

Synthese und Struktur von Lithium-tris(trimethylsilyl)-silanid · 1,5 DME

G. BECKER*, H.-M. HARTMANN, A. MÜNCH und H. RIFFEL

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag am 13. Oktober 1985 gewidmet

Inhaltsübersicht. Das aus Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** [6] und Lithiummethyl in 1,2-Dimethoxyethan¹⁾ zugängliche Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid · 1,5 DME **2a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit folgenden, bei einer Meßtemperatur von $-120 \pm 2^\circ\text{C}$ bestimmten Parametern der Elementarzelle: $a = 1072,9(3)$; $b = 1408,3(4)$; $c = 1775,1(5)$ pm; $\beta = 107,74(2)^\circ$; 4 Formeleinheiten ($Z = 2$). Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ($R_w = 0,040$) baut sich die Verbindung aus zwei [Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid]-Einheiten auf, die über ein DME-Molekül verbunden und deren vierfach koordinierte Lithiumatome von je einem weiteren DME-Liganden chelatartig umgeben sind. Mit 263 pm ist der Li–Si-Abstand wesentlich länger als die Summe der kovalenten Radien; weitere charakteristische mittlere Bindungslängen und -winkel sind: Si–Si 234, Li–O 200, O–C 144, $\text{O}\cdots\text{O}$ (Biß) 264 pm; Si–Si–Si 104° , Li–Si–Si 107° bis 126° , O–Li–O (im Chelatring) 83° . Das aus Di(*tert*-butyl)dichlorsilan **15**, Chlortrimethylsilan und Lithium dargestellte Di(*tert*-butyl)bis(trimethylsilyl)silan **17** konnte bisher nicht in das analoge Silanid überführt werden.

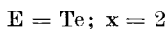
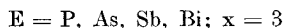
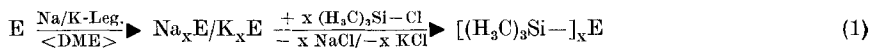
Synthesis and Structure of Lithium Tris(trimethylsilyl)silanide · 1,5 DME

Abstract. Lithium tris(trimethylsilyl)silanide · 1,5 DME **2a** synthesized from tetrakis(trimethylsilyl)silane **1** [6] and methyl lithium in 1,2-dimethoxyethane¹⁾, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with following dimensions of the unit cell determined at a temperature of measurement of $-120 \pm 2^\circ\text{C}$: $a = 1072.9(3)$; $b = 1408.3(4)$; $c = 1775.1(5)$ pm; $\beta = 107.74(2)^\circ$; 4 formula units ($Z = 2$). An X-ray structure determination ($R_w = 0.040$) shows the compound to be built up from two [lithium tris(trimethylsilyl)silanide] moieties which are connected via a bridging DME molecule. Two remaining sites of each four-coordinate lithium atom are occupied by a chelating DME ligand. The Li–Si distance of 263 pm is considerably longer than the sum of covalent radii; further characteristic mean bond lengths and angles are: Si–Si 234, Li–O 200, O–C 144, $\text{O}\cdots\text{O}$ (bite) 264 pm; Si–Si–Si 104° , Li–Si–Si 107° to 126° ; O–Li–O (inside the chelate ring) 83° . Unfortunately, di(*tert*-butyl)bis(trimethylsilyl)silane **17** prepared from di(*tert*-butyl)dichlorsilane **15**, chlorotrimethylsilane and lithium, does not react with alkyllithium compounds to give the analogous silanide.

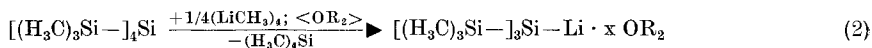
¹⁾ 1,2-Dimethoxyethan (DME); Tetrahydrofuran (THF); 1,2-Bis(dimethylamino)methan (TMEDA); Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCT)

Einleitung und Synthese des Etherats 2a

Aufgrund ihrer reaktiven Si—E-Bindung stellen die aus Phosphor [1], Arsen [2], Antimon [3] oder Bismut [4] sowie Tellur [5], Natrium-Kalium-Legierung und Chlortrimethylsilan mit hohen Ausbeuten leicht zugänglichen Tris- bzw. Bis(trimethylsilyl)-Verbindungen der Hauptgruppenelemente wertvolle Edukte für weiterführende Synthesen dar (Gl. (1)). Unsere Bemühungen, auch Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** auf analogem Weg aus pulverisiertem Silicium darzustellen, waren allerdings

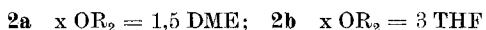


nicht erfolgreich. Die gesuchte Verbindung konnte aber bereits vor mehreren Jahren von GILMAN und SMITH [6] aus Lithium, Tetrachlor- und Chlortrimethylsilan erhalten werden; erfahrungsgemäß führt dabei nur die Verwendung von Lithiumdraht zu besonders guten Ausbeuten von über 70%. Wie bei den Trimethylsilyl-Derivaten der Pnikogene [7, 2–4] und Chalkogene [5, 8] wird auch hier mit Lithiummethyl die Spaltung nur einer E—Si-Bindung beobachtet (Gl. (2)) [9, 10]; Reaktionen mit dem aus solchen Ansätzen isolierten Etherat Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid · 3 THF **2b** führten in den zurückliegenden Jahren zu einer Reihe bemerkenswerter Folgeprodukte [11–13].



1

2



Nachdem in unserem Arbeitskreis bereits die Strukturen der kristallinen Lithium-bis(trimethylsilyl)pniktide · DME des Arsens **3** [14], Antimons **4** [3] und Bismuts **5** [15] bestimmt worden sind und inzwischen mit entsprechenden Untersuchungen am Lithium-trimethylsilyltellurid [5] begonnen wurde, sollte auch Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid **2** in diese Arbeiten einbezogen werden. Allerdings isolierten wir beim leichter verwitternden THF-Etherat **2b** bisher nur mikrokristalline Pulver. Das bei einer in 1,2-Dimethoxyethan durchgeführten Spaltungsreaktion (Gl. (2)) gebildete Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid · 1,5 DME **2a** scheidet sich aber beim Umkristallisieren (+20°C/–20°C) aus einem Lösungsmittelgemisch von viel n-Pentan und sehr wenig 1,2-Dimethoxyethan in gut ausgebildeten, verhältnismäßig beständigen, farblosen und für eine Strukturbestimmung geeigneten Kristallen ab; beim Evakuieren jedoch neigten auch sie des öfteren zur Verwitterung.

Das DME-Etherat **2a** wurde zunächst mit den gängigen spektroskopischen Methoden charakterisiert (Präp. Teil). In diesem Zusammenhang ist besonders auf das mit –186 ppm zu sehr hohem Feld verschobene ²⁹Si-NMR-Signal des an Lithium gebundenen Siliciumatoms hinzuweisen, wie es mit –187 ppm ähnlich auch von NÖRH u. Mitarb. [13] am THF-Etherat **2b** beobachtet wurde. Überraschenderweise liefern die mit Kristallen aus verschiedenen Ansätzen kryoskopisch in Benzol ermittelten Molmassen den für eine „monomere“ Einheit der Zusammensetzung [(H₃C)₃Si–]₃Si–Li · 1,5 DME berechneten Wert, während nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse im Festkörper ein „Dimeres“ vorliegt.

