

Homo- und Hetero-Metall-Amide des Tris(*tert*-butylamino)methylsilans – Polycyclen und Cluster mit Li, Na, Mg, Al und Tl[☆]

Michael Veith*, Armin Spaniol, Jürgen Pöhlmann, Frank Gross und Volker Huch

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
Postfach 11 50, 66041 Saarbrücken

Eingegangen am 12. Juli 1993

Key Words: Amides, hetero metal / Polycycles / Metal clusters of thallium / Metal nitrogen bonding / Carbanion, stabilized by metal complexation / Silane, tris(*tert*-butylamino)

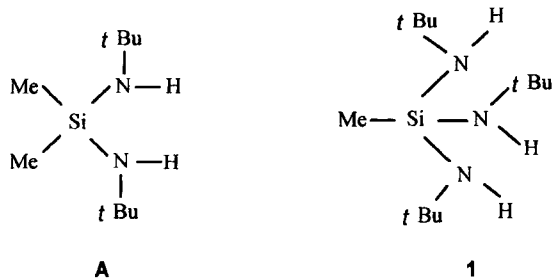
Homo and Hetero Metal Amides of Tris(*tert*-butylamino)methylsilane – Polycycles and Clusters with Li, Na, Mg, Al and Tl[☆]

The hydrogen atoms attached to nitrogen in tris(*tert*-butylamino)methylsilane (**1**) can be substituted by metallic main-group elements in a quite general way. If **1** is treated with trimethylaluminium apart from the monosubstituted product MeSi(*t*BuNH)₂(*t*BuNAlMe₂) (**2**) the trisamide MeSi(*t*BuNAlMe₂)₃ (**3**) is obtained. In similar ways complete substitution of the amino hydrogen atoms in **1** yields the compounds MeSi(*t*BuNMgN(SiMe₃)₂)₃ (**6**), [MeSi(*t*BuNLi)₃] (**10**), and [MeSi(*t*BuNTl)₃] (**11**), the later two being dimeric. If methylmagnesium iodide is allowed to react with **1** the intermediate MeSi(*t*BuNMgI)₃ (**4**) in some instances can be isolated as the THF adduct or may react with a further equivalent of the Grignard compound to generate the complex [MgI(THF)₅]⁺[MeSi(*t*BuNMgI)₃CH₃·THF]⁻ (**5**). The aluminium compound **2** has been used to access to heterometallic amides combining aluminium and sodium as in MeSi(*t*BuNAlMe₂)(*t*BuNNa)(*t*BuNH) (**7**) or magnesium and aluminium as in

the dimeric compounds [MeSi(*t*BuNAlMe₂)(*t*BuNH)(*t*BuNMgI)]₂ (**8**) and [MeSi(*t*BuNAlMe₂)(*t*BuNH)(*t*BuNMgMe)]₂ (**9**). X-ray structure analyses reveal **3** (tricyclic SiN₃Al₃ skeleton with Al–N distances from 2.014 to 2.025 Å), **6** (tricyclic SiN₃Mg₃ skeleton), and **7** [bicyclic SiN₃AlNa skeleton with Na–N distances of 2.47(1) and 2.52(1)Å] to be monomeric even in the solid state. The compounds **8** and **9** (both pentacyclic with spiro magnesium atoms) form centrosymmetric dimers by Mg–I–Mg and Mg–(CH₃)–Mg bridges, respectively. The dimers **10** and **11** are completely different in terms of chemical bonding: while in the lithium compound **10** a centrosymmetric polycycle is formed by principally ionic interactions of the lithium atoms with corresponding nitrogen atoms, the centrosymmetric dimer in **11** is held together by Tl–Tl bonds. The X-ray structure analysis of **5** reveals the anion containing a Mg-coordinated CH₃⁻.

Wie wir gezeigt haben, eröffnet sich über Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan eine vielseitige und weitreichende Hauptgruppenmetall-Chemie, sei es weil die Verbindungen auch ohne zusätzliche Donoren gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich sind oder weil die synthetisierten Amide eine niedrige Koordinationszahl am Metallatom besitzen (siehe z. B. Lit.^[1]). Es lag nahe, dem Dimethylbis(*tert*-butylamino)silan (**A**) ein Monomethyltris(*tert*-butylamino)silan (**1**) gegenüberzustellen und nach dessen Bindungsfähigkeiten gegenüber metallischen Elementen oder Metall-zentrierten Fragmenten zu fragen.

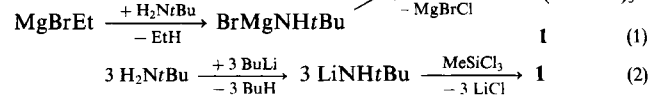
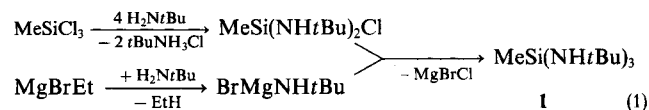
Ebenso wie bei **A** sollte es auch bei **1** möglich sein, die Amino-Wasserstoffatome gegen metallische Elemente auszutauschen und somit bis zu drei verschiedene Metallatome an das Silazan anzubinden.



Das Silazan **1** ist schon lange bekannt^[2]. Metallsalze von R–Si(NHSiMe₃)₃ (mit R = Me, *t*Bu, Ph) und von Ph–Si(NH*t*Bu)₃, wobei die Wasserstoffatome durch Lithiumatome ersetzt sind, wurden von Bürger et al. synthetisiert und strukturell charakterisiert^[3,4]. Metallsalze von Silazanen mit Fluorliganden sind neuerdings von Klingebiel et al.^[5,6] beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns bei der Anbindung an die Stickstoffatome auf Elemente der ersten drei Hauptgruppen beschränkt, und zwar insbesondere auf Li, Na, Mg, Al und Tl. In unterschiedlichen Übersichten sind einige Verbindungen in einem größeren Zusammenhang bereits beschrieben worden^[7,8,9].

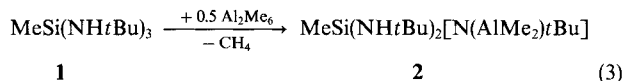
Synthesen

Da die klassische Synthese des Tris(amino)silans **1** über mehrere Stufen in relativ schlechten Ausbeuten erfolgt [siehe Gleichung (1)]^[2], haben wir uns um eine verbesserte Alternativdarstellung bemüht, deren Ergebnis in Gleichung (2) wiedergegeben ist.

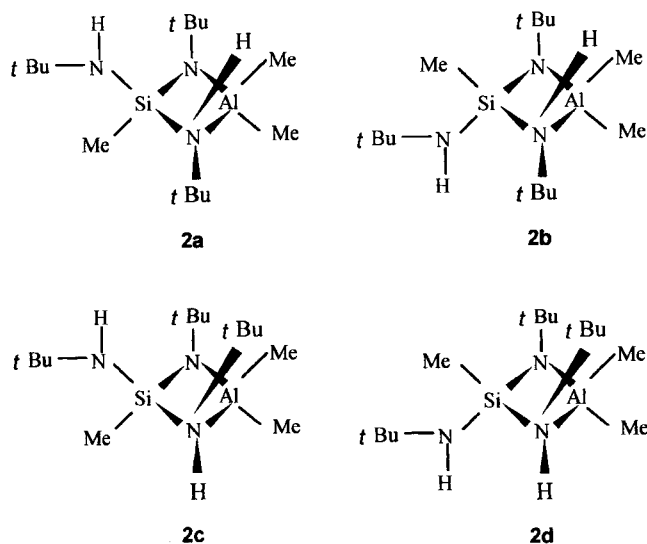


1 kann hiernach in einer „Eintopfreaktion“ in Ausbeuten von 86% gewonnen werden und ist durch Destillation einfach zu reinigen.

Ähnlich wie Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan (**A**)^[10] reagiert auch **1** schon bei -78°C quantitativ mit einem Äquivalent Trimethylaluminium gemäß Gleichung (3).



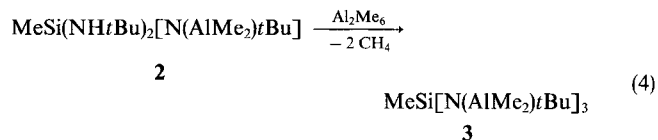
2 läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die mit 94% Ausbeute erhalten wird. Von den vier möglichen Strukturisomeren **2a**–**d** sind jeweils zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbar (**2a/2d** von **2b/2c**), da die beiden chiralen Zentren (Silicium bzw. vierbindiges Stickstoffatom) entweder der Kombination *R,S* und *S,R* bzw. *R,R* und *S,S* angehören. Die Vierringstruktur ergibt sich aus Analogie zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}t\text{Bu})[\text{N}(\text{AlMe}_2)t\text{Bu}]$ ^[10].



