

# Synthese und Struktur von Lithiumkomplexen mit pentahapto-gebundenen, substituierten Cyclopentadienylliganden

Peter Jutzi<sup>\*a</sup>, Wilhelm Leffers<sup>a</sup>, Siegfried Pohl<sup>b</sup> und Wolfgang Saak<sup>b</sup>

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld<sup>a</sup>,  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Anorganische Chemie der Universität Oldenburg<sup>b</sup>,  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 24. Februar 1989

**Key Words:** [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium complexes / [Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium complexes / (Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)lithium complexes / Pentagonal-pyramidal cyclopentadienyllithium complexes / (Tetrahydrofuran)[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium, X-ray crystal structure

Die Umsetzung von [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium, [Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium und (Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)lithium mit Lewis-Basen (Ether, Amine, Thioether) führt zu kristallinen, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Addukten **1a–k**, **2a–c** und **3a–c**, die im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase monomer vorliegen. Der Cyclopentadienylligand ist jeweils pentahapto an das Lithiumatom gebunden. Im Fall von [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium gelingt bei Verwendung von einzähnigen Ethern die Isolierung von Komplexen (**1a–d**, **1h**, **1i**) mit ungewöhnlicher Koordination des Lithium-Ions. So zeigt die Röntgenstrukturanalyse von (Tetrahydrofuran)[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium, [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Li]·THF (**1b**), eine nahezu lineare Anordnung zwischen dem Sauerstoffatom aus dem THF-Molekül, dem Lithiumatom und dem Ringzentrum des Cyclopentadienylliganden (Li–O = 187 pm; Li–Cp-Zentrum = 180 pm).

Nach Molekülrechnungen ist Cyclopentadienyllithium, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Li, das „einfachste Metallocen“<sup>1)</sup> und ein schönes Beispiel für das Vorliegen von „dreidimensionaler Aromatizität“ in einem *nido*-Cluster<sup>2)</sup>. Danach gehört diese Verbindung zur Klasse der  $\pi$ -Komplexe mit einem Hauptgruppenelement als Zentralatom<sup>3)</sup>. Von der experimentellen Seite her gibt es kaum Informationen über die Bindungsverhältnisse in C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Li. Diese Verbindung löst sich nur in koordinierenden Lösungsmitteln, hat salzartigen Charakter, fällt stets in röntgenamorpher Form an und geht unter massenspektrometrischen Bedingungen nicht in die Gasphase. Schon vor längerer Zeit hatten wir beobachtet, daß sich die Löslichkeit von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen durch den Einbau von Trimethylsilylgruppen drastisch verändert. So ist [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium sogar in Hexan löslich<sup>4)</sup>. Das Einengen derartiger Lösungen führt zu einer deutlichen, irreversiblen Viskositätszunahme. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein amorphes, farbloses und luftempfindliches Pulver, das sich nicht mehr in Hexan löst. Vermutlich liegen in konzentrierter Lösung und in festem Zustand Koordinationspolymere vor, in welchen beide Seiten des Cyclopentadienyl- $\pi$ -Systems für Wechselwirkungen mit Lithiumatomen genutzt werden. Für den Fall des prinzipiell vergleichbaren, aber kristallinen Kalium-(trime-

## Synthesis and Structure of Lithium Complexes with Pentahapto-Bonded, Substituted Cyclopentadienyl Ligands

The reaction of [tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium, [bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium, and (di-*tert*-butylcyclopentadienyl)lithium with Lewis bases (ethers, amines, thioethers) leads to the crystalline, air- and moisture-sensitive adducts **1a–k**, **2a–c**, and **3a–c**, which are monomeric in the solid state, in solution, and in the gas phase. The cyclopentadienyl ligand is pentahapto-bonded to the lithium atom. In the case of [tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium the use of monodentate ethers results in the isolation of complexes (**1a–d**, **1h**, **1i**) with an unusual coordination of the lithium ion. Thus, the crystal structure analysis of (tetrahydrofuran)[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium, [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Li]·THF (**1b**), shows a nearly linear arrangement between the oxygen atom of the THF molecule, the lithium atom, and the ring centroid of the cyclopentadienyl ligand (Li–O = 187 pm; Li–Cp centroid = 180 pm).

thylsilyl)cyclopentadienids konnte diese Vermutung durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden: Diese Verbindung besitzt eine Polydecker-Sandwich-Struktur<sup>5)</sup>.

Stickstoff-Basen-Addukte des [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithiums waren die ersten Derivate aus dieser Verbindungsklasse, die in kristalliner Form erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse strukturell aufgeklärt werden konnten<sup>6,7)</sup>. In der vorliegenden Arbeit stellen wir weitere kristalline Basen-Addukte des [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithiums vor. Darüber hinaus beschreiben wir zu Vergleichszwecken auch Basen-Addukte des zweifach trimethylsilyl- oder *tert*-butylsubstituierten Cyclopentadienyllithiums.

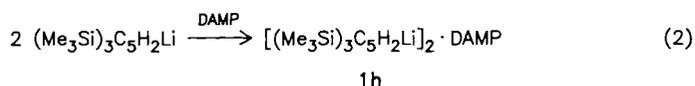
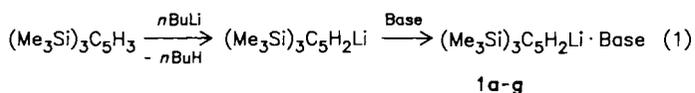
## Darstellung und Eigenschaften

