

Koordinationssphäre von Sb(2), resultieren vermutlich aus Spannungen durch die Koordination des  $\text{Li}^+$ -Ions an das Anion von **2**. Obwohl bereits  $\text{Sb}-\text{L}_3^{13-15}$  und andere<sup>16</sup> Hauptgruppenmetall-Käfigkomplexe mit Amidoliganden und vergleichbarer Struktur bekannt sind, ist **2** die erste strukturell charakterisierte Verbindung mit einem mehrkernigen Amidoantimon-Anion.

Neben interessanten Strukturdetails von **1** und **2** zeigen unsere Untersuchungen, daß  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$  als Metallierungsreagens zur Synthese von neuen anionischen Amidoheterometallkomplexen eingesetzt werden kann. Die Komplexe **1** und **2** können als Quellen für  $[\text{Sb}(\text{NR})_3]^{3-}$ - bzw.  $[(\text{NMe}_2)_2\text{Sb}_3(\text{NR})_4]^{3-}$ -Ionen fungieren, und diese sind potentielle Liganden für andere Haupt- und Nebengruppenmetalle. Zur Zeit befassen wir uns mit der Synthese solcher Verbindungen und untersuchen ihre Koordinationschemie.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 2-Phenylethylamin (0.94 mL, 7.5 mmol) in 10 mL THF wurde bei 0 °C mit  $n\text{BuLi}$  (4.69 mL, 7.5 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Anschließendes Erwärmen (Rückfluß) und Röhren (5 min) der Mischung ergab eine tiefrote Lösung. Nach vollständigem Abziehen des Solvens im Vakuum und Zugabe von 20 mL Toluol wurde eine orange Lösung erhalten, die auf -78 °C gekühlt wurde. Bei dieser Temperatur wurde  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$  (0.64 g, 2.5 mmol) zugefügt und danach langsam auf 60 °C erwärmt und 1 h gerührt. Dabei wurde eine gelbe Lösung sowie Zersetzungsprodukte erhalten. Nach Filtration über Celit und Einengen des Filtrats auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Volumens fiel bereits gelber Feststoff aus, der durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. **1** wurde in Form gelber Kristallblöcke aus der gekühlten Lösung (5 °C, 24 h) erhalten. Die Isolierung von **1** unter Vakuum führte zum Verlust von Solvens-THF des Kristalls. Die Kristallstrukturanalyse von **1** wurde an einem THF-haltigen Kristall direkt aus der Lösung durchgeführt, die folgenden Daten hingegen am solvensfreien Pulver nach der Isolierung erhalten. Ausbeute 0.25 g (20%, erste Fraktion); korrekte C,H,N-Elementaranalyse; Schmp. > 90 °C (langsame Zersetzung zu schwarzem Feststoff, kein Schmelzen < 300 °C); IR (Nujol),  $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = \text{ca. } 3070$  (w, C-H (Aryl));  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, 250 MHz):  $\delta = 7.2-7.0$  (m, 5 H, Ph), 2.70 (m, 2 H, -CH<sub>2</sub>), 2.47 (m, 2 H, -CH<sub>2</sub>).

**2:** Eine Lösung von Cyclohexylamin (0.99 g, 10.0 mmol) in 10 mL THF wurde bei 0 °C mit  $n\text{BuLi}$  (6.25 mL, 10 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Anschließende Zugabe von  $\text{SbCl}_3$  (0.57 g, 2.5 mmol) und Röhren (15 min) bei 30 °C ergab eine gelbe Lösung. Nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten wurde das Produkt durch Extraktion mit 10 mL Toluol von LiCl abgetrennt. Nach Filtration wurde die gelbe Lösung von  $(\text{cyNH})_4\text{Sb}^-\text{Li}^+$  in Toluol auf -78 °C gekühlt und mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Sb}$  (1.27 g, 5.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend erst bei 60 °C (3 h) und danach bei Raumtemperatur (16 h) gerührt, wobei sich ein blaßgelber Niederschlag bildete. Nach Einengen der Lösung unter Vakuum fielen größere Mengen des gelben Feststoffs aus, der durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. **2** wurde in Form gelber, säulenförmiger Kristalle aus der gekühlten Lösung (10 °C, 24 h) erhalten. Ausbeute 0.67 g (32%, erste Fraktion); korrekte C,H,N-Elementaranalyse; Schmp. 195–197 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (25 °C, 250 MHz,  $[\text{D}_3\text{JPyridin}]$ ):  $\delta = 3.34$  (s, 12 H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ), 0.5–2.5 (br. m, 44 H, cyN).

