

*Journal of Organometallic Chemistry*, 376 (1989) C27–C30  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20351PC

### Preliminary communication

## Synthese und Struktur von Lithium-bis(trimethylgermyl)amid

M. Rannenberg, H.-D. Hausen und J. Weidlein \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80  
 (BR Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Juli 1989)

### Abstract

$\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ) has been isolated in high yield from the reaction of  $\text{HN}(\text{GeMe}_3)_2$  with  $\text{LiMe}$  in ether. The solid compound is trimeric in benzene and crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a$  882.0(1),  $b$  3188.1(4),  $c$  1237.0(2) pm and  $\beta$  104.58(1)°. The unit cell consists of 4 trimeric species. The vibrational spectra (IR and Raman) are compared with those of the isotopic silyl compound  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ .

Während die Alkalisalze ( $M^I = \text{Li, Na, K}$ ) des Hexamethyldisilazans  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  präparativ, spektroskopisch und auch röntgenographisch [1–3] eingehend studiert wurden, sind vergleichbare Daten über die Reihe der entsprechenden Germanium-Verbindungen,  $M^I[\text{N}(\text{GeR}_3)_2]$ , nur sehr spärlich in der Literatur zu finden. Der einfachste Vertreter,  $\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$ , ist zu Synthesezwecken (in situ) hergestellt, aber nicht isoliert und charakterisiert worden [4]. Die Amide  $\text{Li}[\text{N}(\text{GeR}_3)_2]$  (mit  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$  und  $\text{C}_4\text{H}_9$ ) werden als Substanzen honigartiger Konsistenz und orange-roter Farbe beschrieben. Sie lösen sich zwar mässig bis gut in Benzol, Toluol und Petrolether; Sublimations- oder Kristallisationsversuche scheiterten aber [5].

Wir stellten Lithium-bis(trimethylgermyl)amid trivial aus  $\text{HN}(\text{GeMe}_3)_2$  [6] und  $\text{LiMe}$  in etherischer Lösung in Anlehnung an die Präparationsvorschrift für  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (aus  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{LiBu}$  [7]) her. Die schwach exotherme Reaktion verläuft unter lebhafter Methanentwicklung und wird nach beendeter Zugabe von  $\text{LiMe}$  durch gelindes Erwärmen vervollständigt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile verbleibt ein farbloser, feuchtigkeitsempfindlicher und in Ether, Benzol, Toluol sowie Pentan löslicher Feststoff. Da Versuche zur sublimativen Reinigung fehlschlagen, wurde  $\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$  aus Toluol (oder Benzol) umkristallisiert, wobei sich klar quaderförmige Kristalle bildeten, die auch für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten (die Ausbeute lag nach zweimaliger Umkristallisation bei etwa 70%).

Wird dagegen Ether als Lösungsmittel benutzt, werden beim Abkühlen Solvensmoleküle im Gitter eingebaut, so dass sich die Entfernung letzter Spuren,

Tabelle 1

Wichtige IR- und Ramanfrequenzen von  $\text{Li}[\text{N}(\text{MMe}_3)_2]$  (M = Si, Ge)

$\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ [10]		$\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$		Zuordnung
IR <sup>a</sup> (Nujol)	RE (fest)	IR (Nujol)	RE (fest)	
1265 Sch	1261 s	1243 Sch	1242 m	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1251 sst	1243 s,b	1235 st	1234 m	
970 sst		805 m,Sch		$\nu_{\text{as}}(\text{NM}_2)$
953 sst	952 ss	790 sst		
832 sst	842 s,b	(805)		$\rho(\text{CH}_3)$
820 sst	824 s,b	(790)		
769 m		755 st-m		$\rho(\text{CH}_3)$
753 s-m	566 ss	715 s-m	720 ss	
668 st-m	(668)	585 sst	590 s-m,Sch	$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_3)$
	668 st-m,b	580 Sch	580 st	$\nu_s(\text{MC}_3)$
610 st-m		555 st-m		$\nu_s(\text{SiC}_3) + \nu_s(\text{NM}_2)$ -Geg. <sup>a</sup>
	597 sst		564 sst	$\nu_s(\text{NM}_2)$ -Gl.
508 st-m		490 m,b	500 sss,b	$\nu_{\text{as}}(\text{Li}_3\text{N}_3)$
418 st-m	420 s	388 st	385 ss,b	
	268 s-m		258 s-m	$\delta(\text{CMN})$
	224 m			$\nu_s(\text{Li}_3\text{N}_3)$ (?)
	196 st-m		185 st	$\delta_s(\text{MC}_3)$

