

Journal of Organometallic Chemistry, 170 (1979) 161–174
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN CYCLISCHER SILYLAMIDE DES BERYLLIUMS. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR EINES DIMEREN DIAZA-DISILA-BERYLLA-CYCLOHEXANS *

D.J. BRAUER und H. BÜRGER *

Anorganische Chemie, FB 9, Gesamthochschule, D-5600 Wuppertal (B.R.D.)

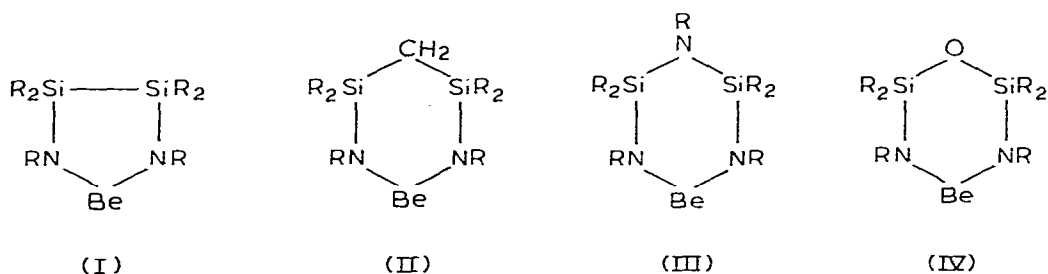
H.H. MORETTO, U. WANNAGAT und K. WIEGEL

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. November 1978)

Summary

Four novel cyclic beryllium silylamides (I–IV; R = CH₃) were obtained by reaction of BeMe₂ with the appropriate aminosilanes. In solution and in the solid state they form dimers and probably higher associated oligomers, which,



according to their ¹H NMR spectra, interconvert depending on temperature and solvent. Crystalline II dimerizes via a centrosymmetric BeN—Be'N' four-membered ring, the BeN and BeN' distances being 1.714(3) and 1.683(3) Å. The CN and SiN bonds of the tetracoordinate N atom (1.502(3) and 1.752(2) Å) are longer than those formed by the tricoordinate N atom (1.473(3) and 1.722(2) Å); the BeN (tricoordinate N) distance is 1.550(4) Å.

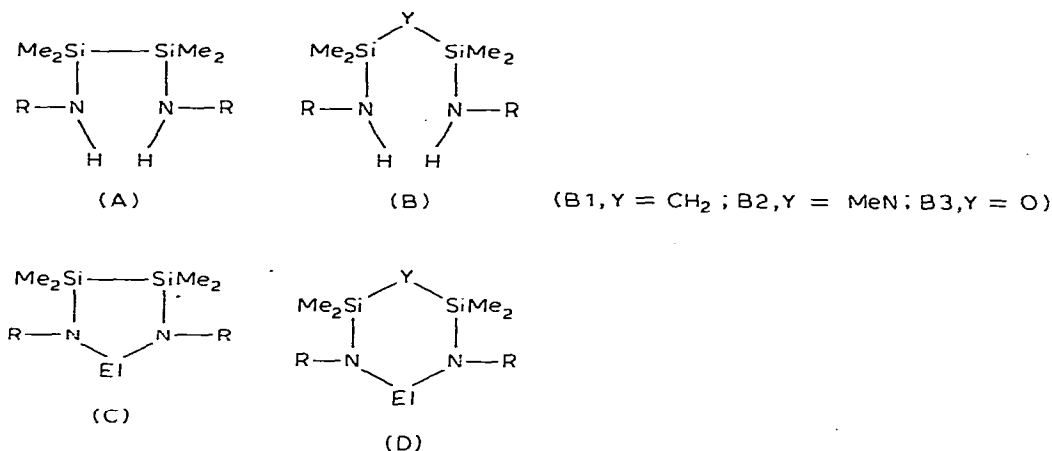
* 156. Mitt. über SiN-Verbindungen. für 155. Mitt. s. Ref. [1]. Gleichzeitig 37. Mitt. über neue Anorganische Ringsysteme; für 36. Mitt. s. Ref. [2].

Zusammenfassung

Durch Reaktion von BeMe_2 mit den entsprechenden Aminosilanen wurden vier neuartige cyclische Silylamide des Berylliums (I–IV) dargestellt. Diese liegen in Lösung und im festen Zustand als Dimere und vermutlich höher assoziierte Oligomere vor, die sich nach Aussage der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren je nach Temperatur und Lösungsmittel ineinander umwandeln. II ist im Kristall zentrosymmetrisch über einen $\text{BeN}-\text{Be}'\text{N}'$ -Vierring mit den Abständen BeN 1.714(3) und BeN' 1.683(3) Å dimerisiert. Die CN- bzw. SiN-Bindungen des tetrakoodinierten (1.502(3) bzw. 1.752(2) Å) sind länger als jene des dreifach koordinierten N-Atoms (1.473(3) bzw. 1.722(2) Å); der Abstand $\text{BeN}(\text{KZ } 3)$ beträgt 1.550(4) Å.

