

Neuartige intramolekular Basen-stabilisierte Amide auf Trisiloxanbasis

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich – Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Omid Yazdani-Assl

Saarbrücken, 2007

Tag des Kolloquiums: 25.04.2007
Dekan: Prof. Dr. K. Hegetschweiler
Berichterstatter: Prof. Dr. M. Veith
Prof. Dr. T. Eicher

Meinen Eltern

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Veith danke ich für die interessante Themenstellung und die wertvollen Hinweise, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte folgenden Personen danken, die mich auf unterschiedliche Weise bei dieser Arbeit unterstützt haben:

Herrn Dr. Andreas Rammo für die wertvollen Hinweise, Unterstützung, Hilfsbereitschaft und Geduld während der gesamten Arbeit und dem angenehmen freundschaftlichen Arbeitsklima.

Herrn Dr. Volker Huch für das Röntgen der Einkristalle, der Hilfe bei den Lösungen der Strukturen, seiner allgemeinen Hilfsbereitschaft und Geduld.

Herrn Michael Zimmer für die Aufnahme von speziellen NMR-Spektren (MAS-NMR) und seiner Hilfe bei der Interpretation der Spektren und sowohl ihm, als auch Herrn Armin Kempf für ihre stete Hilfsbereitschaft bei den NMR-Messungen.

Frau Helga Feuerhake für die Durchführung der CHN-Analysen und Metallgehaltbestimmungen.

Herrn Günther Müller und Frau Eveline Altmeyer (Chemikalienausgabe), Frau Iris Wahlster (Sekretariat), Herrn Herrmann Recktenwald und Frau Silvia Beetz (Werkstatt) sowie Herrn Hans Conrad (Glasbläserwerkstatt).

Allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreises und des Instituts, im Besonderen Herrn Dr. Thorsten Voigt, Frau Dr. Hinka Hreleva, Herrn Dr. Markus Burkhard, Herrn Dipl. Ing. Carsten Bubel, Frau Dipl. Chem. Fadima Sahin und Herrn Dr. Peter König für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Abstract

In this work, three novel siloxane amine ligands with acidic hydrogen atoms at the nitrogen atoms have been successfully produced. Because of their multidented structure, these ligands are very suitable to stabilize metal cations. By varying the organic rest bound to the amine, the acidity of the hydrogen atom linked to the terminally amine could be influenced and, in addition, the dimer-formation could be prevented by sterical factors. Thus, the ligands **7**, **8** and **9** could be synthesized in a yield of more than 80%.

The transfer of the ligand systems **7** and **8** into the corresponding dilithiumsalt for the further construction of main and subgroup metal combinations by metal exchange reactions did not succeed. In this case, the formation of stoichiometrically undefined, powdery and polymeric substances was observed which proved to be completely insoluble in nonpolar and non-coordinating solvents. This phenomenon can be explained by strong Lewis-acid-base-interactions between lithium, oxygen and nitrogen atoms. By changing the solvents of the reactions, compound **24** could successfully be isolated to determine its structure by single x-ray analysis. Based on these results, the high affinity of the lithium atom towards oxygen can be shown, resulting in an attack of the lithium organyl on the Si-O-binding and the formation of compound **24**.

Furthermore the ligand systems **7**, **8** and **9** were used to react with magnesia organyls. In all cases the resulting structures could be determined by single crystal x-ray analysis. The interesting fact is the different way of bonding in the compounds **25**, **26** and **27**. Whereas in compound **25** and **27** the two monomers are associated over two Mg-N-bonds, forming one dimer species, compound **26** leads to a dimer unit, which is due to the sterical demands of the tert. butyl rest at the nitrogen atom.

By adding Lewis bases such as pyridine or THF to the compounds **25** and **27**, the degree of association could be suppressed and the monomeric forms of the compounds were obtained, as evidenced by NMR-spectroscopy.

When dissolving compound **25** in THF, a very interesting phenomenon could be observed: It leads to a rearrangement of compound **28**. The resulting structure could be determined by x-ray analysis. Such rearrangements have already been described in the literature for lithium siloxamides but not for siloxamides containing magnesium, which points out the diagonal relationship between magnesium and lithium in the periodic system of elements.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Einführung und Aufgabenstellung	11
2.1	Aufgabenstellung	11
2.2	Allgemeine Anmerkung zur Metallierung eines Amins bzw. Siloxylamins	12
3.	Synthesemöglichkeiten der Aminliganden $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{R})_2$ mit unterschiedlichen terminalen Resten ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Ph}$)	14
3.1	Syntheseroute 1	14
3.2	Syntheseroute 2	15
4.	Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ <u>7</u>	16
5.	Darstellung der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{}^t\text{Bu})_2$ <u>8</u> und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{}^i\text{Pr})_2$ <u>9</u>	18
6.	Versuch der Darstellung neuartiger Liganden mit aciden Wasserstoffen	20
7.	Umsetzung der Verbindungen <u>7</u> und <u>8</u> mit Lithiumorganyle	23
7.1	Umsetzung der Verbindungen <u>7</u> und <u>8</u> mit n-BuLi in situ mit Metallhalogeniden	25
7.2	Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})\text{Li})\text{OLi})_4(\text{BuOLi})_2 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ <u>24</u>	26
7.3	Die Strukturbestimmung von $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})\text{Li})\text{OLi})_4(\text{BuOLi})_2 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ <u>24</u>	26
7.4	Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von Verbindung <u>24</u>	37
8.	Allgemeines zu Magnesiumorganyle	39
9.	Allgemeine Darstellung der Verbindungen $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-Ph})_2\text{Mg}]_2$ <u>25</u> , $[\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>26</u> und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-}^i\text{Pr})_2\text{Mg}]_2$ <u>27</u>	40
10.	Die Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-Ph})_2\text{Mg}]_2$ <u>25</u>	40
10.1	Die Strukturbestimmung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-Ph})_2\text{Mg}]_2$ <u>25</u>	40
10.2	Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-Ph})_2\text{Mg}]_2$ <u>25</u>	46
10.3	NMR-spektroskopische Untersuchung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-Ph})_2\text{Mg}]_2$ <u>25</u>	48
11.	Darstellung der Verbindung $[\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>26</u>	49
11.1	Die Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>26</u>	50
11.2	Die Strukturbestimmung von $[\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>26</u>	50

