

Polycyclische Silylamide mit λ^3 -Li und λ^3 -Tl

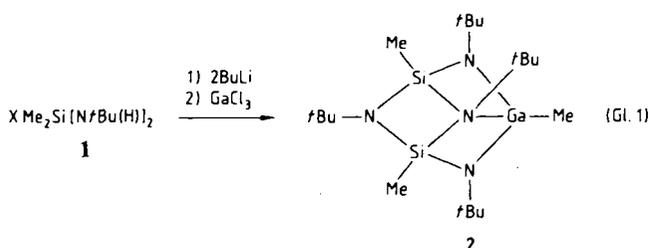
Michael Veith*, Friedrich Goffing und Volker Huch

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

Eingegangen am 17. November 1987

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(*tert*-butylamino)-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadisiletidin kann in zwei stereochemisch unterschiedlichen Formen erhalten werden: in der *cis*-Verbindung **3a** stehen die Methyl- bzw. *tert*-Butylaminosubstituenten am Silicium auf derselben Seite des zentralen Si_2N_2 -Vierringes, während sie in der *trans*-Verbindung **3b** entgegengesetzte Positionen einnehmen. Die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen lassen sich durch einwertige Metalle wie Lithium oder Thallium(I) ersetzen. Geht man dabei von der *cis*-Verbindung **3a** aus, so entsteht ein molekularer Polycyclus mit einem cubanartigen $\text{Si}_2\text{N}_4\text{M}_2$ -Gerüst, was durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden kann. Sowohl im Lithiumderivat **5a** als auch in der Thallium-Verbindung **6** sind die beiden im Polycyclus befindlichen Metallatome jeweils von 3 Stickstoffatomen pyramidal koordiniert. Während für das Thalliumatom eine formale Edelgaskonfiguration entsteht, sind die λ^3 -Li-Atome elektronisch und koordinativ ungesättigt: im Festkörper wirkt sich diese Tatsache in einer „Dimerisierung“ der Moleküle **5a** aus, wobei C–H...Li-„Kontakte“ zustande kommen. Das *trans*-konfigurierte Isomer **3b** reagiert mit Butyllithium zu einem tricyclischen System **5b**, in dem die Lithiumatome durch ein zusätzliches Ethermolekül koordiniert werden. Die Koordinationszahl an den Lithiumatomen ist ebenso 3, aber die Figur ist trigonal planar. Besonders auffallend ist der kurze Li–N(2)-Abstand mit 188(3) pm, was mit der sp^2 -Hybridisierung am Metallatom zu erklären ist.

Setzt man Galliumtrichlorid mit dem Dilithiumsalz des Bis(amino)silans **1** um (Gl. 1), erhält man überraschenderweise nicht den erwarteten einfachen $\text{Si}_2\text{N}_2\text{Ga}$ -Vierring, sondern die polycyclische Verbindung **2**^{1,2}.



Wie aus der Röntgenstrukturanalyse^{1,2} an **2** hervorgeht, nehmen die Stickstoff-, Silicium- und Galliumatome die Ecken eines stark verzerrten Würfels ein, wobei eine Ecke jedoch unbesetzt bleibt (*seco*-Norcuban-Struktur). Es fällt auf, daß von den vier Stickstoffatomen nur eines vierbindig ist.

Es schien uns in diesem Zusammenhang reizvoll zu untersuchen, ob zu **2** ähnliche Moleküle existieren, bei denen *sämtliche* Stickstoffatome koordinativ beansprucht werden, so daß eine cubanartige Anordnung resultiert (zu einer all-

Polycyclic Silylamides with λ^3 -Li and λ^3 -Tl

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(*tert*-butylamino)-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadisiletidine can be obtained in two different stereochemical forms: in the *cis* compound **3a** the methyl or *tert*-butylamino substituents on the silicon are on one side of the central Si_2N_2 four-membered ring, while in the *trans* compound **3b** they are on opposite sides. The hydrogen atoms at the nitrogen atoms can be replaced by univalent lithium or thallium(I) atoms. Starting from the *cis* compound **3a**, a molecular polycycle is obtained. As confirmed by X-ray structure determinations, the $\text{Si}_2\text{N}_4\text{M}_2$ skeleton is cubane-like. In the lithium derivative **5a** and the thallium compound **6** both of the metal atoms within the cage are pyramidally coordinated by three nitrogen atoms. In contrast to the thallium atoms which have a rare gas electron environment, the λ^3 -lithium atoms are electronically and coordinatively unsaturated. In the solid this fact induces "dimerization" of the molecules **5a** resulting in C–H...Li "contacts" to each lithium. The *trans* isomer **3b** reacts with butyllithium to form a tricyclic compound **5b**, in which the lithium atoms are further coordinated by one ether molecule. A coordination number of 3 is therefore found at the lithium atoms: contrary to the *cis* isomer **5a** the figure around lithium is trigonal planar. The Li–N(2) distance within **5b** is remarkably short [188(3) pm], which probably results from the sp^2 -hybridization at the metal.

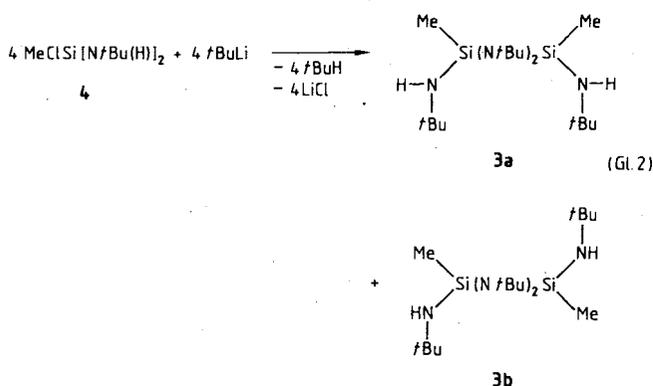
gemeinen Ausführung dieses Themas vgl. auch Lit.³). Der 2 zugrunde liegende „Ligand“ $(\text{MeSi})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2[\text{N}^t\text{Bu}(\text{H})]_2$ (**3**) läßt sich zwar durch vorsichtige Methanolyse von **2** erhalten^{1,2}, fällt aber auf diesem Wege – bezogen auf die Ausgangsprodukte – nur in geringer Ausbeute an. Es galt daher, alternative Syntheseverfahren für das polycyclische Silazan **3** zu finden. Als zum „Einbau“ in das Silazan besonders geeignet erschienen uns wegen ihrer Elektrophilie die Metalle Lithium und Thallium in der Oxidationsstufe +I.

Da beide Atome sich in ihrer Elektronenkonfiguration grundlegend unterscheiden, erwarteten wir auch Auswirkungen auf die strukturellen und chemischen Eigenschaften der darzustellenden Polycyclen.

