

Lithiumsalze des Tris(trimethylsilylamino)silans – Zur Struktur in Lösung und im Festkörper[☆]

Peer Kosse^a, Eckhard Popowski^b, Michael Veith^{*a} und Volker Huch^a

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes^a,
Postfach 151150, D-66041 Saarbrücken, Germany

Fachbereich Chemie der Universität Rostock^b,
Buchbinderstraße 9, D-18051 Rostock, Germany

Eingegangen am 4. Mai 1994

Key Words: Silane, tris(trimethylsilylamino)- / Silylamides, lithium / Equilibria / Structure determination in solution and in the solid state / Polycycles

Lithium Salts of Tris(trimethylsilylamino)silane – Their Structures in Solution and in the Solid State^{*}

Amides, which result from the reaction of tris(trimethylsilylamino)silane ($\text{Me}_3\text{SiNH})_3\text{SiH}$ (**1**) with *n*-butyllithium in the molar ratio 1:1 and 1:2 in nonpolar solvents, form a system in which the aminosilane **1**, the monoamide ($\text{Me}_3\text{SiNLi})(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiH}$ (**2a**), the diamide ($\text{Me}_3\text{SiNLi})_2(\text{Me}_3\text{SiNH})\text{SiH}$ (**3**), and the triamide ($\text{Me}_3\text{SiNLi})_3\text{SiH}$ (**4**) are in equilibrium. When the monoamide **2a** is dissolved in THF only the dimeric monolithiated THF adduct **2b** is obtained. An X-ray structure analysis of the lithium silylamide **2b** reveals that in the dimeric unit one of the lithium atoms is coordinated by THF, the two lithium atoms thus differing in coordination number (3 versus 4). An X-ray study of the triamide **4** reveals a cen-

trosymmetric polycycle. Multipole interactions are formed between the lithium and the nitrogen atoms. The reaction of the diamide **3** with chlorotrimethylsilane in boiling THF yields the *cis* isomer of the cyclic diamide $[(\text{Me}_3\text{SiNLi})(\text{Me}_3\text{SiNH})\text{SiN}(\text{SiMe}_3)]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (**5**) as a byproduct. According to an X-ray structure analysis of **5** the lithium centers are coordinated by one oxygen and three nitrogen atoms, which form a strongly distorted tetrahedron. The interactions between lithium and nitrogen atoms N(1) and N(2), which are part of the four-membered Si_2N_2 cycle, have to be considered as weak on the basis of the remarkably long Li–N distances (233 and 243 pm).

Das Reaktionsverhalten sowohl der partiell als auch der vollständig *N*-lithiierten Verbindungen des Tris(trimethylsilylamino)silans ($\text{Me}_3\text{SiNH})_3\text{SiH}$ (**1**) wurde von uns eingehend untersucht^[1,2]. Dabei konnte gezeigt werden, daß vor allem das Lösungsmittel einen starken Einfluß auf die Reaktionsweise der Amide ausübt. Während im polaren Lösungsmittel THF mit Elektrophilen wie Chlortrimethylsilan eine Substitution am Stickstoffatom erfolgt, findet im unpolaren Lösungsmittel *n*-Hexan keine Reaktion statt. Ursache dafür kann die Ausbildung von Assoziaten sein, in denen die Reaktionszentren abgeschirmt sind, wie es Arbeiten von Bürger et al.^[3,4] und eigene Untersuchungen^[5] zur Struktur der Alkalimetallsalze von $\text{RSi}(\text{NHSiMe}_3)_3$ (mit $\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{Ph}$) und $\text{RSi}(\text{NH}t\text{Bu})_3$ (mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) zeigen.

In THF dagegen verringert sich der Assoziationsgrad der Silylamide von **1**, so daß eine Reaktion mit dem Elektrophil stattfindet. Dieser Effekt wurde an Silylamiden mit Fluorliganden von Klingebiel et al.^[6,7,8], am Triamid des Trisilylmethans $\text{HC}[\text{Me}_2\text{SiN}(\text{Li})t\text{Bu}]_3 \cdot 2 \text{ THF}$ von Gade^[9] sowie in der Arbeit von Aylett und Liaw^[10] über *N*-lithiierte Aminosilane ebenfalls beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Untersuchungen zur Struktur von Lithiumamiden des Tris(trimethylsilylamino)silans (**1**) in Lösung und im Festkörper sowie

zur Zusammensetzung der Produkte, die sich bei partieller Lithiierung von **1** ergeben. Inwieweit der hydridische Wasserstoff der zentralen SiH-Bindung in den Amiden von **1** ähnlich wie das Fluoratom in Fluorsilylamiden^[6,7,8] als Ligand für das Lithiumatom wirken kann, war ein weiterer, zentraler Punkt unserer Untersuchungen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen von Lösungen der Lithiumamide

Für die NMR-spektroskopischen Messungen wurden die kristallinen Produkte eingesetzt, die bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilylamino)silan (**1**) mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan im Molverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 entsprechend den Angaben in Lit.^[1] erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt. Die für **1** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bestimmten ¹H- und ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Verschiebungen stimmen gut mit den bereits bekannten in Tetrachlormethan^[11] und Deuteriochloroform^[12] überein.

Die Substitution der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen durch Lithiumatome im Aminosilan **1** führt für die Me_3SiNLi -Gruppe zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-NMR- und zu einer Tieffeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals. Das ¹H-NMR-Signal der zentralen SiH-Gruppe erfährt eine beträchtliche Tieffeldverschiebung. Überraschenderweise ist das ²⁹Si-NMR-Signal dieser

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Verbindungen **1**, **2a**, **2b**, **3** und **4**^[a]

	¹ H		¹³ C		²⁹ Si ^[b]		⁷ Li		⁶ Li ^[c]	
	δ(ppm)	J[Hz]	δ(ppm)	J[Hz]	δ(ppm)	¹ J(²⁹ SiH) [Hz] ^[e]	δ(ppm)	b _{1/2} [Hz] ^[d]	δ(ppm)	J[Hz]
1 (CH ₃) ₃ SiNH HSi	0.06 s 4.67 q	³ J(HH) 3.1 ¹ J(²⁹ SiH) 228.6	(CH ₃) ₃ SiNH 2.7 HSi 56.3		1 HSi -39.5 (CH ₃) ₃ SiNH 1.9	228.6				
2a ^[e] (CH ₃) ₃ SiNH/Li HSi	0.16 s 0.18 s 0.19 s 0.20 s 0.22 s 0.27 s 4.84 q 5.30 t 5.62 s 5.83 s	³ J(HH) 2.8 ³ J(HH) 2.7 ¹ J(²⁹ SiH) 211.8	(CH ₃) ₃ SiNH 2.0 2.3 2.4 (CH ₃) ₃ SiNLi 4.7 (breit) 4.8 5.1 5.9	¹ J(²⁹ Si ¹³ C) 56.3	2a HSi -43.4 -42.7 -42.3 -39.5 (CH ₃) ₃ SiNLi -12.3 -12.0 -11.3 (CH ₃) ₃ SiNH 2.3 2.9 4.6	205.1 211.8 224.6 228.1	1.98 2.31 2.56	7 6 5	4.33 s 4.67 t 4.93 d	³ J(⁶ LiH) 0.3 ³ J(⁶ LiH) 0.5
2b ^[f] (CH ₃) ₃ SiNH/Li HSi	0.18 s 0.29 s 5.32 t	³ J(HH) 3.5	(CH ₃) ₃ SiNH 2.8 (CH ₃) ₃ SiNLi 5.9		2b ^[h] HSi -44.9 (CH ₃) ₃ SiNLi -19.3 (CH ₃) ₃ SiNH -0.7	217.2	1.10 2.05	20 60		
3 (CH ₃) ₃ SiNH/Li HSi	0.13 s 0.14 s 0.15 s 0.18 s 0.24 s 4.84 q 5.28 t 5.60 s 5.81 s	³ J(HH) 2.9 ³ J(HH) 2.6 ¹ J(²⁹ SiH) 211.0	(CH ₃) ₃ SiNH 2.0 2.3 2.4 (CH ₃) ₃ SiNLi 4.6 (breit)		3 HSi -43.4 -42.8 -39.4 (CH ₃) ₃ SiNLi -12.3 -12.0 -11.3 (CH ₃) ₃ SiNH 2.3 2.9 4.6	210.5	1.98 2.31 2.56	15 7 8		
4 (CH ₃) ₃ SiNLi HSi	0.14 s 5.84 s	² J(²⁹ SiH) 5.9 ¹ J(¹³ C) 115.8 ¹ J(²⁹ SiH) 206.8	(CH ₃) ₃ SiNLi 4.8	¹ J(²⁹ Si ¹³ C) 52.8	4 HSi -43.5 (CH ₃) ₃ SiN -12.3	206.6	2.57	5	-0.18 d	³ J(⁶ LiH) 0.6

