

## Kristallstruktur des Natrium-*tert*-butoxids, $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_9 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$ , ein neuer Strukturtyp mit nonameren und hexameren Assoziaten

Thomas Greiser und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 27. Dezember 1976

Die Titelverbindung kristallisiert monoklin (Raumgruppe *Cc*). Ihre Struktur wurde röntgenographisch bestimmt und bis  $R = 0.109$  verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält ein nonamer und ein hexamerer Assoziat. Im Gerüst des letzteren besetzen O- und Na-Atome alternierend die Ecken eines hexagonalen Prismas. Im Nonameren wird das O–Na-Skelett von zwei Hexagonen gebildet, zwischen denen noch drei O–Na-Paare liegen. Auf diese Weise sind alle O- und Na-Atome auf drei parallelen Ebenen angeordnet. Zusammen mit den außen liegenden *tert*-Butylgruppen resultiert ein fast kugelförmiges Assoziat. – Im Massenspektrum finden sich keine schwereren Fragmente als die des Heptameren. Dies konnte auch für Natriumtrimethylsilanolat gezeigt werden. Ferner wurden die Zellparameter und Raumgruppe dieser Verbindung bestimmt.

### Crystal Structure of Sodium *tert*-Butoxide,

### $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_9 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$ , a New Type of Structure with Nonameric and Hexameric Units

The title compound forms monoclinic crystals (space group *Cc*). Its structure has been determined by X-ray analysis and refined to  $R = 0.109$ . The asymmetric unit contains one nonameric and one hexameric unit. The latter has a skeleton with O and Na atoms alternately at the corners of a hexagonal prism. In the nonamer the O–Na skeleton is formed by two hexagons and three additional O–Na pairs between them. Thus these atoms are arranged on three parallel planes. Together with the external *tert*-butyl groups there results an almost spherical aggregate. – In the mass spectrum there exists no fragment heavier than the heptamer. This has also been shown for sodium trimethylsiloxide. Cell parameters and space group of this latter compound have also been determined.

Nach bisherigen Untersuchungen bilden die Alkalimethoxide  $\text{CH}_3\text{OM}$  ( $M = \text{Li}^{1)}$ ,  $\text{Na}^{2)}$ ,  $\text{K}^{3)}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}^{4)}$  Schichtstrukturen, während es bei großvolumigen Alkylgruppen zur Ausbildung von oligomeren Assoziaten mit annähernd kugelförmiger Gestalt kommt. So liegen in den kristallinen *tert*-Butoxiden<sup>5)</sup> und Trimethylsilanolaten<sup>6)</sup> des K, Rb

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. 1961, 4270. – <sup>1b)</sup> H. Dunken und J. Krause, Z. Chem. 1, 27 (1961).

<sup>2)</sup> E. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 332, 197 (1964).

<sup>3)</sup> E. Weiss, Helv. Chim. Acta 46, 2051 (1963).

<sup>4)</sup> E. Weiss und H. Alsdorf, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 206 (1970).

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr und H.-F. Grützmaker, Chem. Ber. 101, 3777 (1968). –

<sup>5b)</sup> E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühr, Angew. Chem. 79, 816 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 801 (1967).

<sup>6)</sup> E. Weiss, K. Hoffmann und H.-F. Grützmaker, Chem. Ber. 103, 1190 (1970).

und Cs Assoziat mit kubanartigen Strukturen  $[(CH_3)_3COM]_4$  bzw.  $[(CH_3)_3SiOM]_4$  vor. Tetramere Assoziat sind hier auch massenspektrometrisch in der Gasphase nachzuweisen.

In Fortführung dieser Arbeiten untersuchten wir nun das Natrium-*tert*-butoxid. Massenspektrometrisch war für Lithium-*tert*-butoxid bereits eine sechsfache Assoziation nachgewiesen<sup>7)</sup>. Dies ließ sich nunmehr auch für die Na-Verbindung röntgenographisch bestätigen; überraschenderweise existieren daneben aber auch *nonamere* Assoziat von einem bisher unbekanntem Bauprinzip. Ungewöhnlich ist ebenfalls die Tatsache, daß zwei verschiedene Strukturen nebeneinander im Kristall existieren.