Einführung

In vorausgegangenen Arbeiten haben wir gezeigt, dass 1,2-Bis(alkylamino)-disilane (A) und 1,3-Bis(alkylamino)-disilcarbane, -azane und -oxane (B1–B3) ausgezeichnete bifunktionelle Bausteine zur Synthese von Fünf- bzw. Sechsring-Heterocyclen (D) darstellen. So konnten Derivate C und D der Hauptgrup-

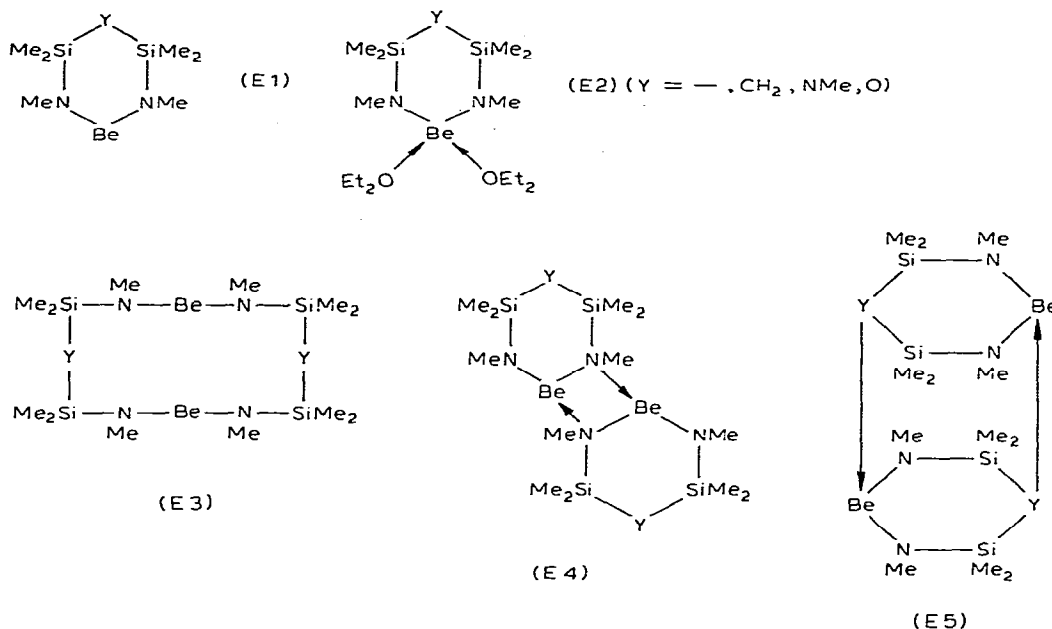


penelemente $\text{El} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{S}$ [3] sowie der Übergangselemente Ti [4] und Zr [5] erhalten werden. Bei vierwertigen Elementen wie $\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ oder $\text{V}(\text{IV})$ gelingt es auch leicht, Doppelfünfring- und Doppelsechsring-Spirane zu gewinnen [6,7]. Den bisherigen Untersuchungen zufolge treten die Elemente El in den cyclischen Silylamiden mit den silylsubstituierten N-Atomen in keine weiteren koordinativen Bindungen ein; intermolekulare Assoziationen wie in Derivaten vom Typ D mit $\text{El} = \text{TiF}_2$ [4] oder ZrCl_2 [5] kommen durch TiFTi - oder ZrClZr -Brücken zustande.

Die geringe koordinationschemische Aktivität der N-Atome im Chelat-Liganden veranlasste uns bereits frühzeitig [8], auch den Einbau des Elementes Beryllium in Fünf- bzw. Sechsringe der Typen C und D zu versuchen. Dies geschah zum einen angesichts der Herausforderung, die von einer denkbaren Be -Verbindung mit der KZ 2 und gleichzeitiger Winkelung am Be ausgeht, zum anderen

auf Grund früherer Erfahrungen mit dem monomeren $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBEn}(\text{SiMe}_3)_2$ [9], das eine der wenigen Verbindungen darstellt, in denen bei Raumtemperatur das Be-Atom eine KZ 2 aufweist [4].

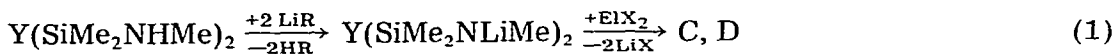
In diesem frühen Stadium unserer Untersuchungen [8] wurde jedoch bereits



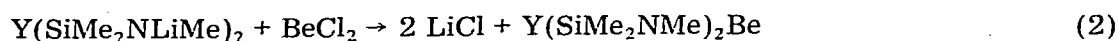
klar, dass Be-haltige Ringsysteme vom Typ C und D in kondensierter Phase nicht als Monomere E1 oder E2, sondern eher als Dimere vorlagen, für die Formeln wie E3, E4 bzw. E5 (Y = O, NMe) plausibel erschienen. Auf Grund früherer Erfahrungen mit dem wechselnden Assoziationsverhalten von Disilylamiden der Alkalimetalle Li [11–13] oder Na [14,15] waren uns die Probleme bekannt, die eine Verallgemeinerung von Strukturaussagen mit sich bringt; wenn diese an Lösungen, Schmelzen und am Kristall, also unterschiedlichen Zuständen, gewonnen wurden. Die im folgenden beschriebenen Synthesen werden deshalb im zweiten Teil der Arbeit durch NMR-Untersuchungen an Lösungen sowie eine Röntgenstrukturanalyse ergänzt und strukturchemisch gedeutet.

Darstellung

Die übliche Synthese heterocyclischer Fünf- und Sechsringerivate vom Typ C und D verläuft über die Reaktion eines Elementhalogenids ElX_n mit einem α, ω -Dilithiosilylamin A bzw. B nach Gl. 1. Diese Reaktion konnten wir zwar



unter Verwendung von B2 bzw. B3 und BeCl_2 in Äther auch auf Berylliumamide übertragen (Gl. 2), doch erscheint die direkte Metallierung der Diamine



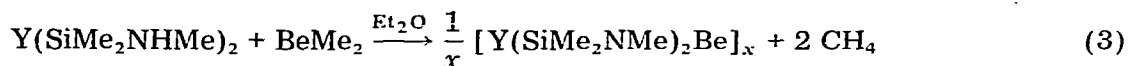
(Y = NMe, O)

TABELLE I
 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DER VERBINDUNGEN I-IV