Röntgenstrukturanalyse vom Etherat 2a

Meßtechnik und Strukturbestimmung. Die nach dem Umkristallisieren des Etherats **2a** isolierten Kristalle zersetzen sich bei Zimmertemperatur im Röntgenlicht, so daß Filmaufnahmen an einer Weissenberg-Kamera erst nach hinreichend starker Kühlung ($-70 \pm 2^\circ\text{C}$) erhalten werden konnten. Sie zeigen die Symmetrie m und weisen mit ihren systematischen Auslöschungen ($h0l$ $l = 2n+1$; $0k0$ $k = 2n+1$) eindeutig auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hin. Die Berechnung der Raumerfüllung über Volumeninkremente [16a] führt zu vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die mit den 2θ -Werten von 24 Reflexen im Bereich ($21^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$) am Vierkreisdiffraktometer bei $-120 \pm 2^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt; Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tab. 2 entnommen werden. In Tab. 3 und 4 sind die Ortskoordinaten und die isotropen sowie anisotropen Temperaturfaktoren aufgeführt; Abstände und Winkel finden sich in Tab. 5 bis 9.

Tabelle 1 Kristalldaten des μ -1,2-Dimethoxyethan-bis[(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithium-tris(trimethylsilyl)silanid]s **2a**

Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 2$; Meßtemperatur $-120 \pm 2^\circ\text{C}$; Raumerfüllung nach KRITAIGORODSKII [16a] 66%^{a)}; Zersp. $+74^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon)

$a = 1072,9(3)$ pm	$b = 1408,3(4)$ pm	$c = 1775,1(5)$ pm
$\beta = 107,74(2)^\circ$	$V = 2,555 \cdot 10^{-27}$ m ³	$d_{\text{ber}} = 1,013 \cdot 10^6$ g · m ⁻³

^{a)} Der Berechnung liegen die mittleren Bindungslängen aus Tab. 5 und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: Si 210; Li 180; C 170; O 150; H 120 pm [16b].

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ der Firma Syntex, Cupertino (USA); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung mit Graphitmonochromator; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur mit den Programmsystemen MULTAN 77 [16c] und X-Ray 76 [16d]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren der neutralen Atome Li, C, O und Si nach CROMER und MANN [16e], des H-Atoms nach STEWART u. Mitarb. [16f]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$; Gewichtung nach dem statistischen Fehler der Messung; Ende der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren bei $\{R_w = 0,114\}$; Lokalisierung aller Wasserstoffatome bei $\{R_w = 0,075\}$.

ungefähre Kristallabmessungen	$0,3 \times 0,3 \times 0,4$ mm; quaderförmige Gestalt
Meßbereich und -temperatur	$2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; $-120 \pm 2^\circ\text{C}$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq +12$; $0 \leq k \leq +16$; $-20 \leq l \leq +20$
Scanmodus und -breite	ω -Scan; $2,0^{\text{ca}}$
obere Grenze der variablen Meßzeit	60 s pro Reflex
Intervall zwischen zwei Gruppen von je zwei Orientierungs- bzw. Intensitätskontrollreflexen	98 Reflexe
symmetrieunabhängige Reflexe	4498
Meßwerte mit $\{F_o < 2\sigma(F_o)\}$	833 ^{b)}
linearer Absorptionskoeffizient μ	$2,382 \cdot 10^3$ m ⁻¹ [16g]
Konvergenz bei einem R_w -Wert von	0,040 ^{c)}
maximale Restelektronendichte	$0,3 \cdot 10^{20}$ e · m ⁻³

^{a)} Registrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer. ^{b)} 659 Meßwerte aus dieser Gruppe genügten nicht dem Kriterium ($F_o < F_c$) und blieben bei den Verfeinerungszyklen unbeachtet. ^{c)} $R_w = \Sigma[\sqrt{w}(|F_o| - |F_c|)]/\Sigma(\sqrt{w}|F_o|)$.

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter B (10^{-20} m²) des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit.

Die Nummerierung der Atome ist im Text erläutert oder Abb. 1 zu entnehmen. Die anisotropen Temperaturfaktoren aus Tab. 4 wurden nach HAMILTON [16] in die isotropen Werte umgerechnet. Den Wasserstoffatomen aus den Trimethylsilylgruppen ordneten wir den um 1,5 erhöhten Parameter B des jeweiligen Kohlenstoffatoms zu.

	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B		$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B
Si1	2774,3(7)	7451,0(5)	5971,3(4)	1,68(4)	H311	99(4)	946(3)	468(2)	7,2
Si2	2140,3(8)	6175,7(6)	6607,1(5)	2,10(4)	H312	197(4)	889(3)	425(2)	
C21	1967(6)	5078(3)	6000(3)	6,7(4)	H313	50(4)	890(3)	381(2)	
C22	597(4)	6255(3)	6883(3)	6,1(3)	H321	-86(4)	699(3)	502(2)	6,8
C23	3444(5)	5896(4)	7547(3)	7,3(4)	H322	-77(4)	796(2)	535(2)	
Si3	1026,9(8)	7683,4(6)	4824,7(4)	2,16(4)	H323	-137(4)	786(2)	439(2)	
C31	1146(5)	8867(3)	4358(3)	5,7(3)	H331	172(4)	676(3)	391(2)	5,5
C32	-667(4)	7660(4)	4927(2)	5,3(3)	H332	82(3)	620(2)	426(2)	
C33	1041(4)	6777(3)	4056(2)	4,0(2)	H333	29(3)	692(2)	355(2)	
Si4	2632,4(8)	8755,7(6)	6749,3(5)	2,12(4)	H411	360(4)	810(3)	808(3)	6,1
C41	3832(4)	8657(3)	7766(2)	4,6(2)	H412	474(4)	855(3)	776(2)	
C42	1008(3)	9028(3)	6905(2)	3,8(2)	H413	385(3)	928(2)	808(2)	
C43	3083(5)	9868(3)	6315(3)	4,9(3)	H421	36(3)	924(2)	635(2)	5,3
Li1	5219(4)	7167(3)	6039(3)	2,1(2)	H422	74(3)	851(2)	719(2)	
O1	5732(2)	5872(1)	5789(1)	2,0(1)	H423	102(3)	958(2)	723(2)	
C1	5040(3)	5536(2)	5014(2)	2,3(2)	H431	386(5)	981(3)	624(3)	6,4
C2	7127(3)	5751(3)	5977(2)	3,0(2)	H432	247(5)	1003(3)	578(3)	
O11	6034(2)	7958(1)	5388(1)	2,5(1)	H433	315(3)	1042(2)	666(2)	
C11	6732(3)	8716(2)	5865(2)	2,9(2)	H11	418(3)	584(2)	488(1)	2,2(6)
O12	6606(2)	7758(1)	6927(1)	2,4(1)	H12	544(3)	578(2)	459(2)	2,6(6)
C12	7495(3)	8297(2)	6640(2)	2,8(2)	H21	742(3)	508(2)	599(2)	4,0(8)
C13	5293(5)	8266(3)	4613(2)	4,6(3)	H22	745(3)	611(2)	560(2)	4,5(8)
C14	7176(4)	7437(3)	7717(2)	3,6(2)	H23	744(3)	600(2)	648(2)	4,2(8)
					H111	730(3)	904(2)	558(2)	4,2(8)
					H112	614(2)	922(2)	593(1)	1,7(6)
					H121	789(3)	880(2)	700(2)	3,4(7)
					H122	816(3)	785(2)	655(2)	2,9(7)
					H131	471(3)	883(2)	467(2)	5,6(10)
					H132	590(3)	848(2)	435(2)	5,2(10)
					H133	483(4)	770(2)	432(2)	6,5(10)
					H141	793(3)	705(2)	775(2)	2,9(7)
					H142	745(3)	793(2)	809(2)	3,6(7)
					H143	652(3)	703(2)	787(2)	4,9(9)
	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B					
H211	150(4)	515(3)	550(2)	8,2					
H212	281(4)	488(3)	594(2)						
H213	178(4)	454(3)	630(2)						
H221	-9(3)	647(2)	640(2)	7,6					
H222	61(4)	679(2)	724(2)						
H223	36(4)	567(3)	706(2)						
H231	324(4)	538(3)	778(2)	8,8					
H232	335(5)	640(3)	791(2)						
H233	414(4)	600(3)	753(3)						