Eingegangen am 22. Dezember 1993,  
veränderte Fassung am 9. März 1994 [Z 6573/6628]

- [1] a) K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 609; b) A. Kienemann, G. Levy, F. Schué, C. Taniélian, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 143.
- [2] a) F. Ando, T. Hayashi, K. Ohashi, J. Koketsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 2011; b) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, M. E. Green, D. R. Hockless, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4680.
- [3] a) A. J. Edwards, N. E. Leadbeater, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, eingereicht; b) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, eingereicht.
- [4] Kristallstrukturdaten von **1**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{Li}_3\text{N}_2\text{Sb}$ ,  $M = 572.16$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_{1/n}$ ,  $a = 10.207(2)$ ,  $b = 11.361(2)$ ,  $c = 24.124(5)$  Å,  $\beta = 99.03(3)^\circ$ ,  $V = 2762.8(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.376$  M g m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1168$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153(2)$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.022$  mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer an einem schockgekühlten Kristall im Öltröpfchen (T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615) nach der  $\theta/\omega$ -Abstastung ( $7.00 \leq 2\theta \leq 45.00^\circ$ ) gesammelt. Kristallabmessungen:  $0.39 \times 0.32 \times 0.25$  mm. Von 3694 gesammelten Reflexen waren 3593 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELX TL PLUS) und mit voller Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993);  $wR1 = 0.0289$ ,  $wR2 = 0.1051$  [ $F > 4\sigma(F)$ ],  $R1 = 0.0353$ ,  $wR2 = 0.1281$  (alle Daten) [ $R1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ ,  $R2 = \sqrt{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_0^2}$ ],  $w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]$ ,  $P = (F_0^2 + F_c^2) / 2$ ].

Extremwerte in der endgültigen Differenzkarte: 0.843 und -0.936 e Å<sup>-3</sup>. Kristallstrukturdaten von **2**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{LiN}_2\text{Sb}_3$ ,  $M = 848.98$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.624(2)$ ,  $b = 11.445(2)$ ,  $c = 17.006(3)$  Å,  $\alpha = 105.11(3)$ ,  $\beta = 99.97(3)$ ,  $\gamma = 101.65(3)^\circ$ ,  $V = 1719.9(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.639$  M g m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 844$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153(2)$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.365$  mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer an einem schockgekühlten Kristall im Öltröpfchen nach der  $\theta/\omega$ -Abstastung ( $7.12 \leq 2\theta \leq 45.00^\circ$ ) gesammelt. Kristallabmessungen:  $0.33 \times 0.29 \times 0.26$  mm. Von 4686 gesammelten Reflexen waren 4505 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELX TL PLUS) und mit voller Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993);  $wR1 = 0.0197$ ,  $wR2 = 0.0702$  [ $F > 4\sigma(F)$ ],  $wR1 = 0.0273$ ,  $wR2 = 0.1159$  (alle Daten) [ $wR1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ ,  $wR2 = \sqrt{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_0^2}$ ]. Extremwerte in der endgültigen Differenzkarte: 1.088 und -1.405 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [5] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167; b) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [6] L. Zsolnai, G. Huttner, M. Drieß, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1549–1551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1439–1440.
- [7] D. J. Brauer, H. Bürger, G. L. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 305–320.
- [8] D. J. Brauer, H. Bürger, G. L. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119–130.
- [9] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2625–2635.
- [10] W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353.
- [11] a) E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197; b) E. Weiss, G. Henken, *ibid.* **1970**, *21*, 265.
- [12] a) D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 617; b) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 285.
- [13] O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 427–428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 404–405.
- [14] W. Neubert, H. Pritkow, H. P. Latscha, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 298–299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 287–288.
- [15] M. Björgvinnsson, H. W. Roesky, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 767–769.
- [16] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3–16.

