1444 Notizen

Die Kristallstruktur des Lithium-Benzamidinats {Li₃[C₆H₅-C(NSiMe₃)₂]₃·NC-C₆H₅}

The Crystal Structure of the Lithium Phenylamidinate $\{Li_3[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2]_3\cdot NC-C_6H_5\}$

Thorsten Gebauer, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-35032 Marburg

Helmut Goesmann, Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **49 b**, 1444–1447 (1994); eingegangen am 8. Juni 1994

Lithium Phenylamidinate, Crystal Structure

Single crystals of the title compound have been prepared by the reaction of benzonitrile with LiN-(SiMe₃)₂ in hexane and subsequent evaporation of the solvent. Space group P2₁/n, Z = 4, structure solution with 7945 observed unique reflections, R = 0.052. Lattice dimensions at -70 °C: a = 1485.2(9); b = 2486.9(11); c = 1568.9(8) pm; β = 91.06(4)°. The compound forms a trimeric ion ensemble in which two of the lithium cations are coordinated by three nitrogen atoms of two phenylamidinate an ions, the other one by four nitrogen atoms of two chelating phenylaminidate anions and in addition by the nitrogen atom of a benzonitrile molecule.

N,N'-disilylierte Amidinatokomplexe vom Typ

$$\begin{array}{c} \text{SiMe3} \\ \downarrow \\ \text{R - C} \\ \begin{array}{c} N \\ \downarrow \\ N \\ \text{SiMe3} \end{array}$$

sind von zahlreichen Haupt- und Nebengruppenelementen [1], darunter auch von Lanthanidenund Actinidenelementen [2] bekannt. Der Amidinatoligand fungiert zumeist als Chelat, in einigen Fällen aber auch als monofunktionelle Ligandengruppe [1]. Das diesen Verbindungen entgegengebrachte Interesse beruht u. a. auf den guten Löslichkeitseigenschaften in organischen Lösungsmitteln und auf ihrem sterischen Anspruch [2]. Zu ihrer Synthese werden neben Reaktionen von Metallhalogeniden mit N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin [3] und seinen Derivaten auch Umsetzungen von Metallhalogeniden mit den Lithiumoder Natriumsalzen M[R-C(NSiMe₃)₂] durchgeführt [2, 4]. Über Strukturuntersuchungen von Alkalimetallamidinaten wurde erst kürzlich anhand der beiden dimeren Komplexe

 $[MeC_6H_4C(NSiMe_3)_2Li(THF)]_2$ und

[PhC(NSiMe₃)₂Na(OEt₂)]₂·OEt₂ berichtet [5]. Wir beschreiben im folgenden die Struktur eines – nahezu – solvatfreien trimeren Lithiumbenzamidinats.

Einkristalle von

 $\{\text{Li}_3[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\cdot\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_5\}$ entstanden aus LiN(SiMe₃)₂ [6] und der äquivalenten Menge Benzonitril in siedendem Hexan (2 h) nach [7] und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels. Das zurückbleibende Öl wurde zur Kristallisation bei 4 °C aufbewahrt.

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten.*

Die Verbindung hat die in Abb. 1 wiedergegebene Struktur eines trimeren Ionen-Ensembles, in dem die Lithiumatome ausschließlich durch die N-Atome der Benzamidinatoliganden, Li(2) zusätzlich durch das N-Atom des solvatisierenden Benzonitril-Moleküls umgeben sind. Die drei Lithiumionen bilden ein etwas ungleichschenkliges Dreieck mit Li.-Li-Abständen von 277, 262 und 256 pm. Die Lithiumionen Li(1,3) sind mit je einem N-Atom einer Benzamidinatogruppe verbunden, während sie mit den N-Atomen der beiden übrigen Amidinatogruppen chelatartig mit nur wenig verschieden langen Li-N-Abständen verknüpft sind. Sie erreichen so die Koordinationszahl drei, und zwar in einer ungewöhnlichen geometrischen Anordnung, wie die extrem verschiedenen Bindungswinkel zeigen, die z. B. an Li(1) 66,4°, 118,4° und 148,9° betragen. Die Winkelsumme beträgt 333,7° an Li(1) und 338,9° an Li(2), entsprechend pyramidaler Umgebung. Die von den Lithiumatomen

0932-0776/94/1000-1444 \$ 06.00 © 1994 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58347 angefordert werden.

