

# Donorfreie und donorhaltige Supersilylalkalimetalle $\text{Bu}_3\text{SiM}^-$ : Synthesen, Charakterisierung, Strukturen <sup>2</sup>

N. Wiberg <sup>\*</sup>, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth <sup>3</sup>, I. Krossing <sup>4</sup>,  
M. Schmidt-Amelunxen <sup>5</sup>, T. Seifert <sup>6</sup>

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München, Germany*

Eingegangen 27 Februar 1997

## Abstract

Supersilyl alkaline metals (alkali supersilanides)  $\text{Bu}_3\text{SiM}^-$  without or with donors Do like ethers, amines, aromatic hydrocarbons are easily obtained by the action of alkaline metals M on supersilyl halides  $\text{Bu}_3\text{SiX}$  above room temperature in alkanes or donorsolvents like tetrahydrofuran, benzene:  $\text{Bu}_3\text{SiX} + 2\text{M} \rightarrow \text{Bu}_3\text{SiM}^- + \text{MX}$ ;  $\text{Bu}_3\text{SiM}^- + n\text{Do} \rightarrow \text{Bu}_3\text{SiM}^-(\text{Do})_n$ . Ethers as donors can be exchanged by stronger donors like PMDTA, 18-crown-6, cryptand-222. In particular the following extremely water and air sensitive compounds are prepared: yellow  $\text{Bu}_3\text{SiLi}^-$  (as to X-ray structure analysis dimeric with  $\text{Si} \cdots \text{Li} \cdots \text{Si}$  contacts; cf. Abb. 1), orange yellow  $\text{Bu}_3\text{SiNa}^-$  (as to X-ray structure analysis dimeric with  $\text{Si} \cdots \text{Na} \cdots \text{Si}$  contacts; cf. Abb. 2), light-yellow  $\text{Bu}_3\text{SiK}^-$  (as to its insolubility in alkanes polymeric),  $\text{Bu}_3\text{SiM}^-$  (M = Rb, Cs; insoluble in alkanes), light-yellow  $\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{THF})_2^-$  (probably monomeric), light-yellow  $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2^-$  (as to X-ray structure analysis dimeric with  $\text{CH}_3 \cdots \text{Na} \cdots \text{Si}$  contacts; cf. Abb. 3), light-yellow  $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBu}_2)_2^-$  (probably analogously structured as the THF adduct), yellow  $\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{THF})_n^-$  (loses THF; stable only in THF), light-yellow  $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})^-$  (as to X-ray structure analysis monomeric; cf. Abb. 4), orange-red  $\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzene})_3^-$  (as to X-ray structure analysis monomeric, cf. Abb. 5), orange-yellow  $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{18-C-6})^-$  (unstable as to its tendency to deprotonate 18-crown-6),  $\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{C222})^-$  (M = Na, K; not isolable as to its tendency to deprotonate cryptand-222). Because of the high tendency of the anionic part  $\text{Bu}_3\text{Si}^-$  of the compounds mentioned for delivering electrons, the supersilyl alkaline metals act as strong bases which deprotonate even weak bases such as tetrahydrofuran or benzene under formation of supersilane  $\text{Bu}_3\text{SiH}$ . Over and above that, they work as good nucleophiles and reducing agents which for example react with  $\text{Me}_3\text{SiX}$  under formation of trimethylsilylsupersilane  $\text{Me}_3\text{Si-Si}^-\text{Bu}_3$  and with  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$  under formation of superdisilane  $\text{Bu}_3\text{Si-Si}^-\text{Bu}_3$ . As the supersilyl alkaline metals may even be oxidized by supersilyl halides in alkanes at 100°C by way of  $\text{Bu}_3\text{SiM}^- + \text{Bu}_3\text{SiX} \rightarrow \text{Bu}_3\text{Si}^- + \text{MX} + \text{Bu}_3\text{Si}^+$ , and  $\text{Bu}_3\text{Si}^- + \text{RH} \rightarrow \text{Bu}_3\text{SiH} + \text{R}^+$ , and  $2\text{Bu}_3\text{Si}^- \rightleftharpoons (\text{Bu}_3\text{Si})_2^{2-}$ , the formation of  $\text{Bu}_3\text{SiM}^-$  from  $\text{Bu}_3\text{SiH}$  and K, Rb, Cs at elevated temperatures in saturated hydrocarbons is accompanied by the formation of supersilane, superdisilane and secondary products of  $\text{R}^+$ . © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Supersilyl anion  $\text{Bu}_3\text{Si}^-$ ; Alkaline Metals; Donors; Acid-base reaction; Nucleophilic substitution; Redox reaction; X-ray structure analyses

## 1. Einleitung

Sterisch überladene Substituenten  $\text{R}^+$  erlangen in der Chemie zusehends an Bedeutung als Hilfsmittel zur Präparation von Verbindungen  $\text{R}_n\text{E}_m$ , in welchen isolierte Elemente E ( $m = 1$ ) *ungewöhnliche Geometrie* (z.B. digonalen statt gewinkelten Bau im Falle von Sauerstoff:  $-\text{O}-$  [2]) sowie *kleine Koordinationszahl* (z.B. drei statt vier im Falle von Silicium:  $\text{Si} =$  [3]) aufweisen oder in welchen *normalerweise labile-Cluster aus Elementen* ( $m > 1$ ) vorliegen (z.B.  $\text{Al}_4$ -Tetraeder [4,5]). Einige Beispiele für  $\text{R}^+$  stellen Phenylgrup-

<sup>\*</sup> Corresponding author. Fax: +49-89-5902578.

<sup>1</sup> Dedicated to Professor Wolfgang Beck on the occasion of his 65. birthday.

<sup>2</sup> See Ref. [1].

<sup>3</sup> X-ray structure analyses.

<sup>4</sup> X-ray structure analyses.

<sup>5</sup> X-ray structure analyses.

<sup>6</sup> X-ray structure analyses.

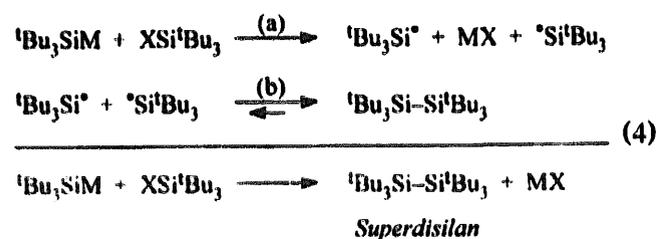


dynamisch begünstigt sind, bestimmen die Edukte und die Lösungsmittel die Kinetik der Reaktionsabläufe wesentlich. Und zwar erfolgen die Umsetzungen gemäß Gleichg. (2) — nach bisherigen Erkenntnissen — in den Richtungen  $'\text{Bu}_3\text{SiX} = '\text{Bu}_3\text{SiF} < '\text{Bu}_3\text{SiCl} < '\text{Bu}_3\text{SiBr} < '\text{Bu}_3\text{SiI}$  und  $\text{M} = \text{Li} < \text{Na} \ll \text{Rb} < \text{Cs}$  sowie  $\text{Solvens} = \text{Kohlenwasserstoffe} < \text{Ether}$  leichter, d.h. in kürzerer Zeit bzw. bei niedrigerer Temperatur. Natürlich spielt zudem der Verteilungsgrad, die Oberflächenbeschaffenheit sowie der Aggregatzustand der eingesetzten Alkalimetalle eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle.

Die den Verbindungen  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  zugrundeliegenden Supersilylanionen  $'\text{Bu}_3\text{Si}^-$  weisen wegen des vergleichsweise elektropositiven Charakters der zentralen Siliciumatome und dem elektronenschiebenden Effekt der drei *tert*-Butylgruppen ein hohes Bestreben zur 'Abgabe' negativer Ladung auf. Demgemäß zeigen die Supersilylalkalimetalle im Sinne der Gleichg. (3) eine hohe, mit der Polarität der SiM-Bindung zunehmende Bereitschaft zur Aufnahme von Protonen sowie von anderen Lewis-Säuren bzw. zur Abgabe von Elektronen (Wirkung als Basen, Nucleophile, Reduktionsmittel; vgl. Unterabschnitt 3.3 und Lit. [14–16]).



Als Folge der hohen Reaktivität der Supersilylalkalimetalle kann es bereits im Zuge der Synthesen von  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  zur Bildung von *Nebenprodukten* wie Supersilan  $'\text{Bu}_3\text{SiH}$  oder Superdisilan  $'\text{Bu}_3\text{Si-Si}'\text{Bu}_3$  kommen. Tatsächlich enden die Umsetzungen anderer Silylhalogenide  $\text{R}_3\text{SiX}$  ( $\text{R} \neq '\text{Bu}$ ) mit Alkalimetallen M in der Regel nicht bei Silylalkalimetallen  $\text{R}_3\text{SiM}$ , sondern bei Disilanen  $\text{R}_3\text{Si-SiR}_3$ , weil die intermediär gebildeten Metallverbindungen  $\text{R}_3\text{SiM}$  rasch mit noch unverbrauchten Halogeniden gemäß  $\text{R}_3\text{SiM} + \text{XSiR}_3 \rightarrow \text{R}_3\text{Si-SiR}_3 + \text{MX}$  unter nucleophiler Substitution von  $\text{X}^-$  gegen  $\text{R}_3\text{Si}$  weiterreagieren [30]. Allerdings kann sich Superdisilan nach unseren bisherigen Erfahrungen aus 'sterischen' Gründen keinesfalls auf diese Weise, sondern allenfalls auf den Wegen (4a) und (4b) bilden:



Hiernach wird zunächst ein Elektron von  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  auf  $'\text{Bu}_3\text{SiX}$  unter Spaltung der SiX-Bindung und Eliminierung von MX übertragen, dann dimerisieren sich die

gebildeten Supersilylradikale. Diese 'elektronisch' ausgelöste Superdisilanbildung gewinnt jedoch erst im Falle der stärker reduzierend wirkenden schweren Supersilylalkalimetalle  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  und der leichter reduzierbaren schweren Supersilylhalogenide  $'\text{Bu}_3\text{SiX}$  in Alkanen als Reaktionsmedien an Bedeutung (s. hierzu weiter unten und Lit. [35,36]). In diesem Zusammenhang bleibe nicht unerwähnt, daß sich ganz im Sinne der Gleichungen (4a) und (4b) aus  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$  und  $\text{ClAl}(\text{Si}'\text{Bu}_3)_2$  das Dialan  $('\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Al-Al}(\text{Si}'\text{Bu}_3)_2$  und das Superdisilan  $'\text{Bu}_3\text{Si-Si}'\text{Bu}_3$  bilden (eine Vereinigung des Alanyl- und Silylradikals zu  $('\text{Bu}_3\text{Si})_3\text{Al}$  verbietet sich hier aus sterischen Gründen) [37,38].

## 2.1. Alkane als Solvenzien

Im Sinne des weiter oben hinsichtlich der Geschwindigkeit der Reaktion (2) Besprochenen bilden sich bei 24stündiger Umsetzung von  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und Lithiumstaub in siedendem Heptan (ca. 100°C) bzw. bei 3stündiger Umsetzung von  $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und flüssigem Natrium in siedendem Heptan bzw. bei 2stündiger Umsetzung von  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und flüssigem Kalium in auf 80°C erwärmtem Heptan praktisch nur *Supersilyllithium*  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$ , *Supersilylnatrium*  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$  und *Supersilylkalium*  $'\text{Bu}_3\text{SiK}$ . Letztere Verbindung entsteht aus  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und K in Heptan sogar langsam bei Raumtemperatur. Analoges gilt offensichtlich für die Synthesen von *Supersilylrubidium*  $'\text{Bu}_3\text{SiRb}$  sowie *Supersilylcäsium*  $'\text{Bu}_3\text{SiCs}$  aus  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und Rb sowie Cs. Die Einwirkung von Kalium und Rubidium auf  $'\text{Bu}_3\text{SiI}$  in siedendem Heptan oder von Cäsium auf  $'\text{Bu}_3\text{SiI}$  in auf 60°C erwärmtem Heptan führt dagegen außer zu Supersilylalkalimetallen  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) auch zu Supersilan und Superdisilan.

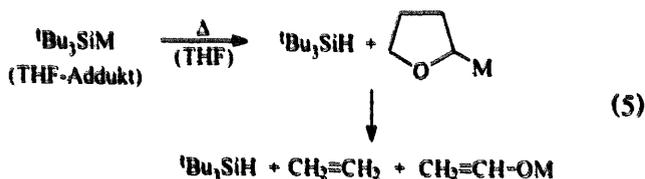
Die Bildung von Superdisilan  $'\text{Bu}_3\text{Si-Si}'\text{Bu}_3$  und Supersilan  $'\text{Bu}_3\text{SiH}$  verläuft wohl über Supersilylradikale  $'\text{Bu}_3\text{Si}^*$ , welche im Zuge der Bildung von  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  aus  $'\text{Bu}_3\text{SiX}$  und M oder aus  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  und  $'\text{Bu}_3\text{SiX}$  nebenbei entstehen (vgl. Gleichg. (2) und (4)) und unter Dimerisierung oder Wasserstoffabstraktion weiterreagieren ( $'\text{Bu}_3\text{SiH}$  entsteht nicht durch Deprotonierung der als Solvenzien genutzten Alkane seitens  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$ ; s. weiter unten). Die angesprochene Umsetzung  $'\text{Bu}_3\text{Si}^* + \text{RH} \rightarrow '\text{Bu}_3\text{SiH} + \text{R}^*$  endotherm ( $\text{CH-Dissoziationsenergie} > \text{SiH-Dissoziationsenergie}$ ), so daß  $'\text{Bu}_3\text{Si}^*$  in Alkanen unterhalb Raumtemperatur praktisch nur in Superdisilan übergeht und sich erst oberhalb dieser Temperatur in steigendem Ausmaße unter Bildung von Supersilan stabilisiert. Dabei wirkt  $'\text{Bu}_3\text{Si-Si}'\text{Bu}_3$  ab ca. 50°C im Sinne von Gleichung (4b) selbst als Supersilylradikal-Quelle [14–16], weshalb sich  $'\text{Bu}_3\text{Si}^*$ -Radikale bei erhöhter Temperatur (100°C) in Alkanen letzten Endes in  $'\text{Bu}_3\text{SiH}$  und Folgeprodukte von  $\text{R}^*$  verwandeln (z.B. in Cycloheptan: Supersilylcycloheptan  $'\text{Bu}_3\text{SiC}_7\text{H}_{13}$ ; in Abwesenheit

eines Solvens: Disupersilylisobuten ( ${}^t\text{Bu}_3\text{SiCH}_2$ ) $_2$ - $\text{C}=\text{CH}_2$  [39]).