Bei Raumtemperatur findet man im ^1H -NMR-Spektrum eine Überlagerung von Signalen zweier Isomere, deren Verhältnis aus der Integration zu etwa 3:1 bestimmt werden kann. Jedes Isomer (bzw. genauer Isomerenpaar) besitzt drei Signale für die *tert*-Butylgruppen und zwei Signale für die Dimethylaluminium-Gruppe. Aufgrund von sterischen Überlegungen kann man den größeren Anteil offenbar **2a/2d** zuschreiben. Steigert man die Temperatur der Probe auf 95°C , so vereinfacht sich das Spektrum, und man registriert zudem nur noch zwei Signale für die *tert*-Butylgruppen [eines für die Gruppe, die am N(H)-Stickstoff gebunden ist, ein zweites, halb so intensives, für *tert*-Butyl am dreibindigen Ringstickstoffatom]. Offenbar konkurrieren nun die beiden Wasserstoff-substituierten Stickstoffatome um eine Koordination am Aluminium, wobei der Wechsel schneller als die Meßfrequenz ist. Aus dem Koaleszenzpunkt und der Linienformanalyse läßt sich eine Aktivierungsenergie von ca. 85 kJ/mol für diesen Vorgang ableiten^[11].

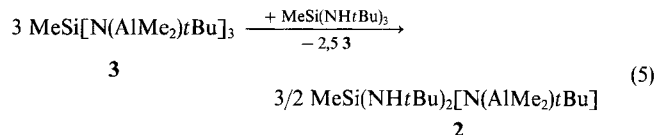
Höhere Substitutionsgrade der Wasserstoffatome in **1** durch Dimethylaluminiumgruppen werden bei Raumtem-

peratur selbst mit Trimethylaluminium im Überschuß nicht erreicht. Erst ab etwa 100°C setzt sich die Reaktion zwischen **2** und Me_3Al fort [Gleichung (4)].

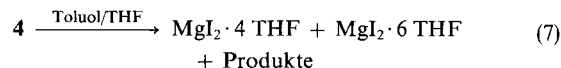
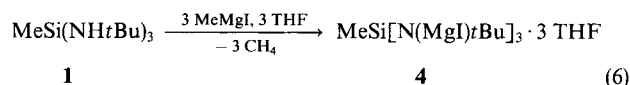


Als einziges Reaktionsprodukt läßt sich das dreifach substituierte Amid **3** in farblosen Kristallen und in guten Ausbeuten erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum besteht aus einem Signal für die *tert*-Butylgruppen, einem Signal für die Methylsilylgruppe und zwei Signalen für die Dimethylaluminium-Gruppen, was auf C_{3v} -Symmetrie der Verbindung deutet. Dies steht im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse (siehe folgendes Kapitel).

Offensichtlich tritt das Disubstitutionsprodukt $\text{MeSi}(\text{NH}t\text{Bu})[\text{N}(\text{AlMe}_2)t\text{Bu}]_2$ in der Reaktion nicht auf. Auch eine Umsetzung von **3** mit **1** im Molverhältnis 3:1 führt nicht zum Disubstitutionsprodukt, sondern neben unumgesetzter Ausgangsverbindung nur zu **2** [Gleichung (5)].

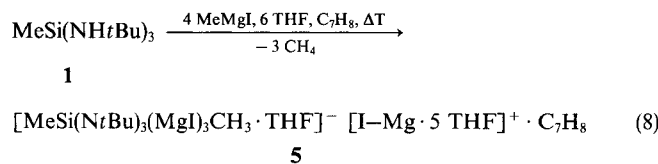


Die zu Gleichung (3) bzw. (4) analoge Reaktion von Methylmagnesiumiodid mit **1** ist unübersichtlich. Setzt man bei niedrigen Temperaturen die Komponenten in einem Toluol/THF-Gemisch um, so gelangt man zu einem feinkristallinen Produkt der analytischen Zusammensetzung **4**. Versucht man dieses Produkt umzukristallisieren, so tritt gemäß (7) Zersetzung ein.



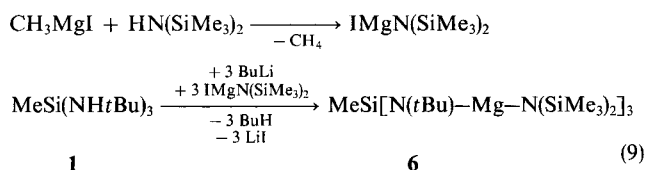
In kristalliner Form lassen sich die THF-Addukte $\text{MgI}_2 \cdot 4 \text{ THF}$ und $\text{MgI}_2 \cdot 6 \text{ THF}$ fassen, die röntgenographisch identifiziert wurden^[12].

Erhitzt man eine Lösung von **1** und MeMgI in einem Toluol/THF-Gemisch gelinde auf 50°C während 20 Stunden, so erhält man eine neue Verbindung **5**, deren Formulierung aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse (siehe nächstes Kapitel) möglich ist [Gleichung (8)].



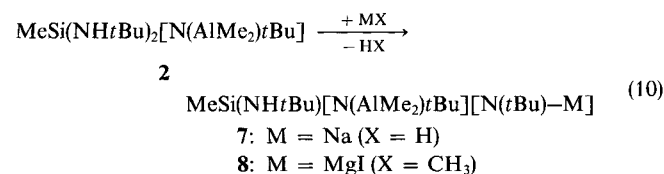
Die Verbindung **5** kristallisiert aus der Reaktionslösung und kann in Ausbeuten von ca. 20% erhalten werden. **5** löst sich wenig in Benzol; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man u. a. das Vorliegen einer Methylgruppe, die an Magnesium gebunden sein muß. Es handelt sich um ein Ionenpaar: das Kation besteht aus einem von 5 THF-Molekülen koordinierten Magnesiumiodid. Das Anion wird von $\text{MeSi}\{\text{N}(\text{MgI})t\text{Bu}\}_3$ gebildet, das ein Carbanion CH_3^- eingefangen hat. Eines der Magnesiumatome des Anions wird noch von einem THF-Molekül koordiniert; das Toluol-Molekül hat die Funktion eines Raumfüllers im Gitter. Die überraschende Bildung von **5** kann man damit erklären, daß im intermediär auftretenden $\text{MeSi}\{\text{N}(\text{MgI})t\text{Bu}\}_3$ die Magnesiumatome ungewöhnlich Lewis-sauer sein sollten und somit in der Lage sind, ein weiteres Methylmagnesiumiodid in Kation und Anion zu zerlegen.

Ein an den Magnesiumatomen Donor-freies Tris(amid) von **1** entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Butyllithium und anschließende Reaktion mit $\text{IMgN}(\text{SiMe}_3)_2$, das seinerseits aus $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und CH_3MgI zugänglich ist [Gleichung (9)].



6 entsteht in Ausbeuten von 70% und kristallisiert aus Toluol. Die Verbindung ist unzersetzt flüchtig (Massenspektrum). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man jeweils ein Resonanzsignal für die Methylgruppe am Silicium, für die tert-Butyl- und für die Trimethylsilylgruppen. Moleküldynamische Rechnungen (siehe weiter unten) bestätigen die C_3 -Symmetrie des freien Moleküls und legen Rotationsbarrieren um die Mg–N-Bindungen von etwa 50 kJ/mol nahe. In der Tat findet man bei Abkühlung der Toluol-Lösung von **6** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen Koaleszenzpunkt bei 252 K und ein Aufspalten des Signals der Hexamethyldisilazyl-Gruppe bei niedriger Temperatur. Aus der Linienformanalyse^[11] läßt sich eine Aktivierungsenergie von 54 kJ/mol für diesen Vorgang bestimmen.

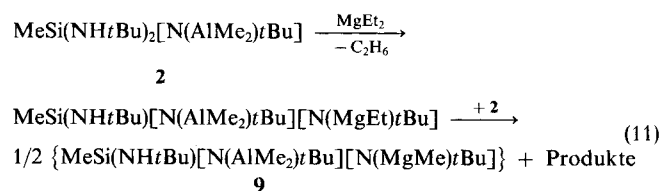
Aus der Monoaluminium-Verbindung **2** lassen sich die Gemischt-Metallamide **7** und **8** gemäß Gleichung (10) einfach gewinnen.



Bei der Umsetzung von **2** mit NaH in heterogener Reaktion entsteht Wasserstoff neben **7**, während bei der Synthese von **8** Methan auftritt. Die Ausbeuten der farblosen, kristallinen Stoffe liegen bei über 80%; von beiden Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (fol-

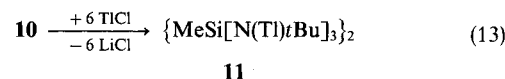
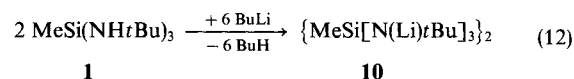
gendes Kapitel). **7** ist nach Molmassenbestimmung monomer, während **8** dimere Struktur besitzt. Bei den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7** und **8** fällt auf, daß von den drei unterschiedlichen tert-Butylgruppen jeweils zwei zu einem Signal entartet sind, was bei Raumtemperatur auf intramolekularen Ligandenaustausch an den Metallatomen schließen läßt. Die N–H-Wellenzahl bei **7** von 3321 cm^{-1} legt recht schwache N→Na-Wechselwirkungen nahe (vergl. Lit.^[10]), was durch die Strukturanalyse bestätigt wird.

Setzt man analog zur Reaktion von MeMgI Diethylmagnesium mit **2** um, so isoliert man letztendlich nicht eine **8** entsprechende Verbindung, die am Magnesiumatom an Stelle des Iod-Atoms einen Ethylrest trägt, sondern eine Verbindung mit einem Methylrest [Gleichung (11)].



