

## Bicyclische Lithium-t-butylaminofluorsilane, Moleküle mit zwei- und vierfachkoordiniertem Lithium

D. Stalke, U. Klingebiel\* und G.M. Sheldrick

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

(Eingegangen den 18. September 1987)

### Abstract

Dimeric lithium-t-butylamino-di-t-butylfluorosilane,  $[(CMe_3)_2SiFLiNCMe_3]_2$ , adds one molecule of THF per dimer when crystallized from THF. A bicyclic compound is obtained with fourfold  $[F_2Li(THF)N]$  and twofold  $[NLiN]$  coordinated lithium. The Si(1)–N(1) bond length in the six-membered ring has the length expected for a  $>Si=N$  bond and is 5.4 pm shorter than the Si(2)–N(2) bond of the four-membered ring. The  $^7Li$  and the solid state  $^{13}C$  NMR spectra confirm the asymmetry of the molecule. NMR spectra in solution show an equilibration of the H, C, F and Si atoms, a feature which is consistent with fluctuation of Li(1)–N(1) and Li(1)–N(2) bonds. The THF adduct of lithiated t-butylamino-bis(methyltrimethylsilylamino)-fluorosilane exhibits similar NMR effects.

### Zusammenfassung

Dimeres Lithium-t-butylamino-di-t-butylfluorsilan,  $[(CMe_3)_2SiFLiNCMe_3]_2$ , addiert beim Kristallisieren aus THF pro Dimer ein Molekül THF. Es entsteht ein Bicyclus mit Lithium in Vier-  $[F_2Li(THF)N]$  und Zweifachkoordination  $[NLiN]$ . Die Si(1)–N(1)-Bindungslänge des sechsgliedrigen Ringes hat die Größenordnung einer  $>Si=N$ -Bindung und ist 5.4 pm kürzer als die Si(2)–N(2)-Bindung des viergliedrigen Ringes.  $^7Li$ - und Festkörper- $^{13}C$ -NMR-Aufnahmen bestätigen die Asymmetrie des Moleküls. Eine Äquilibrierung der H-, C-, F- und Si-Atome verdeutlichen Lösungs-NMR-Aufnahmen, ein Befund, der mit fluktuierender Li(1)–N(1)- und Li(1)–N(2)-Bindung zu erklären ist. Vergleichbare NMR-Daten liefert das THF-Addukt des lithiierten t-Butylamino-bis(methyl-trimethylsilylamino)-fluorsilan,  $[(Me_3SiNMe)_2-SiFLiNCMe_3]_2 \cdot THF$ .

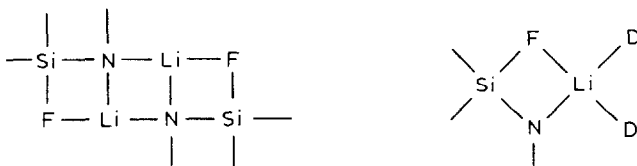
---

Zwei bemerkenswerte Eigenschaften haben Lithiumsalze von Aminen und Silylaminen. Gegenüber elektrophilen Zentren fungieren sie als starke Lewis-Basen und gegenüber Donor-Solventien als Lewis-Säuren [1]. Eine Folge dieser Eigenschaften

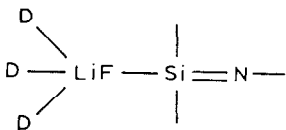
ist häufig die Oligomerisation der Lithiumsalze im kristallinen Zustand. Der Grad der Oligomerisation wird massgeblich von der Grösse der am Stickstoff gebundenen Organyl- bzw. Silylgruppen sowie vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst. Nucleophile Lösungsmittel, z.B. Ether führen aufgrund ihrer Bindung an das Lithiumatom in der Regel zur Erniedrigung des Oligomerisationsgrades [1,2].

Überraschungen bieten ebenfalls die Koordinationszahlen der Stickstoff- und Lithiumatome. Der Stickstoff erreicht in einigen Salzen eine Fünferkoordination [3]. Da die Valenzschale des N-Atoms jedoch nur vier Elektronenpaare aufnehmen kann, muss hier eine Elektronendefizit-Bindung existent sein. Das Li-Atom erreicht in einigen Salzen seine niedrigste, die Zweierkoordination [1,4].

Erste Lithiumsalze von lithiierten Aminofluorsilanen sind seit ca. 10 Jahren bekannt [4] und dienen seit dieser Zeit als vorzüglicher Synthesebaustein zahlreicher neuer Moleküle [5]. Im Gegensatz zu lithiierten Silylaminen, die im kristallinen Zustand aufgrund intermolekulare Wechselwirkung oligomerisieren, wird in diesen Salzen dem Li-Atom zusätzlich intramolekular die Base Fluor angeboten. Dies hat beträchtliche Auswirkungen auf die Kristallstrukturen der Verbindungen [4]. Werden die Salze aus unpolaren Lösungsmitteln synthetisiert, übernimmt das Fluoratom häufig die Funktion eines Donormoleküls, es entstehen tricyclische, dimere Moleküle [4].