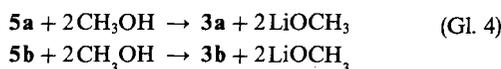
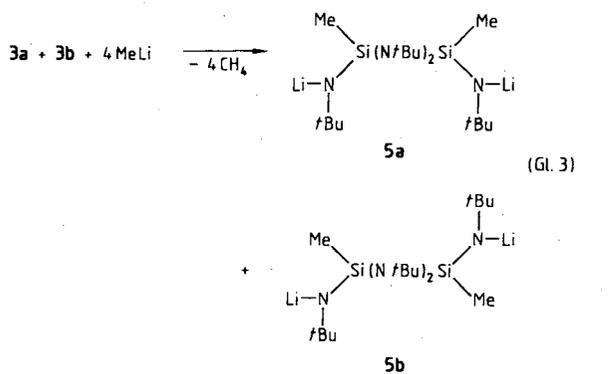
Synthesen und ^1H -NMR-Spektren

Setzt man Bis(*tert*-butylamino)chlormethylsilan (**4**) bei Raumtemperatur mit einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan um, so entstehen in hoher Ausbeute (93%) die Isomeren **3a** und **3b** (Gl. 2).

Das Verhältnis von **3a** zu **3b**, bestimmt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, liegt etwa bei 3:1. Über physikalische Methoden läßt sich das *cis*-Isomere nur schwer vom *trans*-Isomeren trennen. Derivatisiert man je-

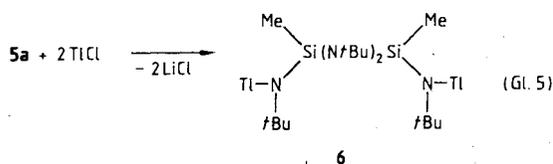


doch **3a** und **3b** durch Überführung in die Lithiumsalze **5a** und **5b** (Gl. 3), so kann man durch fraktionierende Kristallisation **5a** in Lösung anreichern, während **5b** teilweise ausfällt. Die beiden Lithiumsalze lassen sich — nach ihrer Trennung mittels Hochvakuumsublimation — durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Methanol wieder in **3a** und **3b** zurückführen (Gl. 4).



Abschließende Destillation oder Sublimation liefert jeweils isomerenreines **3a** und **3b**.

Die Lithiumverbindung **5a** dient als Ausgangsstufe zur Synthese der entsprechenden Thalliumverbindung **6** durch einfache Umsetzung mit Thalliumchlorid (Gl. 5).



Wie bereits ausgeführt, lassen sich **3a** und **3b** auf Grund ihrer unterschiedlichen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erkennen. Die Zuordnung der Spektren zum jeweiligen Isomeren geht auf die Röntgenstrukturuntersuchungen der Lithiumderivate zurück (siehe nächstes Kapitel), wobei wir annehmen, daß während der Umwandlung von **3a** und **3b** in die jeweiligen

Lithiumverbindungen **5a** bzw. **5b** keine Isomerisierungen auftreten.

Während für **3a**, **3b**, **5a** und **5b** die erwarteten Signalfolgen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gefunden werden (2 Resonanzen für die unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen und eine Resonanz für die Methylsilylgruppe), ist das Spektrum von **6** wesentlich komplexer. Die Signale für die *tert*-Butylgruppen sind jeweils zu Triplets aufgespalten (Integrationsverhältnis = 1:2:1). Beim Abkühlen der Probe im NMR-Spektrometer von 300 K bis 200 K bleibt die eine Triplett-Signalgruppe bei 1.39 ppm unverändert, während bei der anderen (1.20 ppm) das mittlere Signal immer breiter wird, so daß man den Eindruck hat, es könnte sich um ein Pseudotriplett handeln, das aus zwei überlagerten Dubletts resultiert.

Letzterer Befund läßt sich auf der Grundlage der Molekülstruktur von **6** befriedigend erklären. Das Triplett bei 1.39 ppm kommt offenbar durch Kopplung der beiden Thalliumatome im Molekül **6** mit den Wasserstoffatomen der hierzu „spiegelsymmetrisch“ liegenden *tert*-Butylgruppen zustande [Tl besitzt die Isotope ^{203}Tl (natürliche Häufigkeit 29.5%) und ^{205}Tl (70.5%) mit jeweiligem Kernspin $\frac{1}{2}$, wobei die Kopplungskonstanten der beiden Isotope sich meist kaum unterscheiden^{4,5)}]. Die gefundene Kopplungskonstante von 7.1 Hz läßt sich gut mit den Kopplungskonstanten von $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{TlCl}$ ($^4J_{\text{Tl-H}} = 14 \text{ Hz}$ ⁶⁾ oder $(\text{CH}_3)_2\text{TlN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($^4J_{\text{Tl-H}} = 8.5 \text{ Hz}$ ⁴⁾) vergleichen, bei denen ebenfalls formale Kopplungen über 4 Bindungen auftreten.

Das Pseudotriplett müßte auf Grund der Kristallstruktur dadurch entstehen, daß die beiden zu den verbleibenden *tert*-Butylgruppen chemisch unterschiedlichen Thalliumatome etwa gleiche Kopplungskonstanten besitzen, obwohl eines der Atome formal über 4 Atome ($^4J_{\text{Tl-H}}$), und das andere über 6 Atome hinweg koppelt ($^6J_{\text{Tl-H}}$) (Kopplungskonstante etwa 9.5 Hz; Kopplung über den Raum). Bemerkenswert ist auch, daß bei Änderung der Meßfrequenz (Übergang von 80-MHz- auf 400-MHz-Spektrometer) die Kopplungen verschwinden^{7,8)}. Der Grund hierfür liegt in der Halbwertsbreite der Signale, die bei 400 MHz 10 bzw. 15 Hz betragen, und damit die Kopplungen von 7.1 Hz–9.5 Hz überdecken. Die Halbwertsbreitenänderung im 400-MHz-Spektrum kann ihren Ursprung in einem dynamischen Effekt haben, der durch die „Rotation“ der *tert*-Butylgruppen entsteht. Ganz allgemein erhöht sich nämlich mit steigender Meßfrequenz die Koaleszenztemperatur für den Austausch energetisch gleicher Gruppen⁷⁾. Im Falle von **6** kommt man in die Nähe der Koaleszenz der Methylgruppen in der *tert*-Butylgruppe bei Rotation um die N–C-Bindung, was eine Signalverbreiterung zur Folge hat (zur eingeschränkten Rotationen von *tert*-Butylgruppen vgl. Lit.⁸⁾).

Die Moleküle **5a**, **5b** und **6** besitzen auf Grund ihrer Spektren jeweils mindestens ein Symmetrieelement [$\bar{1}(i)$, $2(C_2)$ oder $m(C_s)$], das sich bei **5b** und **6** in den Festkörperstrukturen wiederfindet. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß diese Moleküle im festen wie im gelösten Zustand gleiche Strukturen besitzen. Nach Molmassenbestimmung in Benzol liegt **5a** monomer vor, während im Festkörper eine bimolekulare Assoziation gefunden wird (s. u.).

Molekül- und Kristallstrukturen von 5a und 5b · [Et₂O]₂ und 6

In Tab. 1 sind die wichtigsten Zahlenwerte der Kristall- und Strukturbestimmungen von 5a, 5b und 6 aufgeführt. Die Strukturfaktorrechnungen wurden mit dem SHELX-System⁹⁾ durchgeführt. Die Vergleiche zwischen F_o und F_c und anisotrope Temperaturfaktoren sind hinterlegt¹⁰⁾, während die Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren im experimentellen Teil enthalten sind (Tab. 5). Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2–4 angegeben. Der relativ schlechte R-Wert von 5b ist auf eine Lagestatistik des Ethermoleküls und einer tert-Butylgruppe zurückzuführen: auf Grund der geringen Datenmenge (schwache Intensitäten) läßt sich jedoch eine Modellrechnung mit „Split“-Atom-Lagen nicht physikalisch sinnvoll durchführen, weswegen wir auf weitergehende Verfeinerungen verzichteten.