### Metallierung von Tris(trimethylsilyl)- und Tris(dimethylphenylsilyl)methan mit Methylnatrium: Synthese und Struktur des ersten Dialkynatrats\*\*

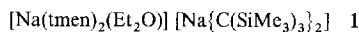
Salih S. Al-Juaid, Colin Eaborn, Peter B. Hitchcock, Keith Izod, Michael Mallien und J. David Smith\*

Als erstes Beispiel einer bereits viele Jahre zuvor postulierten, jedoch nie beobachteten Substanzklasse wurde 1983 das Diorganolith  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{LiR}_2]$ ,  $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ , durch Metallierung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$  mit MeLi in Tetrahydrofuran erhalten<sup>[1]</sup>. Außer zwei weiteren danach isolierten Salzen dieses Typs,  $[\text{Li}(\text{tmn})_2][\text{LiR}_2]$ <sup>[2]</sup> ( $\text{tmn} = \text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ) und  $[(\text{pmdata})\text{Li}(\mu\text{-Cl})(\text{pmdata})][\text{LiR}_2]$ <sup>[3]</sup> ( $\text{pmdata} = \text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ), wurde kein anderes Diorganolithat beschrieben. Obwohl Organonatrium-Verbindungen seit über 70 Jahren bekannt sind<sup>[4]</sup>, gibt es noch kein Beispiel für ein Diorganonatriat. Wir beschreiben nun die Synthese und Strukturbestimmung einer solchen Verbindung.

[\*] Dr. J. D. Smith, Dr. S. S. Al-Juaid, Prof. C. Eaborn, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. K. Izod, Dr. M. Mallien  
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex  
GB-Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. +273/677-196

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council und von der saudi-arabischen Regierung (Stipendium für S. S. Al-J.) gefördert.

Wir fanden, daß die Metallierung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$  mit  $\text{MeNa}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ <sup>[5]</sup> recht langsam verläuft und durch Reaktion der Alkyl-natrium-Verbindung mit dem Lösungsmittel beeinträchtigt wird. In Gegenwart von tmen verläuft die Reaktion jedoch rasch; das dabei gebildete Produkt wurde in Form farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Plättchen isoliert und durch Röntgenbeugung als **1** identifiziert<sup>[6]</sup>. Die Verbindung



spaltet im Vakuum rasch Ether ab; dieser kann in einer 30 s lang evakuierten Substanzprobe  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden.

Im Kristallen von **1** liegen diskrete Kationen und Anionen vor (Abb. 1). In beiden Ionen befinden sich die Natriumatome

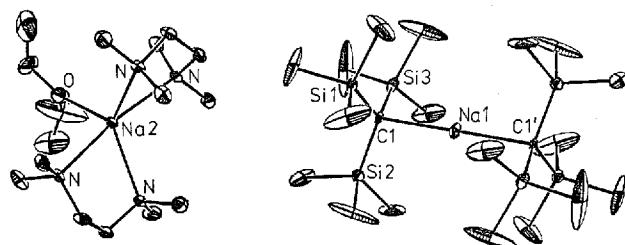


Abb. 1. Struktur der Ionen in **1** im Kristall [6]. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] mit den entsprechenden Werten für  $[\text{Mg}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$  in Klammern: mittlerer Abstand Si-C(M) 181.7(8) (187.7(3)), Si-Me 183.4(10) (188.1(4)); Si-C-Si 115.9(3) (112.6(1)), Me-Si-Me 103.0(5) (105.4(2)).

auf speziellen Positionen: Das Anion hat ein Inversionszentrum, und  $\text{C}1$ ,  $\text{Na}1$  und  $\text{C}1'$  liegen auf einer Geraden; das Kation hat eine zweizählige Achse durch  $\text{Na}2\text{-O}$ . Die Na-C-Bindung ist mit 247.9(6) pm ungewöhnlich kurz<sup>[7]</sup>; in polymerem  $[\text{NaCH}(\text{SiMe}_3)_2]_n$ <sup>[8]</sup>, in dem ebenfalls ein zweifach koordiniertes Natriumatom vorliegt, allerdings mit zusätzlichen schwachen Wechselwirkungen zu benachbarten H-Atomen, ist die entsprechende Bindung 255.5(10) pm lang. In den meisten anderen Organonatrium-Verbindungen hat das Natriumzentrum eine Koordinationszahl von vier bis sechs.