^[a] Gemessen in ca. 15–30proz. Lösungen von **1**, **3** und **4** in C₆D₆. – ^[b] INEPT über die (CH₃)₃Si- bzw. HSi-Gruppe. – ^[c] Direkte Messung, H-gekoppelt. – ^[d] b_{1/2} = Halbwertsbreite. – ^[e] Gemessen in ca. 30proz. Lösung von **2a** in C₇D₈. – ^[f] Gemessen in ca. 30proz. Lösung von **2b** in THF/C₇D₈.

Gruppe in den Amiden im Vergleich zu **1** nur geringfügig zu höherem Feld verschoben. Die ¹J(²⁹SiH)-Kopplungskonstante nimmt mit zunehmender Anzahl der Lithiumatome im Vergleich zum Aminosilan **1** bis zu 25 Hz ab. Die Verkleinerung der Kopplungskonstanten kann mit der Erhöhung der Elektronendichte am zentralen Si-Atom durch die Silylamidogruppen erklärt werden.

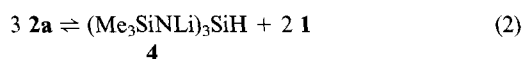
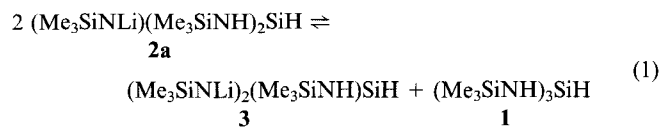
Aufgrund der drei unterschiedlichen Molverhältnisse von **1** und *n*-Butyllithium erwartet man als Reaktionsprodukte die Amide (Me₃SiNLi)(Me₃SiNH)₂SiH (**2a**), (Me₃SiNLi)₂(Me₃SiNH)SiH (**3**) und (Me₃SiNLi)₃SiH (**4**). Im Falle der Umsetzung von **1** mit *n*-Butyllithium im Molverhältnis 1:3 bestätigen die NMR-spektroskopischen Daten wie erwartet die ausschließliche Bildung von **4**.

Die Amide, die aus der Umsetzung von **1** mit *n*-Butyllithium im Molverhältnis 1:1 (Amide **I**) und im Molverhältnis 1:2 (Amide **II**) erhalten wurden, ergeben in [D₆]Benzol nahezu identische NMR-Spektren (Tab. 1). Für die Amide **I** sind nur die in [D₈]Toluol bestimmten chemischen Verschiebungen angegeben, die sich jedoch kaum von denen in [D₆]Benzol unterscheiden.

Aus den Signalen der SiH-Gruppe in den ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren sowie den ⁷Li- und ⁶Li-NMR-Daten kann man ablesen, daß in den Lösungen der Amide **I** und **II** das nicht metallierte Aminosilan **1**, das Monoamid **2a**, das Diamid **3** und das Triamid **4** nebeneinander vorliegen. So finden wir im ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung der Amide **I** ein Quartett bei δ = 4.84, ein Triplett bei δ = 5.30 und jeweils ein Singulett bei δ = 4.84, ein Triplet bei δ = 5.30 und jeweils ein Singulett bei δ = 5.62 und 5.83, deren Intensitätsverhältnis von der Temperatur abhängt (siehe weiter unten). Diese Signale können in ihrer Reihenfolge den Verbindungen (Me₃SiNH)₃SiH (**1**), (Me₃SiNLi)(Me₃SiNH)₂SiH (**2a**), (Me₃SiNLi)₂(Me₃SiNH)SiH (**3**) und (Me₃SiNLi)₃SiH (**4**) zugeordnet werden. Das Diamid **3** kann eindeutig mit Hilfe des ²⁹Si-NMR-Spektrums (direkte Messung, ¹H-gekoppelt) identifiziert werden. Hier spaltet das SiH-Signal in ein Dublett auf, für das jedes Signal nochmals ein Dublett ergibt. Dieses Kopplungsmuster ist nur möglich, wenn sich in Nachbarschaft der SiH-Gruppe eine einzige Me₃SiNH-Gruppe befindet, wie es im Diamid der Fall ist. Die gleichzeitige Existenz der drei Amide **2a**, **3** und **4** wird in den ⁷Li- und ⁶Li-NMR-Spektren durch das Auftreten von drei

Signalen bestätigt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die Bürger et al.^[3] bei der ⁷Li-NMR-spektroskopischen Untersuchung von Lithierungsprodukten der (Silylamino)silane $\text{RSi}(\text{NHSiMe}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Me}_3\text{C}, \text{Ph}$) erhielten, erfolgt mit zunehmendem Lithierungsgrad eine Tieffeldverschiebung der ⁷Li-NMR-Signale.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, daß das Monoamid **2a**, das Diamid **3** und das Triamid **4**, die bei der Umsetzung von **1** mit *n*-Butyllithium im Molverhältnis 1:1 (Amide **I**) und 1:2 (Amide **II**) erhalten werden, mit dem Aminosilan **1** ein System von Gleichgewichten bilden [Gleichungen (1–5)]. Die Lage der Gleichgewichte muß für Amide **I** und **II** nach dem Massenwirkungsgesetz unterschiedlich sein. Ähnliche Gleichgewichte werden auch von Gade^[9] diskutiert.



Um den Gleichgewichtscharakter des Systems eindeutig zu belegen, wurden für [D_8]Toluollösungen die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Amide **I** untersucht.

Die Verringerung der Konzentration von **I** von 1 M auf $5 \cdot 10^{-3}$ M führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage zugunsten des Aminosilans $(\text{Me}_3\text{SiNH})_3\text{SiH}$ (**1**) und des Triamids $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_3\text{SiH}$ (**4**). Die Anteile des Monoamids **2a** und des Diamids $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2(\text{Me}_3\text{SiNH})\text{SiH}$ (**3**) nehmen ab.

