

- [1] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* 87 (1987) 307.
[2] E. U. van Raaij, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 236 (1988) 315.
[3] G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 329.
[4] 1 wurde in einem Hochdruck-Saphir-NMR-Rohr [5] in situ durch Reaktion von 0.1 g Chromocen (Strem) in 3 mL [D₆]Toluol/CD₂Cl₂ (1:1) (oder in 3 mL [D₆]Toluol) mit ¹³CO (99.9% isotopenrein, Isotech Inc.) bei 1.5 atm hergestellt. Nach Prüfung der Bildung von 1 wurden 130 atm ¹³CO bei Raumtemperatur aufgepresst. NMR-Spektren bei variabler Temperatur wurden mit einem Bruker-MSL-300- und einem Varian-XL-300-Gerät bei 75 MHz für Kohlenstoff aufgenommen.
[5] D. C. Roe, *J. Magn. Reson.* 63 (1985) 388.
[6] J. W. Lauer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
[7] M. Casarin, E. Ciliberto, A. Gulino, I. Fragalà, *Organometallics* 8 (1989) 900.
[8] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 768.

- 2) Beeinflußt wird der LiF-Kontakt durch Basen, die Lithium koordinieren.
3) Die abnehmende Basizität des Stickstoffs in der Reihe der Lithiumderivate mit R = Alkyl, Silyl, Aryl führt schließlich zum Bruch der Li-N-Bindung.

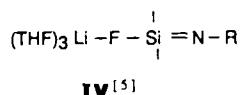
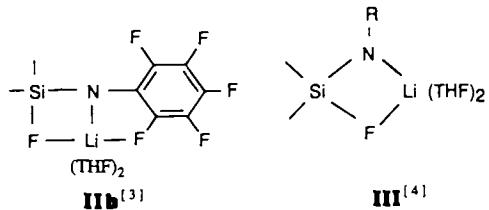
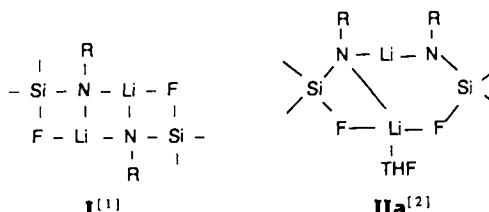
Im vorliegenden Beitrag stellen wir Synthesen und Kristallstrukturen des ersten Lithium-bis(fluorsilyl)amids in Gegenwart mehrerer Donorsolventien vor.

Ausgehend von *t*Bu₂SiFNH₂ und *t*Bu₂SiF₂ isolierten wir Bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)amin 1^[6] (Tabelle 1). 1 wurde mit BuLi lithiiert, und nach Versetzen mit dem Donoreagens THF, TMEDA oder [12]Krone-4 wurden die Amide 2, 3

Lithium-bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)amid als Kontaktionenpaar mit linearer Si-N[⊖]-Si-Einheit und als Ionenpaar ohne Li[⊕]-Anion-Kontakt **

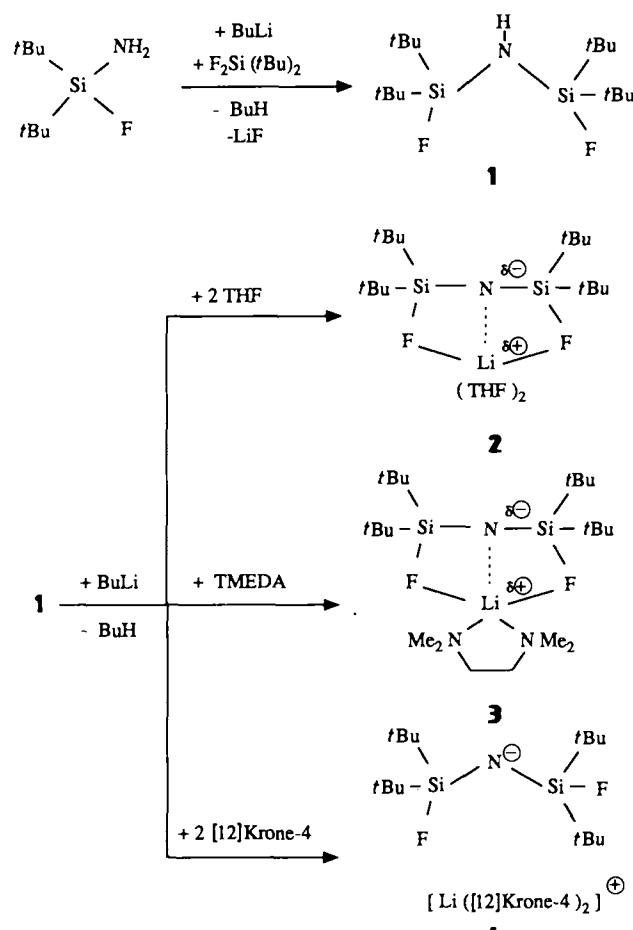
Von Ursula Pieper, Simone Walter, Uwe Klingebiel*
und Dietmar Stalke