## 2.2. Ether und Amine als Solvenzien

Bereits in einer Stunde, also rascher als in Heptan, setzt sich Lithiumstaub bzw. flüssiges Kalium mit  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  in siedendem THF (ca. 65°C) vollständig gemäß Gleichg. (2) zu den THF-Addukten  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{THF})_n$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{THF})_n$  um, während eine quantitative Reaktion von Natriumstücken mit  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  in THF bei 65°C oder in  $\text{Bu}_2\text{O}$  bei 80°C zu den Addukten  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_n$  bzw.  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBU}_2)_n$  wegen der vergleichsweise kleinen, sich zudem mit NaBr bedeckenden Na-Oberfläche mehrere Stunden benötigt. Die Lithium- und Natriumverbindungen liegen nach längerem Belassen im Ölpumpenvakuum als *Supersilyllithium-Tetrahydrofuran* (1/2)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{THF})_2$ , *Supersilylnatrium-Tetrahydrofuran* (1/2)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  und *Supersilylnatrium-Dibutylether* (1/2)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBU}_2)_2$  vor (s. weiter unten sowie [3,14–16,28,29,35,36,40]), während die Kaliumverbindung unter diesen Bedingungen ihr THF verliert.

Die Bildung von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  (M = Li, Na, K) in THF und  $\text{Bu}_2\text{O}$  führt — trotz der im Vergleich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen viel höheren Acidität von Ethern — unter den Bedingungen der  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$ -Synthesen noch nicht zu Supersilan  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ . Dieser Sachverhalt geht offensichtlich wie im Falle der Hypersilylalkalimetalle [31–33] auf die sterische Abschirmung der negativ geladenen Siliciumzentren zurück. In der Tat deprotonieren weniger sperrige Silylalkalimetalle ihre chemische Umgebung so leicht, daß ihre Herstellung schwierig werden kann, während etwa  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in Tetrahydrofuran selbst bei 100°C noch sehr langsam gemäß Gleichg. (5) unter Deprotonierung von THF zu den Zerfallsprodukten des deprotonierten Reaktionsmediums thermolysiert (s. hierzu auch weiter unten). Hierbei werden wohl die Protonen des koordinativ gebundenen Donors angegriffen, da sie saurer als die von ungebundenem THF sind (möglicherweise erfolgt die Protonenübertragung sogar intramolekular).



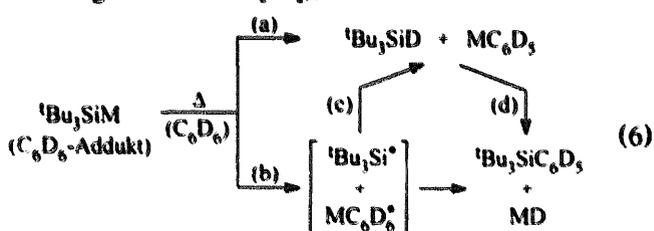
In  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  läßt sich THF durch 'stärkere' Donoren wie etwa Pentamethyldiethylentriamin, 18-Krone-6 oder Kryptofix-222 verdrängen, so daß es zur Bildung von *Supersilylnatrium-Pentamethyldiethylentriamin* (1/1)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$ , *Supersilylnatrium-18-Krone-6* (1/1)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(18\text{-C-6})$  oder *Supersilylna-*

*trium-Kryptofix-222* (1/1)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{C222})$  kommt (s. weiter unten). Allerdings zersetzt sich letzteres Addukt (und Analoges gilt für das aus  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  in Benzol und Kryptofix-222 erhaltliche Addukt *Supersilylkalium-Kryptofix 222* (1/1)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{C222})$ ) so leicht unter  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ -Bildung, daß die Verbindung noch nicht vollständig charakterisiert werden konnte.

## 2.3. Aromaten als Solvenzien

Während die Supersilylalkalimetalle  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  (M = K, Rb, Cs) in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich sind (s. oben), gehen die betreffenden Verbindungen in dem ungesättigten Kohlenwasserstoff Benzol in Lösung. Hiernach bieten sich Aromaten als Solvenzien für eine Darstellung dieser Zielverbindungen gemäß Gleichg. (2) an. Tatsächlich wirken aber Supersilylalkalimetalle hinsichtlich Benzol rascher deprotonierend und reduzierend als hinsichtlich Ethern, was die Verwendung von Aromaten als Lösungsmittel für die angestrebten Synthesen einschränkt. Immerhin läßt sich durch Reaktion von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  mit Kalium in Benzol (eingesetzt als Deuterobenzol  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bei 58°C *Supersilylkalium-Benzol* (1/3)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$  neben Supersilan  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiD}$  und Supersilylbenzol  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiC}_6\text{D}_5$  gewinnen. Einfacher erhält man das Benzoladdukt durch Auflösen des aus  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und Kalium in Heptan gebildeten Supersilylkaliums in Benzol.

Die erwähnten Nebenprodukte  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiD}$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiC}_6\text{D}_5$  entstehen auch — allerdings langsamer — beim Erwärmen von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf 100°C. Ersteres Produkt stellt im Sinne von Gleichung (6a) möglicherweise die Folge einer Deprotonierung des Benzols dar, während sich letzteres Produkt etwa gemäß Gleichung (6b) auf dem Wege einer Elektronenübertragung von  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$  auf  $\text{C}_6\text{D}_6$  bilden könnte (vgl. hierzu die Möglichkeit einer Elektronenübertragung von  $\text{Me}_3\text{Si}^-$  auf Naphthalin [41]). Darüber hinaus wäre es denkbar, daß sich die Zwischenstufe  $[\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-/\text{MC}_6\text{D}_6]$  nach Gleichung (6c) unter Bildung von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiD}$  und  $\text{MC}_6\text{D}_5$  stabilisiert bzw. daß sich  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiD}$  und  $\text{MC}_6\text{D}_5$  gemäß Gleichung (6d) in  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiC}_6\text{D}_5$  und MD verwandeln (vgl. hierzu Lit. [30]).



Die erwähnten Reaktionsabläufe gehen wohl von den Addukten  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{Benzol})_n$  aus, die sich möglicherweise unter intramolekularer Wanderung eines Protons bzw. eines Elektrons in Supersilan und

Phenylalkalimetalle bzw. in das Addukt  $'\text{Bu}_3\text{Si}'/\text{MC}_6\text{D}_6$  umwandeln.

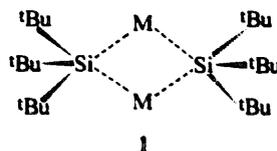
### 3. Charakterisierung donorfreier und donorhaltiger Supersilylalkalimetalle $'\text{Bu}_3\text{SiM}$

#### 3.1. Supersilylalkalimetalle als Feststoffe

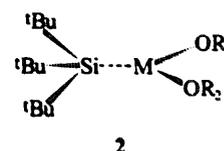
Die donorfreien Supersilylalkalimetalle  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  (im Falle von  $M = \text{Rb}, \text{Cs}$  nicht in Substanz isoliert) bilden gelbe ( $M = \text{Li}/\text{Na}/\text{K}$ : gelb/orangegelb/blaßgelb), bis auf die Lithiumverbindung nicht unzersetzteschmelzende, gegen sichtbares Licht stabile hydrolyse- und luftempfindliche Feststoffe (die Kaliumverbindung ist pyrophor).  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$  und  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$  liegen im Kristall — verknüpft über  $\text{Si} \cdots \text{M} \cdots \text{Si}$ -Kontakte — als *Dimere* **1** vor (vgl. Röntgenstrukturanalysen, unten) und weisen damit den gleichen Bau auf wie die mit ihnen verwandten, farblosen donorfreien Hypersilylalkalimetalle  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}$  [31–33] (vgl. hierzu auch hexamerer  $\text{Me}_3\text{SiLi}$  [30]). Da sich in letzteren Fällen der Strukturtyp beim Übergang von der Li- über die K- wohl bis zur Cs-Verbindung nicht ändert, ist es denkbar, daß auch alle Supersilylalkalimetalle im Kristall als *Dimere* **1** vorliegen. Andererseits spricht die deutliche Abnahme der Löslichkeit der Supersilylalkalimetalle in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Heptan beim Übergang von  $('\text{Bu}_3\text{SiLi})_2$  und  $('\text{Bu}_3\text{SiNa})_2$  (sehr gut bis gut löslich) zu  $'\text{Bu}_3\text{SiK}$ ,  $'\text{Bu}_3\text{SiRb}$  und  $'\text{Bu}_3\text{SiCs}$  (praktisch unlöslich) für zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen im Falle letzterer Supersilylalkalimetalle (vgl. hierzu ein ähnliches Verhalten der insgesamt etwas heptanlöslicheren Hypersilylalkalimetalle [31–33]).

Die aus  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  und Ethern wie THF,  $\text{Bu}_2\text{O}$ , 18-Krone-6 oder Aminen wie PMDTA, Kryptofix-222 sowie Aromaten wie Benzol hervorgehenden, in organischen Medien gut löslichen, gelben bis roten, hydrolyse- und oxidationsempfindlichen *donorhaltigen Supersilylalkalimetalle*  $'\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{Do})_n$  ( $M/\text{Do} = \text{Li}/\text{THF}$ : fast farblos;  $\text{Na}/\text{THF}$ ,  $\text{Bu}_2\text{O}$ , PMDTA: blaßgelb;  $\text{Na}/18\text{-C-6}$ : orangegelb;  $\text{Na}, \text{K}/\text{C222}$ : rot;  $\text{K}/\text{Benzol}$ : orangerot) schmelzen nur unter Zersetzung. Die Verbindungen  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$ ,  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$  und  $'\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$  liegen im Kristall als *Monomere* **2**, **3** und **4** vor, wobei im Falle ersterer Verbindung jeweils zwei Moleküle über intermolekulare  $\text{CH}_3 \cdots \text{Na}$ -Wechselwirkungen zu Paaren aggregiert sind (vgl. Röntgenstrukturanalysen, unten). Von  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$  ließ sich ebenfalls ein Addukt mit zwei THF-Donoren und von  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$  zudem ein Addukt mit zwei  $\text{Bu}_2\text{O}$ -Donoren gewinnen, denen wohl ebenfalls Strukturen vom Typus **2** zukommen. Kristalle von Addukten aus  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$  und 18-Krone-6, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet hätten, ließen sich

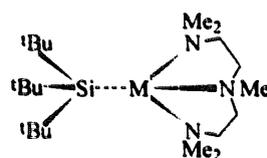
bisher nicht erzeugen. Es ist aber bei der hohen Basizität des Anions  $'\text{Bu}_3\text{Si}^-$  anzunehmen, daß die Verbindung im Sinne der Formel **5** einen  $\text{Si} \cdots \text{Na}$ -Kontakt aufweist und daß der Kronenether nur eine Seite der Natriumionen koordiniert. Vollständig getrennt im Sinne der Formel **6** sind aber Si und M möglicherweise in den 1:1 Addukten aus  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) und Kryptofix-222, welche wegen ihrer hohen Zersetzlichkeit (s. oben) ebenfalls nicht kristallin erhalten werden konnten.



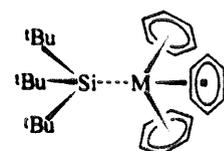
**1**  
( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ; Strukturen für  $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  noch unbekannt)



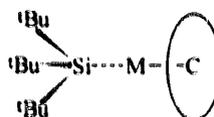
**2**  
( $M/\text{OR}_2 = \text{Na}/\text{THF}$ ; analog wohl auch  $\text{Li}/\text{THF}, \text{Na}/\text{OBu}_2$ )



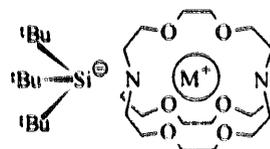
**3**  
( $M = \text{Na}$ )



**4**  
( $M = \text{K}$ )



**5**  
( $M/\text{C} = \text{Na}/18\text{-Krone-6}$ ;  
Strukturvorschlag)



**6**  
( $M = \text{Na}, \text{K}$ ;  
Strukturvorschlag)

#### 3.2. Supersilylalkalimetalle in Lösung

Während sich die leichteren Supersilylalkalimetalle  $('\text{Bu}_3\text{SiM})_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) sowohl in Alkanen wie Heptan als auch in Aromaten wie Benzol, Toluol oder in Ethern wie THF,  $\text{Bu}_2\text{O}$  sowie Aminen wie PMDTA lösen, sind die schwereren Supersilylalkalimetalle ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) nur in letzteren Medien, nicht aber in Alkanen löslich. Somit vermögen nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Donorsolvenzien die zwischenmolekularen Bindungen der schweren Supersilylalkalimetalle aufzubrechen.

Erkenntnisse über den Bau der Supersilylalkalimetalle in Lösung lassen sich insbesondere aus Strukturen der aus den betreffenden Medien kristallisierenden festen Supersilylalkalimetalle (s. unten), aus Bestim-

mungen der Molmassen der Verbindungen in Lösung (bisher nicht durchgeführt) und aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der gelösten Proben (vgl. Tabelle 1) gewinnen. Beispielsweise kristallisieren  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$  sowie  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  aus Heptanlösung in Form von  $({}^t\text{Bu}_3\text{SiLi})_2$  sowie  $({}^t\text{Bu}_3\text{SiNa})_2$  aus, was die Existenz von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$ - sowie  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ -Dimeren auch im Medium Heptan nahelegt.

Bezüglich des Aggregationszustands der Verbindungen  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in Benzollösung, aus der  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  in Form von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$  kristallisiert, ist andererseits anzumerken, daß sich — wegen des in Richtung K, Na, Li abnehmenden Ionenradius und zunehmenden polarisierenden Einflusses der Alkalimetalle — die Stabilität der Benzoladdukte in Richtung  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$ ,  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{Benzol})_n$ ,  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{Benzol})_n$  verringert, entsprechend einer Verschiebung der Gleichgewichte  $[{}^t\text{Bu}_3\text{SiM}] + n\text{C}_6\text{H}_6 \rightleftharpoons {}^t\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{C}_6\text{H}_6)_n$  nach links. Demgemäß konnten von den Verbindungen  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  bzw.  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$ , die sich in Benzol wohl dimer auflösen, bisher keine Benzoladdukte in kristallisierter Form erhalten werden (selbst  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$  gibt sein Benzol im Vakuum noch leicht ab).