Tab. 1. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung für die Verbindungen 5a, 5b · [Et₂O]₂ und 6

	5a	5b · [OEt ₂] ₂	6
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c	C2/c
a [pm]	1061.5(8)	2427(2)	1934(1)
b [pm]	1453(1)	875.2(8)	892.5(9)
c [pm]	1752(1)	1742(1)	1818(1)
α [Grad]	74.54(6)	90	90
β [Grad]	86.39(6)	102.08(7)	122.52(7)
γ [Grad]	71.69(6)	90	90
V [10 ³ · pm ³]	2474.3	3599.3	2645.3
Z	4	4	4
D _x [g/cm ³]	1.033	0.983	1.957
Kristallgröße [mm ³]	0.3 · 0.2 · 0.4	0.3 · 0.4 · 0.3	0.3 · 0.5 · 0.3
Diffraktometer	AED2 (Siemens)		
Mo-K α , LP-Korr.	ja	ja	ja
Verfeinerung der Gitterkonstanten	— 20° > 2 θ > 30° mit 18–20 Reflexen		
Scan	ω/θ	ω/θ	ω/θ
Gemessener 2 θ -Bereich	3°–45°		
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Patterson/Schweratom
Gemessene Reflexe	7580	1946	1880
Verwendete Reflexe (o-Grenze)	6244 (4 σ)	1552 (4 σ)	1696 (2 σ)
Parameteranzahl	542	152	140
Anisotrope Temperaturfaktoren	Si, N, Li, C	Si, N, Li, C(1)–C(13), C(2), C(3)	Tl, Si, N, C
Isotrope Temperaturfaktoren	H	C(21)–C(2X'), O, C(4)–C(7), H	H
Max. Restelektronendichte [10 ⁻⁴ e pm ⁻³]	0.44	0.62	0.66
Gewichtsschema ^{a)} k ₁	1.3117	–	0.8417
k ₂	0.003497	–	0.007949
R-Wert	0.059	0.115	0.044

^{a)} k₁ · (σ_r² + k₂ F²)⁻¹

Die Kristallstruktur von 5a besteht aus einer dichtesten Packung von Molekülen, wobei auffällt, daß vier Moleküle in der triklinen Elementarzelle (Raumgruppe P $\bar{1}$) enthalten sind¹¹⁾. Jeweils zwei Moleküle treten zu Paaren zusammen, wie in Abb. 1 dargestellt. Innerhalb der Moleküle bilden die Lithium- und Siliciumatome ein verzerrtes Bisphenoid [z. B. Li(1), Li(2), Si(1) und Si(2)], in das ein zweites verzerrtes Bisphenoid aus 4 Stickstoffatomen [N(1), N(2), N(3), N(4)] hineingestellt ist. Insgesamt ergibt sich daraus eine stark verzerrte, würfelförmige Anordnung. Während die Silicium- und Stickstoffatome allesamt vierfach koordiniert sind, besitzen die Lithiumatome nur drei nächste Nachbarn in tri-

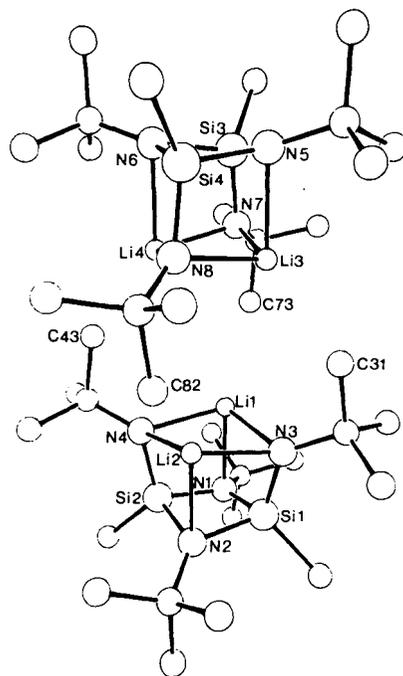


Abb. 1. Die beiden in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle befindlichen Moleküle 5a nach Röntgenstrukturanalyse

Tab. 2. Einige Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in 5a^{a)}

N(1)—Si(1)	176.1(3)	N(5)—Si(3)	177.2(3)
N(2)—Si(1)	176.8(4)	N(6)—Si(3)	176.5(4)
N(3)—Si(1)	168.3(3)	N(7)—Si(3)	169.3(3)
N(1)—Si(2)	174.9(4)	N(5)—Si(4)	176.5(4)
N(2)—Si(2)	176.6(3)	N(6)—Si(4)	177.3(3)
N(4)—Si(2)	169.2(3)	N(8)—Si(4)	169.3(3)
Li(1)—N(1)	217.8(7)	Li(3)—N(5)	214.7(7)
Li(1)—N(3)	207.7(7)	Li(3)—N(7)	211.9(7)
Li(1)—N(4)	207(1)	Li(3)—N(8)	210.0(8)
Li(2)—N(2)	215.2(7)	Li(4)—N(6)	217.5(7)
Li(2)—N(3)	207.2(9)	Li(4)—N(7)	206.0(9)
Li(2)—N(4)	211.3(8)	Li(4)—N(8)	213.0(8)
Mittelwerte:	Si—C 188.2(9), N—C 146.7(9), C—C 152(3)		
Intramolekulare nichtbindende Abstände:			
Si(2)··Si(1)	255.4(2)	Si(4)··Si(3)	256.2(2)
Li(1)··Li(2)	243(1)	Li(3)··Li(4)	244(1)
N(2)—Si(1)—N(1)	85.2(2)	Si(4)—N(5)—Si(3)	92.8(2)
N(3)—Si(1)—N(1)	106.7(2)	Li(3)—N(5)—Si(3)	84.1(2)
N(3)—Si(1)—N(2)	105.8(2)	Li(3)—N(5)—Si(4)	84.2(3)
N(2)—Si(2)—N(1)	85.7(2)	Si(4)—N(6)—Si(3)	92.8(2)
N(4)—Si(2)—N(1)	106.0(2)	Li(4)—N(6)—Si(3)	82.8(3)
N(4)—Si(2)—N(2)	106.5(2)	Li(4)—N(6)—Si(4)	84.2(2)
N(6)—Si(3)—N(5)	85.7(2)	Li(3)—N(7)—Si(3)	86.9(2)
N(7)—Si(3)—N(5)	106.6(1)	Li(4)—N(7)—Si(3)	88.2(2)
N(7)—Si(3)—N(6)	106.2(2)	Li(4)—N(7)—Li(3)	71.5(3)
N(6)—Si(4)—N(5)	85.7(2)	Li(3)—N(8)—Si(4)	87.5(2)
N(8)—Si(4)—N(5)	105.9(2)	Li(4)—N(8)—Si(4)	87.5(2)
N(8)—Si(4)—N(6)	106.5(2)	Li(4)—N(8)—Li(3)	70.5(3)
Si(2)—N(1)—Si(1)	93.4(2)	N(3)—Li(1)—N(1)	81.0(2)
Li(1)—N(1)—Si(2)	83.6(3)	N(4)—Li(1)—N(1)	80.6(3)
Li(1)—N(1)—Si(1)	83.1(2)	N(4)—Li(1)—N(3)	106.7(4)
Si(2)—N(2)—Si(1)	92.6(2)	N(3)—Li(2)—N(2)	81.3(3)
Li(2)—N(2)—Si(2)	84.2(2)	N(4)—Li(2)—N(2)	81.0(3)
Li(2)—N(2)—Si(1)	83.6(3)	N(4)—Li(2)—N(3)	105.4(3)
Li(1)—N(3)—Si(1)	88.2(2)	N(7)—Li(3)—N(5)	81.3(2)
Li(2)—N(3)—Li(1)	71.6(3)	N(8)—Li(3)—N(5)	81.1(2)
Li(2)—N(3)—Si(1)	88.2(2)	N(8)—Li(3)—N(7)	105.7(3)
Li(1)—N(4)—Si(2)	88.4(2)	N(7)—Li(4)—N(6)	81.5(3)
Li(2)—N(4)—Li(1)	70.9(3)	N(8)—Li(4)—N(6)	80.4(3)
Li(2)—N(4)—Si(2)	87.2(2)	N(8)—Li(4)—N(7)	106.8(4)
Mittelwerte:	C—Si—N 118(3), C—N—Si 132(2), C—C—N 111(2), C—C—C 108(2)		