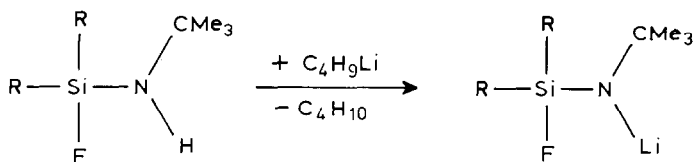
In Donorsolventien (D), z.B. THF, wird der Säure Lithium eine weitere Base zur Koordination angeboten. Dies führt auch bei lithiierten Aminofluorsilanen häufig zur Abnahme des Oligomerisationsgrades, zur Bildung von Monomeren und der Erhöhung der Koordinationszahl des Lithiumatoms [4]. Die mit der Abnahme des Oligomerisationsgrades und der Anlagerung der Donormoleküle verbundene Li-N-Bindungsspaltung wird elektronisch und sterisch beeinflusst. Hat der Stickstoff eine geringe Basizität, z.B. im Fall gebundener Aromaten, orientiert sich das Li-Atom ausschliesslich zur stärkeren Base Fluor. Es entstehen LiF-Addukte von Iminosilanen [5].



Im Rahmen dieser Arbeit diskutieren wir anhand von Struktur- und NMR-Daten den interessanten Fall der Addition eines Donormoleküls pro Dimer.

## Ergebnisse und Diskussion

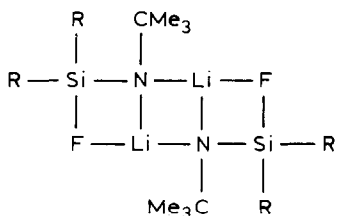
Die Aminofluorsilane **1** [6] und **2** [7] reagieren in *n*-Hexan mit *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li unter Bildung der Lithiumsalze **3** [2,6] und **4**:



( 1 [6] , 2 [7] )

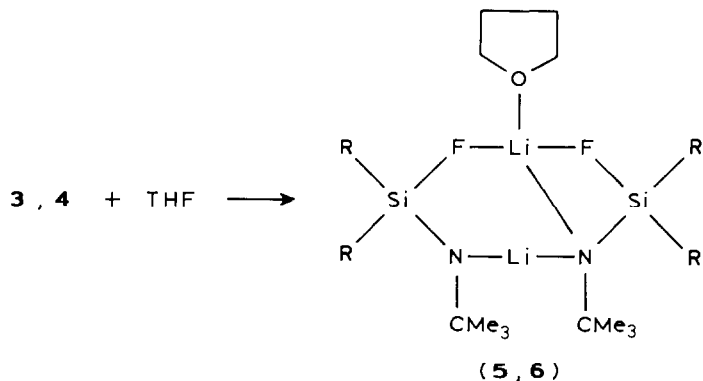
( 3 [2,6] , 4 )

3 is mässig in n-Hexan löslich und konnte spektroskopisch und strukturanalytisch charakterisiert werden [2]. 3 kristallisiert als tricyclisches Dimer.



( 3 )

Werden 3 und 4 in THF umkristallisiert, addieren sie jeweils pro Dimer ein Molekül THF unter Bildung von 5 und 6. Von 5 konnten wieder Einkristalle gezogen und eine Strukturanalyse durchgeführt werden, so dass hier erstmals die strukturverändernde Wirkung einer Basenanlagerung an ein Lithiumaminofluorsilan studiert werden kann.



	1, 3, 5	2, 4, 6
R	CMe <sub>3</sub>	NMeSiMe <sub>3</sub>

Die Struktur von 5 zeigt einen Bicyclus (Fig. 1). Ein LiNLiSiF-Sechsring bildet mit einem LiNSiF-Vierring einen Winkel von 105.4°.

Im Kristall liegt ein vierfach koordiniertes Lithiumatom neben einem zweifach koordinierten vor. Li(1) ist mit beiden Fluoratomen des Dimeren, einem Stickstoffatom und einem THF-Molekül verbunden. Li(2) ist nur mit beiden Stickstoffatomen