Notizen 1445

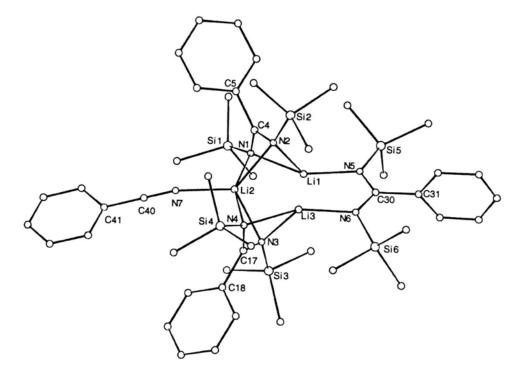


Abb. 1. Wiedergabe des Ionen-Ensembles $\{Li_3[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2]_3\cdot NC-C_6H_5\}$ ohne H-Atome.

Gitterkonstanten

Zellvolumen Zahl der Formeleinheiten pro Zelle

Dichte (berechnet)

Kristallsystem, Raumgruppe

Meßgerät Strahlung Meßtemperatur

Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung

Meßbereich, Abtastungsmodus Zahl der gemessenen Reflexe Zahl der unabhängigen Reflexe Zahl der beobachteten Reflexe

Korrekturen Strukturaufklärung Verfeinerung

Restriktionen Verwendete Rechenprogramme Atomformfaktoren, \(\Delta f', \(\Delta f'' \)

 $R = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}|| / \Sigma |F_{o}|$

 wR_2

a = 1485,2(9); b = 2486,9(11); c = 1568,9(8) pm;

 $\beta = 91,06(4)^{\circ}$ $V = 5794(5) \text{ Å}^3$

Z = 4

 $\varrho = 1,048 \text{ g/cm}^3$

monoklin, $P2_1/n$

Vierkreisdiffraktometer, STOE STADI IV

 $MoK\alpha$ (Graphit-Monochromator)

-70 °C

 $1,5-27,0^{\circ}, 2\theta$ - ω -scan

12593

12073 [R(int) = 0.024]7945 mit $I > 2\sigma(I)$

Lorentz- und Polarisationsfaktor

Direkte Methoden

Vollmatrix-Verfeinerung an F²

H-Atomanlagen in berechneten Positionen

SHELXS-86 [11], SHELXL-93 [11]

[12, 13]

0.052 für Reflexe mit I>2 σ (I) 0,173 für alle unabhängigen Reflexe

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\{Li_3[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2]_3$ $NC-C_6H_5$.

1446 Notizen

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] in $\{Li_3[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2]_3 \cdot NC-C_6H_5\}$.

Li(1)-N(1)	208,4(5)	N(7)-C(40)	114,5(4)
Li(1)-N(2)	211,3(6)	N(1)-C(4)	132,7(3)
Li(1)-N(5)	197,0(5)	N(2) - C(4)	134,6(3)
Li(2)-N(1)	237,3(6)	N(1)-Si(1)	174,4(2)
Li(2) - N(2)	215,8(6)	N(2)-Si(2)	174,7(2)
Li(2) - N(3)	209,5(5)	N(3) - C(17)	134,6(3)
Li(2) - N(4)	232,4(6)	N(4) - C(17)	132,7(4)
Li(2) - N(7)	206,4(5)	N(3)-Si(3)	174,2(2)
Li(3) - N(3)	214,2(6)	N(4)-Si(4)	174,1(3)
Li(3) - N(4)	217,4(5)	N(5) - C(30)	131,8(3)
Li(3) - N(6)	205,6(5)	N(6) - C(30)	134,1(3)
$Li(1) \cdots Li(2)$	277,0(7)	N(5)-Si(5)	173,3(2)
$Li(1) \cdots Li(3)$	262,1(7)	N(6)-Si(6)	173,4(2)
Li(2) ··· Li(3)	256,2(7)		
N(1)-Li(1)-N(2)	66,4(2)	N(3)-Li(2)-N(7)	115,2(3)
N(1)-Li(1)-N(5)	148,9(3)	N(4)-Li(2)-N(7)	96,6(2)
N(2)-Li(1)-N(5)	118,4(3)	N(3)-Li(3)-N(4)	64,3(2)
N(1)-Li(2)-N(2)	60,8(2)	N(3)-Li(3)-N(6)	115,2(3)
N(1)-Li(2)-N(3)	106,7(2)	N(4)-Li(3)-N(6)	159,4(3)
N(1)-Li(2)-N(4)	158,0(2)	N(1)-C(4)-N(2)	118,6(2)
N(1)-Li(2)-N(7)	105,4(2)	N(3)-C(17)-N(4)	118,4(2)
N(2)-Li(2)-N(3)	114,2(2)	N(5)-C(30)-N(6)	123,7(2)
N(2)-Li(2)-N(4)	104,6(2)	Li(2)-N(7)-C(40)	167,3(3)
N(2)-Li(2)-N(7)	130,6(3)	$Li(1) \cdots Li(2) \cdots Li(3)$	58,7(2)
N(3)-Li(2)-N(4)	62,4(2)	Li(1) ··· Li(3) ··· Li(2)	64,6(2)
		Li(2) ··· Li(1) ··· Li(3)	56,7(2)