Besonders deutlich geht das Vorliegen von Gleichgewichten aus der temperaturabhängigen Änderung der Komponentenverteilung im Gemisch hervor.

Im Temperaturbereich 250–370 K wurde in einer ungefähr 1 M Lösung in C_7D_8 der jeweilige prozentuale Anteil der Verbindungen **1**, **2a**, **3** und **4** am Gesamtsystem über den Flächeninhalt des SiH-Signals im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Abb. 1 zeigt die Auftragung des Anteils der einzelnen Verbindungen gegen die Temperatur.

Bei der Temperatur von 250 K stellt sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Aminosilan **1**, dem Monoamid **2a**, dem Diamid **3** und dem Triamid **4** ein, in dem das Diamid **3** den größten Anteil besitzt. Es bildet sich aus dem Monoamid **2a**, das entsprechend Gleichung (1) unter Lithiumübertragung gleichzeitig zum Aminosilan **1** reagiert. Zu etwa 10% existiert in der Lösung das Triamid **4**, das auf verschiedenen Wegen aus dem Monoamid **2a** und dem Diamid **3** gebildet werden kann, wie es die Gleichungen (2–5) zeigen. Erwärmt man die Lösung von 250 auf 293 K, so bleibt der Anteil des Diamids **3** annähernd konstant. In diesem Temperaturbereich werden Veränderungen

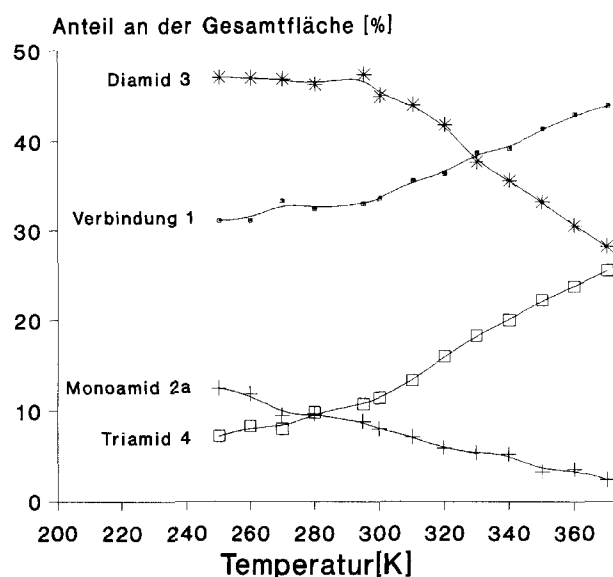


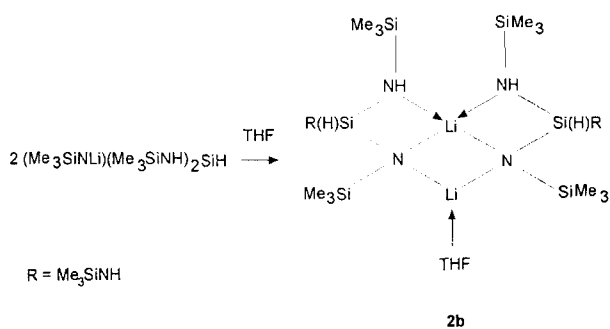
Abb. 1. Prozentuale Zusammensetzung einer [D_8]Toluollösung der Amide **I** in Abhängigkeit von der Temperatur, abgeleitet aus den ¹H-NMR-Spektren

im Gleichgewicht durch die Disproportionierung des Monoamids **2a** zum Triamid **4** und zum Aminosilan **1** hervorgerufen [Gl. (2)]. Erwärmt man von 293 auf 370 K, so ändert sich die Zusammensetzung deutlicher. Das Diamid **3** reagiert entsprechend Gleichung (4) zum Triamid **4**. Gleichzeitig entsteht dabei das Aminosilan $(\text{Me}_3\text{SiNH})_3\text{SiH}$ (**1**), das bei hohen Temperaturen den größten prozentualen Anteil im System besitzt. Bei 370 K liegen das Diamid **3** und das Triamid **4** zu annähernd gleichen Teilen vor. Es fällt jedoch auf, daß sich der Anteil an Triamid **4** stärker erhöht als der Anteil des Aminosilans **1**. Das deutet darauf hin, daß in diesem Temperaturbereich nicht nur das Diamid **3** zu **4** und **1** reagiert, sondern ebenfalls aus **3** das Monoamid **2a** und **4** entsteht, wie in Gleichung (5) formuliert.

Die Reversibilität der Gleichgewichtseinstellung folgt auch aus der Zugabe einer festen Komponente (z. B. **4**) zu einer vorgegebenen Lösung. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels beeinflußt das Gleichgewicht der Amide **I**. In allen NMR-Spektren von THF-Lösungen ist im Vergleich zu denen von [D_8]Toluollösungen die Anzahl der Signale deutlich geringer. Zusammen mit der kryoskopisch bestimmten Molmasse des Amids, das aus der THF-Lösung kristallisierte, sprechen die NMR-Spektren für das Vorhandensein nur *einer* Verbindung, nämlich dem einfachen THF-Addukt von **2a**, das röntgenographisch als $[(\text{Me}_3\text{SiNLi})(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiH}]_2 \cdot \text{THF}$ (**2b**) [Gleichung (6)] identifiziert wurde.

Die Existenz jeweils nur eines Signals für die Me_3SiNH -Gruppe in den ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren spricht für ein fluktuierendes System, das in Lösung bei Raumtemperatur vorliegt. Ähnliche Beobachtungen wurden für Alkalimetallderivate von Alkoxysilanen gemacht^[13,14].

Um Informationen über die Struktur der Amide in Lösung und über Wechselwirkungen zwischen dem hydridischen Wasserstoffatom der Si-H-Gruppe und den Lithiumatomen zu erhalten, haben wir die ⁶Li-NMR-Spektren



von einer $[D_8]$ Toluollösung der Amide **1** und einer Benzolösung des Triamids **4** aufgenommen. Die ^6Li -NMR-Messungen für die Amide **1** zeigen jeweils im ^1H -entkoppelten Spektrum drei Singulets, die den Amidinen **2a**, **3** und **4** zugeordnet werden können. Für eine Lösung des Triamids $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_3\text{SiH}$ (**4**) finden wir im ^1H -entkoppelten ^6Li -Spektrum ein Singulett. Mißt man unter den gleichen Bedingungen beide Lösungen ^1H -gekoppelt, so kann man in der ersten eine Aufspaltung des Signals für $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2(\text{Me}_3\text{SiNH})\text{SiH}$ (**3**) in ein schlecht aufgelöstes Triplett und des Signals für $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_3\text{SiH}$ (**4**) in ein Dublett beobachten. Die Aufspaltung in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 0.6 Hz konnten wir auch in einer Lösung des Triamids **4** feststellen (Abb. 2).

