

# Lithium-*N*-(fluorsilyl)pentafluoraniline – Synthese und Kristallstruktur

Dietmar Stalke, Uwe Klingebiel\* und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 14. März 1988

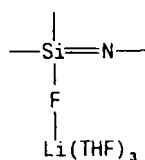
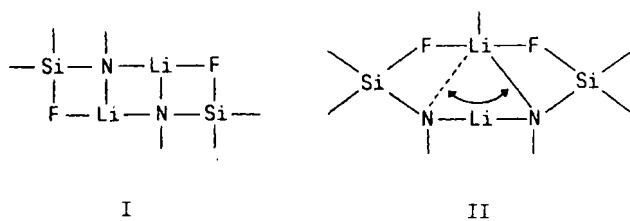
Fluorsilylpentafluoraniline [ $R_2SiFNHC_6F_5$ ,  $R = CMe_3$  (1),  $CHMe_2$  (2)] entstehen in der Reaktion der Difluorsilane mit lithiiertem Pentafluoranilin. 1 und 2 reagieren mit  $n-C_4H_9Li$  zu ihren Lithiumverbindungen (3, 4) und  $C_4H_{10}$ . Die Kristallstrukturanalyse von 3 zeigt Lithium mit 2 THF und einem Stickstoff koordiniert; kurze  $Li \cdots F$ -Wechselwirkungen werden mit  $F(Si)$  und mit einem *ortho*- $F(C)$  der  $C_6F_5$ -Gruppe beobachtet.

Erste Röntgenstrukturuntersuchungen von lithiierten Aminofluorsilanen lieferten folgende Ergebnisse:

a) Aus unpolaren Lösungsmitteln, z. B. aus *n*-Hexan kristallisieren Lithium-Verbindungen der *tert*-Butylamino-fluorsilane dimer über die  $Li-N$ -Bindung<sup>1)</sup>. Durch die Lithium-Koordination an das Fluor entstehen Tricyclen (I).

b) Bei der Kristallisation von I aus THF wird pro Dimer ein Molekül THF addiert. Es entstehen Bicyclen mit vier- und zweifachkoordiniertem Lithium<sup>2)</sup>. Eine  $Li-N$ -Bindung ist in Lösung fluktuierend (II).

c) Lithium-Verbindungen der Arylamino-fluorsilane kristallisieren aus THF als  $LiF$ -Addukte von Iminosilanen (III)<sup>3)</sup>.



III

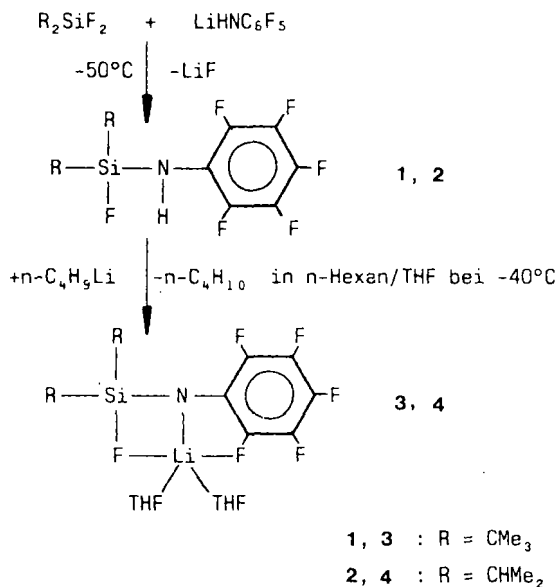
Diese Resultate der Kristallstrukturanalyse beweisen, daß die Verringerung der Basizität des N-Atoms und die Donorwirkung des Solvens eine Schwächung der  $Li-N$ -Bindung bewirken. Die vollständige Loslösung des elektropositiven Li-Atoms vom Stickstoff und seine Wanderung zum elektronegativen F-Atom wird bei Arylamino-fluorsilanen erreicht und sollte bei Pentafluorphenylgruppen ebenfalls zu