11.3	Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von Verbindung $(\text{SiMe}_2(\text{OMe}_2\text{SiN}^t\text{Bu})_2)\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>26</u>	58
12.	Darstellung der Verbindung $(\text{SiMe}_2(\text{OMe}_2\text{SiN}^i\text{Pr})_2)\text{Mg}$ <u>27</u>	60
12.1	Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{SiMe}_2(\text{OMe}_2\text{SiN}^i\text{Pr})_2)\text{Mg}$ <u>27</u>	61
12.2	Die Strukturbestimmung von $(\text{SiMe}_2(\text{OMe}_2\text{SiN}^i\text{Pr})_2)\text{Mg}$ <u>27</u>	61
12.3	Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von Verbindung $(\text{SiMe}_2(\text{OMe}_2\text{SiN}^i\text{Pr})_2)\text{Mg}$ <u>27</u>	70
13.	Gegenüberstellung der Verbindungen $(\text{SiMe}_2(\text{OMe}_2\text{SiN-Ph})_2)\text{Mg}$ <u>25</u> , $(\text{SiMe}_2(\text{OMe}_2\text{SiN}^t\text{Bu})_2)\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>26</u> , $(\text{SiMe}_2(\text{OMe}_2\text{SiN}^i\text{Pr})_2)\text{Mg}$ <u>27</u>	72
14.	Darstellung der Verbindung $(\text{OSiMe}_2\text{-N-(Ph)-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N-(Ph)})\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ <u>28</u>	73
14.1	Die Molekül- und die Kristallstruktur von $(\text{OSiMe}_2\text{-N(Ph)-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N(Ph)})\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ <u>28</u>	74
14.2	Die Strukturbestimmung von $(\text{OSiMe}_2\text{-N(Ph)-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N(Ph)})\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ <u>28</u>	74
14.3	Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von Verbindung $(\text{OSiMe}_2\text{-N(Ph)-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N(Ph)})\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ <u>28</u>	85
15.	Zusammenfassung	88
16.	Experimenteller Teil	91
16.1	Allgemeine Arbeitstechniken	91
16.2	Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N(H)Ph})_2$ <u>7</u>	92
16.3	Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N(H)}^t\text{Bu})_2$ <u>8</u>	94
16.4	Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N(H)}^i\text{Pr})_2$ <u>9</u>	95
16.5	Darstellung von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisilazan <u>12</u>	96
16.6	Versuch der Darstellung von $(\text{Me}_2\text{SiN(H)SiMe}_2(\text{O}^t\text{Bu}))_2\text{O}$ <u>11</u> Syntheseroute1	97
16.7	Versuch der Darstellung von $(\text{Me}_2\text{SiN(H)SiMe}_2(\text{O}^t\text{Bu}))_2\text{O}$ <u>11</u> Syntheseroute2	98
16.8	Versuch der Darstellung von $(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2(\text{O}^t\text{Bu}))_2\text{NH}$ <u>16</u>	99
16.9	Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N(H)}^t\text{Bu})_2$ <u>8</u> mit Lithiumamid	100
16.10	Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N(H)}^t\text{Bu})_2$ <u>8</u> mit Butyllithium	100
16.11	Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N(H)Ph})_2$ <u>7</u> mit Butyllithium	101
16.12	Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N(H)}^i\text{Pr})_2$ <u>9</u> mit Methylithium	101
16.13	Modifizierte Herstellung von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Dioxan}$ <u>29</u>	102
16.14	Darstellung der Verbindung $(\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2)\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>26</u>	103
16.15	Darstellung der Verbindung $(\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N(Ph)})_2)\text{Mg}$ <u>25</u>	105

III

16.16	Darstellung der Verbindung $(\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N}^i\text{Pr})_2)\text{Mg}$ <u>27</u>	107
16.17	Versuch der Umsetzung der Verbindung $\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ <u>7</u> mit BuLi und SnCl ₂	108
16.18	Versuch der Umsetzung der Verbindung $\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^i\text{Bu})_2$ <u>8</u> mit BuLi und SnCl ₄	109
17.	Literaturverzeichnis	110
18.	Anhang	115