In Etherlösungen liegen die Supersilylalkalimetalle  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) wohl in monomerer Form vor, wie aus der Existenz des monomer kristallisierenden Etherats  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  folgt (bezüglich  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{THF})_2$  vgl. auch den Experimentellen Teil). Allerdings enthalten die Silylalkalimetalle in THF- bzw.  $\text{Bu}_2\text{O}$ -Lösung sicher mehr als 2 Donormoleküle (eine Trennung der SiM-Bindungen erscheint hierbei unwahrscheinlich, da die Deprotonierungsaktivität der Etheraddukte deutlich geringer ist als die der Addukte mit Kryptanden, s. unten). Im Ölpumpenvakuum geben die Addukte alle bis auf 2 Donormoleküle ab.  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBu}_2)_n$  bzw.  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{THF})_n$  lassen sich im Vakuum sogar gänzlich von ihren Donoren befreien, wogegen sich THF des Addukts  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{THF})_2$  weder im Hochvakuum 'abkondensieren' noch mit Benzol 'abschleppen' läßt. Offensichtlich sinkt also die Affinität der Supersilylalkalimetalle zu Ethern — wie bei Verknüpfung von  $\text{M}^+$  und  $\text{OR}_2$  über Ionen-Dipol-

Kontakte auch zu erwarten ist — mit zunehmender Ordnungszahl des Alkalimetalls der Verbindungen, entsprechend einer Verschiebung der Gleichgewichte  $[{}^t\text{Bu}_3\text{SiM}]_{\text{fest}} + n \text{THF} \rightleftharpoons {}^t\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{THF})_n$  nach links. Die in Richtung  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi} \rightarrow {}^t\text{Bu}_3\text{SiCs}$  sinkende Stabilität der THF- und wachsende Stabilität der Benzol-Addukte folgt auch aus dem Prinzip der harten und weichen Basen und Säuren, wonach härteres THF bevorzugt härteres  $\text{Li}^+$ , weiches Benzol bevorzugt weiches  $\text{Cs}^+$  koordiniert.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelösten donorfreien Supersilylalkalimetalle  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  (vgl. Tabelle 1) erscheinen in einem sehr schmalen, auf ähnliche Bindungsverhältnisse (elektrovalente SiM-Bindungen) deutenden Bereich. Erstaunlicherweise entspricht letzterer dem Verschiebungsbereich der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelösten Supersilylhalogenide  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiX}$  ( $\delta = 20.8/33.7/41.3/48.0$  für  $\text{X} = \text{F}/\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$ ). In dieser Eigenschaft unterscheiden sich die Super- von den verwandten Hypersilylverbindungen, welche sehr unterschiedliche Verschiebungsbereiche der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale für  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$  ( $\delta = 33$  bis  $-58$ ) und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}$  ( $\delta = -186$  bis  $-179$ ) der in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelösten Proben aufweisen [31–33]. Während im Falle von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiX}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale mit abnehmender Elektronegativität von X zu tieferem Feld verschoben werden (für  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$  trifft das Umgekehrte zu), beobachtet man im Falle von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  mit abnehmender Elektronegativität (zunehmender Elektropositivität) von M beim Übergang von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$  zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  sowohl in  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  als auch in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zwar ebenfalls einen Tieffeldshift (Analoges ist für den Übergang von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  in  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  zu erwarten), dann aber beim Übergang von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  einen Hochfeldshift der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale (Tabelle 1). Dies deutet auf vergleichbare Strukturen von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  für  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  (Dimere) und auf eine hiervon verschiedene Struktur von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  für  $\text{M} = \text{K}$  (Monomer). Tatsächlich sprechen die sehr ähnlichen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signallagen von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$  in Heptan und Benzol dafür, daß  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wie in  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  dimer vorliegt (die Konzentrationsab-

Tabelle 1

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Signallagen donorfreier und donorhaltiger Supersilylalkalimetalle bei Raumtemperatur in unterschiedlichen Lösungsmitteln (verdünnte Lösungen)

$^{29}\text{Si}$ - $\delta$ -Werte von	$({}^t\text{Bu}_3\text{SiM})_2$ in $\text{C}_7\text{H}_{16}$	$({}^t\text{Bu}_3\text{SiM})_2$ in $\text{C}_6\text{D}_6$	$({}^t\text{Bu}_3\text{SiM})_2$ in THF	${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{THF})_2$ <sup>a</sup> in $\text{C}_6\text{D}_6$
M = Li	35.9	36 <sup>b</sup>	32.1	33.1
Na	41.7	49.0	42.7	43 <sup>c</sup>
K	> 41.7? <sup>d</sup>	39.0	38.0	<sup>e</sup>

<sup>a</sup>  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{Do})_n$  mit  $\text{Do} = n\text{Bu}_2\text{O}/\text{PMDTA}/18\text{-Krone-6}/\text{Kryptofix-222}$ :  $\delta = 47.6$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT)/43.1 ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $-70^\circ\text{C}$ )/43.1 ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ )/35.2 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT).

<sup>b</sup> Hochfeldshift bei Probenkonzentrierung bis  $\delta = 29$ .

<sup>c</sup> Konzentrierte Lösung. Tieffeldshift bei Probenverdünnung bis  $\delta = 45$ .

<sup>d</sup> Wegen geringer Probenlöslichkeit selbst bei  $80^\circ\text{C}$  nicht meßbar.

<sup>e</sup>  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{THF})_2$  ist nicht isolierbar.

hängigkeit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signallage von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bleibt noch unverstanden), während ein Ersatz der betreffenden Lösungsmittel gegen THF, in welchem  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$  monomer existiert (s. oben), ersichtlicher Weise mit einem Hochfeldshift der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale verbunden ist (Tabelle 1). Da  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  sowohl in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als auch in THF monomer strukturiert ist, unterbleibt dieser Shift, und die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale weisen in beiden Lösungsmitteln eine ähnliche Verschiebung auf. Erstaunlicherweise sind die Signallagen von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  — entgegen der oben entwickelten Vorstellung eines gleichen Polymerisationsgrades der Verbindung in beiden Medien — unterschiedlich (Tabelle 1). Allerdings wird kein Hochfeldshift der Signale beobachtet, den man beim Übergang von Dimeren in  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  zu Monomeren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  erwarten würde, sondern ein Tieffeldshift. Er könnte auf eine Koordination der Na-Ionen in dimerem  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  mit Benzol zurückgehen. Da  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  in THF und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{THF})_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sowohl für  $\text{M} = \text{Li}$  wie für  $\text{Na}$  monomer existieren, sind die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen beider Li- bzw. beider Na-Verbindungen vergleichbar (Tabelle 1).

### 3.3. Charakteristische Eigenschaften der Supersilylalkalimetalle im Zusammenhang mit deren Nachweisen durch Protolyse, Silylierung und Oxidation

Die weiter oben angesprochene, auf die Basizität von  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$  zurückgehende Protolyse der Supersilylalkalimetalle mit Säuren  $\text{HY}$  wie Alkoholen oder Carbonsäuren gemäß Gleichg. (7) macht die Existenz der betreffenden Verbindungen indirekt sichtbar.



Aber selbst Stoffe mit sehr geringer Protonenaktivität wie Ether oder Aromaten setzen sich — gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur — mit Supersilylalkalimetallen im Sinne der Gleichg. (7) um. Beispielsweise zerfällt  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in THF bei  $100^\circ\text{C}$  in 45 h zu ca. 50% gemäß Gleichg. (5). Obwohl man eine Erhöhung der Deprotonierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Acidität der zu deprotonierenden Verbindungen  $\text{HY}$  erwarten würde, beträgt die Halbwertszeit der Thermolyse von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in saurerem THF bei  $85^\circ\text{C}$  ca. 175 h und in weniger saurem  $\text{C}_6\text{D}_6$  unter gleichen Bedingungen nur ca. 60 h (bezüglich der Produkte und des Thermolysewegs in letzterem Falle vgl. Gleichg. (6)). Tatsächlich werden aber wohl nicht freie, sondern am Alkalimetall koordinierte Donoren deprotoniert, für die andere Aciditäten gelten. 'Freies' Supersilanid  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$  der Verbindung  $\text{M}(\text{C}222)^+ {}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$  deprotoniert THF nicht nur bereits bei Raumtemperatur, sondern — der Erwartung entsprechend — auch rascher als Benzol. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß die Ther-

molyse von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  bei  $100^\circ\text{C}$  ausschließlich zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiH}$  führt. Somit deprotoniert die — in Alkanen nur wenig lösliche — Verbindung  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  nicht den Kohlenwasserstoff, sondern seine eigenen  ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen (vgl. hierzu die in  $({}^t\text{Bu}_3\text{SiM})_2$  vorliegenden  $\text{CH}_3 \cdots \text{M}$ -Kontakte, unten).

Ein weiterer indirekter Nachweis der Existenz von Supersilylalkalimetallen besteht in ihrer Silylierung mit  $\text{Me}_3\text{SiY}$  ( $\text{Y}$  z.B.  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{N}_3$ ) in organischen Medien gemäß Reaktion (8). Letztere läßt sich auch als Verdrängung von siliciumgebundenem  $\text{Y}^-$  durch das Nucleophil  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$  beschreiben:



Allerdings muß die Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in Donorsolvenzien wie THF durchgeführt werden, da  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Pentan hinsichtlich  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  als Base wirkt und sich bei tiefen Temperaturen an das Azid unter Bildung des Triazenids  $\text{Me}_3\text{Si-N=N-NNa}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$  addiert, welches bei Raumtemperatur unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung in  $\text{Me}_3\text{Si-NNa}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$  übergeht [40,42].

Zum Nachweis der Existenz von Supersilylalkalimetallen läßt sich schließlich deren Wirkung als Reduktionsmittel nutzen, da ihre Oxidation in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und darunter vielfach glatt zu Superdisilan führt. Letztere Verbindung entsteht etwa gemäß Gleichg. (9) durch Einwirkung von Salzen  $\text{M}'\text{Y}$  wie  $\text{NO}^+\text{BF}_4^-$  [35,36] oder  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ , in welchen die Kationen Oxidationsmittel darstellen (vgl. hierzu Lit. [41]).



In gleicher Weise führt Tetracyanethylen (TCNE)  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$  Supersilylalkalimetalle in Superdisilan über (Reduktion zu  $\text{TCNE}^{2-}$ ). Sauerstoff als allgegenwärtiges Oxidationsmittel setzt sich ebenfalls bereits bei tiefen Temperaturen mit Supersilylalkalimetallen  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  in organischen Medien um. Allerdings bildet sich hierbei neben  $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2$  hauptsächlich  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiOM}$  (z.B. im Falle von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  in zehnfacher Menge).

Schließlich vermögen — wie weiter oben besprochen wurde — auch Supersilylhalogenide  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiX}$  hinsichtlich  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  als Oxidationsmittel zu wirken, falls  $\text{X}$  ein schwereres Halogen — insbesondere Iod — darstellt. Beispielsweise entsteht aus  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiI}$  in Heptan bei  $100^\circ\text{C}$  langsam (in Stunden)  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-Si}'\text{Bu}_3$  wohl auf den Wegen (4a) und (4b) (das gebildete Disilan thermolysiert seinerseits langsam unter den Reaktionsbedingungen). Keine Disilanbildung beobachtet man allerdings beim Erwärmen von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiI}$  in Heptan bei  $100^\circ\text{C}$ . Offensichtlich ist also  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  selbst in siedendem Heptan unlöslich. Daß

andererseits die Umsetzung von  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$  mit Kalium in siedendem Heptan zu  $'\text{Bu}_3\text{SiK}$  stets mit der Bildung von  $'\text{Bu}_3\text{Si-Si}'\text{Bu}_3$  verbunden ist, läßt sich nur mit einer gewissen Heptanlöslichkeit von  $'\text{Bu}_3\text{SiK}$  'in statu nascendi' erklären.

#### 4. Röntgenstrukturanalysen von $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$ , $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$ , $'\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$ , $'\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$ und $'\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$

##### 4.1. Konstitution und Konformation donorfreier und donorhaltiger Supersilylalkalimetallo

Bezüglich der röntgenographisch geklärten Strukturen der aufgeführten Moleküle vgl. die Formeln 1 bis 4 und die Abbn. 1–5.

Zentrales Strukturelement der dimeren donorfreien Supersilylalkalimetallo  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$  und  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$  ist ein näherungsweise gleichseitiger, planarer viergliedriger SiMSiM-Ring (Abbn. 1 und 2). Die Siliciumatome sind mit 3  $'\text{Bu}$ -Resten und 2 M-Atomen verknüpft, so daß ihnen die bei Supersilylgruppen bisher nicht beobachtete Koordinationszahl 5 zukommt. Die Alkalimetallatome bilden außer zu 2 Si-Atomen zusätzlich intramolekulare Kontakte zu 1  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $M = \text{Li}$ ) bzw. zu 2  $\text{CH}_3$ -Gruppen ( $M = \text{Na}$ ) aus und weisen mithin die Koordinationszahl 3 bzw. 4 auf. Dabei geht die Erhöhung der Zähligkeit ersichtlicherweise auf die Vergrößerung der Atomradien in Richtung  $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$  zurück. Die um Silicium angeordneten Atome liegen an den Ecken von

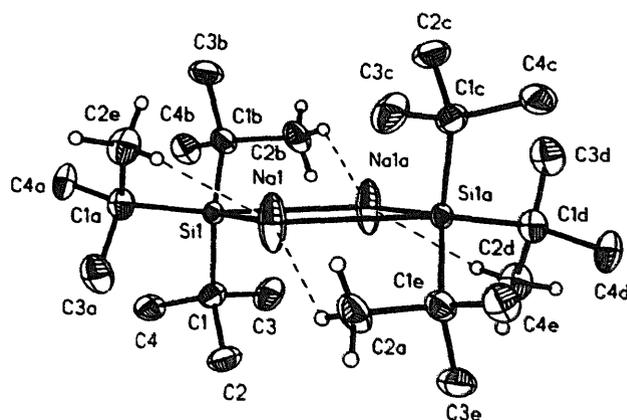


Abb. 2. Struktur von  $('\text{Bu}_3\text{SiNa})_2$  im Kristall (Lokalsymmetrie:  $D_{3d}$ ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber bis auf 12 H-Atome weggelassen. Die Na-Atome sind symmetrisch fehlgeordnet, so daß 3  $('\text{Bu}_3\text{SiNa})_2$ -Moleküle im Kristall vorliegen, in welchen die Na-Lagen zu jeweils 1/3 besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1–Na1 3.073(4), Si1–Na1a 3.060(4), Si1–C1 1.978(3), Na1–C2a 3.129(8); Na1...H (C2a) 2.471; Na...Na 2.86(6); Si1–Na1–Si1a 124.6(1), Na1–Si1–Na1a 55.4(1), C1–Si1–C1a 107.32(8); berechnete Torsionswinkel: Si1a–Na1–Na1a 0, Si1a–Na1–Si1–C1 83.9, Si1a–Na1–Si1–C1a = 169.5, Si1a–Na1–Si1–C1b = 61.9.

Polyedern zwischen einer verzerrten trigonalen Bipyramide und einer verzerrten quadratischen Pyramide. Andererseits bilden die M-Atome zusammen mit den koordinierten Resten eine verzerrte trigonale Pyramide mit Li an der Spitze bzw. ein verzerrtes Tetraeder mit Na in der Mitte. Die  $'\text{Bu}$ -Substituenten des einen Si-Atoms in  $('\text{Bu}_3\text{SiM})_2$  stehen hinsichtlich der  $'\text{Bu}$ -Substituenten des anderen Si-Atoms auf Lücke.

Zwischen den Dimeren der Supersilylalkalimetallo  $('\text{Bu}_3\text{SiM})_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ; Verbrückung über  $\text{Si} \cdots \text{M} \cdots \text{Si}$ -Kontakte) bestehen im Kristall ausschließlich normale van-der-Waals-Beziehungen ( $\text{CH}_3 \cdots \text{M} > 3.5 \text{ Å}$ ). Daß Analoges — wie weiter oben besprochen wurde — zwar für die erwähnten Verbindungen, aber wohl nicht mehr für  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) gilt, geht offensichtlich darauf zurück, daß eine Verknüpfung der Dimeren über intermolekulare  $\text{CH}_3 \cdots \text{M}$ -Kontakte aus sterischen Gründen erst im Falle der größeren Alkalimetallo möglich wird.