Ein Vergleich der Struktur des Anions von **1** mit der des neutralen isoelektronischen  $\text{MgR}_2$ ,  $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ,<sup>[9]</sup> ist sehr instruktiv. Erwartungsgemäß ist die Na-C-Bindung länger als die Mg-C-Bindung [211.6(2) pm]. Besonders augenfällig ist, daß das Natriumatom in **1** sterisch wesentlich weniger abgeschirmt als das Mg-Atom in  $\text{MgR}_2$  ist. Wie in den mit  $\text{MgR}_2$  verwandten Neutralverbindungen des Typs  $\text{MR}_2$  mit  $\text{M} = \text{Hg}^{[10]}, \text{Zn}^{[11]}$  und  $\text{Mn}^{[12]}$ , so zeigt auch in  $\text{MgR}_2$  je eine Methylgruppe jeder  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Einheit zum Molekülzentrum hin, wobei die Kohlenstoffatome der sechs  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen zahnradartig ineinander greifen und das Metall auf diese Weise abschirmen. In Verbindung **1** hingegen zeigt je eine Methylgruppe jeder  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Einheit vom Metall weg, und die beiden anderen sind nur geringfügig metallwärts gerichtet. Deshalb und wegen der relativ langen Metall-Kohlenstoff-Bindung ist das Metall wesentlich exponierter. Auf die negative Ladung (und möglicherweise deren partielle Delokalisierung über die Organosubstituenten) könnte es zurückzuführen sein, daß die mittlere Si-C(M)-Bindungslänge in **1** deutlich kürzer und der mittlere Si-C-Si-Winkel deutlich größer ist als in  $\text{MgR}_2$ . (In **1** ist auch die mittlere Si-Me-Bindungslänge merklich kürzer und der mittlere Me-Si-Me-Winkel merklich kleiner als in  $\text{MgR}_2$ ; dies kann jedoch ein Artefakt sein, der auf starken thermischen Schwingungen basiert, wie durch die Schwingungsellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgrup-

pen in **1** angedeutet. Auch in  $[\text{NaCH}(\text{SiMe}_3)_2]_n$  wurden kurze Si-C(Na)-Bindungslängen [180.6(3) pm] gefunden<sup>[8]</sup>.

Im Unterschied zur Metallierung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$  bildet sich **2** in  $\text{Et}_2\text{O}$  glatt und kann in Form lösungsmittelfreier, gelber  $\text{Na}[\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3] \quad \mathbf{2}$

Plättchen isoliert werden. Eine Röntgenbeugungsuntersuchung<sup>[13]</sup> zeigt, daß im Kristall Molekülpaare vorliegen, die Ketten bilden (Abb. 2). Die Moleküle eines Paares haben ähnli-

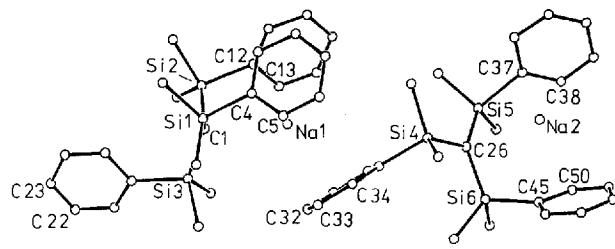


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall [13]. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Na}1\text{-Cl}$  275.4(14),  $\text{Na}1\text{-C}4$  280.9(13),  $\text{Na}1\text{-C}5$  291.5(14),  $\text{Na}1\text{-C}12$  280.1(13),  $\text{Na}1\text{-C}13$  282.0(15),  $\text{Na}1\text{-C}32$  293.3(13),  $\text{Na}1\text{-C}33$  286.5(14),  $\text{Na}1\text{-C}34$  306.7(13),  $\text{Na}2\text{-C}22'$  290(2),  $\text{Na}2\text{-C}23'$  281(2),  $\text{Na}2\text{-C}26$  298.3(14),  $\text{Na}2\text{-C}37$  282.0(13),  $\text{Na}2\text{-C}38$  290(2),  $\text{Na}2\text{-C}45$  283.1(14),  $\text{Na}2\text{-C}50$  301(2), alle anderen  $\text{Na-C} > 310$ , mittlerer Abstand  $\text{Si-C}$  181.2(12),  $\text{Si-Me}$  187.2(12),  $\text{Si-Ph}$  191.4(14);  $\text{Si1-C1-Si}2$  119.6(6),  $\text{Si1-C1-Si}3$  120.3(6),  $\text{Si2-C1-Si}3$  115.0(6),  $\text{Si4-C26-Si}5$  120.7(7),  $\text{Si4-C26-Si}6$  117.8(7),  $\text{Si5-C26-Si}6$  119.8(7). Benachbarte Molekülpaare entlang einer Kette stehen über die Gleitspiegellebene  $c$  miteinander in Beziehung.