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
° C	Grad Celsius
d	Dublett
Ether	Diethylether
δ	chemische Verschiebung
Gl.	Gleichung
g	Gramm
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
^t Bu	tert-Butylgruppe
ⁱ Pr	iso-Propylgruppe
λ	Wellenlänge
KZ	Koordinationszahl
m	Multiplett
Me	Methyl
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
NMR	Kernresonanz
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartet
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Tab.	Tabelle
t	Triplett
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
z.B.	zum Beispiel

1. Einleitung

Das Element Silizium ist ein Bestandteil unserer modernen Technologie. Seine Verbindungen zeigen eine Fülle chemischer Eigenschaften, die unser tägliches Leben in einem großen Umfang beeinflussen. Diese Siliziumverbindungen bilden eine Produktklasse, die in den letzten 40 Jahren eine kontinuierlich zunehmende technische Bedeutung erreicht hat.

Die chemische Affinität des Siliziums zu Sauerstoff lässt in der freien Natur keinen Platz für Bindungen mit anderen Elementen zu. Hier kommt es nur in Form von Siliziumdioxid und von Silicaten vor.

Die Fähigkeit des Siliziums längere Ketten unsubstituierter und substituierter Silane zu bilden, gehört, neben der tetraedrischen Anordnung der vier Valenzen und der freien Drehbarkeit der Molekülteile um die Si-Si – Achse, zu seinen wichtigsten Verwandtschaftseigenschaften dem Kohlenstoff gegenüber.

Sauerstoffverbindungen des Siliziums der allgemeinen Form $\text{H}_3\text{Si}[\text{O}-\text{SiH}_2]_n\text{O}-\text{SiH}_3$ werden als Siloxane bezeichnet und sind als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Siliconen von enormer Bedeutung.

Substituiert man die Wasserstoffatome der Siloxane durch organische Reste, so erhält man sogenannte Organosiloxane, die wiederum durch Polymerisation in Polyorganosiloxane überführt werden können [1].

Polysiloxane, allgemein als „Silicone“ bekannt, sind die ökonomisch wichtigsten Vertreter der Gruppe anorganischer Polymere. Seit ihrer kommerziellen Einführung im Jahr 1943 haben sich diese Polymere zu einer eigenen Klasse von Materialien mit einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten entwickelt. In der ersten Ära der Siloxane beschränkte man sich auf die klassischen Silicone, die flüssigen Polydimethylsiloxane und die Methyl- und Phenylsiloxo-Harze.

Charakteristisches Merkmal der Polyorgano-siloxane ist ihr Aufbau aus alternierenden Silizium- und Sauerstoffatomen. Die noch freien Valenzen des Siliziums sind durch organische Gruppen, überwiegend durch Methylgruppen, abgesättigt.

Die Abschirmung der polaren Si-O-Einheiten durch die frei drehbaren, unpolaren Methylgruppen und die schraubenförmige (helixartige) Konformation der Molekülketten hat zur Folge, dass zwischen benachbarten Ketten nur geringe intermolekulare Anziehungskräfte wirken. Das erklärt unter anderem die mäßige Festigkeit von vernetzten Siliconpolymeren.

Als Ausgangsverbindung für die Darstellung der Polyorganosiloxane dienen Organohalogenasilane, die zum ersten Mal von dem amerikanischen Chemiker F. S. Kipping durch

die Umsetzung von Siliciumtetrahalogeniden mit Grignardverbindungen hergestellt wurden (Gl.(1)).



Die Müller-Rochow-Synthese dient, ausgehend von Alkyl- oder Aryl-Halogeniden durch Umsetzung mit einer Silicium-Kupfer Legierung, als Wegbereiter für die Darstellung von Organochlorsilanen [2] (Gl.(2)).