## Lithium *N*-(Fluorsilyl)pentafluoroanilines – Synthesis and Crystal Structure

Fluorsilylpentafluoroanilines [ $R_2SiFNHC_6F_5$ ,  $R = CMe_3$  (1);  $CHMe_2$  (2)] are obtained in the reaction of the difluorosilanes with lithiated pentafluoroanilines. 1 and 2 react with  $n-C_4H_9Li$  to give their lithium compounds (3, 4) and  $C_4H_{10}$ . The crystal structure determination of 3 shows lithium coordinated by two THF and one nitrogen; short  $Li \cdots F$  interactions with  $F(Si)$  and with an *ortho*- $F(C)$  of the  $C_6F_5$  group were also observed.

beobachten sein. Wir synthetisierten daher Pentafluoroanilino-fluorsilane und führten die Kristallstrukturanalyse einer lithiierten Verbindung durch.

Isopropyl- und *tert*-Butyldifluorsilane reagieren schon bei tiefen Temperaturen mit lithiiertem Pentafluoranilin unter  $LiF$ -Eliminierung zu den Fluorsilylaminen 1 und 2, die im Hochvakuum unzersetzt als farblose Flüssigkeiten destillieren.



Die Lithiierung von 1 und 2 erfolgt bei verminderter Temperatur in *n*-Hexan/THF mit  $n-C_4H_9Li$ .

3 und 4 werden durch Kristallisation erhalten und durch Umkristallisation aus unpolaren Lösungsmitteln gereinigt.

### Kristallstruktur der Lithiumverbindung 3

3 wird in ockerfarbenen Kristallen aus *n*-Hexan erhalten. Im Kristall ist 3 monomer (Abb.). Das Lithiumatom ist an das Stickstoffatom des Fluorsilylamins gebunden. Zusätz-

lich koordinieren zwei THF-Moleküle. Das N-Atom und die beiden O-Atome der Solvens-Moleküle bilden mit dem Lithiumatom eine Ebene. Die Spitzen einer verzerrten trigonalen Bipyramide (Tab. 2) um das Li besetzen zwei Fluoratome. F(1), Li, F(2) und N bilden ebenfalls eine Ebene.

Die Li-F-Abstände (Tab. 2) sind bei Li-F(1) mit 238.6 pm und bei Li-F(2) mit 227.3 pm verhältnismäßig groß. Die Bindung ist vorwiegend elektrostatischer Natur. Die Di-tert-butylfluorsilylgruppe ordnet sich auch aus sterischen Gründen gestaffelt zum Phenylring an, doch sucht das elektropositive Lithiumatom die Koordination zu beiden elektronegativen Fluoratomen.