### Röntgenstrukturuntersuchung von Natrium-*tert*-butoxid

Natrium-*tert*-butoxid wird aus benzolischer Lösung in Form monokliner quaderförmiger Kristalle erhalten. Vermessen wurde ein Einkristall von  $0.4 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$  auf einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Hilger and Watts).

Tab. 1. Atomparameter von  $[(CH_3)_3CONa]_9 \cdot [(CH_3)_3CONa]_6$  (Bezeichnung der Atome s. Abb. 3)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Na(1)	0.4080(4)	0.6964(5)	0.5967(6)	C <sup>a</sup> (141)	0.3418(13)	0.6878(17)	0.4393(23)
Na(2)	0.5436(4)	0.8594(5)	0.7092(6)	C <sup>a</sup> (142)	0.3305(11)	0.6223(24)	0.5068(29)
Na(3)	0.5967(4)	0.6944(5)	0.8154(6)	C <sup>a</sup> (143)	0.3852(15)	0.6162(28)	0.4394(25)
Na(11)	0.5150(4)	0.6955(5)	0.9048(6)	C <sup>a</sup> (151)	0.6014(10)	0.6038(22)	1.0469(20)
Na(22)	0.4572(4)	0.8622(4)	0.7896(7)	C <sup>a</sup> (152)	0.6112(13)	0.5495(14)	0.9721(20)
Na(33)	0.4025(4)	0.6923(4)	0.6798(6)	C <sup>a</sup> (153)	0.6682(14)	0.6013(24)	1.0038(21)
Na(14)	0.4777(4)	0.5908(4)	0.7037(6)	C <sup>a</sup> (161)	0.5467(14)	1.0155(17)	0.8398(22)
Na(15)	0.5909(4)	0.7953(4)	0.9316(6)	C <sup>a</sup> (162)	0.4748(20)	1.0228(14)	0.7893(27)
Na(16)	0.4322(4)	0.8632(5)	0.6137(6)	C <sup>a</sup> (163)	0.5339(22)	1.0363(24)	0.7347(29)
O(1)	0.5464(5)	0.8115(6)	0.6095(9)	Na(4)	0.2884(4)	0.6397(5)	1.0067(7)
O(2)	0.4809(5)	0.6255(7)	0.5838(8)	Na(5)	0.1818(5)	0.6727(5)	0.9313(7)
O(3)	0.6083(5)	0.8064(7)	0.8234(8)	Na(6)	0.2885(5)	0.7204(5)	1.1455(7)
O(11)	0.4552(6)	0.6283(7)	0.7948(9)	Na(44)	0.2112(4)	0.8971(6)	0.9918(7)
O(22)	0.5164(5)	0.8124(7)	0.9167(8)	Na(55)	0.3216(4)	0.8275(5)	1.0717(7)
O(33)	0.3936(5)	0.8109(7)	0.6713(9)	Na(66)	0.2101(4)	0.7834(5)	0.9508(7)
O(14)	0.4146(6)	0.6577(9)	0.5775(11)	O(4)	0.1547(6)	0.7841(7)	0.8982(9)
O(15)	0.5897(7)	0.6605(10)	0.5272(11)	O(5)	0.2294(6)	0.6709(8)	0.8744(9)
O(16)	0.4994(9)	0.9243(5)	0.7442(16)	O(6)	0.2380(6)	0.6385(7)	1.0626(9)
C(1)	0.5666(7)	0.5834(11)	0.6729(14)	O(44)	0.3421(9)	0.7184(8)	1.0972(9)
C(2)	0.4800(8)	0.8366(11)	0.5175(13)	O(55)	0.2693(6)	0.8296(7)	1.1271(9)
C(3)	0.6594(8)	0.8297(11)	0.8471(13)	O(66)	0.2652(6)	0.8644(8)	0.9455(9)