Molekülstruktur. Wie Abb. 1 in stereoskopischer Darstellung zeigt, liegen im Festkörper zentrosymmetrische Moleküle vor. Sie bauen sich aus jeweils zwei [Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid]-Einheiten auf, die über eine (1,2-Dimethoxyethan)-Brücke miteinander verbunden sind. Da die beiden restlichen Koordinationsstellen des Lithiums durch je einen weiteren (1,2-Dimethoxyethan)-Liganden abgesättigt werden, erklärt sich zwanglos der durch Integration der ¹H-NMR-Spektren ermittelte Gehalt von annähernd 1,5 Molekülen 1,2-Dimethoxyethan pro Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid. Der korrekte Name der im Festkörper vorliegenden Verbindung **2a** ist deshalb mit μ -1,2-Dimethoxyethan-bis[(1,2-dimethoxyethan-0,0')lithium-tris(trimethylsilyl)silanid] anzugeben.

Im Gegensatz zu den homologen Alkyl- oder Arylderivaten [17] wurden bisher nur wenige elementorganische Lithiumsilyl-Verbindungen untersucht. Das seit längerem bekannte Lithium-trimethylsilylanid **6** liegt im Festkörper und in unpolaren Solventien hexamer vor [18]. Die Lithium-

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoffatome
 Von den Parametern U_{ij} (\AA^2) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$
 sind die 10^{22} -fachen Werte aufgeführt.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Si1	1,72(4)	2,20(4)	2,39(4)	0,01(3)	0,53(3)	0,08(3)
Si2	2,22(4)	2,47(4)	3,16(4)	-0,08(4)	0,59(3)	0,65(4)
C21	15,1(5)	3,2(2)	8,7(3)	-1,9(3)	6,3(4)	-0,6(2)
C22	5,9(3)	6,6(3)	12,6(4)	1,3(3)	5,9(3)	4,3(3)
C23	8,0(4)	8,9(4)	7,6(3)	-3,4(3)	-2,3(3)	5,4(3)
Si3	2,59(4)	3,31(5)	2,19(4)	0,73(4)	0,52(3)	0,05(4)
C31	8,9(3)	5,7(3)	5,3(3)	0,2(3)	-0,8(2)	2,5(2)
C32	2,7(2)	13,8(4)	3,3(2)	2,0(3)	0,2(2)	-1,4(3)
C33	4,9(2)	6,4(3)	3,4(2)	0,9(2)	0,6(2)	-1,1(2)
Si4	2,46(4)	2,58(4)	2,93(4)	-0,01(4)	0,70(3)	-0,38(4)
C41	5,3(2)	7,1(3)	4,1(2)	1,7(2)	-0,2(2)	-1,9(2)
C42	3,8(2)	5,2(2)	5,6(2)	0,8(2)	1,8(2)	-1,8(2)
C43	8,6(3)	3,0(2)	7,8(3)	-1,6(2)	3,4(3)	-0,9(2)
Li1	1,9(2)	2,6(3)	3,4(3)	-0,2(2)	0,8(2)	0,2(2)
O1	1,9(1)	2,4(1)	3,3(1)	-0,1(1)	0,4(1)	-0,8(1)
C1	2,8(2)	2,6(2)	3,1(2)	-0,0(1)	0,4(1)	-0,4(1)
C2	2,7(2)	3,6(2)	4,9(2)	0,3(2)	0,6(2)	-1,4(2)
O11	3,4(1)	3,0(1)	3,2(1)	-0,7(1)	1,1(1)	0,2(1)
C11	3,8(2)	2,6(2)	5,1(2)	-0,6(2)	2,0(2)	-0,5(2)
O12	2,4(1)	3,5(1)	2,8(1)	-0,4(1)	0,2(1)	-0,2(1)
C12	2,5(2)	3,2(2)	4,6(2)	-0,7(2)	0,6(2)	-0,9(2)
C13	8,3(3)	5,4(3)	3,4(2)	-1,4(3)	1,1(2)	1,4(2)
C14	4,6(2)	5,0(2)	3,2(2)	0,0(2)	-0,2(2)	-0,4(2)

atome bilden einen extrem gefalteten, sechsgliedrigen Ring bzw. ein stark verzerrtes Oktaeder, über dessen Flächen sich sechs Trimethylsilyl-Gruppen anordnen. Das Addukt der Zusammensetzung $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3 \cdot 1,5 \text{ TMEDA}$ **7** [19] weist eine große strukturelle Ähnlichkeit zur hier untersuchten Verbindung **2a** auf. Dem Molekül fehlt allerdings das Inversionszentrum; außerdem ist einer der beiden chelatierenden [1,2-Bis(dimethylamino)ethan]-Liganden fehlgeordnet. Das kürzlich publizierte, zum Etherat **2a** homologe Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid · 2 THF **8** zeigt als ungewöhnliches Strukturelement ein Bis[tris(trimethylsilyl)methano]lithiat-Anion [20]. In diesem Zusammenhang sei auch auf die von WEISS u. Mitarb. publizierten Strukturen der Alkalimetall-silanide hingewiesen [21].

Der Li—Si-Abstand ist mit 263,0 pm (Tab. 5) wesentlich länger als die unkorrigierte Summe der beiden kovalenten Radien (Li 134, Si 118 pm [16b]), gleicht aber den an anderen Lithiumsilyl-Verbindungen beobachteten Werten (Tab. 6). Allerdings ist das hexamere Lithium-trimethylsilanid **6** mit Siliciumatomen der Koordinationszahl (5+1) für einen Vergleich weniger geeignet als das hinsichtlich der Ligandenanordnung zu Verbindung **2a** sehr ähnliche TMEDA-Addukt **7**. Offenbar führt ein gegenüber der Methoxy- und der Tris(trimethylsilyl)silanid-Gruppe größerer sterischer Anspruch des Dimethylamino- und des kompakteren Trimethylsilanid-Restes zu einer Verlängerung der Li—Si-Bindung auf 269 bzw. 270 pm. Erstaunlicherweise reihen sich aber auch die Zintl-Phasen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [22], Li_4Si_6 [23] und Li_2ZnSi [24] sowie Dilithium-tetrakis(trimethylsilyl)mercurat(II) **9** [25] mit ihren kürzesten Li—Si-Abständen von 269 bis 270 pm hier sehr gut ein. Dilithium-tetrakis(dimethylphenylsilano)mercurat(II) **10** [25] hingegen weist keine entsprechenden Werte auf. Die mittlere Si—Si-Bin-

Tabelle 5 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die beobachteten C—H-Abstände liegen zwischen 77 und 105 pm, die Si—C—H- und H—C—H-Winkel aus den Trimethylsilylgruppen sowie die O—C—H-, C—C—H- und H—C—H-Werte aus den (1,2-Dimethoxyethan)-Liganden zwischen 104° und 120°. Die Mittelwerte (MW) berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe.