Strukturuntersuchungen an Lithium-organo(fluorsilyl)-amiden lieferten immer wieder erstaunliche Ergebnisse: Gefunden wurden bisher tri- I^[1], bi- IIa, IIb^[2, 3] und monocyclische III^[4] Verbindungen mit LiF-Kontakt sowie LiF-Addukte IV von Iminosilanen^[5].



Drei Faktoren bestimmen im wesentlichen den strukturellen Aufbau der Lithiumderivate:

- 1) Allen Verbindungen gemeinsam ist das Bestreben der Lewis-Säure Lithium, die Lewis-Base Fluor zu binden.



bzw. 4 isoliert und charakterisiert (Tabelle 1). 4 bildete sich auch bei Einsatz nur eines Äquivalents des Kronenethers.

Lithiiertes Bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)amin kristallisiert aus THF als monomeres Amid 2 (Abb. 1). Nach Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[7, 11] besteht die Koordinationssphäre des Lithiums aus den beiden Fluoratomen, dem Stickstoffatom und zwei THF-Molekülen. Das Lithiumatom verklammert somit das Si₂NF₂-Gerüst zu einem planaren Sechsring. Durch diese Anordnung wird eine eklipotische Stellung der *tert*-Butylgruppen erzwungen. Trotz dieses sterischen Drucks ist das Stickstoffatom wegen der elektrostatischen Wechselwirkung zum Lithiumatom geneigt. Der sechsgliedrige Ring enthält als erste Si-N-Verbindung eine nahezu lineare Si-N[⊖]-Si-Einheit (Si-N-Si = 176.7°). Alkalimetallverbindungen von Bis(trimethylsilyl)amin haben Si-N-Si-Winkel von 125–136°^[18]. Das Amid 2 steht somit in struktureller Analogie zum isolektronischen Siloxan (Ph₃Si-O-SiPh₃)^[19]. Die Aufweitung des Si-N-C-Winkels in IIb auf

[*] Prof. Dr. U. Klingebiel, U. Pieper, S. Walter, Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. P. von R. Schleyer und Herrn Dr. M. Bremer danken wir für die Unterstützung bei den ab-initio-Berechnungen.

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen **1–4**. Alle Messungen bei 25 °C mit einem 250-MHz-Spektrometer (außer ^{19}F : 80-MHz-Gerät). Standard für ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR: TMS int., für ^{19}F -NMR: C_6D_6 ext., für ^7Li -NMR: LiCl ext.

