

Zur Reaktion polycyclischer Alkoxysilylamide von Li, Na und K mit organischen Lewis-Basen

Michael Veith*, Jutta Böhnlein und Volker Huch

Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken 11

Eingegangen am 21. November 1988

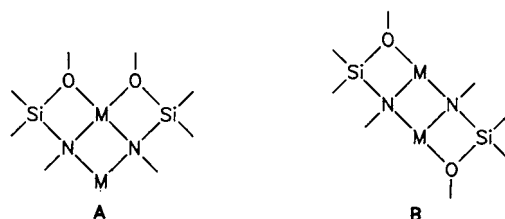
Key Words: Lewis acid-base adducts / Alkali metal amides / Chelated metals

Unabhängig vom Liganden am Stickstoffatom (*tert*-Butyl oder Trimethylsilyl) reagiert das polycyclische und dimere Lithium-(alkoxysilyl)-*tert*-butylamid **1** bzw. Lithium-(alkoxysilyl)silylamid **2** mit den Basen Pyridin, Tetrahydrofuran bzw. Dioxan zu Säure-Base-Addukten **1a**, **1b**, **1c** und **2a** mit ähnlicher Struktur. Nach der Röntgenstrukturanalyse von **1b** koordiniert die Base Tetrahydrofuran über den Sauerstoff an eines der beiden Lithiumatome, während das andere von den Sauerstoff- und Stickstoffatomen des Siloxyamidliganden umgeben ist. Die beiden Metallatome besitzen unterschiedliche Koordinationszahlen (3 und 4), wobei Li(2) aufgrund der geringeren Anzahl der Nachbarn die kürzesten Abstände bildet. Selbst ein Basenüberschuß führt nicht zur Bildung von Komplexen, bei denen die beiden Metallatome im Molekül gleichen Sättigungsgrad und gleiche Umgebung erreichen. Möglich ist dies jedoch bei der entsprechenden Natriumverbindung **3**, die mit Pyridin zu der Verbindung **3a** reagiert. In diesem Produkt besitzen beide Natriumatome dieselbe Koordinationssphäre mit je drei Stickstoff- und einem Sauerstoffatom als Nachbarn. Setzt man **3** mit α,α' -Bipyridyl um, so entsteht eine Verbindung mit Natriumatomen unterschiedlicher Umgebung. Diese erstaunliche Unsymmetrie in der Koordination der beiden Metallatome liegt bei der entsprechenden Kaliumverbindung **4a**, gewonnen aus **4** und α,α' -Bipyridyl, nicht vor (gleichartig koordinierte Kaliumatome). Säure-Base-Addukte von **3** und **4** mit Phenanthrolin und Kronenethern waren nachzuweisen.

The Reaction of Polycyclic Alkoxysilylamides of Li, Na, and K with Organic Lewis Bases

Independently of the ligand at the nitrogen atom (*tert*-butyl or trimethylsilyl) the polycyclic and dimeric lithium (alkoxysilyl)-*tert*-butylamide **1** or lithium (alkoxysilyl)silylamide **2** react with bases like pyridine, tetrahydrofuran, or dioxane to form the acid-base adducts **1a**, **1b**, **1c**, and **2a** of similar structure. An X-ray structure analysis of **1b** confirms the base tetrahydrofuran being coordinated by the oxygen to one of the lithium atoms while the other is surrounded by oxygen and nitrogen atoms of the siloxyamide ligand. The two metal atoms have different coordination numbers (3 versus 4), the shorter distances are found at the one [Li(2)] with less neighbours. Even an excess of the base does not lead to complexes in which the two metal atoms within the molecule have equal degree of saturation or have an equal environment. Nevertheless this situation can be reached with the corresponding sodium compound **3**, which forms **3a** by contact with pyridine. In this product the two sodium atoms have an identical coordination sphere being bound to three nitrogen and one oxygen atom. A compound with different sodium atoms is formed when **3** is treated with α,α' -bipyridine. This astonishing unsymmetry in the coordination of the two metal atoms is not realized in the corresponding potassium compound **4a**, formed from **4** and α,α' -bipyridine (equally coordinated potassium atoms). The existence of acid-base adducts of **3** and **4** with phenanthroline and different crown ethers has been proven.

Wie wir vor kurzem an gleicher Stelle ausführten¹⁾, eignen sich Dimethylalkoxyaminosilane sehr gut zur Stabilisierung ungewöhnlich niedriger Koordinationszahlen an Alkalielementen. Alle von uns synthetisierten Verbindungen sind formale Dimere der Struktur **A** oder **B**¹⁾.

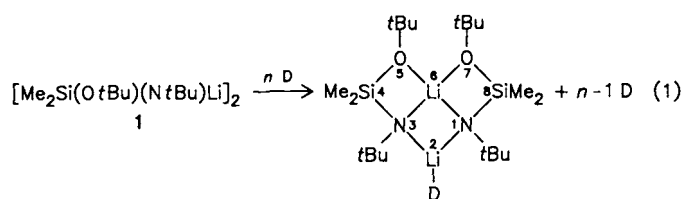


M = Alkalimetall

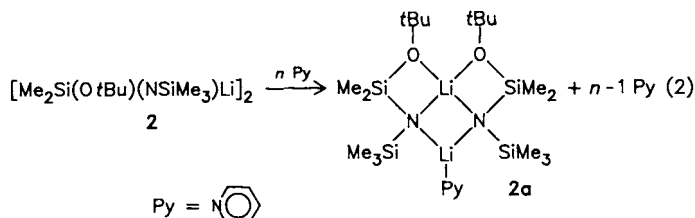
sieren ließen, bei denen entweder die Struktur **A** oder **B** bevorzugt werden würde. Als Basen benützten wir Tetrahydrofuran, Dioxan, Pyridin, α,α' -Bipyridyl und Phenanthrolin sowie diverse Kronenether. Darüber hinaus schien uns auch der Nachweis wichtig, daß in den Molekülen der Struktur **A** bzw. **B** weiterhin koordinativ ungesättigte Metallatome enthalten sind, die ihre Stabilität nicht ausschließlich der sterischen Abschirmung verdanken.

Umsetzungen der Lithium- **1**, **2**, Natrium- **3** und Kaliumverbindung **4** mit organischen Lewis-Basen

Unabhängig vom Molverhältnis, der Temperatur (Raum- oder Siedetemperatur des Lösungsmittels) und dem Substituenten am Stickstoffatom des Alkoxysilylamids setzt sich die Lithiumverbindung **1** oder **2** mit den in der Gleichung spezifizierten Basen immer zu einem Produkt um, in dem das Verhältnis Lithiumatome zu angelagerter Base 2:1 ist (Gleichungen 1 und 2).

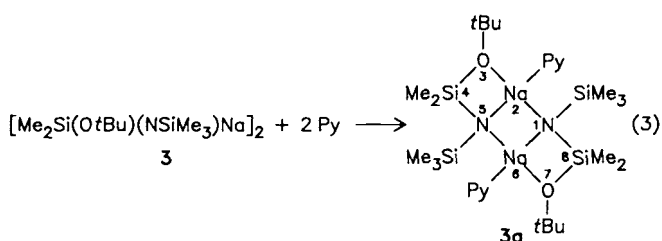


1a: D = Pyridin
 b: D = THF
 c: D = Dioxan



Selbst aus Pyridin als Lösungsmittel läßt sich immer nur die Verbindung **1a** oder **2a** in Form farbloser Kristalle isolieren. Hierbei tritt jedoch eine Violettfärbung der Lösung auf, deren Ursache wir uns im Augenblick noch nicht erklären können²⁾. Beim Auskristallisieren verschwindet diese Violettfärbung wieder. In den ¹H-NMR-Spektren von **1a**–**c** sowie von **2a** findet man nur ein Signal für die Dimethylsilylgruppen, was eindeutig für in Lösung fluktuierende Systeme spricht (vgl. Lit.³⁾. Im Festkörper (siehe Strukturbestimmung an **1b**) findet man dagegen unterschiedliche Umgebungen für die beiden Methylgruppen am Siliciumatom. Die wiedergegebenen Formeln berücksichtigen die Ergebnisse der Strukturanalysen (siehe weiter unten).

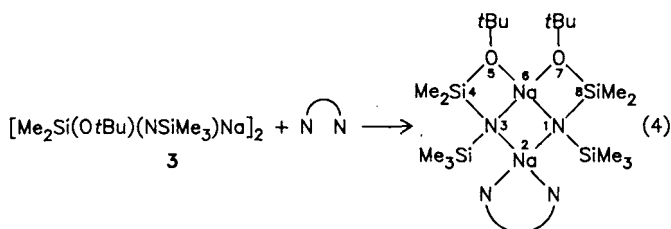
Während sich weder mit **1** noch mit **2** die Addition eines weiteren Basenmoleküls erreichen läßt, führt die Umsetzung der Natriumverbindung **3** mit Pyridin zu einem Produkt, in dem auf ein Metallatom gerade ein Basenmolekül trifft [Gleichung (3)].