a) Bindungslängen

n	2	3	4	MW					MW
Si1-Sin	233,8(2)	234,7(4)	234,0(2)	234	Li1-Si1	263,0(5)	Li1-O1	200,3(5)	
Sin-Cn1	187,0(5)	189,0(5)	188,7(4)	188	Li1-O11	199,3(6)	Li1-O12	200,3(5)	200
Sin-Cn2	187,2(6)	188,8(4)	189,1(4)		O1-C1	143,7(4)	O1-C2	144,8(4)	144
Sin-Cn3	187,5(5)	187,9(4)	188,1(5)		O11-C11	143,4(4)	O11-C13	143,8(5)	
					O12-C12	143,3(4)	O12-C14	142,7(4)	
					C1-C1'	151,9(4)	C11-C12	150,0(5)	151

b) Bindungswinkel

n	2	3	4	MW	m/n	1/2	1/3	2/3	MW
Li1-Si1-Sin	107,1(1)	126,3(1)	109,6(1)	114	C2m-Si2-C2n	105,0(3)	105,0(2)	105,4(3)	105
Si1-Sin-Cn1	110,8(2)	111,3(1)	111,2(2)	113	C3m-Si3-C3n	104,7(2)	105,6(2)	106,1(2)	
Si1-Sin-Cn2	119,5(2)	117,4(1)	118,3(1)		C4m-Si4-C4n	105,8(2)	105,6(2)	104,7(2)	
Si1-Sin-Cn3	110,2(2)	111,0(1)	110,3(2)						
									MW
Si2-Si1-Si3	104,7(1)		Si2-Si1-Si4	104,0(1)	Si3-Si1-Si4	103,1(1)		104	
Si1-Li1-O1	117,9(2)		Si1-Li1-O11	119,8(2)	Si1-Li1-O12	118,2(2)		119	
O1-Li1-O11	100,7(3)		O1-Li1-O12	111,5(2)	O11-Li1-O12	82,5(2)		-	
Li1-O1-C1	114,7(2)		Li1-O1-C2	113,1(2)	Li1-O11-C11	108,7(2)		-	
Li1-O12-C12	111,2(2)		Li1-O11-C13	120,8(3)	Li1-O12-C14	129,9(2)		-	
O1-C1-C1'	111,7(2)		O11-C11-C12	107,1(3)	O12-C12-C11	107,4(2)		-	

Tabelle 6 Charakteristisch kurze Lithium-Silicium-Abstände (pm) in bisher untersuchten Silaniden, Siliciden und Tetrasilanomercuraten(II)^{a)}

[LiSi(Sime ₃) ₃] ₂ · 3 DME 2a	263,0	Li ₁₂ Si ₇ [22]	259 bis 267 ^{b)}
(LiSime ₃) ₂ · 3 TMEDA 7 [19]	269; 270	Li ₁₄ Si ₆ [23]	261; 269 ^{b)}
(LiSime ₃) ₆ 6 [18]	263; 264 265; 268	Li ₂ ZnSi [24]	270; 280 ^{b)}
Li ₂ [Hg(Sime ₃) ₄] 9 [25]	269; 287 ^{b)}		
Li ₂ [Hg(Sime ₂ ph) ₄] 10 [25]	290; 298 ^{b)}		

^{a)} CH₃ (me); C₆H₅ (ph); 1,2-Dimethoxyethan (DME); 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA).

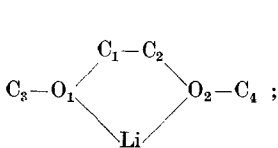
^{b)} Zur besseren Übersicht sind nur die kürzesten Li—Si-Abstände aufgeführt.

Tabelle 7 Charakteristische Abstände (pm) sowie Bindungs- und Torsionswinkel Φ ($^\circ$) [16k] in (1,2-Dimethoxyethan)-Chelaten des Lithiums

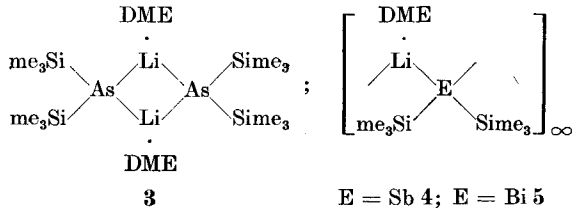
Die hier für den Chelatliganden gewählte Kennzeichnung der Atome durch tiefgestellte Indices und die Strukturformeln der zum Vergleich herangezogenen Verbindungen sind im Anschluß an die Tabelle unter a) und b) aufgeführt. Fehlende Werte wurden mit Hilfe der publizierten Ortskoordinaten berechnet.

Verb.	2a	3 [14]	4 ^{c)} [3]	5 ^{c)} [15]	11 ^{d)} [30]	12 ^{d)} [30]	13 [31]	14 [32]	MW
Li—O ₁	200	205	201	210	198	198	215 ^{g)}	200	205
Li—O ₂		215					210	235 ^{e)}	
O ₁ —C ₁	143	141	143	145	143	143	140 ^{g)}	140	142
O ₂ —C ₂		155 ^{e)}		155 ^{e)}			138	144	
C ₁ —C ₂	150	147	147	137 ^{e)}	149	148	147	149	148
O ₁ ...O ₂	264	271	269	263	265	264	261	272	266
O ₁ —Li—O ₂	82,5	f)	84,1	78	84,1	83,8	75,6	76,9	81
Li—O ₁ —C ₁	108,7		106,6	109	108,3	108,9	114,7	96,3	109
Li—O ₂ —C ₂	111,2				108,0	108,1	116,8	115,7	
O ₁ —C ₁ —C ₂	107,1		107,9	108	107,5	106,8	110,7	108,3	108
O ₂ —C ₂ —C ₁	107,4				106,4	106,8	112,6	108,9	
Li—O ₁ —C ₃	120,8		123,9	123	135,2	133,1	127,2	122,9	126
Li—O ₂ —C ₄	129,9				120,1	121,0	129,1	126,6	
C ₁ —O ₁ —C ₃	112,4		112,7	110	115,7	112,8	114,2	112,3	113
C ₂ —O ₂ —C ₄	112,6				112,6	112,5	112,8	111,6	
Li—O ₁ —C ₁ —C ₂	+45,5	f)	+42,7	+45	+42,4	+43,2	+28,9	+59,1	
Li—O ₂ —C ₂ —C ₁	+33,6		+42,7	+45	+41,2	+40,5	+24,5	+18,1	
O ₁ —C ₁ —C ₂ —O ₂	-51,9		-58,6	-59	-55,8	-55,6	-34,3	-57,4	
C ₁ —O ₁ —Li—O ₂	-21,8		-15,4	-15	-15,1	-16,8	-12,8	-38,3	
C ₂ —O ₂ —Li—O ₁	-7,4		-15,4	-15	-15,6	-14,0	-6,9	+10,6	

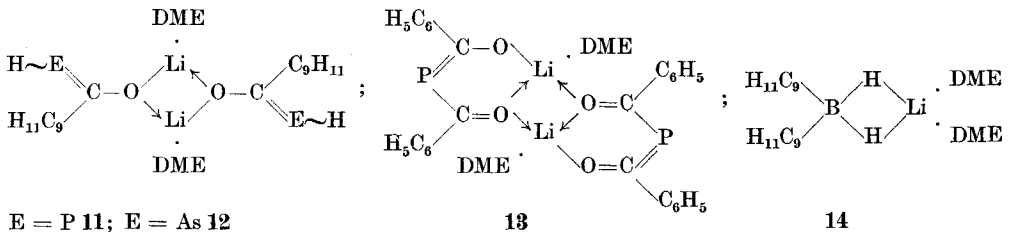
a) Numerierung



b) Strukturformeln der Verb. 3 bis 5 sowie 11 bis 14



zu b)



c) Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME 4 und -bismutid · DME 5 sind im Festkörper polymer. d) Verbindung 11 liegt als (Z)-, 12 wahrscheinlich als (E)-Isomer vor. e) Nicht zur Mittelwertbildung herangezogen. f) Die entsprechenden Daten von Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME 3 sind wegen einer Fehlordnung des (1,2-Dimethoxyethan)-Liganden nicht zum Vergleich geeignet; g) in [31a] zum Teil irrtümlich vertauschte Bindungslängen.