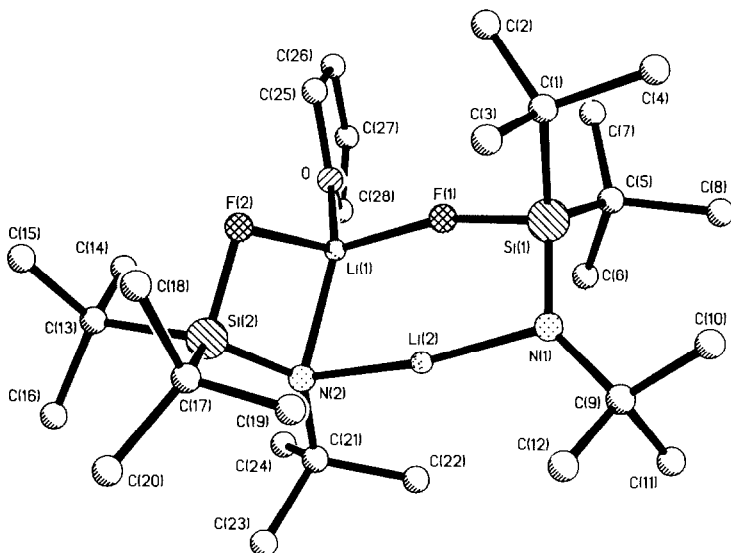


Fig. 1. Die Struktur des Bicyclus 5 im Festkörper.

des Dimeren koordiniert. Die Si(1)–N(1)-Bindung ist mit 162.7 pm um 5.4 pm kürzer als die Si(2)–N(2)-Bindung (Tab. 2) und im Bereich der  $\text{>Si=N}$ -Bindung von Iminosilanen. Die mittlere Si–F-Bindung beträgt 166.3 pm.

Die Winkel N(1)–Li(2)–N(2) beträgt  $166.3^\circ$  (Tab. 3). Somit liegt ein fast linear koordiniertes neben einem tetraedrisch koordinierten Lithiumatom vor. Der Li(1)–F(2)-Abstand ist mit 208.7 pm deutlich länger als der Li(1)–F(1)-Abstand mit 185.1 pm. Auch die Li(2)–N-Abstände weisen einen Unterschied von 7.2 pm auf. Da N(2) schon durch Li(1) koordiniert ist, bildet N(1) für Li(2) die stärkere Lewis-Base und bindet Li(2) stärker als N(2).

Die *t*-Butylgruppen bilden für das Li(2) eine Tasche. Es kommt zu einem in Lithium–Stickstoff-Verbindungen ungewöhnlich kurzem Li–H-Kontakt. Der Abstand Li(2) zu einem Methylwasserstoffatom am C(22) beträgt 212 pm und liegt damit im Bereich der gleichen Distanz in  $\text{Me}_4\text{BLi}$  [8].

Der Si–N–C-Winkel der kürzeren Si–N-Bindung ist in Richtung Iminosilanwinkel aufgeweitet ( $139.1^\circ$  gegenüber  $130.8^\circ$ ).

Die Atomkoordinaten, weitere Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 1–3 entnommen werden. Wichtige kristallographische Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Reflexintensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.069 pm) gesammelt. Die Struktur wurde mit Hilfe "Direkter Methoden" gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren mit allen Nicht-Wasserstoffatomen verfeinert. Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell mit festen isotropen Thermalparametern verfeinert. Das Gewichtsschema betrug  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ ; der *g*-Wert ist in Tabelle 4 angegeben.

Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterle-

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **5**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Si(1)	2306(3)	1997(3)	1071(2)	28(1)
Si(2)	3367(3)	2571(3)	-1203(2)	26(1)
F(1)	2662(5)	1444(5)	407(3)	32(2)
F(2)	3973(4)	1881(6)	-609(3)	32(2)
N(1)	1791(7)	3100(8)	773(4)	28(3)
N(2)	2251(7)	2323(7)	-1009(4)	18(2)
Li(1)	2752(16)	1000(16)	-433(9)	28(7)
Li(2)	2033(15)	2906(16)	-126(9)	28(7)
O	2839(6)	-525(7)	-454(4)	35(3)
C(1)	3500(9)	2113(11)	1582(6)	37(5)
C(2)	4119(11)	1114(14)	1531(7)	71(7)
C(3)	4003(10)	3118(13)	1359(7)	66(6)
C(4)	3369(11)	2230(12)	2311(6)	59(6)
C(5)	1510(10)	853(11)	1315(5)	36(5)
C(6)	734(10)	647(13)	751(7)	63(6)
C(7)	2030(12)	-240(12)	1471(8)	66(6)
C(8)	953(10)	1146(13)	1903(7)	59(6)
C(9)	1263(11)	4049(11)	990(6)	43(5)
C(10)	1499(10)	4272(12)	1705(6)	47(6)
C(11)	157(11)	3829(13)	879(7)	61(5)
C(12)	1507(14)	5048(13)	630(8)	90(8)
C(13)	3859(10)	1851(11)	-1925(6)	40(5)
C(14)	3666(9)	594(12)	-1870(7)	44(5)
C(15)	4946(12)	2004(15)	-1893(7)	74(7)
C(16)	3338(11)	2241(14)	-2589(6)	62(7)
C(17)	3814(9)	3997(10)	-1072(6)	30(4)
C(18)	4907(10)	4035(13)	-806(7)	54(5)
C(19)	3261(12)	4556(11)	-559(6)	56(6)
C(20)	3723(12)	4736(12)	-1670(7)	59(6)
C(21)	1330(9)	2420(11)	-1388(6)	33(5)
C(22)	561(10)	2527(13)	-918(6)	51(6)
C(23)	1263(9)	3419(10)	-1828(7)	38(5)
C(24)	1076(10)	1395(11)	-1790(6)	43(5)
C(25)	3573(13)	-1141(13)	-137(9)	84(7)
C(26)	3208(24)	-2266(18)	-83(23)	294(18)
C(27)	2391(21)	-2401(18)	-535(17)	167(14)
C(28)	2120(15)	-1301(17)	-696(11)	105(9)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel ein Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