1 (alle Messungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$): ^1H -NMR: $\delta = 1.08$ (d, $^4J(\text{H}, \text{F}) = 0.6$ Hz, 36H; $t\text{Bu}$); ^{13}C -NMR: $\delta = 20.6$ (d, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 15.8$ Hz, 4C; CC_3), 27.7 (d, $^3J(\text{C}, \text{F}) = 0.9$ Hz, 12C; CC_3); ^{19}F -NMR: $\delta = 1.58$ (d, $^3J(\text{H}, \text{F}) = 8.61$ Hz); ^{29}Si -NMR: $\delta = 2.60$ (d, $^1J(\text{Si}, \text{F}) = 305.8$ Hz, 2Si)
2 : ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.32$ (36H; $t\text{Bu}$), 1.3 (8H; $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 3.5 (8H; $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 22.5$ (d, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 21.7$ Hz, 4C; CC_3), 29.7 (12C; CC_3), 68.2 (4C; $\text{O}(\text{C}_2\text{C}_2)_2$); ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = 11.7$; ^{29}Si -NMR (Hexan/THF): $\delta = -12.3$ (d, $^1J(\text{Si}, \text{F}) = 272.5$ Hz); ^7Li -NMR (Toluol/THF): $\delta = 0.17$ (t, $^1J(\text{Li}, \text{F}) = 15.0$ Hz)
3 (alle Messungen in C_6D_6): ^1H -NMR: $\delta = 1.36$ (36H; $t\text{Bu}$), 1.9 (12H; TMEDA); ^{13}C -NMR: $\delta = 22.07$ (d, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 22.7$ Hz, 4C; CC_3), 29.7 (12C; CC_3), 46.2 (4C; TMEDA); ^{19}F -NMR: $\delta = 13.1$; ^{29}Si -NMR: $\delta = -12.0$ (d, $^1J(\text{Si}, \text{F}) = 271.4$ Hz)
4 (alle Messungen in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): ^1H -NMR: $\delta = 1.02$ (36H; $t\text{Bu}$), 3.5 (32H; [12]Krone-4); ^{13}C -NMR: $\delta = 22.0$ (d, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 23.7$ Hz, d, $^4J(\text{C}, \text{F}) = 2.3$ Hz, 4C; CC_3), 29.93 (12C; CC_3), 68.93 (16C, [12]Krone-4); ^{19}F -NMR: $\delta = -22.5$ (d, $^1J(\text{Si}, \text{F}) = 295.2$ Hz); ^7Li -NMR: $\delta = -1.34$

140.1° ist in **2** in Richtung Linearität fortgeschritten. Die Si-N-Abstände von **2** (163.6 pm) liegen im Bereich von Si-N-Doppelbindungen^[5]. Das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt bereits bei Raumtemperatur ein Triplet bei $\delta = 0.17$ mit $J_{\text{LiF}} = 15$ Hz, d. h. auch in Lösung ist das Lithiumatom fluorkoordiniert. Aus den ähnlichen NMR-Daten von **2** und **3** kann auf eine analoge Molekülstruktur geschlossen werden.

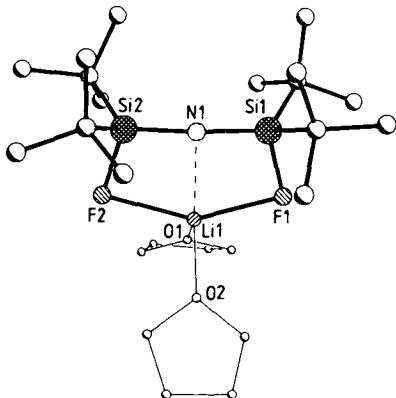


Abb. 1. Molekülstruktur des Amids **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1-N1 163.6(6), Si2-N1 163.6(6), Si1-F1 165.9(4), Si2-F2 165.3(4), Li1-F1 212.3(15), Li1-F2 220.5(13), Li1-N1 211.5(13), mittlere Li-O 193.9; Si1-N1-Si2 176.7(4), F1-Li1-F2 149.5(6), N1-Si1-F1 104.2(2), N1-Si2-F2 104.3(2).

Bietet man jedoch der Lewis-Säure Lithium den stärkeren Donor [12]Krone-4 zur Koordinationsabsättigung an, werden statt eines Kontaktionenpaares wie **2** freie Ionen gebildet (Abb. 2): Aus der Kristallstrukturanalyse von **4** resultiert^[10, 11], daß durch die Koordination von zwei Kronenether-Molekülen an das Lithium-Ion jede Wechselwirkung zwischen den Ionen aufgehoben ist. Lithium ist formal achtfach koordiniert. Da das Lithiumatom die beiden Fluoratome des Anions nicht mehr verklammert, stehen hier die *tert*-Butylgruppen gestaffelt, so daß der sterische Druck minimiert wird. Der Si-N-Si-Winkel in **4** verkleinert sich gegenüber dem in **2** um 14.1° auf 162.6°; damit ist er um ca. 8° größer als im System $[\text{Ph}_3\text{SiNSiPh}_3]^\ominus$ ^[12].