Die Metallierung von Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>4)</sup>, in wenig Hexan oder Toluol als Lösungsmittel führt zu hochviskosen Lösungen von [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium, [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Li]. Nach Zugabe äquivalenter Mengen Sauerstoff-Basen wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Di-*n*-butylether, 1,4-Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Diethylenglycol-dimethylether (Diglyme) entstehen wieder gut rührfähige Lösungen

geringerer Viskosität, aus welchen nach Filtrieren, Einengen und Kühlen die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, farblosen 1:1-Addukte **1a–f** auskristallisieren (Gleichung 1). Hinsichtlich der Stabilität gegenüber Luft- und Feuchtigkeit ergibt sich bei den dargestellten Komplexen folgende Abstufung: **1a** < **1b**, **1d** < **1c** < **1e** < **1f**. Während man bei Umsetzungen von [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium mit der zweizähligen Stickstoff-Base Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und mit der dreizähligen Base Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) jeweils nur die Bildung der 1:1-Komplexe beobachtet<sup>6,7)</sup>, erhält man bei Umsetzung mit der zweizähligen Base *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-diaminopropan (DAMP) je nach der gewählten Stöchiometrie entweder den 2:1-Komplex **1h** oder den 1:1-Komplex **1g**, die beide in Form farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle anfallen (Gleichung 1 und 2).

Pyridin und andere Heteroaromaten werden durch Lithiumorganyle an der N=C-Doppelbindung angegriffen<sup>8)</sup>. Dagegen erhält man bei der Umsetzung des [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithiums mit Pyridin bzw. 2,2'-Bipyridin die entsprechenden 1:1-Addukte **1i** und **1j** nach wiederholter Umkristallisation in Form farbloser bzw. gelblicher Kristalle (Gleichung 1). Voraussetzung für die Synthese von **1i,j** ist jedoch, daß man die Reaktionen in Diethylether als Lösungsmittel durchführt.

Auch mit der Schwefel-Base 1,2-Bis(methylthio)ethan (BMTE) gelingt die Isolierung eines 1:1-Adduktes. Der Komplex **1k** wird in Form eines analysenreinen amorphen Feststoffes erhalten.



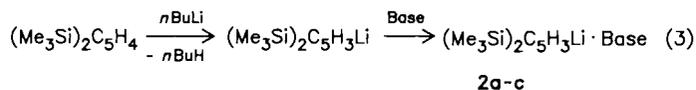
Base	Et <sub>2</sub> O	THF	<i>n</i> Bu <sub>2</sub> O	1,4-Dioxan	DME
	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>	<b>1e</b>
Base	Diglyme	DAMP	Py	Bipy	BMTE
	<b>1f</b>	<b>1g</b>	<b>1i</b>	<b>1j</b>	<b>1k</b>

DAMP = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-diaminopropan

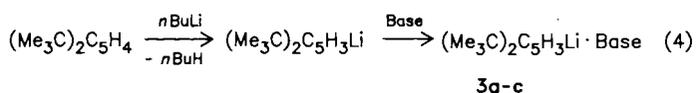
BMTE = 1,2-Bis(methylthio)ethan

Um den Einfluß der Trimethylsilylgruppen auf die Koordinationsverhältnisse und auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften in Komplexen von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen abschätzen zu können, haben wir auch die Addukt-Bildung bei [Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium und Di-*tert*-butylcyclopentadienyllithium untersucht. Mit den einzähligen Basen Diethylether und Tetrahydrofuran sind bei Raumtemperatur stabile 1:1-Addukte nicht mehr erhältlich. Mit den zweizähligen Stickstoff- oder Sauerstoff-Basen TMEDA, DME und Diglyme lassen sich

dagegen die entsprechenden 1:1-Komplexe **2a–c** und **3a–c** isolieren, die in Form farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle anfallen (Gleichungen 3 und 4).



Base	TMEDA	DME	Diglyme
	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>



Base	TMEDA	DME	Diglyme
	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>

Alle dargestellten Komplexe sind relativ gut hexan- und sehr gut benzollöslich. Nach kryoskopischen Molmassenbestimmungen liegen sie in Benzol monomer vor. Nach massenspektrometrischen Untersuchungen gehen sie auch monomer und undissoziiert in die Gasphase. Die spektroskopischen und analytischen Daten sind in Tab. 2–6 enthalten. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>7</sup>Li- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten bestätigen die Zusammensetzung der Verbindungen. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1a–k** findet man neben den Protonen der Basen-Moleküle zwei Resonanzen für die unterschiedlichen Trimethylsilylgruppen an C-1/C-2 und an C-4, wobei das jeweils hochfeldverschobene Signal die an C-4 gebundene Gruppe indiziert. Die Cyclopentadienylring-Protonen 3-/5-H ergeben ein Singulett bei δ ≈ 6.8. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2a–c** und **3a–c** findet man neben den Signalen für die Protonen der Basen-Moleküle und die Trimethylsilyl- bzw. *tert*-Butylgruppen ein Pseudotriplett und -dublett ( $\bar{A}_2\bar{B}$ -Typ) für die Protonen des Cyclopentadienylringes im Bereich von δ = 6.0 bis 6.5.

Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **1a–h**, **2a–c** und **3a–c** zeigen neben den Resonanzen der Cyclopentadienyl-ständigen Substituenten jeweils drei Singulett im Bereich von δ = 100 bis 130 für die Ringkohlenstoff-Atome, wie man es aufgrund des Substitutionsmusters erwartet.

In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Diglyme-Komplexe **1f**, **2c** und **3c** findet man selbst bei tiefen Temperaturen jeweils nur eine Resonanz für die Methylgruppen und zwei Resonanzen für die Methylengruppen des Basen-Moleküls. Dieser Befund ist im Einklang mit einer symmetrischen Koordination über drei Sauerstoffatome oder mit einer schnell fluktuierenden Struktur mit nur zweifacher Koordination.

### Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **1b**

Es befinden sich zwei Moleküle mit nur gering voneinander abweichenden Strukturparametern in der asymmetri-

schen Einheit. Die THF-Moleküle sind fehlgeordnet. Für die zugehörigen C-Atome ist nur eine der beiden verfeinerten Anordnungen dargestellt (Abb. 1). Die Fehlordnung beeinflusst nicht nur die restlichen Atomlagen (s. Schwingungsellipsoide), sondern reduziert insgesamt die Qualität der Daten. Die Strukturdaten bestätigen das Vorliegen monomerer Einheiten im Kristall. Das Lithiumatom befindet sich jeweils über der Ebene des Cyclopentadienylrings in einer Position nahe der Normalen durch die Ringmitte; es liegt somit eine Pentahapto-Bindungsbeziehung vor. Der gemittelte Li-Cp(-Zentrum)-Abstand beträgt 180 pm; die Li-C-Abstände liegen im Bereich von 215–217 pm. Das Sauerstoffatom des THF-Liganden befindet sich nicht exakt auf der durch das Lithiumatom verlaufenden Ringnormalen; man beobachtet eine Abweichung von 9° (Mittelwert) von der linearen Anordnung. In dieser Orientierung nutzt das THF-Molekül wahrscheinlich am besten den Raum, der durch die Cyclopentadienyl-ständigen Trimethylsilylgruppen vorgegeben ist. Eine analoge Situation wurde schon beim Chinuclidin-Addukt des [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithiums beobachtet<sup>6,7</sup>.

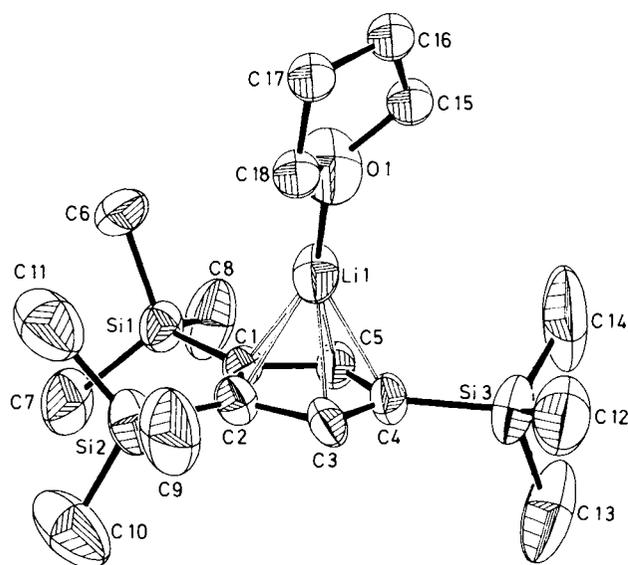


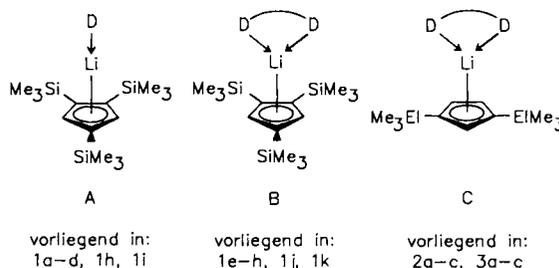
Abb. 1. Struktur eines Moleküls von **1b** (ORTEP-Plot; Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome; zur Fehlordnung von THF siehe Text)

## Diskussion

Für den Chinuclidin- und den Tetrahydrofuran-Komplex des [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithiums ist durch Röntgenstrukturanalyse eine pentagonale pyramidale Struktur nachgewiesen worden<sup>5,6</sup> (diese Arbeit). Wir nehmen daher an, daß auch im Falle der anderen in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe mit einzähnig fungierenden Liganden derselbe, für die Koordinationschemie des Lithiums ungewöhnliche Strukturtyp **A** realisiert ist. Dies kann auch aus den vergleichbaren NMR-spektroskopischen Daten dieser Komplexe geschlossen werden.

Für Komplexe mit zweizähnig fungierenden Liganden ist bisher in zwei Fällen,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$ <sup>7</sup> und

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Li} \cdot \text{PMDETA}$ <sup>6,7</sup>, der Strukturtyp **B** durch Röntgenstrukturanalyse belegt worden. Wir nehmen an, daß auch die in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe mit zweizähnig fungierenden Liganden dieser Klasse angehören.



Der mit **B** vergleichbare Strukturtyp **C** liegt vermutlich in den Bis(trimethylsilyl)- und Di-*tert*-butylcyclopentadienyllithium-Komplexen mit zweizähnigen Liganden vor (**2a–c**, **3a–c**). Eine Pentahapto-Struktur ist demnach nicht ungewöhnlich; sie konnte auch für Mono(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Komplexe belegt werden<sup>9</sup>.

Offensichtlich ist der Einbau von drei Trimethylsilylgruppen in das Cyclopentadienylsystem unverzichtbar, wenn Strukturen des Typs **A** realisiert werden sollen. Die Koordination eines zweiten einzähnigen Liganden scheint aus sterischen Gründen nicht möglich zu sein, wohl aber die Koordination eines weniger Raum beanspruchenden zweizähnigen Liganden, wie im Typ **B** realisiert.

Wir konnten bereits zeigen, daß der potentiell dreizählige Ligand Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) gegenüber [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium nur zweizähnig wirkt, wobei eine fluktuierende Struktur vorliegt<sup>6,7</sup>. Ein analoges Verhalten vermuten wir für den Komplex **1f** mit dem Diglyme-Liganden.