che, aber nicht ganz identische Bindungsparameter. Jedes Natriumatom befindet sich nahe beim zentralen Kohlenstoffatom desselben Moleküls und in der Nähe von drei unsymmetrisch koordinierenden Phenylgruppen, von denen zwei zum selben Molekül (kürzester Na-C-Kontakt zu *ipso*-C) und eine zum benachbarten Molekül (kürzeste Na-C-Kontakte zu *m*- und *p*-C) gehört. Ähnlich wie in  $[\text{Na}(\text{tmen})][\text{CPh}_3]$ <sup>[14]</sup> und  $[\text{NaCH}(\text{SiMe}_3)_2]_n$ <sup>[8]</sup> ist das zentrale C-Atom nahezu planar umgeben [die Winkelsumme beträgt 355° für  $\text{C}(1)$  und 358° für  $\text{C}(26)$ ]; im Unterschied dazu sind die Methyl-Anionen in kristallinem Methylnatrium pyramidal<sup>[15]</sup>.

Die Struktur von **2** ähnelt der des THF-Addukts von **3**<sup>[15]</sup> und der von **4**<sup>[16]</sup>. In allen Fällen treten signifikante Wechsel-



wirkungen zwischen dem Metall und der Phenylgruppe des Liganden auf. Mit zunehmender Größe des Metalls gewinnen diese Wechselwirkungen im Vergleich zu den Wechselwirkungen des Metalls mit dem zentralen Kohlenstoffatom an Bedeutung (Koordinationsweisen:  $\eta^1$  in **3**,  $\eta^2$  oder  $\eta^4$  in **2** und  $\eta^6$  in **4**). Die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen spiegeln dies wieder: Die Natriumverbindung ist in Ether oder Toluol besser löslich als die Kaliumverbindung, was darauf hinweist, daß in ersterem Fall die Ketten durch Solvatation leichter gebrochen werden. Die Koordinationsspähre des Natriumatoms in **2** kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden—mit einer Bindung zum zentralen C-Atom und drei weiteren Bindungen zu Phenylgruppen. Nach unserer Kenntnis sind derartige Koordinationsverhältnisse in Organonatrium-Verbindungen bisher nicht beobachtet worden; man findet hingegen zwei  $\eta^6$ -Ph-Liganden in  $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHCPh}_2\text{Na}]\text{-OEt}_2$ <sup>[17]</sup>, zwei  $\eta^6$ - und einen  $\eta^2$ -Ph-Liganden in  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Na}_2][\text{Ph}_2\text{C}-\text{CPh}_2]$ <sup>[18]</sup> sowie zwei  $\eta^3$ - und zwei  $\eta^1$ -Ph-Liganden in  $\text{K}[(\text{PhCH}_2)_2\text{PMe}_2]$ <sup>[19]</sup>; in 1-Phenylcyclohexylnatrium · pmdta liegt ein  $\eta^6$ -Ph-Ligand vor<sup>[20]</sup>.