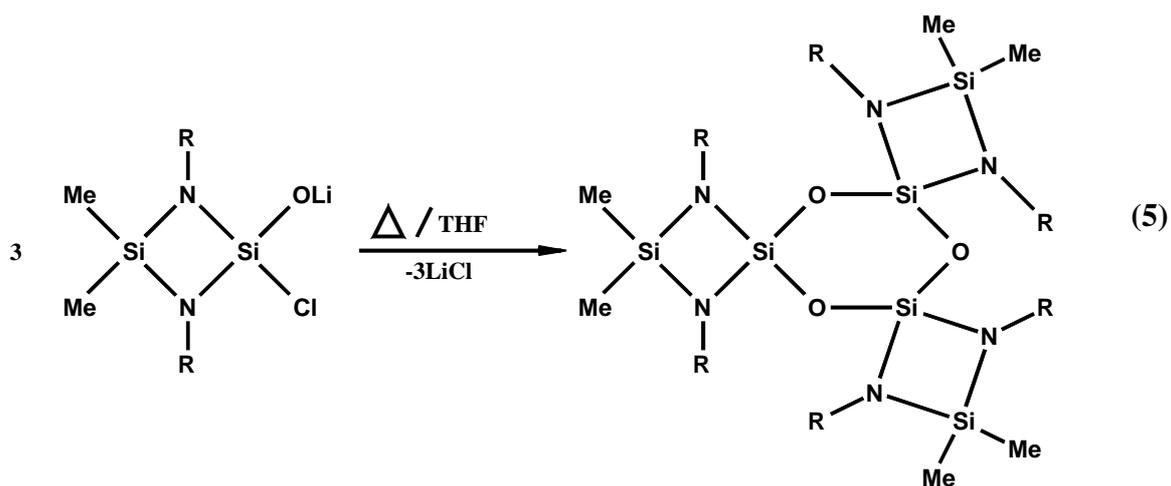
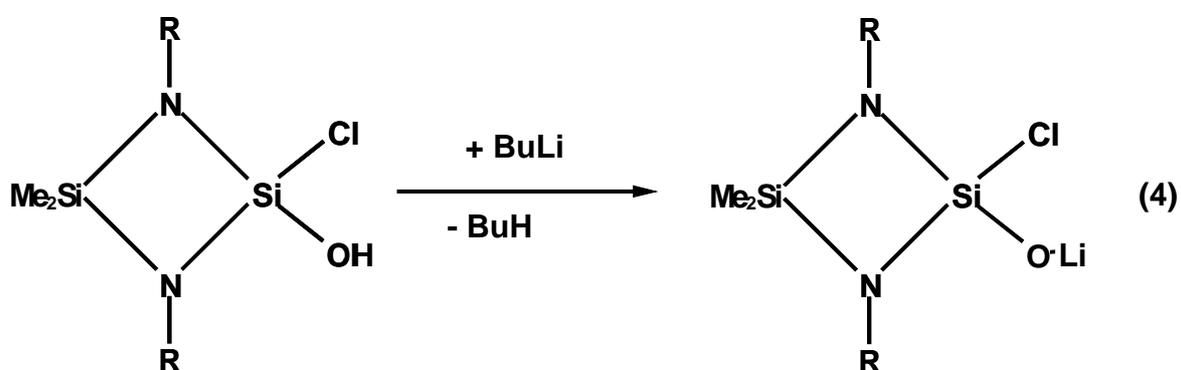
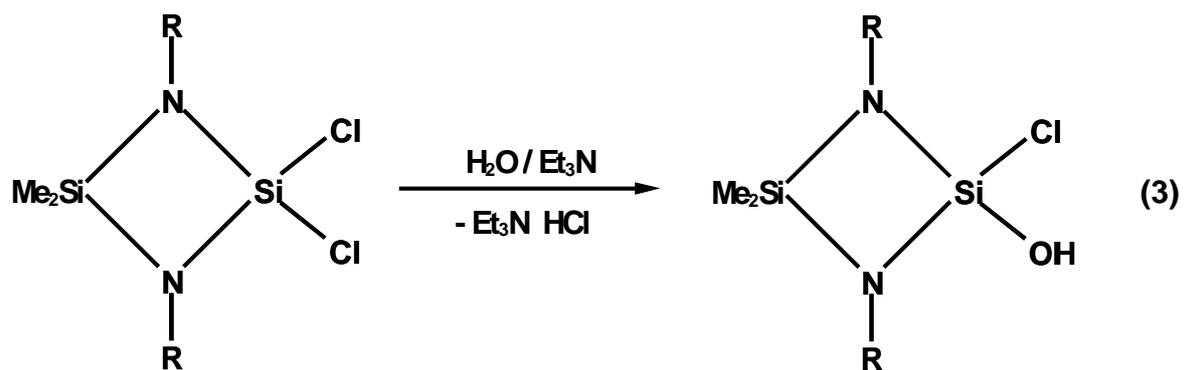
Die sogenannten Cyclosiloxane sind ringförmige Polysiloxane der allgemeinen Form $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ und stellen das Verbindungsglied zwischen den linearen und den dreidimensionalen Siloxanen dar.

Die Verwendung cyclischer Siloxane als Ausgangsmaterial eröffnet eine weitere Möglichkeit für die Herstellung von Siliconen. Sie sind erstmals 1905 von Dilthey beschrieben worden [3]. Er legte somit den Baustein der Siliconsynthese unter Verwendung cyclischer Siloxane.

Unter den cyclischen Siloxanen findet heute vor allem Octamethylcyclotetrasiloxan industrielle Verwendung [4,5]. Dies ist nicht zuletzt auf dessen einfache Herstellung zurückzuführen. So werden die durch Organylgruppen abgesättigten cyclischen Siloxane durch die Hydrolyse von Dihalogendiorganylsilanen dargestellt [6].

Des Weiteren liefert die Reaktion von elementarem Silizium und Chlor bzw. Brom bei hohen Temperaturen ein Gemisch von verschiedenen Halogencyclosiloxanen [7,8].

Eine weitere Synthesemöglichkeit von Cyclosiloxanen besteht in der Anwendung einer Schutzgruppentechnik, bei der Diamindichlorsilane durch Salzeleminierungsreaktionen in Cyclotrisiloxane überführt werden [9] (Gl.(3)-(5)).