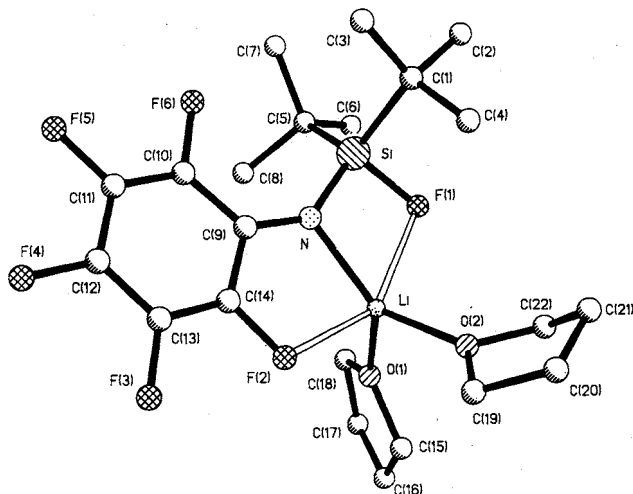


Abb. Struktur von 3 im Kristall

Tab. 1. Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2$ ]<sup>a)</sup>

	x	y	z	U(eq)
Si	911(2)	3314(2)	8601(1)	237(8)
N	730(5)	4755(6)	8507(3)	301(27)
F(1)	-265(5)	2901(4)	8046(2)	396(19)
Li	-837(16)	4910(18)	7878(8)	556(67)
O(1)	-1045(6)	4899(7)	6921(3)	625(21)
C(15)	-2122(16)	5372(16)	6506(8)	1372(63)
C(16)	-1973(15)	5268(15)	5840(9)	1332(62)
C(17)	-936(12)	4497(12)	5788(6)	859(44)
C(18)	-307(10)	4313(10)	6508(6)	604(34)
O(2)	-2501(6)	5036(6)	8047(3)	528(20)
C(19)	-3112(10)	6030(10)	8272(6)	635(35)
C(20)	-4034(11)	5578(10)	8671(6)	813(42)
C(21)	-3895(13)	4316(12)	8666(7)	1014(50)
C(22)	-3310(12)	4065(12)	8058(7)	868(44)
C(9)	1299(8)	5763(8)	8715(4)	246(33)
C(10)	2453(8)	5912(8)	9117(5)	303(34)
C(11)	2970(9)	6970(8)	9307(5)	388(37)
C(12)	2380(9)	8004(8)	9093(5)	399(38)
C(13)	1239(9)	7927(8)	8707(5)	343(38)
C(14)	755(8)	6855(8)	8517(5)	266(34)
F(2)	-354(5)	6816(5)	8123(3)	434(21)
F(3)	614(5)	8909(5)	8494(3)	513(24)
F(4)	2893(6)	9050(5)	9269(3)	602(26)
F(5)	4080(5)	7031(5)	9691(3)	585(25)
F(6)	3088(5)	4932(5)	9358(3)	479(23)
C(1)	511(8)	2726(8)	9411(5)	347(36)
C(2)	438(9)	1376(8)	9405(5)	439(40)
C(3)	1371(10)	3131(9)	10025(5)	557(44)
C(4)	-769(9)	3164(9)	9457(5)	535(44)
C(5)	2264(9)	2629(8)	9297(5)	276(35)
C(6)	1899(10)	1549(9)	7865(5)	550(45)
C(7)	3309(9)	2245(8)	8849(5)	398(40)
C(8)	2786(9)	3530(9)	7851(5)	450(40)

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

Aus diesem Grund kommt es zu keiner eindeutigen Li-F-Bindung mit dem Fluoratom der Silylgruppe wie bei anderen Fluorsilylaminen. Durch die zusätzliche Wechsel-

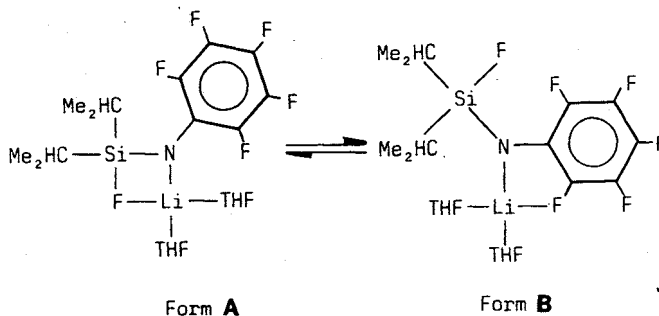
wirkung mit dem F(2)-Atom des Rings ist das Lithiumatom über dem N „eingespannt“. Die Si-N-Bindung (Tab. 2) ist mit 166.2 pm gegenüber einer Si-N-Einfachbindung deutlich verkürzt, und der Si-N-C(9)-Winkel (Tab. 2) ist mit 140.1° in Richtung Iminosilanwinkel<sup>3)</sup> aufgeweitet.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]