## Experimentelles

- 1: Eine Lösung von  $\text{MeLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL, 0.7 M) wurde zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von  $\text{NaOrBu}$  (13.8 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben. Die Mischung wurde auf 5 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 10 min gerührt. Der dabei entstandene weiße Niederschlag ( $\text{MeNa}$ ) wurde abfiltriert, mit eiskaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen (3 × 20 mL) und bei 0 °C mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL), tmen (10.0 mmol) und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$  (11.0 mmol) gerührt. Die Mischung wurde auf 20 °C erwärmt und 12 h gerührt. Die schwach trübe Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der farblose Rückstand mit Petrolether 40/60 (25 mL) gewaschen und aus kaltem Ether umkristallisiert. Schmp. 128–130 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{SiMe}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.43 (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.54 (s, 4 H), 1.69 (s, 12 H, tmen);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 3.9 ( $\text{CSi}_3$ ), 8.3 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 45.4, 56.6 (tmen);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  = –11.1.
- 2: Eine auf –10 °C gekühlte Lösung von  $(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{CH}$  (5.6 g, 13 mmol), in  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) wurde zu festem Methylnatrium (0.49 g, 13 mmol) gegeben, die Mischung langsam auf 20 °C erwärmt und 12 h gerührt. Die schwach trübe Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der blaßgelbe Rückstand mit Petrolether 40/60 gewaschen (4 × 40 mL) und aus heißem Toluol umkristallisiert. Man erhielt 2 in Form gelber, hexagonaler Plättchen. Schmp. = 195 °C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.00 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_2$ ), 6.93 (m, 3 H,  $p$ -C, Ph); 7.03 (m, 6 H,  $m$ -C, Ph), 7.79 (m, 6 H,  $o$ -C, Ph);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 6.4 ( $\text{CSi}_3$ ), 6.93 ( $\text{SiMe}_2$ ), 125.4, 126.3, 135.3, 155.1 (Ph);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  = –13.9.

Eingegangen am 6. Dezember 1993 [Z 6541]

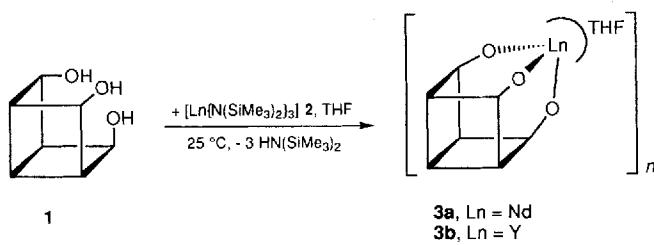
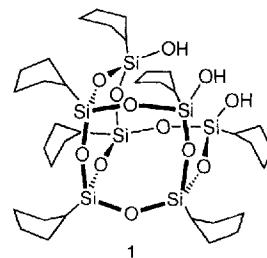
- [1] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 827.
- [2] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* 1984, 263, C23.
- [3] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stampfer, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 969.
- [4] E. Krause, A. von Grosse, *Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen*, Bonnraeger, Berlin, 1937, S. 76.
- [5] E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* 1990, 123, 1629; E. Weiss, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1501.
- [6] 1: Kristalldaten:  $\rho$   $\text{C}_{36}\text{H}_{96}\text{ON}_4\text{Na}_2\text{Si}_6$ .  $M$  = 815.7, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a$  = 13.986(4),  $b$  = 18.767(7),  $c$  = 20.895(4) Å,  $\beta$  = 93.15(2)°,  $U$  = 5476.1 Å<sup>3</sup>,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0.71069 Å,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 0.99 g cm<sup>–3</sup>,  $F(000)$  = 1816,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$  1.90 cm<sup>–1</sup>,  $T$  = 173 K. Von 4966 unabhängigen Reflexen wurden 2403 mit  $|F^2| > 2\sigma(F^2)$  zur Verfeinerung benutzt. Keine Korrektur bezüglich Absorption oder Kristallzersetzung. Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS-86. Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren unter Verwendung des Programms Enraf-Nonius-MOLEN; Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome mit  $U_{\text{iso}} = 1.3 U_{\text{eq}}$  des jeweils dazugehörigen Atoms in berechneten Positionen berücksichtigt.  $R$  = 0.095,  $R'$  = 0.070. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 1987, 27, 169.
- [8] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, L. Diansheng, T. Shun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1396.
- [9] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, C. A. McGahey, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 273.
- [10] F. Glockling, N. S. Hosmane, V. B. Mahale, J. J. Swindall, L. Magos, T. J. King, *J. Chem. Res.* 1977, (S) 116, (M) 1201.
- [11] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* 1991, 421, 175.
- [12] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1380.
- [13] 2: Kristalldaten  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NaSi}_3$ .  $M$  = 440.8, monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a$  = 9.413(5),  $b$  = 15.749(9),  $c$  = 33.211(18) Å,  $\beta$  = 91.46(5)°,  $U$  = 4921.8 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.19 g cm<sup>–3</sup>,  $F(000)$  = 1888,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0.71069 Å,  $\mu$  = 2.1 cm<sup>–1</sup>,  $T$  = 173 K. Von 4707 unabhängigen Reflexen wurden 2742 mit  $|F^2| > 2\sigma(F^2)$  zur Verfeinerung benutzt. Absorptionskorrektur (DIFABS) 1.36 max, 0.65 min. Strukturlösung und Verfeinerung wie für 1 ·  $R$  = 0.082,  $R'$  = 0.075 [6].
- [14] H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 1979, 168, 273.
- [15] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1390.
- [16] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, A. J. Jaggar, J. D. Smith, *Organometallics* 1994, 13, 753.
- [17] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1042.
- [18] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1685.
- [19] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrle, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* 1981, 114, 608.
- [20] S. Corbelin, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* 1991, 103, 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 825.