Tabelle 8 Beschreibung der Molekülkonformation durch charakteristische Torsionswinkel Φ ($^{\circ}$)
 Das Vorzeichen des Winkels $\Phi(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [16k]. Werte zur Konformation des chelatierenden (1,2-Dimethoxyethan)-Liganden sind in Tab. 7 angegeben.

C22-Si2-Si1-Li1	+166,1	C32-Si3-Si1-Li1	+169,6	C42-Si4-Si1-Li1	-172,7
C22-Si2-Si1-Si4	+50,1	C32-Si3-Si1-Si2	+44,9	C42-Si4-Si1-Si3	+50,6
Si2-Si1-Li1-O1	+45,0	Si3-Si1-Li1-O11	+44,4	Si4-Si1-Li1-O12	+18,3
Si1-Li1-O1-C1	+59,0	Si1-Li1-O11-C13	-35,6	Si1-Li1-O12-C14	+83,1
C2-O1-Li1-O11	+58,0	C2-O1-Li1-O12	-28,2	O1-Li1-O12-C14	-58,4
C13-O11-Li1-O12	-153,9	C14-O12-Li1-O11	-157,0	C13-O11-C11-C12	-178,1
C14-O12-C12-C11	-171,3				

Tabelle 9 Charakteristische intramolekulare Kontaktabstände (pm)

Die Tabelle enthält nur Kontakte, die kürzer als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien (Si 210, Li 180, C 170, O 150, H 120 pm [16b]) sind.

Li1-Si2	400	Li1-Si3	444	Li1-Si4	407	Li1-H11	276	Li1-H22	312
Li1-H23	282	Li1-H133	305	Li1-H143	314	Si4-C31	407	C14-H23	307
C14-H412	308	C43-C31	376	H221-H321	245	H222-H422	244	H232-H411	243
H311-H432	226	C33-H21'	313	H212-H12'	252	H21-H11'	234		

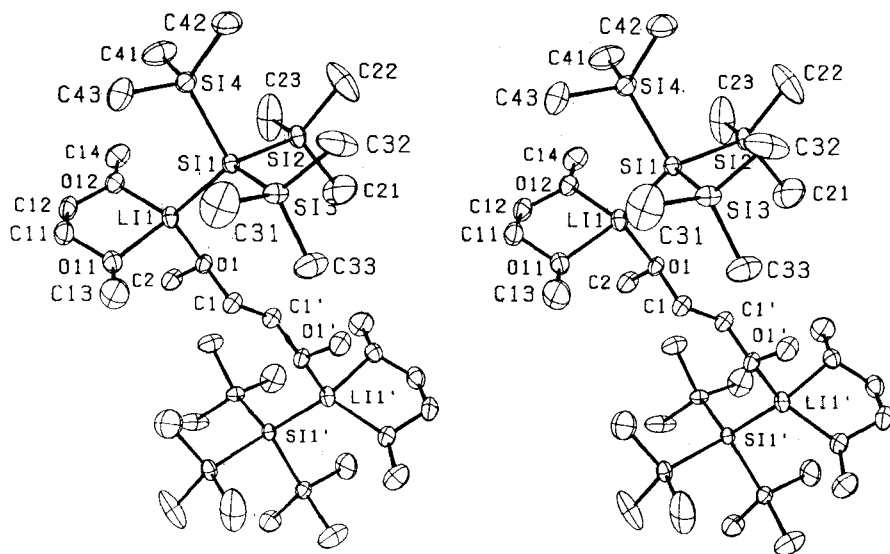


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines μ -1,2-Dimethoxyethan-bis[(1,2-dimethoxyethan-0,0')-lithium-tris(trimethylsilyl)silanid]-Moleküls

Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [16h] erstellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Massenschwerpunkte in den Schwingungsellipsoiden beträgt 50%. Der besseren Übersicht wegen sind die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben. Im beschrifteten Molekülteil weist der chelatierende (1,2-Dimethoxyethan)-Ligand λ -Konformation [16i] auf.

dingungslänge beträgt 234 pm; nahezu gleiche Abstände wurden beispielsweise am elementaren Silicium (235 pm [26]), an dem mit Elektronenbeugungsmethoden untersuchten Tetrakis(trimethylsilyl)silan (236 pm [27]) oder an dem von BROOK u. Mitarb. publizierten [1-Adamantyl-1-(trimethylsiloxy)methyliden]bis(trimethylsilyl)silan (234,5 pm) [11]) beobachtet. Auch die Si—C-Abstände entsprechen mit einem Mittelwert von 188 pm dem Standard [28].

Von Ausnahmen abgesehen, variieren die in Tab. 7 für (1,2-Dimethoxyethan)-Chelate zusammengestellten $O_{1/2}$ — $C_{1/2}$ und C_1 — C_2 -Bindungslängen ebenso wie die Li— $O_{1/2}$ und $O_1 \cdots O_2$ -Abstände („BiB“) nur innerhalb geringer Grenzen. Da sich auch bei den Winkeln verhältnismäßig geringe Schwankungen zeigen, ist die Angabe von Mittelwerten gerechtfertigt. Nach ALLMANN [29] können die bei homoatomaren fünfgliedrigen Ringen auftretenden Konformationen am Muster der cyclischen Anordnung ihrer Torsionswinkel Φ unterschieden werden. Die „twist“-Form liegt bei der Abfolge ($\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_2, \Phi_1$) vor, während „envelope“ durch das Schema ($\Phi_1, -\Phi_2, \Phi_3 = 0, \Phi_2, -\Phi_1$) gekennzeichnet ist. Bei Anwendung dieses Konzepts auf die in Tab. 7 zusammengestellten heteroatomaren Beispiele ist eine eindeutige Zuordnung nur bei den Verbindungen **4** und **5** sowie **11** bis **13** möglich; die DME-Addukte **2a** und **14** hingegen nehmen eine weder mit „twist“ noch mit „envelope“ zu beschreibende mittlere Konformation ein. Auch die für Verbindung **2a** ermittelten Abweichungen der Atome Li1 (+4,4), O11 (−19,6), O12 (+8,9), C11 (+29,7) und C12 (−23,4 pm) von der Ebene des fünfgliedrigen Ringes erlauben keine eindeutige Zuordnung.

Erwartungsgemäß sind die Winkel im Chelatring kleiner als im verbrückenden (1,2-Dimethoxyethan)-Liganden. Weitere, geringfügige Unterschiede sowohl in den Bindungs- (Tab. 5) als auch den Torsionswinkeln (Tab. 8), wie sie beispielsweise mit 120,8° und 129,9° zwischen Li1—O11—C13 und Li1—O12—C14 bzw. mit 113,1° bei Li1—O1—C2, mit −153,9° und −157,0° bei $\Phi(C3-O11-Li1-O12)$ und $\Phi(C14-O12-Li1-O11)$ bzw. mit −178,1° und −171,3° bei $\Phi(C13-O11-C11-C12)$ und $\Phi(C14-O12-C12-C11)$ auftreten, entziehen sich einer eindeutigen Interpretation.