Si-N	166.2 (7)	Si-F(1)	164.1 (5)
Si-C(1)	188.8 (10)	Si-C(5)	188.7 (10)
N-Li	198.3 (18)	N-C(9)	134.5 (11)
Li-O(1)	190.8 (18)	Li-O(2)	194.2 (20)
Li-F(1)	238.6 (10)	Li-F(2)	227.3 (10)
C(9)-C(10)	140.8 (12)	C(9)-C(14)	141.2 (12)
C(10)-C(11)	136.2 (13)	C(10)-F(6)	136.6 (10)
C(11)-C(12)	138.3 (13)	C(11)-F(5)	134.4 (11)
C(12)-C(13)	137.5 (13)	C(12)-F(4)	134.3 (11)
C(13)-C(14)	136.5 (13)	C(13)-F(3)	135.0 (11)
C(14)-F(2)	135.1 (10)		
F(1)-Si-N	97.9(3)	C(1)-Si-N	114.1(4)
C(1)-Si-F(1)	102.2(3)	C(5)-Si-N	117.4(4)
C(5)-Si-F(1)	104.2(3)	C(5)-Si-C(1)	116.9(4)
Li-N-Si	103.7(7)	C(9)-N-Si	140.1(6)
C(9)-N-Li	116.1(8)	O(1)-Li-N	126.2(11)
O(2)-Li-N	130.9(10)	O(2)-Li-O(1)	102.8(8)
C(14)-C(9)-C(10)	111.2(8)	C(11)-C(10)-C(9)	124.7(8)
F(6)-C(10)-C(9)	118.2(7)	F(6)-C(10)-C(11)	117.1(7)
C(12)-C(11)-C(10)	120.8(8)	F(5)-C(11)-C(10)	120.7(8)
F(5)-C(11)-C(12)	118.5(8)	C(13)-C(12)-C(11)	117.7(9)
F(4)-C(12)-C(11)	121.1(8)	F(4)-C(12)-C(13)	121.2(8)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(8)	F(3)-C(13)-C(12)	120.2(8)
F(3)-C(13)-C(14)	119.7(8)	C(13)-C(14)-C(9)	125.4(8)
F(2)-C(14)-C(9)	116.3(7)	F(2)-C(14)-C(13)	118.2(8)
F(1)-Li-F(2)	147.1(6)	O(1)-Li-F(1)	97.0(4)
O(2)-Li-F(1)	106.6(6)	O(1)-Li-F(2)	102.1(4)
O(2)-Li-F(2)	95.1(4)		

Die Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Das <sup>19</sup>F-Tiefemperatur-NMR-Spektrum von 4 liefert Hinweise auf folgendes Gleichgewicht.



Die „Koaleszenz“ dieses Gleichgewichts ist bei -70°C erreicht. Bei -90°C liefert das SiF ein breites Signal bei ca. -1 ppm und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> drei scharfe Signale bei 3.70, -4.20 und -27.52 ppm. Dieser Befund spricht für die Form A, da die N-C(9)-Bindung frei drehbar ist.

In Form B liefert das SiF ein scharfes Signal bei -3.25 ppm, und die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Signale sind sehr breit (-6.5, -8.3, -19.5 ppm). Diese Verbreiterung der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Signale zeigt, daß in B die Rotation um die N-C(9)-Bindung bereits eingeschränkt ist, die Si-N-Bindung jedoch frei drehbar ist. Tiefere Temperaturen als -90°C wurden nicht erreicht. <sup>6</sup>Li-, <sup>7</sup>Li- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei -70°C zeigen zwar eine Verbreiterung der Signale, doch nicht äquivalente Li- und C-Kerne können nicht unterschieden werden.

Der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Massenspektren: CH-5-Spektrometer, Varian. — NMR-Spektren: 30%ige Lösungen in  $C_6H_6/C_6D_6$ , TMS,  $C_6F_6$  int., Bruker WP-80- oder AM-250-Kernresonanzgerät. Die Molmassen von **1** und **2** wurden massenspektrometrisch bestimmt. — Die Reinheit von **1–4** wurde NMR-spektroskopisch überprüft.

