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. **49b**, 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- $(SiMe_3)_2$ 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; $\beta = 91.06(4)^\circ$. 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 a benzonitrile molecule.

N,N'-disilylierte Amidinatokomplexe vom Typ



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[$R-C(NSiMe_3)_2$] durchgeführt [2, 4]. Über Strukturuntersuchungen von Alkalimetallamidinaten wurde erst kürzlich anhand der beiden dimeren Komplexe

[MeC₆H₄C(NSiMe₃)₂Li(THF)]₂ und

 $[PhC(NSiMe_3)_2Na(OEt_2)]_2 \cdot OEt_2$ berichtet [5]. Wir beschreiben im folgenden die Struktur eines – nahezu – solvatfreien trimeren Lithiumbenzamidinats.

Einkristalle von

 ${Li_3[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2]_3\cdot NC-C_6H_5}$ entstanden aus LiN(SiMe_3)_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

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

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 Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung "Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen. 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.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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



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	a = 1485,2(9); b = 2486,9(11); c = 1568,9(8) pm; $\beta = 91.06(4)^{\circ}$	Angaben zur Kristall-
Zellvolumen Zahl der Formeleinheiten pro Zelle Dichte (berechnet) Kristallsystem, Raumgruppe Meßgerät Strahlung Meßtemperatur Zahl der Reflexe zur Gitter-	$p = 57,00(4) \text{ Å}^{3}$ $V = 5794(5) \text{ Å}^{3}$ $Z = 4$ $\varrho = 1,048 \text{ g/cm}^{3}$ monoklin, P2 ₁ /n Vierkreisdiffraktometer, STOE STADI IV MoKa (Graphit-Monochromator) -70 °C 25	strukturbestimmung von $\{Li_3[C_6H_5-C(NSiMe_3)_2]_3 \cdot NC-C_6H_5\}.$
konstantenberechnung 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	1,5–27,0°, 2 θ - ω -scan 12593 12073 [$R(int) = 0.024$] 7945 mit I>2 σ (I) Lorentz- und Polarisationsfaktor Direkte Methoden Vollmatrix-Verfeinerung an F ² 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

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

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

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(SiMe₃)₂][9] und

 ${\rm Li}_3(12-{\rm Krone-4})_2[{\rm HC}({\rm CN})_2]_3$ [10] vor.

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 ($\times 10^4$) und Parameter U _{eq} für	•
den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei	i
$-70 ^{\circ}\text{C}$ für {Li ₃ [C ₆ H ₅ -C(NSiMe ₃) ₂] ₃ ·NC-C ₆ H ₅ }. U _{eq} in	i
$Å^2 \times 10^3$, berechnet nach [14], bezogen auf den Tempera-	
turfaktor exp $\left[-8\pi^2 U_{eq}\sin^2\theta/\lambda^2\right]$.	

Atom	x	y	z	Ueq
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	6548(3)	1678(2)	1086(2)	60(1)
COL	5360(3)	2128(2)	2262(2)	68(1)
Ca	6727(2)	2130(2) 1200(1)	3302(3)	60(1)
COS	0/5/(5)	1299(1)	3607(3)	40(1)
C(4)	8104(2)	2472(1)	3494(2)	40(1)
(3)	8615(2)	1952(1)	3625(2)	46(1)
C(0)	8/48(2)	1/31(1)	4432(2)	$\frac{60(1)}{70(1)}$
C(I)	9164(3)	1232(1)	4525(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(11)	9487(4)	3043(2)	5237(3)	93(2)
C(12)	10495(3)	2653(2)	3667(5)	95(2)
C(13)	9818(3)	3807(2)	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(23)	1286(1)	1100(2)	5007(4)	107(2)
C(24)	4200(4)	216(2)	6255(5)	106(2)
C(25)	4095(5)	1405(4)	6522(6)	120(2)
C(20)	3548(5)	1495(4)	10820(1)	139(3)
SI(5)	1590(1)	1/55(1)	10829(1)	37(1)
N(5)	2055(2)	1411(1)	9982(1)	4/(1)
S1(6)	2708(1)	0(1)	9002(1)	51(1)
N(6)	2598(2)	684(1)	9192(1)	44(1)
C(27)	335(3)	1/58(2)	10/13(3)	90(1)
C(28)	2003(4)	2459(2)	10/39(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)
2(10)	0120(2)	2127(1)	0771(2)	02(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).