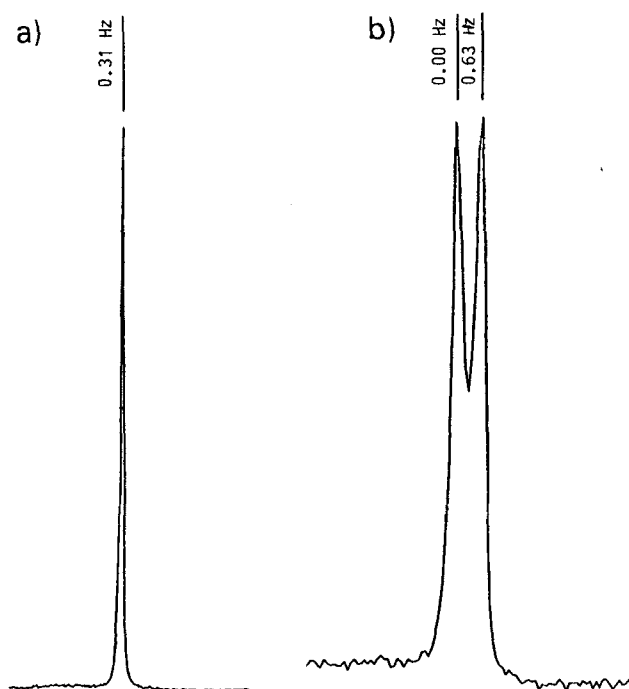


Abb. 2. ^6Li -NMR, Signal für das Triamid $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_3\text{SiH}$ (**4**)

a) ^1H -entkoppelt; b) ^1H -gekoppelt.

Ursache für die Aufspaltung des Signals ist eine skalare (^6LiH)-Kopplung des Lithiumatoms mit dem hydridischen Wasserstoff der SiH-Gruppe über drei Bindungen. Geht man davon aus, daß das Triamid **4** in Lösung wie im Festkörper als Dimer vorliegt, so wird die $^3J(^6\text{LiH})$ -Kopplung nur innerhalb einer monomeren Einheit des Dimers über-

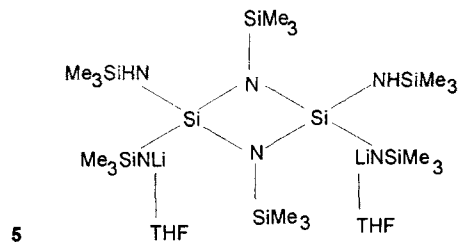
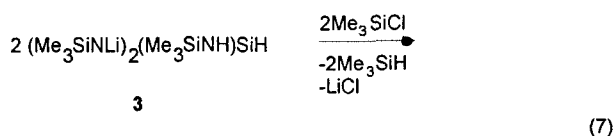
tragen. Zwischen den monomeren Einheiten erfolgt keine Übertragung dieser Kopplung, da sonst die Aufspaltung in ein Triplett beobachtet werden müßte.

Der Kopplungsmechanismus, der zum Triplett für das Signal des Diamids **3** führt, kann dagegen nicht eindeutig geklärt werden, da in **3** neben der SiH-Gruppe auch eine Me_3SiNH -Gruppe vorliegt, zu deren Wasserstoffatom eine Kopplung erfolgen kann.

Eine aufgelöste ($^6/7\text{LiH}$)-Kopplung konnte bisher nur für einen Iridium-Lithium-Hydridkomplex beobachtet werden^[15], obwohl solche Kopplungen über zwei oder drei Bindungen für Alkyl-Lithiumverbindungen^[16,17] vorausgesagt und von Günther et al.^[18] für Methyl-Lithium auf 0.35 Hz abgeschätzt wurden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die ^6Li -NMR-Untersuchungen keine Hinweise auf die statische Struktur der Amide in Lösung und eine direkte Wechselwirkung zwischen dem hydridischen Wasserstoffatom der Si-H-Gruppe und dem Lithiumatom ergaben. Daß im zeitlichen Mittel derartige Kontakte dennoch auftreten können, deutet die Bildung von Cyclodisilazanen und Trimethylsilan bei der Reaktion der Amide $(\text{Me}_3\text{NLi})\text{Me}_2\text{SiH}$, $(\text{Me}_3\text{SiLi})(\text{Me}_3\text{SiNH})\text{MeSiH}$ und $(\text{Me}_3\text{SiLi})_2\text{MeSiH}$ mit Chlormethylsilan in *n*-Hexan an^[1], die mit einer intramolekularen LiH-Eliminierung vereinbar ist.

Während, wie in Lit.^[1] beschrieben, die Amide von **1** mit Ausnahme des Triamids **4** unter milden Reaktionsbedingungen in THF mit Elektrophilen unter Substitution reagieren, konnten wir jetzt durch Veränderung der Reaktionsbedingungen für das Diamid **3** in einer Nebenreaktion eine LiH-Eliminierung nachweisen. Diese Eliminierung führt zur Bildung des cyclischen solvensstabilisierten Diamids $[(\text{Me}_3\text{SiNLi})(\text{Me}_3\text{SiNH})\text{SiN}(\text{SiMe}_3)]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (**5**) [Gleichung (7)].



5 kristallisiert aus einem Gemisch von *n*-Hexan/THF bezogen auf den Si_2N_2 -Vierring in der *cis*-Form. Im Gegensatz zu dem cyclischen Lithiumamid $\{[\text{Me}][\text{N}t\text{Bu}(\text{Li})]\text{-Si}[\text{N}t\text{Bu}]\}_2$ ^[19] läßt sich für **5** kein *trans*-Isomer nachweisen.

Kristallstrukturen

Von den Verbindungen **2b**, **4** und **5** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt, deren wichtigste Kenndaten in

Tab. 2 zusammengestellt sind. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in den Tabellen 3–5 zusammengefaßt^[20].

Tab. 2. Datensammlung und Kristalldaten der Verbindungen **2b**, **4** und **5**

	2b	4	5
Molekülformel	C ₂₂ H ₆₈ Li ₂ N ₆ OSi ₈	C ₁₈ H ₅₆ Li ₆ N ₆ Si ₃	C ₂₆ H ₇₂ Li ₂ N ₆ O ₂ Si ₈
M	671.42	623.04	739.5
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	Pna ₂ ₁	P-1	P2 ₁ /n
a [pm]	2487(2)	1087.2(9)	1372(1)
b [pm]	1500(1)	1770(2)	1797(1)
c [pm]	1161.9(8)	1801(2)	1907(1)
α [°]	90	61.09(7)	90
β [°]	90	86.72(8)	94.34(6)
γ [°]	90	87.66(8)	90
V [nm ³]	4.335	3.028	4.688
Z	4	3	4
Dx [Mgm ⁻³]	1.029	1.025	1.048
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.270	0.283	0.257
Meßtemp. [°C]	-100	-100	20
Kristallgröße	0.6 × 0.7 × 0.9	0.5 × 0.4 × 1.0	0.5 × 0.6 × 0.8
Reflexzahl:			
gemessen	4964	5706	7639
unabhängig	4027	5535	7362
beob. [I > 2σ(I)]	3629	4488	4776
Max. 2θ [°]	40	40	48
R ₁ für [I > 2σ(I)]	0.051	0.078	0.045
wR ₂ (f. alle Daten)	0.140	0.261	0.149
verfeinerte Parameter	384	554	512
Restelektronendichte max./min. [10 ⁶ epm ⁻³]	0.368/-0.350	0.501/-0.684	0.322/-0.190