Die eigentlich zu erwartende Ethylverbindung tritt nur als Zwischenstufe auf, was durch ein NMR-Spektrum belegt werden kann, reagiert aber beim Versuch der Isolierung mit **2** weiter zu **9**. Ein derartiger Austausch von organischen Liganden am Magnesium ist bekannt^[13]. Nach Molmassenbestimmung liegt **9** dimer vor. Eine Röntgenstrukturanalyse (siehe nächstes Kapitel) ergibt, daß Methylbrücken die Einheiten zusammenhalten.

Die in Gleichung (12) formulierte Zwischenstufe, das völlig mit Lithiumatomen abgesättigte Amid **10** läßt sich isolieren, wenn man nach Zugabe von Butyllithium zu **1** und kurzem Erhitzen kristallisiert.



10 ist sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol löslich, ist nach Molmassenbestimmung dimer und besitzt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur zwei Signale, ist also hochsymmetrisch (siehe Röntgenstrukturanalyse). In heterogener Reaktion kann man die Lithiumatome vollständig durch Thalliumatome austauschen [Gleichung (13)].

Im Unterschied zum farblosen **10** sind die Kristalle von **11** ebenso wie die Lösung der Verbindung blutrot. Treten nur Spuren von Sauerstoff an die Verbindung **11**, so zersetzen sich die Kristalle unter Schwarzfärbung. Wie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** treten bei **11** zwei Signale auf, je eines für die Methylsilyl- und die tert-Butyl-Gruppen. Im Massenspektrometer findet man monomere Spezies.

Kristallstrukturen

Von den Verbindungen **3**, **5**, **7**, **8**, **9**, **10** und **11** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt, deren wichtigste Kenndaten in Tab. 1 zusammengestellt sind. Von Verbindung **6** konnte kein vollständiger Datensatz erhalten werden. Nach den bisher vorliegenden Daten kristallisiert **6** in der rhomboedrischen Raumgruppe $R3c$ [$a = 21.49(1)$, $c = 19.765(4)$ Å, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 6$]. Das Strukturmodell läßt sich jedoch nicht befriedigend verfeinern, was eventuell auch auf Zwillingsbildung zurückgeführt werden kann. Wir nehmen daher Abstand von einer eingehenden Beschreibung. Schwierigkeiten ergaben sich bei den Strukturbestimmungen von **5**, **10** und **11**. In der Differenz-Fourier-Analyse von **5** verblieb gegen Ende der Verfeinerung eine Restelektrodendichte in einem Abstand von 0.30 Å vom Methyl-Anionen-Kohlenstoff C(0). Die Lage des Maximums mit einem Abstand von etwa je 2.60 Å zu den Magnesiumatomen Mg(1) und M(2) legt nahe, daß es sich hierbei um ein Iodid handelt, das zu einem geringen Teil an Stelle des C(0)-Kohlenstoffatoms diese Lage im Gitter einnimmt. In weiteren Verfeinerungszyklen ergab sich hiermit eine Verbesserung des Strukturmodells, und die Besetzungsfaktoren von C(0) und I(0) ließen sich zu 0.89 bzw. 0.11 verfeinern. Die Toluolmoleküle um das Inversionszentrum 0, 0.5, 0 und 0.5, 0.5, 0 sind jeweils fehlgeordnet, was sich in Splitatomlagen niederschlägt. Bei Verbindung **10** leidet der Datensatz am schlechten Kristallmaterial^[36]. Von Verbindung **11** konnten nur nach großen Mühen winzige Kristalle (ca. $0.2 \times 0.1 \times 0.02$ mm³) erhalten werden. Es wurde genauso wie bei **5** (wegen des großen Absorptionskoeffizienten) eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die relativ schlechte Qualität der Röntgendaten wird dadurch relativiert, daß im Kristall zwei voneinander unabhängige Moleküle vorliegen, so daß gemittelte Daten mit höherer Genauigkeit anfallen. Alle Strukturen wurden, außer bei **8** (Patterson), über direkte Methoden gelöst, Wasserstoffatome wurden rechnerisch in geometrisch sinnvolle Lagen gesetzt. Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt^[14]. Tab. 4 enthält ausschließlich gemittelte Daten.

In Abb. 1 ist als Ergebnis der Strukturanalyse das Molekül **3** wiedergegeben. Zwar kommt dem Molekül im Kristallgitter keine höhere Punktsymmetrie zu, die Abweichung von $3m$ (C_{3v}) ist allerdings nur unbedeutend, wie eine Analyse der Abstände und Winkel (Tab. 2) zeigt. Die pseudodreizählige Achse verläuft durch Si–C(4). Das polycyclische Gebilde baut sich aus drei gleichen AlN₂Si-Vierringen auf, die eine gemeinsame Ecke (Si) und drei jeweils zwei Vierringen zugehörigen Kanten (Si–N) besitzen. Alternativ kann man das Gerüst auch mit einem seco-norcubanartigen SiN₃Al₃-Polycyclus beschreiben. Die SiN₂Al-Vierringe sind nahezu eben (Winkelsumme zwischen 359.0 und 359.5°), wo-

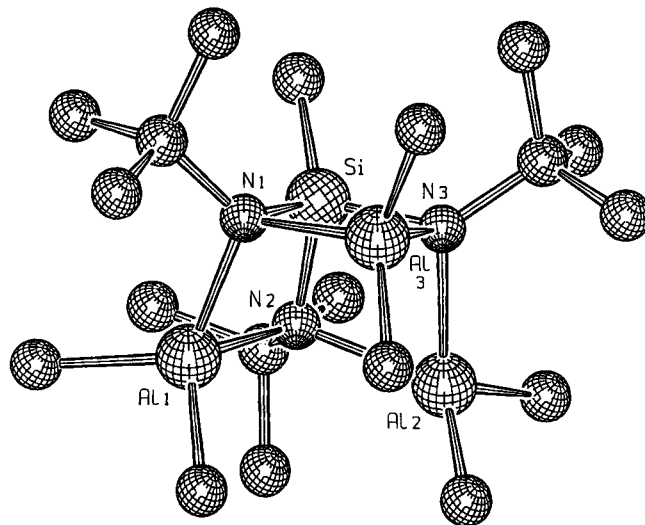


Abb. 1. Moleküldarstellung von **3** nach Röntgenstrukturanalyse mit Bezeichnung der Nichtkohlenstoffatome

Tab. 1. Kenndaten der Röntgenstrukturanalysen von **3**, **5** und **7–11**

Verbindung ^[a]	3	5	7	8	9	10	11
Kristallsystem	monoklin	triklin	ortho-rhombisch	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$Pbca$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$C2/m$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten							
a [Å]	10.75(2)	12.37(2)	10.67(3)	9.370(7)	28.84(2)	11.651(8)	10.083(8)
b [Å]	17.57(2)	14.64(2)	15.58(4)	10.118(10)	9.090(8)	17.080(16)	12.663(10)
c [Å]	14.030(9)	17.37(3)	26.81(7)	14.348(10)	18.29(2)	10.360(5)	16.97(2)
α [°]	90	95.5(1)	90	102.47(7)	90	90	80.04(10)
β [°]	90.5(1)	90.3(1)	90	95.15(7)	108.5(2)	119.21(4)	88.83(9)
γ [°]	90	93.5(1)	90	115.49(6)	90	90	75.50(8)
Zellvolumen [Å ³]	2650(6)	3125(9)	4457(20)	1173(2)	4548(7)	1799(2)	2065(3)
Z	4	2	8	1	4	2	2
D_x [g/cm ³]	1.072	1.489	1.006	1.318	1.034	1.024	2.797
μ (Mo- K_α) [cm ⁻¹]	1.97	20.94	1.63	14.81	1.71	1.21	234.0
Reflexanzahl	3127	6929	2390	3995	2092	1152	2361
nicht beobachtete							
Reflexe (σ -Grenze)	982 (3 σ)	2935 (4 σ)	1014 (3 σ)	270 (2 σ)	232 (3 σ)	283 (2 σ)	2 (4 σ)
Parameter	284	486	219	240	246	100	203
R -Wert	0.0516	0.0689	0.0848	0.0289	0.0554	0.0936	0.0939
Gewichtsschema $W = 1.0/(\sigma_F^2 + K \cdot F^2)$ mit K	0.0019	-	0.0093	0.0009	0.0019	0.002	-

^[a] Summenformeln: **3**: C₁₉H₄₈Al₃N₃Si; **5**: C₃₈H₈₁L₄Mg₄N₃O₆Si · C₇H₈; **7**: C₁₅H₃₇AlN₃NaSi; **8**: C₃₀H₇₄Al₂Mg₂N₆Si₂; **9**: C₃₂H₈₀Al₂Mg₂N₆Si₂; **10**: C₂₆H₆₀Li₆N₆Si₂; **11**: C₂₆H₆₀N₆Si₂Tl₆.