gungsnummer CSD 52667 und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Von der Verbindung **5** wurde ein  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum mit 'Magic-Angle-Spinning' angefertigt. Die Probe wurde unter Argonatmosphäre präpariert. Dieses Spektrum (Fig. 2) bestätigt den Befund der Kristallstruktur. Geminale  $\text{SiCC}_3$ -Kerne liefern zwei Signale, die nicht durch eine Kopplung erklärt werden können. Auch die  $\text{NCC}_3$ -Kerne sind nicht äquivalent. Im Spektrum sind die Signale geminaler (d.h. C(1), C(17) und C(5), C(13)) tertiärer C-Atome am Si zu unterscheiden. Auch die NC-Kerne (Tab. 5) liefern zwei Signale, wobei nicht mit letzter Sicherheit auszuschliessen ist, dass es sich hier um quadrupolare Restauf-

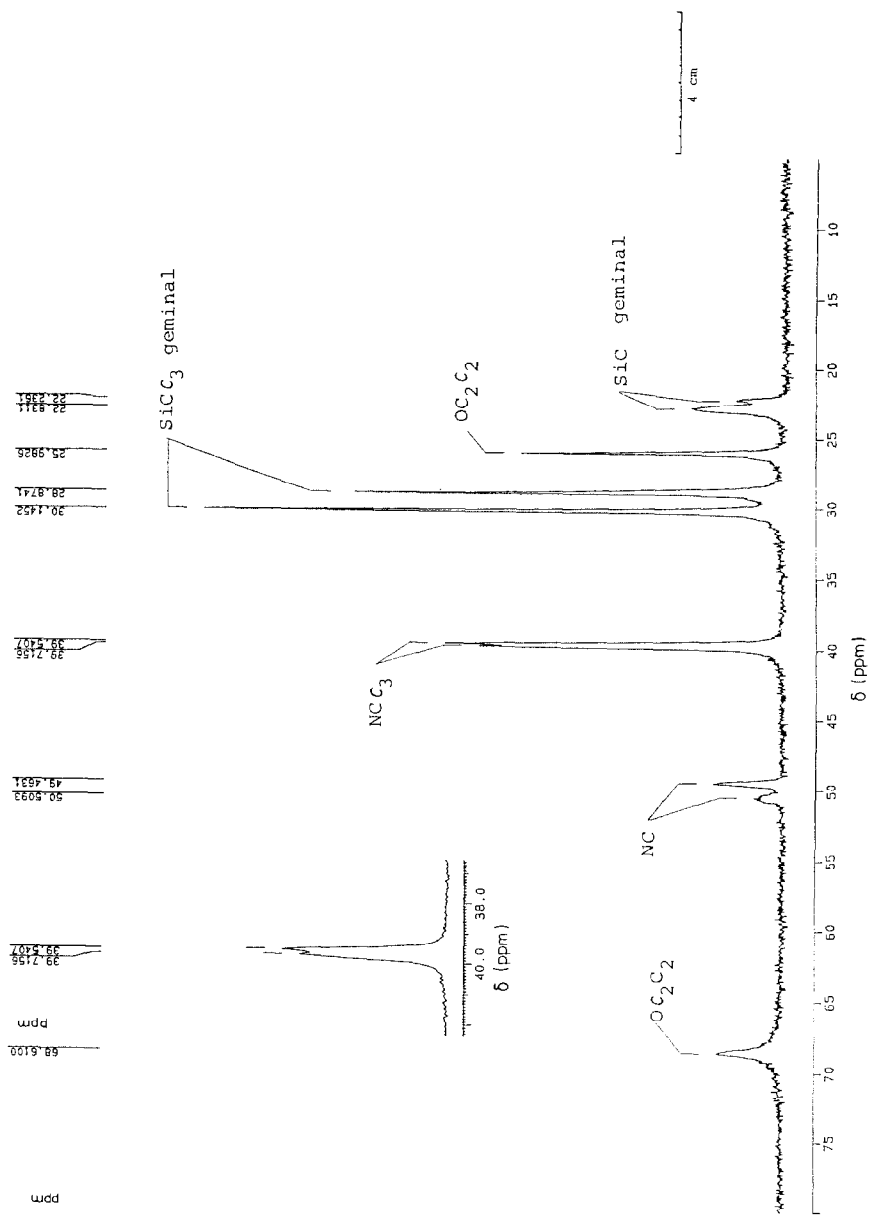


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum mit MAS von Verbindung 5.