Summenformel	F (°C)	Sublimations- temperatur/ Druck (°C/Torr)	Massen- spektrum Basispeak	Mol-Gew. (ber. (gef.))	Analysen (ber. (gef.)) (%)				
					C	H	Be	N	Si
I $C_6H_{18}BeN_2Si_2$	135-140	—	88	183,41 (447 ^a)	37,29 (37,5)	9,89 (9,7)	4,91 (4,8)	15,27 (14,9)	30,63 (31,2)
II $C_7H_{20}BeN_2Si_2$	130-145	70/0,01	144	197,44 (480 ^a)	42,58 (41,5)	10,21 (9,9)	4,56 (4,5)	14,19 (14,3)	28,45 (28,9)
III $C_7H_{21}BeN_3Si_2$	120-145	60/0,01	148	212,45 (445 ^a , 450 ^b)	39,57 (37,2)	9,96 (9,5)	4,24 (4,1)	19,78 (19,5)	26,44 (25,2)
IV $C_6H_{18}BeN_2OSi_2$	100-120	—	159	199,41 (515 ^a , 440 ^b)	36,14 (35,5)	9,10 (9,0)	4,52 (4,4)	14,05 (14,2)	28,17 (28,2)

^a Kryoskopisch in Benzol, ^b Ebulioskopisch in Äther.

A bzw. B1–B3 mit einer ätherischen Lösung von Berylliumdimethyl (Gl. 3)



(A; B1–B3)

(I, Y = –; II, Y = CH₂; III, Y = NMe; IV, Y = O)

vorteilhafter, da der Ablauf der Reaktion über die Menge des gebildeten CH₄ kontrolliert werden kann und sich die bisweilen unbefriedigende Abtrennung von LiCl erübrigt.

Nach kurzem Erwärmen und Abziehen eines Teils des Lösungsmittels kristallisieren die Verbindungen I–IV in farblosen Nadeln aus, deren elementaranalytische Daten mit den erwarteten Werten übereinstimmen. Sie sind, auch aus Äther kristallisiert, ätherfrei und enthalten nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren keine BeCH₃-Gruppen mehr. Nach Umkristallisieren aus Äther, Petroläther oder deren Gemischen liegen die Ausbeuten bei 40–55%.

Eigenschaften

Alle Verbindungen I–IV gleichen sich sehr stark in ihren Eigenschaften. Viele Indizien sprechen dafür, dass I–IV weder als Monomere vorliegen noch im Festzustand, in Lösung und Schmelze die gleiche Molekülgrösse oder Molekülstruktur aufweisen.

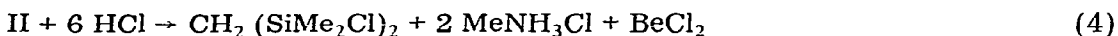
Die exemplarisch an II durchgeführten Untersuchungen wiesen nach, dass aus Äther kristallisierte als auch im Vakuum sublimierte Proben isomorph sind und das weiter unten beschriebene Dimere E4 enthalten.

Um so mehr verwundert es, dass die in Tabelle 1 zusammengestellten Schmelzpunkte je nach Vorbehandlung der Proben und Aufheizgeschwindigkeit um 10°C und mehr nach oben und unten schwanken können. Die Schmelzpunkte sind somit keine Eigenschaft einer einzigen, z.B. der bei Raumtemperatur vorliegenden Molekülart, sondern gehen vermutlich auf Mehrkomponentengemische zurück. Hierfür sprechen auch die ¹H-NMR-Spektren.

Bestehen an der Zusammensetzung und, wie weiter unten auch durch ein unabhängiges chemisches Experiment nachgewiesen wird, an der Atomfolge keine Zweifel, so sind die in Tabelle 1 aufgeführten, an benzolischen Lösungen ermittelten Molekulargewichte mit einheitlichen Oligomeren, etwa dem Di- oder Trimeren, nicht im Einklang. Mit Assoziationsgraden von 2.15–2.6, die zudem konzentrationsabhängig sind, scheinen zumindest Di- und Trimere nebeneinander vorzuliegen, ohne dass man die Anwesenheit von Monomeren und höher assoziierten Polymeren ausschliessen könnte.

Ein ähnliches Bild ergibt sich aus den Massenspektren. Hier treten mit hoher Intensität Massenfragmente auf, die teilweise grösser sind als 2 *M*, z.B. I–IV: 404, 451, 333, 445 *m/e*. Weder *M*, 2 *M* noch *M* – CH₃ werden beobachtet, wohl möglicherweise 2(*M* – CH₃).

Um auch chemisch Zweifel an der Konstitution der monomeren Einheit zu beseitigen, wurde II mit ätherischem HCl gespalten. Nach (Gl. 4) bildet sich



quantitativ $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ zurück, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem einer authentischen Probe identisch ist.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Aussagen über Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen I–IV hoffen wir den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und ihrer Temperaturabhängigkeit zu entnehmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Im Bereich der NMe-Gruppen treten zwei definierte Bereiche zwischen δ 3.0–2.85 und 2.65–2.40 ppm auf. Jene mit der grösseren Verschiebung können unschwer verbrückenden, am N-Atom tetrakoordinierten NCH_3 -Gruppen zugeordnet werden, während die anderen auf Be–N(Me)–Si-Gruppen mit dreifachkoordiniertem Stickstoff zurückgehen sollten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II in Benzol bei Raumtemperatur (Fig. 1) weist 2 scharfe, gleich starke Signale im NCH_3 -Bereich sowie 4 dicht beieinanderliegende Signale im SiCH-Bereich auf. In CH_2Cl_2 rücken die NCH_3 -Signale etwas näher zusammen, während im SiCH-Bereich zwei starke und ein schwächeres Signal im angenäherten Verhältnis 3/3/1 auftreten. Das Protonenverhältnis NCH_3/SiCH beträgt in C_6H_6 5.2/14, in CH_2Cl_2 5.9/14 (ber. 6/14). Während das Spektrum in CH_2Cl_2 von Intensität und Lage der Resonanzabsorptionen her mit einem einzigen Dimeren entsprechend der am Kristall ermittelten Molekülstruktur E4 im Einklang steht, muss aus dem Spektrum in Benzol und besonders seiner Temperaturabhängigkeit auf die Anwesenheit mehrerer sehr ähnlicher Spezies geschlossen werden. In Benzol bzw. in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ spalten beim Erhitzen auf 50°C und darüber die NCH_3 -Signale auf, während die SiCH-Signale zu einem bzw. zwei mehr oder weniger strukturierten zusammenfallen (Fig. 1). Da die beiden NCH_3 -Signalgruppen bis 100°C nicht kollabieren, kann man ausschliessen, dass II unter diesen Bedingungen an einem sich schnell einstellenden Assoziationsgleichgewicht unter Einbeziehung eines Monomeren teilnimmt. Die Spektren sprechen vielmehr dafür, dass mindestens 2 verschiedene Spezies nebeneinander vorliegen, die eine gleiche Zahl verbrückender und nicht verbrückender NCH_3 -Gruppen aufweisen. Dies kann z.B. ein Paar von Dimeren sein, dessen Sechsringe zueinander *trans*- (wie im Kristall) oder *cis*-ständig sind, oder aber ein Trimeres, etwa der Struktur F, neben einem Dimeren. Dieses

