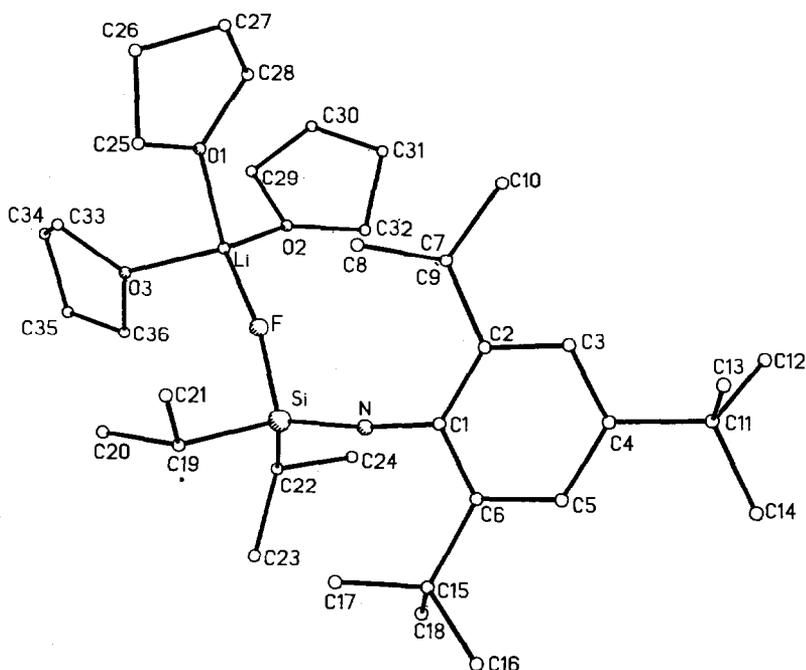
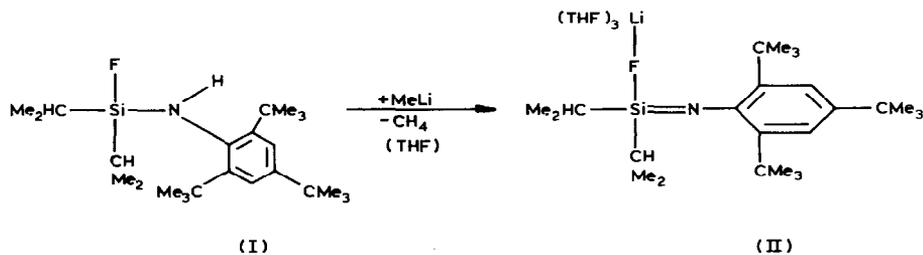
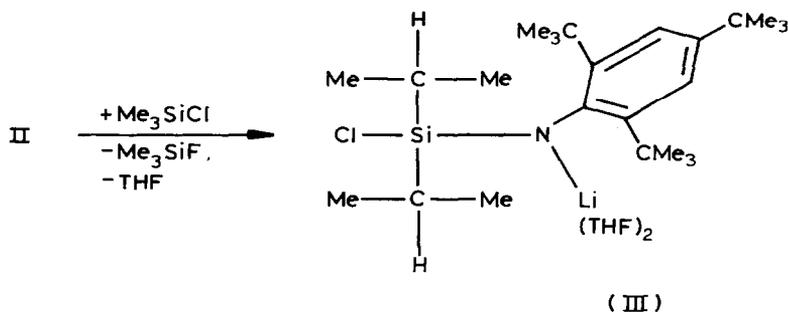


Fig. 1. Molekülstruktur von II, mit dem verwendeten Numerierungsschema, ohne Wasserstoffatome. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Si–N 161.9(5), Si–F 168.6(4), Si–Cl(19) 188.9(7), Si–C(22) 188.9(7), N–C(1) 141.1(5), F–Li 182.2(12), Li–O(1) 194.4(12), Li–O(2) 193.6(12), Li–O(3) 198.8(11), N–Si–F 113.8(2), N–Si–C(19) 115.4(3), N–Si–C(22) 117.9(3), Si–N–C(1) 172.1(4), Si–F–Li 162.0(4), F–Li–O(1) 112.8(6), F–Li–O(2) 117.0(6), F–Li–O(3) 113.2(6).