Selbst bei einem Unterschub von Pyridin findet man **3a** immer neben nicht umgesetztem **3**. Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** (siehe weiter unten) zeigt, daß sich während der Reaktion die Struktur des Typs A (für **3** als Grundzustand nachgewiesen¹⁾) in die Struktur des Typs B umwandelt. Das Gleichgewicht, das bei **3** zwischen den Formen A und B existiert¹⁾, wird durch Pyridin also zugunsten von B verschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum von **3a** erscheint die Dimethylsilylgruppe als Singulett, was ebenfalls nicht für eine starre Molekülstruktur spricht.

Verwendet man statt der einfachen Base Pyridin dagegen die zweizähligen Basen α,α' -Bipyridyl bzw. Phenanthrolin, so findet man im Produkt die Koordination dieser Base an

einem Natriumatom, während das andere Metallatom seine Koordinationssphäre beibehält [Gleichung (4)]. Über Röntgenstrukturanalyse kann dieses für den Fall **3b** bewiesen werden.

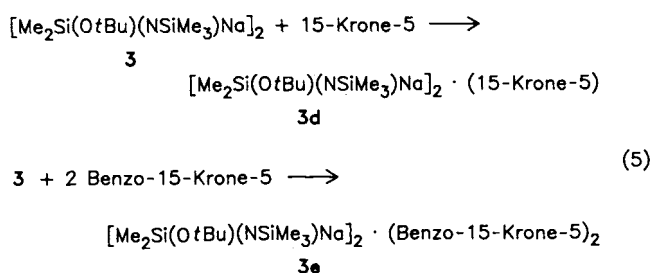


3b: N N = 2,2'-Bipyridyl

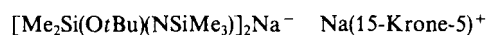
3c: N N = Phenanthrolin

Die beiden Natriumatome im Produkt **3b** bzw. **3c** sind jeweils in unterschiedlicher Umgebung. Die Dimethylsilyl-signale im ¹H-NMR-Spektrum treten wie zuvor als Singulett auf, was wie oben mit einer intramolekularen schnellen Umordnung zu erklären ist.

Die beiden Kronenether 15-Krone-5 und Benzo-15-krone-5 reagieren mit **3** zu Produkten unterschiedlicher Stöchiometrie von Natriumverbindung zu Base [Gleichung (5)].



Bei **3d** beträgt das Verhältnis Na/Kronenether 1:0,5, bei **3e** 1:1. Leider konnten wir von beiden Produkten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten, so daß wir nur die Zusammensetzung, nicht aber die Strukturen von **3d** und **3e** kennen. Die schlechten Löslichkeiten der Verbindungen lassen sich entweder mit dem Vorhandensein ionischer Substanzen, bei denen eventuell Ladungstrennungen des Typs

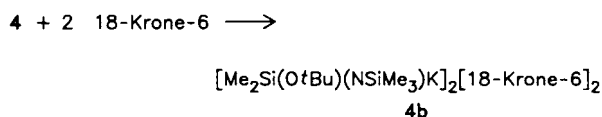
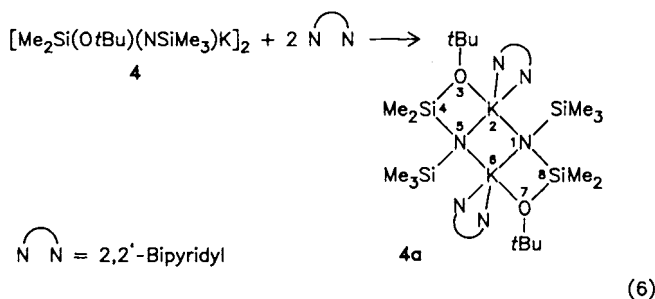


vorliegen, oder mit anderen Modellen²⁾ in Einklang bringen. Das Anion in der skizzierten Verbindung ist übrigens isotyp zu einer Magnesiumverbindung, die wir vor einigen Jahren charakterisieren konnten⁴⁾.

Setzt man anstatt der Natriumverbindung **3** die entsprechende Kaliumverbindung **4** mit α,α' -Bipyridyl bzw. 18-Krone-6 um, so erhält man in beiden Fällen wieder einen Reaktionsunterschied im Vergleich zum leichteren Homologen [Gleichungen (6)].

In beiden Fällen beträgt in den Produkten das Metall/Basen-Verhältnis 1:1. Die Röntgenstrukturbestimmung an **4a** ergibt zweifelsfrei, daß beide Kaliumatome in gleicher Weise koordiniert sind (Punktsymmetrie von **4a**: C_i). Im ¹H-

NMR-Spektrum von **4a** erscheint wieder ein Singulett für die Dimethylsilylgruppe, was ebenfalls gegen eine starre Struktur in Lösung spricht. Von **4b** konnten wir keine Einkristalldaten erhalten.



Molekülstrukturen der Verbindungen 1a – c, 2a, 3a – b und 4a

Alle wesentlichen Daten zur Strukturbestimmung an **1b**, **3a**, **3b** und **4a** befinden sich in Tab. 1. Die Gitterparameter für die Derivate **1a**, **1c** und **2a** sind im experimentellen Teil aufgeführt. Bei dem Molekül **1c** ergab die Röntgenstrukturanalyse die zu **1b** analoge Struktur²⁾, nur mit dem Unterschied, daß eine andere Base am Metallatom sitzt. Ebenso weisen die annähernd gleichen Gitterkonstanten von **1a** und **1b** in Verbindung mit der identischen Raumgruppe auf die

Tab. 1. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung für die Verbindungen **1b**, **3a**, **3b** und **4a**

Verbindung	1b	3a	3b	4a
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Pbca	P2 ₁ /n	PI
a (Å)	11.190(3)	11.58(2)	12.05(1)	10.943(8)
b (Å)	21.311(3)	19.10(3)	19.31(2)	10.91(1)
c (Å)	13.801	18.32(3)	17.14(3)	12.25(1)
α (°)	90	90	90	105.90(7)
β (°)	92.69(1)	90	95.2(1)	103.2(7)
γ (°)	90	90	90	112.07(7)
V (Å ³)	3287.8	4051.3	3871.4	1209.2
Z	4	4	4	1
D _x (g/cm ³)	0.992	1.051	1.069	1.136
Kristallgröße (mm ³)	0.3x0.3x0.3	0.8x0.5x0.3	0.3x0.3x0.5	0.6x0.5x0.5
Diffraktometer	Siemens AED 2			
MoKα, LP-Korr.	ja			
Scan	ω/θ			
Strukturlösung	Direkte Methoden			
Reflexe/Parameter	8.3	9.5	9.97	15.1
Anisotrope Temp.faktoren	Li, Si, N, O C	Na, Si, N, O C(1,3,4) und C(51-55)	Na, Si, O, N, C(1-8)	K, Si, N, O C(1-4), C(11-23) C(51-55), C(61-65), H
Isotrope Temp.faktoren	---	C(11-13), C(21-23), H	C(90-99) und H	C(51-55), C(61-65), H
Gewichtsschema ^{a)} k ₁	2.0232	3.0008	1.6815	2.7675
k ₂	0.004764	0.000504	0.003243	0.000649
R-Wert	0.102	0.076	0.086	0.065

* k₁(σ_F² + k₂F²)⁻¹.

Isotypie der Kristallstrukturen hin, während für **2a** über eine Volumenabschätzung⁵⁾ eine ähnliche Struktur angenommen werden kann, sofern man den unterschiedlichen Raumbedarf einer *tert*-Butyl- und einer Trimethylsilylgruppe berücksichtigt. Für die Strukturfaktorrechnungen wurden die Atomformfaktoren des SHELX-Systems verwendet⁶⁾ bzw. im Falle von Li, Na und K diejenigen der International Tables⁷⁾. Die F_o/F_c-Vergleiche sowie anisotrope Temperaturfaktoren sind hinterlegt⁸⁾. Die Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind für die Strukturen von **1b**, **3a**, **3b** und **4a** in den Tabellen 2 – 6 aufgeführt.