<sup>6,7</sup>Li-NMR-Untersuchungen liefern aufgrund von Kopplungsphänomenen und typischen chemischen Verschiebungen wichtige Informationen zu Struktur und Dynamik von Lithiumorganyle in Lösung<sup>10</sup>. Weniger informativ sind dagegen die Spektren von Lithiumverbindungen mit anionischen  $\pi$ -Systemen (Allyl-, Benzyl- oder Cyclopentadienyl-Typ): Da Ionenpaare vorliegen, werden keine <sup>6,7</sup>Li-<sup>13</sup>C-Kopplungen beobachtet<sup>11</sup>. Aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Li-Verschiebung kann man lediglich auf das Vorliegen von Kontaktionenpaaren (cip) oder Solvens-getrennten Ionenpaaren (SSIP) schließen<sup>11</sup>. So liegt Cyclopentadienyllithium in etherischen Lösungen als Kontaktionenpaar

Tab. 1. Li–O-Abstände in Lithium-THF-Komplexen

Verbindung	Li–O-Abstand [pm]	KZ am Lithium	Lit.
$\text{Li}(\text{THF})_4^+$	192–200	4	12)
$\text{Li}(\text{THF})_4^+ [\text{Li}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^-$	196	4	13)
$[\text{Mesityl}]\text{Li} \cdot 2 \text{THF}$	203.6; 204.4	4	14)
$[(\text{SiMe}_3)_3\text{Ph}_3\text{C}]\text{Li} \cdot \text{THF}$	185	3	15)
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{THF}$	187.1	2	a)

<sup>a)</sup> Diese Arbeit (Mittelwert, s. Tab. 8).

Tab. 2. NMR-spektroskopische Daten der Addukte 1a–k (*J* in Hz)

	1a	1b	1c	1d	1e	1f
<sup>1</sup> H-NMR:						
SiMe <sub>3</sub>	0.36 (s, 9H)	0.39 (s, 9H)	0.38 (s, 9H)	0.36 (s, 9H)	0.39 (s, 9H)	0.40 (s, 9H)
SiMe <sub>3</sub>	0.45 (s, 18H)	0.47 (s, 18H)	0.49 (s, 18H)	0.45 (s, 18H)	0.50 (s, 18H)	0.49 (s, 18H)
Ring-H	6.78 (s, 2H)	6.91 (s, 2H)	6.90 (s, 2H)	6.87 (s, 2H)	6.85 (s, 2H)	6.83 (s, 2H)
Basen-H	0.63 (t, <i>J</i> = 7.1, 6H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	0.99 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	0.78 (m, 6H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	2.89 (s, 8H, OCH <sub>2</sub> )	2.41 (s, 4H, OCH <sub>2</sub> )	2.83 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> )
	2.61 (q, <i>J</i> = 7.1, 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	2.93 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	1.00 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )		2.82 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> )	2.91 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> )
			1.16 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )			3.15 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> )
			2.80 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )			
						1.48
						2.78
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:						
SiMe <sub>3</sub>	1.18	1.30	1.26	1.29	1.38	120.88
SiMe <sub>3</sub>	2.51	2.63	2.58	2.60	2.73	115.16
Ring-C-1,2	122.29	122.33	122.17	122.55	127.99	125.99
Ring-C-4	117.42	117.62	117.28	117.79	127.69	58.76 (OCH <sub>3</sub> )
Ring-C-3,5	125.98	125.71	126.16	125.64	128.31	69.51 (OCH <sub>2</sub> )
Basen-C	14.46 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	25.07 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	13.76 [O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ]	66.87 (OCH <sub>2</sub> )	59.08 (OCH <sub>3</sub> )	71.23 (OCH <sub>2</sub> )
	66.19 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	68.96 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	18.97 (CH <sub>2</sub> -3)		69.58 (OCH <sub>2</sub> )	
			31.21 (CH <sub>2</sub> -2)			
			71.30 (OCH <sub>2</sub> )			
						-12.43
						-12.66
<sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}-NMR:						
	-11.94	-11.82	-11.93	-11.81	-12.43	
	-12.45	-12.26	-12.32	-12.26	-12.66	-10.6
<sup>7</sup> Li{ <sup>1</sup> H}-NMR:						
	-12.4	-11.1	-11.5	-11.5	-10.7	
	1g	1h	1i	1j <sup>a)</sup>	1k	
<sup>1</sup> H-NMR:						
SiMe <sub>3</sub>	0.37 (s, 9H)	0.36 (s, 18H)	0.41 (s, 9H)	0.41 (s, 9H)	0.37 (s, 9H)	
SiMe <sub>3</sub>	0.48 (s, 18H)	0.46 (s, 36H)	0.50 (s, 18H)	0.66 (s, 18H)	0.46 (s, 18H)	
Ring-H	6.90 (s, 2H)	6.84 (s, 4H)	7.07 (s, 2H)	7.08 (s, 2H)	6.73 (s, 2H)	
Basen-H	1.17 (s, br., 2H, CH <sub>2</sub> -2)	1.05 (m, 2H, CH <sub>2</sub> -2)	6.33 (m, 2H, 3,5-H)	6.40 (m, 2H, 4,4'-H)	1.53 (s, 6H, SCH <sub>3</sub> )	
	1.83 (s, 16H, NCH <sub>3</sub> , NCH <sub>2</sub> )	1.72 (m, 16H, NCH <sub>3</sub> , NCH <sub>2</sub> )	6.70 (m, 1H, 4-H)	6.52 (m, 2H, 6,6'-H)	2.02 (s, 4H, SCH <sub>2</sub> )	
			7.75 (m, 2H, 2,6-H)	6.71 (m, 2H, 5,5'-H)		
				8.67 (m, 2H, 3,3'-H)		
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:						
SiMe <sub>3</sub>	1.37	1.42				
SiMe <sub>3</sub>	2.71	2.71				
Ring-C-1,2	122.20	122.52	1.36	1.33	1.30	
Ring-C-4	117.05	117.59	2.67	2.91	2.57	
Ring-C-3,5	126.12	125.87	121.78	121.13	117.47	
Basen-C	25.44 (CH <sub>2</sub> -2)	25.10 (CH <sub>2</sub> -2)	116.58	115.58	122.40	
	45.67 (NCH <sub>3</sub> )	45.31 (NCH <sub>3</sub> )	126.38	126.40	126.14	
	58.38 (NCH <sub>2</sub> )	57.36 (NCH <sub>2</sub> )	124.01 (C-3,5)	120.32 (C-4,4')	14.62 (SCH <sub>3</sub> )	
			136.75 (C-4)	124.31 (C-6,6')	33.06 (SCH <sub>2</sub> )	
			149.38 (C-2,6)	138.01 (C-5,5')		
				149.77 (C-3,3')		
				153.46 (C-1,1')		
<sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}-NMR:						
	-11.97	-11.84				
	-12.44	-12.35				
<sup>7</sup> Li{ <sup>1</sup> H}-NMR:						
	-11.2	-11.5	-12.11	-12.36	-11.98	
			-12.49	-12.62	-12.45	
			-9.3	-8.2	-12.5	