Li(1, 3) ausgehenden Li-N-Bindungen sind mit Beträgen von 197,0 bis 217,4 pm relativ kurz, aber im Mittel nicht signifikant verschieden von den Li-N-Abständen in [MeC₆H₄C(NSiMe₃)₂Li(THF)]₂ [5] mit Koordinationszahl vier an den Lithiumatomen. Demgegenüber erreicht das Lithiumion Li(2) in $\{Li_3[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2]_3 \cdot NC-C_6H_5\}$ die Koordinationszahl fünf, indem es einerseits mit den N-Atomen der beiden benachbarten Amidinatogruppen chelatartig verknüpft ist und zusätzlich durch das N-Atom des solvatisierenden Benzonitrilmoleküls koordiniert wird. Dieses realisiert mit 206,4 pm den kürzesten der fünf Li-N-Abstände an Li(2). Demgegenüber sind die Li-N-Abstände, die Li(2) mit den N-Atomen der chelatartig koordinierten Amidinatogruppen ausbildet, mit Mittelwerten von 213,2 und 234,9 pm deutlich länger und zugleich verschieden lang, so daß jeweils eine asymmetrische Chelatisierung resultiert. Die hier beobachtete Fünffachkoordination an Lithiumverbindungen mit pyramidaler Anordnung der Ligandatome ist nicht ungewöhnlich. Ähnliche Koordinationsverhältnisse liegen auch in den Kronenetherkomplexen [Li(12-Krone-4)NCS] [8], $[Li(12-Krone-4)][N(SiMe_3)_2][9]$ und

 $\{\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_2[\text{HC(CN)}_2]_3\}$ [10] vor. Da die N-Atome der beiden Amidina

Da die N-Atome der beiden Amidinatogruppen mit den Amidinatokohlenstoffatomen C(4) und C(17) mit allen drei Lithiumionen chelatartig verknüpft sind, erreichen sie verzerrt tetraedrische Tab. III. Atomkoordinaten (×10⁴) und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei –70 °C für {Li₃[C₆H₅–C(NSiMe₃)₂]₃·NC–C₆H₅}. U_{eq} in Å²×10³, berechnet nach [14], bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp[-8\pi^2 U_{eq} \sin^2\theta/\lambda^2]$.