Tab. 2. Einige Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **1b**^{a)}

O(1)---Si(1)	1.669(6)	Li(1)--O(2)	2.01(1)
N(1)---Si(1)	1.679(6)	Li(1)--N(2)	2.11(1)
		Li(2)--N(2)	2.04(1)
O(2)---Si(2)	1.685(5)	Li(2)--O(3)	2.00(1)
N(2)---Si(2)	1.667(7)		
Li(1)--O(1)	2.01(1)		
Li(1)--N(1)	2.11(1)		
Li(2)--N(1)	2.04(1)		
Mittelwerte:	C--Si 1.92(1)	C--O 1.45(1)	
	C--N 1.47(1)	C--C 1.53(2)	
Intramolekulare, nichtbindende Abstände:			
Li(1)..Si(1)	2.68(1)	Li(2)..Li(1)	2.44(2)
Li(1)..Si(2)	2.69(1)	C(71)..Li(2)	2.75(2)
N(1) -Si(1) -O(1)	100.6(3)	C(91) -O(3) -Li(2)	124.8(8)
N(2) -Si(2) -O(2)	99.8(3)	C(94) -O(3) -Li(2)	124.5(8)
		C(94) -O(3) -C(91)	110.7(8)
Li(1) -O(1) -Si(1)	92.9(4)	N(1) -Li(1) -O(1)	77.3(5)
C(5) -O(1) -Si(1)	136.2(5)	O(2) -Li(1) -O(1)	146.5(7)
C(5) -O(1) -Li(1)	130.8(6)	O(2) -Li(1) -N(1)	124.1(6)
Li(1) -N(1) -Si(1)	89.1(4)	N(2) -Li(1) -O(1)	125.6(7)
Li(2) -N(1) -Si(1)	119.2(5)	N(2) -Li(1) -N(1)	105.2(6)
Li(2) -N(1) -Li(1)	72.0(5)	N(2) -Li(1) -O(2)	77.1(5)
C(7) -N(1) -Si(1)	126.2(5)		
C(7) -N(1) -Li(1)	130.7(6)	N(2) -Li(2) -N(1)	110.6(6)
C(7) -N(1) -Li(2)	108.2(6)	O(3) -Li(2) -N(1)	125.1(7)
		O(3) -Li(2) -N(2)	124.2(6)
Li(1) -O(2) -Si(2)	93.0(4)	C(92) -C(91) -O(3)	107(1)
C(6) -O(2) -Si(2)	136.1(5)	C(93) -C(94) -O(3)	105(1)
C(6) -O(2) -Li(1)	130.9(6)		
Li(1) -N(2) -Si(2)	90.0(4)		
Li(2) -N(2) -Si(2)	119.6(5)		
Li(2) -N(2) -Li(1)	72.2(5)		
C(8) -N(2) -Si(2)	125.2(5)		
C(8) -N(2) -Li(1)	131.2(6)		
C(8) -N(2) -Li(2)	108.1(6)		
Mittelwerte:	C--Si--O 109.5(4)	C--Si--N 116.5(5)	
	C--Si--C 104.4(6)	C--C--O 109(1)	
	C--C--N 110.3(8)	C--C--C 109(2)	
	C--C--C(THF) 108(1)		

a) Bei den Standardabweichungen in Klammern wurden die Ungenauigkeiten der Ortskoordinaten berücksichtigt. Bei den Mittelwerten ist die Abweichung von den Extremwerten angegeben.

In Abb. 1 ist die Molekülstruktur des Lewis-Säure-Base-Adduktes **1b** dargestellt, das sich bei der Reaktion von **1** mit einem THF-Molekül bildet. Die Struktur ist vergleichbar mit derjenigen von [Me₂Si(OtBu)(NSiMe₃)Na]₂¹⁾. In beiden Fällen findet man einen planaren M₂N₂-Ring (mit M = Li, Na), an den an benachbarten Kanten zwei weitere Vierecke, bestehend aus O–Si–N–M-Einheiten, einmal ober- und einmal unterhalb der zentralen Ebene gebunden sind (Punktsymmetrie annähernd C₂). Die Base THF ist über das

Tab. 3. Einige Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **3a**^{a)}

O -----Si(1)	1.674 (5)	N(2) ----Na	2.391 (5)
N(1) ----Si(1)	1.675 (5)	N(1)' ----Na	2.446 (6)
N(1) ----Si(2)	1.662 (5)		
O -----Na	2.417 (5)	C(1) ----O	1.479 (9)
N(1) ----Na	2.446 (6)	C(51) ----N(2)	1.395 (0)
Mittelwerte: C--Si	1.87(1)	C--C	1.51(1)
intramolekulare, nichtbindende Abstände:			
NaNa	3.076 (5)		
NaSi(1)	3.037 (5)		
NaSi(2)	3.595 (6)		
N(1) --Si(1) -O	104.4 (3)	Si(2) -N(1) --Si(1)	128.8 (3)
N(1) --Na ----O	65.9 (2)	Na ----N(1) --Si(1)	93.0 (2)
N(1) --Na ----O'	127.4 (2)	Na ----N(1)' --Si(1)'	115.6 (3)
N(1) --Na ----N(1)'	102.1 (2)	Na ----N(1) --Si(2)	120.9 (3)
N(2) --Na ----O	105.3 (2)	Na ----N(1)' --Si(2)'	108.7 (3)
N(2) --Na ----N(1)	131.1 (2)	Na ----N(1) --Na'	77.9 (2)
N(2) --Na ----N(1)'	117.6 (2)		
		Na ----O ----Si(1)	94.1 (2)
		C(1) --O ----Si(1)	137.2 (5)
		C(1) --O ----Na	128.6 (5)
		C(51) -N(2) --Na	121.3 (2)
		C(55) -N(2) --Na	118.3 (2)
		C(55) -N(2) --C(51)	120.0 (0)
Mittelwerte: C--Si--O	109.6(4)	C--Si--N	114.0(4)
C--Si--C	104.7(5)	C--C--O	106.8(8)
C--C--C	112.7(9)		

^{a)} Siehe Fußnote Tab. 2.

Sauerstoffatom an das Lithiumatom Li(2) gebunden. Die Struktur von **1b** zeichnet sich dadurch aus, daß die beiden Lithiumatome nicht äquivalent sind, sondern unterschiedliche Koordinationssphären besitzen. Li(1) erfährt durch zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome des Liganden eine verzerrt tetraedrische Koordination, wie aus den Winkelwerten von Tab. 2 zu ersehen ist, während Li(2) nur drei Nachbarn in trigonal-planarer Umgebung besitzt. Die Koordinationszahlen drei⁹⁻¹⁴⁾ oder vier¹⁵⁻²¹⁾ findet man inzwischen recht häufig in Lithiumverbindungen, wohingegen

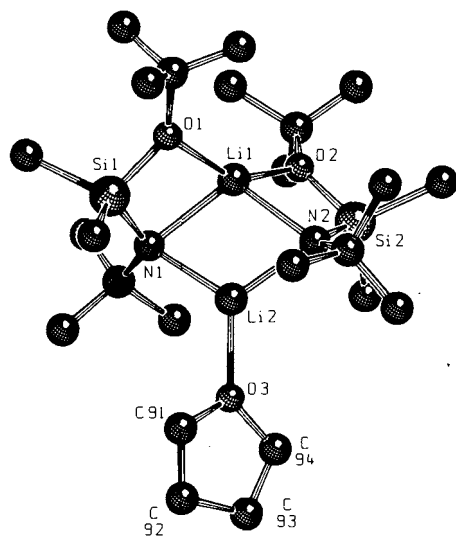


Abb. 1. Zeichnerische Wiedergabe der Molekülstruktur von **1b** nach Röntgenstrukturanalyse

Tab. 4. Einige Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **3b**^{a)}

O(1) ----Si(1)	1.689 (5)	N(1) ----Na(2)	2.501 (6)
N(1) ----Si(1)	1.653 (6)	N(2) ----Na(2)	2.481 (6)
O(2) ----Si(2)	1.676 (5)	N(3) ----Na(2)	2.492 (5)
N(2) ----Si(2)	1.666 (6)	N(4) ----Na(2)	2.463 (5)
N(1) ----Si(3)	1.693 (6)		
N(2) ----Si(4)	1.679 (6)	C(90) ---N(3)	1.395 ^{b)}
		C(95) ---C(94)	1.426 (7)
O(1) ----Na(1)	2.322 (5)		
O(2) ----Na(1)	2.321 (5)		
N(1) ----Na(1)	2.451 (7)		
N(2) ----Na(1)	2.450 (6)		
Mittelwerte: C--Si	1.91(1)	C--O	1.450(9)
C--C	1.53(1)		
intramolekulare, nichtbindende Abstände:			
C(33) ...Na(2)	2.80 (1)	Na(1) ...Si(1)	3.023 (3)
C(43) ...Na(2)	3.015 (9)	Na(1) ...Si(2)	3.009 (3)
Na(2) ...Na(1)	3.084 (4)	Na(2) ...Si(3)	3.227 (4)
		Na(2) ...Si(4)	3.300 (4)
N(1) --Si(1) -O(1)	103.6 (3)	Si(4) -N(2) --Si(2)	127.1 (4)
N(2) --Si(2) -O(2)	103.9 (3)	Na(1) -N(2) --Si(2)	92.0 (2)
		Na(1) -N(2) --Si(4)	115.1 (3)
O(2) --Na(1) -O(1)	154.5 (2)	Na(2) -N(2) --Si(2)	127.5 (3)
N(1) --Na(1) -O(1)	66.7 (2)	Na(2) -N(2) --Si(4)	103.3 (3)
N(1) --Na(1) -O(2)	133.3 (2)	Na(2) -N(2) --Na(1)	77.4 (2)
N(2) --Na(1) -O(1)	130.1 (2)		
N(2) --Na(1) -O(2)	66.8 (2)	C(90) -N(3) --Na(2)	119.8 (1)
N(2) --Na(1) -N(1)	103.9 (2)	C(94) -N(3) --Na(2)	116.2 (1)
		C(94) -N(3) --C(90)	120.0 ^{b)}
N(2) --Na(2) -N(1)	101.5 (2)	C(95) -C(94) -N(3)	116.0 (2)
N(3) --Na(2) -N(1)	98.4 (2)	C(95) -C(94) -C(93)	123.7 (2)
N(3) --Na(2) -N(2)	154.3 (2)		
N(4) --Na(2) -N(1)	161.2 (2)	C(95) -N(4) --Na(2)	118.8 (1)
N(4) --Na(2) -N(2)	96.4 (2)	C(99) -N(4) --Na(2)	121.2 (1)
N(4) --Na(2) -N(3)	66.2 (2)	C(99) -N(4) --C(95)	120.0 ^{b)}
		N(4) --C(95) -C(94)	117.0 (2)
Na(1) -O(1) --Si(1)	96.5 (2)	C(96) -C(95) -C(94)	123.0 (2)
C(7) --O(1) --Si(1)	136.2 (5)		
C(7) --O(1) --Na(1)	127.1 (5)	C(33) -Na(2) -N(1)	67.4 (3)
Na(1) -O(2) --Si(2)	96.3 (2)	C(33) -Na(2) -N(2)	112.9 (4)
C(8) --O(2) --Si(2)	135.8 (4)	C(43) -Na(2) -N(1)	107.6 (2)
C(8) --O(2) --Na(1)	127.5 (4)	C(43) -Na(2) -N(2)	63.6 (2)
		C(43) -Na(2) -C(33)	173.6 (4)
Si(3) -N(1) --Si(1)	129.2 (4)	N(3) --Na(2) -C(33)	89.8 (4)
Na(1) -N(1) --Si(1)	92.8 (3)	N(4) --Na(2) -C(43)	85.4 (2)
Na(1) -N(1) --Si(3)	118.6 (3)		
Na(2) -N(1) --Si(1)	128.2 (3)	Mittelwerte: C--Si--O	108.6(4)
Na(2) -N(1) --Si(3)	98.8 (3)	C--Si--C	105.9(7)
Na(2) -N(1) --Na(1)	77.0 (2)	C--Si--N	113.7(4)
		C--C--O	108.4(8)
		C--C--C	110.6(9)

