

Invited Review

Synthesestrategien zur Darstellung von unterschiedlich funktionalisierten Cyclosiloxanen sowie Additions- und Substitutionsreaktionen eines $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtringes in einem molekularen Oligoalumosiloxan

Michael Veith*, Andreas Rammo, Maria Jarczyk und Volker Huch

Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes, D-66041 Saarbrücken, Germany

Strategies for the Synthesis of Functionalized Cyclosiloxanes and the Addition and Substitution Reactions of an $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ Eight Membered Cycle within a Molecular Oligoalumosiloxane

Summary. The synthesis of cyclic polysiloxanes of the general formula $(\text{OSiX}_2)_n$ with $X =$ halogen, nitrogen, or oxygen centered ligand is achieved using a new strategy of assembling difunctional entities. The actual progress in this field is reviewed. Furthermore, polysiloxanes are described in which at distinct locations the silicon atoms are replaced by aluminum to which hydroxide groups are attached. The central molecule of interest has the formula $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3\text{Al}(\text{OH})]_4$, and its reactions with bases like diethylether, triethylamine, or pyridine are discussed following ideas of host-guest chemistry. Reaction of $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3\text{Al}(\text{OH})]_4$ with lithium organyls are also reviewed.

Keywords. Cyclosiloxanes; Functionalized cyclosiloxanes; Molecular alumosiloxanes; Host-guest chemistry in molecular alumosiloxanes.

Synthesestrategien zur Darstellung von unterschiedlich funktionalisierten Cyclosiloxanen

Cyclosiloxane sind in der Literatur vielfach beschrieben worden, wobei die Siliciumatome meist durch Organylgruppen abgesättigt sind. Dies ist nicht zuletzt auf deren einfache Darstellung durch Hydrolyse von Dihalogendiorganyl silanen zurückzuführen [1]. Im Gegensatz hierzu ist die Synthese von definierten am Silicium unterschiedlich substituierten Siloxanen $R'(R_2\text{SiO})_n\text{SiR}_3$ und Cyclo-

* Corresponding author

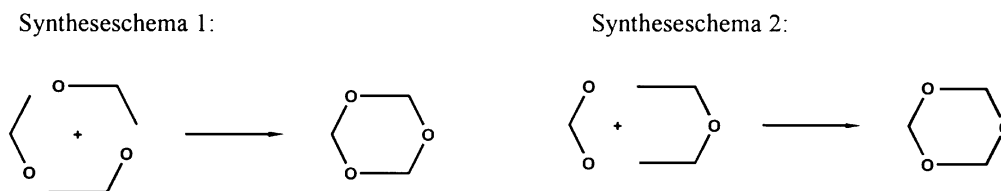


Abb. 1. Allgemeine Syntheschemata zur Darstellung von funktionalisierten Cyclosiloxanen; die Ecken repräsentieren Siliciumatome, die freien Enden funktionelle Gruppen

siloxanen $(R_2SiO)_n$ bestimmter Ringgröße bis heute problematisch. Das klassische Verfahren zur Herstellung von Cyclosiloxanen durch Hydrolyse von Halogensilanen führt in den meisten Fällen zu zahlreichen ketten- und ringförmigen Si–O-Verbindungen [1, 2]. Die Abtrennung und Isolierung der einzelnen Spezies erweist sich oft als sehr schwierig bzw. ist in vielen Fällen nicht möglich. Deshalb sind die Ausbeuten auch meist sehr niedrig [1].

Anfang der achtziger Jahre publizierten *Klingebiel et al.* die gezielte Synthese von linearen und cyclischen Organosiloxanen [3–10]. Die bis dahin nur als Zwischenstufen bei der Hydrolyse von Chlorsilanen angenommenen, aber nicht nachgewiesenen Organochlorsilanole wurden über gezielte Reaktionen dargestellt und röntgenographisch charakterisiert [6, 11, 12]. Darüber hinaus gelang es auch, die entsprechenden Silanolate zu synthetisieren. Damit standen Bausteine zur Verfügung, die gezielt zur Synthese und zum schrittweisen Aufbau von acyclischen und cyclischen Siloxanen mit überwiegend organischen Resten eingesetzt werden konnten [3, 4, 8].

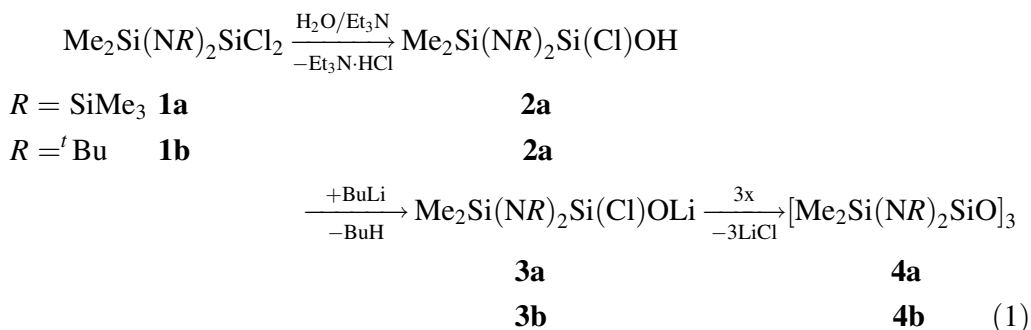
Zur Darstellung von Perchlorcyclosiloxanen wurden bereits in den sechziger Jahren Anstrengungen in verschiedenen Arbeitskreisen unternommen. In einer Gasphasenreaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff bei *ca.* 950°C wurden eine große Anzahl an linearen und cyclischen Halogensiloxanen erhalten, was zu niedrigen Ausbeuten und einer präparativ aufwendigen Aufarbeitung führte [13, 14].

Ziel unserer Arbeit ist es, über eine schrittweise Vorgehensweise gezielt Cyclotrisiloxane zu synthetisieren, deren Siliciumatome durch unterschiedliche und weiter substituierbare Gruppen, wie z.B. Amine oder Halogene, abgesättigt sind. Wir verfolgen hierbei zwei Syntheserouten (Abb. 1).

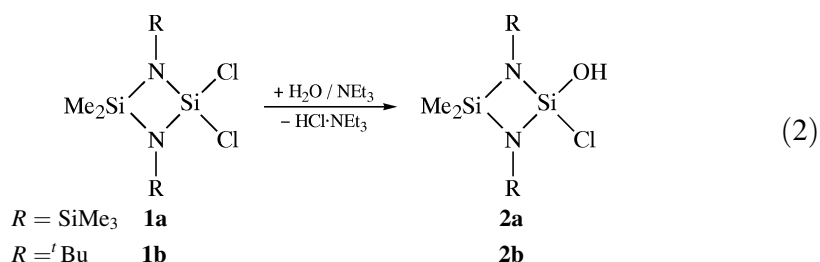
Nach Syntheschema 1 lassen sich durch Salzeliminierungsreaktionen gezielt aminfunktionalisierte Cyclotrisiloxane in hohen Ausbeuten synthetisieren [15]. Ein noch größeres Synthesepotential eröffnet Syntheseroute 2, wobei unter milden Bedingungen in homogener Phase mit Hilfe von Organodistannoxan als Sauerstofflieferant Si–O–Si-Gerüste mit unterschiedlichen Substituenten aufgebaut werden [16].

Darstellung von aminfunktionalisierten Cyclotrisiloxanen nach Syntheseroute 1

Die Synthese der aminfunktionalisierten Si–O-Ringe verläuft über folgende präparative Stufen, die alle röntgenstrukturanalytisch abgesichert sind (Gl. (1)):



Stabile aminsUBstituierte Halogensilanole waren bisher unbekannt. Von *U. Klingebiel* wurde nur ein in Lösung existentes aminsUBstituiertes Halogensilanol beschrieben [11]. Durch die kontrollierte Hydrolyse der Dichlorocyclodisilazane **2a** [17] bzw. **2b** [18] lassen sich die aminsUBstituierten Chlorsilanole **2a** bzw. **2b** herstellen und in Substanz isolieren (Gl. (2)).