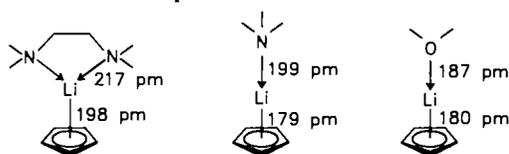
a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in [D<sub>8</sub>]Toluol.

vor, wohingegen im stark solvatisierenden Lösungsmittel Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) die Bildung Solvens-getrennter Ionenpaare beobachtet wird.

Die  $^7\text{Li}$ -Verschiebungen für die in dieser Arbeit beschriebenen Cyclopentadienyl-Komplexe liegen im Bereich von  $\delta = -8.2$  bis  $-12.5$ . Die Hochfeldverschiebung steht im Einklang mit einer zentrosymmetrischen Anordnung des Lithium-Ions über der  $\pi$ -Elektronenwolke des Cyclopentadienid-Anions und der Beschreibung dieser Komplexe als Kontaktionenpaare. In HMPA/ $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung liegt die chemische Verschiebung der  $^7\text{Li}$ -Resonanz von [Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium bei  $\delta = -3.7$ , was für das Vorliegen von Solvens-getrennten Ionenpaaren spricht. Diese Befunde decken sich mit den von Cox und Terry für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$  beschriebenen<sup>12)</sup>.

Beim Vergleich der Strukturdaten für die Komplexe  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{Chinuclidin}$  war aufgefallen, daß in letzterem wesentlich kürzere Li–C- und Li–N-Bindungen vorliegen (siehe Schema 1)<sup>6,7)</sup>. Im Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{THF}$  (**1b**) findet man ebenfalls kurze Li–C-Abstände und auch einen kurzen Li–O-Abstand (siehe Schema 1).

Schema 1. Vergleich von Bindungslängen in Cyclopentadienyllithium-Komplexen



Die in **1b** gefundenen Abstände „Lithium–Cp-Ring-Zentrum“ kommen den für Cyclopentadienyllithium berechneten (182 pm) sehr nahe. Ebenso wie der Chinuclidin-Komplex erfüllt auch **1b** die Kriterien für einen *nido*-Cluster; es gibt, wie schon erwähnt, jedoch keine experimentellen Hinweise auf kovalente Wechselwirkungen zwischen dem Lithiumatom und dem Cyclopentadienylsystem.

Bei THF-koodinierten Lithium-Ionen liegen die Li–O-Abstände im Bereich von 185–205 pm (siehe Tab. 1). Somit ist der in **1b** gefundene Li–O-Abstand wie der Li–N-Abstand im Chinuclidin-Addukt als vergleichsweise kurz einzustufen. Insgesamt spiegelt sich also in diesen Komplexen mit niedriger Koordinationszahl am Zentralatom die hohe Ladungsdichte im  $\text{Li}^+$ -Ion in kurzen Kontakten zum Cyclopentadienylsystem und zum Sauerstoffatom des THF-Liganden wider. Von allen in dieser Arbeit beschriebenen zweizähligen Liganden kann offensichtlich nur *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-diaminopropan (DAMP) auch zweimal einzähnig koordinieren, wobei der Zweikernkomplex **1h** gebildet wird. Wir führen dies auf die längere Kohlenstoffkette zwischen den basischen Zentren zurück, wodurch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Komplexeinheiten verringert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi 510. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300.1 MHz), ext. TMS. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75.5 MHz), ext. TMS. —  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (116.6 MHz), ext. LiCl. —  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (59.6 MHz), ext. TMS. Alle Spektren wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gemessen, sofern nicht anders vermerkt. — CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

(Diethylether) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**1a**); (Tetrahydrofuran) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{THF}$  (**1b**); (Dibutylether) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{Bu}_2\text{O}$  (**1c**); (1,4-Dioxan) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot 1,4\text{-Dioxan}$  (**1d**); (1,2-Dimethoxyethan) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{DME}$  **1e**; (Diethylglycol-dimethylether) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{Diglyme}$  (**1f**); (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-diaminopropan) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{DAMP}$  (**1g**); (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-diaminopropan)bis[1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li}\}_2 \cdot \text{DAMP}$  (**1h**); (Pyridin) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{Py}$  (**1i**); (2,2'-Bipyridin) [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot \text{Bipy}$  (**1j**); [1,2-Bis(methylthio)ethan] [1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{Li} \cdot (\text{CH}_3\text{S}[\text{CH}_2]_2\text{SCH}_3)$  (**1k**); [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$  (**2a**); [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl] (1,2-dimethoxyethan)lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{Li} \cdot \text{DME}$  (**2b**); [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl] (diethylglycol-dimethylether)lithium,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{Li} \cdot \text{Diglyme}$  (**2c**); [1,3-Di-tert-butylcyclo-