^{a)} Siehe Fußnote Tab. 2. — ^{b)} Abstände und Winkel rechnerisch gesetzt.

das Vorliegen unterschiedlicher Koordinationszahlen in einem Molekül eine Seltenheit^{22,23)} ist. Die Li–N-Abstände liegen mit 2.03–2.04 Å für das dreifach und mit 2.10–2.13 Å für das vierfach koordinierte Metallatom im Bereich von $\lambda^4\text{N}-\lambda^3\text{Li}$ ^{10,24)} bzw. $\lambda^4\text{N}-\lambda^4\text{Li}$ -Bindungslängen^{18,20)}. Die Li–O-Abstände lassen sich gut mit Werten ähnlich aufgebauter Verbindungen vergleichen^{9,14,21)}.

Bei der Umsetzung von **3** mit Pyridin erhält man unabhängig von der Donormenge ein Addukt **3a**, bei dem auf ein Metallatom ein Basenmolekül entfällt [Gleichung (3)]. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist das zentrosymmetrische Lewis-Säure-Base-Addukt **3a** in Abb. 2 dargestellt. Der Polycyclus besteht aus drei kantenverknüpften Vierringen, die mit einem Interplanarwinkel von 123.2° aufeinanderstehen. Die sich ausbildende Struktur gleicht in ihrer Form einer Treppe mit einem sowohl zentralen als auch planaren Na₂N₂-Ring. Die beiden Pyridinringe sind um 19° aus dieser Ebene herausgedreht, da aus sterischen Gründen nur unter diesem Winkel eine Annäherung der Lewis-Base an die Metallatome möglich ist. Die Natriumatome erreichen in dieser Anordnung eine Vierfachkoordination, die

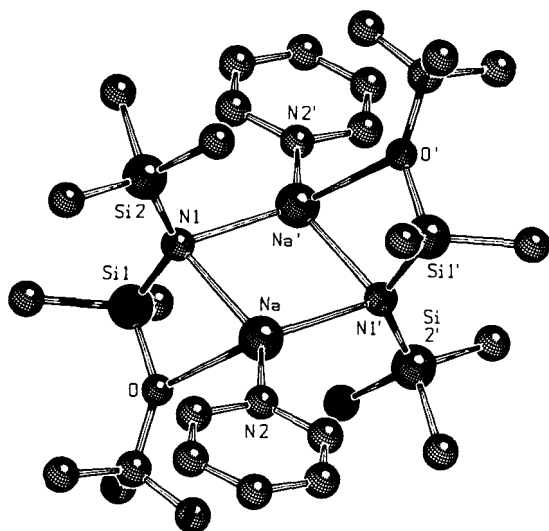


Abb. 2. Molekülstruktur von 3a

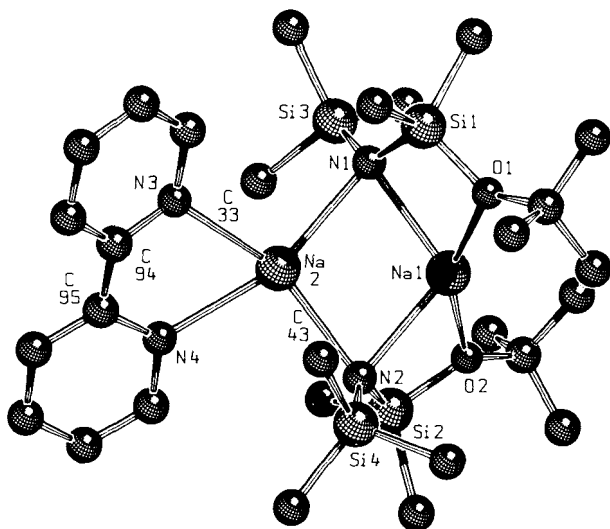


Abb. 3. Molekülstruktur von 3b

man aufgrund der Bindungswinkel zwischen 65.9 und 131.1° als verzerrt tetraedrisch bezeichnen kann. Die Bindungslängen Na–N fallen in den Bereich bekannter Literaturwerte¹²⁾. Der Abstand Na–N(2) ist mit 2.392 Å etwas kürzer als der des Natriums zu den Stickstoffatomen N(1) und N(1') mit 2.446 Å. Dieser Befund läßt sich mit der unterschiedlichen Hybridisierung der Stickstoffatome N(1) (sp³) und N(2) (sp²) erklären. Die Na–O-Bindung ist mit 2.417 Å wesentlich größer als in ähnlich aufgebauten Verbindungen^{12,25,26)} – ein Befund, der den sterischen Erfordernissen der Pyridinmoleküle zuzuschreiben ist. Die Struktur von 3a unterscheidet sich von der solvatenfreien Verbindung 3 und von dem THF-Addukt 1b in der Koordination der Metallatome, die in 3a für beide Atome identisch ist. Offenbar führt die Reaktion der Verbindung 3 mit Pyridin zur Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den beiden Strukturformen A und B zugunsten von B (siehe Einleitung und Lit.¹⁾).

 Tab. 5. Einige Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in 4a^{a)}

O -----K	2.770 (3)	O -----Si(1)	1.673 (3)
N(1) ---K	2.853 (4)	N(1) ---Si(1)	1.642 (4)
N(1) ---K'	2.892 (3)	N(1) ---Si(2)	1.654 (4)
N(2) ---K	2.981 (3)	C(1) ---O	1.437 (5)
N(3) ---K	2.820 (3)	C(51) ---N(2)	1.395 (4)
		C(55) ---C(61)	1.403 (4)
Mittelwerte: C--Si 1.892(6), C--C 1.516(8)			
intramolekulare, nichtbindende Abstände:			
KK	3.824 (2)		
Si(1) ..K	3.469 (2)		
Si(2) ..Si(1)	3.073 (2)		

N(1) --K -----O	56.2 (1)	Si(1) -N(1) ---K	97.4 (1)
N(1)'--K -----O	113.2 (1)	Si(2) -N(1) ---K	113.7 (2)
N(2) --K -----O	123.4 (1)	Si(1) -N(1) ---K'	109.0 (3)
N(3) --K -----O	84.5 (1)	Si(2) -N(1) ---K'	102.9 (3)
N(2) --K -----N(1)	149.5 (1)	K -----N(1) ---K'	83.5 (2)
N(3) --K -----N(1)	95.3 (1)	Si(2) -N(1) ---Si(1)	137.6 (2)
N(3) --K -----N(2)	56.3 (1)		
N(1) --K -----N(1)'	96.6 (1)	C(51) -N(2) ---K	119.2 (1)
N(2) --K -----N(1)'	108.9 (1)	C(55) -N(2) ---K	119.5 (1)
N(3) --K -----N(1)'	162.2 (1)	C(55) -N(2) ---C(51)	120.0 (b)
		C(61) -N(3) ---K	124.1 (1)
		C(65) -N(3) ---K	111.7 (1)
		C(65) -N(3) ---C(61)	120.0 (b)
		C(61) -C(55) ---N(2)	117.4 (1)
		C(61) -C(55) ---C(54)	122.6 (1)
		N(3) --C(61) ---C(55)	117.1 (1)
		C(62) -C(61) ---C(55)	122.9 (1)
Mittelwerte: C--Si--O 108.4(2), C--Si--N 113.7(3)			
C--Si--C 105.3(4), C--C--O 108.9(5)			
C--C--C 109.9(6)			

^{a)} Siehe Fußnote Tab. 2. – ^{b)} Abstände und Winkel rechnerisch gesetzt.