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von **2b**

Si(1) - N(1)	168.8(5)	Si(5) - N(4)	173.6(6)
Si(1) - N(2)	176.5(5)	Si(5) - N(5)	176.9(5)
Si(1) - N(3)	172.1(5)	Si(5) - N(6)	167.3(5)
Si(1) - H(1)	146(5)	Si(5) - H(5)	137(5)
weitere Si - N Bindungslängen :		167.1(5) - 174.5(4)	
Li(1) - N(1)	206.2(9)	Li(2) - N(1)	198.6(1.0)
Li(1) - N(6)	205.0(9)	Li(2) - N(6)	197.3(1.0)
Li(1) - N(2)	225.2(9)	Li(2) - O(1)	190.6(1.0)
Li(1) - N(5)	226.6(9)		
Li(1) - N(1) - Li(2)	74.2(4)	N(1) - Li(1) - N(2)	80.5(3)
Li(1) - N(1) - Si(1)	89.7(3)	N(1) - Li(1) - N(5)	112.9(4)
Li(1) - N(2) - Si(1)	81.9(3)	N(1) - Li(1) - N(6)	102.6(4)
Li(1) - N(6) - Li(2)	74.8(4)	N(2) - Li(1) - N(5)	158.1(4)
Li(1) - N(6) - Si(5)	90.5(3)	N(2) - Li(1) - N(6)	114.7(4)
N(1) - Si(1) - N(2)	107.9(2)	N(5) - Li(1) - N(6)	80.2(3)
N(5) - Si(5) - N(6)	108.0(2)		

Aus einer Benzol- und einer Toluollösung der Amide **I** gelang es, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Für beide Fälle wurde die rhomboedrische Raumgruppe *R*-3*c* mit identischen Gitterkonstanten ermittelt^[21]. Überraschenderweise finden wir im Feststoff zwei verschiedene Molekülkäfige, von denen der eine durch Dimerisierung des Triamids **4** und der andere durch Trimerisierung des Diamids **3** gebildet wird. Beide Käfige liegen im Verhältnis 1:1 vor und ordnen sich alternierend in langen Ketten an. Zwischen den Käfigen können nur van-der-Waals-Wechselwirkungen festgestellt werden (Abb. 3).

Das Strukturmodell für den Mischkristall **3/4** läßt sich zwar in der Raumgruppe *R*-3*c* verfeinern, ergibt aber für die trimere Einheit keine befriedigende Lösung, was wohl

Tab. 4. Ausgewählte Abstände^[a] [pm] und Winkel^[b] [°] für ein Dimer in der Kristallstruktur von **4**

Si(1) - N	176(1)	Si(1) - H(1)	149(7)
Si(5) - N	176.5(9)	Si(5) - H(5)	147(6)
weitere Si - N Bindungslängen :		169.6(1.2)	
Li(1) - N(1)	203.4(1.2)	Li(4) - N(1)	204.4(1.1)
Li(1) - N(3)	201.1(1.2)	Li(4) - N(5)	205.9(1.1)
Li(1) - N(5)	206.6(1.2)	Li(4) - N(6)	204.4(1.1)
Li(2) - N(2)	191.3(1.3)	Li(5) - N(2)	203.5(1.2)
Li(2) - N(3)	195.7(1.3)	Li(5) - N(4)	195.7(1.3)
Li(2) - N(4)	201.9(1.2)	Li(5) - N(6)	198.7(1.3)
Li(3) - N(1)	196.2(1.3)	Li(6) - N(3)	205.8(1.3)
Li(3) - N(2)	201.0(1.2)	Li(6) - N(4)	198.7(1.2)
Li(3) - N(6)	206.9(1.3)	Li(6) - N(5)	198.9(1.3)
interatomare Abstände :		Si - Li 236.9(1.2) - 253.7(9)	
		Li - Li 229(2) - 247.2(1.4)	
N(1) - Si(1) - H(1)	103(3)	Li(3) - N(1) - Li(4)	73.5(5)
N(2) - Si(1) - H(1)	119(3)	Li(3) - N(1) - Si(2)	120.4(5)
N(3) - Si(1) - H(1)	114(3)	N(1) - Li(1) - N(3)	88.6(5)
N(2) - Si(1) - N(3)	106.9(3)	N(1) - Si(1) - N(3)	106.6(3)
N(1) - Si(1) - N(3)	106.6(3)	N(1) - Li(1) - N(5)	101.8(5)
N(1) - Si(1) - N(2)	106.6(3)	N(3) - Li(1) - N(5)	103.1(3)
Li(1) - N(1) - Li(4)	74.6(5)		
Li(1) - N(1) - Li(3)	124.6(5)		

^[a] Für die Si-N-Abstände sind jeweils gemittelte Werte angegeben. – ^[b] Die aufgeführten Winkel sind repräsentativ für alle anderen Winkel am Si(5)-Atom sowie an den Stickstoff- und Lithiumatomen.

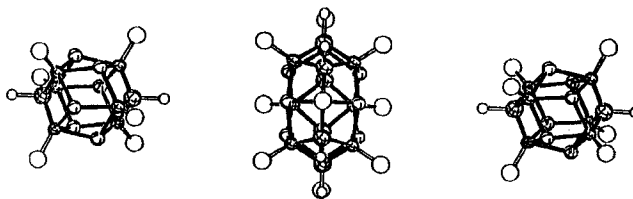


Abb. 3. Kettenförmige Anordnung eines Trimers des Diamids **3** und eines Dimers des Triamids **4** im Mischkristall, der aus einer Lösung der Amide **I** (siehe Text) wächst

auf eine Viellingsbildung zurückzuführen ist. Eine Verfeinerung in anderen Raumgruppen führte zu keinem Ergebnis. Daher nehmen wir von einer ausführlichen Strukturdiskussion Abstand.

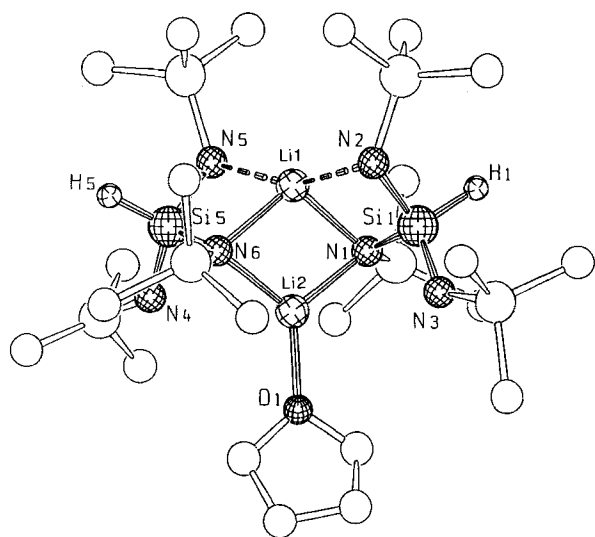
²⁹Si-NMR-Untersuchungen im Festkörper bestätigten das Vorliegen von zwei verschiedenen Verbindungen im Kristall. Im SiH-Bereich finden wir zwei Signale, die wir dem Dimeren von **4** und dem Trimeren von **3** zuordnen. Diese Ergebnisse und die der Röntgenstrukturanalyse stehen im Einklang mit denen, die die NMR-spektroskopischen Messungen von [D₈]Toluollösungen der Amide **I** ergeben.

Aus THF kristallisiert das Monoamid **2a** als Addukt [(Me₃SiNLi)(Me₃SiNH₂SiH)₂] · THF (**2b**) in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*₂₁. Es bildet sich dabei ein polycyclisches Dimer, an das pro dimere Einheit ein Äquivalent THF gebunden ist (Abb. 4).