Das Modellsystem $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}^\ominus$ wurde mit GAUSSIAN 88^[13] unter Verwendung des Basissatzes 6 – 31 + G*^[14]

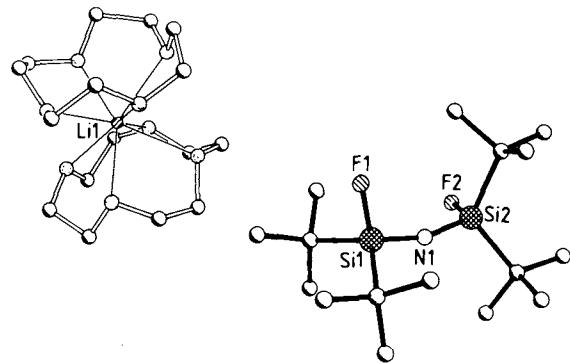


Abb. 2. Molekülstruktur des Amids **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1-N1 160.6(7), Si2-N1 163.0(6), Si1-F1 164.4(5), Si2-F2 163.7(5), mittlere Li-O 236.5; Si1-N1-Si2 162.6(5).

berechnet. Der Startwert für den Si-N-Si-Winkel wurde von 120° auf 180° optimiert. Die berechnete Si-N-Bindungslänge beträgt 162.4 pm. Die experimentellen Daten der Strukturanalyse von **2** und **4** stimmen also gut mit den ab initio berechneten Daten überein^[13 – 15]. Das um 120° abgewinkelte Si-N²⁺-Si-System liegt energetisch nur um 25 kJ mol⁻¹ über dem System mit optimierter Form.

Arbeitsvorschrift

- 1: 0.01 mol (1.77 g) $t\text{Bu}_2\text{SiFNH}_2$ in 50 mL Hexan werden mit 0.01 mol BuLi (15% in Hexan) versetzt. Das gebildete Lithiumsalz wird durch Zugabe von ca. 50 mL THF gelöst. Nach Zusatz von 0.01 mol $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ wird das Reaktionsgemisch ca. eine Woche unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. **1** wird destillativ gereinigt. Ausbeute: 90%.
- 2 und 3: 0.01 mol (3.37 g) **1** in 25 mL Hexan werden mit 0.01 mol BuLi (15% in Hexan) versetzt. Anschließend wird die Aufschlämung durch Zugabe von THF gelöst. Man zieht die Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert das Rohprodukt aus Hexan (**2**) bzw. TMEDA (**3**) um. Ausbeute: 95% 2 bzw. 95% 3.
- 4: 0.01 mol (3.37 g) **1** in 50 mL THF werden mit 0.01 mol BuLi (15% in Hexan) versetzt. Nach Zugabe von 0.02 mol (1.76 g) [12]Krone-4 wird das Rohprodukt aus THF umkristallisiert. Ausbeute: 85%.

Eingegangen am 4. September,
veränderte Fassung am 15. November 1989 [Z 3535]

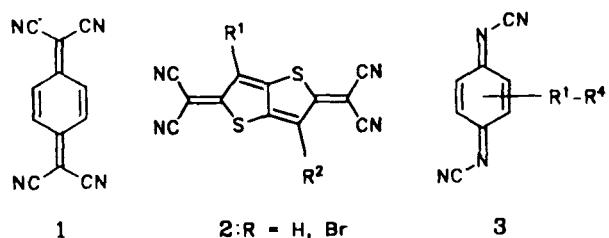
CAS-Registry-Nummern:

- 1, 124686-71-1; **2**, 124686-74-3; 3, 124686-75-5; **4**, 124686-73-3; TMEDA, 110-18-9; $t\text{Bu}_2\text{SiFNH}_2$, 83312-30-5; $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$, 558-63-4; [12]Krone-4, 294-93-9.