Setzt man den zweizähligen und sterisch anspruchsvolleren Donor 2,2'-Bipyridyl mit dem Natriumderivat 3 um, so kommt es zur Bildung eines Adduktes, bei dem die Struktur von 3 auch im Säure-Base-Komplex erhalten bleibt. Das entstandene Addukt 3b besitzt annähernd C₂-Symmetrie (Abb. 3), wobei die pseudozweizählige Achse durch die Na(1)–Na(2)-Achse verläuft. In dieser räumlichen Anordnung erreicht das Metallatom Na(1) eine verzerrt tetraedrische Koordination durch zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome des Liganden mit Winkeln zwischen 66.7 und 154.5°. Das Atom Na(2) erfährt ebenfalls eine Absättigung durch vier Lewis-Basen und ist durch die beiden Stickstoffatome des Liganden und des 2,2'-Bipyridyls verzerrt tetraedrisch umgeben. Die beiden Winkel N(2)–Na(2)–N(3) von 154.3° und N(1)–Na(2)–N(4) von 161.2° weisen auf eine Verflachung des Tetraeders in Richtung auf eine planare Anordnung hin. Zählt man die Kohlenstoffatome C(33) und C(43), zu denen Na(2) schwache Wechselwirkungen ausbildet (Tab. 4), noch zur Ligandensphäre dieses Metalls hinzu, dann kommt man einer oktaedrischen Koordinationsfigur um Na(2) recht nahe. Die Bindungsabstände Na–N und Na–O (Tab. 4) liegen im Bereich der Literaturwerte^{12,25,26)}. Innerhalb der Standardabweichungen kann man bei den Na–N-Abständen nicht zwischen Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren und Zwei-Elektronen-Donorbindungen unterscheiden. Die beiden aromatischen Ringe im Bipyridylmolekül sind um 16.4° gegeneinander verdreht und weichen damit

Tab. 6. Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der unsymmetrischen Einheit von **1b**, **3a**, **3b** und **4a**. Die *B*-Werte des Temperaturfaktors der Form $\exp(-B \cdot \sin^2\Theta/\lambda^2)$ wurden nach Hamilton³³⁾ aus den U_{ij} -Werten der Atome berechnet

Verbindung 1b					Verbindung 3b				
Atom	x	y	z	B[Å ²]	Atom	x	y	z	B[Å ²]
Si(1)	0.0649(2)	0.3219(1)	0.3101(2)	4.8(1)	Si(1)	0.2212(2)	0.4030(1)	-0.0031(1)	4.4(1)
Si(2)	0.3762(2)	0.4970(1)	0.2369(2)	5.5(1)	Si(2)	0.4190(2)	0.1725(1)	-0.1625(1)	4.1(1)
O(1)	0.1791(4)	0.3381(2)	0.3882(4)	5.0(3)	Si(3)	0.1303(2)	0.3783(1)	-0.1710(1)	5.3(1)
N(1)	0.0730(5)	0.3828(3)	0.2335(4)	4.2(3)	Si(4)	0.3546(2)	0.1331(1)	-0.0038(1)	3.9(1)
O(2)	0.2756(5)	0.5055(2)	0.3230(4)	4.7(3)	Na(1)	0.3771(2)	0.3029(1)	-0.0737(2)	4.1(1)
N(2)	0.3620(5)	0.4203(3)	0.2153(5)	4.7(3)	Na(2)	0.1502(2)	0.2279(2)	-0.0889(2)	4.6(2)
O(3)	0.2045(6)	0.3609(3)	0.0037(4)	7.2(4)	O(1)	0.3510(4)	0.3771(2)	0.0297(3)	4.3(3)
Li(1)	0.225(1)	0.4153(6)	0.3149(9)	4.3(6)	O(2)	0.4806(4)	0.2502(2)	-0.1648(3)	3.8(3)
Li(2)	0.212(1)	0.3874(6)	0.1431(9)	4.8(7)	N(1)	0.1907(5)	0.3548(3)	-0.0819(3)	4.0(3)
C(1)	-0.0786(9)	0.3102(5)	0.3789(9)	8.4(7)	N(2)	0.3405(5)	0.1785(3)	-0.0877(3)	3.7(3)
C(2)	0.092(1)	0.2425(5)	0.251(1)	9.4(8)	C(1)	0.226(1)	0.4999(5)	-0.0236(7)	8.4(7)
C(3)	0.530(1)	0.5293(6)	0.281(1)	10.2(8)	C(2)	0.1261(8)	0.3911(6)	0.0776(6)	7.9(6)
C(4)	0.329(1)	0.5496(5)	0.1295(8)	9.6(7)	C(31)	0.224(1)	0.4276(8)	-0.2329(7)	10.8(9)
C(5)	0.230(1)	0.3110(5)	0.4763(8)	7.7(6)	C(32)	-0.0016(9)	0.4300(7)	-0.1709(6)	9.7(8)
C(51)	0.335(1)	0.345(1)	0.506(1)	17.(1)	C(33)	0.082(1)	0.2968(6)	-0.2287(6)	13.(1)
C(52)	0.144(2)	0.312(1)	0.552(1)	20.(2)	C(41)	0.4951(8)	0.1425(5)	0.0537(5)	6.8(6)
C(53)	0.257(3)	0.243(1)	0.454(2)	27.(3)	C(42)	0.3343(8)	0.0364(4)	-0.0144(6)	6.5(5)
C(6)	0.2354(9)	0.5560(5)	0.3826(7)	6.7(5)	C(43)	0.2459(8)	0.1640(5)	0.0631(5)	6.2(5)
C(61)	0.167(1)	0.6046(6)	0.319(1)	12.(1)	C(5)	0.532(1)	0.1018(5)	-0.1527(7)	8.3(7)
C(62)	0.341(1)	0.5872(8)	0.438(1)	14.(1)	C(6)	0.3360(9)	0.1577(6)	-0.2598(5)	8.0(6)
C(63)	0.149(1)	0.5249(6)	0.451(1)	12.(1)	C(7)	0.4256(8)	0.3882(4)	0.0989(5)	5.3(5)
C(7)	-0.0281(7)	0.4171(5)	0.1884(7)	6.2(5)	C(71)	0.5408(8)	0.3634(6)	0.0760(7)	8.1(7)
C(71)	0.024(1)	0.4700(6)	0.1237(8)	8.8(7)	C(72)	0.428(1)	0.4667(6)	0.1182(7)	9.8(8)
C(72)	-0.1077(9)	0.4493(5)	0.2613(7)	7.3(6)	C(73)	0.385(1)	0.3459(6)	0.1670(6)	9.6(8)
C(73)	-0.1100(9)	0.3712(7)	0.1250(9)	9.8(8)	C(8)	0.5627(7)	0.2824(4)	-0.2111(5)	5.1(5)
C(8)	0.4615(7)	0.3771(4)	0.1965(7)	5.8(5)	C(81)	0.6697(8)	0.2433(6)	-0.2056(9)	10.8(9)
C(81)	0.5542(9)	0.3732(6)	0.2845(8)	8.5(7)	C(82)	0.515(1)	0.2891(7)	-0.2957(5)	9.8(8)
C(82)	0.5241(9)	0.3973(5)	0.1042(8)	8.0(6)	C(83)	0.584(1)	0.3543(5)	-0.1739(7)	9.2(8)
C(83)	0.4076(9)	0.3092(5)	0.1820(8)	7.6(6)	N(3)	-0.0450(4)	0.2312(3)	-0.0519(3)	5.5(4)
C(91)	0.153(1)	0.3027(6)	-0.0324(9)	9.2(8)	C(90)	-0.0851(4)	0.2910(3)	-0.0185(3)	6.5(2)
C(92)	0.125(2)	0.3116(8)	-0.138(1)	13.(1)	C(91)	-0.1744(4)	0.2869(3)	0.0277(3)	6.7(2)
C(93)	0.202(2)	0.367(1)	-0.165(1)	15.(1)	C(92)	-0.2236(4)	0.2230(3)	0.0405(3)	7.5(2)
C(94)	0.249(1)	0.3981(7)	-0.0756(8)	9.9(8)	C(93)	-0.1836(4)	0.1632(3)	0.0071(3)	6.2(2)
					C(94)	-0.0943(4)	0.1673(3)	-0.0391(3)	4.8(2)
					N(4)	0.0494(4)	0.1175(2)	-0.1102(3)	5.2(4)
					C(95)	-0.0546(4)	0.1101(2)	-0.0813(3)	5.1(2)
					C(96)	-0.1131(4)	0.0480(2)	-0.0921(3)	9.0(3)
					C(97)	-0.0676(4)	-0.0067(2)	-0.1317(3)	11.0(4)
					C(98)	0.0363(4)	0.0006(2)	-0.1605(3)	7.6(3)
					C(99)	0.0948(4)	0.0627(2)	-0.1498(3)	5.8(2)