C(11)	0.4293(14)	0.5767(15)	0.8222(19)	C(4)	0.1036(7)	0.7993(12)	0.8505(15)
C(22)	0.5146(10)	0.8333(19)	0.9956(16)	C(5)	0.2312(12)	0.6239(19)	0.8110(13)
C(33)	0.3419(11)	0.8318(16)	0.6395(19)	C(6)	0.2256(9)	0.5792(12)	1.0949(12)
C(14)	0.3765(10)	0.6311(13)	0.4879(19)	C(44)	0.3988(11)	0.7103(15)	1.1420(18)
C(15)	0.6233(8)	0.6216(15)	0.9906(12)	C(55)	0.2761(9)	0.8720(15)	1.1930(15)
C(16)	0.5003(14)	0.9953(9)	0.7465(19)	C(66)	0.2726(14)	0.9153(15)	0.8924(18)
C(11)	0.5392(17)	0.5081(14)	0.6587(22)	C <sup>a</sup> (41)	0.0879(12)	0.8139(21)	0.7998(16)
C(12)	0.5627(17)	0.6090(16)	0.5927(23)	C <sup>a</sup> (42)	0.0874(11)	0.8489(20)	0.8962(25)
C(13)	0.6268(10)	0.5861(20)	0.7310(19)	C <sup>a</sup> (43)	0.0798(11)	0.7341(29)	0.8686(34)
C(111)	0.4594(13)	0.5099(15)	0.8232(29)	C <sup>a</sup> (51)	0.1739(15)	0.5972(20)	0.7706(21)
C(112)	0.4472(13)	0.5926(18)	0.9204(19)	C <sup>a</sup> (52)	0.2706(12)	0.5688(14)	0.8476(19)
C(113)	0.3747(12)	0.5696(21)	0.7953(21)	C <sup>a</sup> (53)	0.2292(26)	0.6604(29)	0.7499(28)
C(21)	0.4938(16)	0.7769(18)	0.4646(19)	C <sup>a</sup> (61)	0.2510(18)	0.5201(25)	1.0971(26)
C(22)	0.5359(14)	0.8720(22)	0.5418(14)	C <sup>a</sup> (62)	0.1677(11)	0.5657(23)	1.0538(26)
C(23)	0.4436(11)	0.8868(23)	0.4665(16)	C <sup>a</sup> (63)	0.2300(20)	0.5969(24)	1.1622(35)
C(221)	0.5265(12)	0.7771(17)	1.0574(16)	C <sup>a</sup> (441)	0.4086(16)	0.6715(19)	1.2264(22)
C(222)	0.4658(12)	0.8851(18)	0.9983(19)	C <sup>a</sup> (442)	0.4266(9)	0.7696(14)	1.1630(19)
C(223)	0.5630(14)	0.8925(16)	1.0369(18)	C <sup>a</sup> (443)	0.4036(13)	0.6445(28)	1.1113(29)
C(31)	0.6546(10)	0.8894(16)	0.7996(25)	C <sup>a</sup> (551)	0.2796(20)	0.8282(17)	1.2671(18)
C(32)	0.6808(11)	0.7772(19)	0.8284(28)	C <sup>a</sup> (552)	0.3209(13)	0.9181(16)	1.2332(32)
C(33)	0.6807(11)	0.8503(25)	0.9468(27)	C <sup>a</sup> (553)	0.2311(16)	0.8966(25)	1.1716(32)
C(311)	0.3472(12)	0.9020(16)	0.6978(23)	C <sup>a</sup> (661)	0.2486(13)	0.9851(14)	0.9157(23)
C(312)	0.3103(8)	0.7684(13)	0.6499(20)	C <sup>a</sup> (662)	0.2505(12)	0.9057(15)	0.8008(13)
C(313)	0.3146(10)	0.8555(18)	0.9487(16)	C <sup>a</sup> (663)	0.3211(16)	0.9372(21)	0.9477(37)

[539776 Tab. 1]

<sup>7)</sup> G. E. Hartwell und T. C. Brown, Inorg. Chem. 5, 1257 (1966).