## Molekulare Siloxankomplexe der Seltenerdmetalle – Modellsysteme für silicatgetragerte Katalysatoren?\*\*

Wolfgang A. Herrmann\*, Reiner Anwander, Veronique Dufaud und Wolfgang Scherer

Die Herstellung realistischer molekularer Modelle für heterogene,  $\text{SiO}_2$ -getragerte Übergangsmetallkatalysatoren ist bis vor kurzem gescheitert<sup>[1]</sup>. Als vorteilhafte Modellsysteme haben sich neuerdings partiell kondensierte Oligosesquisiloxane bewährt<sup>[2]</sup>. Da Lanthanoid-dotierte Zeolithkatalysatoren technisch von erheblicher Bedeutung sind<sup>[3]</sup>, haben wir Oligosesquisiloxane  $[(c\text{-C}_5\text{H}_9)\text{Si}]_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  1 als molekulare Modelle in die Seltenerdchemie eingeführt<sup>[4]</sup>.

Als repräsentative Lanthanoide wählten wir Yttrium und Neodym. Die Metallkomplexe 3a, b können in quantitativen Ausbeuten nach der Silylaminidroute gemäß Schema 1 erhalten werden. Der Reaktionsverlauf kann anhand der Freisetzung des Silylamins verfolgt werden (GC/MS-Analyse). 3a, b sind in allen organischen Solventien, auch in *n*-Pentan, vorzüglich löslich. Charakterisiert wurden 3a, b elementaranalytisch und IR-spek-



Schema 1. Jede Ecke der Formelabbildung entspricht einer Cyclopentylsilicium-Gruppierung, jede Verbindungslinie zwischen den Ecken wird von einem Sauerstoffatom halbiert.

troskopisch (keine Edukt-typischen  $\nu(\text{SiO-H})$ -Banden bei ca. 3230 cm<sup>–1</sup>). Massenspektrometrische Untersuchungen (keine Signale < 300 °C) legten dimere Strukturen im Festkörper ( $n = 2$ ) wie bei den  $\text{Al}^{III}$ - und  $\text{Ti}^{III}$ -Komplexen<sup>[2a,b]</sup> nahe. Während die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren nicht schlüssig interpretierbar waren, enthielt das  $^{89}\text{Y-NMR}$ -Spektrum ein einzelnes Signal, gleichbedeutend mit dem Vorliegen einer einheitlichen Verbindung und nur einer chemischen Umgebung für das Y-Atom. Die Verschiebung von  $\delta$  = 196.9 ist typisch für Lanthanoid-Siloxide (vgl.  $[\text{Y}(\text{OSiMe}_2\text{tBu})_3(\text{THF})_3]$ ,  $\delta$  = 266.6<sup>[5]</sup>). Kristallisationsversuche mit gängigen Lösungsmitteln wie THF, Hexan und Benzol ergaben röntgenamorphe Kristalle. Mit Triphenylphosphinoxid als Hilfsligand konnten jedoch für 3b Einkristalle des Addukts 4 erhalten werden<sup>[6]</sup>. Abbildung 1 zeigt den Auf-

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Anwander, Dr. V. Dufaud, W. Scherer  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[\*\*] Lanthanoid-Komplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Firma Osram GmbH und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Postdoktoranden-Stipendium für V. D.) gefördert. Herrn Dipl.-Chem. F.-R. Klingan danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren. – 6. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, F. C. Munck, *J. Organomet. Chem.* 1993, 462, 163.