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

gonal-pyramidalen Koordination. Die Li–N-Abstände liegen im Bereich von 206–217 pm (vgl. Tab. 2) und sind damit deutlich länger als $\lambda^4\text{N}-\lambda^3\text{Li}$ -Bindungslängen in Verbindungen, bei denen die Koordination um das Metallatom trigonal planar ist ($[\text{Li}(\text{NR}_2)\text{OEt}_2]_2$, R = Organyl bzw. Me_3Si , Li–N = 205–206 pm^{12,13}).

Die Bindungslängen und Winkel in **5a** sind auf sterische Erfordernisse zurückzuführen. Die Siliciumatome z. B. weichen den aufgezogenen Würfelwinkeln hauptsächlich dadurch aus, daß sie zwar innerhalb der Si_2N_2 -Ringe Winkel um 87° bilden, in den SiN_2Li -Ringen aber bis auf 3° an die Tetraederwinkel herankommen (Tab. 2). Dadurch kommen die Stickstoffatome N(3) und N(4) bzw. N(7) und N(8) auf einen relativ weiten Abstand zueinander (Winkel Li–N–Li nur 71°), die Lithiumatome andererseits auf einen relativ kurzen Abstand (Winkel N–Li–N um 106°). Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, daß die in **5a** beobachteten Li...Li Abstände von 243(1) bzw. 244 pm länger sind als bei Molekülen, in denen zumindest teilweise bindende Wechselwirkungen diskutiert werden (vgl. $\text{PhSi}[\text{N}(\text{tBu})\text{Li}]_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{tBu})\text{Li}]_2$ ¹⁴). Die Ringstruktur, der starke Elektronenabzug durch die Stickstoffatome und die oben diskutierten Spannungen legen nahe, daß allein geometrische Gründe für die Annäherung der Lithiumatome verantwortlich sind.

Betrachtet man Abb. 1 hinsichtlich der Annäherung der beiden Moleküle, so fällt auf, daß die Kohlenstoffatome C(73), C(82), C(31) und C(43) zu den Lithiumatomen Li(1–4) hinzeigen und die trigonale Koordination an den Lithiumatomen zu einer verzerrt tetraedrischen ergänzen. Die Abstände dieser Kohlenstoffatome, die das Zentrum von Methylgruppen darstellen, zu den Lithiumatomen liegen in einem Bereich von 256.2–270.9 pm.

Positioniert man rechnerisch an diesen Kohlenstoffatomen die Wasserstoffatome mit einem festgelegten C–H Abstand von 108 pm und Tetraederwinkeln, so ergeben sich sogar Li...H-Kontakte von 200 [Li(2)...H], 211 [Li(3)...H], 215 [Li(4)...H] und 224 pm [Li(1)...H]. Diese Abstände liegen in einem Bereich, wie sie für bindende Wechselwirkungen diskutiert (Cyclohexyllithium: 200–233 pm¹⁵), LiBMe_4 : 206–227 pm¹⁶) bzw. spektroskopisch nachgewiesen wurden (*n*-Butyllithium¹⁷). Wir folgern hieraus, daß die paarweise Anordnung der Moleküle **5a** im Kristall durch Li...H–C-Brückenbindungen ausgelöst wird. Es sei jedoch darauf verwiesen, daß die gefundenen „Dimere“ in Lösung wieder zerfallen, wie Molmassenbestimmungen von **5a** in Benzol beweisen (Exp. Teil).

In Abb. 2 ist als Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5b** das zentrosymmetrische Molekül dargestellt. Im Unter-

schied zu **5a** sind zwei Ethermoleküle an die Lithiumatome koordiniert. Man erhält drei kantenverknüpfte Vierringe (vgl. andere Beispiele in Lit.³), mit einem zentralen Si_2N_2 -Ring und zwei SiN_2Li -Ringen. Die Lithiumatome sind von zwei Stickstoff- und einem Sauerstoffatom trigonal planar koordiniert. Zwischen dem ebenfalls trigonal planar koordinierten Stickstoffatom N(2) und dem Lithiumatom findet man einen Bindungsabstand von 188(3) pm, während zum sp^3 -hybridisierten N(1) Bindungslängen von 218(3) pm auftreten (weitere Abmessungen vgl. Tab. 3). Vor allem der Li–N(2)-Abstand ist im Vergleich zu **5a** sehr kurz. Ähnlich kurze Bindungslängen werden für $\text{Li}(\text{NHC}_6\text{H}_2\text{tBu-2,4,6})(\text{tmeda})$ mit 189.5 pm beschrieben¹². Ab-initio-Rechnungen für das monomere LiNH_2 ergeben Bindungslängen von 175.3 pm, wobei der π -Bindungsanteil erheblich ist¹⁸. In diesem Sinne erscheint der gefundene Abstand in **5b** verständlich. Der Li–O-Abstand vergleicht sich gut mit Literaturwerten ähnlicher Verbindungen^{13,19}. Die Winkel N(1)–Si–N(2) und Si'–N(1)–Li sind wesentlich größer als der Tetraederwinkel (Tab. 3), ein Befund, der mit den sterischen Erfordernissen der *tert*-Butylgruppen erklärbar ist. Andererseits sind innerhalb der Ringe die Werte für die Winkel bei **5b** mit denen bei **5a** vergleichbar.