Tab. 2. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Gemittelte Temperaturfaktoren aller Atomsorten). Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch exp[-(β11h² + β22k² + β33l² + 2β12hk + 2β13hl + 2β23kl) × 10⁻⁴ [(CH₃)₃CONa]₉

Table with 7 columns: Atome, β11, β22, β33, β12, β13, β23. Rows include Na, O, C, C(Me) for both [(CH3)3CONa]9 and [(CH3)3CONa]6.

Tab. 3. Abstände und Winkel in [(CH₃)₃CONa]₉ (links) und [(CH₃)₃CONa]₆ (rechts), Nummern der Bindungen s. Abb. 1

Large table with two main sections: left for [(CH3)3CONa]9 and right for [(CH3)3CONa]6. Each section has columns for Abstände in pm and Winkel in (°). Includes summary rows for Abstandsmittel and Winkelmittel am tert-C-Atom.

Die Zellparameter und ihre Standardabweichungen betragen: a = 3099.5(23) pm, b = 1937.8(14) pm, c = 1826.9(13) pm, β = 121.01(2)°, V = 9.4049 × 10³ pm³, ρröntg. = 1.018, Raumgruppe Cc; die große Elementarzelle enthält 60 Formeleinheiten.

Zur Strukturaufklärung wurden 3821 symmetrieunabhängige Daten (Θ/2Θ-Scan-Technik; Mo-Kα-Strahlung) herangezogen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden

( $\mu r = 0.027$ ). Die Struktur wurde unter Zuhilfenahme von Direktmethoden (MULTAN 74)<sup>8)</sup> gelöst. Mittels dreidimensionaler Fourier-Synthesen<sup>9)</sup> konnten die Lagen aller Atome (mit Ausnahme der 135 H-Atome) bestimmt werden.

LSQ-Verfeinerungsrechnungen (ORXFLS 3<sup>10)</sup>) ergaben bei Verwendung individueller isotroper Temperaturfaktoren einen *R*-Wert von 0.203. Die endgültige Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren lieferte einen *R*-Wert von 0.109 (ungewichtet, bezogen auf 3821 *F*-Werte). — Die Atomparameter, ihre thermischen Schwingungsparameter sowie die Atomabstände und -winkel sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt.

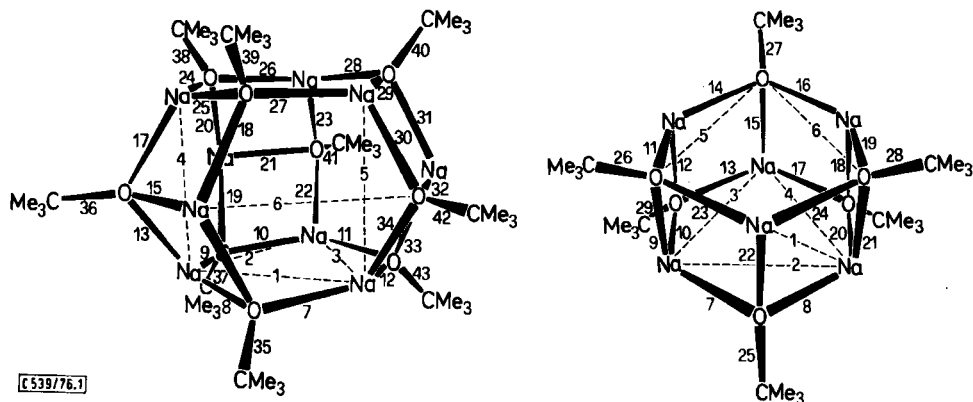


Abb. 1. Nonameres (A) (links) und hexameres Assoziat (B) (rechts) von Natrium-*tert*-butoxid