ring ebenso wie alle Wasserstoffatome als starre Gruppen gerechnet wurden. Die Wasserstoffatome erhielten den 1,2-fachen isotropen Thermalparameter des zugehörigen C-Atoms. $R = 0.088$, $R_w = 0.072$, $w^{-1} = \sigma(F_0)^2 + 0.00022F_0^2$, maximale Restelektronendichte $0.64 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Die Röntgenstrukturanalyse von II zeigt, dass das $\text{Li}(\text{THF})_3$ -Fragment nicht am Stickstoff sondern am Fluor gebunden ist. Ausser sterischen Gründen, das N-Atom trägt zwei voluminöse Substituenten, wird hierfür das Bestreben des elektropositiven Lithiums, im Molekül das elektronegativste Atom zu binden verantwortlich sein. Bemerkenswert ist der kurze Si–N-Abstand von 161.9(5) pm, der als Doppelbin-





dungsabstand interpretiert werden muss. Silicium ist daher im Molekül fünfbindig, tetraedrisch umgeben und hat somit die Koordinationszahl 4.

II kann analog zum Wiberg'schen THF-Addukt [19] als LiF-Addukt eines Iminosilans aufgefasst werden oder unter Berücksichtigung, dass die SiH-Einheit zum Phosphoratom isoelektronisch ist, an die Seite der ylidischen Iminophosphane ($\text{R}_3\text{P}=\text{NR}' \leftrightarrow \text{R}_3\text{P}^--\text{NR}'$) gestellt werden.

Die vorgebildete Iminosilanstruktur erklärt das Reaktionsverhalten derartiger Salze als ungesättigte Moleküle. Verstanden wird nun ebenfalls die gegenüber den

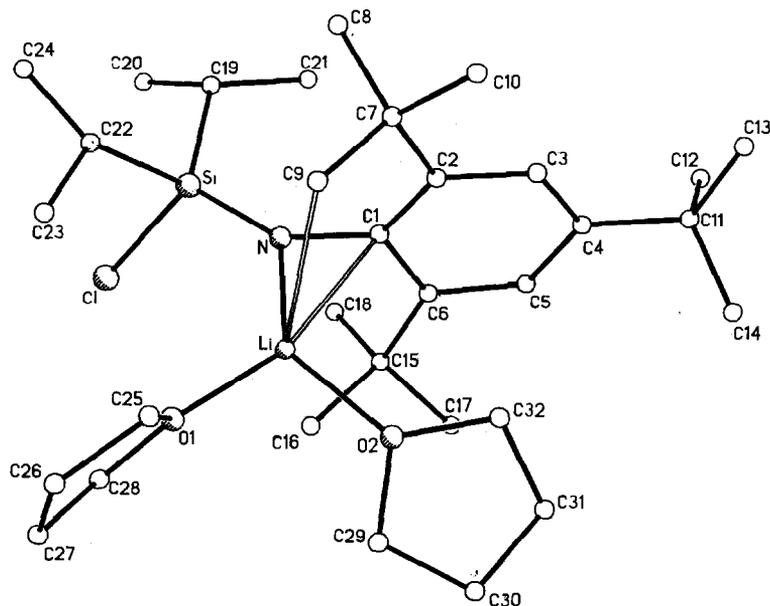


Fig. 2. Molekülstruktur III mit dem verwendeten Nummerierungsschema, ohne Wasserstoffatome. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Si-N 164.2(4), Si-Cl 206.5(3), Si-C(19) 190.0(6), Si-C(22) 192.8(10), N-Li 199.3(10), N-C(1) 139.1(6), Li-O(1) 193.7(10), Li-O(2) 196.9(9), Li-C(9) 274.7(11), Li-C(1) 246.6(10). N-Si-Cl 112.2(2), N-Si-C(19) 118.7(2), N-Si-C(22) 113.0(3), C(1)-N-Si 138.7(3), C(1)-N-Li 91.8(4), Si-N-Li 129.4(3), N-Li-O(1) 127.7(5), N-Li-O(2) 135.9(5), N-Li-C(9) 74.6(3), N-Li-C(1) 34.3(2).