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN

	Lösungsmittel	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Chem. Verschiebungen a	
			NCH_3	SiCH
II	C_6H_6	25	2.89; 2.39	0.39; 0.30; 0.24; 0.20
	C_6H_6	50	2.95; 2.94; 2.54; 2.50	0.39; 0.32
	CH_2Cl_2 25	25	2.50; 2.49; 2.30	0.08; 0.02; -0.12
III	C_6H_6	25	2.99; 2.64	0.45; 0.47; 0.39
IV	$\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$	25	2.87; 2.64	0.52
	$\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$	100	2.79	0.44

a Chemische Verschiebungen δ in ppm, Niedrigfeld gegen TMS, bezogen auf inneren Standard $\text{C}_6\text{H}_6 = 7.37$ ppm.

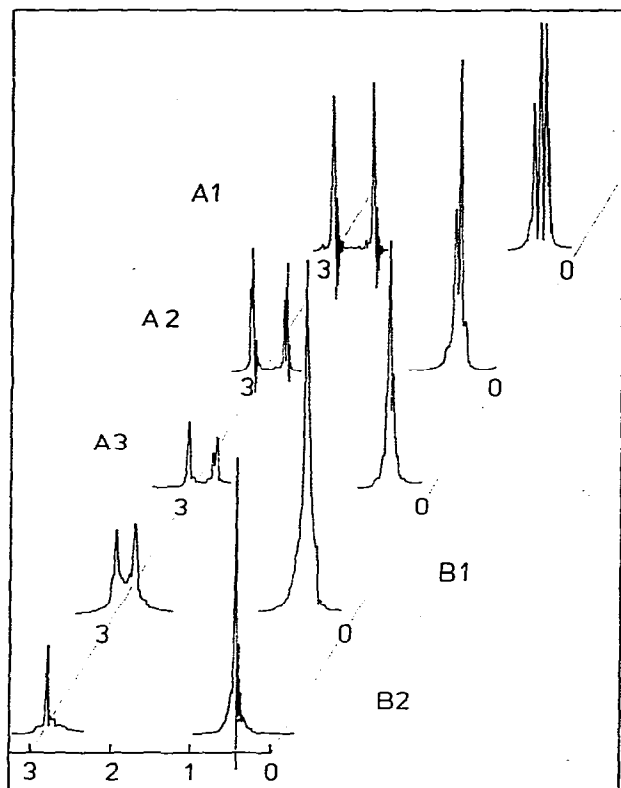
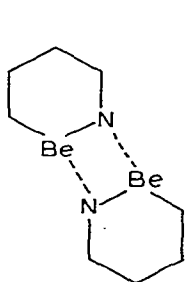
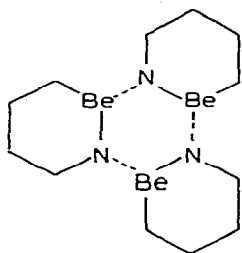


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektren. A 1, II in C_6H_6 , 25°C ; A 2, II in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$, 50°C ; A 3, II in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$, 100°C ; B 1, IV in C_6H_6 , 25°C ; B 2, IV in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$, 100°C .

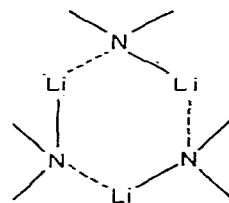
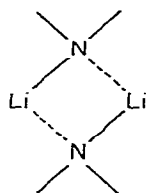
würde im übrigen mit der für $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ vermuteten Beziehung (G) zwischen Di- und Trimerem [11–13] übereinstimmen. Die Aufspaltung des NCH_3 -Sig-



(F)



(G)



nals bleibt in Äther als Lösungsmittel erhalten. In Benzol bei Raum-Temperatur weist III im Bereich der NCH_3 -Protonen 2 Signale im Verhältnis 1/2 auf, von denen das schwächere im Erwartungsbereich für verbrückende NCH_3 -Gruppen liegt. Im SiCH_3 -Bereich beobachtet man 3 eng benachbarte, unvollständig aufgelöste Signale im Verhältnis von ca. 2/1/1. Das Protonen-Verhältnis $\text{NCH}_3/\text{SiCH}_3$ beträgt 8.4/12 (ber. 9/12). Strukturen vom Typ F lassen sich nur schwer mit diesen Spektren in Einklang bringen, doch liegt im Hinblick auf das ^1H -