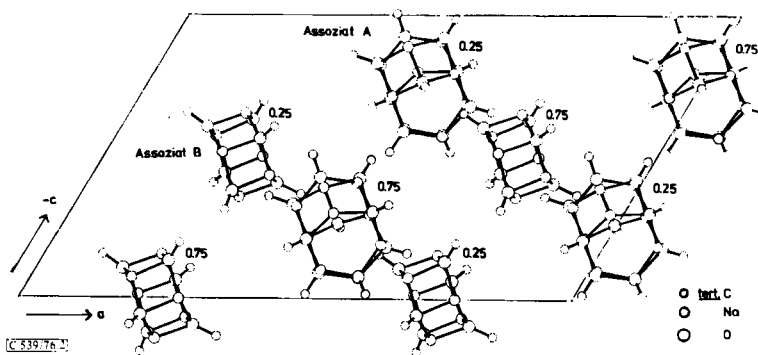


Abb. 2. Elementarzelle von  $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_9 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$   
(ohne Berücksichtigung der Methyl-C-Atome)

<sup>8)</sup> MULTAN 74. Modifiziertes Programmsystem nach G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971), von P. Main, M. M. Woolfson und L. Lessinger, Univ. of York, England, und G. Germain, J.-P. Declercq, Univ. de Louvain, Belgien.

<sup>9)</sup> ACFROUPAT. Unveröffentlichtes Programm, J. Kopf, Univ. Hamburg 1976.

<sup>10)</sup> ORXFLS-Rechenprogramm nach W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, J. A. Ibers, R. D. Ellison, C. K. Johnson, W. A. Thiessen und W. C. Hamilton, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.

Tab. 4. Beste Ebenen und Torsionswinkel in  
 $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_9 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$ 

Atome der Ebene 1	Abweichung (pm)	Atome der Ebene 2	Abweichung (pm)
Na(11)	-6.65	Na(1)	10.74
Na(22)	-6.42	Na(2)	11.09
Na(33)	-6.89	Na(3)	11.15
O(11)	6.93	O(1)	-10.73
O(22)	6.42	O(2)	-10.94
O(33)	6.60	O(3)	-11.31

Atome der Ebene 3	Abweichung (pm)	Atome der Ebene 4	Abweichung (pm)
Na(14)	0.73	Na(44)	14.33
Na(15)	1.72	Na(6)	13.47
Na(16)	1.08	Na(5)	14.11
O(14)	-0.65	O(55)	-13.71
O(15)	-1.40	O(4)	-14.38
O(16)	-1.48	O(6)	-13.82
C(14)	-5.62		
C(15)	-6.93		
C(16)	-3.39		

Atome der Ebene 5	Abweichung (pm)
Na(4)	-10.86
Na(66)	-11.31
Na(55)	-11.91
O(5)	11.06
O(44)	11.35
O(66)	11.67

Winkel zwischen den Ebenen (Torsionswinkel in Grad)

Ebene	1	2	3	4
2	0.0			
3	0.0	0.26		
4	179.55	179.57	179.47	
5	179.47	179.23	179.49	0.86

### Diskussion der Struktur

Wie bereits erwähnt, enthält die Elementarzelle nonamere (A) und hexamere (B) Assoziante im Verhältnis 1:1 (Abb. 1).

Abb. 2 zeigt die im Kristall alternierenden Schichten von A und B, wobei deren Mittelpunkte parallel zur *b*-Achse um jeweils *b*/2 gegeneinander versetzt sind.

Assoziat A,  $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_9$ 

Das Nonamere ist in Abb. 1 sowie als ORTEP-Zeichnung<sup>11)</sup> in Abb. 3 dargestellt. Es wird beidseitig durch zwei koplanare Na–O-Hexagone begrenzt. Aus den Ebenen (Tab. 4) herausgehoben sind die *tert*-C-Atome der Butylgruppen; die daran gebundenen C-Atome der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit hier und in den anderen Abbildungen nicht eingezeichnet.