Die zentrale Einheit des Dimers ist ein planarer Li₂N₂-Vierring, an dem über jeweils benachbarten Kanten zwei weitere LiSiN₂-Vierringe liegen, die sich ober- bzw. unter-

Tab. 5. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in der Molekülstruktur von **5**

Si(1) - N(1)	176.7(3)	Li(1) - N(1)	232.7(6)
Si(1) - N(2)	176.0(3)	Li(1) - N(3)	211.5(6)
Si(1) - N(3)	167.9(3)	Li(1) - N(6)	210.7(6)
Si(1) - N(4)	170.5(3)	Li(1) - O(1)	195.6(6)
Si(2) - N(1)	176.2(3)	Li(2) - N(2)	242.9(6)
Si(2) - N(2)	176.8(3)	Li(2) - N(3)	207.4(6)
Si(2) - N(5)	170.0(3)	Li(2) - N(6)	208.8(6)
Si(2) - N(6)	167.5(3)	Li(2) - O(2)	198.1(6)
weitere Abstände :			
Li(1) - C(52)	290.9(7)	Li(1)-H(52A)	200(6)
Li(2) - C(51)	293.0(6)	Li(2)-H(51A)	216(7)
N(1) - Si(1) - N(2)	87.5(1)	Li(1) - N(3) - Li(2)	74.7(2)
N(1) - Si(1) - N(3)	108.0(1)	Li(1) - N(3) - Si(1)	91.2(2)
N(2) - Si(1) - N(4)	118.2(2)	Li(2) - N(3) - Si(1)	93.1(2)
N(3) - Si(1) - N(4)	113.7(2)	Si(1) - N(3) - Si(5)	130.1(2)
N(3) - Si(1) - N(2)	109.3(1)	Li(2) - N(3) - Si(5)	126.4(2)
N(4) - Si(1) - N(1)	117.3(2)	Li(1) - N(3) - Si(5)	124.9(2)
N(1) - Si(2) - N(2)	87.4(1)	Li(1) - N(6) - Li(2)	74.6(2)
N(1) - Si(2) - N(5)	117.6(1)	Li(1) - N(6) - Si(2)	91.1(2)
N(2) - Si(2) - N(6)	108.6(1)	Li(2) - N(6) - Si(2)	93.5(1)
N(5) - Si(2) - N(6)	113.4(1)	Si(2) - N(6) - Si(8)	132.4(2)
N(1) - Si(2) - N(6)	108.4(1)	Li(2) - N(6) - Si(8)	124.0(2)
N(2) - Si(2) - N(5)	118.6(1)	Li(1) - N(6) - Si(8)	124.1(2)
Si(1) - N(1) - Si(2)	89.3(1)	N(3) - Li(1) - N(6)	99.1(2)
Si(1) - N(1) - Si(3)	134.8(1)	N(3) - Li(1) - O(1)	129.9(3)
Si(2) - N(1) - Si(3)	135.4(1)	N(6) - Li(1) - O(1)	121.7(3)
Li(1) - N(1) - Si(1)	82.3(2)	N(3) - Li(1) - N(1)	77.6(2)
Li(1) - N(1) - Si(2)	82.0(2)	N(6) - Li(1) - N(1)	77.7(2)
Li(1) - N(1) - Si(3)	106.9(2)	O(1) - Li(1) - N(1)	134.7(3)
Si(1) - N(2) - Si(2)	89.3(1)	N(3) - Li(2) - N(6)	101.1(2)
Si(1) - N(2) - Si(4)	135.1(2)	N(3) - Li(2) - O(2)	125.8(3)
Si(2) - N(2) - Si(4)	135.4(2)	N(6) - Li(2) - O(2)	126.9(3)
Li(2) - N(2) - Si(1)	79.9(2)	N(3) - Li(2) - N(2)	76.6(2)
Li(2) - N(2) - Si(2)	80.4(2)	N(6) - Li(2) - N(2)	76.1(2)
Li(2) - N(2) - Si(4)	100.6(2)	O(2) - Li(2) - N(2)	133.0(3)

Abb. 4. Struktur des Moleküls **2b**. Die Trimethylsilylgruppen und Kohlenstoffatome des THF sind zur besseren Übersicht als offene Kugeln wiedergegeben und nicht bezeichnet

halb der Ebene des zentralen Li_2N_2 -Vierringes befinden. Das Molekül besitzt annähernd eine C_2 -Symmetrie. Damit ist die Molekülstruktur von **2b** isotyp zu den Strukturen

von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OrBu})(\text{NSiMe}_3)\text{Na}]_2^{[13]}$ und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OrBu})(\text{NSiMe}_3)\text{Li}]_2 \cdot \text{THF}^{[14]}$.

Während das Li(1)-Atom in **2b** in stark verzerrter tetraedrischer Koordination von vier Stickstoffatomen umgeben ist, besitzt das Li(2)-Atom zwei Stickstoff- und ein Sauerstoffatom in trigonal-planarer Umgebung. Die Li–N-Abstände in der Koordinationssphäre des Li(2)-Atoms sind mit 198–199 pm in guter Übereinstimmung mit $\lambda^4\text{N}-\lambda^4\text{Li}$ -Bindungen ähnlich aufgebauter Verbindungen^[4,14,22,23]. Lediglich der Li–O-Abstand ist im Vergleich mit dem in $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OrBu})(\text{NSiMe}_3)\text{Li}]_2 \cdot \text{THF}^{[14]}$ etwas verkürzt. Das Li(1)-Atom bindet jeweils zu zwei unterschiedlichen Stickstoffatomen, den $\lambda^4\text{N}$ -Atomen des zentralen Li_2N_2 -Vierrings sowie den $\lambda^4\text{N}$ -Atomen der Me_3SiNH -Gruppen. Während die Abstände zu den Stickstoffatomen N(1) und N(6) des Vierrings mit 205–207 pm mit ähnlichen Verbindungen vergleichbar^[14] sind, findet man zu den Stickstoffatomen der koordinierenden Me_3SiNH -Gruppe mit 225–226 pm erheblich längere Abstände. Diese relativ langen Li–N-Abstände führen dazu, daß der Bindungswinkel N(2)–Li(1)–N(5) auf 158° aufgeweitet wird. Anscheinend weichen auf diese Art und Weise die Trimethylsilylamino-Gruppen ihrem gegenseitigen sterischen Einfluß aus, so daß die Annäherung der dazugehörigen N-Atome an die Lithiumatome behindert ist. Ähnliche $\lambda^4\text{N}-\lambda^4\text{Li}$ -Bindungsabstände finden Hoffman et al.^[24] für $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}]_2\text{NLi}\}_2$. Allerdings ist dort die Aufweitung des entsprechenden Bindungswinkels [am Li(1)-Atom] auf Grund der geringeren sterischen Beanspruchung nicht so beachtlich wie in **2b**.

Die intramolekularen Abstände zwischen dem hydridischen Wasserstoffatom am zentralen Si-Atom und den Lithiumatomen betragen ungefähr 360 pm, so daß hier keine bindenden Kontakte vorhanden sein können.

Das Triamid $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_3\text{SiH}$ (**4**) existiert im Kristall als zentrosymmetrisches Dimer und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$. Seine Molekülstruktur ist in Abb. 5 dargestellt.