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$] in **5b** · $[\text{Et}_2\text{O}]_2$ ^{a,b}

N(1)–Si	177(1)	C(1)–N(1)	148(2)
N(1')–Si	178(1)	Li–N(2)	188(3)
N(2)–Si	164(1)	C(2)–N(2)	147(2)
C(3)–Si	188(1)	O–Li	201(3)
Li–N(1)	218(3)		
Mittelwert C–C	157(2)		
Intramolekulare nichtbindende Abstände:			
Li...Si	252(3)		
N(1')...N(1)	240(2)		
N(1')–Si–N(1)	84.9(5)	Li–N(1)–C(1)	103(1)
N(1)–Si–N(2)	105.9(5)	C(1)–N(1)–Si	129.1(9)
N(1')–Si–N(2)	120.8(5)	C(1)–N(1)–Si'	127.2(9)
C(3)–Si–N(1)	114.9(6)	Li–N(2)–Si	91.0(9)
C(3)–Si–N(1')	107.7(6)	Li–N(2)–C(2)	131(1)
C(3)–Si–N(2)	118.2(7)	C(2)–N(2)–Si	135(1)
Si–N(1)–Si'	95.1(7)	N(1)–Li–N(2)	84(1)
Li–N(1)–Si	78.6(8)	O–Li–N(1)	138(1)
Li–N(1)–Si'	113.9(8)	O–Li–N(2)	138(2)
Mittelwerte C–C–N	110.3(7)		
	C–C–C	108.7(6)	

^a) Bei den Standardabweichungen in Klammern wurden die Ungenauigkeiten der Ortskoordinaten berücksichtigt. – ^b) Die C-Atome der *tert*-Butylgruppe an N(2) und die C-Atome des Ethermoleküls blieben wegen der Unsicherheit in den Ortskoordinaten bei den Mittelwertbildungen unberücksichtigt.

Im Unterschied zu **5a** bildet die analoge Thalliumverbindung **6** keine dimeren Einheiten in der Elementarzelle. Das Molekül besitzt die kristallographische Punktsymmetrie $C_2(2)$ und seine intermolekularen Kontakte sind ausnahmslos durch van-der-Waals Kräfte bestimmt. In Abb. 3 ist das Molekül dargestellt; in Tab. 4 sind die Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Im Gegensatz zum Lithiumatom in **5a** besitzt das Thalliumatom in **6** ein nichtbindendes Elektronenpaar und erreicht nach Koordination durch die Stick-

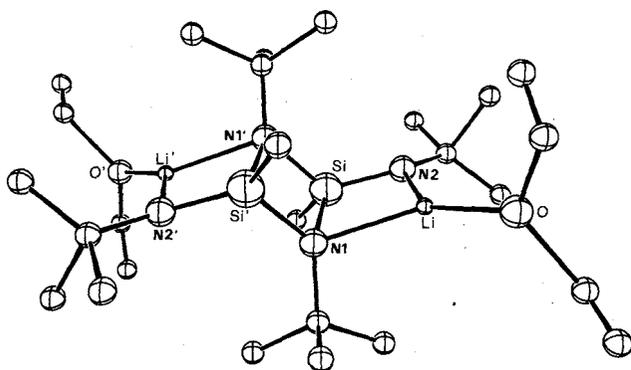


Abb. 2. Ansicht der „*trans*-Verbindung“ **5b** · $[\text{Et}_2\text{O}]_2$.

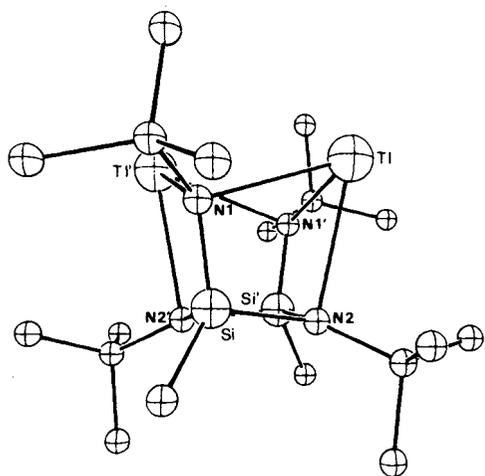


Abb. 3. Das Molekül 6 nach Röntgenstrukturanalyse (Die mit Strich markierten Atome ergeben sich aus den nicht markierten nach Anwendung der C_2 -Operation)

Tab. 4. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in 6^{a)}

N(1)–Tl	252.0(8)	N(2')–Si	181.1(9)
N(1')–Tl	266.4(8)	C(3)–Si	180(1)
N(2)–Tl	273.7(8)	C(1)–N(1)	141(1)
N(1)–Si	166.5(9)	C(2)–N(2)	157(1)
N(2)–Si	172.6(9)		
Mittelwert C–C 152.5(8)			
Intramolekulare nichtbindende Abstände:			
Tl...Tl	365.3(1)	N(1)...N(1')	325(1)
Si...Si	238.1(5)	N(2)...N(2')	259(1)
N(1)–Tl–N(1')	77.5(4)	C(1)–N(1)–Si	133.4(8)
N(1)–Tl–N(2)	62.3(4)	Si–N(1)–Tl	100.0(7)
N(1')–Tl–N(2)	62.2(4)	Tl–N(1)–Tl'	98.6(7)
N(1)–Si–N(2)	106.9(5)	Tl–N(1)–Tl'	89.6(5)
N(1)–Si–N(2')	106.6(5)	C(2)–N(2)–Tl	102.8(5)
C(3)–Si–N(2)	110.3(5)	C(2)–N(2)–Si	134.0(6)
C(3)–Si–N(2')	114.6(5)	C(2)–N(2)–Si'	137.2(6)
N(2)–Si–N(2')	93.8(5)	Si–N(2)–Si'	84.6(5)
C(3)–Si–N(1)	121.0(5)	Si–N(2)–Tl	90.7(5)
C(1)–N(1)–Tl	111.4(8)	Si'–N(2)–Tl	92.4(5)
C(1)–N(1)–Tl'	114.7(8)		
Mittelwerte C–C–N 109.7(4)			
C–C–C 109.4(4)			

^{a)} Bei den Standardabweichungen in Klammern wurden die Ungenauigkeiten der Ortskoordinaten berücksichtigt.

stoffatome die Edelgasschale des Radons. Aufgrund des wesentlich größeren Atom- bzw. Ionenradius im Vergleich zum Lithium [$r(M^+) = 164$ pm gegenüber 88 pm²⁰⁾] „wandern“ die Thalliumatome aus dem Polycyclus nach außen, was zu spitzen N–Tl–N-Winkeln führt (Tab. 4). Die abschirmende Wirkung der *tert*-Butylgruppen geht dadurch zumindest an den Metallatomen verloren. Erstaunlich ist der große Längenunterschied von 14.4 pm in den vom chemischen Standpunkt gleichen Bindungen Tl–N(1) und Tl–N(1') für den es keine molekulare Erklärung gibt (siehe auch weiter unten). Die nochmals längere Bindung N(2)–Tl geht auf den Einfluß der Siliciumatome am Stickstoffatom N(2) zurück (die Summe der Winkel Si–N(2)–Si', Si–N(2)–C(2) und Si'–N(2)–C(2) beträgt 351° , was einen hohen p-Anteil an der N(2)–Tl Bindung und damit schwache Donoreigenschaft des Stickstoffatoms N(2) bedeutet). Im

Tab. 5. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von 5a, 5b · [Et₂O]₂ und 6. Die B-Werte des Temperaturfaktors der Form $\exp(-B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)$ wurden nach Hamilton²⁸⁾ aus den u_{ij} -Werten der Atome¹⁰⁾ berechnet^{a)}