Um eine homogene Reaktionsführung zu erzielen, wird eine Dioxanlösung mit bekanntem Wassergehalt zur Hydrolyse verwendet. Zur Gleichgewichtsverlagerung zugunsten der Produkte und zur Unterdrückung einer Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung durch den frei werdenden Chlorwasserstoff wird der Hydrochloridfänger Triethylamin eingesetzt.

Die in Dioxan durchgeführte Hydrolyse verläuft selektiv, d.h. sie führt nur zur Monosubstitution eines Chloratoms durch eine Hydroxylgruppe, was sich leicht NMR-spektroskopisch nachweisen lässt (Abb. 2). Weitere Produkte, wie z.B. das

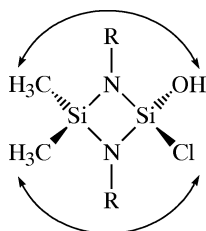


Abb. 2. Die beiden Methylgruppen am Silicium haben unterschiedliche chemische Umgebung und führen daher zu zwei getrennten NMR-Signalen (¹H, ¹³C)

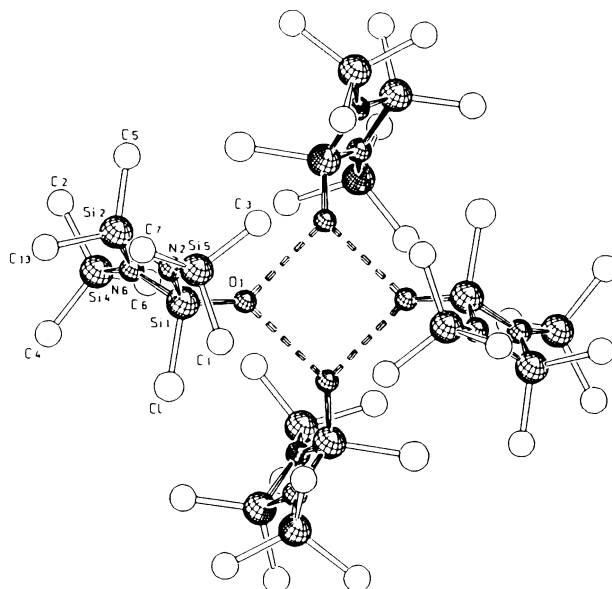


Abb. 3. Durch Ausbildung von Wasserstoff-Sauerstoff-Brückenbindungen lagern sich vier Moleküle der Verbindung **2a** zu einem Tetramer zusammen

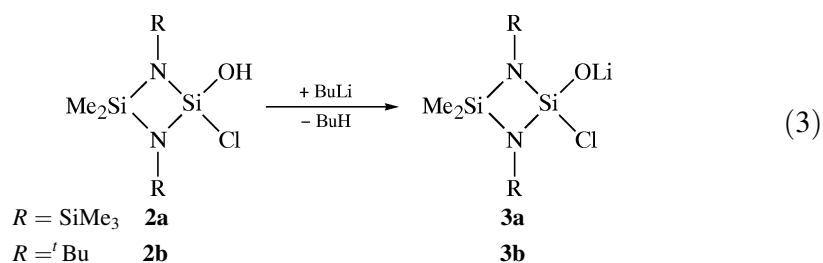
Silandiol, werden nicht gebildet. Auch eine Hydrolyse der Si–N-Bindung wird nicht beobachtet.

Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten ergeben die beiden Methylgruppen der Dimethylsilylgruppe zwei unterschiedliche Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum; im Gegensatz dazu läßt sich bei einer Disubstitution (Silandiol) nur ein Signal beobachten [19].

Im Unterschied zu den von *Klingebiel et al.* dargestellten aminosubstituierten Chlorsilanolen, die nur in Lösung stabil sind, können die Verbindungen **2a** und **2b** bei niedrigen Temperaturen durch Sublimation in Ausbeuten zwischen 55 und 65% als farblose Feststoffe rein isoliert werden. **2a** und **2b** sind somit die ersten stabilen und röntgenographisch charakterisierten aminosubstituierten Chlorsilanole. Damit ist es erstmals gelungen, ein Chlorsilanol als Zwischenstufe bei einer direkten Hydrolyse von Chlorsilanen nachzuweisen und zu isolieren. *Klingebiel et al.* erhielten die entsprechenden Diorganylhalogensilanole durch Salzeliminierungsreaktionen bzw. indirekt durch Umsetzen von Silandiolen mit Phosphorhalogeniden [12].

Im Festkörper liegen die Verbindungen **2a** und **2b** nicht monomer vor, sondern bilden Tetramere durch Ausbildung von O–H \cdots O-Brückenbindungen mit einem O \cdots O-Abstand von 2.843 Å [20–23] (Abb 3).

In *n*-Hexan lassen sich die Chlorsilanole **2a** und **2b** mit *n*-Butyllithium in einer spontanen und exothermen Reaktion in die *Bis* (amino)chlorsilanolate **3a** bzw. **3b** überführen, die beim Erkalten der Reaktionslösung in großen Kuben auskristallisieren (Gl. (3)).



Die Ausbeuten der Lithiumsilanolate **3a**, **b** liegen hierbei über 90%. Im Kristall bilden **3a**, **b** Tetramere mit einer durch Lithium- und Sauerstoffatome gebildeten annähernden Cubanstruktur. Das Chloratom nähert sich hierbei intramolekular dem nächstgelegenen Lithiumatom, wodurch das Lithiumatom elektronisch abgesättigt wird und ein Elektronenoktett erlangt (Abb. 4).

3a und **3b** sind außerordentlich beständig gegenüber einer LiCl-Eliminierung, was auch bereits von *U. Klingebiel* bei organosubstituierten Silanolaten beobachtet wurde [6]. Aus heißen, unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. *n*-Hexan oder Toluol, können **3a**, **b** umkristallisiert werden, ohne daß es zu einer Salzeliminierung kommt. Erst fünfzigstündiges Erhitzen von **3a** oder **3b** in Tetrahydrofuran führt unter Lithiumchlorideliminierung zu den Cyclotrisiloxanen **4a** bzw. **4b** mit Ausbeuten von über 90% (Gl. (4)).

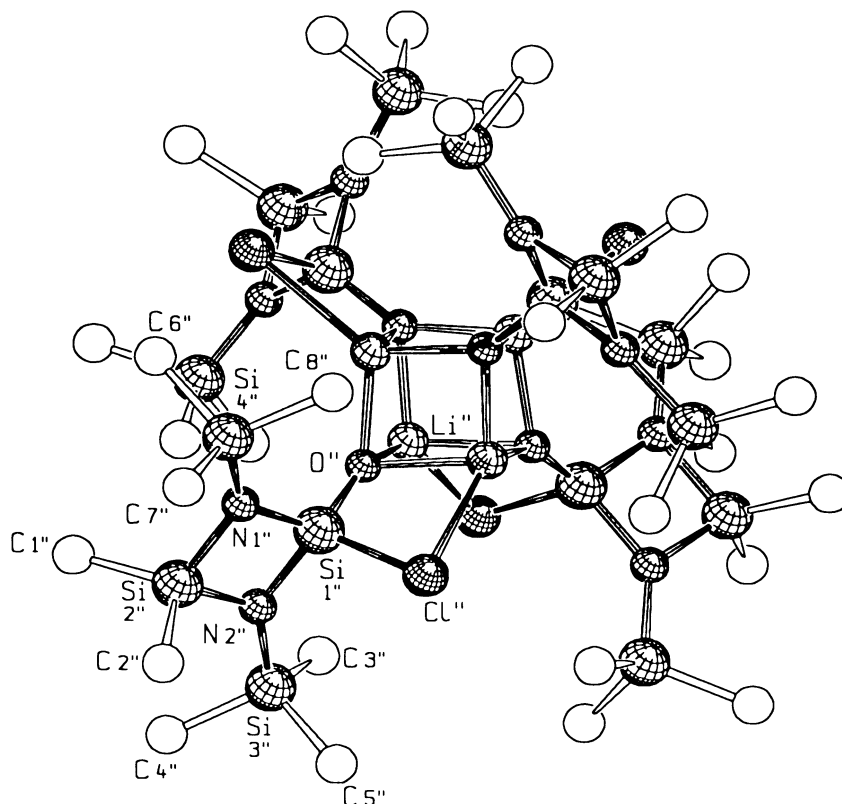


Abb. 4. Struktur des Tetrameren von **3a** [15]