Als Folge der in Richtung Supersilyl  $\rightarrow$  Hypersilyl abnehmenden Gruppensperigkeit beobachtet man im Falle der Hypersilylalkalimetallo  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}$ , die in ähnlicher Weise wie  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$  und  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$  zu Dimeren verknüpft sind, bereits für  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiNa}]_2$  zwischenmolekulare  $\text{CH}_3 \cdots \text{M}$ -Beziehungen, deren Zahl in Richtung  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}]_2$  noch zunimmt [31–33]. Derartige Kontakte fehlen aber noch im Falle von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}]_2$ . Auch bei Trisilylalkalimetallo  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CM}$  (Trisyl hat eine ähnliche räumliche Ausdehnung wie Supersilyl) beobachtet man in Richtung  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi} \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCs}$  eine wachsende Tendenz

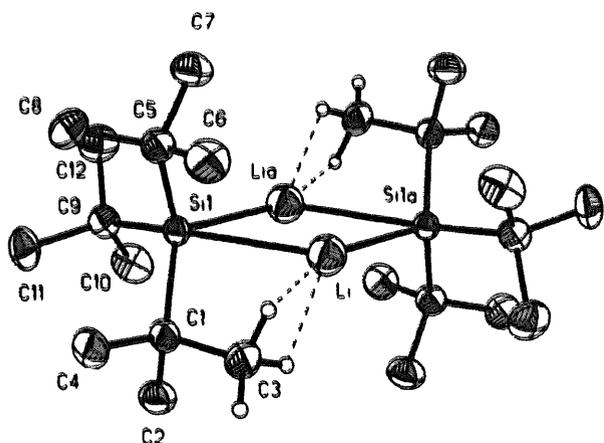


Abb. 1. Struktur von  $('\text{Bu}_3\text{SiLi})_2$  im Kristall (Lokalsymmetrie:  $D_{3d}$ ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber bis auf 6 H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si1–Li 2.67(1), Si1–Li(a) 2.63(1), Si1–C1 1.971(3), Si1–C5 1.975(4), Si1–C9 1.961(4), Li–C3 2.54(1); Li...H(C3) 2.059/2.214; Li...Li 2.40(2); Si1–Li–Si1a 126.2(4), Li–Si1–Li(a) 53.8(4), C1–Si1–C5 108.8(2), C1–Si1–C9 108.6(2), C5–Si1–C9 109.7(2); berechnete Torsionswinkel: Si1a–Li–Si1–Li(a) 0, Si1a–Li–Si1–C1 138.1, Si1a–Li–Si1–C5 = 113.8, Si1a–Li–Si1–C9 25.4.

zur Ausbildung zwischenmolekularer  $\text{CH}_3 \cdots \text{M}$ -Kontakte; und zwar bildet Trisyllithium wie Super- und Hypersyllithium Dimere  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}]_2$  ohne intramolekulare  $\text{CH}_3 \cdots \text{M}$ -Kontakte, wogegen Trisylkalium und -rubidium im Sinne von  $\cdots \text{M}^+ \cdots (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}^- \cdots \text{M}^+ \cdots (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}^- \cdots$  polymeren Bau besitzen [34] (die Strukturen von donorfreiem  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CNa}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCs}$  sind noch unbekannt). Charakteristisches Strukturelement der Anionen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}^-$  ist hierbei ein planares  $\text{Si}_3\text{C}$ -Gerüst. Hierin spiegelt sich die — verglichen mit der Planarisierungsenergie des pyramidalen Silanids  $\text{R}_3\text{Si}^-$  — geringere Energie der Einebnung des pyramidalen Methanids  $\text{R}_3\text{C}^-$  wieder (vgl. hierzu planares  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$  und pyramidales  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$  [43]).

Die monomeren donorhaltigen Supersilylalkalimetalte  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$ ,  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$  weisen zentrale SiM-Gruppen auf (Abb. 3–5). Erstere Verbindung ist hierbei anders als letztere beiden Addukte über zwei intermolekulare  $\text{CH}_3 \cdots \text{Na}$ -Kontakte lose zu Paaren verknüpft (Abb. 3). Die Siliciumatome sind jeweils mit 3  ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen und 1 M-Atom verknüpft. Sie weisen demgemäß die Koordinationszahl 4 auf, die auch für die Alkalimetallatome

der Addukte aufgefunden wird, welche im Falle von  $[{}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2]_2$  mit 1 Si-Atom, 2 O-Atomen sowie 1  $\text{CH}_3$ -Gruppe, im Falle von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$  mit 1 Si-Atom sowie 3 N-Atomen und im Falle von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$  mit 1 Si-Atom sowie 3 Benzol-Molekülen verknüpft sind. Sowohl die Si- als auch die M-Atome weisen eine verzerrt-tetraedrische Ligenenkoordination auf, wobei allerdings das Na-Atom in  $[{}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2]_2$  fast planar von einem  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Rest und 2 THF-Molekülen umgeben wird. Die O-Atome der THF-Donoren werden nahezu planar von 1 Na- und 2 C-Atomen umgeben, woraus folgt, daß die Ether-Moleküle im wesentlichen über Ionen-Dipol-Bindungen mit den Alkalimetall-Kationen verknüpft sind. Die siliciumgebundenen Reste stehen bezüglich der mit M koordinierten Gruppen auf Lücke.

Unter den THF-Addukten der Supersilylalkalimetalte wurde bisher nur die Supersilylnatriumverbindung  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  röntgenstrukturanalytisch untersucht. Wie dem im Experimentellen Teil Besprochenen aber zu entnehmen ist, kommt der in Nadeln kristallisierenden Lithiumverbindung eine analoge Zusammensetzung  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{THF})_2$  wie der Natriumverbindung zu. Allerdings erscheint in letzterem Falle eine Zusammen-

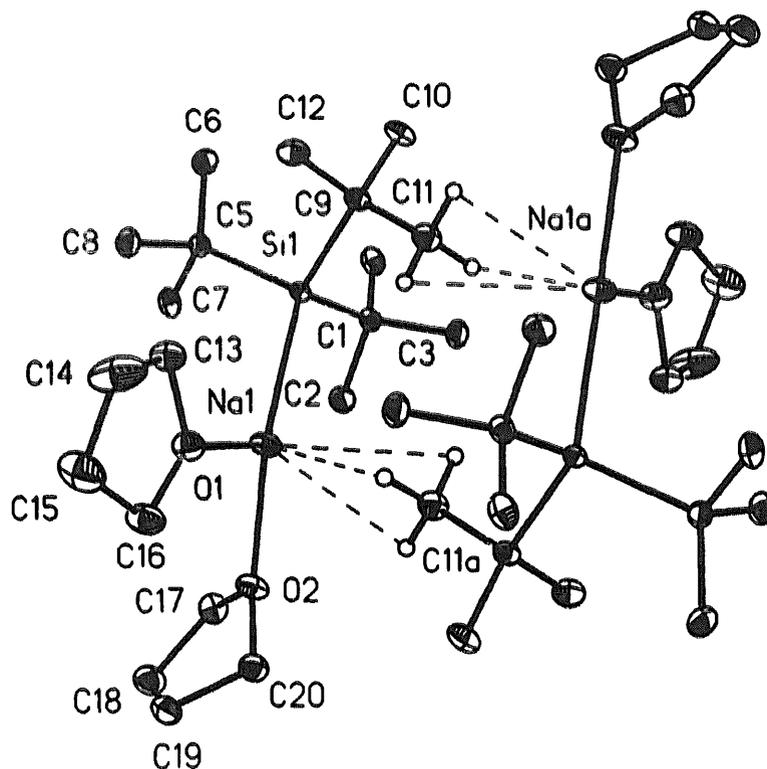


Abb. 3. Struktur von  $[{}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2]_2$  im Kristall (Lokalsymmetrie:  $C_2$ ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber bis auf 6 H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichungen: Si1–Na1 2.919(1), Si1–C1 1.990(2), Si1–C5 1.991(2), Si1–C9 2.002(2), Na1–O1 2.320(2), Na1–O2 2.325(2), Na1–C11a 3.096(3); Na1...H(C11a) 2.736, 2.797, 3.073; C1–Si1–C5 106.97(9), C1–Si1–C9 106.88(8), C5–Si1–C9 106.79(9), O1–Na–O2 101.37(7), O1–Na1–Si1 123.28(6), O2–Na1–Si1 131.79(6) (Winkelsumme um Na: 356.44), C13–O1–C16 109.3(2), C13–O1–Na1 116.9(1), C16–O1–Na1 133.7(1) (Winkelsumme um O1: 359.9), C17–O2–C20 105.6(2), C17–O2–Na1 123.6(2), C20–O2–Na1 127.4(1) (Winkelsumme um 356.6); berechnete Torsionswinkel: O1–Na1–Si1–C1 172.5, O1–Na1–Si1–C5  $-68.1$ , O1–Na1–Si1–C9 52.5, O2–Na1–Si1–C1  $-33.0$ , O2–Na1–Si1–C5 86.4, O2–Na1–Si1–C9  $-153.0$ .

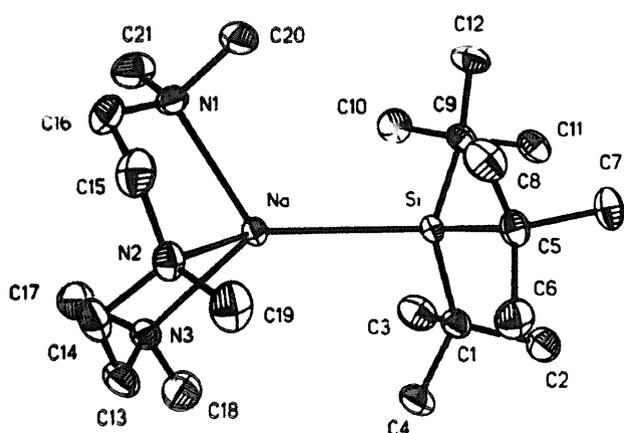


Abb. 4. Struktur von  $'\text{Bu}_3\text{SiNa(PMDTA)}$  im Kristall (Lokalsymmetrie:  $C_1$ ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Si–Na 2.967(2), Si–C1 2.000(4), Si–C5 1.984(4), Si–C9 2.000(4), Na–N1 2.505(4), Na–N2 2.492(3), Na–N3 2.532(4); Si–Na–N1 122.0(1), Si–Na–N2 128.1(1), Si–Na–N3 132.1(1), N1–Na–N2 73.4(1), N1–Na–N3 104.1(1), N2–Na–N3 74.5(1), C1–Si–C5 106.6(2); C1–Si–C9 106.6(2), C5–Si–C9 106.2(2), berechnete Torsionswinkel: N1–Na–Si–C1/C5/C9  $-159.1/81.4/-40.6$ , N2–Na–Si–C1/C5/C9  $107.4/-12.1/-134.1$ , N3–Na–Si–C1/C5/C9  $3.0/-116.6/121.4$ .

lagerung zweier Moleküle über  $\text{CH}_3 \cdots \text{Li}$ -Kontakte aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich. Da die Verbindung  $'\text{Bu}_3\text{SiK(THF)}$ , ihr koordiniertes THF sehr leicht abgibt, ist die Isolierung von Kristallen des betreffenden Addukts für eine Röntgenstrukturanalyse bisher nicht gelungen.

Die hierdurch dokumentierte und auch erwartete (s. oben) Abnahme der Tendenz von  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  zur Solvata-tion mit THF bei wachsender Ordnungszahl von M findet ihre Parallele bei den Hypersilylalkalimetallen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}$ , unter denen bisher THF-Addukte der Lithium und Cäsiumverbindung röntgenstrukturanalytisch auf geklärt wurden. Auffallenderweise kristallisiert  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$  anders als  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$  nicht mit zwei, sondern mit drei THF-Donoren (tetraedrisch mit 1  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppe und 3 THF-Molekülen koordiniertes Lithium [44]). Dieser Sachverhalt läßt sich wiederum mit der in Richtung Supersilyl  $\rightarrow$  Hypersilyl abnehmenden Gruppensperrigkeit erklären. Die Cäsiumverbindung bildet andererseits ein Addukt der Formel  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCs(THF)}_{0.5}]_2$  (1 THF verbrückt beide Cs-Atome im viergliedrigen  $\text{SiCsSiCs}$ -Ring von dimerem Hypersilylcäsium [31–33]). Unter den THF-Addukten der Trisylalkalimetalle  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CM}$  wurde bisher nur die Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi(THF)}_2$  röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt. Sie weist anders als  $'\text{Bu}_3\text{SiLi(THF)}_2$  (s. oben) salzartigen Bau im Sinne von  $[\text{Li(THF)}_4]^+ [\text{Li}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)]_2^-$  auf (vgl. hierzu auch  $[\text{Na(OEt)}_2\text{TMEDA}]^+ [\text{Na}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)]_2^-$  [45,46]; Lithiate und Natrate mit Super- bzw. Hypersilylliganden sind bisher unbekannt).

Die Zunahme der Tendenz von  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  zur Solvata-tion mit Benzol bei wachsender Ordnungszahl von M (s. oben) findet ebenfalls ihre Parallele bei den Hypersilyl- sowie Trisylalkalimetallen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}$  sowie  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CM}$ . Dementsprechend konnten bisher nur von Verbindungen mit schweren Alkalimetallen Benzolad-dukte kristallin erhalten werden. Unter ihnen entsprechen dem oben erwähnten Benzoladdukt  $'\text{Bu}_3\text{SiK(Benzol)}_3$  des Supersilylkaliums strukturell die Benzoladdukte  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK(Benzol)}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCs(Benzol)}_3$  des Hypersilylkaliums [31–33] und Trisylcäsiums [34] (in  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiNa(Benzol)}_{0.5}$  besetzt Benzol nur Plätze zwischen dimerem Hypersilylnatrium [31–33]).

#### 4.2. Bindungslängen und Bindungswinkel donorfreier und donorhaltiger Supersilylalkalimetalle

Gemäß Tabelle 2, welche wichtige Bindungslängen und -winkel der röntgenstruktur analytisch geklärt sind, betragen die mittleren Längen der *Silicium Alkalimetall-Bindungen* SiLi, SiNa und SiK 2.65, 2.98 und 3.38 Å (ähnliche SiM-Abstände wurden für donor-freie und -haltige Hypersilylalkalimetalle  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}$  aufgefunden [31–33]). Trotz der sicher hohen Polarität der SiM-Bindungen (der ionische Charakter von CM-Bindungen in Alkylalkalimetallen beträgt etwa 90% [47]), lassen sich die experimentell ermittelten SiM-Ab-

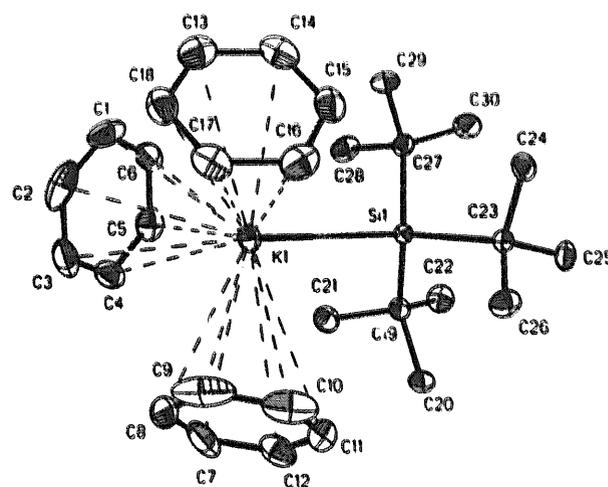


Abb. 5. Struktur von  $'\text{Bu}_3\text{SiK(C}_6\text{D}_6)_3$  im Kristall (Lokalsymmetrie in Richtung  $C_1$ ; ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: K1–Si1 3.378(1), Si1–C19 1.998(3), Si1–C23 1.998(3), Si1–C27 1.990(3), K– $\text{C}_{\text{Benzol}}$  im Bereich 3.48 bis 3.52, C–C-Abstände in Benzol im Bereich 1.31 bis 1.41, C19–Si1–C23 106.0(1), C19–Si1–C27 106.4(1), C23–Si1–C27 105.5(1), (Flächennormale C1–C6)–K–Si–C19/C27/C23  $65.0/-52.0/-172.0$ , (Flächennormale C7–C12)–K–Si–C23/C19/C27  $68.5/-54.5/-171.5$ , (Flächennormale C13–C18)–K–Si–C27/C23/C19  $68.1/-51.9/-174.9$ .