*Anilinofluorsilane 1 und 2*: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer werden 0.1 mol Difluorsilan in 50 ml *n*-Hexan mit 0.1 mol lithiiertem Pentafluoranilin in 100 ml *n*-Hexan/THF bei  $-50^\circ C$  versetzt. Nach erfolgter Zugabe wird das Reaktionsgemisch unter Rühren innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. **1** und **2** werden durch Destillation bei 0.01 mbar über eine 30-cm-Vigreuxkolonne gereinigt.

*N*-(*Di-tert-butylfluorsilyl*)pentafluoranilin (**1**): Sdp.  $61^\circ C/0.01$  mbar, Ausb. 31.9 g (93%). — MS:  $m/z$  (%) = 343 (18) [ $M^+$ ]. — IR (kapillar):  $3380\text{ cm}^{-1}$  (NH). —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 0.92 (d,  $^4J_{HF}$  = 1.1 Hz,  $CH_3$ ), 3.05 (NH). —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 20.87 (d,  $^2J_{CF}$  = 14.5 Hz, SiC), 27.12 ( $CC_3$ ), 121.7, 135.7, 137.4, 140.4 ( $C_6$ ). —  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  = 9.27 (*o*- $C_6F_2$ ), -3.05 (*m*- $C_6F_2$ ), -6.35 (*p*- $C_6F$ ), -3.34 (SiF). —  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  = -1.0 (d,  $J_{SiF}$  = 311.3 Hz).

$C_{14}H_{19}F_6NSi$  (343.4) Ber. C 48.97 H 5.58 Gef. C 48.83 H 5.43

*N*-(*Fluordiisopropylsilyl*)pentafluoranilin (**2**): Sdp.  $54^\circ C/0.01$  mbar, Ausb. 27.7 g (88%). — MS:  $m/z$  (%) = 315 (55) [ $M^+$ ]. — IR (kapillar):  $3400\text{ cm}^{-1}$  (NH). —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 0.96 ( $CH_3$ ), 3.44 (SiCH), 3.70 (NH). —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 12.69 (dt,  $^2J_{CF}$  = 15.6 Hz,  $^5J_{CF}$  = 3.5 Hz, SiC), 16.68, 16.83 ( $CC_2$ ), 121.6, 132.8, 138.5, 138.9 ( $C_6$ ). —  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  = 6.02 (*o*- $C_6F_2$ ), -3.42 (*m*- $C_6F_2$ ), -9.13 (*p*- $C_6F$ ), 2.20 SiF (t,  $^5J_{FF}$  = 12.4 Hz). —  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  = 2.0 (d,  $J_{SiF}$  = 303.3 Hz).

$C_{12}H_{13}F_6NSi$  (315.3) Ber. C 45.71 H 4.79 Gef. C 45.68 H 4.73

*Lithium-Verbindungen 3 und 4*: Im 100-ml-Schlenkcolben mit Claisen-Aufsatz, Rückflußkühler und Septum werden 0.05 mol **1** bzw. **2** in ca. 30 ml *n*-Hexan vorgelegt und bei  $-40^\circ C$  durch das Septum unter ständigem Rühren mit 0.05 mol *n*- $C_4H_9Li$  (15% in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird durch das Septum so viel THF zugegeben, bis sich die Lithium-Verbindungen in der Hitze lösen. Bei Raumtemp. kristallisieren **3** und **4** aus dem *n*-Hexan/THF-Gemisch. Durch erneute Kristallisation aus *n*-Hexan werden sie rein erhalten.

