

Journal of Organometallic Chemistry, 366 (1989) C15–C19
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 9849PC

Preliminary communication

**Lithio-di-t-butylfluorsilylphenylphosphan; im Kristall
 ein (SiFLiP)₂-Achtring**

D. Stalke, M. Meyer, M. Andrianarison, U. Klingebiel * und G.M. Sheldrick

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

(Eingegangen den 6. Februar 1989)

Abstract

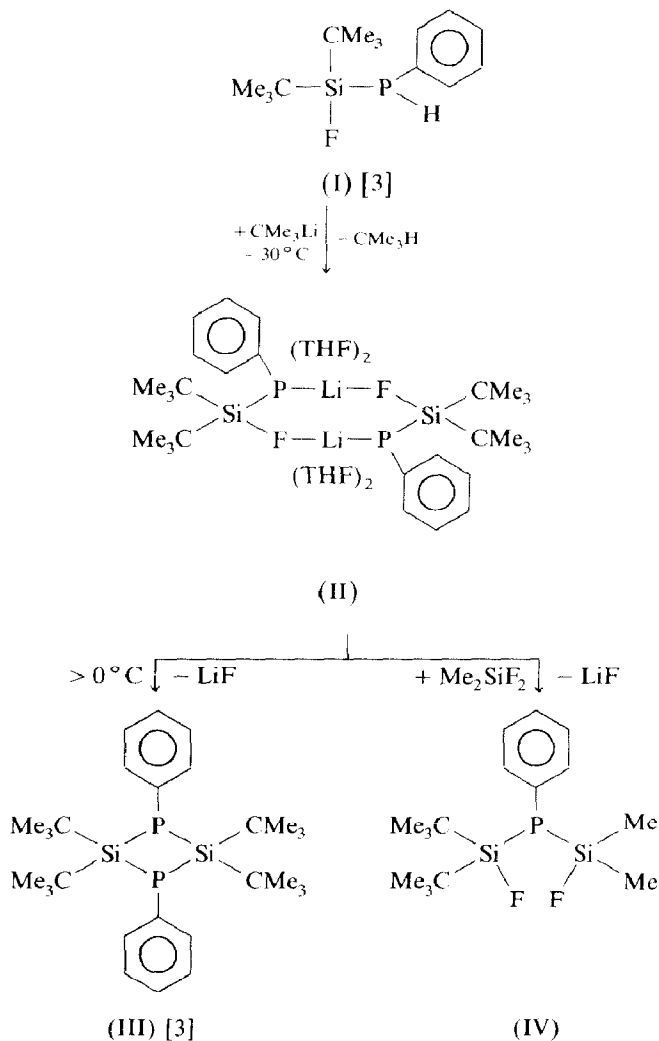
Di-t-butylfluorsilylphenylphosphane (I) reacts with CMe_3Li to give the lithium compound $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFLi}(\text{THF})_2\text{PC}_6\text{H}_5]_2$ (II) and butane. The crystal structure of II has been determined. The Si–P bond length (217.1 pm) in the eight-membered ring is extremely short. The Si–P spin coupling constant (84.12 Hz) in II is remarkably large. LiF elimination from II leads to the formation of the four-membered (Si–P) ring III. The bis(fluorosilyl)phosphane IV is formed in the reaction of II with Me_2SiF_2 .

Silicium- und phosphorfunktionelle Silylphosphane des Typs >SiHal-PH- galten bis in die achtziger Jahre als instabil und wurden erst kürzlich synthetisiert [1–4]. Ihre Stabilisierung erfolgte weitgehend kinetisch. Es zeigte sich, daß speziell beim Einsatz von Fluorsilanen thermisch stabile Fluorsilylphosphane gebildet werden [1–3]. Lithiierte Derivate wurden bisher nur als Reaktionsintermediate bei der Darstellung von 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutanen [1–3] und von Phosphasilenen [4] formuliert.

Jüngste Ergebnisse aus Untersuchungen der (SiFLiN)-Spezies [5–7], veranlaßten uns, die analogen Phosphorverbindungen zu studieren.

Ergebnisse und Diskussion

Wir lithiierten Di-t-butylfluorsilylphenylphosphan (I) [3] mit CMe_3Li in Pentan bei -30°C , erwärmten langsam auf 0°C und lösten bei dieser Temperatur die Lithium-Verbindung II durch Zugabe von THF. Durch erneutes Kühlen auf -20°C konnte II einkristallin isoliert werden. Höhere Temperaturen als 0°C führen unter LiF-Abspaltung zur Bildung des viergliedrigen (Si–P)-Ringes III [3].