Verbindung 5a				
Atom	x	y	z	B (10 ⁴ pm ²)
Si(1)	0.5186(1)	0.22717(8)	0.33005(6)	3.04(7)
Si(2)	0.4247(1)	0.23542(8)	0.19683(7)	3.28(8)
Si(3)	0.1084(1)	0.81366(8)	0.20883(6)	2.74(7)
Si(4)	-0.0779(1)	0.74320(8)	0.27103(6)	2.83(7)
N(1)	0.5689(3)	0.2469(3)	0.2308(2)	3.5(2)
N(2)	0.3962(3)	0.1862(2)	0.2977(2)	3.6(2)
N(3)	0.382(3)	0.3411(2)	0.3440(2)	2.9(2)
N(4)	0.3175(3)	0.3532(2)	0.1696(2)	3.3(2)
N(5)	0.0428(3)	0.7843(2)	0.3046(2)	3.0(2)
N(6)	-0.0358(3)	0.8003(2)	0.1744(2)	3.1(2)
N(7)	0.2342(3)	0.7105(2)	0.2019(2)	3.0(2)
N(8)	-0.0097(3)	0.6177(2)	0.2846(2)	3.0(2)
Li(1)	0.4457(7)	0.4007(5)	0.2227(4)	3.7(5)
Li(2)	0.2720(7)	0.3373(5)	0.2207(4)	3.7(5)
Li(3)	0.1705(6)	0.6349(5)	0.3308(4)	3.3(4)
Li(4)	0.0945(7)	0.6501(5)	0.1779(4)	3.6(5)
C(1)	0.6930(4)	0.2576(3)	0.1931(3)	4.1(3)
C(11)	0.7772(8)	0.1626(6)	0.1798(7)	12.4(9)
C(12)	0.7671(8)	0.295(1)	0.2405(6)	12(1)
C(13)	0.6648(8)	0.3342(7)	0.1140(5)	12.9(9)
C(2)	0.3271(5)	0.1153(3)	0.3381(3)	4.7(4)
C(21)	0.4154(7)	0.0073(4)	0.3456(4)	7.3(5)
C(22)	0.2020(6)	0.1342(5)	0.2923(4)	7.1(5)
C(23)	0.2896(7)	0.1298(5)	0.4224(3)	6.8(5)
C(3)	0.4509(4)	0.3821(3)	0.4103(2)	3.4(3)
C(31)	0.3466(5)	0.4866(3)	0.3989(3)	4.3(3)
C(32)	0.4225(6)	0.3167(4)	0.4900(3)	5.6(4)
C(33)	0.5848(5)	0.3957(4)	0.4139(3)	5.4(4)
C(4)	0.2294(5)	0.4012(3)	0.1001(3)	4.3(3)
C(41)	0.3039(6)	0.4044(5)	0.0221(3)	6.5(5)
C(42)	0.1197(6)	0.3508(4)	0.1009(4)	6.4(5)
C(43)	0.1568(5)	0.5109(3)	0.0998(3)	4.8(3)
C(10)	0.6420(5)	0.1296(4)	0.4046(3)	5.4(4)
C(20)	0.4483(6)	0.1457(4)	0.1331(3)	5.8(4)
C(5)	0.0609(5)	0.8087(3)	0.3788(2)	3.9(3)
C(51)	0.2052(5)	0.8035(4)	0.3881(3)	5.9(4)
C(52)	-0.0311(6)	0.9128(4)	0.3790(3)	6.3(4)
C(53)	0.0280(6)	0.7316(4)	0.4495(3)	6.1(4)
C(6)	-0.1063(4)	0.8374(3)	0.0969(2)	3.5(3)
C(61)	-0.0058(6)	0.8290(4)	0.0303(3)	5.9(4)
C(62)	-0.1882(6)	0.9456(4)	0.0839(3)	6.8(4)
C(63)	-0.1969(6)	0.7744(5)	0.0923(3)	7.1(5)
C(7)	0.3680(4)	0.7040(3)	0.1732(3)	3.9(3)
C(71)	0.4462(5)	0.7379(4)	0.2250(4)	6.5(5)
C(72)	0.3680(6)	0.7643(4)	0.0876(3)	6.8(4)
C(73)	0.4439(4)	0.5946(3)	0.1755(3)	4.7(3)
C(8)	-0.0705(4)	0.5381(3)	0.3153(2)	3.5(3)
C(81)	-0.1251(6)	0.5391(4)	0.3980(3)	6.1(4)
C(82)	0.0334(4)	0.4361(3)	0.3235(3)	4.5(3)
C(83)	-0.1799(5)	0.5460(4)	0.2586(3)	5.8(4)
C(30)	0.1274(5)	0.9431(3)	0.1741(3)	4.6(3)
C(40)	-0.2531(4)	0.8005(4)	0.3008(3)	5.1(4)
Verbindung 5b · [Et ₂ O] ₂				
Si	0.7107(2)	0.1657(4)	0.4570(2)	4.4(2)
N(1)	0.7386(4)	0.196(1)	0.5580(5)	4.3(6)
N(2)	0.6437(4)	0.210(1)	0.4426(6)	5.1(7)
C(1)	0.7437(7)	0.088(2)	0.6242(9)	6.1(1)
C(11)	0.7569(9)	0.180(2)	0.7015(8)	9.1(1)
C(12)	0.6882(7)	-0.003(2)	0.620(1)	8.1(1)
C(13)	0.7927(8)	-0.026(2)	0.625(1)	8.1(1)
C(2)	0.5924(7)	0.165(2)	0.3860(9)	7.1(1)
C(21)	0.553(2)	0.319(5)	0.366(3)	9.1(1)
C(22)	0.547(2)	0.107(6)	0.439(2)	10.1(1)
C(23)	0.605(1)	0.155(5)	0.296(2)	8.8(8)
C(21')	0.573(2)	0.004(5)	0.404(3)	10.1(1)
C(22')	0.579(3)	0.30(1)	0.322(5)	15.2(2)
C(23')	0.540(3)	0.225(9)	0.405(4)	12.2(2)
C(2X')	0.598(2)	0.056(7)	0.322(4)	10.2(2)
C(3)	0.7305(7)	-0.022(2)	0.4178(9)	7.1(1)
Li	0.653(1)	0.287(3)	0.546(1)	7.2(2)
O	0.6090(5)	0.408(2)	0.6101(7)	9.8(4)
C(4)	0.602(2)	0.578(4)	0.597(2)	8.3(9)
C(5)	0.599(1)	0.628(4)	0.536(2)	6.9(8)
C(6)	0.556(2)	0.279(5)	0.658(2)	10.1(1)
C(7)	0.591(2)	0.334(6)	0.692(3)	12.1(1)
Verbindung 6				
Tl	0.98765(3)	1.11918(5)	0.14979(3)	4.36(6)
Si	0.9224(2)	0.8418(3)	0.2128(2)	2.8(2)
N(1)	0.8941(5)	1.022(1)	0.1998(6)	3.7(6)
N(2)	0.9930(5)	0.819(1)	0.1799(6)	3.5(7)
C(3)	0.8407(7)	0.697(2)	0.1714(9)	5.1(1)
C(1)	0.8134(9)	1.096(2)	0.1618(9)	6.1(1)
C(11)	0.7585(8)	1.058(2)	0.0656(9)	7.1(1)
C(12)	0.827(1)	1.262(2)	0.173(1)	7.1(1)
C(13)	0.772(1)	1.038(2)	0.212(1)	9.2(2)
C(2)	0.9845(7)	0.747(1)	0.1018(7)	3.8(9)
C(21)	1.0557(9)	0.790(2)	0.0943(9)	6.1(1)
C(22)	0.9058(8)	0.787(2)	0.0198(7)	5.1(1)
C(23)	0.986(1)	0.576(2)	0.112(1)	6.1(1)

^{a)} Von 1.0 abweichende Besetzungsfaktoren der Atome von 5b · [OEt₂]₂: C(4–7), C(21–23), C(21), C(22) = 0.5; C(23'), C(2X') = 0.25.