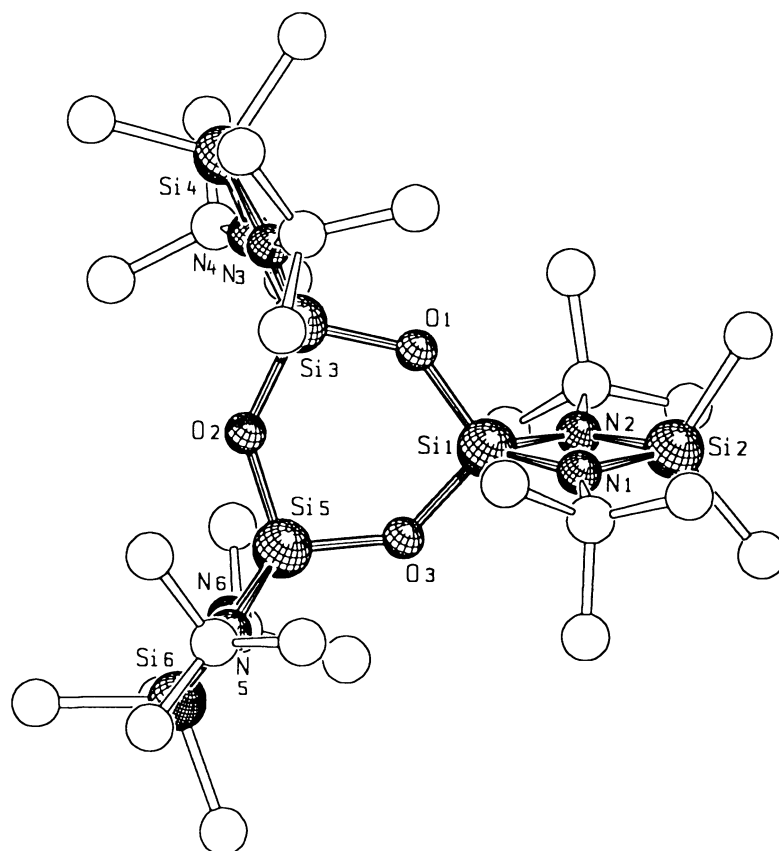
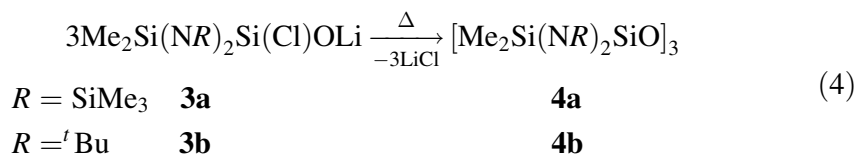


Abb. 5. Struktur des Cyclotrisiloxans **4b** [15]

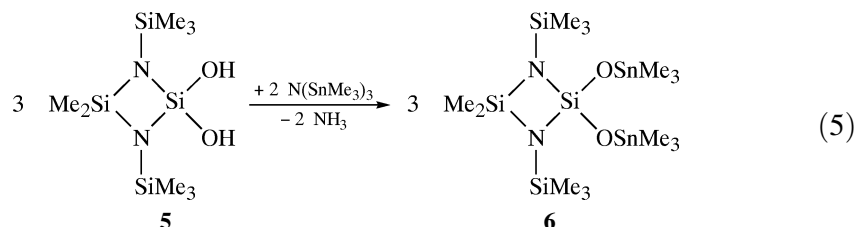


Die cyclischen aminsubstituierten Siloxane **4a, b** sind farblose Feststoffe, die leicht zu kristallisieren sind und sich über Sublimation reinigen und isolieren lassen. Wie erwartet, besitzen die aminsubstituierten Cyclotrisiloxane mit ihren drei spirocyclisch gebundenen Siliciumatomen planare Si–O-Sechsringe [25, 26] (Abb. 5).

Darstellung von verschieden substituierten Cyclotrisiloxanen nach Syntheseroute 2

Eine zweite Methode zum Aufbau von Cyclosiloxanen ist die Umsetzung von Distannoxansilylverbindungen mit unterschiedlich substituierten 1,3-Disiloxanen [16]. Die Reaktion von Distannoxansilylverbindungen mit Halogeniden unter Abspaltung von Chlortrimethylstannan ist eine bekannte Synthesemethode zur Darstellung mehrdimensionaler Heteroatom-Siloxanverbindungen, wie z.B. im

Arbeitskreis um *H.W. Roesky* [26] gezeigt werden konnte. Hierbei lassen sich die Stannoxan Ausgangsverbindungen auf zwei präparativ unterschiedlichen Wegen erhalten. Die Umsetzung von Silanolen mit *Tris*(trimethylstannyl)amin unter Abspaltung von Ammoniak führt in einer quantitativen Reaktion zu den Sn–O–Si-Verbindungen [15, 26] (Gl. (5)).

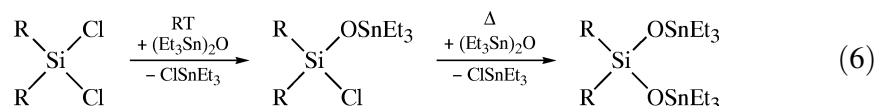


Die Ausgangsverbindung, das *Bis*(amino)silandiol **5** [15], läßt sich in Analogie zu den *Bis*(amino)chlorsilanolen **2a, b** durch Hydrolyse der Dichlorverbindung **1a** in Dioxan in Gegenwart von Triethylamin als Hydrochloridfänger darstellen. Trotz zweier Hydroxylgruppen und zwei Aminosubstituenten am gleichen Siliciumatom erweist sich **5** in Lösung als stabil und kann problemlos mit *Tris*(trimethylstannyl)amin unter Ammoniakfreisetzung zu der Distannoxanverbindung **6** umgesetzt werden. **5** läßt sich auch als Substanz isolieren; die Ausbeuten liegen allerdings nur bei *ca.* 10%.

Der Nachteil bei der Darstellung von Si–O–Sn-Verbindungen nach Gl. (5) liegt darin, daß von Silanolen ausgegangen wird und somit nur hydrolysebeständige Reste am Siliciumatom eingesetzt werden können. *A. Tarassoli* und *D. A. Armitage* erhielten Hexamethyldisiloxan bzw. Hexamethyldigermoxan durch direktes Umsetzen von Chlorsilanen/Chlorgermanen mit Hexamethyldistannoxan, was eine fast beliebige Variation der am Siliciumatom bzw. Germaniumatom gebundenen Reste ermöglicht [27].