Mit durchschnittlich 104° weisen die Si—Si—Si-Winkel einen gegenüber dem regulären Tetraeder deutlich verkleinerten Wert auf; die C—Si—C-Winkel im (Lithium-trimethylsilanid)-Hexameren **6** [18] und im TMEDA-Addukt **7** [19] sowie in den Dilithium-tetrasilanomercuraten **9** und **10** [25] zeigen ähnliche Abweichungen. Offensichtlich wirkt die stark am Siliciumatom lokalisierte, negative Ladung der polaren Li—Si-Bindung im Sinne des GILLESPIE-NYHOLM-Konzeptes [33] verzerrend; den hieraus resultierenden Wechselwirkungen innerhalb der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe weichen dann die nach innen weisenden Methylgruppen $Cn2$ ($n = 2$ bis 4) durch Aufweitung der Winkel Si1—Sin— $Cn2$ auf durchschnittlich 118° aus. Im Gegensatz hierzu sind die Si—C—Si-Winkel im Bis[tris(trimethylsilyl)methano]lithiat-Anion von Verbindung **8** auf 115° vergrößert [20]; die Autoren sehen in dieser Aufweitung eine Tendenz zur Ausbildung eines planaren Carbanions. Wie eine sorgfältige Durchsicht der für das Etherat **2a** in Tab. 9 zusammengestellten intermolekularen Kontakte zeigt, scheidet der

sterische Anspruch der (1,2-Dimethoxyethan)-Liganden am Lithiumatom zur Erklärung der beobachteten Winkeländerungen im Tris(trimethylsilyl)silyl-Teil des Moleküls aus. Dies gilt auch für eine mit dem Abkippen dieses Restes in Richtung auf den Chelatring einhergehende Vergrößerung des Winkels $\text{Li1}-\text{Si1}-\text{Si3}$ auf 126° und die sich daraus ergebende Verlängerung des $\text{Li1}-\text{Si3}$ Abstandes auf 444 pm (Abb. 2).

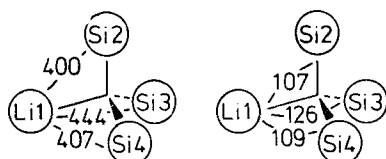


Abb. 2 Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) am zentralen Siliciumatom Si1

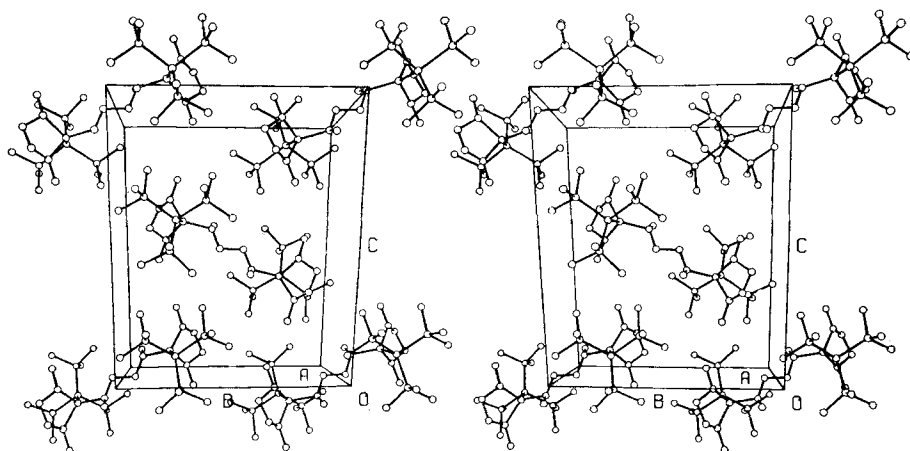


Abb. 3 Anordnung von Molekülen in der Elementarzelle

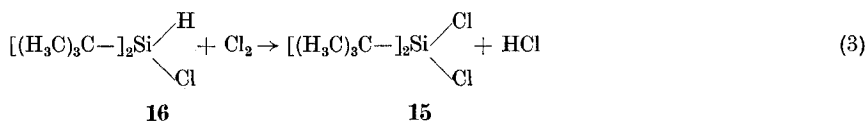
Zur Verdeutlichung der Packung sind nicht nur die beiden zur Elementarzelle gehörenden, sondern insgesamt fünf Moleküle wiedergegeben. Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [16h] erstellt; auf eine Wiedergabe der Wasserstoffatome haben wir verzichtet.

Kristallstruktur. Abb. 3 zeigt die Anordnung von Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält nur die Formeleinheit; hieraus erzeugen die Symmetrieoperationen der Raumgruppe den inversen Teil sowie ein weiteres Molekül. Das Auftreten der Raumgruppe $P2_1/c$ ist insofern bemerkenswert, als der Kristallstruktur der vom Typ her ähnlichen Verbindung Lithium-trimethylsilylanid $\cdot 1,5$ TMEDA 7 Inversionszentrum und Gleitspiegelebene fehlen, so daß nur noch die Raumgruppe $P2_1$ beobachtet wird [19]. Durch die voluminösen Trimethylsilyl-Gruppen ist die zentrale [Lithium-tris(trimethylsilyl)silylanid]-Einheit fast vollständig abgeschirmt, so daß mit wenigen Ausnahmen nur intermolekulare Kontakte zu Wasserstoffatomen auftreten. Auf eine Wiedergabe dieser kaum aussagekräftigen Werte haben wir verzichtet.

Di(*tert*-butyl)bis(trimethylsilyl)silan 17

Im Bemühen um die Synthese weiterer elementorganischer Lithiumsilanide wandten wir uns mit dem Di(*tert*-butyl)bis(trimethylsilyl)silan **17** einem Edukt zu, bei dem die Trimethylsilyl-Reste des Tetrakis(trimethylsilyl)silans **1** teilweise durch die kompakteren, stärker elektronenschiebenden (*tert*-Butyl)-Gruppen ersetzt sind. Die gesuchte Verbindung sollte auf verhältnismäßig einfachem Wege aus Di(*tert*-butyl)dichlorsilan **15** [34, 35], Chlortrimethylsilan und Lithium oder wesentlich schwieriger aus 2,2-Dichlor-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan [36] und Lithium(*tert*-butyl) zugänglich sein.

Zur Darstellung des von uns als Ausgangsverbindung gewählten Di(*tert*-butyl)dichlorsilans **15** wurde zunächst Tetrachlorsilan mit Lithium(*tert*-butyl) im Molverhältnis 1:2 umgesetzt und das über eine β -Eliminierung stets in beträchtlichen Mengen als Nebenprodukt gebildete, nur schwer abzutrennende Di(*tert*-butyl)chlorsilan **16** in Analogie zu dem von TROST und CALDWELL [37] angewandten Verfahren mit Chlor quantitativ in das gesuchte Dichlor-Derivat **15** überführt (Gl. (3)). Da Versuche, das nach SAKURAI und KONDO [38] aus Hexa-



methyldisilan und Kaliummethanolat in Gegenwart des Kronenethers 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran intermediär gebildete Kalium-trimethylsilanid mit Di(*tert*-butyl)dichlorsilan **15** umzusetzen, bisher keine befriedigenden Ergebnisse zeigten, gingen wir wie bei der Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** [6] vor. Obwohl die Reaktion zwischen Di(*tert*-butyl)dichlorsilan **15**, Chlortrimethylsilan und feingeschnittenem Lithium nur sehr langsam abläuft, liefert sie doch Di(*tert*-butyl)bis(trimethylsilyl)silan **17** mit über 60proz. Ausbeute. Die Synthese des Lithium-di(*tert*-butyl)trimethylsilylsilanids jedoch ist bisher weder durch Variation der Lithinierungsreagenzien noch durch Wechsel der Lösungsmittel gelungen.