- [1] D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1237.
- [2] D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 344 (1988) 37.
- [3] D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1457.
- [4] D. Stalke, *Dissertation*, Universität Göttingen 1987.
- [5] R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) C 17.
- [6] **1**: $K_p = 72$ °C/0.01 mbar; $M\ddot{S}$ (70 eV): m/z 337 (M^\oplus , 2%); IR (rein): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3360 (N-H).
- [7] **2**: $C_{24}\text{H}_{52}\text{LiNO}_2\text{F}_2\text{Si}_2$, monoklin, $C2/c$, $a = 3495.3(7)$, $b = 991.3(2)$, $c = 1774.2(4)$ pm, $\beta = 101.13(2)$ °, $V = 6.030$ nm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.1$ gcm⁻³, $Z = 8$, $\mu(\text{Mo}_\text{K})$, graphitmonochromatisiert) = 0.14 mm⁻¹, 5475 gesammelte Reflexe, davon 3912 unabhängige und 2295 beobachtete mit $F \geq 3 \sigma$, F , $\Theta_{\text{max}} = 45$ °, Verfeinerung von 289 Parametern, $R = 0.0988$, $R_w = 0.0704$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0001 F^2$, Restelektronendichte $\pm 4.2 \times 10^{-3}$ e nm⁻³ [11].
- [8] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 822; R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 101; A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 517; F. Pauer, D. Stalke, M. Wedler, F. T. Edelmann, unveröffentlicht.
- [9] C. Glidwell, D. C. Liles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 632.
- [10] **4**: $C_{32}\text{H}_{68}\text{LiNO}_2\text{F}_2\text{Si}_2$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 1014.7(2)$, $b = 2474.2(7)$, $c = 1645.5(5)$ pm, $\beta = 91.88(3)$ °, $V = 4.129$ nm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.12$ gcm⁻³.

$Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}, \text{graphitmonochromatisiert}) = 0.13 \text{ mm}^{-1}$, 6205 gesammelte Reflexe, davon 5331 unabhängige und 2577 beobachtete mit $F \geq 3\sigma$, $F, 2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, Verfeinerung von 295 Parametern, $R = 0.0933$, $R_w = 0.0699$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0005F + 0.0005F^2$, Restelektronendichte $\pm 4.7 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$.

- [11] Datensammlung für beide Strukturen auf einem Stoe-Siemens-AED bei -85°C , Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELX 86; in 2 wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, in 4 nur die Nichtwasserstoffatome des Anions und das Lithiumatom anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und als starre Gruppe nach einem Reitermodell mit festen Temperaturfaktoren in die Rechnungen einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54192, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4338.
- [13] GAUSSIAN 88; M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Radhachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, GAUSSIAN Inc., Pittsburgh, PA (USA).
- [14] P. J. Hether, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [15] C. Glidewell, C. Thomson, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 495.



1 2: R = H, Br 3

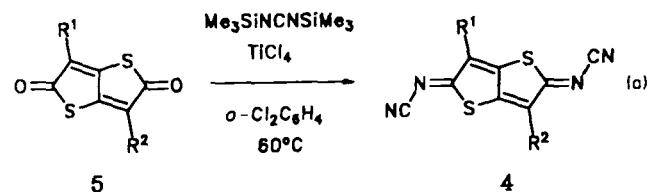
Die Frage war nun, inwieweit diese Eigenschaften erhalten bleiben, wenn die $=\text{N}-\text{CN}$ -Gruppen ein heterochinoides System umfassen. Als erste derartige Verbindungen beschreiben wir die im Titel genannten DCNTTs 4, die auf dem für 3 entwickelten Weg aus den entsprechenden Chinonen 5 erhalten wurden^[8, 9]. Allerdings versagen hier die für DCNQIs bewährten Standardbedingungen. Erst in 1,2-Dichlorbenzol bei 60°C konnten die wesentlich reaktionsträgeren Thiolactone 5 in 4 umgewandelt werden [Gl. (a)]; die geringen

Neue S-heterochinoid Elektronenacceptoren; Synthese von 2,5-Bis(cyanoimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophenen (DCNTTs) und leitfähige Charge-Transfer-Komplexe**