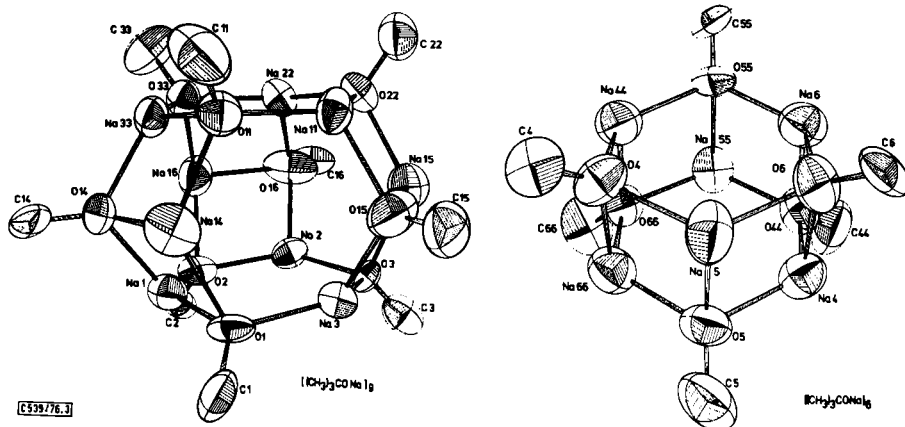


Abb. 3. Assoziat A,  $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_9$  (links), und B,  $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$  (rechts), ohne Berücksichtigung der Methyl-C-Atome

Zwischen den beiden Na–O-Hexagonen liegt ein größeres, unregelmäßiges Na–O-Sechseck. In diesem alternieren drei kurze (248 pm) und drei lange (403 pm) Na–O-Abstände. Nur die kurzen Abstände entsprechen Bindungen bzw. Ionenkontakten und sind ungefähr von gleicher Größe (Mittelwert 226 pm) wie die Na–O-Abstände in den beiden Hexagonen.

Somit hat jedes O-Atom drei benachbarte Na-Atome und ist selbst annähernd tetraedrisch koordiniert. Dabei treten an den Atomen O(1) bis O(3) und O(11) bis O(33) meist nur geringe Abweichungen vom tetraedrischen Valenzwinkel auf; lediglich ein Winkel [z. B. Na(1)–O(1)–Na(14)] ist stets erheblich kleiner [81,4(8)°]. An den Atomen O(14) bis O(16) des in der Mitte befindlichen unregelmäßigen Hexagons sind die Abweichungen erheblich größer. Grundsätzlich wird die Bindung zwischen Na und O als im wesentlichen ionisch angenommen.

Die O–C(*tert*)-Abstände (Nr. 35 bis 43 in Tab. 3) streuen wenig um den Mittelwert von 141 pm. An den *tert*-C-Atomen entsprechen die Valenzwinkel ziemlich gut dem Tetraederwinkel bei einem durchschnittlichen C–C-Abstand von 151 pm.

Das nonamere Assoziat stellt ein ziemlich voluminöses Gebilde dar. Es besitzt in seiner Mitte an den engsten Stellen einen Hohlraum mit einem Wirkungsradius von etwa 160 pm. Somit sind grundsätzlich Einschlüsse von kleinen Atomen oder Molekülen (z. B. Ar, Kr, Xe) denkbar.

<sup>11)</sup> ORTEP-Zeichenprogramm, C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.

**Assoziat B,  $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$** 

Die Na- und O-Atome in diesem Assoziat (Abb. 1 und 3) bilden zwei Hexagone, die zueinander parallel so angeordnet sind, daß sich jeweils Na und O gegenüberstehen. Damit ergeben sich für diese Atome die gleichen Koordinationsverhältnisse wie bei den nonameren Assoziaten.