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in den Kristallstrukturen von **10** und **11**

10:			
Si-N(1)	1.737(6)	Li(2)-N(1)	2.01(1)
Si-N(2)	1.748(8)	Li(1'')-N(1)	1.99(2)
Si-C(8)	1.921(9)	Li(1)-N(2)	2.07(1)
Li(1''')-N(1)	2.09(1)	Li(2)-N(2)	1.97(1)
nichtbindende Abstände:			
Li(1)-Li(2)	2.29(1)	Li(1)-Li(2''')	2.29(1)
Li(2)-Li(2')	2.34(2)		
11:			
Si(1)-N(1)	1.78(6)	Si(2)-N(4)	1.78(5)
Si(1)-N(2)	1.73(7)	Si(2)-N(5)	1.83(5)
Si(1)-N(3)	1.66(6)	Si(2)-N(6)	1.81(6)
Tl(1)-N(2)	2.31(7)	Tl(4)-N(4)	2.37(4)
Tl(1)-N(3)	2.65(7)	Tl(4)-N(5)	2.46(5)
Tl(2)-N(1)	2.30(5)	Tl(5)-N(5)	2.27(5)
Tl(2)-N(3)	2.31(5)	Tl(5)-N(6)	2.39(5)
Tl(3)-N(1)	2.51(6)	Tl(6)-N(4)	2.37(5)
Tl(3)-N(2)	2.62(6)	Tl(6)-N(6)	2.45(5)
Tl(2)-Tl(2')	3.146(7)	Tl(5)-Tl(5')	3.189(7)
Tl(1)-Tl(2)	3.927(6)	Tl(4)-Tl(5)	3.842(6)
Tl(1)-Tl(3)	3.759(6)	Tl(4)-Tl(6)	3.860(6)
Tl(1)-Tl(2')	3.677(6)	Tl(4)-Tl(5')	3.556(6)
Tl(2)-Tl(3)	3.924(6)	Tl(5)-Tl(6)	3.834(6)
Tl(2)-Tl(3')	3.464(6)	Tl(5)-Tl(6')	3.461(6)

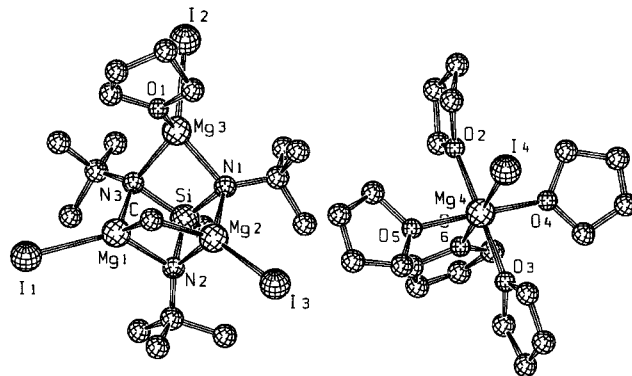
Tab. 4. Gemittelte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] aus den beiden unabhängigen Molekülen in der Kristallstruktur von **11**; bei dem Winkel Tl-Tl-Tl sind nur die Atome der asymmetrischen Einheit berücksichtigt, Tl-Tl'(z) bezeichnet den kürzesten Abstand im Zentrum des Moleküls [Tl(2)-Tl(2') bzw. Tl(5)-Tl(5')]

Si-N	1.77(2)	Tl-Tl-Tl	60.0(2)
Tl-N	2.42(5)	N-Si-N	101.8(9)
Tl-Tl'(z)	3.167(8)	Si-N-Tl	94.6(9)
Tl-Tl	3.858(8)	Tl-N-Tl	106.0(9)
Tl-Tl'	3.540(7)		

verläuft [in Abb. 2 ist C(0) nur mit C bezeichnet]. Bis auf das Kohlenstoffatom C(0) sind alle am Käfig beteiligten Atome vierfach koordiniert; C(0) besitzt zusammen mit dem durch die Röntgenstrukturanalyse nicht ermittelbaren Wasserstoffatomen eine Koordinationszahl von 5. Man kann sich das Anion zusammengesetzt denken aus dem neutralen Polycyclus Me-Si(NtBu)₃(Mg-I)₃ (mit drei stark Lewis-sauren Magnesiumatomen), der Sauerstoffbase Tetrahydrofuran und dem Carbanion CH₃⁻. Durch die Addition des Carbanions werden offenbar die beiden Magnesiumatome Mg(1) und Mg(2) koordinativ abgesättigt, während für Mg(3) noch ein THF-Molekül benötigt wird, um ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Koordination zu erreichen.

Das Magnesiumatom Mg(4), das im Kation I-Mg-(THF)₅⁺ enthalten ist, befindet sich im Zentrum eines verzerrten O₅I-Oktaeders. Die Abstände Mg-O (Tab. 3) liegen in einem für sechsfach koordinierte Magnesiumatome typischen Bereich: in Mg(THF)₆²⁺ findet man Abstände von 2.088–2.156 \AA ^[16]. Mg(4)-I(4) ist mit 2.872(8) \AA die längste der in der Struktur gefundenen Mg-I-Bindungslängen und kommt dem Abstand im weitgehend ionisch aufgebauten MgI₂ am nächsten (2.945 \AA)^[17]. Im Vergleich hierzu sind die im Anion von **5** gefundenen Mg-I-Bindungslängen alle we-

sentlich kürzer, wobei die kürzesten bei den Magnesiumatomen Mg(1) und Mg(2) auftreten (Tab. 2). Die Länge von Mg-I korreliert offenbar sehr schön mit der Zunahme der Koordinationszahl am Magnesium: je mehr Substituenten am Magnesiumatom gebunden sind, um so größer erscheint der Radius des Metallatoms, was sich dann in den Abständen auswirkt.

Abb. 2. Anion (links) und Kation (rechts) in der Kristallstruktur von **5**. Als einziges Kohlenstoffatom ist das Atom C(0) (in der Zeichnung: C) bezeichnet

Über die Mg-I-Abstände ist im übrigen in Umkehrung des obigen Argumentes gezeigt, daß die C(0)-Mg(1)- und C(0)-Mg(2)-Bindungen auf Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen zurückgehen. Die Bindungssituation Mg(1)-C(0)-Mg(2) ist vergleichbar mit brückenbindenden Kohlenstoffatomen in [Et-Mg(Krone C-221)]₂[Et₂MgEt₂MgEt₂]²⁻. In letzterem Magnesiats-Komplex findet man Mg...Mg-Abstände von 2.82 \AA [bei **5**: Mg(1)...Mg(2) = 2.82 \AA] und Mg-C-Abstände von 2.36 \AA [bei **5**: 2.30(3) \AA ^[18]]. Im übrigen stimmt der Mg(1)-C(0)-Mg(2)-Winkel von 75.8(9) $^\circ$ sehr gut mit dem entsprechenden Winkel im polymeren Dimethylmagnesium [75(2) $^\circ$] überein^[19]. Der mittlere Mg-N-Abstand in **5** liegt bei 2.11(2) \AA und ist für vierfach koordinierte Magnesiumatome normal^[15].

In Abb. 3 ist das Molekül **6** nach Röntgenstrukturanalyse (siehe weiter vorne) und einem molekülmechanischen Programm zufolge^[20] (das weitgehend identische Molekülabmessungen ergibt) dargestellt. Wie im Anion von **5** sind drei Magnesiumatome an den Liganden MeSi(NtBu)₃ gebunden. Mit **3** verbindet **6** ein analoges polycyclisches Gerüst, das aus drei Kanten-verknüpften Vierringen besteht. Im Unterschied zu **3** werden jedoch die Lagen der Aluminiumatome durch Magnesiumatome eingenommen. Aufgrund der experimentellen Unsicherheiten verzichten wir jedoch auf eine weitergehende Diskussion.

Im Unterschied zu den bisher behandelten Polycyclen ist **7** bicyclisch, wie auch aus Abb. 4 zu ersehen ist. Ein AlN₂Si-Ring ist über die gemeinsame Si-N-Kante an einen SiN₂Na-Ring geknüpft. Das Molekül besitzt die niedrigste Punktsymmetrie C₁ (1). Die beiden Vierringe sind nahezu eben (Winkelsummen 359.6 bzw. 359.0 $^\circ$) und stehen in einem Winkel von 105.8 $^\circ$ aufeinander. Das Wasserstoffatom H(1), das an N(3) gebunden ist, läßt sich eindeutig lokalisieren und ist nicht Bestandteil einer Brücke zum Stickstoffatom

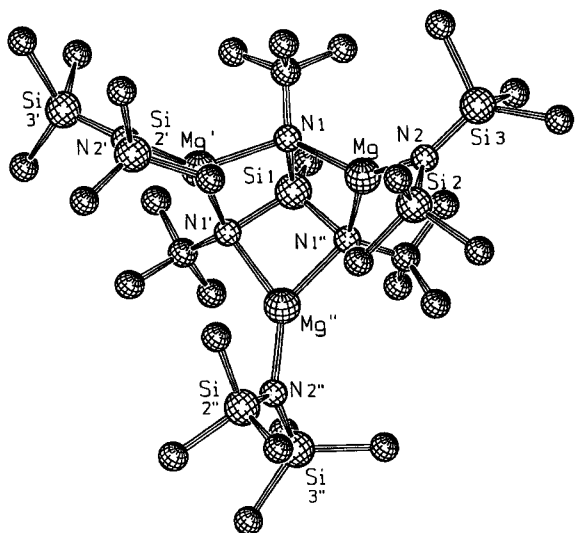


Abb. 3. Molekülmodell von 6 nach unvollständiger Röntgenstrukturanalyse und molekülmechanischer Rechnung. Einige Abstände [Å]: Si(1)–N(1) 1.74(1), Mg–N(1) 2.08(1), Mg–N(1') 2.13(1), Mg–N(2) 1.97(1), Si(2)–N(2) 1.72(1), Si(3)–N(2) 1.68