<sup>a</sup> Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ , es bedeuten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, b = breit, Sch = Schulter, Gl. = Gleichtakt, Geg. = Gegentakt.

auch im Hochvakuum, sehr langwierig gestaltet. Der Schmelzpunkt solvensfreien Materials liegt bei 162–163 °C. In benzolischer Lösung ist  $\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$  dreifach assoziiert (die kryoskopisch ermittelten Werte schwankten in Abhängigkeit von der Konzentration zwischen 2.75 und 2.89), wogegen das Silylhomologe in Lösung [8,10] und im Gaszustand [9] einen Assoziationsgrad von 2 besitzt, im Kristallverband aber trimer ist [1].

Analysen. Gef.: C, 27.84; H, 7.01; N, 5.08%.  $\text{LiGe}_2\text{NC}_6\text{H}_{18}$  ber.: C, 28.11; H, 6.93; N, 5.46%.

Ein Vergleich der IR- und Ramanspektren der Amide  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  [10] und  $\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]$  zeigt eine Änderung der Kopplungsverhältnisse adäquater Schwingungen auf: So ist die Erniedrigung der asymmetrischen  $\text{NM}_2$ -Valenzbewegung von etwa  $960 \text{ cm}^{-1}$  (Si) auf  $790 \text{ cm}^{-1}$  (Ge) stärker, als allein aufgrund der Massenzunahme zu erwarten wäre.

Die zugehörige symmetrische  $\text{NM}_2$ -Vibration erfährt nur eine Depression von etwa 30 Wellenzahlen und liegt beim Germylederivat mit  $564 \text{ cm}^{-1}$  in derselben Größenordnung, wie beim Ausgangsgermazan  $\text{HN}(\text{GeMe}_3)_2$  [11]. Die IR/Raman-Aufspaltung dieser symmetrischen  $\text{NM}_2$ -Schwingung in eine Gleich- und Gegentaktmode steht in Einklang mit der 6-Ringstruktur der Trimeren. Die wichtigsten Schwingungen der beiden Homologen sind nebst den Zuordnungsvorschlägen in Tab. 1 zusammengefasst.

Die Messungen der Gitterkonstanten und der Reflexintensitäten erfolgte für  $(\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2])_3$  an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer P1 (Graphitmonochromator, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung) bei etwa  $-100^\circ\text{C}$ . Die Optimierung

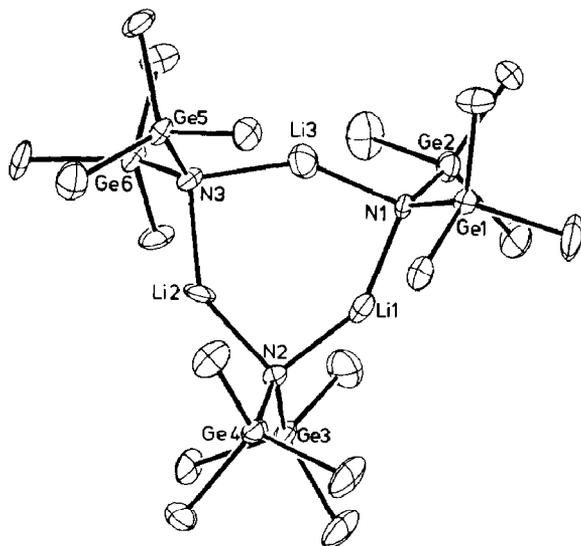


Fig. 1. Molekülstruktur von  $(\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2])_3$ .

der Winkelwerte von  $25^\circ$  ( $25^\circ < 2\theta < 35^\circ$ ) ausgesuchten Reflexen und deren Verfeinerung führte zu den Zellkonstanten  $a$  882.0(1),  $b$  3188.1(4),  $c$  1237.0(2) pm,  $\beta$  104.58(1)° und einem Zellvolumen von  $V = 3366.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$ . Mit 4 Trimeren in

Tabelle 2

Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad)