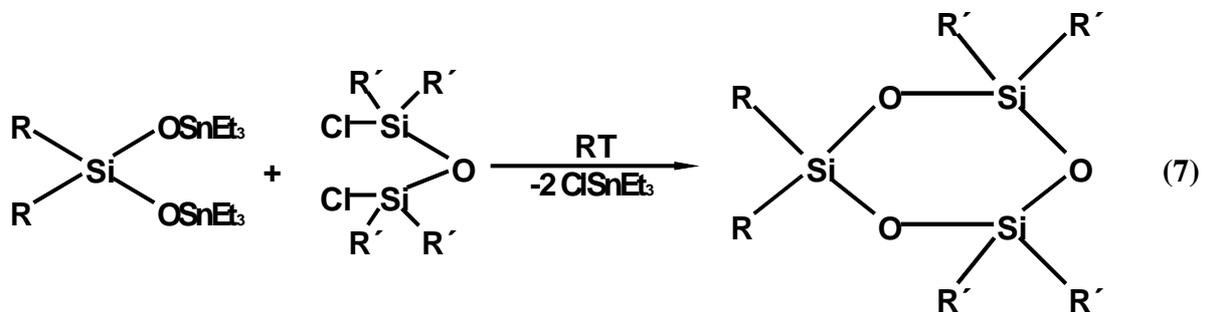
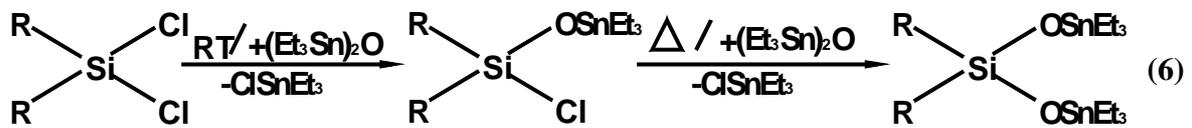


R = ^tBu [9]

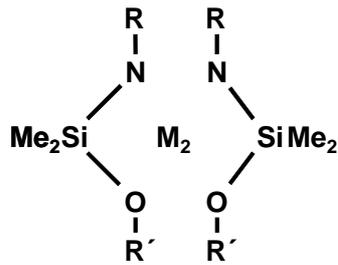
R = SiMe₃ [9]

Gemäß den Gleichungen (3-5) können aminfunktionalisierte Cyclotrisiloxane gezielt durch Salzeleminierungsreaktionen aus Diaminodichlorsilanen mittels Schutzgruppentechnik dargestellt werden. Die Ausbeuten bei dieser Syntheseroute liegen bei über 90 %.

Ein weitaus größeres Synthesepotential eröffnet sich nach der Gleichung (6), wobei unter milden Bedingungen in homogener Phase unter Zuhilfenahme von Organodistannoxan als Sauerstofflieferant Si–O–Si–Gerüste mit unterschiedlichen Substituenten synthetisiert werden. Die Synthese der cyclischen Siloxane verläuft über definierte Stufen, wobei zunächst Dichlorsilane in die entsprechenden Distannoxane überführt werden, die anschließend unter Chlortrialkylstannaneliminierung mit einem Chlordisiloxan ($\text{ClR}_2\text{Si-O-SiR}_2\text{Cl}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}$) zu Cyclotrisiloxanen (Gl. (6)) [10] bzw. mit Halogensilanen (Cl_2SiR_2 , $\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}$) zu Cyclotetrasiloxanen (Gl. (7)) kondensieren. Die Ausbeuten bei diesem Syntheseweg sind mit ca. 50 – 70 % noch befriedigend [10].

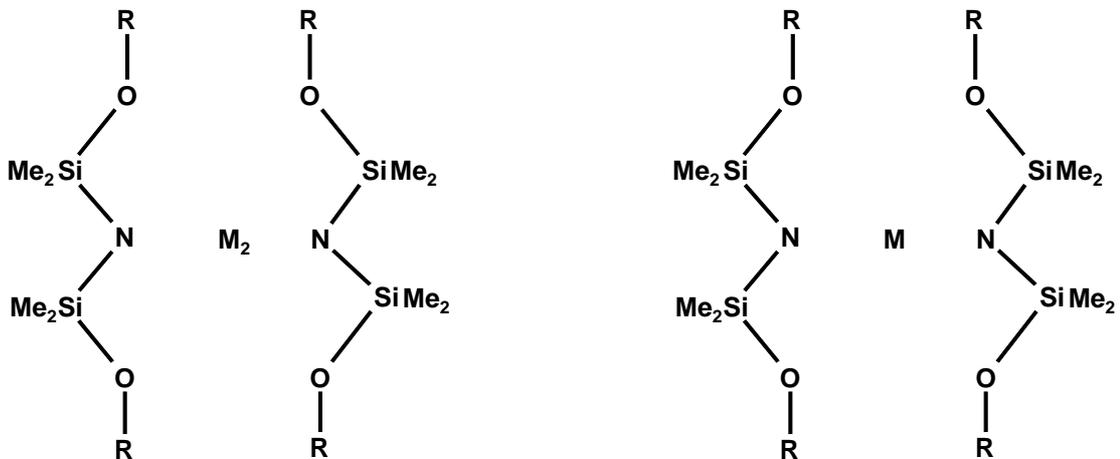


Ein weitere Substanzklasse, die in der Synthesechemie und Komplexchemie zunehmend Interesse findet, ist die Substanzklasse der Siloxylamine (Siloxazane). Nachdem der Arbeitsgruppe um U. Wannagat die erste Darstellung von Silylamiden gelang [11], gewannen Silyl- und Siloxylamine als Synthesebaustein für Metallamide an Bedeutung. Mittlerweile sind zahlreiche Derivate dieser Verbindungsklasse bekannt, wovon einige typische Vertreter in den Abbildungen 1- 3 dargestellt sind.