Als Mechanismus der Bildung von III wird die (2 + 2)Cycloaddition eines intermediären Silaphosphens angenommen. Silaphosphene wurden in Reaktionen von Halogensilylphosphanen mit Lithiumorganyle NMR-spektroskopisch bereits nachgewiesen [4,8].

Mit Difluordimethylsilan reagiert II unter Substitution und der Bildung des Disilylphosphans IV.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von einkristallinem II bei -80°C veranschaulicht Fig. 1.

Der Achtring besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Si-F-Li- und Li-P-Si-Ebenen bilden einen Winkel von 35.7°. Die Phenylgruppen sind in *trans*-Stellung. Lithium ist sowohl am Fluor als auch am Phosphor gebunden und sättigt seine Koordinationssphäre mit zwei THF-Molekülen ab. Die Li-F-Bindung ist mit 190.4 pm kurz. Die Orientierung des Lithiumatoms zum Fluor bewirkt eine Streckung der SiF- (160.6 pm) und eine Verkürzung der Si-P-Bindung, die mit 217.1 pm unseres Wissens die bisher geringste gemessene Si-P-Distanz ist und sicherlich Doppelbindungsanteile besitzt.

Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachin-

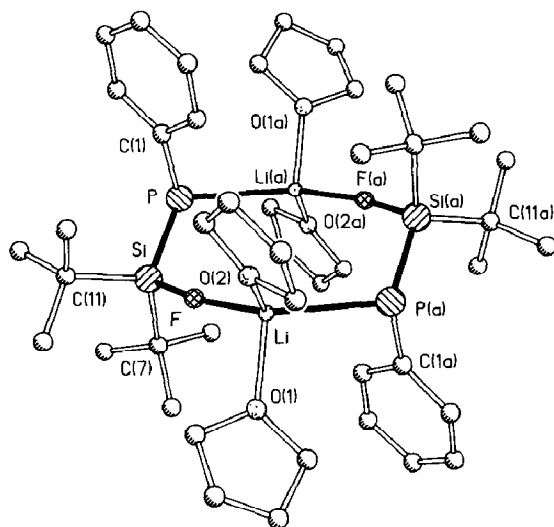


Fig. 1. Molekülstruktur von II im Kristall.

formationzentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53296, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der kurze Si–P-Abstand und die Orientierung des Lithiumatoms zum Fluoratom haben NMR-spektroskopisch auf die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten einen bemerkenswerten Einfluß. Die Entschirmung des Fluorkerns durch die Lithiumbindung führt zu einer Tieffeldverschiebung der ^{19}F -Resonanz in II von ca. 16 ppm gegenüber der von I. Drastisch ist die Zunahme der Kopplungskonstanten ($J(\text{SiP})$ 84.1 Hz) von II gegenüber der von I ($J(\text{SiP})$ 46.8 Hz). Von I nach II erfährt der ^{31}P -Kern eine starke Hochfeld- und der ^{29}Si -Kern eine beachtliche Tieffeldverschiebung (I: $\delta(^{31}\text{P}) -143.3$, $\delta(^{29}\text{Si}) 32.7$, II: $\delta(^{31}\text{P}) -153.8$, $\delta(^{29}\text{Si}) 41.9$). Verursacht durch die Chiralität des Phosphors in I und IV zeigen die t-Butylgruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Experiment unterschiedliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten. In II sind die CMe_3Si -Gruppen bei Raumtemperatur äquivalent. Bei Raumtemperatur tritt keine Li–P-Kopplung auf. ^7Li - und ^{31}P -NMR-Aufnahmen bei -80°C zeigen ein Li–P-Dublett bzw. P–Li-Quartett.

Diese Befunde weisen auf eine Lockerung der P–Li-Bindung in Lösung hin.