Aminosilanen nach höherem Feld verschobene $^{29}\text{Si-NMR}$ (I: $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , TMS int.): -4.7 ; II: -26.9 ppm) und ins Tieffeld verschobene $^{19}\text{F-NMR-Resonanz}$ (I: $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , C_6F_6 int.) 17.1 ; II: 31.2 ppm) dieser Lithiumsalze. "Lithiumaminofluorsilane" [1] sind LiF-Addukte von Iminosilanen. In der Reaktion von II mit Me_3SiCl erfolgt ein Fluor-Chlor-Austausch unter Me_3SiF -Abspaltung und Erhalt des Salzcharakters. Im lithiierten Aminochlorsilan III orientiert sich das Lithiumatom zum Stickstoff.

In III (Fig. 2) ist das Lithiumatom in erster Koordinationssphäre dreifach, in zweiter Koordinationssphäre fünffach koordiniert. Das Lithiumsalz ist monomer und hat eine bemerkenswert kurze Si-N-Bindungslänge (164.2 pm). Der Si-N-C(1)-Winkel (138.7°) beweist den Amincharakter der Verbindung.

Röntgenstrukturbestimmung von III. $\text{C}_{32}\text{H}_{59}\text{ClLiNO}_2\text{Si}$, monoclin, Raumgruppe $P2_1/n$, Zelldimensionen a $1134.4(2)$, b $2348.7(4)$, c $1291.7(2)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98.37(1)^\circ$, V $3.4047(9) \times 10^9$ pm 3 , $D_{\text{ber}} = 1.09$ g/cm 3 , $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator})$ 1.70 cm $^{-1}$, 5989 unabhängige Reflexe, davon 3987 beobachtet ($F_0 \geq 4.5\sigma(F)$), $2\theta(\text{max}) = 50^\circ$, ω -scan Datensammlung (Nicolet R3 Vierkreisdiffraktometer). Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELXTL. Verfeinerung von 418 Parametern aller Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, wobei der Phenylring und alle Wasserstoffatome (isotrop mit dem 1.2-fachen U_{ij} -Tensor des zugehörigen C-Atoms) als starre Gruppen gerechnet wurden. Die anisotropen Thermalparameter der Methyl C-Atome der *trans*-*t*-Butylgruppe (C(12)–C(14)) sowie der Isopropylgruppe (C(23), C(24)) deuten auf eine Fehlordnung hin, die jedoch nicht aufgelöst werden konnte. $R = 0.104$, $R_w = 0.112$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0018F^2$, maximale Restelektronendichte 0.52 e/Å 3 .

Literatur

- 1 U. Klingebiel und A. Meller, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 313.
- 2 U. Klingebiel und A. Meller, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2430.
- 3 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 537.
- 4 U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 381.
- 5 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 (1977) 27.
- 6 U. Klingebiel, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 521.
- 7 W. Clegg, U. Klingebiel, C. Krampe und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 275.
- 8 U. Klingebiel und A. Meller, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 647, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 619.
- 9 U. Klingebiel und A. Meller, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 307, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 312.
- 10 U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2735.
- 11 W. Clegg, U. Klingebiel und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 423.
- 12 W. Clegg, U. Klingebiel, J. Neemann und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 47.
- 13 J. Neemann und U. Klingebiel, *Liebigs. Ann. Chem.*, (1980) 1978.
- 14 U. Klingebiel und D. Bentmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 123.
- 15 U. Klingebiel, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 950.
- 16 N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 143.
- 17 G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 419.
- 18 M. Hesse und U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 649.
- 19 (a) N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1053; (b) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 591.