Tabelle 2

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in einigen donorfreien und donorhaltigen Supersilylalkalimetallen  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  (Mittelwerte bei Vorliegen mehrerer vergleichbarer Gruppierungen)

${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{Do})_n$	M	Si–M	C–Si	C–Si–C
$[{}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}]_2^a$	Li	2.648	1.969	109.0
$[{}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}]_2^b$	Na	3.067	1.978	107.3
$[{}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2]_2^c$	Na	2.919	1.994	106.9
${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$	Na	2.968	1.993	106.5
${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$	K	3.378	1.995	106.0

<sup>a</sup> Li–Si–Li 53.8; Si–Li–Si 126.2; Li...Li 2.40;  $\text{CH}_3\dots\text{Li}$  2.540.

<sup>b</sup> Na–Si–Na 55.4; Si–Na–Si 124.6; Na...Na 2.86;  $\text{CH}_3\dots\text{Na}$  3.129.

<sup>c</sup>  $\text{CH}_3\dots\text{Na}$  3.096.

stände erstaunlich gut als Summen der kovalenten Radien der Bindungspartner (Si: 1.17; Li: 1.48; Na: 1.83; K: 2.21 Å [47]) darstellen: 2.65, 3.00 und 3.38 Å. Legt man andererseits der SiM-Bindung im Sinne der Formulierung  $\text{Si}^-\text{M}^+$  100%igen Ionencharakter zugrunde, so berechnet sich der Si<sup>-</sup>-Radius aus den gemessenen SiM-Abständen, abzüglich der Radien für M<sup>+</sup> der Koordinationszahl 4 (Li<sup>+</sup>: 0.73; Na<sup>+</sup>: 1.13; K<sup>+</sup>: 1.51 Å [43]) näherungsweise übereinstimmend zu 1.88 Å. Wie aus Tabelle 2 zudem hervorgeht, hängen die SiM-Abstände geringfügig von der Zahl und Art der Si- und M-koordinierten Liganden ab. Dies ist offensichtlich eine Folge eines gewissen Einflusses der Donoren auf die SiM-Bindungspolarität.

Einen Hinweis auf die angesprochene Bindungspolarität liefert der *Kohlenstoff–Silicium–Kohlenstoff-Winkel* der Supersilylalkalimetalle unter der Annahme, daß das freie Elektronenpaar im ungebundenen Silylanion  $\text{R}_3\text{Si}^-$  ein s-Orbital des Siliciums besetzt, so daß die CSi-Bindungen aus Wechselbeziehungen der drei senkrecht zueinander angeordneten p-Orbitale des Siliciums mit geeigneten Orbitalen der Reste R hervorgehen [48]. In der Tat liegt der HSiH-Winkel des Silylkations  $\text{H}_3\text{SiK}$  mit ca. 94° fast bei 90° [43]. Die CSiC-Winkel der donorfreien und donorhaltigen Supersilylalkalimetalle  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  (SiM-Bindungen überwiegend elektrovalent) sind zwar — bedingt durch die starke räumliche Ausdehnung der <sup>t</sup>Bu-Gruppen — deutlich größer als 90° (Tabelle 2), aber immer noch etwas kleiner als die CSiC-Winkel in Verbindungen des Typs  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiX}$  (X = elektronegativer Rest; SiX-Bindungen überwiegend kovalent), die normalerweise im Bereich 110–112° liegen [14–16]. Entsprechend der zu erwartenden Zunahme der Bindungspolarität in Richtung SiLi, SiNa, SiK verkleinert sich der CSiC-Winkel von 109 über 107 nach 106°. In gleicher Richtung vergrößert sich die Länge der *Kohlenstoff–Silicium-Bindung* von 1.97 über 1.99 nach 2.00 Å. Von Interesse wären in diesem Zusammenhang natürlich auch die Bindungsverhältnisse im 'freien' Supersilylanion  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$ , das möglicherweise in  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{C}222)$  mit M = Na, K vorliegt (im Tri-tert-butylphosphan  ${}^t\text{Bu}_3\text{P}$ , das mit  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}^-$

isoelektronisch ist, betragen die CPC-Winkel 107.4° [49]).

Die *Silicium–Alkalimetall–Silicium-Winkel* der Dimeren  $({}^t\text{Bu}_3\text{SiLi})_2$  und  $({}^t\text{Bu}_3\text{SiNa})_2$  sind mit 126.2° und 124.6° (Tabelle 2) die kleinsten aller bisher beobachteten Supersilyl–Element–Supersilyl-Winkel (zum Vergleich:  $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{SiBr}_2$  141.5° [14–16];  $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Al–Al}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_2$  128.0° [37,38]). Die aufgefundenen, bereits sehr nahe bei 120° liegenden SiMSi-Winkel (M = Li, Na) sprechen für die Existenzmöglichkeit einer — bisher vergeblich gesuchten — Supersilylverbindung mit drei an ein Element gebundenen Supersilylgruppen. In diesem Zusammenhang wären natürlich Kenntnisse über die Struktur von Supersilylkalium von hohem Interesse. Läge nämlich  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  analog  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  dimer vor, so müßte die Verbindung einen noch kleineren, d.h. näher bei 120° liegenden SiMSi-Winkel (M = K) aufweisen.

Die Ursache für die Ausbildung der kleinen SiMSi-Winkel im Falle M = Li, Na dürfte folgende sein: Eine SiMSi-Winkelvergrößerung im planaren viergliedrigen SiMSiM-Ring der Dimeren  $[{}^t\text{Bu}_3\text{SiM}]_2$  müßte zu einer Verkleinerung des *Alkalimetall–Silicium–Alkalimetall-Winkels* (gefunden: 53.8° und 55.4°), verbunden mit einer MM-Annäherung führen. Mithin wirkt hier dem winkelvergrößernden sterischen Druck der M-gebundenen <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Si-Gruppen die winkelverkleinernde elektrostatische Abstoßung der M-Kationen entgegen. In der Tat sind die *Alkalimetall–Alkalimetall-Abstände* in den betreffenden Dimeren mit 2.40 und 2.86 Å (Tabelle 2) erstaunlich klein (zum Vergleich: NaNa-Abstand in Hypersilylnatrium  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiNa}]_2$  ca. 3.15 Å [31–33]).

Hingewiesen sei schließlich auf kürzere intra- bzw. intermolekulare *Methyl–Alkalimetall-Abstände* in  $({}^t\text{Bu}_3\text{SiM})_2$  (M = Li, Na) bzw.  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$ , die mit 2.54, 3.13 und 3.10 Å für reale, wenn auch schwache  $\text{CH}_3\dots\text{M}$ -Kontakte sprechen, die wohl vorwiegend elektrostatischer Natur sind (tatsächlich handelt es sich natürlich um H...M-Kontakte von Methylwasserstoffen zu den Alkalimetallionen, die in den vorliegenden Fällen im Mittel 2.137, 2.471 und 2.869 Å betragen).

## 5. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser durchgeführt. Als Schutzgas der Synthesen  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiM}$  von verwendeten wir Argon (99.9996%ig). Für die Darstellung der Na-, K-, Rb-, Cs-Verbindung kann allerdings auch sauerstofffreier Stickstoff (99.9996%ig) als Schutzgas eingesetzt werden. Die Reaktionsmedien wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch über diesen Stoffen abdestilliert. Zur

Verfügung standen  $t\text{-BuLi}$  in Pentan, Alkalimetalle (Lithium-Pulver, purum, 99% von Fluka),  $\text{Me}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I, N}_3$ ),  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{NOBF}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{TCNE}$ ,  $\text{PMDTA}$ , 18-Krone-6, Kryptofix-222. Nach Literaturvorschrift wurde dargestellt  $\text{Me}_3\text{SiF}$  [50].

Für NMR-Spektren dienten Multikerninstrumente Jeol FX 90 Q ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}/^{19}\text{F}/^7\text{Li}/^{23}\text{Na}$ : 89.55/22.49/17.75/84.27/34.81/23.65 MHz), Jeol GSX 270 ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}/^7\text{Li}$ : 270.17/67.94/53.67/105.000 MHz) und Jeol GSX 400 ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}/^{19}\text{F}$ : 399.78/100.53/79.31/376.14 MHz). Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines INEPT-Pulsprogramms mit empirisch optimierten Parametern für die  $t\text{-Bu}$ -Substituenten aufgenommen. — Bezüglich der Synthese der Verbindungen  $(t\text{-Bu}_3\text{Si})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$ ) und ihrer Reaktion mit Natrium vgl. [51].

### 5.1. Synthese von Supersilan $t\text{-Bu}_3\text{SiH}$

Die Darstellung von  $t\text{-Bu}_3\text{SiH}$  erfolgte nicht — wie von uns beschrieben [37,38] — aus  $\text{SiF}_4$  und  $t\text{-BuLi}$ , sondern in Anlehnung an Literaturvorschriften [21,22] aus  $\text{SiHCl}_3$  und  $t\text{-BuLi}$  gemäß Gleichg. (1). — (a) 250 ml (2.47 mol)  $\text{SiHCl}_3$  wurden zu 4.93 mol  $t\text{-BuLi}$  in 3.08 l Pentan so rasch zugetropft, daß das Pentan gerade siedet (Zutropfzeit ca. 12 h). Die Destillation des Reaktionsgemischs liefert bei  $168^\circ\text{C}$  366.1 g (2.05 mol, 83%) farbloses, wenig hydrolyseempfindliches *Di-tert-butylchlorosilan*  $t\text{-Bu}_2\text{SiHCl}$  [21,22]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.99$  (s,  $\text{Si}'\text{Bu}_2$ ), 4.32 (s;  $\text{SiH}$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 20.80$  (2  $\text{CMe}_3$ ), 27.20 (2  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 24.4$  ( $\text{Si}'\text{Bu}_2$ ). — (b) 173.7 g (0.971 mol)  $t\text{-Bu}_2\text{SiHCl}$  werden zusammen mit 77.8 g (0.996 mol)  $\text{KHF}_2$  und 30.0 g (0.517 mol)  $\text{KF}$  5 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Kondensation des Reaktionsgemischs im ziehenden Ölpumpenvakuum in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage liefert 143 g (0.886 mol, 91%) farbloses, wenig hydrolyseempfindliches, bei  $70^\circ\text{C}$  siedendes *Di-tert-butylfluorsilan*  $t\text{-Bu}_2\text{SiHF}$  [21,22]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.98$  (d;  $^3J_{\text{HF}} = 1.2$  Hz;  $\text{Si}'\text{Bu}_2$ ), 4.32 (d;  $^2J_{\text{HF}} = 483$  Hz;  $\text{SiH}$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 19.40$  (d;  $^2J_{\text{CF}} = 11.23$  Hz; 2  $\text{CMe}_3$ ), 26.50 (d;  $^3J_{\text{CF}} = 1.47$  Hz; 2  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 23.5$  (d;  $^1J_{\text{SiF}} = 305.7$  Hz;  $\text{Si}'\text{Bu}_2$ ). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $e\text{CCl}_4\text{F}$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -187.7$  (breit,  $\text{SiF}$ ). — (c) Zu 143.7 g (0.883 mol)  $t\text{-Bu}_2\text{SiHF}$  in 300 ml Heptan werden 0.920 mol  $t\text{-BuLi}$  in 575 ml Pentan getropft. Nach Abkondensation von Pentan bei 55 mbar bringt man das Reaktionsgemisch 6 h zum Sieden und destilliert dann das Heptan bis  $95^\circ\text{C}/150$  mbar ab. Die Kondensation des Rückstands im ziehenden Ölpumpenvakuum in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage liefert 152.5 g (0.762 mol; 86%) farbloses, bei ca.  $40^\circ\text{C}$  schmelzendes und bei  $145^\circ\text{C}/100$  mbar siedendes *Tri-tert-butylsilan* (Super-

silan)  $t\text{-Bu}_3\text{SiH}$  [21,22]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.12$  (s;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ), 3.50 (s;  $\text{SiH}$ ); (THF,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.13$  (s;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ), verdeckt (s;  $\text{SiH}$ ); ( $\text{CDCl}_3$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.19$  (s;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ), 3.30 (s;  $\text{SiH}$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 21.00$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 30.88 (3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 17.8$  ( $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ).

### 5.2. Synthesen von Supersilylhalogeniden $t\text{-Bu}_3\text{SiX}$

Die Darstellung von  $t\text{-Bu}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften [21,22], die Synthese von  $t\text{-Bu}_3\text{SiF}$  durch Fluoridierung von  $t\text{-Bu}_3\text{SiX}$ .

(a) 0.512 g (1.83 mmol)  $t\text{-Bu}_3\text{SiBr}$  werden mit 0.632 g (4.63 mmol)  $\text{KHF}_2$  16 h in siedendem  $\text{MeOH}$  umgesetzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$  vollständige Reaktion zu  $t\text{-Bu}_3\text{SiF}$ . Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile führt die Destillation des Rückstands bei  $150^\circ\text{C}/100$  mbar zu 0.374 g (1.71 mmol; 93%) farblosem, wachsartigem, bei  $40\text{--}42^\circ\text{C}$  schmelzendem *Tri-tert-butylfluorsilan* (Supersilylfluorid)  $t\text{-Bu}_3\text{SiF}$  [21,22]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.10$  (d;  $^3J_{\text{HF}} = 0.98$  Hz;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 22.52$  (d;  $^2J_{\text{CF}} = 12.7$  Hz; 3  $\text{CMe}_3$ ), 29.23 (d;  $^3J_{\text{CF}} = 1.5$  Hz; 3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 20.8$  (d;  $^1J_{\text{SiF}} = 312.5$  Hz;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{CCl}_3\text{F}$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -184.5$  (breit,  $\text{SiF}$ ).

(b) Durch eine auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 10 g (50 mmol)  $t\text{-Bu}_3\text{SiH}$  in 100 ml Pentan leitet man so lange Chlor, bis das Reaktionsgemisch eine gelbgrüne Farbe annimmt. Nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum führt die Sublimation des Rückstands bei  $100^\circ\text{C}/\text{ÖV}$  zu 11.5 g (49.0 mmol, 98%) farblosem, bei  $116\text{--}118^\circ\text{C}$  schmelzendem *Tri-tert-butylchlorosilan* (Supersilylchlorid)  $t\text{-Bu}_3\text{SiCl}$  [21,22]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.12$  (s,  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 24.40$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 29.90 (3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 33.7$  ( $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ).