Benztriazolothallium(I) besitzt das Thalliumatom eine 3+3-Koordination, wobei wegen der höheren Koordinationszahl die kürzesten Tl–N-Abstände noch länger sind als bei **6** (272.5–279 pm)²¹.

Ähnlich wie die Tl–N(1)- bzw. Tl–N(1')-Abstände differieren auch die entsprechenden Abstände Si–N(2) und Si–N(2') (Tab. 4). Wir vermuten intermolekulare Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen als Ursache für diese Verzerrungen. Wegen der speziellen Lagen der Moleküle im Kristall kann eine gegenseitige Ausrichtung nur durch „ein Nachgeben“ im Molekülgerüst erreicht werden. Die in der Struktur gefundenen kürzesten van-der-Waals-Kontakte scheinen diese Vermutung zu bestätigen.

Der Abstand der beiden Thalliumatome Tl und Tl' in **6** ist nur um 24.5 pm größer als derjenige zwischen zwei Atomen im Metall²⁰, dennoch ist eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen auszuschließen. Ähnliche bzw. auch kürzere Tl–Tl-Abstände findet man bei Thallium(I)-dialkylthiocarbamaten (347–354 pm)^{22,23} und in den ternären Verbindungen TlGaX₂ bzw. TlInX₂ (X = S, Se, Te) (340–372 pm)²⁴. Wie in den zitierten Fällen muß man für die Annäherung der Thalliumatome Chelateffekte bzw. einen starken Elektronenabzug und damit kleineren Atomradius am Tl annehmen. Ein Indiz für diesen Elektronenabzug ist im übrigen (entsprechend wie bei **5a** auch) in der kurzen N(1)–Si-Bindung zu sehen (Tab. 4).

Experimenteller Teil

Zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden alle Reaktionen unter Stickstoff als Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt. – Für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren verwendeten wir Bruker-Geräte (WP 80, 80 MHz; AM 400, 400 MHz); für die Massenspektren ein Finnigan-MAT-311-Spektrometer. – Die Kristallparameter wurden an Weissenberg- und Buerger-Kameras bestimmt und am Diffraktometer verfeinert. Den berechneten Strukturformfaktoren liegen die Atomformfaktoren des SHELX-Systems⁹, bzw. im Falle von Li und Tl diejenigen der Int. Tables²⁵ zugrunde. – C,H,N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch. Zur quantitativen Bestimmung der anderen Elemente wurden naßchemische Analysemethoden angewandt.

Bis(tert-butylamino)chlormethylsilan^{26,27} (**4**): Zu einer Lösung von 210 ml (2 mol) *tert*-Butylamin in 400 ml Hexan tropft man 56 ml (0.475 mol) Methyltrichlorsilan in 50 ml Hexan und kocht anschließend 4 h unter Rückfluß. Nach Abtrennen des farblosen Niederschlags wird zunächst das Lösungsmittel und aus dem Rückstand 90 g (85%) **4** als klare farblose Flüssigkeit abdestilliert; Sdp. 63°C/6 Torr. – ¹H-NMR (Benzol, 30°C): δ = 0.43 (s; 3H, SiCH₃), 1.14 (s; 18H, CCH₃).

cis/trans-1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(tert-butylamino)-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadisiletidin (**3a/3b**): Eine Lösung von 83.56 g (0.375 mol) **4** in 600 ml Hexan versetzt man unter Eiskühlung langsam mit 250 ml einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium (0.375 mol) in Pentan. Nach Entfernung der Kühlung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und danach noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem farblosen, öligen Rückstand destillieren 65 g (93%) **3a/3b** als Isomerengemisch, Sdp. 65°C/0.001 Torr. – ¹H-NMR (Benzol, 30°C): **3a**: δ = 0.37 (s; 6H, SiCH₃), 1.25 (s; 18H, CCH₃), 1.37 (s; 18H, CCH₃); **3b**: δ = 0.36 (s; 6H, SiCH₃), 1.27 (s; 18H, CCH₃), 1.39 (s; 18H, CCH₃); *cis:trans* = 3:1 (nach ¹H-NMR-Spektrum bestimmt).

1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-2,8-dimethyl-1,3,5,7,2,8,4,4λ³,6λ³-tetraazoniadisiladithiapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan (**5a**): Eine Lö-

sung von 65 g (174 mmol) der Isomeren **3a/3b** in 220 ml Hexan versetzt man langsam mit 217.5 ml einer 1.6 M Lösung von Methylolithium (348 mmol) in Diethylether, rührt 3 h, kocht 2 h unter Rückfluß und kondensiert den Ether ab. Dabei fällt bei 0°C ein farbloser Niederschlag aus (überwiegend polymere *trans*-Dilithiumverbindung), der nach 24 h abgetrennt wird. Durch Umsetzung der verbleibenden Lösung mit 15 ml Methanol/50 ml Hexan erhält man nach Aufarbeitung 42 g (65%) der an *cis*-Isomeren angereicherten Verbindungen **3a/3b** (Verhältnis *cis:trans* 85:15, aus ¹H-NMR-Spektrum bestimmt). Zu einer Lösung von 4.7 g (12.6 mmol) des an **3a** reicheren Isomerengemisches **3a/3b** in 20 ml Hexan gibt man 10.96 ml einer 2.1 M (25.2 mmol) Lösung von Butyllithium in Hexan und kocht 12 h unter Rückfluß. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels lassen sich aus dem Rückstand durch Sublimation 3.09 g **5a** (75% bezogen auf den Anteil von **3a**) abtrennen; Schmp. 103°C, Subl.-P. 65°C/0.001 Torr. – ¹H-NMR (Benzol, 30°C): δ = 0.66 (s; 6H, SiCH₃), 1.17 (s; 18H, CCH₃), 1.27 (s; 18H, CCH₃). – MS (70 eV): Peak höchster Masse: *m/z* = 384 (C₁₈H₄₂⁷Li₂N₄²⁸Si₂, M).