R	R'	M	Lit.
^t Bu	^t Bu	Li, Na	11,12,1
^t Bu	^t Bu	K, Rb	1
^t Bu	^t Bu	Tl	13
SiMe ₃	SiMe ₃	Li, Na, K, Rb, Cs	14

Abb.1



R	M	Lit.
^t Bu	Li, Na, K, Rb, Cs, Tl	14
^t Bu	Ca, Ba	15

Abb.2

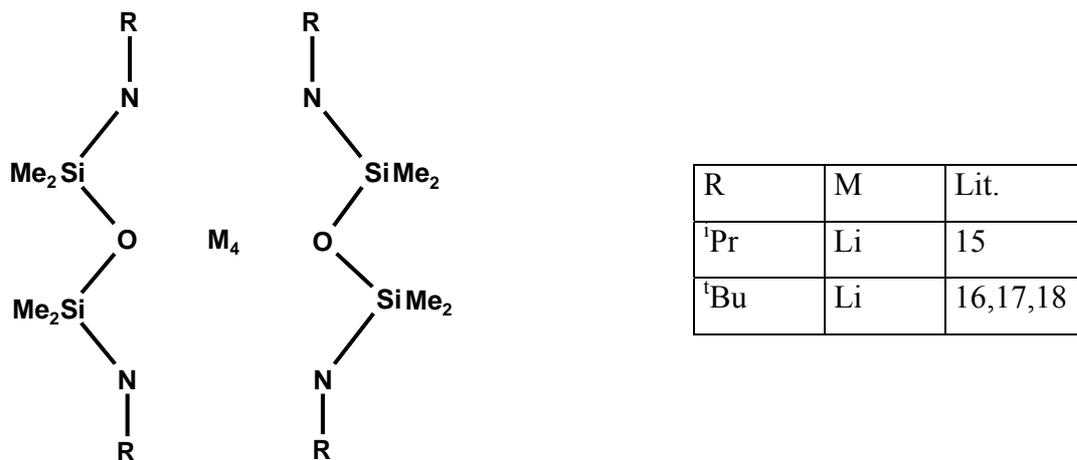


Abb.3

Abb.1 – 3 Darstellung verschiedener Metallsiloxylamide (Vereinfachend wird auf das Einzeichnen von koordinativen Bindungen verzichtet)

Dadurch, dass die in den Abbildungen 1-3 aufgeführten Verbindungen als Ligand über nichtbindende Elektronenpaare verfügen und somit gegenüber einem Akzeptoratom (meist ein Metall-Kation) als Lewis-Base fungieren, sind sie besonders interessant [19]. Verfügen solche Liganden mindestens über zwei Donorgruppen, so entstehen mit den Metallkationen Komplexe, die als Chelate bezeichnet werden. Für die strukturellen Eigenschaften [20] und die Stabilität dieser Verbindungen (Chelat-Effekt) [21, 22] ist die „Zähnigkeit“ eines Liganden, die Anzahl der vorhandenen Donorzentren, von besonderer Bedeutung.

Die Amide der Alkalimetalle neigen sowohl im Feststoff als auch in Lösung zur Assoziation [23]. Der Assoziationsgrad lässt sich allerdings durch die Anwesenheit von Lewisbasen als Lösungsmittel stark beeinflussen [24].

Die in den Abbildungen 1-3 gezeigten Siloxylamine (Siloxazane) können als gemischte Liganden mit symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Stickstoffatomen auftreten. Hier findet zusätzlich eine Konkurrenz der Lewisbasen Stickstoff und Sauerstoff um das Kation im Molekül statt.

Besonders stabile Komplexe bilden sich, wenn die Koordination des Metallions und die Zähigkeit des Liganden zusammenpassen. So kann beispielweise Tris-(2-aminoethyl)-amin Metallionen der Koordinationszahl vier in quadratisch planarer oder tetraedrischer Umgebung koordinieren [25] (Abb.4).



Abb.4. Unterschiedliche Koordinationsfiguren von Tris-(2-aminoethyl)-amin als Chelatligand

Sechszählige Chelatliganden wie Ethylendiamintetraacetat (EDTA) komplexieren Metallkationen mit der besonders häufigen Koordinationszahl sechs [19] und besitzen u.a. große Bedeutung in der Analytik. Natürliche makrocyclische Metallchelate wie etwa des Prothins oder Chlorins erfüllen wichtige biologische Funktionen [25]. Die vierzähligen Ligandensysteme der Kronenether [26] bilden besonders interessante Komplexe mit Alkali- oder Erdalkalimetallen [27].

Der Ligandenbegriff [28], der ursprünglich für Donormoleküle in Übergangsmetallkomplexen mit rein koordinativen Bindungen geprägt wurde, ist auch in der Hauptgruppenchemie beibehalten worden. Unter dem Gesichtspunkt des Donor-Akzeptor-Verhaltens von Atomen [29] werden auch kovalent gebundene Gruppen, die an ein Lewis-saures Zentrum geknüpft sind, als Liganden bezeichnet.