Die mittleren Na—O- (224 pm), C—O- (141 pm) und C—C-Abstände (151 pm) entsprechen den analogen Werten von A (vgl. Tab. 3). Die beiden Na—O-Hexagone sind leicht gewellt. Bezogen auf die besten Ebenen (vgl. Tab. 4) treten signifikante Abweichungen von 10.86—14.38 pm auf.

Hexamere Assoziate existieren auch in der Gasphase, da sich im Massenspektrum  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_6\text{Na}_6^+$ -Fragment-Ionen ( $m/e = 576$ ) nachweisen lassen (vgl. Exp. Teil). Auch das Ion  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_6\text{Na}_7^+$  ( $m/e = 599$ ) wird noch beobachtet. Höhere Massenzahlen ließen sich nicht nachweisen (Einlaßtemperatur 175°C)<sup>12</sup>.

Lithium-*tert*-butoxid tritt nach bisherigen Messungen<sup>7)</sup> im Massenspektrum höchstens hexamer auf. Andererseits sind aus einer unvollständigen röntgenographischen Untersuchung<sup>13)</sup> die Zellparameter der Li-Verbindung bekannt:

Monoklin; Raumgruppe C2 oder *Cm*;  $a = 2963$  pm;  $b = 1767$  pm;  $c = 1032$  pm;  $\beta = 93^\circ$ ;  $Z = 36$ ;  $\rho_{\text{rönt.}} = 0.886$ .

Der Befund von 36 Formeleinheiten/Zelle kann nach unseren Ergebnissen durch das alleinige Vorliegen von vier nonameren Assoziaten erklärt werden.

Zu einem entsprechenden Ergebnis führen eigene röntgenographische Untersuchungen des Natriumtrimethylsilanolats.

**Röntgenographische Untersuchung von Natriumtrimethylsilanolat,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$** 

Natriumtrimethylsilanolat kristallisiert aus Hexan in Form flacher quadratischer Platten. Filmaufnahmen und Vermessung mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers ergaben folgende Zellkonstanten:

Orthorhombisch; Raumgruppe *Imm2*;  $a = 1346.1$  pm;  $b = 1335.9$  pm;  $c = 2969.5$  pm;  $V = 5.3399 \times 10^9$  pm<sup>3</sup>.

Die Kristallplättchen eigneten sich leider nicht für eine vollständige Strukturbestimmung. Selbst eine genaue Dichtemessung war bisher nicht möglich. Daher kann weder die Anzahl der Formeleinheiten/Zelle noch der Assoziationsgrad von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$  mit Sicherheit angegeben werden. Die Annahme von 36 Formeleinheiten in der Elementarzelle, entsprechend vier nonameren Assoziaten, ergibt eine plausible Dichte von  $\rho = 1.255$  gcm<sup>-3</sup>.

In der Gasphase sind massenspektrometrisch heptamere Assoziate nachzuweisen. Damit dürften analoge Verhältnisse wie beim Lithium-*tert*-butoxid vorliegen.

Somit liegt beim Natrium-*tert*-butoxid der wohl singuläre Fall vor, daß im festen Zustand zwei Assoziate unterschiedlicher Größe auftreten. Vergleichbare Beispiele scheinen nicht bekannt zu sein. Allenfalls kann auf seltene Verbindungen hingewiesen werden, in denen zwei verschiedene Konfigurationen (z. B. planar und tetraedisch in Bis(benzylidiphenylphosphin)dibromonickel(II)<sup>14)</sup>) nebeneinander existieren.

<sup>12)</sup> Das hier beschriebene, durch Kristallisation aus Benzol erhaltene Natrium-*tert*-butoxid ist mit der sublimierten Verbindung identisch (Pulverdiagramme).

<sup>13)</sup> K. Huml, Czech. J. Phys. B 15, 699 (1965).