In der Elementarzelle befinden sich drei Dimere, von denen eines auf dem Inversionszentrum der Raumgruppe liegt, die anderen beiden sind inversionssymmetrisch zueinander und besitzen kein Symmetrieelement. Aufgrund der gefundenen Abstände und Winkel läßt sich jedoch ablesen, daß die Punktsymmetrie $C_2(-1)$ nahezu erfüllt ist. Der Molekülkäfig entspricht in seinem Aufbau den verwandten Systemen $(t\text{BuNLi})_3\text{SiPh}^{[4]}$ und $(t\text{BuNLi})_3\text{SiMe}^{[5]}$, deren Struktur ausführlich diskutiert wurde.

Das Diamid $[(\text{Me}_3\text{SiNLi})(\text{Me}_3\text{SiNH})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot 2\text{THF}$ (**5**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die beiden Me_3SiNLi -Substituenten befinden sich bezogen auf den zentralen Si_2N_2 -Vierring in *cis*-Stellung zueinander, so daß ein Polycyclus, bestehend aus einem Si_2N_2 -, einem Li_2N_2 - und vier SiLiN_2 -Vierringen, gebildet wird (Abb. 6).

Innerhalb des Moleküls ordnen sich die beiden Silicium- und die beiden Lithiumatome zu einem Bisphenoid an, in das ein zweites, das aus den vier Stickstoffatomen N(1), N(2), N(3) und N(6) besteht, eingestellt ist. Das Molekül

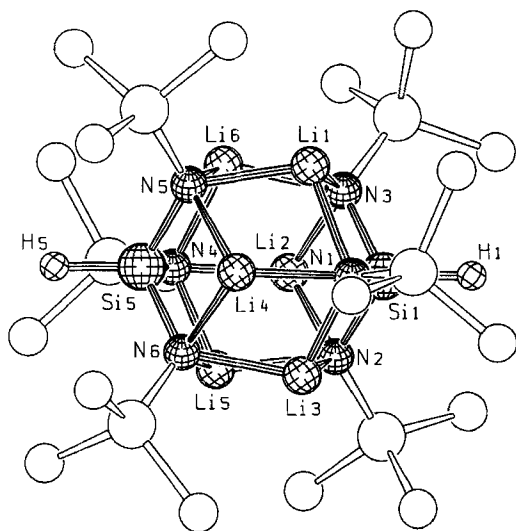


Abb. 5. Moleküldarstellung von **4** nach Röntgenstrukturanalyse. Es ist einer der beiden verschiedenen Molekülkäfige abgebildet. Die Me₃Si-Gruppen sind als offene Kugeln dargestellt und nicht bezeichnet

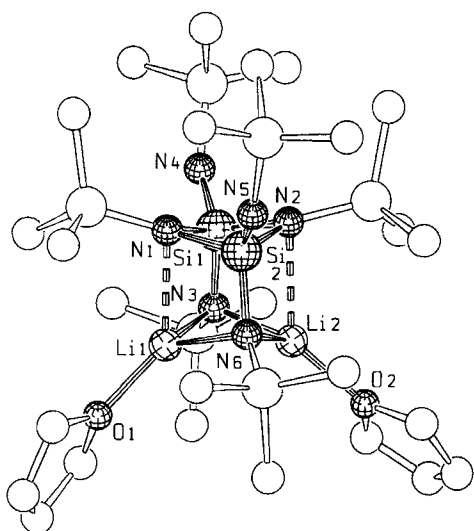


Abb. 6. Molekül **5** nach Röntgenstrukturanalyse. Trimethylsilylgruppen und die Kohlenstoffatome der THF-Moleküle sind als einfache Kreise dargestellt

besitzt annähernd die Punktsymmetrie $C_{2v}(mm2)$ und ist isostrukturell zu $\{[Me][tBuN(Li)]SiN[tBu]\}_2$ ^[19]. Sterische Erfordernisse führen in **5** dazu, daß sowohl der Si₂N₂- als auch der Li₂N₂-Ring von der üblichen Planarität abweichen.

Die Lithiumatome werden jeweils von zwei Stickstoffatomen und dem Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans koordiniert. Zusätzlich erfolgt ein weiterer Kontakt zu je einem N-Atom des zentralen Si₂N₂-Ringes. Hier sind jedoch die Li–N-Abstände mit 233 und 243 pm erheblich länger als die, die für ähnliche $\lambda^4N-\lambda^4Li$ -Bindungen als typisch angesehen werden^[14,24]. Die Lithiumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert oder lassen sich auch mit der KZ 3 + 1 beschreiben, wobei die Atome O(1), N(3), N(6) bzw. O(2), N(3), N(6) (mit den Lithiumatomen in der Spitze) abgeflachte Pyramiden bilden. Ursache für die Verlängerung der Li–N-Abstände sowie für das Abweichen des SiN- und

LiN-Vierlings von der Planarität ist eine Abstoßung, die zwischen den Trimethylsilylgruppen an den Ringstickstoffatomen und den koordinierenden THF-Molekülen erfolgt.

Auffallend ist, daß die Lithiumatome kurze Abstände zu jeweils einem Wasserstoffatom einer Methylgruppe haben, die sich an dem Siliciumatom der Trimethylsilylgruppe des Ring-N-Atoms befindet. So sind der Li(1)–H(52A)- und der Li(2)–H(51A)-Abstand mit 200 und 216 pm im Bereich für bindende Wechselwirkungen, wie sie für *n*-Butyllithium (203–204 pm)^[25], für Cyclohexyllithium (200–233 pm)^[26] und LiBMe₄ (206–209 pm)^[27] diskutiert werden.

Wir danken dem *Land Mecklenburg-Vorpommern* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen und die Präparierungen für die NMR-Untersuchungen sowie die Röntgenstrukturanalyse erfolgten in einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur mit nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas. Die Berechnungen zur Strukturbestimmung erfolgten mit den Programmen SHELXS-86^[28] und SHELXL-93^[29]. Die graphischen Darstellungen wurden mit Hilfe des Programmsystems SCHAKAL^[30] realisiert. Alle Strukturen wurden über direkte Methoden gelöst. Die Wasserstoffatome an den zentralen Si-Atomen in den Verbindungen **2b** und **4** wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und frei verfeinert. In Verbindung **2b** sind die isotropen Temperaturkoeffizienten von H(1) und H(5) an das jeweilige Si-Atom gekoppelt. Bei der Strukturverfeinerung wurden die Wasserstoffatome der Aminogruppen sowie der Methylen- und Methylgruppen in geometrisch sinnvoller Lage (trigonal-planar bzw. tetraedrisch) an die Stickstoff- oder Kohlenstoffatome gebunden. Für die Struktur der Moleküle **2b** und **5** wurden anschließend die Wasserstoffatome am N(3)- und N(4)-Atom bzw. an C(51), C(52) und C(53) frei verfeinert. In Verbindung **2b** wurden die Lagen der Kohlenstoffatome an Si(6) gesplittet, in Verbindung **5** sind alle Lagen der Kohlenstoffatome der gebundenen THF-Moleküle ebenfalls gesplittet.