Auf diesem Gebiet besteht wegen des heteropolaren Charakters der Silizium-Stickstoff- und Silizium-Sauerstoff-Bindung ein besonderes Interesse an Silyl- oder Siloxy-substituierten Aminoliganden. Die damit verbundenen chemischen Eigenschaften [30, 31], wie Acidifizierung der N-H-Bindung und $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung zwischen Siliziumatom und Stickstoffatom, befähigen die Silylamine oder Siloxanamine, die selbst Amide des Halbmetalls Silizium darstellen [14], als Ligand gegenüber Metallatomen zu fungieren.

Die Metallamide sind Verbindungen mit mindestens einer Metall-Stickstoff-Bindung (Abb. 5). Der Stickstoff besitzt noch zwei weitere Reste R, die unterschiedlicher Art sein können ($R=H$, Alkyl, Aryl, $SiMe_3$) [14].

Auch wenn dieser Rest aus Kohlenwasserstoffatomen aufgebaut ist, wird es als anorganische Substanz gesehen. Allerdings werden diese Metallamide in der Regel aus den entsprechenden primären oder sekundären Aminen synthetisiert.

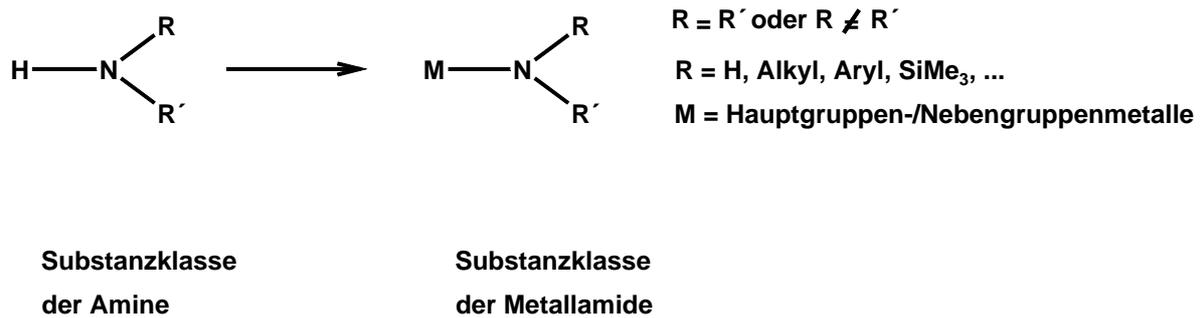


Abb.5 Substanzklasse der Amine und Metallamide

Betrachtet man die Metallamide in Abhängigkeit von der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Stickstoff und Metall, so würde man die Bindung als ionische Molekülverbindung einstufen. Oft findet man jedoch einen Ladungsausgleich durch Rückbindungen des $p\pi \rightarrow d\pi$ Typs.

Man kann den Aufbau des Metallamids im Festkörper oft durch Variation des am Stickstoff gebundenen Restes R verändern. Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen (tert.-Butyl-, Trimethylsilylgruppen) kann man vielfach eine ionisch aufgebaute Verbindung in eine Molekülverbindung überführen [14]. Amide des raumerfüllenden Liganden $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ sind beispielweise häufig monomer und weisen Metalle mit ungewöhnlich niedrigen Koordinationszahlen auf [32-38]. Bei allgemeinem Aufbau der Metallamide kann man dabei zwei Eigenschaften des Metalls erkennen. Erstens besitzen die Metalle eine niedrige Elektronegativität, die sich besonders im Falle der I. und der II. Hauptgruppe durch einen stark heteropolaren Charakter der Metall-Stickstoff-Bindung hervorhebt, da die Elektronegativität dieser deutlich unter der des Stickstoffs liegt. Zweitens streben die Metallatome eine möglichst hohe Koordinationszahl an. Erreichen dabei die Metalle durch kovalente Bindung keine maximale Koordinationszahl (Elektronenoktett oder bei manchen Metallen darüber hinaus), wird dieser Elektronenmangel durch die Bildung zusätzlicher koordinativer Bindungen ausgeglichen [39].

Diese Absättigung des Metallatoms kann sowohl intermolekular als auch intramolekular stattfinden. Bei intermolekularer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung findet im festen Zustand oder in nicht koordinierenden Lösemitteln oft eine Aggregation zum Oligomeren statt. Bei Anwesenheit von Lewis-Basen als Lösemittel wird die Assoziation verändert, eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen Metallamid und Lewis-Base kann stattfinden. Im

Vergleich zum festen Zustand verringert sich der Grad der Oligomerisierung in Lewis-basischen Lösungsmitteln und kann in bestimmten Fällen völlig unterdrückt werden. Dabei spielen noch Art und Größe des Donoratoms und die Zahl der Koordinationsstellen in der Lewis-Base eine wichtige Rolle.

Schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts gelang es, erste Vertreter der Metallamide darzustellen; es handelte sich dabei um die einfachen Amide des Natriums und des Kaliums (MNH_2 ; $M = Na, K$) [14, 40]. Seitdem ist die Anzahl an Verbindungen dieser Substanzklasse beträchtlich angestiegen und es konnte eine Vielzahl weiterer Metallamide von Haupt- und Nebengruppenmetallen synthetisiert und untersucht werden [14].