NMR-Spektrum von IV die Vorstellung nahe, dass die Si_2NMe -Gruppe koordinationschemisch aktiv ist. IV zeigt nämlich in Benzol bzw. $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ bei Raumtemperatur zwei NCH_3 -Singulets bei 2.87 und 2.64 ppm sowie ein etwas breiteres SiCH_3 -Signal bei 0.52 ppm im erwarteten Verhältnis $\text{NCH}_3/\text{SiCH}_3$ 5.7/12 (ber. 6/12) (Fig. 1). Beim Erhitzen auf 100°C fallen die beiden NCH_3 -Signale dann bei 2.79 ppm zusammen, während gleichzeitig das SiCH_3 -Signal scharf wird und bei 0.44 ppm liegt. Hieraus kann geschlossen werden, dass die NCH_3 -Gruppen bei 100°C in der NMR-Zeitskala schnell aus einer nichtverbrückenden in eine verbrückende Funktion und umgekehrt übergehen. Dieser Prozess kann, muss aber nicht über monomere Einheiten ablaufen. Der klar erkennbare Unterschied zu II könnte, ebenso wie die fehlende Sublimierbarkeit von II, etwas mit der koordinationschemischen Aktivität der SiOSi -Brücke zu tun haben, und wir folgern, dass es auch bei III zu einer koordinationschemischen Beteiligung der Si_2NCH_3 -Gruppe kommen könnte, ohne dass diese sicher nachgewiesen ist. Leider waren die von uns bisher untersuchten Kristalle von III verzwillingt, sodass wir unsere Vermutungen noch nicht durch eine Strukturanalyse bestätigen oder widerlegen konnten.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die äusserlich sehr ähnlichen Verbindungen I–IV nach Aussage der ^1H -NMR-Spektren auf unterschiedliche Weise assoziieren und dabei zum Teil nachweisbar mehr als nur ein Oligomeres bilden; in allen Fällen liegen neben unverbrückten auch verbrückte NMe-Gruppen vor. Die im folgenden beschriebene Kristall- und Molekülstruktur von II stellt somit ein spezifisches, kein verallgemeinerungsfähiges Strukturmodell der intermolekularen Assoziation von cyclischen Beryllium-Silylamiden dar.

Experimentelles

Ausgangssubstanzen. Die α,ω -Diamino-Verbindungen A [16], B1 [17], B2 [18] und B3 [19] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, BeMe_2 als ätherische Lösung verwendet.

Verbindungen I–IV. 0.1 Mol BeMe_2 in 100 ml Äther wurde mit 0.1 Mol A bzw. B1–B3 in 100 ml Petroläther/Äther 1/1 (B2 nur in Äther) bei Raumtemperatur versetzt und bis zur Beendigung der CH_4 -Entwicklung gerührt. Nach Einengen und Abkühlen auf -20°C fielen I–IV in Form farbloser Kristalle aus; I, II und IV wurden aus Petroläther, III aus Äther umkristallisiert; Ausbeuten für I–IV 40, 47, 55 und 40%. Die Analysen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Analysen und Spektren s. Ref. [17]; Be wurde gravimetrisch als BeO bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse

Durch Sublimation (70°C , 10^{-2} Torr) wurden die für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle von II erhalten. Ein keilförmiger Kristall der Grösse $0.40 \times 0.40 \times 0.38$ mm wurde unter N_2 in einer Glaskapillare abgeschmolzen. Die Raumgruppe wurde mit Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen bestimmt. Gitterkonstanten (Tabelle 3) und Intensitäten I wurden mit einem CAD-4-Diffraktometer wie bereits früher beschrieben [20] ermittelt. Während

TABELLE 3
KRISTALLDATEN

Zusammensetzung	$\{\text{Be}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2\}_2$
a (Å)	9,645(1) ^a
b (Å)	12,727(2)
c (Å)	11,036(1)
β (°)	113,153(9)
Z	2
$D_{\text{exp.}}$ (g/cm ³)	1,05(3)
$D_{\text{ber.}}$ (g/cm ³)	1,053
$\mu\text{-Mo-K}\alpha$ (cm ⁻¹)	2,37
t (°C)	20
Auslöschungen	$h0l, h + l = 2n + 1$ $0k0, k = 2n + 1$
Raumgruppe	$P2_1/n$
λ (Å)	0,71069
Monochromator	Graphit
Messverfahren	$\omega - 2\theta$
θ -Grenzen (°)	0,5–25,0
Messgeschwindigkeit (20°/min)	1–10
Gemessene Reflexe (hkl, hkl)	2390
Unabhängige Reflexe	2162
davon mit $I > 2\sigma(I)$	1657

^a Die Gitterkonstanten wurden aus 75 auf einem Diffraktometer ermittelten θ -Werten berechnet.

des Datensammelns zeigten die Intensitäten von 3 Referenz-Reflexen keine nennenswerten Veränderungen.

Die I -Werte wurden in $|F_0|$ -Werte umgerechnet; im Falle von $I \geq 2 \sigma(I)$ wurde $\sigma(|F_0|)$ wie in [20] mit einem I^2 -Koeffizienten von 0,0016 berechnet. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für Be-, C-, N- und Si-Atome bis zu $R = \Sigma | |F_0| - |F_c| | / \Sigma |F_0| = 0,038$ und $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_0|^2]^{1/2} = 0,050$ verfeinert. Dabei wurden die in einer Differenz-Fourier-Mappe gefundenen H-Atome als an das zugehörige C-Atom gebundene idealisierte (Winkel H–C–H 109,5°, C–H 0,95 Å) Gruppen variiert. Ausser für die H-Atome [21] wurden dispersionskorrigierte [22] Streufaktoren isolierter neutraler Atome [23] in allen F_c -Rechnungen [24] verwendet.

Die mit den endgültigen Parametern (Tabelle 4) berechnete Differenzsynthese weist Elektronendichten zwischen $-0,19$ und $0,58 \text{ e}/\text{Å}^3$ auf und bestätigt damit die Struktur. Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 aufgeführt; die Benennung der Atome geht aus Fig. 2 hervor.