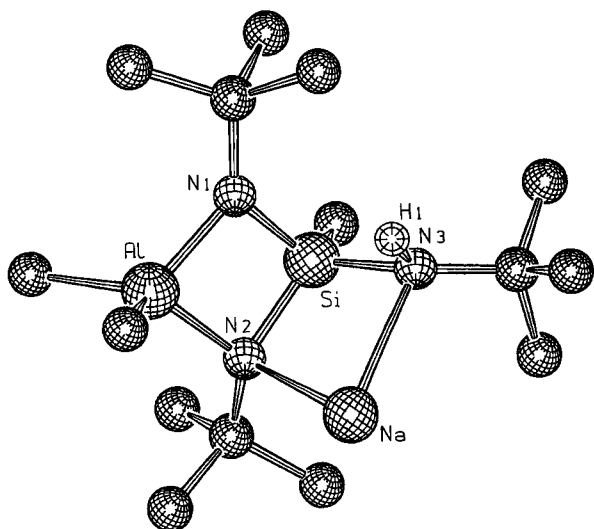


Abb. 4. Molekularer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 7. Die intermolekularen Kontakte von Na zu C(6) und C(5), die zwei unterschiedlichen Molekülen angehören, sind nicht gezeichnet

N(1). Dies läßt sich im übrigen auch aus der Summe der Winkel um N(1) ablesen, die 359.8° beträgt. Die Na–N-Abstände (Tab. 2), sind im Mittel mit 250(1) Å für zweifach koordinierte Natriumatome erstaunlich lang; beim polymeren $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ findet man 2.355(3) Å^[21], in $(\text{Me}_3\text{SiNNa})_2\text{SiMe}_2$ 2.304(3) Å^[22] und in $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OtBu})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Na}]_2$ 2.399(5) Å^[23]. Außer zu den Stickstoffatomen N(2) und N(3) bestehen keine weiteren intramolekularen Kontakte des Natriums.

Auch die intermolekularen Abstände zu den Methylgruppen des Aluminiums erscheinen mit $\text{Na} \cdots \text{C}(5')$ 3.05(1) und $\text{Na} \cdots \text{C}(6'')$ 2.89(1) Å auf den ersten Blick lang, verglichen mit Na–C-Abständen in Ethylnatrium (2.60–2.70 Å)^[24] oder Methylnatrium (2.58–2.76 Å)^[25]. Berücksichtigt man aber gleichzeitig, daß die Al–C-Abstände mit 1.989(9) und

2.01(1) Å relativ lang ausfallen (verglichen mit den Werten von 3, siehe weiter vorne), so ist klar, daß die längeren Na–C-Bindungslängen mit intermolekularen Methyl-Kontakten zusammenhängen. Die Koordination des Natriums kann daher als verzerrt tetraedrisch mit der KZ 2 + 2 beschrieben werden. Die unterschiedlichen Al–N-Bindungslängen in 7 (Tab. 2) gehen auf die verschiedenen Koordinationszahlen an den beteiligten Stickstoffatomen zurück.

In den Abbildungen 5 und 6 sind Moleküldarstellungen der beiden zentrosymmetrischen Dimeren 8 und 9 enthalten. Die Strukturen der beiden Verbindungen sind sich sehr ähnlich, obwohl sie kristallographisch nicht isotyp zueinander sind, was durch unterschiedliche Packungen hervorgerufen wird. Man kann die Molekülstrukturen aus der vorgehenden Verbindung 7 ableiten. Substituiert man in 7 das Natrium- durch ein Magnesiumatom, so wird zwangsläufig ein weiterer Ligand (wegen der höheren Wertigkeit im Vergleich zu Natrium) eingeführt. Das Magnesiumatom ist jedoch koordinativ nicht genügend abgesättigt, was eine Dimerisierung zur Folge hat. In 8 und in 9 erreichen die Magnesiumatome eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre und wirken jeweils als spirocyclische Zentren. Insgesamt entstehen fünf Vierringe die kanten- und eckenverknüpft aneinander hängen.

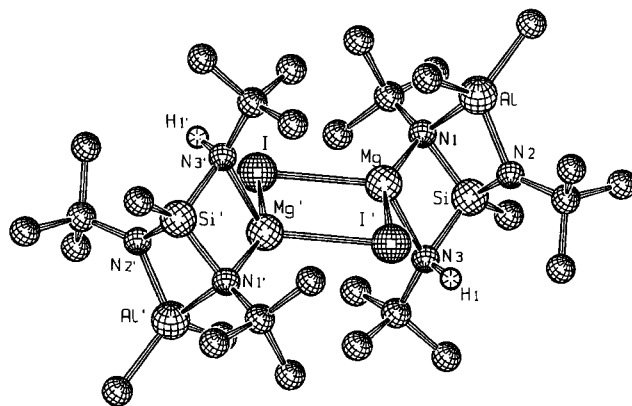


Abb. 5. Das zentrosymmetrische Molekül 8 nach Röntgenstrukturanalyse. Die nicht bezeichneten Atome sind Kohlenstoffatome

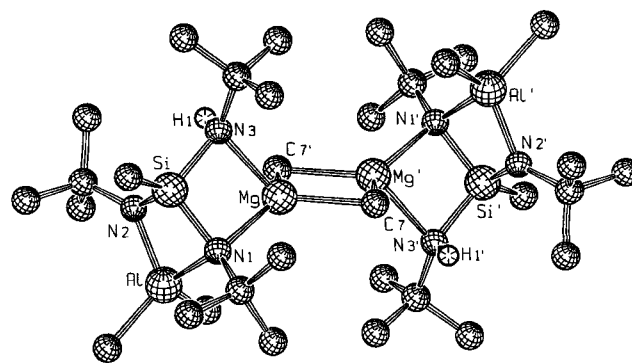


Abb. 6. Das zentrosymmetrische Molekül 9 nach Röntgenstrukturanalyse. Von den Kohlenstoffatomen ist nur das verbrückende C(7) bezeichnet

Der mittlere Vierring (Mg_2I_2 in **8** und Mg_2C_2 in **9**) ist aus Symmetriegründen streng planar und ähnelt im Falle des Iods einem Quadrat und im Falle des Kohlenstoffs einer Raute, wobei die jeweiligen Kantenlängen allerdings recht unterschiedlich sind (Tab. 2). Während bei **8** Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren- und Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen den Iod- und den Magnesiumatomen auftreten, liegen bei **9** Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen vor. Der mittlere $Mg-C(7)$ -Bindungsabstand beträgt 2.24 \AA und ist damit deutlich kürzer als der entsprechende $Mg-C$ -Abstand in **5**. Der gemittelte $Mg-I$ -Abstand ergibt sich zu 2.836 \AA und ist länger als im Anion von **5**, was mit der höheren Koordinationszahl der Iodatome korreliert.

Der auffälligste Unterschied zwischen **8** und **9** ist (neben den verschiedenen zentralen Vierringen) in der Faltung der bicyclischen MgN_3SiAl -Ringsysteme zu finden (die Abstände sind weitgehend vergleichbar). So vergrößert sich z. B. der $Mg \cdots Al$ -Abstand von $2.851(1) \text{ \AA}$ in **8** auf $3.307(2) \text{ \AA}$ in **9** oder die intramolekularen Abstände $Mg \cdots C(5)$ und $Mg \cdots N(2)$ von $2.757(3)$ bzw. $2.823(2) \text{ \AA}$ in **8** verlängern sich auf $3.621(4)$ bzw. $3.314(3) \text{ \AA}$ in **9**. Die beobachteten Unterschiede haben zwei Ursachen: Zum einen ist die Methylgruppe $C(7)$ näher an den Magnesiumatomen als das Iod (siehe oben), was sich sterisch auswirken sollte, und zum anderen ist die Polarität in der $Mg-I$ - und $Mg-CH_3$ -Bindung unterschiedlich. In **8** kommt dem Magnesiumatom offenbar eine höhere Partialladung zu, was zu einer Annäherung partiell negativ geladener Gruppen und Atome wie $C(5)$ und $N(2)$ führt.

Sowohl das Lithiumderivat des Silazans **1** als auch das Thalliumderivat existieren im Kristall nur als dimeres Molekül. Die zentrosymmetrischen Dimeren **10** und **11** sind in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt. Die Kristallstruktur von **11** enthält zwei weitgehend gleichartige, unabhängige Moleküle (vergl. auch Tab. 3), die beide mit ihren Schwerpunkten Inversionszentren der Raumgruppe besetzen.