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) von **5**

Si(1)–F(1)	165.9(7)	Si(1)–N(1)	162.7(10)
Si(1)–C(1)	190.8(13)	Si(1)–C(5)	189.1(14)
Si(2)–F(2)	166.7(7)	Si(2)–N(2)	168.1(10)
Si(2)–C(13)	192.7(14)	Si(2)–C(17)	186.7(13)
F(1)–Li(1)	185.1(21)	F(2)–Li(1)	208.7(23)
N(1)–Li(2)	195.2(22)	N(1)–C(9)	147.1(17)
N(2)–Li(1)	210.0(21)	N(2)–Li(2)	202.4(21)
N(2)–C(21)	145.8(15)	Li(1)–O	187.2(21)
O–C(25)	139.3(19)	O–C(28)	144.5(22)
C(1)–C(2)	151.0(21)	C(1)–C(3)	151.4(21)
C(1)–C(4)	155.3(18)	C(5)–C(6)	154.8(18)
C(5)–C(7)	154.5(20)	C(5)–C(8)	155.6(19)
C(9)–C(10)	152.2(18)	C(9)–C(11)	157.2(22)
C(9)–C(12)	149.3(21)	C(13)–C(14)	156.8(20)
C(13)–C(15)	153.2(21)	C(13)–C(16)	158.0(18)
C(17)–C(18)	158.4(19)	C(17)–C(19)	153.9(20)
C(17)–C(20)	153.6(19)	C(21)–C(22)	152.9(19)
C(21)–C(23)	152.7(18)	C(21)–C(24)	153.4(19)
C(25)–C(26)	147.7(29)	C(26)–C(27)	142.4(49)
C(27)–C(28)	143.2(31)		

spaltung handeln kann. Dieser Befund konnte mit einem  $^{13}\text{C}$ -NMR aus Lösung auch bei  $-72^\circ\text{C}$  nicht reproduziert werden. Auch bei tiefer Temperatur sind die  $\text{SiCC}_3$ - und  $\text{NCC}_3$ -Gruppen magnetisch äquivalent.

Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum aus Lösung liefert bei  $+32^\circ\text{C}$  ein Singulett bei 0.91 ppm. Wird die Probe gekühlt, so beginnt sich bei  $-40^\circ\text{C}$  (Fig. 3a) ein zweites Signal abzuzeichnen. Bei  $-72^\circ\text{C}$  kann man ein Singulett bei 1.33 ppm und ein pseudo-Triplett, das durch ein überlagertes Dublett vom Dublett entsteht, bei  $-0.18$  ppm unterscheiden (Fig. 3b). Die  $^{19}\text{F}$ -BB-entkoppelte Aufnahme (Fig. 3c)