Beschreibung der Struktur

Kristalle von II werden aus Dimeren aufgebaut, die durch Van der Waals-Kräfte getrennt sind und kristallographisch 1-Symmetrie besitzen. Die intermolekularen Abstände sind normal, so der kürzeste Kontakt, H(2A)–H(4A) ($1,5 - x, 0,5 + y, 1,5 - z$), 2,492(5) Å.

Wie $[\text{Be}[\text{NC}(\text{CMe}_3)_2]_2]$ [25] besitzt II einen exakt planaren (Be–N)₂-Vierling. Die Abweichungen der Atome Be, N(1), Si(1), C(4), Si(2) und N(2) von der durch diese sechs Atome bestimmten Ebene betragen 0,049(4), $-0,317(2)$,

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND TEMPERATURFAKTOREN VON II

Atom	x	y	z	$U_{1,1}^a$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Si(1)	7004(1)	4169(1)	7314(1)	39.6(4)	63.5(5)	50.9(4)	1.1(3)	14.0(3)	17.1(3)
Si(2)	4015(1)	3096(1)	7228(1)	45.2(4)	46.3(4)	44.7(4)	-1.8(3)	20.7(3)	8.0(3)
N(1)	6100(2)	4356(1)	5609(2)	43(1)	49(1)	47(1)	8.3(9)	23.4(9)	8.3(9)
N(2)	3272(2)	3906(1)	5875(2)	38(1)	48(1)	47(1)	3.5(8)	19.4(9)	7.9(9)
C(1)	6493(4)	3490(2)	4875(3)	76(2)	63(2)	73(2)	17(2)	39(2)	1(2)
C(2)	6694(4)	5381(3)	8138(3)	98(2)	81(2)	68(2)	-24(2)	31(2)	-17(2)
C(3)	9083(3)	3981(3)	7845(4)	43(2)	132(3)	92(2)	4(2)	15(2)	54(2)
C(4)	6104(3)	3009(3)	7724(3)	49(1)	63(2)	54(2)	8(1)	21(1)	24(1)
C(5)	3159(4)	1748(2)	6867(3)	83(2)	59(2)	79(2)	-14(2)	14(2)	18(2)
C(6)	3627(4)	3618(3)	8649(3)	77(2)	95(2)	58(2)	5(2)	40(2)	2(2)
C(7)	1651(3)	4138(2)	5427(3)	43(1)	64(2)	64(2)	3(1)	24(1)	10(1)
Be	4211(3)	4509(2)	5239(3)	42(2)	51(2)	42(2)	5(1)	17(1)	7(1)

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
H(1A) ^{b,c}	6243	2815	5103	H(4B)	6555	2910	8652
H(1B) ^c	5915	3616	3965	H(5A)	3659	1318	7612
H(1C) ^c	7537	3504	5033	H(5B)	3335	1498	6133
H(1D) ^d	5575	3191	4283	H(5C)	2112	1769	6671
H(1E) ^d	7040	3765	4395	H(6A)	4059	3153	9369
H(1F) ^d	7078	2969	5473	H(6B)	4017	4305	8887
H(2A)	7010	5947	7754	H(6C)	2565	3622	8357
H(2B)	5666	5458	7996	H(7A) ^e	1054	3529	5107
H(2C)	7298	5339	9051	H(7B) ^e	1419	4650	4755
H(3A)	9547	4560	7615	H(7C) ^e	1499	4415	6162
H(3B)	9464	3905	8772	H(7D) ^f	1215	4174	4493
H(3C)	9252	3358	7453	H(7E) ^f	1541	4795	5787
H(4A)	6303	2415	7297	H(7F) ^f	1165	3605	5720

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) haben die Form $\exp[-2\pi^2(U_{1,1}h^2a^{*2} + U_{2,2}k^2b^{*2} + U_{3,3}l^2c^{*2} + U_{1,2}hka^*b^* + U_{1,3}hla^*c^* + U_{2,3}klb^*c^*)]$.

^b Die abgeleiteten Fehler der H-Atomkoordinaten sind mit denen der zugehörigen C-Atome identisch; die Gruppentemperaturfaktoren der H-Atome haben die Form $\exp[-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2]$ und betragen 0.053(6), 0.131(8), 0.132(9), 0.088(7), 0.108(7), 0.109(7) und 0.064(6) für die H-Atome von C(1) bis C(7).

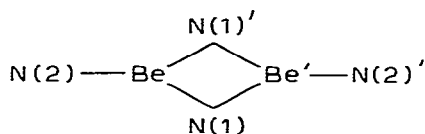
^c Aufenthaltswahrscheinlichkeit 0.61(3).

^d Aufenthaltswahrscheinlichkeit 0.39(3).

^e Aufenthaltswahrscheinlichkeit 0.62(5).

^f Aufenthaltswahrscheinlichkeit 0.38(5).