Verbindung 3a				
Atom	x	y	z	B[Å ²]
Si(1)	1.0370(2)	0.3523(1)	0.0283(1)	6.0(1)
Si(2)	0.9471(2)	0.3891(1)	-0.1211(1)	6.0(1)
Na	0.8913(2)	0.4835(1)	0.0450(2)	5.6(1)
O	0.9516(4)	0.3737(2)	0.0985(3)	6.1(3)
N(1)	0.9983(5)	0.4075(3)	-0.0385(3)	5.2(3)
C(1)	0.9199(7)	0.3437(5)	0.1702(5)	8.6(5)
C(11)	0.843(1)	0.2808(6)	0.1541(7)	12.2(3)
C(12)	1.0300(9)	0.3189(5)	0.2078(6)	10.3(3)
C(13)	0.8595(9)	0.3993(6)	0.2121(5)	10.2(3)
C(21)	0.8762(8)	0.4675(5)	-0.1639(5)	9.4(2)
C(22)	1.0638(8)	0.3650(5)	-0.1871(5)	10.5(3)
C(23)	0.835(1)	0.3209(6)	-0.1270(6)	12.9(3)
C(3)	1.1903(7)	0.3638(4)	0.0565(5)	8.3(5)
C(4)	1.024(1)	0.2556(4)	0.0072(6)	10.3(6)
N(2)	0.6892(4)	0.4920(3)	0.0703(3)	7.0(4)
C(51)	0.6418(4)	0.5523(3)	0.1010(3)	8.4(6)
C(52)	0.5267(4)	0.5528(3)	0.1235(3)	10.3(7)
C(53)	0.4590(4)	0.4929(3)	0.1152(3)	11.6(8)
C(54)	0.5054(4)	0.4325(3)	0.0845(3)	10.1(7)
C(55)	0.6215(4)	0.4321(3)	0.0621(3)	7.8(5)

Verbindung 4a				
Atom	x	y	z	B[Å ²]
K	0.5426(1)	0.1122(1)	0.16684(8)	4.0(1)
Si(1)	0.8241(1)	0.1266(1)	0.0760(1)	3.7(1)
Si(2)	0.6613(2)	-0.1753(2)	0.0707(1)	4.4(1)
O	0.8081(3)	0.2637(3)	0.1623(3)	3.9(3)
N(1)	0.6886(4)	-0.0215(4)	0.0571(3)	3.6(3)
C(1)	0.8957(6)	0.4172(5)	0.2258(5)	5.0(5)
C(11)	1.0197(8)	0.4492(7)	0.3361(6)	7.6(7)
C(12)	0.8048(8)	0.4756(7)	0.2727(9)	8.8(8)
C(13)	0.947(1)	0.4845(7)	0.1412(7)	9.3(9)
C(21)	0.8119(9)	-0.1741(9)	0.1838(7)	8.4(9)
C(22)	0.5027(8)	-0.2414(7)	0.1178(7)	7.3(8)
C(23)	0.6168(8)	-0.3258(6)	-0.0787(6)	7.0(7)
C(3)	0.8228(6)	0.1441(6)	-0.0730(5)	5.7(6)
C(4)	1.0059(6)	0.1490(7)	0.1521(6)	6.7(6)
N(2)	0.4593(3)	0.2048(3)	0.3782(2)	5.2(4)
C(51)	0.3552(3)	0.2498(3)	0.3644(2)	6.9(1)
C(52)	0.3351(3)	0.3206(3)	0.4671(2)	7.8(2)
C(53)	0.4191(3)	0.3465(3)	0.5835(2)	8.1(2)
C(54)	0.5233(3)	0.3015(3)	0.5973(2)	6.1(1)
C(55)	0.5433(3)	0.2307(3)	0.4947(2)	4.4(1)
N(3)	0.6968(3)	0.1672(4)	0.4084(2)	4.9(4)
C(61)	0.6447(3)	0.1809(4)	0.5025(2)	4.28(9)
C(62)	0.6983(3)	0.1520(4)	0.6017(2)	5.1(1)
C(63)	0.8041(3)	0.1095(4)	0.6067(2)	6.0(1)
C(64)	0.8562(3)	0.0958(4)	0.5126(2)	6.2(1)
C(65)	0.8026(3)	0.1247(4)	0.4135(2)	6.2(1)

den voluminösen Trimethylsilylgruppen ober- und unterhalb der aromatischen Ringebene aus.

Allgemein gilt, daß beim Vergleich der Moleküle **3**¹⁾ und **3b** nur geringfügige Veränderungen in den gemeinsamen, kantenverknüpften Vierringen auftreten. Betrachtet man Bindungswinkel und -längen beider Verbindungen, so sind im wesentlichen nur Unterschiede in den Na(2)–N-Bin-

dungsabständen zu finden, die durch die verschiedenen Koordinationszahlen der Metallatome zu begründen sind. Man kann daher sagen, daß das Bipyridylmolekül in die Koordinationslücke der Verbindung **3** paßt wie ein „Schlüssel zum Schloß“.

Die entsprechende Umsetzung der Kaliumverbindung **4** mit 2,2'-Bipyridyl führt zu dem Addukt **4a**, in dem pro Me-

tallatom ein Bipyridylmolekül angelagert wird (siehe weiter vorne). Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung ist in Abb. 4 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Treppenstruktur der solvatenfreien Kaliumverbindung **4** auch in **4a** erhalten bleibt. Die drei an den Kanten verknüpften Vierringe stehen jedoch hier mit einem Interplanarwinkel von 112.2° aufeinander (siehe auch folgendes Kapitel). Die gegenseitige Verdrehung der beiden aromatischen Ringe innerhalb des Donormoleküls beträgt 24.9° . Das Bipyridyl nimmt die einzige noch freie Lücke im System ein und weicht durch die Drehung seiner Ringe um die C–C-Verknüpfung den benachbarten Methylsilylgruppen so weit wie möglich aus. Die Koordinationsfigur am Kaliumatom läßt sich annähernd mit einer trigonalen Bipyramide vergleichen, mit Bindungswinkeln zwischen 56.2 und 162.2° (Tab. 5). Die gefundenen Bindungsabstände K–N schwanken zwischen 2.82 und 2.98 \AA und sind damit etwas länger als in vergleichbaren Verbindungen^{27,28}). Dabei fällt auf, daß eines der Stickstoffatome des Donors fester gebunden ist als das andere (Tab. 5), was bei einer eingehenderen Betrachtung auf sterische Gründe zurückzuführen ist²).

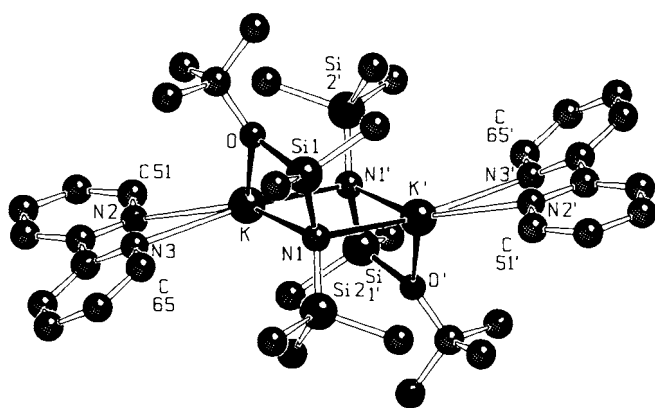


Abb. 4. Molekülstruktur von **4a**

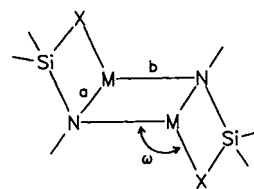
Die unterschiedlichen Strukturen von **3b** und **4a** sind am einfachsten mit dem größeren Atom- und Ionenradius von K im Vergleich zu Na zu erklären. Während bei **3b** beide Natriumatome vierfache Koordinationen erreichen, beträgt in **4a** die Koordinationszahl an den K-Atomen jeweils fünf.

Vergleich der „Treppenstrukturen“ **3a** und **4a** mit ähnlichen Metallacyclen

Die in den Verbindungen **3a** und **4a** wiedergefundene „Treppenstruktur“ ist einer Reihe von Metallacyclen gemeinsam. So findet man sie in $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{M}]_2$ mit $\text{M} = \text{InMe}$ (**5**)²⁹, $\text{M} = \text{Sn}$ (**6**)³⁰, $\text{M} = \text{Mg} \cdot \text{THF}$ (**7**)³¹ und in $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OtBu})(\text{NSiMe}_3)\text{M}]_2$ mit $\text{M} = \text{K}$ (**4**)¹.

Die charakteristischen Größen dieser treppenförmigen Anordnungen, wie die Kantenlängen des mittleren Vierrings *a* und *b* bzw. das Kantenverhältnis *a/b* sowie der mittlere Interplanarwinkel ω sind für die verschiedenen Verbindungen in Tab. 7 zusammengestellt.