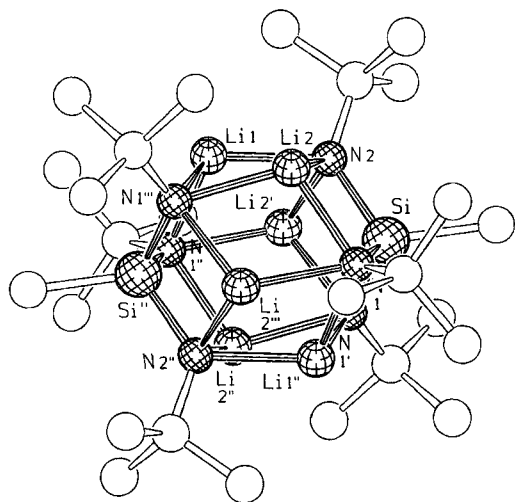


Abb. 7. Moleküldarstellung von **10** nach Röntgenstrukturanalyse. Die Kohlenstoffatome (offene Kugeln) sind nicht bezeichnet. Die Verbindungslinien bei $Li-N$ stellen keine Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen dar, sondern geben die kürzesten Abstände wieder [Punktsymmetrie: $C_{2h}(2/m)$]

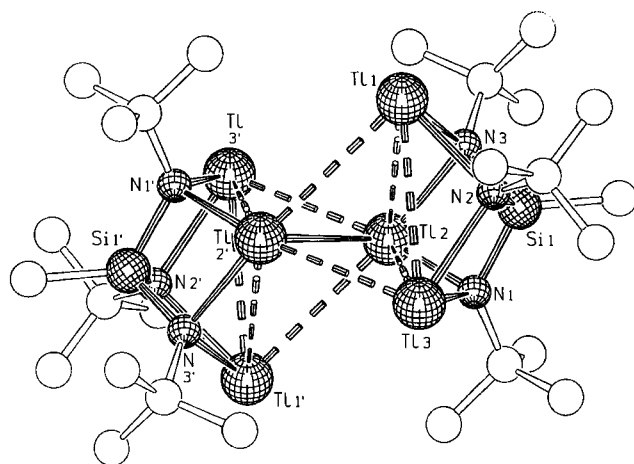


Abb. 8. Zeichnerische Wiedergabe eines der zwei unabhängigen Moleküle der Kristallstruktur von **11**. Die gestrichelten Linien heben die Untereinheiten der beiden kantenverknüpften Tl-Tetraeder hervor (Kohlenstoffatom wie in Abb. 7)

Wie bereits aus den Abbildungen zu ersehen, unterscheiden sich die Strukturen von **10** und **11** auffällig voneinander. In **10** erfolgt die Dimerisierung dadurch, daß zwei monomere Einheiten, die einen Sechsring partiell positiv geladener Lithium- und partiell negativ geladener Stickstoffatome entsprechend den Strukturen von **3** oder **6** besitzen, sich derartig ineinander stellen, daß jeweils einem positiv geladenen ein negativ geladenes Atom gegenüberliegt. Die Dimerisierung geht somit hauptsächlich auf Multipol-Wechselwirkungen zurück, was zwanglos die ungewöhnliche Koordinationszahl 5 an den Stickstoffatomen erklärt. Mit der Multipol-Wechselwirkung geht jedoch auch ein Ladungsausgleich einher, was die relativ geringen Unterschiede in den $Li-N$ -Abständen [$1.98(2)$ – $2.12(2) \text{ \AA}$] erklärt. Zu eingehender Diskussion sei auf die Veröffentlichung von Bürger et al. an dem verwandten System $Ph-Si(tBuNLi)_3$ ^[4] verwiesen.

Im Unterschied zu Lithium besitzt das Thallium(I)-Atom nicht nur einen größeren Atomradius, sondern auch ein einsames Elektronenpaar auf der äußeren Schale ($6s^2$). Dieser sterische und elektronische Unterschied bewirkt, daß die beiden Molekülhälften in **11** nicht wie in **10** sich im Sinne einer optimalen elektrostatischen Wechselwirkung anordnen, sondern über Metall-Metall-Bindungen zusammenhalten. Die sechs Thalliumatome in **11** nehmen zusammen mit den Nichtmetallatomen N und Si in erster Näherung Ecken von zwei kantenverknüpften Würfeln des Polycyclus $Si-N_3Tl_6N_3Si$ ein (Abb. 8). Nur auf die Thalliumatome bezogen ergibt sich ein Metallcluster, der sich aus zwei kantenverknüpften Tetraedern zusammensetzt. Entlang der gemeinsamen Kante findet man den kürzesten $Tl-Tl$ -Abstand mit $3.146(7)$ bzw. $3.189(7) \text{ \AA}$ in den beiden unabhängigen Molekülen. Dieser Abstand ist kürzer als im metallischen Thallium (3.40 \AA)^[26]; in Verbindungen des Thalliums hat man bisher $Tl-Tl$ -Abstände zwischen 2.84 ($Tl_{0.8}Sn_{0.6}Mo_7O_{11}$, typischer Festkörper)^[27] und 3.63 \AA [(Pentabenzylcyclopentadienyl)thallium(I)]^[28] beobachtet. Neben diesem sehr kurzen

Abstand findet man in **11** weitere $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ -Abstände in einem Bereich von 3.461(6) bis 3.860(6) Å (in Tab. 4 sind die aus den beiden unabhängigen Molekülen gemittelten Werte enthalten), die in Abb. 8 als gestrichelte Linien wiedergegeben sind.

Aufgrund der Befunde muß man offenbar die $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ -Wechselwirkungen in **11** in zwei Kategorien einteilen: einer starken bindenden Wechselwirkung zwischen den zentralen Ti -Atomen und schwächeren Bindungen zu den übrigen Ti -Atomen. Die Geometrie der mittleren Bindung erinnert sehr stark an $\text{Sn}-\text{Sn}$ -Bindungen im festen $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}\}_2$ ^[29]. Die $\text{Ti}(2), \text{N}(1), \text{N}(3)$ - und $\text{Ti}(5), \text{N}(5), \text{N}(6)$ -Ebene bilden einen Winkel von 100 bzw. 96° zum $\text{Ti}(2)-\text{Ti}(2')$ - bzw. $\text{Ti}(5)-\text{Ti}(5')$ -Bindungsvektor (bei $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}\}_2$ beträgt der entsprechende Winkel der SnC_2 -Ebene zum $\text{Sn} \cdots \text{Sn}$ -Vektor 138°). Danach könnte man rein qualitativ die Bindung zwischen den zentralen Ti -Atomen als doppelte Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung bezeichnen, wobei das $6p$ -Orbital im wesentlichen als Akzeptor-Orbital und das $6s^2$ -Orbital (bzw. ein Hybridorbital mit hohem s -Anteil) als gefülltes Donor-Orbital fungiert (ganz analog zu Distannylen). Die übrigen $\text{Ti}-\text{Ti}$ -Kontakte stellen demzufolge sekundäre Bindungen dar. Das vorgestellte Modell lehnt sich damit stark an die geometrischen Befunde an; auf ähnliche bzw. alternative $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ -Bindungsbeschreibungen sei verwiesen^[30,31]. Eine reine Cluster-Beschreibung der Verbindung **11** mit delokalisierten Elektronen scheint weniger angebracht, da die Unterschiede in den $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ -Abständen recht groß sind; dennoch sei erwähnt, daß ein $\text{Bi(III)}-\text{Co}$ -Cluster in der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Co}_4(\text{CO})_{19}$ existiert, in dem die Metallatome ebenfalls in zwei kantenverknüpften Tetraedern angeordnet sind mit einem $\text{Bi} \cdots \text{Bi}$ -Abstand von 3.08 Å^[32].

Experimenteller Teil

Alle Manipulationen wurden unter N_2 -Schutzgas in Stockschen-Hochvakuum-Apparaturen durchgeführt. — NMR: Bruker WP 80 (80 MHz) oder AC 200 (200 MHz). — IR: Perkin Elmer IR-Spektrometer 883. — MS: Finnigan MAT 311. — Röntgenbeugungsaufnahmen: Weißenberg-Kamera, Stoe (Darmstadt), Buerger-Kamera, Huber (Rimsting), Vierkreisdiffraktometer AED 2 der Firma Siemens. — C,H,N-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium O. Beller, Göttingen.

Tris(tert-butylamino)methylsilan (1): In eine Lösung von 40 ml (0.38 mol) *tert*-Butylamin in 50 ml Hexan werden langsam 150 ml einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (0.375 mol) getropft. Anschließend wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. tropft man unter intensivem Rühren eine Lösung von 14.6 ml (0.125 mol) Trichlormethylsilan in 30 ml Toluol zu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Anschließend wird das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert, die Lösung eingeengt und schließlich bei $96^\circ\text{C}/10$ Torr destilliert, wobei man 27.9 g (86%) des Aminosilans **1** erhält. Siedepunkt, IR und ^1H -NMR-Spektrum [Benzol, $\delta = 0.31$ (s, 3H, SiCH_3), 1.22 (s, 27H, $\text{C}-\text{CH}_3$)] stimmen mit den Literaturangaben^[2] überein.

MeSi(NHtBu)₂[N(AlMe₂tBu)] (2): Zu einer Lösung von 5 ml (16.21 mmol) **1** in 10 ml Toluol werden bei -78°C 6.48 ml einer 2.5 M Hexanlösung von Trimethylaluminium (16.21 mmol) gegeben.

Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, wobei Gasentwicklung einsetzt. Nach 0.5 h werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und 4.8 g (94%) einer klaren farblosen Flüssigkeit bei $55^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destilliert. — ^1H -NMR (Toluol, 298 K): $\delta = -0.36$ (s, 3H, AlCH_3), -0.24 (s, 3H, AlCH_3), 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 1.08 (s, 9H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.12 (s, 9H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.36 (s, 9H, $\text{C}-\text{CH}_3$). 375 K (Koaleszenz bei 365 K): $\delta = -0.52$ (3H), -0.40 (3H), 0.36 (3H), 1.19 (18H), 1.31 (9H). — Molmasse (Benzol, kryoskopisch): 305 g/mol. — $\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{AlN}_3\text{Si}$ (315.6): ber. C 57.09, H 12.14, Al 8.55, N 13.32; gef. C 57.23, H 12.02, Al 8.30, N 13.34.

MeSi[N(AlMe₂tBu)₃] (3): 1 ml (3.24 mmol) **2** in 5 ml Toluol werden bei -30°C mit 4 ml einer Hexanlösung von Trimethylaluminium (10 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. kann nur **2** neben unumgesetztem Me_3Al im ^1H -NMR-Spektrum erkannt werden. Man erhitzt daraufhin 1 h unter Rückfluß. Beim Einengen kristallisiert farbloses **3**, das aus einer gesättigten Toluollösung bei 40°C umkristallisiert werden kann. Ausb. 1.08 g (78%), farblose, stäbchenförmige Kristalle, Schmp. 110°C . — ^1H -NMR (Toluol): $\delta = -0.33$ (s, 9H, AlCH_3), 0.09 (s, 9H, AlCH_3), 0.70 (s, 3H, SiCH_3), 1.24 (s, 27H, $\text{C}-\text{CH}_3$). — Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 415 g/mol. — $\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{Al}_3\text{N}_3\text{Si}$ (427.6): ber. C 53.36, H 11.31, Al 18.93, N 9.83; gef. C 51.67, H 10.89, Al 19.05, N 9.68.

MeSi[N(MgI)tBu]₃ · 3 THF (4): Zu 1 ml (3.24 mmol) des Amins **1** in 5 ml Toluol werden bei Raumtemp. 6 ml einer 1.6 M Lösung von Methylmagnesiumiodid in Diethylether getropft. Die Lösung erwärmt sich leicht. Es wird 12 h bei Raumtemp. und anschließend 1 h bei 100°C gerührt. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel verbleibt eine farblose, viskose Flüssigkeit, zu der 2 ml Toluol und 1 ml Tetrahydrofuran gegeben werden. Die Lösung erwärmt sich rasch und erstarrt zusammen mit den Lösungsmitteln zu einer festen Masse, die mechanisch zerkleinert wird. Das erhaltene Pulver läßt sich aus 10 ml siedendem Toluol umkristallisieren, wobei 1.2 g (40%) eines feinkristallinen Materials erhalten werden, das sich bei 164°C zersetzt. — ^1H -NMR (Toluol/THF): $\delta = 0.87$ (s, 3H, SiCH_3), 1.58 (s, 27H, $\text{C}-\text{CH}_3$). — $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{I}_3\text{Mg}_3\text{N}_3\text{O}_3$ (926.4): ber. C 32.41, H 5.80, N 4.54; gef. C 32.35, H 5.97, N 4.50.

Thermolyse von 4: Eine Lösung von 0.46 (0.5 mmol) frisch dargestelltem **4** in 5 ml Toluol wird 4 h erhitzt, wobei sich eine ölige Phase bildet, die nicht mit Toluol mischbar ist. Aus der öligen Phase kristallisieren bei Abkühlen große, farblose, stäbchenförmige Kristalle, die röntgenographisch als $\text{MgI}_2(\text{THF})_4$ und $\text{MgI}_2(\text{THF})_6$ identifiziert werden^[12].

Darstellung des Salzes [MgI(THF)₅]⁺[MeSi(NtBu)₃(MgI)₃CH₃ · THF]⁻ · C₇H₈ (5): Zu einer Lösung von 10 mmol Methylmagnesiumiodid in 5 ml Diethylether werden zunächst 2 ml THF und 20 ml Toluol gegeben und dann eine Lösung von 1 ml (3.2 mmol) **1** in 5 ml Toluol zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens erwärmt man auf 50°C und rührt 40 h bei dieser Temperatur. Nach einigen Tagen kristallisieren farblose, dünne Kristallplättchen aus der Reaktionslösung [etwa 0.8 g (18%)] neben größeren stäbchenförmigen Kristallen bzw. Oktaedern, die nach Weißenberg-Aufnahmen mit den $\text{MgI}_2 \cdot \text{THF}$ -Addukten (siehe oben) identisch sind. Die Kristalle von **5** zersetzen sich ab 120°C . — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1362$ cm^{-1} , 1342, 1294, 1244, 1211, 1181, 1012, 923, 864, 799, 755, 740, 727, 670, 640, 570. — ^1H -NMR (Benzol): $\delta = -0.56$ (s, 3H, MgCH_3), 0.89 (s, 3H, SiCH_3), 1.41 [m, 24H, CH_2CH_2 (THF)], 1.56 (s, 27H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.12 [s, 3H, CH_3 (Toluol)], 3.61 [m, 24H, OCH_2 (THF)]. — $\text{C}_{45}\text{H}_{89}\text{I}_4\text{Mg}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}$ (1401.1): ber. C 38.57, H 6.40, Mg 6.91, N 3.00; gef. C 38.45, H 6.42, Mg 6.59, N 3.16.

MeSi[N(tBu)-Mg-N(SiMe₃)₂]₃ (6): 0.50 mmol Tris(amino)silan **1** werden in 15 ml Toluol gelöst und mit 1.5 mmol Butyllithium (in Hexan) tropfenweise versetzt. Man erhitzt 3 h unter Rück-

fluß und fügt dann 3.26 ml einer 1.38 M Lösung von Hexamethyldisilazylmagnesiumiodid^[33] zu. Nach abermaligem Erhitzen unter Rückfluß (14 h) wird das ausgefallene Lithiumiodid abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Durch Sublimation des hellgelben Rückstandes bei 160°C/10⁻³ Torr erhält man 0.704 g (58%) der farblosen Magnesiumverbindung **6**, die aus Toluol oder THF umkristallisiert werden kann. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2952 cm⁻¹ (s), 2849 (s), 2836 (sh), 1459 (s), 1373 (vs), 1363 (s), 1357 (s), 1250 (s), 1221 (s), 1199 (s), 1182 (vs), 1006 (vs), 930 (s), 882 (s), 847 (s). — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.28 (s, 54H, SiCH₃), 0.36 (s, 3H, SiCH₃), 1.35 (s, 27H, C—CH₃). — Toluol, 240 K): δ = 0.40 (s, 27H, SiCH₃), 0.46 (s, 27H, SiCH₃), 0.54 (s, 3H, SiCH₃), 1.33 (s, 27H, C—CH₃). — MS (CI), *m/z*: 794 [ber. C₃₀H₈₂²⁴Mg₃N₆²⁸Si₇ = M — CH₃ + 1]. — C₃₁H₈₄Mg₃N₆Si₇ (810.5): ber. C 45.99, H 10.38, Mg 9.01, N 10.38; gef. C 45.55, H 10.33, Mg 9.13, N 10.41.

MeSi(NHtBu)[N(AlMe₂)tBu][N(tBu)Na] (**7**): Eine Suspension von 300 mg (12.5 mmol) Natriumhydrid und 3.94 g (12.5 mmol) **2** in 50 ml Toluol wird mit 0.5 ml Diethylether versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 5 d ist eine klare Lösung entstanden. Abkühlen unter Einengen der Lösung führt zur Bildung von 3.5 g (83%) farblosen Kristallen, die bei 203°C schmelzen. — IR (in Benzol, kompensiert): $\tilde{\nu}$ = 3321 (vw) cm⁻¹, 2951 (m), 2858 (m), 2807 (m), 1456 (s), 1378 (s), 1370 (s), 1355 (s), 1240 (s), 1210 (vs), 1186 (s), 1101 (s), 1057 (s), 1029 (s), 1024 (m), 978 (s), 917 (s), 890 (s), 884 (s), 818 (s), 793 (s), 781 (s), 764 (s), 723 (s), 699 (s), 638 (s), 601 (m), 502 (s). — ¹H-NMR (Benzol): δ = -0.83 (s, 3H, AlCH₃), -0.32 (s, 3H, AlCH₃), 0.59 (s, 3H, SiCH₃), 1.12 (s, 9H, C—CH₃), 1.28 (s, 18H, C—CH₃). — Molmasse (Benzol, kryoskopisch): 350 g/mol. — MS (CI, 30 eV), *m/z*: 322 [ber. C₁₄H₃₄AlN₃Na²⁸Si = M — CH₃]. — C₁₅H₃₇AlN₃NaSi (337.5): ber. C 53.38, H 11.05, Al 7.99, N 12.45; gef. C 53.07, H 10.56, Al 7.75, N 12.31.