Tab. 3 Analytische Daten der Verbindungen **1a–k**

	Schmp. [°C]	Molmasse <sup>a)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
<b>1a</b>	60–65	363	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{LiOSi}_3$ (362.7)	Ber. 59.61 Gef. 59.86	10.84 10.66	
<b>1b</b>	92	363	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{LiOSi}_3$ (360.7)	Ber. 59.94 Gef. 59.75	10.34 10.28	
<b>1c</b>	87	433	$\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{LiOSi}_3$ (418.8)	Ber. 63.09 Gef. 62.01	11.31 11.00	
<b>1d</b>	95–97	373	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{LiO}_2\text{Si}_3$ (376.7)	Ber. 57.39 Gef. 57.74	9.90 10.01	
<b>1e</b>	137	368	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{LiO}_2\text{Si}_3$ (378.7)	Ber. 57.09 Gef. 57.02	10.38 10.44	
<b>1f</b>	119	420	$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{LiO}_3\text{Si}_3$ (422.8)	Ber. 56.82 Gef. 56.12	10.25 10.11	
<b>1g</b>	60	400	$\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{LiN}_2\text{Si}_3$ (418.8)	Ber. 60.22 Gef. 60.00	11.31 11.06	6.69 6.55
<b>1h</b>	127	729	$\text{C}_{35}\text{H}_{76}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}_6$ (707.4)	Ber. 59.43 Gef. 58.52	10.83 10.92	3.96 4.18
<b>1i</b>	88–90	366	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{LiNSi}_3$ (367.7)	Ber. 62.07 Gef. 62.02	9.32 9.25	3.81 3.60
<b>1j</b>	195 (Zers.)	435	$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{LiN}_2\text{Si}_3$ (444.8)	Ber. 64.81 Gef. 64.61	8.39 8.55	6.30 6.44
<b>1k</b>	121	412	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{LiS}_2\text{Si}_3$ (410.8)	Ber. 52.63 Gef. 52.31	9.57 9.52	

<sup>a)</sup> Kryoskopisch in Benzol.

Tab. 4. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 2a–c

	2a	2b	2c
<sup>1</sup> H-NMR:			
SiMe <sub>3</sub>	0.42 (s, 18H)	0.45 (s, 18H)	0.47 (s, 18H)
Ring-H	6.53 (pd, 2H, 4,5-H) 6.59 (pt, 1H, 2-H)	6.59 (m, 3H, 2,4,5-H)	6.57 (pd, 2H, 4,5-H) 6.59 (pt, 1H, 2-H)
Basen-H	1.35 (s, breit, 4H, NCH <sub>2</sub> ) 1.63 (s, breit, 12H, NCH <sub>3</sub> )	2.57 (s, 4H, OCH <sub>2</sub> ) 2.82 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> )	2.90–2.95 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> ) 2.93 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ) 3.16 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:			
SiMe <sub>3</sub>	1.70	1.46	1.48
Ring-C-1,3,4,5	113.57; 114.83	114.32; 114.77	113.68; 114.74
Ring-C-2	118.88	118.60	118.32
Basen-C	45.54 (NCH <sub>3</sub> ) 55.67 (NCH <sub>2</sub> )	58.85 (OCH <sub>3</sub> ) 70.11 (OCH <sub>2</sub> )	58.67 (OCH <sub>3</sub> ) 69.72 (OCH <sub>2</sub> ) 71.20 (OCH <sub>2</sub> )
<sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}-NMR:			
SiMe <sub>3</sub>	–12.9	–12.5	–12.6
<sup>7</sup> Li{ <sup>1</sup> H}-NMR:			
	–10.1	–10.5	–10.8

Tab. 5. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 3a–c

	3a	3b	3c
<sup>1</sup> H-NMR:			
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.52 (s, 18H)	1.55 (s, 18H)	1.56 (s, 18H)
Ring-2-H	5.90 (pt, 1H)	5.92 (pt, 1H)	5.92 (pt, 1H)
Ring-4,5-H	5.93 (pd, 2H)	5.97 (pd, 2H)	5.95 (pd, 2H)
Basen-H	1.44 (s, br, 4H, NCH <sub>2</sub> ) 1.52 (s, 12H, NCH <sub>3</sub> )	2.61 (s, 4H, OCH <sub>2</sub> ) 2.85 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> )	2.93 (m, 10H, OCH <sub>2</sub> , OCH <sub>3</sub> ) 3.18 (n, 4H, OCH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:			
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	32.22	32.13	32.14
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	34.03	33.85	33.85
Ring-C-2	95.98	96.30	96.52
Ring-C-4,5	99.39	98.41	98.59
Ring-C-1,3	128.81	129.87	129.79
Basen-C	46.10 (NCH <sub>3</sub> ) 56.22 (NCH <sub>2</sub> )	58.84 (OCH <sub>2</sub> ) 70.19 (OCH <sub>3</sub> )	58.68 (OCH <sub>3</sub> ) 69.93 (OCH <sub>2</sub> ) 71.42 (OCH <sub>2</sub> )
<sup>7</sup> Li{ <sup>1</sup> H}-NMR:			
	–10.1	–10.8	–11.2

Tab. 6 Analytische Daten der Verbindungen 2a–c und 3a–c

	Schmp. [°C]	Mol- masse <sup>a)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	N	
2a	95–96	330	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> LiN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (332.6)	Ber.	61.39	11.21	8.42
				Gef.	60.76	11.08	8.25
2b	102	296	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> LiO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (306.5)	Ber.	58.78	10.19	
				Gef.	58.36	10.28	
2c	69	347	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> LiO <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> (350.6)	Ber.	58.24	10.06	
				Gef.	58.24	10.02	
3a	93	304	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> LiN <sub>2</sub> (300.5)	Ber.	75.95	12.41	9.32
				Gef.	75.90	12.41	9.25
3b	107	261	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> LiO <sub>2</sub> (274.4)	Ber.	74.42	11.39	
				Gef.	74.16	10.60	
3c	57–59	330	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> LiO <sub>3</sub> (318.4)	Ber.	71.67	11.08	
				Gef.	71.58	11.02	

<sup>a)</sup> Kryoskopisch in Benzol.

pentadienyl] (*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)lithium, [(Me<sub>3</sub>-C)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Li · TMEDA (**3a**); [1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl] (1,2-dimethoxyethan)lithium, [(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Li · DME (**3b**); [1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl] (diethylenglycol-dimethylether)lithium, [(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Li · Diglyme (**3c**).