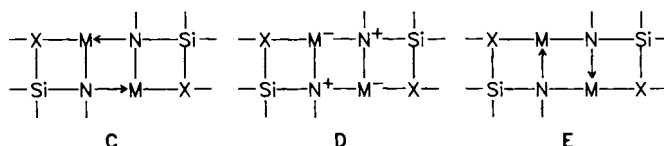
Wir wir bereits an anderer Stelle berichteten³¹), korreliert offenbar der Winkel ω mit dem Achsenverhältnis *a/b*. Au-



Tab. 7. Vergleich von Metallacyclen mit einem ähnlichen „Treppenstruktur“-Element

Verbindung	6	4a	5	3a	7	4
M	Sn	K · Bipy	InMe	Na · Py	Mg · THF	K
Abstand a (Å)	2.244(7)	2.853(4)	2.277(4)	2.446(6)	2.188(4)	2.87(1)
Abstand b (Å)	2.389(7)	2.892(4)	2.256(4)	2.446(6)	2.112(4)	2.76(1)
a/b	0.939	0.987	1.009	1.000	1.036	1.0399
Winkel ω (°)	105.6	112.2	113.4	123.2	123.1	131.0

ßerdem fällt auf, daß in der Reihe **6** → **5** → **4** die Elektrophilie (Elektronegativität) des Metalls steigt (fällt), was zu einer Zunahme an Festigkeit der Bindung *b* im Vergleich zu *a* führt. In sehr einfacher Formelschreibweise ausgedrückt, geht dabei C über D in E über.



Aus der Zusammenstellung von Tab. 7 fällt nun auf, daß diejenigen Metallatome, die noch Basenmoleküle als weitere Liganden besitzen, sich nur dann in diese Reihenfolge nahtlos einfügen, wenn man die Elektrophilie bzw. Elektronegativität des unkoordinierten Metalls ändert. Offenbar setzt die Base Pyridin in **3a** die Elektronegativität des Natriums soweit herauf, daß sie in etwa mit der Gruppierung Mg · THF vergleichbar wird. Ebenso bewirken die beiden N-Donoren des α, α' -Bipyridyls in **4a** einen Elektronenausgleich, so daß die Gruppierung K · Bipy mit InMe elektronisch eng verwandt wird. Aufgrund der oben dargestellten Betrachtungsweise kann man sehr einfach zeigen, daß die unterschiedlichen ω -Winkel von **4a** und **4** weitgehend elektronischer Natur sind.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt.

¹H-NMR-Spektren: WP 80-FT, 80 MHz. — Massenspektren: Gerät der Firma Finnigan MAT 90. — C,H,N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch. Alle anderen quantitativen Elementbestimmungen erfolgten auf naßchemischem Wege. — Die Berechnungen zur Strukturbestimmung erfolgten auf einem MicroVAX-Rechner mit dem SHELX-Programmsystem⁶). Die graphischen Darstellungen wurden mit Hilfe des Programmsystems SCHAKAL³²) realisiert.

2-Pyridin-1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-4,4,8,8-tetramethyl-5,7-dioxonia-1,3-diazonia-4,8-disila-2 λ^3 ,6 λ^4 -dilithiatricyclo[4.2.0.0^{3,6}]octan (**1a**): 0.31 g (0.74 mmol) **1**⁴) werden unter Erwärmen in 0.3 ml Pyridin gelöst. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von gelbbraun bis tiefviolett. Nach Abkühlen auf Raumtemp. bilden sich farblose Kristalle, die nach Abpipettieren der Mutterlauge im Hochvak. oder im Stickstoffstrom getrocknet werden. Ausb. 0.209 g (57%) **1a**, Schmp. 85–90°C (Zers.). — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.44 [s; 12H, Si(CH₃)₂], 1.32 [s; 18H, NC(CH₃)₃], 1.40 [s; 18H, OC(CH₃)₃], 6.68 (m; 2H, Py), 6.91 (m; 1H, Py), 8.56 (m; 2H, Py). — Kristalldaten: a = 11.22(3), b = 21.6(1), c = 17.58(8) Å, β = 126.0(8)°, V = 3447.4 Å³, Raumgruppe P2₁/c (isotyp zu **1b**).

C₂₅H₅₃Li₂N₃O₂Si₂ (497.8) Ber. C 60.32 H 10.73 Li 2.79 N 8.44
Gef. C 59.59 H 10.71 Li 3.13 N 8.69
Molmasse 502 (kryoskopisch in Benzol)

1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-4,4,8,8-tetramethyl-5,7-dioxonia-1,3-diazonia-4,8-disila-2 λ^3 ,6 λ^4 -dilithiatricyclo[4.2.0.0^{3,6}]octan-2-Tetrahydrofuran (**1b**): Darstellung wie bei **1a** beschrieben ausgehend von 0.285 g (0.68 mmol) **1**/0.3 ml THF. Ausb. 0.115 g (34%), Schmp. 85–91°C (Zers.). — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.39 [s; 6H, Si(CH₃)₂], 1.26 [s; 9H, NC(CH₃)₃], 1.39 [s und m; 11H, OC(CH₃)₃, THF-CH], 3.58 (m; 2H, THF-CH). — Kristalldaten sind in Tab. 1 enthalten.

C₂₄H₅₆Li₂N₂O₃Si₂ (490.8) Ber. C 58.73 H 11.50 Li 2.83 N 5.71
Gef. C 58.35 H 11.95 Li 3.35 N 5.79
Molmasse 510 (kryoskopisch in Benzol)

2-Dioxan-1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-4,4,8,8-tetramethyl-5,7-dioxonia-1,3-diazonia-4,8-disila-2 λ^3 ,6 λ^4 -dilithiatricyclo[4.2.0.0^{3,6}]octan (**1c**): Darstellung wie bei **1a** beschrieben ausgehend von 0.449 g (1.07 mmol) **1**/0.75 ml Dioxan. Ausb. 0.378 g (70%), Schmp. 40°C (Zers.). — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.39 [s; 6H, Si(CH₃)₂], 1.26 [s; 9H, NC(CH₃)₃], 1.38 [s; 9H, OC(CH₃)₃], 3.36 [s; 4H, Dioxan]. — Kristalldaten: a = 15.583(9), b = 11.363(5), c = 19.151(1) Å, β = 99.63(5)°, V = 3342.9 Å³, Raumgruppe P2₁/n.

C₂₄H₅₆Li₂N₂O₄Si₂ (506.8) Ber. C 56.88 H 11.14 Li 2.74 N 5.53
Gef. C 56.72 H 10.99 Li 3.33 N 5.61
Molmasse 518 (kryoskopisch in Benzol)

Pyridinaddukt **2a** des 1-tert-Butoxy-2-lithio-1,1,3,3,3-pentamethylsilazans: Darstellung wie bei **1a** beschrieben ausgehend von 0.20 g (0.44 mmol) **2**¹⁾/ca. 0.3 ml Pyridin. Ausb. 0.138 g (60%), Schmp. 118°C. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.26 [s; 18H, Si(CH₃)₃], 0.47 [s; 12H, Si(CH₃)₂], 1.31 [s; 18H, OC(CH₃)₃], 6.61 (m; 2H, Py), 6.84 (m; 1H, Py), 8.52 (m; 2H, Py). — Kristalldaten: a = 14.67(2), b = 15.78(2), c = 15.74(2) Å, β = 100.6(1)°, V = 3583.6 Å³, Raumgruppe P2₁/c.

C₂₃H₅₃Li₂N₃O₂Si₄ (529.9) Ber. C 52.13 H 10.08 Li 2.62 N 7.93
Gef. C 51.45 H 10.51 Li 2.72 N 7.84
Molmasse 548 (kryoskopisch in Benzol)

3,7-Di-tert-butyl-4,4,8,8-tetramethyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-3,7-dioxonia-1,5-diazonia-4,8-disila-2 λ^3 ,6 λ^4 -dinatriatricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan-2,6-Dipyridin (**3a**): 0.148 g (0.306 mmol) **3**¹⁾ werden unter Erwärmen in ca. 0.2 ml Pyridin gelöst. Beim langsamen Abkühlen bilden sich farblose Kristalle, die nach Abpipettieren der Mutterlauge im N₂-Strom getrocknet werden. Vorsicht: Beim Anlegen von Vakuum wird das gebundene Pyridin vollständig abgegeben und **3** zurückgewonnen. Ausb. 0.061 g (62%) **3a**, Schmp. 107°C. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.35 [s; 9H, Si(CH₃)₃], 0.45 [s; 6H, Si(CH₃)₂], 1.25 [s; 9H, OC(CH₃)₃], 6.64 (m; 2H, Py), 6.89 (m; 1H, Py), 8.53 (m; 2H, Py). — Kristalldaten von **3a** sind in Tab. 1 enthalten.

C₂₈H₅₈N₄Na₂O₂Si₄ (640.9) Ber. C 52.47 H 9.12 N 8.74 Na 7.15
Gef. C 51.92 H 9.30 N 8.64 Na 7.22

2-(2,2'-Bipyridyl-N,N')-5,7-Di-tert-butyl-4,4,8,8-tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-5,7-dioxonia-1,3-diazonia-4,8-disila-2 λ^3 ,6 λ^4 -dinatriatricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan (**3b**): 0.10 g (0.207 mmol) **3**¹⁾ und 0.033 g (0.207 mmol) 2,2'-Bipyridyl werden in etwa 5 ml Hexan gelöst. Nach Einengen der Lösung haben sich farblose Kristalle gebildet, die nach Abpipettieren der Mutterlauge i. Vak. getrocknet werden, Ausb. 0.095 g (0.149 mmol, 72%). Schmp. 154°C. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.28 [s; 9H, Si(CH₃)₃], 0.52 [s; 6H, Si(CH₃)₂], 1.30 [s; 9H, OC(CH₃)₃], 6.76 (m; 2H, BiPy), 7.58 (m; 1H, BiPy), 8.62 (m; 1H, BiPy). — MS (30 eV): Peak höchster Intensität m/z = 467 (C₁₈H₅₆N₄Na₂O₂²⁸Si₄ – C₁₀H₈N₂ – CH₃). — Kristalldaten von **3b** sind in Tab. 1 enthalten.