<sup>14)</sup> B. T. Kilbourn, H. M. Powell und J. A. C. Darbyshire, Proc. Chem. Soc., London 1963, 207 (1963).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Zurverfügungstellung des Einkristalldiffraktometers und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel. Für die Aufnahmen der Massenspektren danken wir Herrn Prof. Dr. *W. König* und Fräulein *Meiners*, Inst. f. Org. Chemie der Universität Hamburg. Besonderer Dank gilt den Herren Dr. *J. Kopf* und Dr. *U. Behrens* für ihre Hilfe und Bereitstellung von Rechenprogrammen.

### Experimenteller Teil

Tab. 5. Bereinigtes 70 eV-Massenspektrum von  $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_9 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$   
(Einlaßtemp. 175°C; Basispeak bei  $m/e = 119$ )

$m/e$	Intensität (%)	Fragment-Ion <sup>+</sup>
599	1.6	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_6\text{Na}_7$
576	0.3	$[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$
503	75.7	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_5\text{Na}_6$
369	3.2	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_3[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]\text{Na}_4$
311	93.5	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_3\text{Na}_4$
215	54.5	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2\text{Na}_3$
177	4.5	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}][(\text{CH}_3)_2\text{CO}]\text{Na}_2$
119	100.0	$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]\text{Na}_2$
81	25.4	$(\text{CH}_3)_2\text{CONa}$
62	3.2	$\text{Na}_2\text{O}$
39	2.6	$\text{NaO}$

Tab. 6. Bereinigtes 70 eV-Massenspektrum von Natriumtrimethylsilanolat  
(Einlaßtemp. 170°C; Basispeak bei  $m/e = 135$ )

$m/e$	Intensität (%)	Fragment-Ion <sup>+</sup>
769	0.8	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_6\text{Na}_7$
695	1.3	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_6\text{Na}_7$
657	56.9	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_5\text{Na}_6$
545	4.2	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Na}_5$
471	2.4	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Na}_5$
433	85.6	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{Na}_4$
359	39.5	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{Na}_4$
321	8.5	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Na}_3$
247	14.8	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Na}_3$
232	2.7	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{Na}_3$
209	95.5	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{Na}_2$
135	100.0	$(\text{CH}_3)_3\text{OSiNa}_2$
120	2.8	$(\text{CH}_3)_2\text{SiONa}_2$
97	76.2	$(\text{CH}_3)_2\text{SiONa}$
67	2.4	$\text{NaOSi}$
39	2.7	$\text{NaO}$

a) *Natrium-tert-butoxid*,  $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_9 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]_6$ : Die Darstellung erfolgte nach bekannter Methode<sup>15)</sup> durch Auflösen von Na in  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  in Gegenwart von Hexan. Nach

<sup>15)</sup> Houben-Weyl-Müller, Methoden der organ. Chemie, Bd. 13/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.



beendeter Reaktion wird die trübe Lösung i. Vak. bis zur Trockene eingengt und der Rückstand anschließend zweimal bei  $140^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert. Die Lösung des Sublimats in warmem Benzol wird filtriert. Nach Einengen und Abkühlen des noch warmen Filtrats erhält man farblose quaderförmige Kristalle.

$\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{Na}_9\text{O}_9 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Na}_6\text{O}_6$  Ber. C 49.95 H 9.43 Na 23.92 O 16.65  
[865.1 (nonamer) · 576.7 (hexamer)] Gef. C 47.17 H 9.44 Na 24.10 O 16.92

b) *Natriumtrimethylsilanolat*,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ : Natrium wird in frisch vorbereitetem  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  aufgelöst. Die trübe Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand zweimal bei  $110^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert. Man löst das Sublimat in Hexan, filtriert, engt ein und läßt 4 Wochen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation stehen.

$\text{C}_{27}\text{H}_{81}\text{Na}_9\text{O}_9\text{Si}_9$  (1009.7) Ber. C 32.1 H 8.1 Gef. C 31.8 H 8.1

[539/76]