Tab. 7. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von **1a–k**, **2a–c** und **3a–c**

Edukt [mmol]	Base	[g]/[mmol]	Produkt	Ausb. [g]/[%]
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ]Li				
15.7	Et <sub>2</sub> O	1.16/15.7	<b>1a</b>	2.9/51
30.9	THF	2.27/31.4	<b>1b</b>	6.8/61
7.15	<i>n</i> -Bu <sub>2</sub> O	0.93/7.15	<b>1c</b>	2.19/73
15.5	1,4-Dioxan	1.40/15.8	<b>1d</b>	3.0/54
7.15	DME	0.65/7.21	<b>1e</b>	1.53/57
15.5	Diglyme	2.08/15.5	<b>1f</b>	5.44/83
7.96	DAMP	1.05/8.06	<b>1g</b>	2.04/72
15.9	DAMP	1.03/7.91	<b>1h</b>	3.0/54
15.98	Pyridin	1.25/15.8	<b>1i</b>	2.15/37
15.93	2,2'-Bipyridin	2.50/16.01	<b>1j</b>	2.83/40
15.45	MeSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SMe	1.89/15.45	<b>1k</b>	2.3/37
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ]Li				
15.7	TMEDA	1.82/15.7	<b>2a</b>	3.54/68
15.7	DME	1.41/15.7	<b>2b</b>	3.47/72
15.7	Diglyme	2.11/15.7	<b>2c</b>	3.96/72
[(Me <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ]Li				
6.34	TMEDA	0.74/6.37	<b>3a</b>	1.56/82
6.34	DME	0.57/6.34	<b>3b</b>	1.37/79
6.34	Diglyme	0.85/6.34	<b>3c</b>	1.60/79

DME = 1,2-Dimethoxyethan, Diglyme = Diethylenglycol-dimethylether, DAMP = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-diaminopropan, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

Tab. 8. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1b**<sup>17)</sup>

Formel C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> LiOSi <sub>3</sub> , Molmasse 360.69
monoklin, Raumgruppe P2 <sub>1</sub> /n
a = 1610.9(2), b = 1546.9(2), c = 2107.0(2) pm; β = 107.48(1)°
V = 5007.8 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> , d <sub>x</sub> = 0.957 g/cm <sup>3</sup> , Z = 8
μ(Mo-K <sub>α</sub> , Graphitmonochromator): 1.58 cm <sup>-1</sup> , λ = 71.069 pm, T = 23°C
Siemens-Stoe-AED-2-Vierkreisdiffraktometer, ω-2θ-scan-Methode; unabhängige Reflexe 7854 (2° ≤ 2θ ≤ 48°), davon beobachtet 2637 (I > 2σ(I))
Lösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), Strukturverfeinerung (391 Variable) mit dem SHELX-Programm-System <sup>16)</sup> mit Micro-Vax II-Rechner von Digital
R = 0.117, R <sub>w</sub> = 0.101

**Exemplarische Arbeitsvorschrift:** Zu einer Lösung von (1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)lithium in etwa 50 ml Toluol oder Petrolether (bzw. in 50 ml Diethylether im Fall von **1i,j**) wird langsam eine äquimolare Menge an Lewis-Base getropft. [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]- und (1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)lithium werden als farblose Suspensionen eingesetzt. Dabei tritt eine geringe Wärmetönung auf, und die hochviskose Lösung wird wieder rührfähig (bzw. der Niederschlag geht in Lösung). Nach 1 h wird filtriert, die klare Lösung wird i. Vak. eingengt und bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Die Basenaddukte kristallisieren in Form von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Prismen bzw. Nadeln. Spektroskopische und analytische Daten siehe Tab. 2–6, Ausbeuten und Ansatzgrößen siehe Tab. 7.

Tab. 9. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] für (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Li · THF (**1b**) (mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle)

Molekül 1			Molekül 2		
C1–C2	141.2(15)		C19–C20	142.4(16)	
C2–C3	142.3(17)		C20–C21	142.8(17)	
C3–C4	133.7(16)		C21–C22	139.4(15)	
C4–C5	143.2(16)		C22–C23	139.9(16)	
C5–C1	142.3(14)		C23–C14	144.1(14)	
Si1–C1	186.1(13)		Si4–C19	185.1(14)	
Si2–C2	188.8(13)		Si5–C20	185.7(13)	
Si3–C4	182.1(13)		Si6–C22	185.9(13)	
Li1–C1	217.8(23)		Li2–C19	215.3(28)	
Li1–C2	215.3(26)		Li2–C20	217.7(28)	
Li1–C3	214.8(29)		Li2–C21	218.5(32)	
Li1–C4	219.3(29)		Li2–C22	217.9(31)	
Li1–C5	213.9(26)		Li2–C23	215.4(30)	
Li1–O1	188.1(24)		Li2–O2	186.1(28)	
Li1–Ebene C1–C5	179.4		Li2–Ebene C19–C23	180.3	
Si1–Ebene C1–C5	4.7		Si4–Ebene C19–C23	6.5	
Si2–Ebene C1–C5	1.5		Si5–Ebene C19–C23	1.6	
Si3–Ebene C1–C5	4.3		Si6–Ebene C19–C23	0.5	
O1–Li1–C1	153.8(13)		O2–Li2–C19	162.2(15)	
O1–Li1–C2	135.5(13)		O2–Li2–C20	139.6(15)	
O1–Li1–C3	130.2(14)		O2–Li2–C21	127.4(15)	
O1–Li1–C4	140.7(13)		O2–Li2–C22	133.0(14)	
O1–Li1–C5	160.9(14)		O2–Li2–C23	154.9(14)	