(c) Zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 8.67 g (43.3 mmol)  $t\text{-Bu}_3\text{SiH}$  in 100 ml Pentan werden unter Lichtausschluß zügig 2.3 ml (44.9 mmol)  $\text{Br}_2$  getropft. Nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum führt die Sublimation des Rückstands bei  $80^\circ\text{C}/\text{ÖV}$  zu 10.83 g (38.8 mmol; 90%) farblosem, bei  $167^\circ\text{C}$  schmelzendem *Bromtri-tert-butylsilan* (Supersilylbromid)  $t\text{-Bu}_3\text{SiBr}$  [21,22]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.13$  (s;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 24.41$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 30.00 (3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 41.3$  ( $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ).

(d) Ein auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gekühltes und mit 6.01 g (30.0 mmol)  $t\text{-Bu}_3\text{SiH}$ , 7.61 g (30.0 mmol)  $\text{I}_2$ , 30 ml  $\text{CHCl}_3$  gefülltes, evakuiertes und abgeschlossenes Bombenrohr wird 200 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Man extrahiert das Reaktionsgemisch mit einer alkalischen 5%igen Thiosulfatlösung, wäscht die organische Phase dreimal mit destilliertem Wasser nach,

trocknet sie mit  $\text{CaSO}_4$  und filtriert sie anschließend. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile führt die Sublimation des Rückstands bei  $100^\circ\text{C}/\text{ÖV}$  zu 6.70 g (20.5 mmol; 68%) farblosem, bei  $221^\circ\text{C}$  schmelzendem *Tri-tertbutyliodsilan* (Supersilyliodid) [21,22]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.16$  (s;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 24.60$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 30.70 (3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 48.0$  ( $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ).

### 5.3. Darstellung donorfreier Supersilylalkalimetalle $'\text{Bu}_3\text{SiM}$

Die Darstellung von donorfreiem  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) erfolgt zweckmäßig durch Reaktion von  $'\text{Bu}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) mit  $\text{M}$  in Heptan.

(a) Ein unter Argon stehendes Gemisch aus 2.00 g (7.19 mmol)  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und 0.50 g (72.0 mmol) Lithiumstaub in 40 ml Heptan wird 24 h zum Sieden (ca.  $100^\circ\text{C}$ ) erwärmt. Laut  $^1\text{H-NMR}$  über 90%iger Umsatz zu  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$  (die Lösung enthält noch 6% Edukt  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und 3% Superdisilan ( $'\text{Bu}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>). Nach Abfiltrieren des grauen Niederschlags ( $\text{Li}, \text{LiBr}$ ) von der intensiv gelben Reaktionslösung und Einengen des Filtrats auf ca. 20 ml kristallisieren aus letzterem bei  $-23^\circ\text{C}$  0.950 g (4.60 mmol, 64%) gelbes, sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliches, bei  $137\text{--}139^\circ\text{C}$  schmelzendes, in Heptan sehr gut lösliches ( $c$  maximal 0.78 mol/L) *Tri-tert-butylsilyllithium* (Supersilyllithium)  $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.30$  (s;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 23.66$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 34.09 (3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta$  um 32 (breit; Lage konzentrationsabhängig,  $\delta = 35/29$  für stark verdünnte/konzentrierte Lösung;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ); ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 35.9$  ( $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ); (Toluol,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 37.4$  ( $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^7\text{Li-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{LiCl}$ , 1.5 molar in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -1.9$  (Halbhöhenbreite 30.5 Hz;  $\text{SiLi}$ ). Gef. C, 66.57; H, 12.79.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{LiSi}$  (206.4) ber.: C, 69.84; H, 13.19. — Röntgenstrukturanalyse: s. unten. — Anmerkung: Lösungen von ( $'\text{Bu}_3\text{SiLi}$ )<sub>2</sub> in Heptan/Benzol/Toluol/THF sind orangegelb/hellgelb/orangegelb/orangefarben.

(b) Ein unter Stickstoff stehendes Gemisch aus 7.34 g (26.3 mmol)  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und 6.00 g (260 mmol) kleingeschnittenem Natrium in 100 ml Heptan wird 3 h zum Sieden (ca.  $100^\circ\text{C}$ ) erwärmt. Laut  $^1\text{H-NMR}$  praktisch quantitativer Umsatz zu  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$  (die Lösung enthält noch 2% Superdisilan ( $'\text{Bu}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>). Nach Abfiltrieren des grauen Niederschlags ( $\text{Na}, \text{NaBr}$ ) von der intensiv gelben Reaktionslösung und Einengen des Filtrats auf ca. 25 ml kristallisieren aus letzterem bei  $-23^\circ\text{C}$  3.40 g (15.3 mmol; 58%) orangegelbes, sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliches, ab  $112^\circ\text{C}$  zersetzliches, in Heptan gut lösliches ( $c$  maximal 0.12 mol/L) *Tri-tert-butylsilylnatrium* (Supersilylnatrium)  $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.40$  (s;

$\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 23.83$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 34.25 (3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 49.0$  (breit; Lage konzentrationskonstant;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ); ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 41.7$ . — Gef. C, 60.99; H, 11.68.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NaSi}$  (222.4) ber.: C, 64.80; H, 12.23. — Röntgenstrukturanalyse: s. unter. — Anmerkung: Lösungen von ( $'\text{Bu}_3\text{SiNa}$ )<sub>2</sub> in Heptan/Benzol/Toluol/THF sind orangefarben/tiefgelb/orangegelb/orangefarben.

(c) Ein unter Argon stehendes Gemisch aus 1.71 g (6.12 mmol)  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und 2.7 g (69 mmol) kleingeschnittenem Kalium in 30 ml Heptan wird 2 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sich die Lösung unter Bildung eines grauen Niederschlags nach gelb verfärbt. Laut  $^1\text{H-NMR}$  quantitativer Umsatz von  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  (die Lösung enthält noch Spuren von Supersilan). Nach Zugabe von 20 ml Benzol, um  $'\text{Bu}_3\text{SiK}$  zu lösen, filtriert man den Niederschlag ab und zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab. Es verbleiben 0.788 g (3.30 mmol, 54%) blaßgelbes, extrem hydrolyse- und oxidationsempfindliches (pyrophores), heptanunlösliches, benzollösliches *Tri-tert-butylsilylkalium* (Supersilylkalium)  $'\text{Bu}_3\text{SiK}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.44$  (s;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 24.30$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 34.80 (3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 39.0$  (breit; Lage konzentrationskonstant;  $\text{Si}'\text{Bu}_3$ ). — Röntgenstrukturanalyse: s. unten. — Anmerkung: Lösungen von ( $'\text{Bu}_3\text{SiK}$ )<sub>n</sub> in Heptan/Benzol/Toluol/THF sind gelb/orangefarben/gelb/orangefarben.

(d) Ein unter Argon stehendes Gemisch aus 1.2 g (3.7 mmol)  $'\text{Bu}_3\text{SiI}$ /1.0 g (11.7 mmol) Rubidium/15 ml Heptan (A) bzw. aus 1.8 g (5.5 mmol)  $'\text{Bu}_3\text{SiI}$ /1.0 g (7.5 mmol) Cäsium/15 ml Heptan (B) wird 2.5 h auf  $100^\circ\text{C}$  (A) bzw. 15 h auf  $60^\circ\text{C}$  (B) erhitzt, wobei sich die Lösungen unter Bildung von Niederschlägen nach braun verfärben. Die Niederschläge bestehen aus  $\text{M}, \text{MI}$  und  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ; Methanolyse zu  $'\text{Bu}_3\text{SiH}$ ; Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu  $'\text{Bu}_3\text{Si-SiMe}_3$ ), die Lösungen enthalten — laut  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ) — neben Spuren von Verbindungen, bei denen es sich um  $'\text{Bu}_3\text{SiM}$  handeln könnte ( $\delta = 1.52$ ) nur Superdisilan ( $'\text{Bu}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub> und Supersilan  $'\text{Bu}_3\text{SiH}$ . Die Reaktionsgemische wurden bisher nicht weiter aufgearbeitet.

### 5.4. Darstellung donorhaltiger Supersilylalkalimetalle $'\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{Do})_n$

Die Darstellung von etherhaltigem  $'\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{OR})_n$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) erfolgt zweckmäßig durch Reaktion von  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  mit  $\text{M}$  in dem betreffenden Ether  $\text{OR}_2$ , die Darstellung von anderen donorhaltigen Verbindungen  $'\text{Bu}_3\text{SiM}(\text{Do})_n$  ( $\text{M}$  hier  $\text{Na}$ ) durch Reaktion der Etherate mit den betreffenden Donoren  $\text{Do}$ .

(a) Ein unter Argon stehendes Gemisch aus 1.25 g (4.49 mmol)  $'\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und 0.40 g (58 mmol) Lithium-

staub in 10 ml THF wird 1 h zum Sieden (65°C) erhitzt, wobei sich ein grauer Feststoff und eine orangefarbene Lösung bilden. Laut  $^1\text{H-NMR}$  vollständiger Umsatz zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{THF})_n$  (die gleiche Verbindung bildet sich aus  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und Lithium naphthalenid in THF bei Raumtemperatur). Nach Abdampfen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in 20 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (Li, LiBr), Nachwaschen der unlöslichen Anteile mit 10 ml Pentan, Einengen des Filtrats auf ca. 10 ml, kristallisieren aus dem Filtrat bei  $-23^\circ\text{C}$  1.13 g (3.22 mmol; 72%) sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliches *Tri-tert-butylsilyllithium-Tetrahydrofuran* (1/2)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiLi}(\text{THF})_2$  in feinen, blaßgelben, fast farblosen Nadeln. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 1.48$  (s;  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ), 1.19 (m; 4  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  von 2 THF), 3.27 (m; 4  $\text{CH}_2\text{O}$  von 2 THF). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 23.58$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 34.46 (3  $\text{CMe}_3$ ), 25.35 (4  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 67.96 (4  $\text{CH}_2\text{O}$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 33.1$  ( $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ). —  $^7\text{Li-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , eLiCl, 1.5 molar in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -2.9$  (Halbhöhenbreite 47.6 Hz; SiLi); (THF, eLiCl in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.065$  (Halbhöhenbreite 6.0 Hz; SiLi). — *Anmerkung*: Die vergleichsweise geringe  $\delta(^7\text{Li})$ -Halbhöhenbreite von  ${}^t\text{Bu}_3\text{Li}(\text{THF})_2$  wäre mit dem Vorliegen von  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [({}^t\text{Bu}_3\text{Si}_2\text{Li})^-]$  vereinbar. Allerdings müßten dann zwei  $^7\text{Li}$ -Signale aufgefunden werden. Auch spricht die gute Löslichkeit der Verbindung in Alkanen gegen letztere Struktur.

(b) Ein unter Stickstoff stehendes Gemisch aus 28.0 g (100 mmol)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und 20 g (870 mmol) kleingeschnittenem Natrium in 100 ml THF wird 18 h zum Sieden (65°C) erhitzt, wobei sich ein grauer Feststoff und eine rotbraune Lösung bilden. Laut  $^1\text{H-NMR}$  vollständiger Umsatz zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_n$ . Nach Abdampfen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in 30 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (Na, NaBr), Abdampfen des Pentans und längerem Belassen des Rückstands im Hochvakuum verbleiben über 33 g (> 90 mmol; > 90%) sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliches, benzollösliches (c bis 1.8 mol/L) *Tri-tert-butylsilylnatrium-Tetrahydrofuran* (1/2)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  [1,37,38] als blaßgelber Feststoff. Aus einer auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von ca. 10 mmol  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  in 20 ml Heptan fällt das Addukt langsam in blaßgelben, Kristallen aus. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta$  um 1.5 (s; Lage konzentrationsabhängig:  $\delta = 1.6/1.4$  für verdünnte/konzentrierte Lösung;  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ), 1.34 (m; 4  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  von 2 THF), 3.42 (m; 4  $\text{CH}_2\text{O}$  von 2 THF). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 24.05$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 34.59 (3  $\text{CMe}_3$ ), 25.79 (4  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 67.78 (4  $\text{CH}_2\text{O}$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , eTMS):  $\delta$  um 44 (Lage konzentrationsabhängig:  $\delta = 45/43$  für verdünnte/konzentrierte Lösung;  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ); (THF, eTMS):  $\delta = 42.7$  (breit;  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ). —

$^{23}\text{Na-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iNaCl in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 24.6$  (Halbhöhenbreite 1200 Hz; SiNa). — Röntgenstrukturanalyse: s. unten. — *Anmerkung*: Rührt man die THF-Lösung während der Umsetzung von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und Na zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_n$  kräftig und schüttelt dadurch gebildetes NaBr von den Natriumstücken ab, so ist die Umsetzung bereits nach 8 h und weniger beendet.

(c) Ein unter Stickstoff stehendes Gemisch aus 2.80 g (10.0 mmol)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und 2.12 g (92.2 mmol) kleingeschnittenem Natrium in 40 ml  $\text{Bu}_2\text{O}$  wird 18 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$  vollständiger Umsatz zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBU}_2)_n$ . Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile (Na, NaBr) und Abdampfen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile verbleiben 4.2 g (8.7 mmol, 87%) sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliches *Tri-tert-butylsilylnatrium-Dibutylether* (1/2)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBU}_2)_2$  [3] als hellgelber Feststoff, der zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiH}$  protolysiert und mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu  ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-SiMe}_3$  umgesetzt werden kann. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 1.45$  (s;  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ), 0.84/1.22/1.39/3.14 (t/m/m/t, 4  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 24.08$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 34.45 (3  $\text{CMe}_3$ ), 14.00/19.47/32.08/70.75 (4  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , eTMS):  $\delta = 47.6$  ( $\text{Si}^t\text{Bu}$ ). — *Anmerkung*: Beläßt man  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBU}_2)_2$  mehrere Stunden im Hochvakuum, so geht die Verbindung in donorfreies Supersilylnatrium über.

(d) Ein unter Argon stehendes Gemisch aus 0.097 g (0.35 mmol)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  und 0.9 g (7.7 mmol) kleingeschnittenem Kalium in 0.8 ml THF wird 1 h auf  $58^\circ\text{C}$  erwärmt. Laut  $^{29}\text{Si-NMR}$  der gelben THF-Lösung hat sich alles  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  zu *Tri-tert-butylsilylkalium-Tetrahydrofuran* (1/n)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{THF})_n$  umgesetzt. Im Zuge der Abdampfung flüchtiger Anteile der Reaktionslösung verliert  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{THF})_n$  sein koordiniertes THF, so daß blaßgelbes  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  (s. oben) zurückbleibt. Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung des THF-Addukts von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiK}$  wurde Supersilylkalium in  $[\text{D}_8]\text{-THF}$  gelöst:  $^1\text{H-NMR}$  (iTMS):  $\delta = 0.998$  (s;  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (iTMS):  $\delta = 23.5$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 34.0 (3  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  (eTMS):  $\delta = 38.0$  ( $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ).