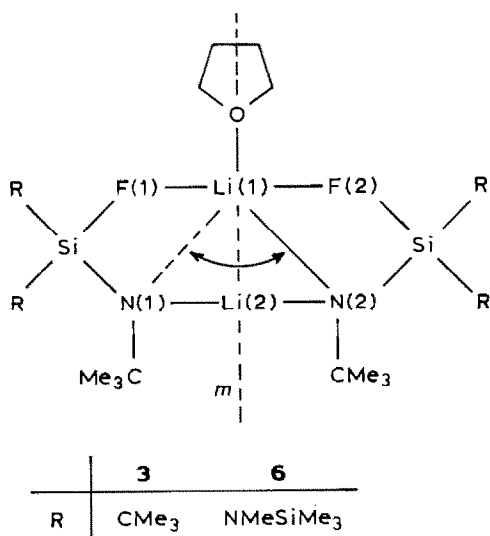


Tabelle 3

Bindungswinkel (°) von **5**

N(1)–Si(1)–F(1)	100.2(4)	C(1)–Si(1)–F(1)	100.4(5)
C(1)–Si(1)–N(1)	119.3(6)	C(5)–Si(1)–F(1)	98.7(5)
C(5)–Si(1)–N(1)	117.7(6)	C(5)–Si(1)–C(1)	114.5(6)
N(2)–Si(2)–F(2)	98.8(4)	C(13)–Si(2)–F(2)	98.9(5)
C(13)–Si(2)–N(2)	121.0(5)	C(17)–Si(2)–F(2)	102.9(5)
C(17)–Si(2)–N(2)	116.2(5)	C(17)–Si(2)–C(13)	113.8(6)
Li(1)–F(1)–Si(1)	164.2(8)	Li(1)–F(2)–Si(2)	91.2(6)
Li(2)–N(1)–Si(1)	99.0(8)	C(9)–N(1)–Si(1)	139.1(8)
C(9)–N(1)–Li(2)	121.9(9)	Li(1)–N(2)–Si(2)	90.4(7)
Li(2)–N(2)–Si(2)	112.2(7)	Li(2)–N(2)–Li(1)	79.8(8)
C(21)–N(2)–Si(2)	130.8(8)	C(21)–N(2)–Li(1)	127.4(9)
C(21)–N(2)–Li(2)	105.4(9)	F(2)–Li(1)–F(1)	98.2(9)
N(2)–Li(1)–F(1)	105.5(10)	N(2)–Li(1)–F(2)	74.8(7)
O–Li(1)–F(1)	109.0(10)	O–Li(1)–F(2)	117.1(11)
O–Li(1)–N(2)	140.9(11)	N(2)–Li(2)–N(1)	166.3(12)
C(25)–O–Li(1)	125.2(10)	C(28)–O–Li(1)	128.2(12)
C(28)–O–C(25)	105.8(12)	C(2)–C(1)–Si(1)	112.5(9)
C(3)–C(1)–Si(1)	107.4(9)	C(3)–C(1)–C(2)	110.4(12)
C(4)–C(1)–Si(1)	112.2(9)	C(4)–C(1)–C(2)	105.3(11)
C(4)–C(1)–C(3)	109.1(11)	C(6)–C(5)–Si(1)	108.0(9)
C(7)–C(5)–Si(1)	114.8(10)	C(7)–C(5)–C(6)	107.8(11)
C(8)–C(5)–Si(1)	113.1(9)	C(8)–C(5)–C(6)	105.5(11)
C(8)–C(5)–C(7)	107.2(11)	C(10)–C(9)–N(1)	111.9(11)
C(11)–C(9)–N(1)	109.7(11)	C(11)–C(9)–C(10)	107.4(11)
C(12)–C(9)–N(1)	110.3(12)	C(12)–C(9)–C(10)	107.9(11)
C(12)–C(9)–C(11)	109.5(12)	C(14)–C(13)–Si(2)	108.3(9)
C(15)–C(13)–Si(2)	109.6(9)	C(15)–C(13)–C(14)	107.2(12)
C(16)–C(13)–Si(2)	112.1(10)	C(16)–C(13)–C(14)	107.0(11)
C(16)–C(13)–C(15)	112.4(12)	C(18)–C(17)–Si(2)	112.3(9)
C(19)–C(17)–Si(2)	109.5(9)	C(19)–C(17)–C(18)	106.1(10)
C(20)–C(17)–Si(2)	115.5(9)	C(20)–C(17)–C(18)	105.8(11)
C(20)–C(17)–C(19)	107.1(11)	C(22)–C(21)–N(2)	107.5(10)
C(23)–C(21)–N(2)	113.2(10)	C(23)–C(21)–C(22)	108.0(11)
C(24)–C(21)–N(2)	112.4(11)	C(24)–C(21)–C(22)	106.2(11)
C(24)–C(21)–C(23)	109.2(10)	C(26)–C(25)–O	107.1(18)
C(27)–C(26)–C(25)	108.8(25)	C(28)–C(27)–C(26)	103.1(20)
C(27)–C(28)–O	111.9(18)		

zeigt, dass das Signal bei 1.33 ppm vom NLiN-Lithiumatom und das Signal bei –0.18 ppm vom FLiF-Lithiumatom stammt. Die  $J(\text{LiF})$ -Kopplung liegt bei 33 Hz. Das Tieftemperatur- $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt auch bei  $-72^\circ\text{C}$  ein Singulett bei –0.3 ppm. Die Fluorkerne sind, anders als die Lithiumkerne, auch bei tiefer Temperatur magnetisch äquivalent. Vergleichbare Ergebnisse zeigen die NMR-Spektren von **6**. Ungewöhnlich ist bei **6** die chemische Verschiebung für den  $^7\text{Li}$ -Kern mit 2.9 ppm, da  $^7\text{Li}$ -NMR-Verschiebungen kovalent gebundener Lithiumorganyle normalerweise nur einen kleinen Bereich ( $\pm 1$  ppm) überstreichen. Die NMR-spektroskopischen Befunde zeigen, dass **5** und **6** in Lösung Moleküle mit ‘fluktuierender’ Bindung sind.