turiaktor exp[-on Ceqsin on].							
Atom	X	y	z	U_{eq}			
Si(1)	6529(1)	1904(1)	3120(1)	45(1)			
N(1)	7238(1)	2456(1)	3271(1)	41(1)			
Si(2)	9555(1)	3086(1)	4048(1)	59(1)			
N(2)	8510(1)	2954(1)	3562(1)	43(1)			
C(1)	6548(3)	1678(2)	1986(2)	60(1)			
C(2)	5369(2)	2138(2)	3362(3)	68(1)			
C(3)	6737(3)	1299(1)	3807(3)	60(1)			
C(4)	8104(2)	2472(1)	3494(2)	40(1)			
C(5)	8615(2)	1952(1)	3625(2)	46(1)			
C(6)	8748(2)	1731(1)	4432(2)	60(1)			
C(7)	9164(3)	1232(1)	4523(3)	78(1)			
C(8)	9451(3)	955(1)	3817(3)	85(1)			
C(9)	9335(2)	1175(1)	3014(3)	76(1)			
C(10)	8919(2)	1673(1)	2918(2)	58(1)			
C(10)	9487(4)	3043(2)	5237(3)	93(2)			
	10495(3)		3667(5)				
C(12)		2653(2) 3807(2)		95(2)			
C(13)	9818(3)		3820(3)	70(1)			
Si(3)	892(1)	1222(1)	7138(1)	44(1)			
N(3)	2061(1)	1276(1)	7191(1)	40(1)			
Si(4)	4459(1)	1009(1)	6187(1)	65(1)			
N(4)	3531(2)	1141(1)	6814(1)	47(1)			
C(14)	458(3)	570(2)	6695(3)	63(1)			
C(15)	358(3)	1784(2)	6515(2)	63(1)			
C(16)	493(2)	1274(2)	8259(2)	56(1)			
C(17)	2660(2)	1103(1)	6619(2)	43(1)			
C(18)	2349(2)	883(1)	5767(2)	51(1)			
C(19)	1985(2)	1232(2)	5156(2)	64(1)			
C(20)	1722(3)	1040(2)	4356(2)	85(1)			
C(21)	1806(3)	507(2)	4170(3)	106(2)			
C(22)	2158(3)	153(2)	4769(3)	96(1)			
C(23)	2440(3)	340(1)	5572(2)	71(1)			
C(24)	4286(4)	1109(3)	5007(4)	107(2)			
C(25)	4893(5)	316(2)	6355(5)	106(2)			
C(26)	5348(5)	1495(4)	6522(6)	139(3)			
Si(5)	1590(1)	1753(1)	10829(1)	57(1)			
N(5)	2055(2)	1411(1)	9982(1)	47(1)			
Si(6)	2708(1)	0(1)	9002(1)	51(1)			
N(6)	2598(2)	684(1)	9192(1)	44(1)			
C(27)	335(3)	1758(2)	10713(3)	90(1)			
C(28)	2003(4)	2459(2)	10739(3)	80(1)			
C(29)	1891(4)	1537(2)	11942(2)	81(1)			
C(30)	2279(2)	900(1)	9909(2)	44(1)			
C(31)	2171(3)	538(1)	10678(2)	66(1)			
C(32)	1322(4)	334(1)	10877(3)	96(2)			
C(33)	1192(6)	3(2)	11577(4)	137(5)			
C(34)	1909(7)	-109(2)	12075(3)	138(3)			
C(35)	2753(6)	75(2)	11937(3)	127(2)			
C(36)	2887(4)	416(2)	11192(2)	98(2)			
C(37)	3614(3)	-352(2)	9613(3)	80(1)			
C(38)	1634(3)	-389(2)	9116(4)	84(1)			
C(39)	2978(5)	-58(2)	7851(3)	94(2)			
Li(1)	7200(4)	3190(2)	3909(3)	58(1)			
Li(2)	7920(4)	3059(2)	2306(3)	59(1)			
Li(3)	3072(4)	1049(2)	8114(3)	61(1)			
N(7)	8090(2)	2624(1)	11200(2)	61(1)			
C(40)	8052(2)	2438(1)	10533(2)	53(1)			
C(41)	7981(2)	2194(1)	9695(2)	51(1)			
C(42)	7760(3)	1656(1)	9629(2)	73(1)			
C(43)	7681(3)	1422(2)	8832(3)	88(1)			
C(44)	7837(3)	1721(2)	8117(2)	78(1)			
C(45)	8056(2)	2254(2)	8179(2)	74(1)			
C(46)	8126(2)	2497(1)	8971(2)	62(1)			

Umgebung, während die N-Atome des Amidinats mit C(30) planare Umgebung aufweisen mit Winkelsummen an N(5) mit 359,8° und an N(6) mit 359,9°. auf die CN-Bindungslängen bleibt die unterschiedliche Koordination jedoch ohne Einfluß (vgl. Tab. II).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für seine Unterstützung.

- [1] K. Dehnicke, Chemiker-Ztg. 114, 295 (1990).
- [2] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 388, 21 (1990).
- [3] C. Ergezinger, F. Weller, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 43b, 1119 (1988).
- [4] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, Chem. Ber. 121, 1403 (1988).
- [5] D. Stalke, M. Wedler, F. T. Edelmann, J. Organomet. Chem. 431, C1 (1992).
- [6] U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- [7] R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. Organomet. Chem. 331, 161 (1987).

- [8] P. Groth, Acta Chem. Scand. Ser. A, 35, 463 (1981).
- [9] P. P. Power, X. Xu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 358.
- [10] W. Hiller, S. Frey, J. Strähle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, Chem. Ber. 125, 87 (1992).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programme zur Kristallstrukturanalyse, Göttingen (1986, 1993).
- [12] D. T. Cromer, J. B. Mann, Acta Crystallogr. A24, 321 (1968).
- [13] D. T. Cromer, J. B. Liberman, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970).
- [14] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. 12, 609 (1959).