{MeSi(NHtBu)[N(AlMe₂)tBu][N(tBu)MgI]}₂ (**8**): Zu einer Lösung von 390 mg (1.24 mmol) **2** in 5 ml Toluol wird bei 0°C eine Lösung von 1.25 mmol Methylmagnesiumiodid in 5 ml Diethylether getropft, wobei eine Gasentwicklung einsetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt anschließend noch 90 min. Beim Stehenlassen bildet sich ein farbloser kristalliner Feststoff, 510 mg (89%), Schmp. 218°C. — ¹H-NMR (Benzol): δ = -0.35 (s, 3H, AlCH₃), -0.22 (s, 3H, AlCH₃), 0.51 (s, 3H, SiCH₃), 1.17 (s, 9H, C—CH₃), 1.19 (s, 18H, C—CH₃). — Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 881 g/mol. — C₃₀H₇₄Al₂I₂Mg₂N₆Si₂ (931.5): ber. C 38.68, H 8.01, Al 5.79, Mg 5.22, N 9.02; gef. C 39.09, H 7.96, Al 5.60, Mg 5.05, N 8.77.

{MeSi(NHtBu)[N(AlMe₂)tBu][N(MgMe)tBu]}₂ (**9**): Zur Suspension von 82.4 mg (1 mmol) Diethylmagnesium^[34] in 5 ml Toluol werden bei Raumtemp. 315 mg (1 mmol) der Aluminiumverbindung **2** gegeben. Nach 1stdg. Rühren bildet sich eine klare Lösung, deren ¹H-NMR-Spektrum aus folgenden Signalen besteht (Zwischenprodukt): δ = -0.41 (s, 3H, AlCH₃), -0.28 (s, 3H, AlCH₃), 0.02 (q, 2H, MgCH₂), 0.53 (s, 3H, SiCH₃), 1.04 (s, 9H, C—CH₃), 1.19 (s, 18H, C—CH₃). Das bei 0.02 ausgebildete Quartett (^J_{H-H} = 8.5 Hz) zeigt an, daß sich die Ethylgruppe noch am Magnesium befindet, wobei das zugehörige Triplett durch Lösungsmittel verdeckt ist. Nach Einengen der Lösung auf etwa 2/3 des ursprünglichen Volumens wachsen bei -20°C 90 mg (23%) farblose quaderförmige Kristalle von **9**, Schmp. 113°C, Sublimationspunkt 90°C/10⁻³ Torr. — ¹H-NMR (Toluol): δ = -0.67 (s, 3H, MgCH₃), -0.37 (s, 3H, AlCH₃), -0.25 (s, 3H, AlCH₃), 0.53 (s, 3H, SiCH₃), 1.03 (s, 9H, C—CH₃), 1.19 (s, 18H, C—CH₃). — Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 689 g/mol. — MS (CI, 30 eV): *m/z* = 706 [ber. C₃₂H₈₀Al₂²⁴Mg₂N₆²⁸Si₂, M]. — C₃₂H₈₀Al₂Mg₂N₆Si₂ (707.8): ber. C 54.30, H 11.39, N 11.87; gef. C 53.17, H 11.12, N 11.65.

{MeSi[N(Li)tBu]}₃ (**10**): Zu einer Lösung von 5 ml (16.2 mmol) des Silylamins **1** in 50 ml Toluol werden 30 ml einer 2.0 M Lösung von Butyllithium (60 mmol) in Hexan getropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der Lösung fällt langsam das Lithiumsalz **10** aus. Es wird auf 1/4 eingeeengt und die über dem Niederschlag stehende Lösung, die noch überschüssiges Butyllithium enthält, abgetrennt. Nach Waschen mit auf -20°C gekühltem Toluol verbleiben 3.46 g (77%) farblose Kristalle von **10**, Schmp. 220°C, die bei 170°C/10⁻³ Torr unzerstört sublimieren. — IR (Benzol, kompensiert): $\tilde{\nu}$ = 2960 (vs) cm⁻¹, 2910 (sh, w), 2880 (w), 2840 (m), 1375 (s), 1360 (w), 1350 (m), 1345 (w), 1255 (w), 1240 (m), 1230 (s), 1195 (s), 1180 (s), 1005 (vs), 800 (s), 780 (m), 725 (s). — ¹H-NMR (Toluol): δ = 0.89 (s, 3H, SiCH₃), 1.33 (s, 27H, C—CH₃). — MS, *m/z* (%): 554 (63) [ber. C₂₅H₅₇⁷Li₆N₆²⁸Si₂, M — CH₃], 553 (31) [ber. C₂₅H₅₇⁷Li₅⁶LiN₆²⁸Si₂, M — CH₃]. — C₂₆H₆₀Li₆N₆Si₂ (554.6): ber. C 56.31, H 10.90, Li 7.51, N 15.15; gef. C 55.87, H 11.19, Li 7.80, N 14.88.

{MeSi[N(Tl)tBu]}₃ (**11**): 0.89 g (1.60 mmol) der Lithiumverbindung **10** und 2.3 g (9.60 mmol) Thallium(I)-chlorid werden in 20 ml Dioxan suspendiert. Innerhalb weniger min wird die Lösung rot. Es wird 3 h bei Raumtemp. gerührt und das feste rote Produkt von dem Lösungsmittel getrennt. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhält man 2.36 g (85%) rote quaderförmige Kristalle, die bei 90°C/10⁻³ Torr unzerstört sublimieren, sich aber unter Licht zersetzen. — ¹H-NMR (Toluol): δ = 0.90 (s, 3H, SiCH₃), 1.38 (s, 27H, C—CH₃). — MS, *m/z* (%): 871 (35) [ber. C₁₃H₃₀N₃²⁸Si²⁰⁵Tl₃, M], 869 (44) [ber. C₁₃H₃₀N₃²⁸Si²⁰³Tl²⁰⁵Tl₂, M]. — C₂₆H₆₀N₆Si₂Tl₆ (1739.2): ber. C 17.96, H 3.48, N 4.83, Tl 70.51; gef. C 18.11, H 3.79, N 4.81, Tl 69.70.

* Prof. Dr. Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet.

^[1] M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1–14.

^[2] L. Transjö, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 35.

^[3] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 305.

^[4] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119.

^[5] U. Klingebiel, D. Stalke, S. Vollbrecht, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 27.

^[6] M. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 209.

^[7] M. Veith in B. Krebs, M. Jansen, H. Nöth, H. Schmidbauer, H. G. von Schnering, J. Stähle, M. Veith und F.-P. Ahlers, *DFG Forschungsbericht, Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, VCH, Weinheim, **1992**, S. 125–138.

^[8] M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 269.

^[9] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3.

^[10] M. Veith, A. Belo, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 525.

^[11] M. Hesse, H. Meier, B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, **1979**; Programm nach A. Belo, Dissertation, Univ. Saarbrücken, **1985**.

^[12] Vollständige Röntgenstrukturanalysen an MgI₂ · 4 THF und MgI₂ · 6 THF: V. Huch, A. Spaniol, Universität Saarbrücken, unveröffentlichte Ergebnisse.

^[13] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 315.

^[14] Weitere Details zu den Röntgenstrukturanalysen^[35] sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57685, der Autoren und des Zeitschriftentitels erfragt werden.

^[15] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metaloid Amides*, Horwood, Chichester (GB), **1980**.

^[16] P. Sobota, T. Pluzinski, T. Lis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *533*, 215.

^[17] J. M. Brijvoet, W. Nienwenkamp, *Z. Kristallogr.* **1969**, *86*, 466.

- ^[18] E. P. Squiller, R. R. Whittle, H. G. Richey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 432.
- ^[19] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 314.
- ^[20] *Alchemy III*, Tripos Ass. USA, **1992**; Parameter für Si, Mg, N von M. Veith.
- ^[21] R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 101.
- ^[22] D. J. Brauer, H. Bürger, W. Geschwandtner, G. R. Liewald, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, 1.
- ^[23] M. Veith, J. Böhnlein, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 603.
- ^[24] E. Weiss, G. Saueremann, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 1.
- ^[25] J. L. Wardell, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *13*, 1.
- ^[26] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1975**, S. 1013.
- ^[27] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 758.
- ^[28] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 789.
- ^[29] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480.
- ^[30] C. Janiak, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1688.
- ^[31] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924.
- ^[32] S. Martinengo, G. Ciani, *J. Chem. Sec., Chem. Commun.* **1987**, 1589.
- ^[33] L. Lohmann, M. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1973**, *38*, 3449.
- ^[34] W. Strohmeier, F. Seifert, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2356.
- ^[35] *SHELXTL PLUS*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., **1989**; *SCHAKAL*, E. Keller, *Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, **1986/88**.
- ^[36] *Anmerkung bei der Korrektur* (22. September 1993): Kristallisiert **10** aus Pyridin, so erhält man eine neue Phase: monoklin, $C2/c$, $a = 18.133(9)$, $b = 17.067(9)$, $c = 11.631(6)$, $\beta = 94.87(4)^\circ$, $Z = 4$. Die Molekülabbmessungen sind innerhalb der Standardabweichungen mit den hier vorgelegten Daten identisch; R-Wert: 0.044.

[224/93]