C₁₈H₄₂Li₂N₄Si₂ (384.6) Ber. C 56.21 H 11.01 Li 3.61 N 14.57
Gef. C 55.20 H 11.01 Li 3.40 N 14.48
Molmasse 382 (kryoskop. in Benzol)

1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-2,6-dimethyl-4,8-bis(diethylether)-1,5,3,7,2,6,4λ³,8λ³-diazoniadiazadisiladithiatricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan **5b** · [Et₂O]₂): Der bei der Anreicherung von **3a** abgetrennte Niederschlag der polymeren *trans*-Dilithiumverbindung wird in 30 ml Diethylether gelöst. Aus dieser Lösung kristallisieren bei –20°C 9.5 g (44%) **5b**; Schmp. 205°C (Zers.). – ¹H-NMR (Benzol 30°C): δ = 0.69 (s; 6H, SiCH₃), 1.01 (t, ³J = 7.1 Hz; 12H, CH₃), 1.58 (s; 18H, CCH₃), 1.61 (s; 18H, CCH₃), 3.33 (q, ³J = 7.1 Hz; 8H, OCH₂). – MS (70 eV): Zersetzung.

C₂₆H₆₂Li₂N₄O₂Si₂ (532.9) Ber. C 58.61 H 11.73 Li 2.61 N 10.51
Gef. C 58.42 H 11.70 Li 2.48 N 10.49

cis-1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(tert-butylamino)-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadisiletidin (**3a**): Zu einer Lösung von 1.23 g (3.2 mmol) **5a** in 5 ml Benzol gibt man eine Mischung aus 0.26 ml Methanol und 2 ml Benzol und rührt noch 2 h. Nach Abtrennen des farblosen Niederschlags und Abkondensieren des Lösungsmittels destillieren 1.02 g (85%) **3a**; Sdp. 60°C/0.001 Torr, Schmp. 25°C. – ¹H-NMR (Benzol 30°C): δ = 0.37 (s; 6H, SiCH₃), 1.25 (s; 18H, CCH₃), 1.37 (s; 18H, CCH₃).

C₁₈H₄₄N₄Si₂ (372.7) Ber. C 58.00 H 11.90 N 15.03
Gef. C 57.70 H 11.99 N 14.96

trans-1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(tert-butylamino)-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadisiletidin (**3b**): Man versetzt eine Lösung von 1.49 g (2.8 mmol) **5b** in 5 ml Benzol mit einer Mischung aus 0.23 ml Methanol und 2 ml Benzol und rührt noch 2 h. Nach Abfiltrieren des farblosen Niederschlags und Abkondensieren des Lösungsmittels sublimieren 929 mg (89%) **3b**, Subl.-P. 60°C/0.001 Torr, Schmp. 96°C. – ¹H-NMR (Benzol 30°C): δ = 0.36 (s; 6H, SiCH₃), 1.27 (s; 18H, CCH₃), 1.39 (s; 18H, CCH₃). – MS (70 eV): Peak höchster Masse: *m/z* = 372 (C₁₈H₄₄N₄²⁸Si₂, M).

C₁₈H₄₄N₄Si₂ (372.7) Ber. C 58.00 H 11.90 N 15.03
Gef. C 58.19 H 11.67 N 15.06
Molmasse 369 (kryoskop. in Benzol)

1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-2,8-dimethyl-1,3,5,7,2,8,4,4λ³,6λ³-tetraazoniadisiladithiapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan (**6**): Zu einer Aufschlammung von 3.18 g (13.26 mmol) Thalliumchlorid in 20 ml Diethylether gibt man eine Lösung von 2.55 g (6.63 mmol) **5a** in 20 ml Benzol und erhitzt 6 h unter Rückfluß. Nach Abkondensieren des Diethylethers wird das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert

und das restliche Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem verbliebenen Rückstand erhält man durch Sublimation bei 120°C/0.001 Torr 4.9 g (95%) **6** als gelbe kristalline Verbindung; Schmp. 215°C. — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 30°C; 80 MHz): $\delta = 0.52$ (s; 6H, SiCH₃) ([D₈]Toluol, 30°C, 400 MHz): 1.19 [t (bzw. dd), $^4J(\text{Ti-H}) = 9.5$ Hz, $^6J(\text{Ti-H}) = 9.5$ Hz; 18H, CCH₃], 0.54 (s, 6H, SiCH₃), 1.20 (s, breit; w1/2 = 15 Hz; 18H, CCH₃), 1.39 (s, breit; w1/2 = 10 Hz; 18H, CCH₃). — MS (70 eV): Peak höchster Masse: $m/z = 765$ (C₁₈H₄₂N₄Si₂Ti₂; M - CH₃).

C₁₈H₄₂N₄Si₂Ti₂ (779.5) Ber. C 27.74 H 5.43 N 7.19 Ti 52.44

Gef. C 27.76 H 5.41 N 7.24 Ti 52.25

Molmasse 772 (kryoskop. in Benzol)

CAS-Registry-Nummern

3a: 112549-95-8 / **3a** · 2Li (\equiv **5a**): 112549-97-0 / **3b**: 112549-96-9 / **3b** · 2Li (\equiv **5b**): 112549-98-1 / **4**: 17891-71-3 / [**5b** · (Et₂O)₂]: 112550-01-3 / **5b** · 2 Et₂O: 112549-99-2 / **6**: 112550-00-2 / Methyltrichlorsilan: 75-79-6

¹⁾ M. Veith, *Nova Acta Leopold.* **264** (Band 59) (1985) 179.

²⁾ F. Goffing, *Dissertation*, Univ. des Saarlandes, Saarbrücken 1987.

³⁾ M. Veith, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1.

⁴⁾ B. Walther, A. Zschunke, B. Adler, A. Kolbe, S. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427** (1976) 137.

⁵⁾ J. P. Maher, D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1965**, 637.

⁶⁾ F. Bradley, R. W. Matthews, M. M. Thakur, D. G. Gillies, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) 1.

⁷⁾ L. M. Jackman, F. A. Cotton, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975.

⁸⁾ C. H. Bushweller, J. W. O'Neil, H. S. Bilofsky, *Tetrahedron* **27** (1971) 5761.

⁹⁾ G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Version 1986.

¹⁰⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationzentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52820, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹¹⁾ A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York 1973.

¹²⁾ T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 822.

¹³⁾ M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 302.

¹⁴⁾ D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 119.

¹⁵⁾ R. Zenger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6048.

¹⁶⁾ W. Rhine, G. Stucky, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6401.

¹⁷⁾ I. Craubner, *Z. Phys. Chem.* **51** (1966) 225.

¹⁸⁾ F. U. Würthwein, K. D. Sen, J. A. Pople, P. von Schleyer, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 496.

¹⁹⁾ B. Cetinkaya, I. Gümürkü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2086.

²⁰⁾ A. Weiss, H. Wille, *Kristallstruktur und Chemische Bindung*, S. 329, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

²¹⁾ J. Reedijk, G. Roelofsen, A. R. Siedle, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1947.

²²⁾ H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische, R. Hesse, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **29** (1975) 51.

²³⁾ H. Pritzkow, P. Jennische, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **29** (1975) 60.

²⁴⁾ D. Müller, G. Eulenberger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398** (1973) 207.

²⁵⁾ *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

²⁶⁾ L. Tansjö, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 35.

²⁷⁾ J. Pöhlmann, *Dissertation*, Univ. des Saarlandes, Saarbrücken 1986.

²⁸⁾ W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609.

[319/87]