Da für Li(1) die Stickstoffatome N(1) und N(2) gleichwertig sind, kommt es in Lösung durch ein schnelles Öffnen der Li(1)–N(2)-Bindung und Bilden einer



Tabelle 4

Wichtige kristallographische Daten der Verbindung **5**

Summenformel	$C_{28}H_{62}F_2Li_2N_2OSi_2$
$M$	550.86
Datensamml. bei $T$ (°C)	-80
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a$ (pm)	1403.6(1)
$b$ (pm)	1224.3(4)
$c$ (pm)	2086.2(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	95.25(12)
$\gamma$ (°)	90
$V$ (nm <sup>3</sup> )	3.570
$Z$	4
$\rho_{\text{ber.}}$ (Mg m <sup>-3</sup> )	1.025
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.182
Kristallgrösse (mm)	0.2 × 0.2 × 0.8
Anzahl der Reflexe	
gesammelte	5860
unabhängige	4648
beobachtete	2322
$F > p\sigma(F)$	$p = 4$
$2\theta_{\text{max.}}$ (°)	45
$R$	0.135
$R_w$	0.119
$g$	0.0006
verfein. Parameter	334
letzte Differenz-Fourier-Synthese	
grösstes Maximum (e nm <sup>-3</sup> )	$6 \times 10^3$
grösstes Minimum (e nm <sup>-3</sup> )	$5.9 \times 10^3$

Li(1)–N(1)-Bindung zu einer Äquilibrierung. Im Zeitmittel der NMR-Skala werden so die Fluor- und Kohlenstoffkerne magnetisch äquivalent, da das Molekül eine Spiegelebene besitzt. Die Lithiumkerne werden auch durch die Fluktuation der Li–N-Bindung magnetisch nicht äquivalent. Li(1) kann im Zeitmittel als fünffach koordiniert verstanden werden, Li(2) bleibt jedoch zweifach koordiniert. Die Struktur im Festkörper (Fig. 1 und 2) zeigt einen ‘eingefrorenen’ Zustand. Hier ist die Li–N-Bindung fixiert.

### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter trockenem N<sub>2</sub> durchgeführt. NMR-Spektren (30 proz. Lösungen in n-Hexan, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; TMS, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int.), Bruker AM-250 Kernresonanzgerät.

#### *Lithium-aminofluorsilane 5, 6*

0.01 mol **1** bzw. **2** in 40 ml n-Hexan werden unter N<sub>2</sub> mit 0.01 mol n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (15 proz. in n-Hexan) lithiiert. Der Reaktionsfortschritt wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion werden die Lithiumsalze in THF und anschliessend n-Hexan umkristallisiert.

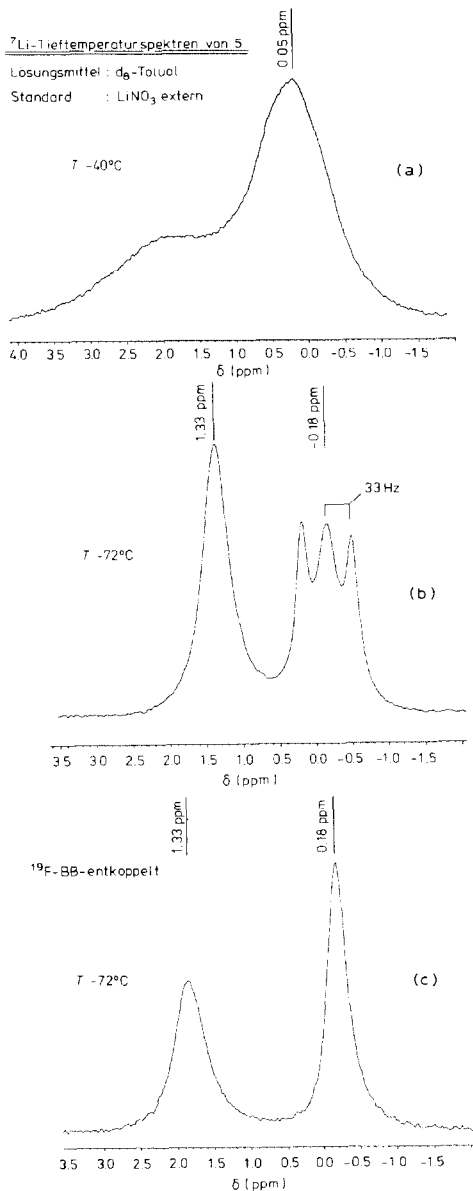


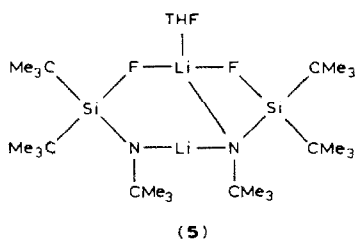
Fig. 3. <sup>7</sup>Li-NMR-Tiefemperaturspektren von **5** (Lösungsmittel: Toluol-*d*<sub>8</sub>; Standard: LiNO<sub>3</sub> extern).