0.419(1), -0.256(3), 0.008(1) bzw. 0.097(2) Å und zeigen eine annähernd Schiefwannen-Konformation der Sechsringe an. Dem Be'-Be-N(2)-Winkel von 167.8(3)° und dem Abstand der N(2)-Atome von der Ebene des Vierrings von 0.312(2) Å nach weicht der Molekülrumpf geringfügig, aber signifikant von der



idealen *mmm*-Symmetrie ab, was wahrscheinlich auf eine etwas zu enge Klammeröffnung des zweizähligen Liganden zurückzuführen ist. Darüber hinaus schneidet die N(1), Si(1), C(1)-Ebene den Be-Be'-Kontakt nicht symmetrisch, sondern liegt dem Be'-Atom 38% näher. Eine Auswirkung dieser Verdrehung ist

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON II

Si(1)—N(1)	1.752(2)	Si(2)—C(6)	1.871(3)
Si(2)—N(2)	1.722(2)	N(1)—Be	1.714(3)
Si(1)—C(2)	1.873(3)	N(1)—Be' ^a	1.683(3)
Si(1)—C(3)	1.871(3)	N(2)—Be	1.550(4)
Si(1)—C(4)	1.857(2)	N(1)—C(1)	1.502(3)
Si(2)—C(4)	1.872(2)	N(2)—C(7)	1.473(3)
Si(2)—C(5)	1.877(3)		
N(1)—Si(1)—C(2)	107.6(1)	C(1)—N(1)—Be	115.1(2)
N(1)—Si(1)—C(3)	111.9(1)	C(1)—N(1)—Be'	111.0(2)
N(1)—Si(1)—C(4)	106.7(1)	Be—N(1)—Be'	80.2(2)
N(2)—Si(2)—C(4)	108.8(1)	Si(2)—N(2)—C(7)	115.8(1)
N(2)—Si(2)—C(5)	111.4(1)	Si(2)—N(2)—Be	124.9(2)
N(2)—Si(2)—C(6)	111.2(1)	C(7)—N(2)—Be	118.8(2)
C(2)—Si(1)—C(3)	108.0(2)	Si(1)—C(4)—Si(2)	115.7(1)
C(2)—Si(1)—C(4)	110.9(1)	N(1)—Be—N(1)'	99.8(2)
C(3)—Si(1)—C(4)	111.6(1)	N(1)—Be—N(2)	126.3(2)
C(4)—Si(2)—C(5)	109.9(1)	N(2)—Be—N(1)'	132.0(2)
C(4)—Si(2)—C(6)	108.8(1)		
C(5)—Si(2)—C(6)	106.6(2)		
Si(1)—N(1)—C(1)	110.8(2)		
Si(1)—N(1)—Be	107.7(1)		
Si(1)—N(1)—Be' ^a	128.3(2)		

^a Die Lagekoordinaten des gestrichenen Atoms leiten sich aus Tabelle 4 wie folgt ab: 1 - x, 1 - y, 1 - z.

in den N(1)—Be- und N(1)—Be'-Abständen zu sehen, von denen der letztgenannte 0.031(4) Å kürzer ist.

Im Einklang mit anderen Be-Amid-Strukturen (Tabelle 6) sind diese N(KZ4)—Be(KZ3)-Abstände im Schnitt fast 0.15 Å länger als die N(KZ3)—Be-(KZ3)-Bindung N(2)—Be, für die ein π -Bindungsanteil denkbar ist [25,28]. Es wäre dann zu erwarten, dass die Koordinationsgeometrie der Be- und N(2)-

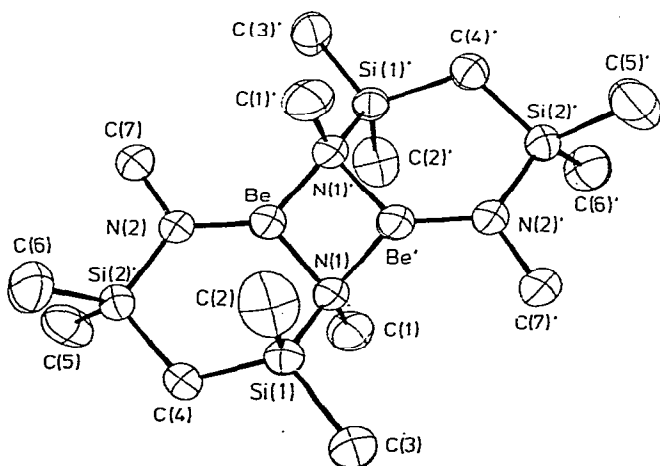


Fig. 2. Molekülstruktur von II mit Schwingungsellipsoiden für 50% Wahrscheinlichkeit.

TABELLE 6
Be-N-ABSTÄNDE (Å) IN BERYLLIUMAMIDEN

Verbindung	Be(KZ2)—N(KZ3)	Be(KZ3)—N(KZ3)	Be(KZ3)—N(KZ4)	Be(KZ4)—N(KZ4)	Ref.
Be(N(SiMe ₃) ₂) ₂	1.562	—	—	—	10
KBe(NH ₂) ₃	—	1.592	—	—	26
Be(NH ₂) ₂	—	—	—	1.746	27
[Be(N=C-t-Bu) ₂] ₂	—	1.50 ^a	1.68 ^a	—	25
[Be(NMeSiMe ₂) ₂ CH ₂] ₂	—	1.550	1.699	—	Diese Arbeit
[Be(NMe ₂) ₂] ₃	—	1.573	1.653	1.785	28

^a Die N=C-Doppelbindungen wurden koordinationschemisch doppelt gezählt.

Atome streng planar ist. Dass dies nur annähernd der Fall ist, zeigen die Abweichungen des Be- ($-0.130(4)$ Å) bzw. N(2)-Atoms ($-0.067(2)$ Å) von der durch N(1), N(1)', N(2) bzw. Si(2), C(7), Be aufgespannten Ebene. Trotz dieser Verzerrung und des Winkels von 15.4° zwischen diesen Ebenen ist die Be—N(2)-Bindungslänge von $1.550(4)$ Å als kurz anzusehen (Tabelle 6). Die Bindungen von C und Si an N(1) sind beide fast 0.03 Å länger als die an N(2). Dabei stimmen die N(2)—C(7)- bzw. N(2)—Si(2)-Werte mit denen der N(KZ3)-Atome von $[\text{Be}(\text{NMe}_2)_2]_3$ ($1.462(7)$ Å) [28] bzw. $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($1.722(7)$ Å) [10] gut überein. Dagegen bietet die N(KZ4)—C-Bindungslänge der $[\text{Be}(\text{NMe}_2)_2]_3$ -Struktur (im Mittel $1.463(7)$ Å) [28] keine Bestätigung für den wegen seiner Genauigkeit zweifelsfreien N(1)—C(1)-Abstand ($1.502(3)$ Å). Die Geometrie an den Si-Atomen zeigt kleine, aber erwartete Abweichungen von der Tetraedersymmetrie; die Si—C-Abstände sind normal.