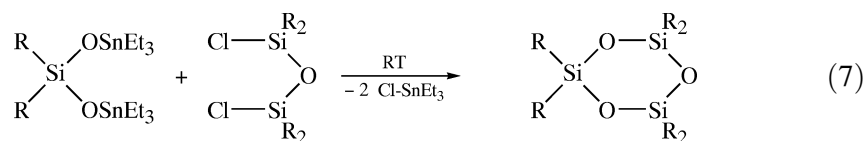
Unter Ausnutzung der bereitwilligen Bildung und der Flüchtigkeit von Chlortrialkylstannanen stellen wir eine weitere gezielte Synthesemethode zur Darstellung von funktionalisierten Cyclosiloxanen vor, die unter milden Bedingungen in homogener Phase mit Hilfe von Organodistannoxanen als Sauerstofflieferant entstehen. Die so erhaltenen cyclischen Siloxanverbindungen besitzen unterschiedliche Liganden an den Siliciumatomen und sind daher für weitere Modifizierungen der Substituenten wertvolle Ausgangsstoffe.

Die Synthese der Cyclen führt über zwei Stufen, wobei zunächst Dichlorsilane in die entsprechenden Distannoxane übergeführt werden (Gl. (6)), die anschließend mit einem Chlordisiloxan ($\text{ClSiR}_2\text{--O--SiR}_2\text{Cl}$, $R = \text{Me, Cl}$) unter Chlorstannaneliminierung zu den Siloxancyclen kondensieren (Gl. (7)).



Je nach Wahl der Reste *R* am Siliciumatom erfolgt bei Raumtemperatur nur eine Monosubstitution eines Chloratoms durch eine OSnEt₃-Gruppe. Um eine vollständige Umsetzung der Dichlorsilane mit zwei Äquivalenten Hexaethyldistannoxan zu erhalten, muß der Reaktionsansatz, der ohne Lösungsmittel erfolgt,

für vier Stunden auf 180°C erhitzt werden. Da auf Lösungsmittel verzichtet wird, ist das freigesetzte Chlortriethylstannan entweder unter reduziertem Druck leicht destillativ entfernbar oder kann in eine Kühlfalle überkondensiert werden. Die Cyclotrisiloxane werden in einer anschließenden Umsetzung aufgebaut. Unter Austritt von zwei Molekülen Chlortriethylstannan erfolgt ein Ringschluß zu den cyclischen Siloxanen (Gl. (7)).



Durch Anwendung des *Ziegler*schen Verdünnungsprinzips wird einer möglichen Polymerisierung entgegengewirkt. Nach Entfernen des Lösungsmittels Diethylether und des Chlortriethylstannans unter reduziertem Druck lassen sich die cyclischen Siloxane als farblose Feststoffe durch Umkristallisieren erhalten. Die Ausbeuten sind mit *ca.* 50–70% noch befriedigend.

Nach dieser Darstellungsmethode wurden die in Abb. 6 aufgeführten funktionalisierten Cyclosiloxane hergestellt (Abb. 6).

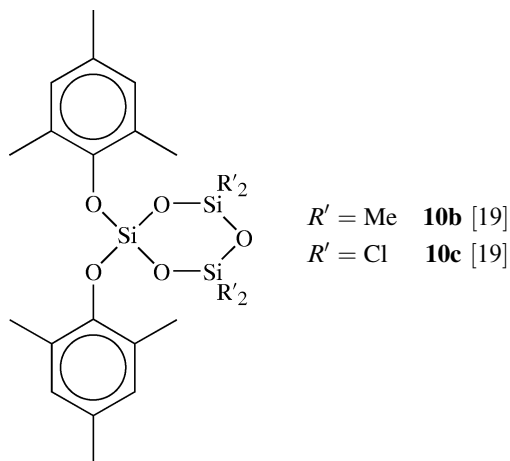
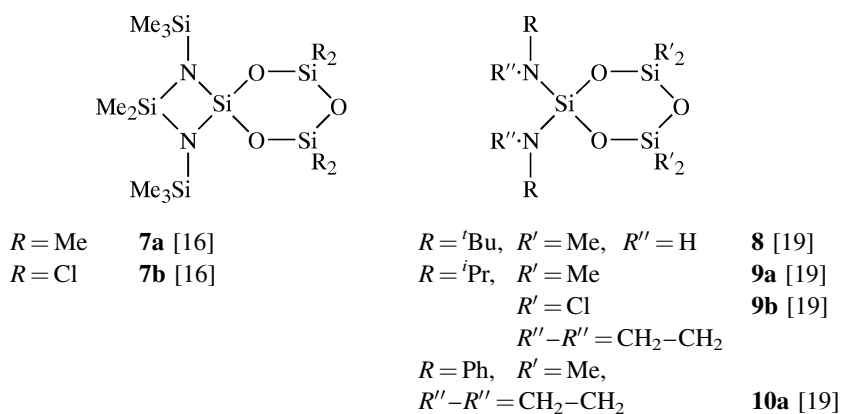


Abb. 6. Über die Syntheseroute 2 dargestellte Cyclotrisiloxane

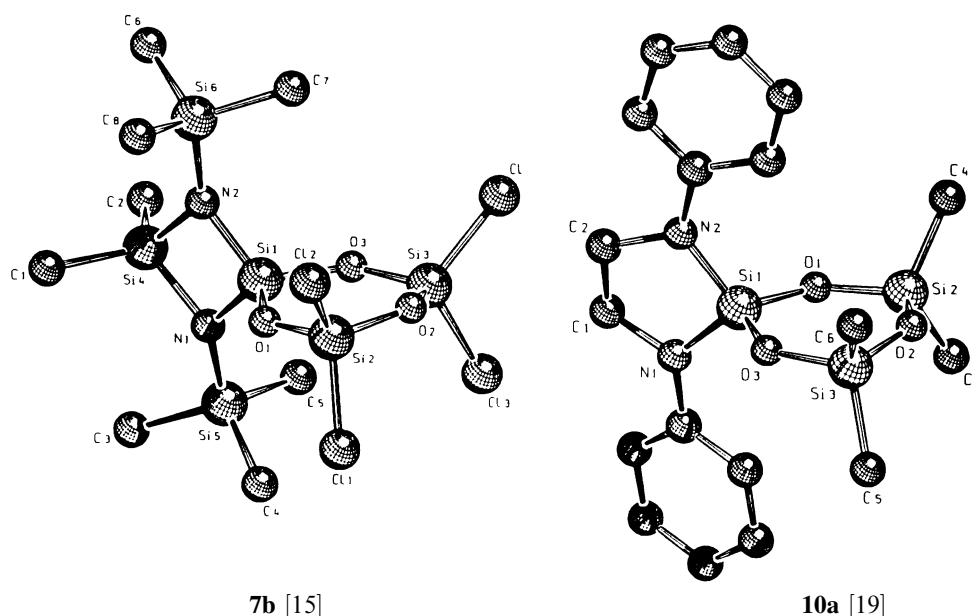


Abb. 7. Molekülstrukturen zweier amin-, chlor- und methylsubstituierter Cyclotrisiloxane; die Wasserstoffatome sind Übersichtlichkeit wegen weggelassen

Von zwei Vertretern sind in Abb. 7 die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen dargestellt [15, 19]. In beiden Fällen wird das Molekülgerüst von Si_3O_3 -Sechsringsen aufgebaut, die im Fall von Verbindung **7b** spirocyclisch mit einem Si_2N_2 -Vierring bzw. bei Verbindung **10a** mit einem SiN_2C_2 -Fünfring verbunden sind.

Route 2 ist somit eine ausgezeichnete Methode zur Synthese einer Vielzahl unterschiedlich substituierter cyclischer Siloxane, wobei die Reste an den Siliciumatomen fast beliebig variiert werden können.