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

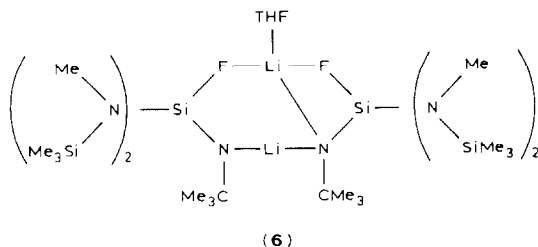
Herrn Finner von der Kali-Chemie Hannover danken wir für die Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR Messung von **5**.

Tabelle 5

 $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von **5** und **6**

$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	1.25 1.48 1.23; nach Integration 1THF/Dimer	$\text{SiCMe}_3$ $\text{NCMe}_3$ 3.42	$^4J(\text{HF})$  $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$	0.5 Hz
$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	22.5 29.6 38.8 49.6 25.1; auch bei $-72^\circ\text{C}$ keine weiteren Signale	$\text{SiC}$ $\text{SiCC}_3$ $\text{NCC}_3$ $\text{NC}$ 68.3	$^2J(\text{CF})$  $^3J(\text{CF})$ $\text{OC}_2\text{C}_2$	21.5 Hz  10.8 Hz
$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	-0.3 (auch bei $-72^\circ\text{C}$ Singulett)			
$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	-14.9		$J(\text{SiF})$	232.4 Hz
$\delta(^7\text{Li})$ (ppm)	32 $^\circ\text{C}$ : 0.91 (Sing.)			
$\delta(^{14}\text{N})$ (ppm)	-329 ( $\pm 1$ )			
$^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR und $^7\text{Li}$ -Tiefemperatur-NMR bei $T = -72^\circ\text{C}$				
$\delta(^{13}\text{C})$	22.24 22.83 25.98 28.87 30.15 39.54 39.72 49.46 50.51 68.61	$\text{SiC}$ } $\text{SiC}$ } $\text{OC}_2\text{C}_2$ $\text{SiCC}_3$ } $\text{SiCC}_3$ } $\text{NCC}_3$ $\text{NCC}_3$ $\text{NC}$ $\text{NC}$ $\text{OC}_2\text{C}_2$		geminal  geminal
$\delta(^7\text{Li})$	1.33 -0.18	$\text{NLiN}$ (Sing.) $\text{FLiF}$ (pseudo-Triplett) $J(\text{LiF}) \approx 33$ Hz		
$\delta(^7\text{Li})$	$^{19}\text{F}$ -BB-entkoppelt 1.33 -0.18	$\text{NLiN}$ (Sing.) $\text{FLiF}$ (Sing.)		

Tabelle 5 (Fortsetzung)



$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	0.24	SiMe <sub>3</sub>	$^5J(\text{HF})$	1.1 Hz	
	1.37	CMe <sub>3</sub>			
	2.62	NMe	$^4J(\text{HF})$ 1.8 Hz		
	1.44;	3.56	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		$\delta(^7\text{Li})$ 2.92 ppm (32° C)
	nach Integration 1 THF/Dimer				(in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	0.52	SiC	$^4J(\text{CF})$	1.8 Hz	
	31.91	NCC <sub>3</sub>			$\delta(^7\text{Li})$ (-80° C):
	37.31	NCC <sub>3</sub>			
	50.90	NC	$^3J(\text{CF})$	3.7 Hz	0.23 NLiN (Sing.)
	25.37;	68.53	OC <sub>2</sub> C <sub>2</sub>		
$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	42.01				0.88 FLiF (pseudo-Triplett) (in Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub> )
$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	-45.01	SiF	$J(\text{SiF})$	214.2 Hz	
	4.0	SiMe <sub>3</sub>			$J(\text{LiF}) \approx 50$ Hz

## Literatur

- 1 M.F. Lappert, M.J. Slade, A. Singh, J.L. Atwood, R.D. Rogers und R. Shakir, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 302 und dort zitierte Literatur.
- 2 D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch., im Druck und dort zitierte Literatur.
- 3 D.J. Brauer, H. Bürger, G.R. Liewald und J. Wilke, J. Organomet. Chem., 287 (1985) 305.
- 4 D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8 (1969) 378; R.D. Rogers, J.L. Atwood und R. Grüning, J. Organomet. Chem., 157 (1978) 229.
- 5 R. Boese und U. Klingebiel, J. Organomet. Chem., 315 (1986) C17.
- 6 U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 313.
- 7 U. Klingebiel und J. Neemann, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1155.
- 8 W.E. Rhine, G. Stucky und S.W. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6401.