$(\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2])_3$ [1]	$(\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2])_3$	Abstände
199.8	189.2	Li1–N1
199.4	187.8	Li1–N2
201.5	198.8	Li2–N2
202.2	203.9	Li2–N3
201.5	202.6	Li3–N3
198.3	193.8	Li3–N1
172.8/172.9	187.2/181.9	N1–M1/M2
173.4/172.1	187.6/181.2	N2–M3/M4
173.0/173.0	180.8/183.3	N3–M5/M6
186.5	197.5	$\bar{\rho}\text{M–C}$
(185–190)	(192–202)	
		<b>Winkel</b>
150.7	157.0	N1–Li1–N2
144.0	142.1	N2–Li2–N3
148.3	146.6	N3–Li3–N1
90.4	89.6	Li1–N1–Li3
92.6	91.6	Li1–N2–Li2
94.1	93.1	Li2–N3–Li3
117.7	113.0	M1–N1–M2
118.6	114.1	M3–N2–M4
119.6	117.8	M5–N3–M6
	106.9	$\bar{\rho}\text{C–M–C}$
	(104–111)	

der monoklinen Einheitszelle der Raumgruppe  $P2_1/c$  errechnet sich die röntgenographische Dichte zu  $\rho$  1.51 g/cm<sup>3</sup>.  $(\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2])_3$  ist mit  $(\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2])_3$  [1] isotyp; die trimeren Moleküle besitzen planare  $\text{Li}_3\text{N}_3$ -Gerüste. Die Abweichungen liegen für die Li- und N-Atome beim Germylderivat (nach dem derzeitigen Stand der Analyse \*) bei etwa  $\pm 1.5$  pm. Die Li-N-Abstände des 6-Ringskeletts sind nicht identisch: sie betragen  $200 \pm 2$  pm beim Silyl- und  $196 \pm 7$  pm beim Germylderivat. Die verschiedenen Ring-Valenzwinkel (Li-N-Li und N-Li-N) sind dagegen für beide Amide im Mittel fast gleich (Abweichungen von  $\pm 1^\circ$ ).

Somit spiegelt die Frequenzerniedrigung der  $\text{Li}_3\text{N}_3$ -Sechsringschwingungen von 508 bzw. 418 cm<sup>-1</sup> (Si) auf 490 bzw. 383 cm<sup>-1</sup> (Ge) nicht eine Lockerung der Li-N-Bindung, sondern einerseits den Masseneffekt, andererseits auch geänderte Schwingungskopplungen wider.

Die Molekülstruktur von  $(\text{Li}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2])_3$  ist in Fig. 1 dargestellt, relevante Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2 den entsprechenden Werten des Silylhomologen gegenübergestellt. Die Packung der trimeren Einheiten in der Elementarzelle ist in [1] (Abb. 2) stereoskopisch dargestellt.

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährten Unterstützungen.

## Literatur

- 1 R.D. Rogers, J.L. Atwood und R. Grüning, J. Organomet. Chem., 157 (1978) 229.
- 2 R. Grüning und J.L. Atwood, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 101; W. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse 1987.
- 3 P.G. Williard, Acta Cryst. C, 44 (1988) 270.
- 4 M.F. Lappert und P.P. Power, Adv. Chem. Ser., 157 (1976) 70.
- 5 A. Köster-Pflugmacher und A. Hirsch, J. Organomet. Chem., 12 (1968) 349.
- 6 J. Satgé und M. Bandet, C.R. Acad. Sci. C, 263 (1966) 435.
- 7 E.H. Amonoo-Neizer, R.A. Shaw, D.O. Skovlin und B.C. Smith, J. Chem. Soc., (1965) 2997; Inorg. Synth., 8 (1966) 19.
- 8 M.F. Lappert, M.J. Slade, A. Singh, J.L. Atwood, R.D. Rogers und R. Shakir, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 302; L.M. Engelhardt, A.S. May, C.L. Raston und A.H. White, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1983) 1671.
- 9 T. Fjeldberg, M.F. Lappert und A. Thorne, J. Mol. Struct. 125 (1984) 265.
- 10 P. Haag, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1987, und die dort zitierte Lit.
- 11 H.J. Götze, Spectrochim. Acta A, 36 (1979) 657.

\* Die Kristallstrukturanalyse wird an anderer Stelle vollständig beschrieben und diskutiert.