Tab. 10. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup> · 10<sup>-1</sup>) mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle<sup>a,b)</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>(eq)</sub>
Si1	800(3)	6219(3)	1445(2)	72(2)
Si2	2498(3)	4505(3)	1249(2)	89(3)
Si3	3304(3)	5521(3)	4006(2)	84(3)
C1	1775(9)	5739(8)	2057(6)	51(7)
C2	2377(10)	5105(9)	1997(6)	58(7)
C3	2973(10)	4962(8)	2640(7)	62(8)
C4	2768(10)	5486(10)	3112(6)	65(8)
C5	2009(9)	5953(8)	2744(6)	62(7)
C6	-138(9)	5454(10)	1222(7)	108(9)
C7	1006(10)	6595(10)	670(6)	108(10)
C8	424(10)	7157(11)	1813(7)	127(11)
C9	3176(11)	3533(11)	1536(7)	141(12)
C10	3014(13)	5152(11)	769(8)	179(14)
C11	1448(11)	4064(11)	687(8)	137(12)
C12	3947(11)	4558(10)	4289(7)	128(11)
C13	4041(13)	6425(12)	4238(8)	160(14)
C14	2547(13)	5655(15)	4476(7)	236(18)
Li1	1688(17)	4608(15)	2649(10)	76(13)
O1	1238(8)	3525(6)	2786(5)	114(7)
C15	1234(20)	3246(22)	3470(16)	100
C15A	458(22)	3121(21)	2342(15)	100
C16	629(23)	2218(21)	2955(18)	100
C16A	708(23)	2141(22)	2455(16)	100
C17	1309(24)	2023(22)	2870(19)	100
C17A	1287(23)	2242(22)	3390(16)	100
C18	1470(22)	2726(23)	2423(15)	100
C18A	1887(21)	2812(22)	3130(15)	100
Si4	-4152(3)	1143(3)	1394(2)	78(2)
Si5	-2497(3)	2851(3)	1122(2)	91(3)
Si6	-1602(3)	1969(3)	3906(2)	84(3)
C19	-3182(9)	1660(9)	1972(6)	60(7)
C20	-2583(10)	2288(9)	1878(7)	65(8)
C21	-1983(9)	2461(9)	2517(7)	61(8)
C22	-2197(10)	1971(9)	3001(6)	58(7)
C23	-2919(9)	1467(9)	2674(6)	56(7)
C24	-4502(10)	-206(9)	1824(7)	109(10)
C25	-5080(9)	1890(10)	1151(7)	112(10)
C26	-3985(10)	735(9)	615(7)	99(9)

Tab. 10 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
C27	-1861(12)	3835(12)	1350(7)	164(13)
C28	-1960(14)	2167(11)	660(9)	221(17)
C29	-3536(11)	3162(10)	543(7)	125(11)
C30	-927(13)	1041(13)	4172(8)	166(15)
C31	-904(12)	2926(11)	4141(7)	148(12)
C32	-2367(11)	1986(13)	4394(7)	166(13)
Li2	-3298(19)	2804(18)	2521(11)	88(15)
O2	-3675(8)	3862(7)	2753(6)	128(7)
C33	-3932(21)	4562(23)	2264(15)	100
C33A	-4498(23)	4165(22)	2649(15)	100
C34	-4511(22)	5166(22)	2541(16)	100
C34A	-4294(22)	5073(22)	3174(16)	100
C35	-3542(23)	4981(22)	3426(16)	100
C35A	-3795(24)	5358(21)	2859(17)	100
C36	-3991(21)	4108(21)	3361(15)	100
C36A	-3115(22)	4714(22)	2803(15)	100

<sup>a)</sup> Die Atome C15/C15A–C18/C18A und C33/C33A–C36/C36A sind fehlgeordnet. Ihre Positionen wurden mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (Besetzungsfaktor jeweils 0.5). –

<sup>b)</sup> Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren in der Form  $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$ .

Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **1b**: Kristallographische Daten sind in Tab. 8, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 9 und Atomkoordinaten in Tab. 10 aufgeführt.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 120943-33-1 / **1b**: 120943-34-2 / **1c**: 120943-35-3 / **1d**: 120943-36-4 / **1e**: 120943-37-5 / **1f**: 120943-38-6 / **1g**: 120943-39-7 / **1h**: 120943-40-0 / **1i**: 120943-41-1 / **1j**: 120943-42-2 / **1k**: 120943-43-3 / **2a**: 120943-44-4 / **2b**: 120943-45-5 / **2c**: 120943-46-6 / **3a**: 120943-

47-7 / **3b**: 120943-48-8 / **3c**: 120943-49-9 / (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Li: 97535-99-4 / (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Li: 56742-80-4 / (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Li: 85655-75-0

- <sup>1)</sup> S. Alexandratos, A. Streitwieser jr., H. F. Schaefer III., *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7959.
- <sup>2)</sup> E. D. Jemmis, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4781.
- <sup>3)</sup> P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.
- <sup>4)</sup> P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) C29.
- <sup>5)</sup> P. Jutzi, W. Leffers, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **99** (1987) 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 583.
- <sup>6)</sup> P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 994.
- <sup>7)</sup> P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1959.
- <sup>8)</sup> K. Ziegler, H. Zeiser, *Liebigs Ann. Chem.* **485** (1931) 174.
- <sup>9)</sup> M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 271.
- <sup>10)</sup> R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*; Academic Press, London, New York, San Francisco 1978.
- <sup>11)</sup> D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 308.
- <sup>12)</sup> R. H. Cox, H. W. Terry jr., L. W. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3997.
- <sup>13)</sup> C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 827.
- <sup>14)</sup> M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **4** (1985) 2117.
- <sup>15)</sup> C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1390.
- <sup>16)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976; G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Göttingen 1986.
- <sup>17)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53910, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[61/89]