Additions- und Substitutionsreaktionen eines $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtringes in einem molekularen Oligoalumosiloxan

In den letzten Jahren konnte insbesondere die Arbeitsgruppe von *H.W. Roesky* zeigen, daß in organischen Lösungsmitteln lösliche Alumopolysiloxane mit SiO_3 -Baueinheiten überraschend einfach zugänglich sind [28a,b]. Wie wir vor kurzem berichten konnten, setzt sich Diphenylsilandiol mit *tert*-Butoxialan ($(^t\text{BuO-AlH}_2)_2$, **11** [29]) unter Wasserstoff- und *tert*-Butanoleliminierung in Diethylether in guter Ausbeute zu einem Alumopolysiloxan **12** um (Gl. (8)) [30].

Die Reaktion verläuft offenbar in zwei Etappen: Zunächst kondensiert $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ zu $(\text{HO})\text{SiPh}_2\text{-O-Ph}_2\text{Si}(\text{OH})$ (wahrscheinlich unter dem Einfluß der *Lewis*-Säure $^t\text{BuOAlH}_2$), welches dann mit dem *tert*-Butoxialan weiter reagiert.

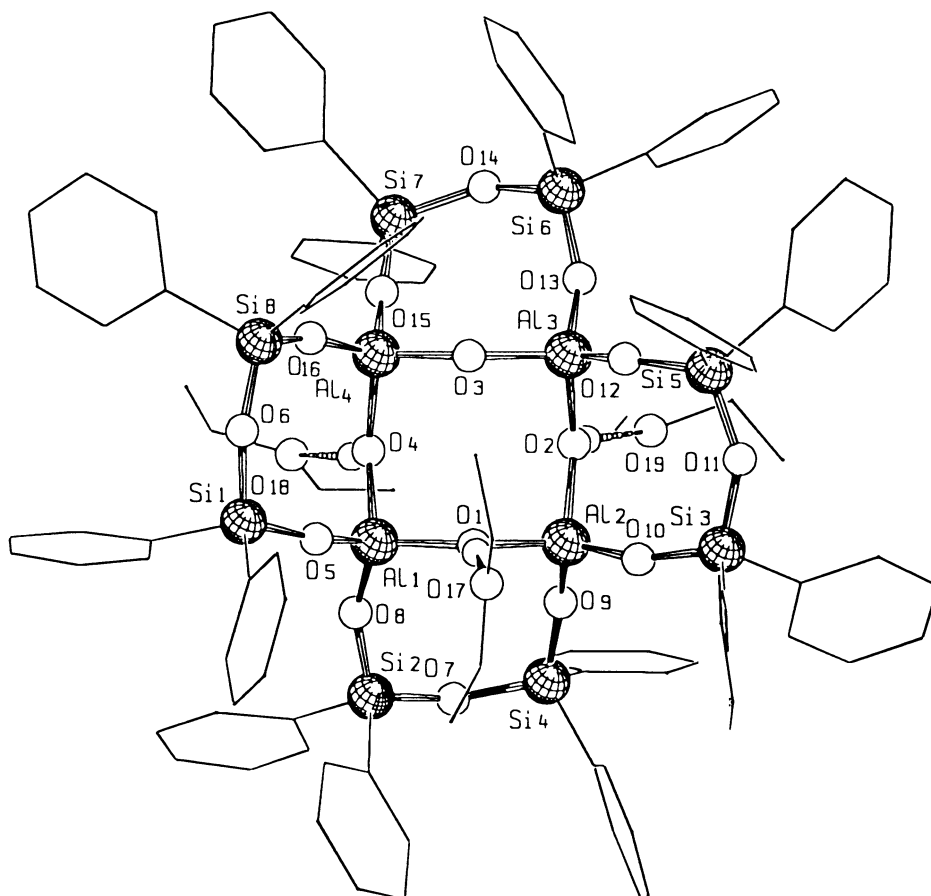
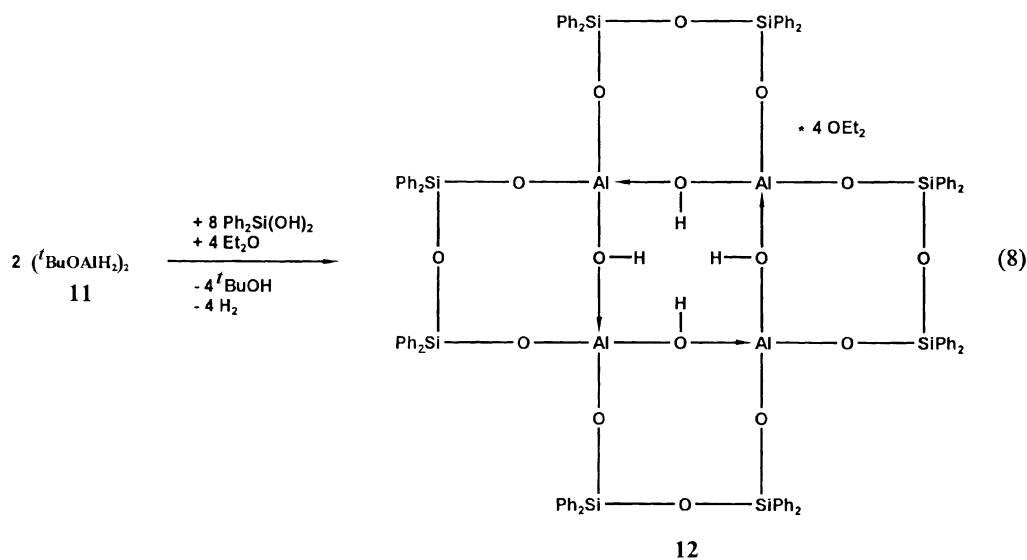
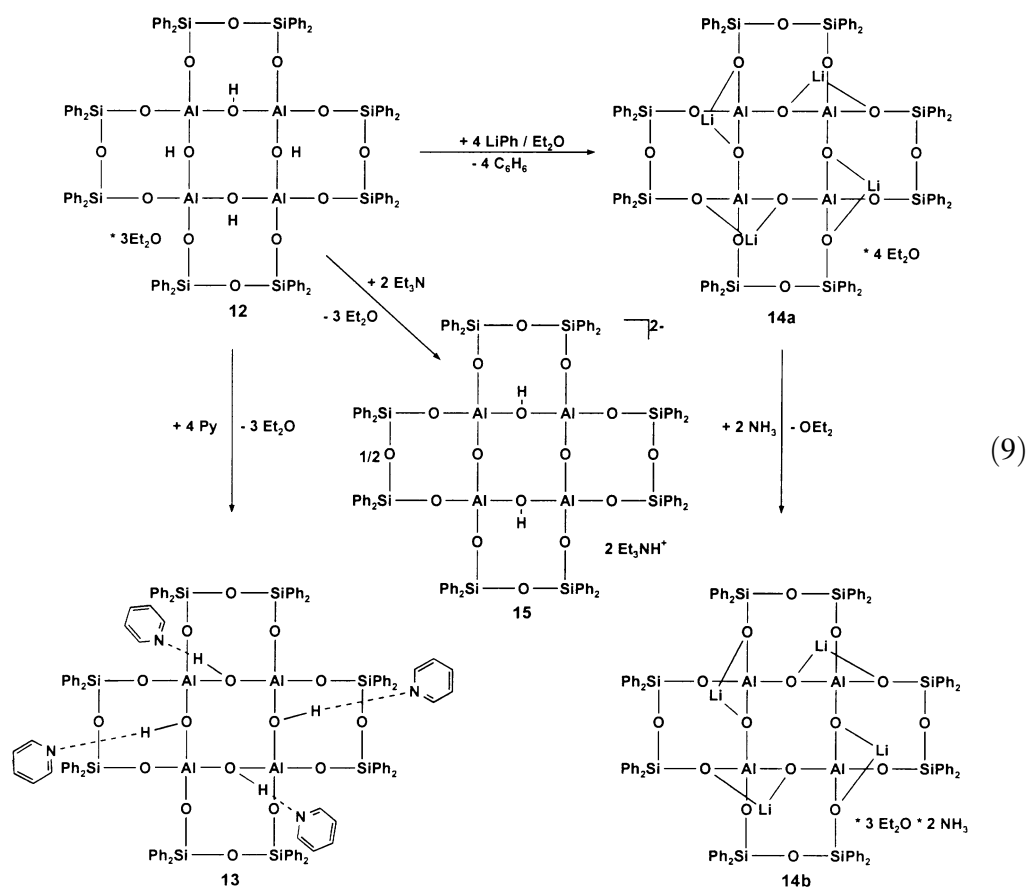