C₂₈H₅₆N₄Na₂O₂Si₄ (639.1) Ber. C 52.62 H 8.83 N 8.77 Na 7.19
Gef. C 51.34 H 7.99 N 8.82 Na 7.75

1,10-Phenanthrolin-Addukt **3c** von 1-tert-Butoxy-1,1,3,3,3-pentamethyl-2-natriodisilazan: 0.181 g (0.375 mmol) **3**¹⁾ und 0.068 g (0.375 mmol) 1,10-Phenanthrolin werden in 10 ml Toluol gelöst. Die Lösung färbt sich zunächst rot, dann gelb. Nach Einengen fällt ein gelbes, kristallines Pulver aus, Ausb. 0.159 g (64%), Schmp. 150°C (Zers.). — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.34 [s; 18H, Si(CH₃)₃], 0.66 [s; 12H, Si(CH₃)₂], 1.35 [s; 18H, OC(CH₃)₃], 7.07 [m; 3H, Phe-CH], 7.45 (m; 3H, Phe-CH), 8.27 (m; 2H, Phe-CH).

C₃₀H₅₆N₄Na₂O₂Si₄ (663.1) Ber. C 47.83 H 9.75 N 3.98 Na 6.93
Gef. C 48.62 H 9.96 N 4.17 Na 7.25

15-Krone-5-Addukt **3d** von 1-tert-Butoxy-1,1,3,3,3-pentamethyl-2-natriodisilazan: Zur Lösung von 0.165 g (0.342 mmol) **3**¹⁾ in 5 ml Toluol werden 0.068 ml (0.34 mmol) 15-Krone-5 gegeben. Da selbst das Einengen der Lösung nicht zur Bildung von Kristallen führt, wird das Toluol vollständig entfernt und der Rückstand unter Erwärmen in 25 ml Hexan gelöst. Beim langsamen Abkühlen fallen farblose, nadelförmige Kristalle aus. Ausb. 0.133 g (56%), Schmp. 98°C. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.47 [s; 9H, Si(CH₃)₃], 0.49 [s; 6H, Si(CH₃)₂], 1.51 [s; 9H, OC(CH₃)₃], 3.10 (s; 10H, Kronenether-CH). — MS (30 eV): Peaks höchster Intensität m/z = 482 (C₂₈H₆₈N₂Na₂O₇²⁸Si₄ – C₁₀H₂₀O₅).

C₂₈H₆₈N₂Na₂O₇Si₄ (703.2) Ber. C 47.38 H 9.75 N 3.98 Na 6.54
Gef. C 48.62 H 9.96 N 4.17 Na 6.99

Benzo-15-Krone-5-Addukt **3e** von 1-tert-Butoxy-1,1,3,3,3-pentamethyl-2-natriodisilazan: 0.11 g (0.277 mmol) **3**¹⁾ und 0.061 g (0.227 mmol) Benzo-15-Krone-5 werden in etwa 35 ml Hexan unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen bildet sich ein kristallines Pulver, das nach Abpipettieren der Mutterlauge i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.054 g (47%), Schmp. 97°C. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.46 [s; 9H, Si(CH₃)₃], 0.53 [s; 6H, Si(CH₃)₂], 1.55 [s; 9H, OC(CH₃)₃], 3.25 [s; 8H, Kron-CH], 3.57 (m; 8H, Kron-CH), 6.59 (m; 2H, Kron-CH), 6.74 (m; 2H, Kron-CH).

C₂₃H₄₄NNaO₆Si₂ (509.8) Ber. C 54.19 H 8.70 N 2.74 Na 4.51
Gef. C 54.97 H 8.31 N 2.57 Na 4.77

2,6-Bis(2,2'-bipyridyl-N,N')-3,7-Di-tert-butyl-4,4,8,8-tetramethyl-1,5-bis(trimethylsilyl)-3,7-dioxonia-1,5-diazonia-4,8-disila-2 λ^3 ,6 λ^4 -dikaliatricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan (**4a**): 0.10 g (0.194 mmol) **4**¹⁾ und 0.03 g (0.194 mmol) 2,2'-Bipyridyl werden in 10 ml Hexan unter Erwärmen gelöst. Beim Einengen der Lösung bilden sich farblose Kristalle, die man nach Abheben der Mutterlauge i. Vak. trocknet. Ausb. 0.049 g (60%), Schmp. 178°C. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.21 [s; 9H, Si(CH₃)₃], 0.26 [s; 6H, Si(CH₃)₂], 1.19 [s; 9H, OC(CH₃)₃], 6.70 (m; 4H, Bipy), 7.49 (m; 2H, Bipy), 8.58 (m; 2H, Bipy). — MS (140 eV): Peak höchster Intensität m/z = 812 (C₃₈H₆₄³⁹K₂N₆O₂²⁸Si₄ – CH₃). — Kristalldaten von **4a** sind in Tab. 1 enthalten.

C₃₈H₆₄K₂N₆O₂Si₄ (827.5) Ber. C 55.16 H 7.80 K 9.43 N 10.16
Gef. C 54.96 H 8.11 K 9.23 N 10.16

18-Krone-6-Addukt **4b** von 1-tert-Butoxy-2-kalio-1,1,3,3,3-pentamethylsilazane: 0.05 g (0.189 mmol) 18-Krone-6 und 0.97 g (0.188 mmol) **4**¹⁾ werden in 12 ml Hexan unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich nadelförmige Kristalle aus. Die Ausb. von **4b** wird durch Einengen der Lösung erhöht. 0.052 g (53%), Schmp. 89°C. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.44 [s; 15H, Si(CH₃)₂, Si(CH₃)₃], 1.55 [s; 9H, OC(CH₃)₃], 3.18 (s, 24H, Kron-CH).

C₂₁H₄₈KNO₇Si₂ (521.9) Ber. C 48.33 H 9.27 K 7.50 N 2.69
Gef. C 49.28 H 9.70 K 8.11 N 2.74

CAS-Registry-Nummern

1: 82179-41-7 / **1a**: 119297-39-1 / **1b**: 119297-40-4 / **1c**: 119297-41-5 / **2**: 119297-52-8 / **2a**: 119297-42-6 / **3**: 119297-53-9 / **3a**: 119297-43-7 / **3b**: 119297-44-8 / **3c**: 119297-45-9 / **3d**: 119297-47-1 / **3e**: 119297-49-3 / **4**: 119297-54-0 / **4a**: 119297-50-6 / **4b**: 119297-51-7 / α,α'-Bipyridin: 366-18-7 / Phenanthrolin: 66-71-7 / 15-Krone-5: 33100-27-5 / Benzo-15-krone-5: 14098-44-3 / 18-Krone-6: 17455-13-9

¹⁾ M. Veith, J. Böhnlein, *Chem. Ber.* **122** (1989) 603.

²⁾ J. Böhnlein, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1988.

³⁾ M. Veith, A. Belo, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 525.

⁴⁾ M. Veith, R. Rösler, *J. Organomet. Chem.* **229** (1982) 131.

⁵⁾ A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.

⁶⁾ G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Version 1976 und 1986.

⁷⁾ *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

⁸⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53619, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

⁹⁾ B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2086.

¹⁰⁾ D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 119.

¹¹⁾ L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1671.

¹²⁾ W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, G. E. Toogood, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1740.

¹³⁾ J. Pöhlmann, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1986.

¹⁴⁾ M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **121** (1988) 903.

¹⁵⁾ H. J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* **97** (1985) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 859.

¹⁶⁾ B. Müller, J. Krause, *J. Organomet. Chem.* **44** (1972) 141.

¹⁷⁾ D. J. Brauer, S. Hietkamp, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) 137.

¹⁸⁾ G. Boche, M. Marsh, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **97** (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 573.

¹⁹⁾ G. Boche, M. Marsh, K. Harms, *Angew. Chem.* **98** (1986) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 373.

²⁰⁾ M. Marsh, W. Massa, K. Harms, G. Baum, G. Boche, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1011.

²¹⁾ R. A. Wanat, D. B. Collum, G. v. Dyne, J. Clardy, R. T. DePue, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3415.

²²⁾ D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, Th. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 853.

²³⁾ D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 869.

²⁴⁾ T. Tjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 822.

²⁵⁾ M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1071.

²⁶⁾ P. G. Willard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 462.

²⁷⁾ D. Moras, B. Betz, M. Herceg, R. Weiss, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 551.

²⁸⁾ A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 517.

²⁹⁾ M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **294** (1985) 273.

³⁰⁾ M. Veith, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 7.

³¹⁾ M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) 315.

³²⁾ Egbert Keller, *SCHAKAL-86*, Freiburg 1986.

³³⁾ W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609.