(e) Zu 1.80 mmol  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  (gewonnen durch Abdampfen flüchtiger Anteile von  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in THF im ÖV) werden 0.38 ml (1.80 mmol) PMDTA gegeben. Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Aufnahme des Rückstands in 10 ml Pentan/5 ml Diethylether kristallisieren aus der Lösung bei  $-23^\circ\text{C}$  0.538 g (1.36 mmol; 76%) sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliches, ab  $87^\circ\text{C}$  zersetzliches *Tri-tert-butylsilylnatrium-Pentamethyldiethylentriamin* (1/1)  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$  in blaßgelben Quadern aus [14–16]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; iTMS):  $\delta = 1.57$  (s;  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ), 1.67 (breit; 2  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 (s; 2  $\text{NMe}_2$ ), 1.87 (s; NMe). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 24.16$  (3  $\text{CMe}_3$ ), 34.79 (3  $\text{CMe}_3$ ), 5.68

(NMe), 43.89 (2 NMe<sub>2</sub>), 53.95/57.17 (2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>8</sub>]-Toluol, -70°C, eTMS): δ = 47.6 (breit; erst bei tiefer Temperatur sichtbar; Si'Bu<sub>3</sub>). — Röntgenstrukturanalyse: s. unten.

(f) Nach Einengen einer blutroten Lösung von 0.582 g (2.45 mmol) 'Bu<sub>3</sub>SiK in 10 ml Benzol auf 5 ml erhält man bei 12°C 0.207 g (0.44 mmol; 18%) orangerotes, kristallines *Tri-tert-butylsilylkalium-Benzol* (1/3) 'Bu<sub>3</sub>SiK(Benzol)<sub>3</sub>. In analoger Weise scheiden sich aus einer blutroten Lösung von 0.126 g (0.53 mmol) 'Bu<sub>3</sub>SiK in 0.6 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur orangerote 'Bu<sub>3</sub>SiK(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)<sub>3</sub>-Kristalle ab. Bezüglich der NMR-Spektren der Verbindung vgl. die NMR-Spektren von 'Bu<sub>3</sub>SiK in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (oben), bezüglich der Röntgenstrukturanalyse s. unten. — *Anmerkung*: Im Argon- oder Stickstoffstrom 'verwittern' die Kristalle unter Abgabe von Benzol. Im Ölpumpenvakuum läßt sich das koordinierte Benzol vollständig von 'Bu<sub>3</sub>SiK(Benzol)<sub>3</sub> abtrennen.

(g) Zu 0.35 g (1.32 mmol) 18-Krone-6 werden 1.32 mmol 'Bu<sub>3</sub>SiNa in 4.75 ml THF gegeben, wobei die gelbe Lösung intensiv orangefarben wird. Nach Abkondensieren von THF im Ölpumpenvakuum und Aufnahme des orangefarbenen Rückstands in 5 ml Pentan/5 ml Toluol fällt aus der Lösung bei -23°C nur 18-Krone-6 in Form kleiner orangegelber Kristalle. Laut NMR-Spektren enthält die durch Aufnahme des Rückstands in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> hergestellte Lösung extrem hydrolyse- und oxidationsempfindliches *Tri-tert-butylsilylnatrium-18-Krone-6* (1/1) 'Bu<sub>3</sub>SiNa(18-C-6). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; iTMS): δ = 1.63 (s; Si'Bu<sub>3</sub>), 3.24 (s; 12 CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS): δ = 24.83 (3 CMe<sub>3</sub>), 34.98 (3 CMe<sub>3</sub>), 69.96 (12 CH<sub>2</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>8</sub>]-Toluol, -70°C, eTMS): δ = 43.1 (breit; erst bei tiefer Temperatur sichtbar; Si'Bu<sub>3</sub>).

(h) Zu 0.63 mmol 'Bu<sub>3</sub>SiNa (gewonnen durch Abkondensieren flüchtiger Anteile von 'Bu<sub>3</sub>SiNa in Bu<sub>2</sub>O im Hochvakuum) werden 0.236 g (0.630 mmol) Kryptofix-222 in 1 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gegeben, wobei sich eine rote Lösung über tiefrotem Öl bildet. Laut NMR-Spektren enthält die C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung *Tri-tert-butylsilylnatrium-Kryptofix-222* (1/1) 'Bu<sub>3</sub>SiNa(C222). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; iTMS): δ = 1.62 (s; Si'Bu<sub>3</sub>), 2.17 (breit; 2 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.14/3.21 (breit/breit; 6 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS): σ = 25.23 (3 CMe<sub>3</sub>), 35.61 (3 CMe<sub>3</sub>), 52.99/67.67 (6 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 68.52 (3 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; eTMS): δ = 35.2 (breit; Si'Bu<sub>3</sub>). — *Anmerkung*: (i) 'Bu<sub>3</sub>SiNa(C222) ist extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Die hohe Verbindungsreaktivität zeigt sich etwa darin, daß die C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen der Synthesen immer über 20% 'Bu<sub>3</sub>SiH enthalten bzw. daß Lösungen des Addukts in Mischungen von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/wenig THF oder C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>/THF nach 1 h bei Raumtemperatur nur noch Supersilan enthalten ('Bu<sub>3</sub>SiH in ersterem, 'Bu<sub>3</sub>SiD in letzterem Falle; in ersterem Falle

wird sowohl THF als auch C222 deprotoniert) bzw. daß Lösungen des Addukts in [D<sub>8</sub>]-THF bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten nur noch 'Bu<sub>3</sub>SiD enthalten. — (ii) Auch 'Bu<sub>3</sub>SiK (0.032 g, 0.13 mmol) setzt sich mit Kryptofix-222 (0.13 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (1 ml) zu einem roten Öl um (wohl *Tri-tert-butylsilylkalium-Kryptofix-222* (1/1) 'Bu<sub>3</sub>SiK(C222)), das sich aber in weniger als 1 Minute unter Bildung von 'Bu<sub>3</sub>SiH entfärbt. Mithin wird nicht C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, sondern Kryptofix deprotoniert. Aus 'Bu<sub>3</sub>SiK und Kryptofix-222 in Heptan bildet sich ein unlöslicher rotbrauner Niederschlag.

### 5.5. Thermolyse von in Solvenzien gelösten Supersilylalkalimetallen 'Bu<sub>3</sub>SiM in Ab- oder Anwesenheit von Supersilylhalogeniden 'Bu<sub>3</sub>SiX

Nachfolgend werden sowohl die im Titel angesprochenen Thermolysen als auch Umsetzungen von Supersilylhalogeniden mit Alkalimetallen behandelt, welche — sofern die Silylalkalimetalle 'Bu<sub>3</sub>SiM während ihrer Bildung mit dem Solvens oder mit unumgesetztem Halogenid 'Bu<sub>3</sub>SiX reagieren, ebenfalls Titelthermolysen darstellen.

(a) *Alkane als Solvenzien*: (i) Die Thermolyse äquimolarer Mengen 'Bu<sub>3</sub>SiNa und 'Bu<sub>3</sub>SiI in Heptan bei 100°C führt zum Disilan 'Bu<sub>3</sub>Si-Si'Bu<sub>3</sub> und zu dessen Thermolyseprodukten in Heptan (hauptsächlich 'Bu<sub>3</sub>SiH sowie ('Bu<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C = CH<sub>2</sub>; Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben). Die Umsetzung ist nach 12 h noch nicht abgeschlossen. — (ii) Die mehrtägige Thermolyse von 'Bu<sub>3</sub>SiK in C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> bei 100°C führt zu 'Bu<sub>3</sub>SiH. Somit wird unter den Reaktionsbedingungen nicht das Reaktionsmedium, sondern Supersilylkalium deprotoniert. — (iii) Ein Gemisch aus 3.52 g (10.8 mmol) 'Bu<sub>3</sub>SiI und 3.00 g (76.7 mmol) Kaliumschneideln in 50 ml Heptan wird 5 h zum Sieden (ca. 100°C) erhitzt (die Bildung von 'Bu<sub>3</sub>SiK benötigt unter diesen Bedingungen viel weniger als 1 h). Der sich hierbei bildende graue Niederschlag besteht aus K, KI und 'Bu<sub>3</sub>SiK (Methanolyse zu 'Bu<sub>3</sub>SiH, Reaktion mit Me<sub>3</sub>SiCl zu 'Bu<sub>3</sub>Si-SiMe<sub>3</sub>), die Lösung enthält praktisch kein 'Bu<sub>3</sub>SiK, dafür aber 'Bu<sub>3</sub>SiH und 'Bu<sub>3</sub>Si-Si'Bu<sub>3</sub> im Molverhältnis 4:1 (Identifizierung der Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben; s. oben). — *Anmerkung*: Die Bildung von 'Bu<sub>3</sub>Si-Si'Bu<sub>3</sub> unterbleibt bei der 12stündigen Thermolyse von 'Bu<sub>3</sub>SiK (0.046 g, 0.19 mmol) in Anwesenheit von Supersilylhalogeniden 'Bu<sub>3</sub>SiX (z.B. 0.073 g, 0.23 mmol 'Bu<sub>3</sub>SiI) in Heptan bei 80°C.

(b) *Tetrahydrofuran als Solvens*: (i) Evakuierte und abgeschlossene, mit jeweils 0.1 mmol 'Bu<sub>3</sub>SiNa in 0.5 ml THF (0.2 M) gefüllte NMR-Rohre werden erhitzt und der zeitliche Verlauf der 'Bu<sub>3</sub>SiNa-Abnahme und der 'Bu<sub>3</sub>SiH-Zunahme im Temperaturbereich 100 bis 140°C <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch anhand der relativen Flächen der 'Bu<sub>3</sub>Si-Protonen signale bei δ = 1.009 und 1.130 bestimmt. Die Thermolysen verlaufen

näherungsweise nach 1. Reaktionsordnung. Für die Reaktionstemperaturen 100/110/120/140°C ergibt sich  $10^6k$  zu 3.583/7.567/36.73/58.62  $s^{-1}$ ,  $\tau_{1/2}$  zu 53.3/25.4/15.3/3.31 h und  $\Delta G^\ddagger$  zu 131/132/134/136  $kJ\ mol^{-1}$ . Es folgt für  $\Delta H^\ddagger = 89.4\ kJ\ mol^{-1}$ , für  $\Delta S^\ddagger = 111.7\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$  und für  $\tau_{1/2}$  bei 85°C ca. 175 h. Versetzt man die Reaktionsgemische nach der Thermolyse mit einigen Tropfen  $Me_3SiCl$  so bildet sich — laut  $^1H$ -NMR —  $CH_2=CH-OSiMe_3$  (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [52]. — (ii) In evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren werden 0.1 mmol  $^tBu_3SiNa$  und 0.023 g (0.1 mmol)  $^tBu_3SiCl$  bzw. 0.028 g (0.1 mmol)  $^tBu_3SiBr$  in 0.4 ml THF 40 h auf 100°C erhitzt. Laut  $^1H$ -NMR bleibt die Konzentration der Supersilylhalogenide konstant, und es bildet sich kein  $^tBu_3Si-Si^tBu_3$ , während die Konzentration an  $^tBu_3SiH$  ansteigt (Identifizierung der Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben; nach Zugabe von  $Me_3SiCl$  zum Thermolysat bildet sich  $CH_2=CH-OSiMe_3$ ; s. oben).

(c) *Benzol als Solvens.* (i) In einem evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr erhitzt man 0.020 g (0.09 mmol)  $^tBu_3SiNa$  in 0.6 ml  $C_6D_6$  auf 85°C und bestimmt den zeitlichen Verlauf der  $^tBu_3SiNa$ -Abnahme und der  $^tBu_3SiD$ - sowie  $^tBu_3SiC_6D_5$ -Zunahme  $^1H$ -NMR-spektroskopisch anhand der relativen Flächen der  $^tBu_3Si$ -Protonensignale bei  $\delta = 1.409$  und 1.117 sowie 1.227. Für die näherungsweise nach 1. Reaktionsordnung erfolgende Thermolyse ergibt sich  $k$  zu 39.6  $s^{-1}$ ,  $\tau_{1/2}$  zu ca. 60 h. — (ii) In einem evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr erhitzt man 0.123 g (3.14 mmol) Kaliumschmelze und 0.087 g (0.31 mmol)  $^tBu_3SiBr$  in 0.6 ml  $C_6D_6$  auf 58°C. Laut  $^1H$ -NMR hat sich nach 2 h ca. 10%  $^tBu_3SiBr$  zu  $^tBu_3SiK$  umgesetzt. Nach 8 h beträgt der Umsatz ca. 55%, wobei ca. 8%  $^tBu_3SiK$ , 12%  $^tBu_3SiD$  (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe; s. oben) und 35%  $^tBu_3SiC_6D_5$  entstanden sind. Letztere Verbindung wurde unabhängig aus 5 mmol  $^tBu_3SiNa$ , 5 mmol  $C_6H_5Cl$  in 30 ml THF bei  $-78^\circ C$  erzeugt. 3.58 mmol (73%) farbloses  $^tBu_3SiPh$  (Schmp. 40–42°C) bei 80°C/ÖV [ $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 1.23$  (s;  $Si^tBu_3$ ), 7.26/7.81 (m/m; Ph)]. — MS:  $m/z = 276$  ( $M^+$ ). — Gef. C, 77.62; H, 11.91.  $C_{18}H_{32}Si$  (276.5) ber.: C, 78.18; H, 11.66].

### 5.6. Umsetzung von Supersilylalkalimetallen $^tBu_3SiM$ zu Supersilan $^tBu_3SiH$ , Trimethylsilylsupersilan $^tBu_3SiSiMe_3$ und Superdisilan $^tBu_3SiSi^tBu_3$ (gemeinsam mit Ch.M.M. Finger und P. Karampatses)

Bezüglich der Bildung von  $^tBu_3SiH$  durch Thermolyse von  $^tBu_3SiM$  in Kohlenwasserstoffen bzw. Ethern vgl. Abschnitte 5.4 und 5.5 bezüglich vorläufiger Mitteilungen der Bildung von  $^tBu_3SiSiMe_3$  und  $^tBu_3SiSi^tBu_3$  Lit. [14–16,35,36].

(a) Alle gewonnenen donorfreen und donorhaltigen

Supersilylalkalimetalle  $^tBu_3SiM$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) protolysieren in An- oder Abwesenheit organischer Lösungsmittel bei Zusatz von Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren usw. selbst bei tiefen Temperaturen vollständig unter Bildung von *Tri-tert-butylsilan* (Supersilan)  $^tBu_3SiH$ . Man erhält reines Supersilan nach Abdestillation des Reaktionsmediums durch Kondensation des Destillationsrückstands im ziehenden Ölpumpenvakuum in eine auf  $-78^\circ C$  gekühlte Vorlage. Identifizierung von  $^tBu_3SiH$  durch Vergleich mit authentischer Probe (vgl. Abschnitt 5.1).