Abb. 8. Struktur des Oligoalumosiloxans **12**; die Phenylgruppen an den Siliciumatomen sowie die Kohlenstoffatome der Diethylethermoleküle sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nur schematisch dargestellt

Die molekulare Verbindung **12** besitzt eine polycyclische Struktur mit einer bemerkenswerten $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit im Zentrum des Moleküls. Nach der Röntgenstrukturanalyse kommt dem Polycyclus **12** annähernd die Punktsymmetrie $-4(S_4)$ zu, wobei sich die vier Aluminiumatome in einer Ebene befinden und die anellierten Alumosiloxanringe alternierend nach oben und unten (fast senkrecht zur Al_4 -Ebene) ausgerichtet sind. Die OH-Gruppen bilden Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen der Diethylethermoleküle. Die Symmetrie wird allerdings dadurch gestört, daß aus Platzgründen nur drei Ethermoleküle mit den OH-Gruppen koordinieren können; das vierte Ethermolekül wird in das *van der Waals*-Gitter des Kristalls eingebaut. Zusammen mit dem zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring entsteht ein Oligoalumosiloxangerüst aus fünf anellierten Achtringen (Abb. 8).

Die Hydroxylgruppen des zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtrings bilden, wie bereits oben erwähnt, Wasserstoffbrückenbindungen zu den Ethermolekülen aus. Neben Additionsreaktionen von *Lewis*-Basen an die aciden Wasserstoffatome kann man auch Substitutionen der Protonen durch Lithiumkationen durchführen, wobei das Grundgerüst des Oligoalumosiloxans **12** erhalten bleibt [30, 31] (Gl. (9)).



Mit Triethylamin reagiert **12** unabhängig vom Molverhältnis der zugesetzten Base immer nur mit zwei Moläquivalenten unter vollständiger Verdrängung der Diethylethermoleküle zum Aminaddukt **15** (Gl. (10), Abb. 9).

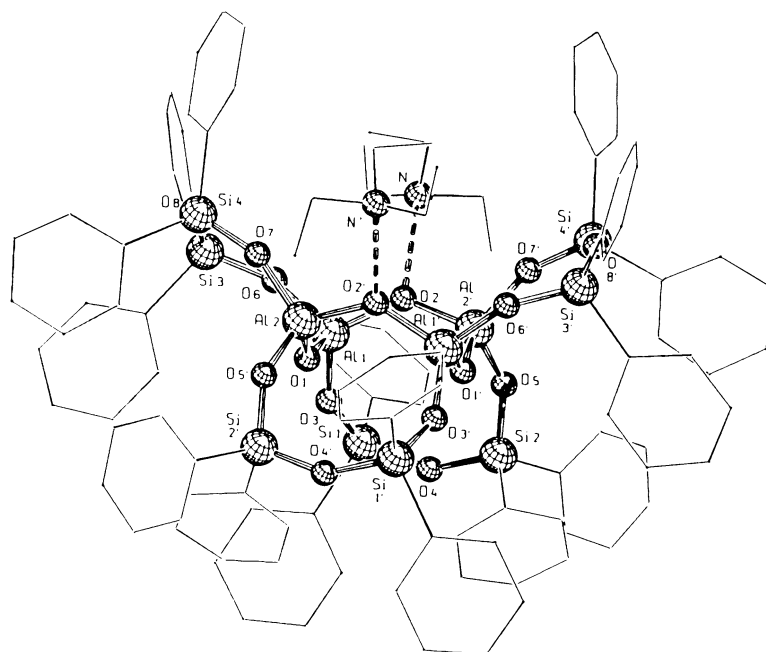
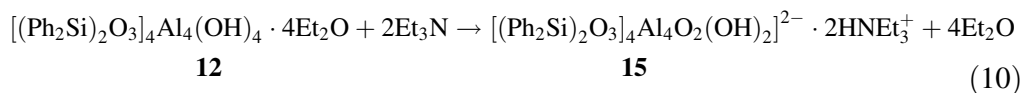


Abb. 9. Struktur der *Bis*(triethylamin)verbindung **15** [30]; die Phenylgruppen an den Siliciumatomen und die Ethylgruppen des Triethylamins sind der Übersichtlichkeit wegen nur schematisch dargestellt



Die höhere Basizität des Stickstoffatoms im Triethylamin im Vergleich zum Sauerstoffatom des Diethylethers wirkt sich erwartungsgemäß auf die Bindungen des zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Rings aus (nähere Einzelheiten hierzu siehe Lit. [30, 31]).

Mit Pyridin reagiert das Etheraddukt **12** ebenfalls unter völligem Basenaustausch, wobei die vier Pyridinmoleküle über Wasserstoffbrücken an den zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring gebunden sind (Abb. 10).

Im Unterschied zum *Bis*(triethylamin)addukt **15** (nur zwei Moleküle pro vier OH-Gruppen) und zum Diethyletheraddukt **12** (drei Moleküle pro vier OH-Gruppen) sind in **13** alle Hydroxylgruppen koordinativ abgesättigt. Offensichtlich spielt der Platzbedarf der koordinierenden Basen eine entscheidende Rolle, wobei die sterisch anspruchsvollste Base das polycyclische Molekül derartig verformt, daß zwei OH-Gruppen koordinativ nicht mehr zugänglich sind; andererseits entstehen durch eine parallele Ausrichtung der Hälfte der peripheren Phenylgruppen zueinander Lücken, in die die Pyridinmoleküle exakt hineinpassen. Letztere werden von Phenylgruppen der Siliciumatome sandwichartig koordiniert.

Für die $\text{H} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung und die relative Säurestärke der OH-Gruppen sind besonders die $\text{Al}-\text{O}(\text{H})$ -Abstände aussagekräftig. Sie sind bei **13** innerhalb der Standardabweichungen gleich (Mittelwert 1.769 \AA) und liegen zwischen den entsprechenden Abständen im Diethyletheraddukt **12** (Mittelwert 1.800 \AA) und