Präparativer Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium in Gegenwart von Benzophenon getrocknet bzw. über Lithiumalanat destilliert oder mit Molekularsieben von Wasserspuren befreit; als Schutzgas diente Reinstargon. In den bei Zimmertemperatur aufgenommenen NMR-Spektren geben positive δ -Werte Verschiebungen zu tieferem Feld an.

Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid · 1,5 DME 2a

Darstellung. Zu 20,9 g (65,1 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** [6] in 80 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei 0°C unter Rühren eine 1,62 M Lösung (79,4 mmol) von Lithiummethyl in 34 ml Diethylether und 15 ml 1,2-Dimethoxyethan. Nach Erwärmen des Ansatzes auf Zimmertemperatur wird noch 20 h weitergerührt, ein weißer Niederschlag unbekannter Zusammensetzung abfiltriert und das Lösungsmittelgemisch bei +20°C im Vakuum abdestilliert. Anschließend nimmt man den hellbraunen Rückstand mit n-Pentan auf, setzt bis zur vollständigen Lösung tropfenweise 1,2-Di-

methoxyethan zu und läßt bei -20°C auskristallisieren. Nach vorsichtigem Trocknen des Produktes im Vakuum wird der genaue Ethergehalt durch Integration des ^1H -NMR-Spektrums bestimmt. Ausbeute 18,6 g (46,8 mmol) bei einem Ethergehalt von 1,59 DME pro Formeleinheit; 72%.

Charakterisierung. Zersp. $+74^{\circ}\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); farblose, oxydations- und hydrolyseempfindliche Kristalle.

Molmasse, kryoskopisch in Benzol: für die Formeleinheit ber. 389,84; gem. 400. Wegen wechselnder Gehalte an 1,2-Dimethoxyethan haben wir auf eine Elementaranalyse verzichtet.

NMR-Spektren. ^1H (Meßfr. 60 MHz; int. Stand. TMS; L.M. d_6 -Benzol): $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ $\delta = 0,71$; $\text{H}_3\text{C}(\text{DME})$ $\delta = 3,05$; $\text{H}_2\text{C}(\text{DME})$ $\delta = 3,15$ ppm. ^{13}C (Meßfr. 75,46 MHz; int. Stand. TMS; L.M. d_6 -Benzol): $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ $\delta = 7,0$; $^1\text{J}_{\text{Si}-\text{C}} = 40$; $^1\text{J}_{\text{CH}} = 114$; $\text{H}_3\text{C}(\text{DME})$ $\delta = 58,7$; $^1\text{J}_{\text{CH}} = 143$; $\text{H}_2\text{C}(\text{DME})$ $\delta = 70,6$ ppm; $^1\text{J}_{\text{CH}} = 141$ Hz. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ {Meßfr. 59,62 MHz; ext. Stand. OMCT¹} ($\delta^{29}\text{Si} = -19,9$ ppm); L.M. d_6 -Benzol}: $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{Si}$ $\delta = -5,6$; $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{Si}$ $\delta = -185,8$ ppm.

Di(*tert*-butyl)dichlorsilan 15

Darstellung. Zu 300 ml einer 2,01 M Lösung (0,603 mol) von Lithium(*tert*-butyl) in Hexan tropft man langsam 50,7 g (0,30 mol) Tetrachlorsilan in 50 ml des gleichen Lösungsmittels, erhitzt zur Vervollständigung der Reaktion noch 4 d unter Rückfluß, filtriert das gebildete Lithiumchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel bei $+20^{\circ}\text{C}$ im Vakuum. Anschließend wird der Rückstand aus Di(*tert*-butyl)chlor- 16 und Di(*tert*-butyl)dichlorsilan 15 in 70 ml Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor bei 0°C zu Di(*tert*-butyl)dichlorsilan 15 umgesetzt. Ausbeute 32,0 g (0,15 mol); 50% (bezogen auf SiCl_4).

Kp. $+59^{\circ}\text{C}/6$ mbar.

Di(*tert*-butyl)bis(trimethylsilyl)silan 17

Darstellung. Zu einem Gemisch aus 17,1 g (0,158 mol; 1,3facher Überschuß) Chlortrimethylsilan und 1,5 g (0,210 mol; 1,1facher Überschuß) feingeschnittenem Lithium in 75 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam unter Rühren 10,2 g (0,048 mol) Di(*tert*-butyl)dichlorsilan 15 in 25 ml des gleichen Lösungsmittels und erhitzt den braunen Ansatz 7 d unter Rückfluß. Das Produkt kristallisiert aus der filtrierten und eingeeengten Lösung bei -20°C weitgehend aus. Zur Erhöhung der Ausbeute wird die Mutterlauge aufgearbeitet und der Rückstand sublimiert. Ausbeute 8,9 g (0,031 mol); 63%.

Aufgrund des gewählten Syntheseweges kann das Produkt geringe Mengen *Tert*-butyltris(trimethylsilyl)silan enthalten.

Charakterisierung. Sublp. etwa $+280^{\circ}\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); farblose Kristalle.

Molmasse, kryoskopisch in Benzol: ber. 288,75; gem. 292. Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Si}_3$; C ber. 58,25 (gef. 57,9); H 12,75 (12,7)%.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum (Massenspektrometer MAT 711 der Firma Varian; Ionisierungsenergie 70 eV; Quellentemperatur 445 K): $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Si}_3$; $\text{M}^+ 288,2$ (16); $\text{M}^+ - (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ 231,1 (18); $\text{M}^+ - (\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - (\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2$ 175,1 (43); 157,1 (24); 143,1 (18); 131,1 (42); 117,0 (13); $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ 73,0 (100%).

NMR-Spektren. ^1H (Meßfr. 60 MHz; int. Stand. TMS; L.M. Cyclopentan): $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ $\delta = 0,25$; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ $\delta = 1,15$ ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Meßfr. 20,12 MHz; int. Stand. TMS; L.M. d_6 -Benzol): $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ $\delta = +3,0$; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ $\delta = +22,9$; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2$ $\delta = +32,0$ ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ {Meßfr. 59,62 MHz; ext. Stand. OMCT¹} ($\delta^{29}\text{Si} = -19,9$ ppm); L.M. d_6 -Benzol}: $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{Si}$ $\delta = -17,0$; $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2\text{Si}$ $\delta = -17,7$ ppm.

Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Stuttgart mit der Anlage CYBER 174 durchgeführt. Wir danken Herrn H. DOMNICK, Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, für die Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren und Herrn Dr. E. HÖNLE, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart-Büsnau für wertvolle Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie sowie die Bayer AG unterstützten uns dankenswerter Weise durch die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln bzw. durch Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] BECKER, G.; HÖLDERICH, W.: Chem. Ber. **108** (1975) 2484.
- [2] BECKER, G.; GUTEKUNST, G.; WESSELY, H. J.: Z. anorg. allg. Chem. **462** (1980) 113.
- [3] BECKER, G.; MÜNCH, A.; WITTHAUER, C.: Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 15.
- [4] BECKER, G.; RÖSSLER, M.: Z. Naturforsch. **37b** (1982) 91.
- [5] BECKER, G.; BARTH, T.; BAUMGARTEN, J.; MUNDT, O.: unveröffentlicht.
- [6] GILMAN, H.; SMITH, C. L.: J. Amer. Chem. Soc. **86** (1964) 1454; s. auch GILMAN, H.; SMITH, C. L.: J. Organomet. Chem. **8** (1967) 245; BÜRGER, H.; GOETZE, U.: Angew. Chem. **80** (1968) 192.
- [7] FRITZ, G.; HÖLDERICH, W.: Z. anorg. allg. Chem. **431** (1977) 76.
- [8] BRANDES, D.: Organomet. Chem. Rev. **7** (1979) 257 und dort zit. Lit.
- [9] GILMAN, H.; HOLMES, J. M.; SMITH, C. L.: Chem. Ind. (London) **1965**, 848; GILMAN, H.; SMITH C. L.: J. Organomet. Chem. **14** (1968) 91.
- [10] GUTEKUNST, G.; BROOK, A. G.: J. Organomet. Chem. **225** (1982) 1.
- [11] BROOK, A. G.; ABDESAKEN, F.; GUTEKUNST, B.; GUTEKUNST, G.; KALLURY, R. K.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 191; BROOK, A. G.; ABDESAKEN, F.; GUTEKUNST, B.; GUTEKUNST, G.; KALLURY, R. K.; NYBURG, S. C.; POON, Y. C.; CHANG, Y. M.; WONG-NG, W.: J. Amer. Chem. Soc. **104** (1982) 5667.
- [12] STEWARD, O. W.; HEIDER, G. L.; JOHNSON, J. S.: J. Organomet. Chem. **168** (1979) 33.
- [13] BIFFAR, W.; NÖTH, H.: Z. Naturforsch. **36b** (1981) 1509; s. auch: BIFFAR, W.; NÖTH, H.; SCHWERTHÖFFER, R.: Liebigs Ann. Chem. **1981**, 2067.
- [14] BECKER, G.; WITTHAUER, C.: Z. anorg. allg. Chem. **492** (1982) 28.
- [15] MUNDT, O.; BECKER, G.; RÖSSLER, M.; WITTHAUER, C.: Z. anorg. allg. Chem. **506** (1983) 42.
- [16] a) KITAIGORODSKII, A. I.: Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961; b) HUHEEY, J. E.: Inorganic Chemistry, 3. Aufl., S. 258, Cambridge: Harper International SI Edition 1983; c) MAIN, P.; LESSINGER, L.; WOOLFSON, M. M.: MULTAN 77, Department of Physics, University of York, York 1977; d) STEWART, J. M. (Hrsg.): The X-Ray System, Version of 1976, Technical Report TR-446 of the Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1976; e) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: Acta Crystallogr. **A 24** (1968) 321; f) STEWART, R. F.; DAVIDSON, E. R.; SIMPSON, W. T.: J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175; g) LONSDALE, K.; MACGILLAVRY, C. H.; RIECK, G. D. (Hrsgg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 157, Birmingham: The Kynoch Press 1968; h) JOHNSON, C. K.: ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965; i) Deutscher Zentrallausschuß für Chemie: Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Bd. 2, S. 103, Weinheim: Verlag Chemie 1976; j) HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609; k) CAHN, R. S.; SIR INGOLD, C.; PRELOG, V.: Angew. Chem. **78** (1966) 413.
- [17] WILKINSON, G.; STONE, F. G. A.; ABEL, E. W. (Hrsgg.): Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1, S. 64, Oxford: Pergamon Press 1982; v. RAGUÉ SCHLEYER, P.: Pure Appl. Chem. **56** (1984) 151.
- [18] SCHAAP, T. F.; GLICK, M. D.; OLIVER, J. P.; BUTLER, W.: J. Amer. Chem. Soc. **96** (1974) 7593; ILSLEY, W. H.; SCHAAP, T. F.; GLICK, M. D.; OLIVER, J. P.: J. Amer. Chem. Soc. **102** (1980) 3769.
- [19] TECLÉ, B.; ILSLEY, W. H.; OLIVER, J. P.: Organomet. **1** (1982) 875.
- [20] EABORN, C.; HITCHCOCK, P. B.; SMITH, J. D.; SULLIVAN, A. C.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 827; s. auch: FJELDBERG, T.; LAPPERT, U. F.; THORNE, A. J.: Mol. Struct. **127** (1985) 95.
- [21] WEISS, E.; HENCKEN, G.; KÜHÉ, H.: Chem. Ber. **103** (1970) 2868; s. auch WIBERG, N.; FISCHER, G.; KARAMPATSES, P.: Angew. Chem. **96** (1984) 58.
- [22] v. SCHNERING, H. G.; NESPER, R.; TEBBE, K. F.; CURDA, J.: Angew. Chem. **92** (1980) 1070; BÖHM, M. C.; RAMIREZ, R.; NESPER, R.; v. SCHNERING, H.-G.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89** (1985) 465; v. SCHNERING, H. G.; NESPER, R.; RAMIREZ, R.: pers. Mitteilung.

- [23] v. SCHNERING, H. G.; NESPER, R.; TEBBE, K. F.; CURDA, J.: Z. Metallkunde **71** (1980) 357; s. auch: AXEL, H.; SCHÄFER, H.; WEISS, A.: Angew. Chem. **77** (1965) 379.
- [24] SCHÖNEMANN, H.; JACOBS, H.; SCHUSTER, H. U.: Z. anorg. allg. Chem. **382** (1971) 40.
- [25] LLSLEY, W. H.; ALBRIGHT, M. J.; ANDERSON, T. J.; GLICK, M. D.; OLIVER, J. P.: Inorg. Chem. **19** (1980) 3577.
- [26] HULL, A. W.: Phys. Rev. **10** (1917) 661.
- [27] BARTELL, L. S.; CLIPPARD, F. B. jr.; BOATES, T. L.: Inorg. Chem. **9** (1970) 2436.
- [28] WELLS, A. F.: Structural Inorganic Chemistry, 5. Aufl., S. 914, Oxford: Clarendon Press 1984.
- [29] ALLMANN, R. in RHEINGOLD, A. L. (Hrsg.): Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, S. 25, Amsterdam: Elsevier Scient. Publ. Comp. 1977.
- [30] BECKER, G.; SCHWARZ, W.; WESTERHAUSEN, M.: unveröffentlicht.
- [31] a) BECKER, G.; BIRKHAHN, M.; MASSA, W.; UHL, W.: Angew. Chem. **92** (1980) 756; b) BECKER, G.; MASSA, W.; MUNDT, O.; RÖSSLER, M.; UHL, W.: unveröffentlicht.
- [32] HOOZ, J.; AKIYAMA, S.; CEDAR, F. J.; BENNETT, M. J.; TUGGLE, R. M.: J. Amer. Chem. Soc. **96** (1974) 274.
- [33] GILLESPIE, R. J.: Molekülgeometrie, Weinheim: Verlag Chemie 1975.
- [34] TYLER, L. J.; SOMMER, L. H.; WHITMORE, F. C.: J. Amer. Chem. Soc. **70** (1948) 2876.
- [35] WEIDENBRUCH, M.; PETER, W.; PESEL, H.; STEICHEN, R.: J. Organomet. Chem. **141** (1977) 9.
- [36] GILMAN, H.; HARRELL, R. L.: J. Organomet. Chem. **5** (1966) 199.
- [37] TROST, B. M.; CALDWELL, C. G.: Tetrahedron Lett. **22** (1981) 4999.
- [38] SAKURAI, H.; KONDO, F.: J. Organomet. Chem. **92** (1975) C46.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1985.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dipl.-Chem. HANS-MARTIN HARTMANN, Stud. Ass.
ANGELIKA MÜNCH und Dr. HEINZ RIFFEL, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ.,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)