Von Erhard Günther, Siegfried Hünig*, Karl Peters, Harald Rieder, Hans Georg von Schnering, Jost-Ulrich von Schütz, Svante Söderholm, Hans-Peter Werner und Hans C. Wolf

Die Entdeckung der hohen Leitfähigkeit des Charge-Transfer(CT)-Komplexes aus Tetracyanochinodimethan (TCNQ) 1 und Tetrathiafulvalen (TTF)^[1] hat eine intensive Suche nach weiteren CT-Komplexen mit hoher Leitfähigkeit ausgelöst. Dabei ließ man im Donor TTF das Grundgerüst unangetastet, während das Substitutionsmuster und die Heteroatome (S, Se, Te) ausgiebig variiert wurden^[2]. Am TCNQ hingegen behielt man bisher die $=\text{C}(\text{CN})_2$ -Endgruppen bei und erprobte nur wenige Variationen des chinoiden Gerüsts. Kürzlich wurden mit dem Thieno[3,2-b]thiophen-System 2 einige gut leitfähige CT-Komplexe synthetisiert^[3].

Als neuartige Acceptoren wurden inzwischen die N,N' -Dicyanochinonimine (DCNQIs) 3 vorgestellt, die mit breit variablen Substituenten aus den entsprechenden Chinonen, Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und TiCl_4 in Dichlormethan bei $0-25^\circ\text{C}$ zugänglich sind^[4, 5]. Diese DCNQIs wirken als vorzügliche Acceptoren in CT-Komplexen^[6] und besonders in hochleitfähigen Radikalionsalzen^[7].



Ausbeuten an 4b, c und f (vgl. Tabelle 1) beruhen auf der Empfindlichkeit gegen TiCl_4 .

Die Verbindungen 4a-g (Tabelle 1) verhalten sich als zweistufige, reversible Redoxsysteme; die Radikalionen sind, gemessen an den $\lg K_{\text{SEM}}$ -Werten, thermodynamisch

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und elektrochemische Daten der 2,5-Bis(cyanoimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophene 4a-g.

4	R ¹	R ²	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]	E ₁ [V] [b]	E ₂ [V] [b]	$\lg K_{\text{SEM}}$
a	CH ₃	CH ₃	42	230	-0.46	-0.05	7.03
b	CH ₃	H	16	165	-0.42	+0.01	7.20
c	H	H	5	195	-0.33	+0.10	7.34
d	CH ₃	Cl	30	192	-0.32	+0.12	7.34
e	CH ₃	Br	59	237	-0.32	+0.12	7.34
f	Br	H	4	226	-0.23	+0.21	7.51
g	Br	Br	49	272	-0.14	+0.31	7.46

[a] Korrekte CHN-Analysen liegen vor. [b] In CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ als Leitsalz; Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl in CH_3CN .

ähnlich stabil wie die der DCNQIs. Durch geeignete Substituenten R¹ und R² können die Redoxpotentiale innerhalb weiter Grenzen variiert werden.

Die Verbindungen 4e,g bilden mit mehreren Donoren CT-Komplexe, die beachtliche Leitfähigkeit zeigen (Tabelle 2). 4g-TMTSeF ist einer der am besten leitfähigen CT-Komplexe mit TMTSeF als Donor.

Die Struktur von 4g-TTF^[10] im Kristall legt nahe, daß ein Zwei-Stapel-Leiter vorliegt: Abbildung 1 zeigt getrennte, gerade Stapel von bei Raumtemperatur äquidistanten, nahezu planaren Donor- und Acceptor-Einheiten (Stapelabstand: 348 pm).

Die TTF-Moleküle sind nur $\pm 9^\circ$ alternierend gegeneinander verdreht. Diese eigentümliche Anordnung, die von der

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. E. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dipl.-Phys. H. Rieder, Dr. J.-U. von Schütz, Dr. S. Söderholm,
Dr. H.-P. Werner, Prof. Dr. H. C. Wolf
3. Physikalisches Institut der Universität
Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80
Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fond der Chemischen Industrie und der BASF-AG gefördert. Teile daraus wurden bereits auf der Tagung „Naurod-Treffen“, Wiesbaden-Naurod, Mai 1989, vorge stellt.