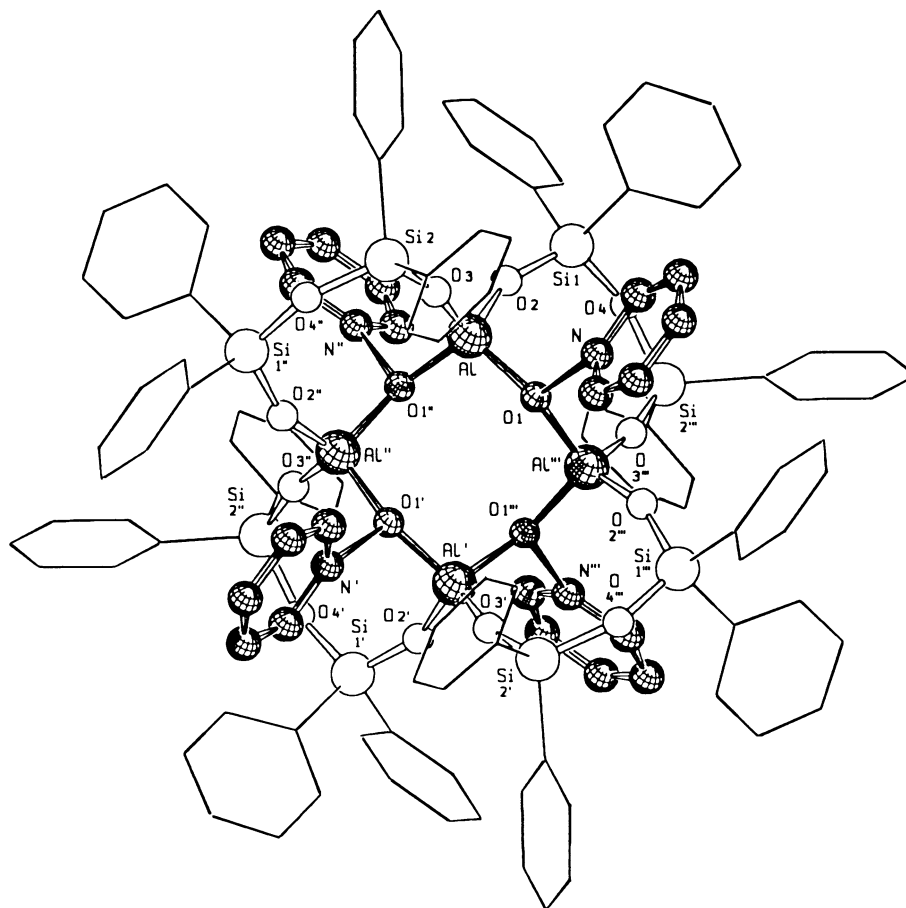


Abb. 10. Struktur von **13**; zur Verdeutlichung sind der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring und die Pyridinmoleküle hervorgehoben [31]; die Phenylgruppen an den Siliciumatomen sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nur schematisch dargestellt

denen im Triethylaminaddukt **15** (Mittelwert 1.728 \AA). In Einklang mit den pK_a -Werten von Diethylether (-3.0), Pyridin (5.2) und Triethylamin (10.8) [32] besteht eine Korrelation mit den Al–O-Abständen: erwartungsgemäß zieht die stärkste Base die Wasserstoffatome am stärksten an. Dies führt zu einer negativen Partiaalladung an den Sauerstoffatomen und damit zu einer Verkürzung der Al–O-Bindung. Dieser Effekt ist in der grafischen Auftragung (Abb. 11) gut zu erkennen.

Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen korrelieren nicht mit der Basenstärke; sie betragen im Etheraddukt **12** 2.65 , im Triethylaminaddukt **15** 2.72 in **13** 2.55 \AA . Anscheinend spiegelt sich in diesen Abständen die Raumerfüllung der Basen wieder, wobei Pyridin offenbar weniger Platz beansprucht als Diethylether oder Triethylamin, was nach dem Kalottenmodellen der Moleküle plausibel ist.

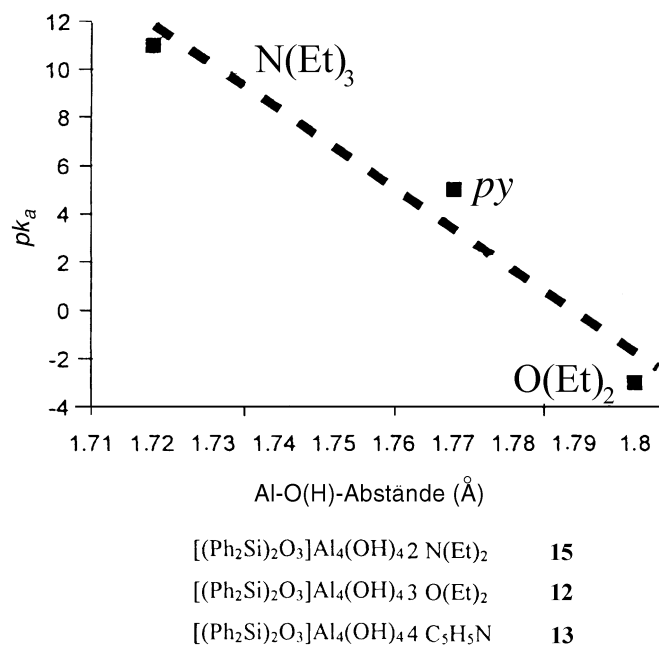


Abb. 11. Korrelation der pK_a -Werte der Basen $N(Et)_3$, $O(Et)_2$ und C_5H_5N mit den Al-O(H)-Abständen der Hydroxylgruppen, mit denen die Basen wechselwirken

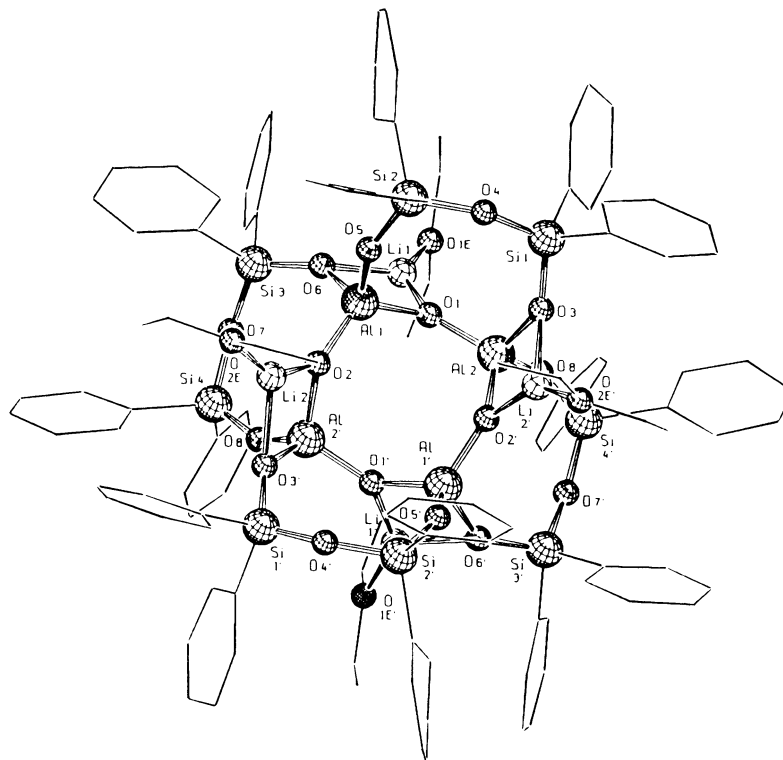


Abb. 12. Struktur des Lithiumalumosiloxans **14a** [31]; die Phenylgruppen an den Siliciumatomen sowie die Ethylgruppen der Diethylethermoleküle sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nur schematisch dargestellt