⁶Li-*n*-Butyllithium wurde aus ⁶Li-Metall und *n*-Butylchlorid nach Lit.^[31] in etwas abgewandelter Form dargestellt. – NMR: Lösungsmittel [D₆]Benzol, [D₈]Toluol, Bruker-200-MHz-Multi-kern-Spektrometer, Standards SiMe₄, extern [¹H, ¹³C, ²⁹Si-(INEPT)]; LiCl, extern [⁷Li]; LiCl in D₂O, extern [⁶Li]. – Festkörper-NMR: Bruker MSL-200, Standards (Me₃SiOSiO)₈(O)₄, sekundär, TMS = O [²⁹Si]; LiCl, extern [⁷Li]. Die Rotationsfrequenz für die MAS-Experimente beträgt 3000 Hz. – C,H,N-Analysen: Fa. Beller, Göttingen. – Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten in abgeschmolzenen Glaskapillaren.

Die NMR-Daten für **1**, **2a**, **2b**, **3** und **4** sind in Tab. 1 angegeben.

Mischkristall, bestehend aus dem Trimeren des Diamids (Me₃SiNLi)₂(Me₃SiNH)SiH (3) und dem Dimeren des Triamids (Me₃SiNLi)₃SiH (4): 1.24 g (4.2 mmol) des Aminosilans (Me₃SiNH)₃SiH (**1**) werden mit 4.2 mmol *n*-Butyllithium (2.24 M Lösung in Hexan) entsprechend den Angaben in Lit.^[1] im Verhältnis 1:1 miteinander umgesetzt. Im Hochvakuum wird vorsichtig das Lösungsmittel entfernt, bis ein weißes Pulver (1.26 g) im Kolben zurückbleibt. Löst man dieses Pulver in Benzol oder Toluol, so erhält man bei 8°C nach einer Woche (Benzol) bzw. nach ungefähr einem Monat (Toluol) farblose, gut ausgebildete Kristalle. Ausb. (Benzol) 0.78 g (62%), Ausb. (Toluol) 0.72 g (57%) Schmp. >250°C. – Festkörper-NMR, ²⁹Si-CP-MAS: $\delta = -42.7$ (s, SiH), -39.1 (s, SiH), -12.0 [s, (CH₃)₃SiNLi], 4.1 [s, (CH₃)₃SiNH]. – ⁷Li-MAS: $\delta = 2.0$.

$[(Me_3SiNLi)(Me_3SiNH)_2SiH]_2 \cdot THF$ (**2b**): Man läßt **1** mit *n*-Butyllithium im Verhältnis 1:1 reagieren^[1]. 1.20 g des dabei erhaltenen Pulvers werden in etwas THF gelöst. Durch langsames Abkühlen auf $-25^\circ C$ wurden nach ungefähr einem Monat farblose Kristalle gewonnen. Ausb. 1.30 g (100%), Schmp. 113–115°C. – $C_{22}H_{68}Li_2N_6OSi_8$ (671.4): ber. C 39.35, H 10.21, N 12.52; gef. C 38.91, H 10.38, N 12.19. – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): $642 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$(Me_3SiNLi)_3SiH$ (**4**): Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Abkühlen einer Lösung von 20 mg **4** in 15 ml Toluol von 20 auf $-25^\circ C$ über einen Zeitraum von einer Woche. Schmp. $>250^\circ C$. – $C_9H_{28}Li_3N_3Si_4$ (311.5): ber. C 34.70, H 9.06, N 13.49; gef. C 34.05, H 9.11, N 13.45.

$[(Me_3SiNLi)(Me_3SiNH)SiN(SiMe_3)]_2 \cdot 2 THF$ (**5**): 2.44 g (8.3 mmol) des Aminosalzes **3**, gelöst in 30 ml *n*-Hexan, werden mit 16.6 mmol *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) entsprechend den Angaben in Lit.^[1] lithiiert. Anschließend wird das *n*-Hexan im Vakuum bei 20°C entfernt. Der feste Rückstand wird in 10 ml THF gelöst und die Lösung bis zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung gibt man unter starkem Rühren sehr schnell 2.1 ml (16.6 mmol) Chlortrimethylsilan. Nach kurzer Zeit fällt ein unlösliches Produkt an. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 12 h unter Rückfluß nachgerührt. Nachdem der Niederschlag abgetrennt wurde, engt man die Lösung ein, bis ein hochviskoses Öl erhalten wird. Aus diesem kristallisiert **5** nach einer Woche aus. Nach NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle entsteht als weiteres Reaktionsprodukt $[(Me_3Si)_2N]_2(Me_3SiNH)SiH$. Die Kristalle werden vom Öl abgetrennt und aus Toluol, dem etwas THF zugesetzt wurde, umkristallisiert. Ausb. 0.53 g (17%), Schmp. 145–146°C. – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.31$ [s, 18H, NSi(CH₃)₃ Ring], 0.36 [s, 18H, NHSi(CH₃)₃], 0.41 [s, 18H, NLiSi(CH₃)₃], 1.30 (m, 8H, CH₂), 3.70 (m, 8H, OCH₂). – ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta = 3.4$ [s, NSi(CH₃)₃], 3.6 [s, NHSi(CH₃)₃], 6.7 [s, NLiSi(CH₃)₃], 25.1 (s, CH₂), 69.3 (s, OCH₂). – ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = -51.5$ (s, Si Ring), -18.7 [s, NLiSi(CH₃)₃], -10.2 [s, NSi(CH₃)₃ Ring], 1.2 [s, NHSi(CH₃)₃]. – ⁷Li-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.1$ ($b_{1/2} = 6 \text{ Hz}$). – $C_{26}H_{72}Li_2N_6O_2Si_6$ (739.5): ber. C 42.23, H 9.81, N 11.37; gef. C 43.08, H 10.34, N 11.32. – Molmasse (kryoskopisch in Benzol): $713 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

* Herrn Professor Nils Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] P. Kosse, E. Popowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 613, 137.
[2] E. Popowski, P. Kosse, H. Kelling, H. Jancke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 594, 179.

- [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] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2625.
[6] D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **1987**, 42, 1237.
[7] D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 37.
[8] R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, C 17.
[9] L. Gade, C. Becker, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2308.
[10] B. J. Aylett, C. F. Liaw, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 91.
[11] E. Popowski, H. Randow, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 565, 171.
[12] E. Popowski, P. Kosse, H. Kelling, H. Jancke, *Wiss. Z. Uni. Rostock, N. Reihe* **1990**, 39, 143.
[13] M. Veith, J. Böhnlein, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 603.
[14] M. Veith, J. Böhnlein, V. Huch, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 841.
[15] T. Gilbert, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6391.
[16] T. L. Brown, J. A. Ladd, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 373.
[17] J. F. Mc Garrity, C. A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1805.
[18] O. Eppers, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 2071.
[19] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 943.
[20] Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen von **2b**, **4** und **5** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401065–401067, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[21] Zur Struktur von $3 \cdot 3/2 \cdot 4$: rhomboedrisch, *R*-3c, $a = 198(1)$, $b = 1968(1)$, $c = 4365(2)$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 30$, gemessene Reflexe = 3045, unabhängige Reflexe = 1521, beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] = 1339, $R_1 = 0.041$.
[22] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1337.
[23] D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 617.
[24] L. M. Atag, D. M. Hoffmann, D. C. Smith, *Inorg. Chem.* **1993**, 23, 5084.
[25] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580.
[26] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6048.
[27] W. Rhine, G. Stucky, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6401.
[28] SHELXS-86, G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*.
[29] SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.
[30] SCHAKAL, E. Keller, *Programm für die grafische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallografisches Institut, Universität Freiburg, **1986/1988**.
[31] U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. XIII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1970**, S. 136.

[165/94]