Diskussion der Struktur von II

Aus dem Be—C-Abstand in $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ [29] und den kovalenten Radien von C und N [30] berechnet man den Be—N-Einfachbindungsabstand zu 1.63 Å. Ist die Be—N- σ -Bindung durch π -Anteile (z.B. bei $\text{Be}(\text{KZ2})\text{—N}(\text{KZ3})$ oder $\text{Be}(\text{KZ3})\text{—N}(\text{KZ3})$) verstärkt, dann treten um $0.04\text{—}0.13$ Å kürzere Abstände (Tabelle 6) auf. Das Ausmass der Verkürzerung ist allerdings deutlich geringer als bei klassischen π -Bindungen (~ 0.2 Å). Deshalb sollte Polymerisierung bei Be—N-(Amid)-Verbindungen gegenüber einer Ausbildung von π -Bindungen energetisch begünstigt, die gewöhnliche Monomer-Natur des $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ folglich durch sterische Effekte hervorgerufen sein.

Bei der Assoziation zeigen Berylliumamide allgemein und im Gegensatz zum Magnesium eine Tendenz zur Ausbildung von Di-, Tri- und Tetrameren: $[\text{Be}(\text{NMe}_2)_2]_3$ gegenüber $[\text{Mg}(\text{NMe}_2)_2]$ [28], aber auch $[\text{Be}(\text{NH}_2)_2]_x$ mit einer in Richtung auf ein cluster deformierten (salzartigen) $[\text{Mg}(\text{NH}_2)_2]$ -Struktur [27]. Lediglich für $[\text{Be}(\text{NMeCH}_2)_2]_n$ wird eine Polymer-Struktur postuliert [31]. Bei einer Vergrößerung des Chelatrings in den hier beschriebenen Beryllium-Silylamiden treten dagegen wieder Dimere oder ggf. Trimere auf, die allerdings im festen Zustand noch nicht charakterisiert werden konnten. Die unterschiedlichen Oligomeren sollten sich energetisch jedenfalls nur sehr wenig voneinander unterscheiden.

Die Länge des SiN-Abstandes spricht deutlich auf die Kovalenz der übrigen Bindungen des N-Atoms an [32]. In Übereinstimmung mit der Erwartung verlängert sich die SiN-Bindung in der Reihe $[\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2]_\infty$ ($1.690(5)$ Å) [15] über $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($1.729(4)$ Å) [13] zur N(KZ4)—Be(KZ3)-Bindung in II ($1.752(2)$ Å) hin. Diesen Effekt ausschliesslich der sinkenden Einbeziehung des freien Elektronenpaares als ($p \rightarrow d$) π -Verstärkung zu deuten hiesse jedoch, gleichzeitig die signifikante Längung der N(KZ3)—C-Bindung ($1.473(3)$ Å) beim Übergang zur N(KZ4)—C-Bindung ($1.502(3)$ Å) ausser Betracht zu lassen.

Dank

Wir danken Herrn Dr. C. Krüger, Mülheim, für Bereitstellung von Mess- und Rechenzeit, dem Verband der Chemischen Industrie für Sachmittel.

Literatur

- 1 U. Wannagat und S. Klemke, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- 2 U. Wannagat und G. Eisele, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 3 U. Wannagat, *Chem. Ztg.*, 97 (1973) 105; U. Wannagat, M. Schlingmann und H. Autzen, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 621.
- 4 H. Bürger und K. Wiegel, *J. Organometal. Chem.*, 124 (1977) 279.
- 5 H. Bürger und K. Wiegel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 426 (1976) 301.
- 6 U. Wannagat, *Abstr. 1. Intern. Symp. Inorg. Ring Systems (IRIS)*, 2nd session, Madrid, 1977, p. 393–403.
- 7 K. Wiegel und H. Bürger, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 309.
- 8 H.H. Moretto, *Dissertation*, T.U. Braunschweig, 1971.
- 9 H. Bürger, C. Forker und J. Goubeau, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 597.
- 10 A.H. Clark und A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 3024.
- 11 B.Y. Kimura und T.L. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 57.
- 12 D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 378.
- 13 R.D. Rogers, J.L. Atwood und R. Grüning, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) 229.
- 14 U. Wannagat, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 329.
- 15 R. Grüning und J.L. Atwood, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 101.
- 16 M. Schlingmann und U. Wannagat, *Chem. Ztg.*, 98 (1974) 458.
- 17 H. Bürger und K. Wiegel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 419 (1976) 157.
- 18 H.J. Wismar und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, 104 (1973) 1465.
- 19 U. Wannagat und F. Rabet, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 155.
- 20 D.J. Brauer, H. Bürger und K. Wiegel, *J. Organometal. Chem.*, 150 (1978) 215.
- 21 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 22 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 23 D.T. Cromer und J.T. Waber, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 104.
- 24 Siehe Ref. 20 für eine Aufstellung der benutzten Programme.
- 25 J.B. Farmer, H.M.M. Shearer, J.D. Sowerby und K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 160.
- 26 L. Guermas-Brisseau, M.G.B. Drew und J.E. Goulter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 916.
- 27 H. Jacobs, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 427 (1976) 1.
- 28 J.L. Atwood und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4426.
- 29 A. Almennigen, A. Haaland und G.L. Morgan, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2921.
- 30 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
- 31 G.E. Coates und S.I.E. Green, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3340.
- 32 J.S. Ghotra, M.B. Hursthouse und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 669.