Experimenteller Teil

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

Kristallstrukturanalyse. Datensammlung: bei -85°C auf einem Stoe-AED-Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung (λ 71.069 pm); gesammelte Reflexe: 4644; Raumgruppe: $P2_1/n$; a 1136.3(4); b 1736.6(10); c 1259.3(2) pm; β $93.94(2)^\circ$; V 2.48 nm^3 ; $Z = 2$; $2\theta_{\text{max}}$ 50° ; verfeinerte Parameter: 253 mit 3031 unabhängigen beobachteten Reflexen; $R = 0.106$; $R_w = 0.095$, wobei $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ mit $g = 0.0003$.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von II

P—C(1)	184.7 (6)	P—Si	217.1 (2)
P—Li(a)	261.7 (10)		
	192.9 (7)	Si—F	166.6 (4)
F—Li	190.4 (11)	Li—O(1)	198.2 (10)
Li—O(2)	197.9 (11)		
C(1)—P—Si	103.2 (2)	C(1)—P—Li(a)	102.8 (3)
Si—P—Li(a)	115.6 (2)		
		C(7)—Si—F	103.6 (2)
P—Si—F	113.8 (2)	Si—F—Li	165.5 (4)
C(11)—Si—F	100.1 (2)	F—Li—O(2)	111.2 (5)
F—Li—O(1)	101.1 (5)	F—Li—P(a)	131.1 (5)
O(1)—Li—O(2)	98.8 (5)	O(2)—Li—P(a)	106.7 (4)
O(1)—Li—P(a)	102.5 (4)		

Lithium-fluorsilylphosphan II

0.01 mol Di-*t*-butylfluorsilylphenylphosphan (I) in 30 ml *n*-Hexan werden bei 0°C mit 0.01 mol *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. in *n*-Pentan) versetzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Lithierung ist nach ca. 1 h quantitativ. Die Lithiumverbindung II wird durch Umkristallisation aus einem *n*-Hexan/THF-Gemisch (3/1) bei -20°C in Kristallen erhalten. Ausbeute: 2 g (80%); ^1H -NMR: δ 1.36 CMe_3 , 1.40 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, 3.50 $\text{O}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_2$, 7.5 C_6H_5 ; ^7Li -NMR: δ 0.8 (s, Raumtemp.), 0.5 (d, -90°C , $J(\text{LiP})$ 49.4 Hz); ^{13}C -NMR: δ 24.55 ($^2J(\text{CF})$ 9.32, $^2J(\text{CP})$ 16.22 Hz), 29.86 SiCC_3 , ^{19}F -NMR: δ +1.60 ($^2J(\text{PF})$ 14.4 Hz); ^{29}Si -NMR: δ 41.89 ($J(\text{SiP})$ 84.12, $J(\text{SiF})$ 353.06 Hz); ^{31}P -NMR: δ -153.81 ($J(\text{PLi})$ 49.4 Hz bei -90°C).

Bis(fluorsilyl)phosphan IV

0.01 mol II in 50 ml *n*-Hexan/THF werden bei 0°C mit Me_2SiF_2 versetzt. NMR-spektroskopisch ist die Reaktion nach 20 min beendet. IV wird destillativ gereinigt. Ausbeute: 3 g (15%). $\text{Kp} = 80^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar; MS (70 eV): m/z 346(1) M^+ ; ^1H NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ 0.42 Me ($^3J(\text{HF})$ 7.17, $^3J(\text{HP})$ 0.42 Hz), 0.44 Me ($^3J(\text{HF})$ 7.17, $^3J(\text{HP})$ 0.43 Hz), 1.02 CMe_3 ($^4J(\text{HF})$ 1.1, $^4J(\text{HP})$ 0.6 Hz), 1.12 CMe_3 ($^4J(\text{HF})$ 1.5 Hz), 7.5 C_6H_5 ; ^{19}F -NMR (CDCl_3 ; C_6F_6 int): δ -9.33 ($^2J(\text{PF})$ 0.35 Hz), 13.97 ($^2J(\text{PF})$ 36.9 Hz). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): δ -142.0 ($^2J(\text{PF})$ 36.9, 3.5 Hz).

Dank. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Alexander von Humboldt-Stiftung und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.

Literatur

- 1 W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel und G.M. Sheldrick, Chem. Ber., 116 (1983) 146.
- 2 U. Klingebiel und N. Vater, Angew. Chem., 94 (1982) 870, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 857.
- 3 U. Klingebiel und N. Vater, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1557.

- 4 C.N. Smit und F. Bickelhaupt, *Organometallics*, 6 (1987) 1156.
- 5 D. Stalke, U. Klingebiel und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 37.
- 6 R. Boese und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C17.
- 7 D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 1237.
- 8 R. Boese, D. Blaser, M. Andrianarison und U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, eingereicht.