(b) Alle gewonnenen donorfreen und donorhaltigen, in organischen Medien gelösten Supersilylalkalimetalle  $^tBu_3SiM$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) reagieren bei Raumtemperatur und darunter mit äquimolaren Mengen an Halogensilanen  $Me_3SiX$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) quantitativ unter Bildung von *Trimethylsilyltri-tert-butylsilan* (Trimethylsilylsupersilan)  $^tBu_3SiSiMe_3$ . Man erhält das reine Disilan nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (MX), Abziehen des Pentans und Sublimation des Filtratrückstands bei 90°C/ÖV als farblosen Feststoff. —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , iTMS):  $\delta = 0.293$  (s;  $SiMe_3$ ), 1.162 (s;  $Si^tBu_3$ ); (THF, iTMS):  $\delta = 0.280$  (s;  $SiMe_3$ ), 1.185 (s;  $Si^tBu_3$ ); ( $CCl_4$ , iTMS):  $\delta = 0.251$  (s;  $SiMe_3$ ), 1.167 (s;  $Si^tBu_3$ ). —  $^{13}C$  ( $^1H$ )-NMR ( $C_6D_6$ , iTMS):  $\delta = 3.29$  ( $SiMe_3$ ), 23.70 (3  $CMe_3$ ), 31.53 (3  $CMe_3$ ). —  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ , eTMS):  $\delta = -19.23$  ( $SiMe_3$ ), 2.31 ( $Si^tBu_3$ ). — Gef.: C, 65.94; H, 13.36.  $C_{15}H_{30}Si_2$  (272.6) ber.: C, 66.08; H, 13.31. — Anmerkung:  $^tBu_3SiNa$  setzt sich mit  $Me_3SiN_3$  in THF ebenfalls zu  $^tBu_3SiSiMe_3$  um, während die Reaktion in Pentan als Medium über  $Me_3Si-N\equiv N-Na(Si^tBu_3)$  zu  $Me_3Si-NNa(Si^tBu_3)$  führt (Methanolyse zu  $Me_3Si-NH(Si^tBu_3)$  und darüber hinaus zu  $^tBu_3Si-NH_2$ ) [40].

(c) (i) Bezüglich der Umsetzung von *Nitrosyltetrafluorborat*  $NOBF_4$  mit  $^tBu_3SiK$  in Heptan vgl. [35,36]. — (ii) Zu einer Suspension von 0.346 g (2.04 mmol) wasserfreiem *Silbernitrat*  $AgNO_3$  (getrocknet durch eintägiges Erwärmen auf 50°C im ziehenden Hochvakuum) in 20 ml THF werden innerhalb von 10 Minuten 2.08 mmol  $^tBu_3SiNa$  in 6.4 ml THF getropft, wobei schwarzes Ag ausfällt. Laut  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ) Bildung von  $^tBu_3Si-Si^tBu_3$  und  $^tBu_3SiH$  im Molverhältnis 4:1. Man erhält reines Superdisilan nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Zugabe von 15 ml Pentan zum Rückstand, Extraktion der gebildeten Suspension mit 25 ml konz.  $HNO_3$ , Abtrennen der  $HNO_3$ -Phase, Waschen der Pentanphase zunächst mit 25 ml wässrigem  $NH_3$  (6 molar), dann mit  $3 \times 50$  ml  $H_2O$ , Abkondensieren des Pentans im ÖV: 0.204 g (0.51 mmol, 79%)  $^tBu_3Si-Si^tBu_3$ . — (iii) In eine auf  $-78^\circ C$  gekühlte Lösung von 5.0 mmol  $^tBu_3SiNa$  in 15 ml THF werden 0.32 g (2.5 mmol) *Tetracyanethylen* TCNE in 10 ml THF getropft. Nach

Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Aufnahme des Rückstands in 30 ml Pentan kristallisieren aus dem Medium bei  $-30^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 4 Tagen 1.23 g (3.1 mmol, 62%) farbloses, bei  $198^{\circ}\text{C}$  schmelzendes *Hexa-tert-butyldisilan* (Superdisilan)  $\text{Bu}_3\text{Si-Si}^i\text{Bu}_3$  [35,36]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.379$  (s,  $2\text{Si}^i\text{Bu}_3$ ), (THF,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.363$  (s,  $2\text{Si}^i\text{Bu}_3$ ); ( $\text{CCl}_4$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.333$  (s;  $2\text{Si}^i\text{Bu}_3$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 27.28$  (6  $\text{CMe}_3$ ), 34.63 (6  $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 35.35$  ( $2\text{Si}^i\text{Bu}_3$ ). — Raman:  $\nu_{\text{SiSi}} = 271\text{ cm}^{-1}$ . — Gef.: C, 72.08, H, 13.91.  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Si}_2$  (398.8) ber.: C, 72.46; H, 13.65. — Röntgenstrukturanalyse: [35,36]. — (iv) Durch eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 0.5 mmol  $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  in 0.5 ml [ $\text{D}_8$ ]-Toluol wird 30 Minuten lang ein über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Strom von Sauerstoff geleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in 1 ml MeOH, Abkondensieren von MeOH, weist das  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ) des in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelösten Methanolrückstands auf die Anwesenheit von  $\text{Bu}_3\text{SiOH}$ ,  $\text{Bu}_3\text{SiH}$  und  $\text{Bu}_3\text{Si-Si}^i\text{Bu}_3$

im Molverhältnis 8:1:1 (Identifizierung der Proben durch Vergleich mit authentischem  $\text{Bu}_3\text{SiOH}$  [21–27],  $\text{Bu}_3\text{SiH}$  (s. oben),  $\text{Bu}_3\text{Si-Si}^i\text{Bu}_3$  (s. oben). Des weiteren bilden sich untergeordnet 3 Verbindungen ( $\delta = 1.134$ , 1.223 und 1.308), die bisher nicht identifiziert wurden (Supersilylperoxide?). Anmerkung:  $\text{Bu}_3\text{SiK}$  ist sauerstoffempfindlicher als  $\text{Bu}_3\text{SiNa}$  und setzt sich mit feuchter Luft zu  $\text{Bu}_3\text{Si-Si}^i\text{Bu}_3$ ,  $\text{Bu}_3\text{Si-O-Si}^i\text{Bu}_3$ ,  $\text{Bu}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Bu}_3\text{SiOH}$  und einer unbekannt Substanz ( $\text{Bu}_3\text{SiOOH}$ ?) um.

### 5.7. Röntgenstrukturanalysen von $\text{Bu}_3\text{SiM}$ ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$ , $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$ und $\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$

Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle der Titelverbindungen wurden wie folgt erhalten:  $\text{Bu}_3\text{SiLi}$  in Form gelber Prismen aus *n*-Heptan bei  $-23^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Bu}_3\text{SiNa}$  in Form orangegelber Oktaeder aus *n*-Heptan bei  $-23^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$  in Form blaßgelber Prismen aus *n*-Heptan bei  $-25^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$  in Form blaßgelber Rhomben aus Pentan/Diethylether (2:1) bei  $-23^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{Benzol})_3$  in Form oran-

Tabelle 3

Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturanalysen der in Zeile 1 wiedergegebenen Verbindungen

	$\text{Bu}_3\text{SiLi}$	$\text{Bu}_3\text{SiNa}$	$\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$	$\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{PMDTA})$	$\text{Bu}_3\text{SiK}(\text{C}_6\text{D}_6)_3$
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{LiSi}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NaSi}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NaO}_2\text{Si}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{NaSi}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{D}_{18}\text{KSi}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	206.37	222.42	366.62	395.72	493.00
Temp. [K]	193	203	148	198	158
Wellenlänge [Å]	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$	MopK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0.4 \times 0.4 \times 0.5$	$0.3 \times 0.3 \times 0.4$	$0.2 \times 0.2 \times 0.3$	$0.45 \times 0.5 \times 0.55$	$0.15 \times 0.2 \times 0.4$
Kristallsystem	monoklin	kubisch	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)/n	Pa-3	P-1	P2(1)/c	Pna2(1)
<i>a</i> [Å]	8.7243(4)	14.3254(1)	9.041(3)	9.592(3)	17.242(7)
<i>b</i> [Å]	13.8288(5)	14.3254(1)	11.947(4)	27.202(7)	11.389(3)
<i>c</i> [Å]	12.1194(5)	14.3254(1)	12.462(4)	11.391(3)	15.170(6)
$\alpha$ [°]	90	90	71.39(1)	90	90
$\beta$ [°]	92.274(1)	90	71.58(1)	11.14(3)	90
$\gamma$ [°]	90	90	69.38(1)	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1461.0(1)	2939.82(4)	1162.1(7)	2712(1)	2979(2)
<i>Z</i>	4	8	2	4	4
Dichte [ $\text{Mg/m}^3$ ]	0.938	1.005	1.048	0.969	1.054
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.128	0.158	0.129	0.112	0.233
<i>F</i> (000)	464	992	408	888	1032
Index-Bereiche	$-11 \leq h \leq 11$ , $-18 \leq k \leq 14$ , $-15 \leq l \leq 15$	$-16 \leq h \leq 15$ , $-14 \leq k \leq 16$ , $-16 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 11$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-15 \leq l \leq 15$	$0 \leq h \leq 11$ , $0 \leq k \leq 32$ , $-13 \leq l \leq 12$	$-21 \leq h \leq 22$ , $-14 \leq k \leq 10$ , $-19 \leq l \leq 19$
2 $\theta$ -Bereich [°]	57.18	49.34	58.42	50.02	58.16
gesammelte Reflexe	7965	12445	6750	5014	16146
unabhängige Reflexe	2824	840	3647	4721	5917
Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$	1626	677	2929	3137	3611
Gewichtung $w$ $x/y$	0.1904/0.6512	0.0557/2.0894	0.0459/0.7613	0.0845/0.8620	0.0182/1.8123
GOOF	1.185	1.086	1.077	1.022	1.094
<i>R</i> 1 [ $F > 4\sigma(F)$ ]	0.0914	0.0540	0.0432	0.0577	0.0376
<i>wR</i> 2	0.2557	0.1226	0.1055	0.1437	0.0783
Restelektronendichte [ $\text{e}/\text{Å}^3$ ]	0.830	0.263	0.506	0.357	0.200

$$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

geroter Prismen aus  $C_6D_6$  bei 25°C. Die Kristalle wurden jeweils in Perfluorpolyetheröl montiert.

Für die Strukturbestimmung von  $'Bu_3SiNa(PMDTA)$  wurde ein Siemens P4-Diffraktometer genutzt, für die Bestimmungen der anderen Verbindungen zusätzlich ein CCD-Flächendetektor. Die Strukturlosungen (SHELXTL, Version 5) erfolgten mit direkten Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome unter Einschluß berechneter Atomlagen, die mit einem Reitermodell und fixierten isotropen  $U_i$ -Werten in die Verfeinerung einbezogen wurden. Bezüglich der ORTEP-Plots der röntgenstrukturanalytisch geklärten Verbindungen vgl. Abbn. 1–5.

Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Diese und weitere Informationen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033, E-mail: teched@chem-crys.cam.ac.uk).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Untersuchungen mit Sach- und Personalmitteln.

## Literaturverzeichnis

- [1] 114 Mitteilung über Verbindungen des Siliciums, zugleich 13. Mitteilung über sterisch überladene Supersilylverbindungen, 113. (12.) Mitteilung: [37,38].
- [2] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, Z. Naturforsch. 43b (1988) 1075.
- [3] N. Wiberg, K. Schurz, Chem. Ber. 121 (1988) 581.
- [4] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, Angew. Chem. 108 (1996) 110.
- [5] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 65.
- [6] P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce, Chem. Rev. 76 (1976) 219.
- [7] T. Tsumuraya, S.A. Batcheller, S. Masamune, Angew. Chem. 103 (1991) 916.
- [8] T. Tsumuraya, S.A. Batcheller, S. Masamune, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 902.
- [9] W. Uhl, Angew. Chem. 105 (1993) 1449.
- [10] W. Uhl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 1386.
- [11] A. Sekiguchi, H. Sakurai, Adv. Organomet. Chem. 37 (1994) 1.
- [12] M. Driess, H. Grützmacher, Angew. Chem. 108 (1996) 900.
- [13] M. Driess, H. Grützmacher, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 827.
- [14] N. Wiberg, in: B. Marciniec, J. Chojnowski (Hrsg.), Progress in Organosilicon Chemistry, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1995, S. 19.
- [15] N. Wiberg, in: A.R. Bassindale, P.P. Gaspar (Hrsg.), Frontiers of Organosilicon Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, S. 263.
- [16] N. Wiberg, Coord. Chem. Rev., im Druck.
- [17] M. Weidenbruch, W. Peter, Angew. Chem. 87 (1975) 670.
- [18] M. Weidenbruch, W. Peter, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 642.
- [19] M.P. Doyle, C.T. West, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 3777.
- [20] E.M. Dexheimer, L. Spialter, Tetrahedron Lett. (1975) 1771.
- [21] M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Streichen, J. Organomet. Chem. 141 (1977) 9.
- [22] M. Weidenbruch, H. Pesel, Z. Naturforsch. 33b (1978) 1465.
- [23] P.M. Nowakowski, L.H. Sommer, J. Organomet. Chem. 178 (1979) 95.
- [24] M. Weidenbruch, C. Pierrard, H. Pesel, Z. Naturforsch. 33b (1978) 1468.
- [25] M. Weidenbruch, H. Pesel, D. van Hien, Z. Naturforsch. 35b (1980) 31.
- [26] M. Weidenbruch, H. Flott, J. Fleischhauer, W. Schleker, Chem. Ber. 115 (1982) 3444.
- [27] M. Weidenbruch, H. Flott, B. Ralle, Z. Naturforsch. 38b (1983) 1062.
- [28] N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampatses, Angew. Chem. 96 (1984) 58.
- [29] N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampatses, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 59.
- [30] K. Tamao, A. Kawachi, Adv. Organomet. Chem., 38 (1995) 1 und dort zit. Lit.
- [31] K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, Z. Anorg. Allg. Chem., 619 (1993) 1777 und dort zit. Lit.
- [32] K.W. Klinkhammer in: N. Auner, J. Weis (Hrsg.), Organosilicon Chemistry II, VCH, Weinheim, 1996, S. 493.
- [33] K.W. Klinkhammer, Chem. Eur. J., im Druck und dort zit. Lit.
- [34] C. Eaborn, K. Izod, J.D. Smith, J. Organomet. Chem., 500 (1995) 89 und dort zit. Lit.
- [35] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, Angew. Chem. 98 (1986) 100.
- [36] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 79.
- [37] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, Angew. Chem. 109 (1997) 1258.
- [38] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 1213.
- [39] N. Wiberg, Ch.M.M. Finger, unveröffentlicht.
- [40] N. Wiberg, K. Schurz, J. Organomet. Chem. 341 (1988) 145.
- [41] H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, Tetrahedron Lett. (1971) 1511.
- [42] N. Wiberg, Adv. Organomet. Chem. 24 (1985) 179.
- [43] Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [44] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke, Inorg. Chem. 32 (1993) 2694.
- [45] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, R. Izod, M. Mallien, J.D. Smith, Angew. Chem. 106 (1994) 1336.
- [46] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, R. Izod, M. Mallien, J.D. Smith, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 1268.
- [47] C. Schade, P.v.R. Schleyer, Adv. Organomet. Chem. 27 (1987) 169.
- [48] R. Janoschek, Chem. Zeit. 21 (1988) 128.
- [49] J. Bruckmann, C. Krüger, Acta Cryst. C51 (1995) 1152.
- [50] A.E. Newkirk, J. Am. Chem. Soc. 68 (1963) 2736.
- [51] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, K. Polborn, H. Nöth, A. Appel, J. Knizek, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [52] R.B. Bates, L.M. Kroposki, D.E. Potter, J. Org. Chem. 37 (1972) 560.