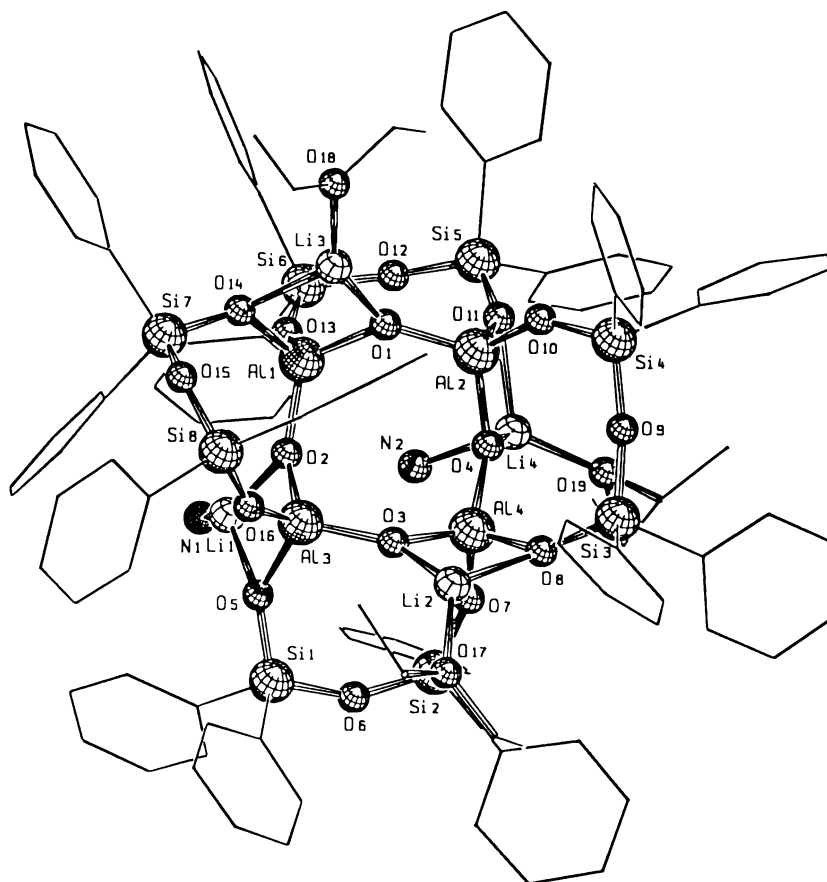


Abb. 13. Struktur von **14b** [31]; die Phenyl- und die Ethylgruppen an den Silicium- bzw. Sauerstoffatomen der Diethylethermoleküle sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nur schematisch dargestellt

Durch Umsetzung von **12** mit Phenyllithium gelingt es, alle Wasserstoffatome der vier Hydroxylgruppen des $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtringes durch Lithiumatome zu ersetzen [32] (Abb. 12).

Die gebildete Lithiumverbindung **14a**, bei der die Lithiumatome durch Diethylether koordiniert sind, reagiert mit Ammoniak in Toluol glatt zu der Verbindung **14b** weiter; zwei NH_3 -Moleküle werden eingebaut und ein Diethylethermolekül wird freigesetzt (siehe Gl. (9)). Wie in **14a** weisen drei Lithiumatome durch eine zusätzliche Koordination mit dem Sauerstoffatom des Diethylethers oder dem Stickstoffatom eines Ammoniakmoleküls eine verzerrt trigonal-planare Koordinationsumgebung auf. Bei dem verbleibenden Lithiumatom bewirkt die doppelte Wechselwirkung mit einem Ammoniakmolekül und einem Ethermolekül eine Vierfachkoordination und damit eine tetraedrische Ligandensphäre (Abb. 13).

14a weist eine große Ähnlichkeit zu Lithiumalumosilikaten auf, wie sich aus der Formel $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8] [(\text{LiAlO}_2)_4] \cdot 4 \text{OEt}_2$ ergibt. Für **14a, b** scheint damit die

Loewenstein-Regel nicht zu gelten, nach der Alumosilikate nur existieren, wenn sich AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraeder im Gerüst abwechseln [33]; die Produktbildung ist offenbar eher kinetisch als thermodynamisch kontrolliert.

Dank

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und insbesondere der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) wird für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit gedankt. Die Förderung fand im Rahmen des Schwerpunktprogramms der DFG *Spezifische Phänomene in der Silicium-Chemie: Neue experimentelle und theoretische Ansätze zum gezielten Aufbau and besseren Verständnis von mehrdimensionalen Systemen* statt.

Literatur

- [1] Haiduc J (1970) *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, part 1. Wiley, London
- [2] Seyferth D, Prud'Homme C, Wiseman GH (1983) *Inorg Chem* **22**: 2163
- [3] Graalmann O, Klingebiel U, Clegg W, Haase M, Sheldrick GM (1984) *Chem Ber* **117**: 2988
- [4] Schmidt-Bäse D, Klingebiel U (1989) *Chem Ber* **122**: 815
- [5] Dippel K, Klingebiel U, Sheldrick GM, Stalke D (1987) *Chem Ber* **120**: 611
- [6] Klingebiel U (1981) *Angew Chem* **93**: 696; (1981) *Angew Chem Int Ed Engl* **20**: 678
- [7] Schmidt-Bäse D, Klingebiel U (1989) *J Organomet Chem* **364**: 313
- [8] Schmidt-Bäse D, Klingebiel U (1989) *Z Naturforsch Teil B* **44**: 395
- [9] Graalmann O, Klingebiel U, Clegg W, Haase M, Sheldrick GM (1984) *Angew Chem* **96**: 904; (1984) *Angew Chem Int Ed Engl* **23**: 891
- [10] Graalmann O, Klingebiel U, Clegg W, Haase M, Sheldrick GM (1984) *Z Anorg Chem* **519**: 87
- [11] Klingebiel U (1981) *Chem Ber* **114**: 3366
- [12] Graalmann O, Klingebiel U (1984) *J Organomet Chem* **275**: C1–C4
- [13] Wilkins CJ, Chambers DWS (1960) *J Chem Soc* 5088 sowie dort verzeichnete ältere Literatur
- [14] Wannagat U, Bogedain G, Schervan A, Marsmann HC, Brauer DJ, Bürger H, Dörrenbach F, Pawelke G, Krüger C, Claus K-H (1991) *Z Naturforsch* **46b**: 931
- [15] Veith M, Rammo A (1997) *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **123**: 75
- [16] Veith M, Rammo A, Gießelmann M (1998) *Z Anorg Allg Chem* **624**: 49
- [17] Bürger H, Geschwandtner W, Liewald GR (1983) *J Organomet Chem* **259**: 145
- [18] Fink W (1964) *Helv Chim Acta* **47**: 498
- [19] Veith M, Rammo A (unveröffentlichte Ergebnisse)
- [20] Clegg W (1983) *Acta Crystallogr* **C39**: 901
- [21] Clegg W (1982) *Acta Crystallogr* **B38**: 1648
- [22] Lickiss PD, Redhouse AD, Thompson RJ, Stanczyk WA, Rozga K (1993) *J Organomet Chem* **435**: 13
- [23] Seebach D, Armstutz R, Laube T, Scheizer WB, Dunitz JD (1985) *J Am Chem Soc* **107**: 5403
- [24] Glidewell C, Robiette AG, Sheldrick GM (1970) *J Chem Soc Chem Commun* 931
- [25] Oberhammer H, Zeil W, Fogarasie G (1973) *J Mol Struct* **18**: 309
- [26] Winkelhofer N, Voigt A, Dorn H, Roesky HW, Steiner A, Stalke D, Reller A (1994) *Angew Chem* **106**: 1414; (1994) *Angew Chem Int Ed Engl* **33**: 1351
- [27] Armitage DA, Tarassoli A (1973) *Inorg Nucl Chem Letters* **9**: 1225
- [28a] Montero ML, Voigt A, Teichert M, Uson I (1995) *Angew Chem* **107**: 2761; (1995) *Angew Chem Int Ed Engl* **34**: 2504
- [28b] Montero ML, Uson I, Roesky HW (1994) *Angew Chem* **106**: 2198; (1994) *Angew Chem Int Ed Engl* **33**: 2103
- [29] Veith M, Faber S, Wolfanger H, Huch V (1996) *Chem Ber* **129**: 381

- [30] Veith M, Jarczyk M und Huch V (1997) *Angew Chem* **109**: 140; (1997) *Angew Chem Int Ed Engl* **36**: 117
- [31] Veith M, Jarczyk M, Huch V (1998) *Angew Chem* **110**: 109; (1998) *Angew Chem Int Ed Engl* **37**: 105
- [32] Perrin DD, Dempsey B, Serjeant EP (1981) *pKa Prediction for Organic Acids and Bases*. Chapman & Hall, London
- [33] Loewenstein W (1954) *Am Mineral* **39**: 92

Received July 15, 1998. Accepted (revised) October 2, 1998