*Lithium-N*-(*di-tert-butylfluorsilyl*)pentafluoranilin (**3**): Schmp.  $71^\circ C$  (Zers.), Farbe: ocker, Ausb. 21.9 g (89%). —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 1.22 (d,  $^4J_{HF}$  = 1.24 Hz,  $CH_3$ ), 1.37, 3.45 [ $O(CH_2CH_2)_2$ , nach Integration 2 THF]. —  $^7Li$ -NMR:  $\delta$  = 0.35. —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 22.29

(d,  $^2J_{CF}$  = 19.1 Hz, SiC), 28.54 (q,  $^3J_{CF}$  = 1.9 Hz,  $CH_3$ ), 25.39, 68.26 ( $OC_2C_2$ ), 128.4, 134.4, 139.1, 141.8 ( $C_6$ ). —  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  = -2.43 (*o*- $C_6F_2$ ), -7.33 (*m*- $C_6F_2$ ), -26.23 (*p*- $C_6F$ ), 5.06 (t,  $^5J_{FF}$  = 1.8 Hz, SiF). —  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  = -2.35 (d,  $J_{SiF}$  = 248.9 Hz). —  $C_{27}H_{34}F_6LiNO_2Si$  (493.5).

*Lithium-N*-(*fluordiisopropylsilyl*)pentafluoranilin (**4**): Schmp.  $38^\circ C$  (Zers.), Farbe: hellgrün, Ausb. 20.9 g (90%). —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 1.13, 1.18 (d,  $CHCH_3$ ), 1.29, 3.28 [ $O(CH_2CH_2)_2$ , (nach Integration 2 THF)]. —  $^7Li$ -NMR:  $\delta$  = 0.58. —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 14.92 (d,  $^2J_{CF}$  = 20.3 Hz, SiC), 17.84 ( $CC_2$ ), 25.28, 68.34 ( $OC_2C_2$ ), 131.7, 134.1, 139.1, 142.6 ( $C_6$ ). —  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  = -2.19 (*o*- $C_6F_2$ ), -7.24 (*m*- $C_6F_2$ ), -23.61 (*p*- $C_6F$ ), 0.86 SiF. —  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  = 2.2 (d,  $J_{SiF}$  = 245.3 Hz). —  $C_{20}H_{30}F_6LiNO_2Si$  (465.5).

*Kristallstrukturanalyse von 3*: Für die Datensammlung wurde ein  $0.6 \times 0.3 \times 0.8$  mm großer Einkristall ausgewählt und unter Argon in einer Kapillare montiert. Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer bei  $-80^\circ C$  mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.069 pm, Graphitmonochromator) durchgeführt. Zur Verfeinerung wurden 1769 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  im Bereich  $7^\circ < 2\theta < 45^\circ$  benutzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem „Reitermodell“ in die Verfeinerung einbezogen, 248 Parameter. Das „tiefste Tal“ der letzten Differenz-Fourier-Synthese beträgt  $750\text{ e}^- \text{ nm}^{-3}$ , der größte Peak  $890\text{ e}^- \text{ nm}^{-3}$ .

Kristallographische Daten: Raumgruppe =  $P2_1/n$ ,  $Z$  = 4;  $a$  = 1111.9(5),  $b$  = 1140.2(4),  $c$  = 2019.5(6) pm;  $\beta$  =  $99.72(3)^\circ$ ;  $V$  =  $2.524\text{ nm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$  =  $0.125\text{ mm}^{-1}$ ,  $R$  = 0.098,  $R_w$  = 0.088 [wo bei  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 \cdot F^2$ ]. Weitere Einzelheiten zu der Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52987, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### CAS-Registry-Nummern

**1**: 114674-95-2 / **2**: 114674-96-3 / **3**: 114674-97-4 / **4**: 114674-98-5 /  $LiHNC_6F_5$ : 60623-52-1 /  $(Me_3C)_2SiF_2$ : 558-63-4 /  $(Me_2CH)_2SiF_2$ : 426-05-1

<sup>1)</sup> D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 137.

<sup>2)</sup> D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 37.

<sup>3)</sup> R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) C17.