Verfolgt man die vorhandene Literatur auf dem Gebiet der Metallamidchemie, so erkennt man, dass die Amide des Lithiums und Natriums sowohl in ihren Strukturen als auch in ihren chemischen Eigenschaften weitaus besser und umfassender untersucht sind als die höheren Homologen der I. Hauptgruppe oder Amide der II. Hauptgruppe. Dieser Umstand lässt sich leicht dadurch erklären, dass eine Vielzahl der Amide des Lithiums und Natriums entweder als Vorstufen für anorganische bzw. metallorganische Komplexe [41-43] von großer Bedeutung sind, oder direkt als Synthesereagenzien in der Anorganischen und Organischen Chemie Verwendung finden [41-49]. Der vielfache präparative Einsatz macht das große Interesse an den strukturellen Gegebenheiten dieser Amide verständlich.

Man kann sagen, dass das übergeordnete Strukturprinzip dieser Verbindungsklasse durch das Bestreben des zentralen Metallatoms geprägt ist, die maximal mögliche Koordinationszahl zu erreichen, die sich noch mit den sterischen Gegebenheiten im Molekül vereinbaren lässt. Durch die Anwesenheit von Lewis-Basen lässt sich der Assoziationsgrad stark beeinflussen. Dabei kann in Abhängigkeit von der Größe des Donormoleküls wie auch von der Zahl seiner Koordinationsstellen die Oligomerisation auf einer niedrigen Stufe festgehalten oder sogar vollständig verhindert werden. So führt beispielweise die Umsetzung von N-Lithium-hexamethyldisilazan **1** [46], das im Festkörper als Trimer mit zweifach koordiniertem Metallatom vorliegt, mit Diethylether zur Bildung eines Dimeres, welches pro Metallatom ein Donormolekül anlagert **2** [24]. Damit kommt jedem Lithiumatom die Koordinationszahl drei zu. Verwendet man einen mehrzähligen Liganden wie z.B. die 12-Krone-4, so bildet sich ein Komplex, in dem das Verhältnis Metall : Kronenether 1:1 ist, jedoch wird hier das Lithiumamid in monomerer Form **3** stabilisiert [50]. In Abbildung 6 sind die drei verschiedenen Molekülstrukturen abgebildet.

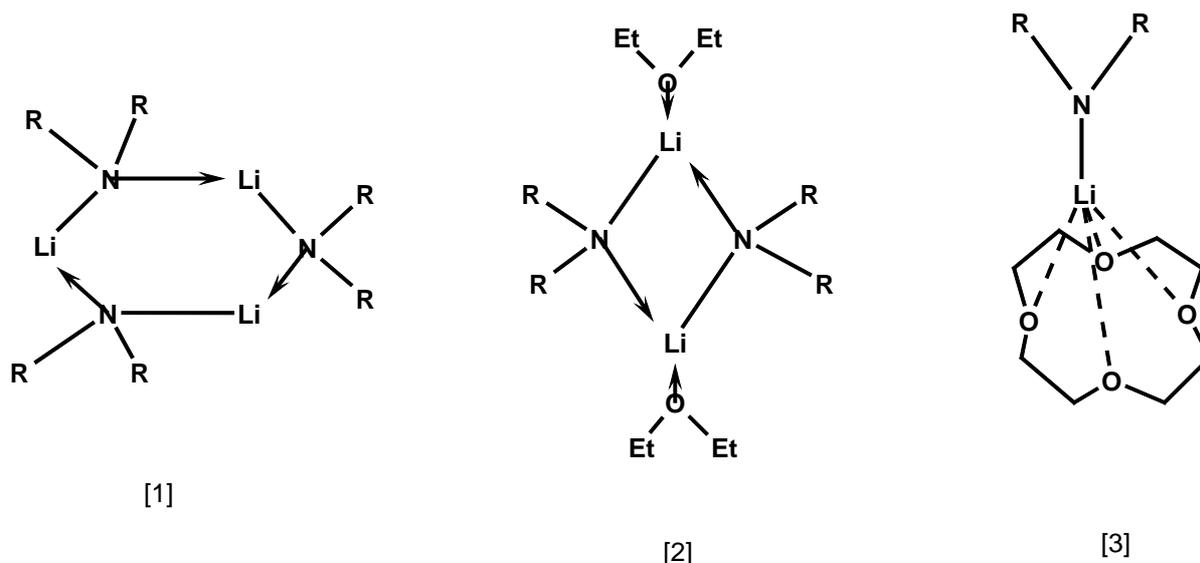


Abb. 6 Unterschiedliche Assoziationsgerade des N-Lithium-hexamethyldisilazans

Während in der Vergangenheit zahlreiche kleinere Ringsysteme auf Basis von silylsubstituierten Aminliganden erhalten und strukturell charakterisiert wurden (typische Vertreter sind z.B. folgende vier-bis fünfgliedrigen Metallchelate: $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OtBu})(\text{NtBu})]\text{Ti}$ [15], $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2)\text{M}$ mit $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Pb}$ [51, 52], $((\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NtBu})_2)\text{Sn}$ [53]) und $((\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{NtBu})_2)\text{SnCl}_2$ [54], sind größere metallhaltige Silicium-Stickstoff-Heterocyclen oder Siloxo-Stickstoff-Heterocyclen mit intramolekularer Koordination des Zentralatoms bisher wenig untersucht worden. Ende der 60er Jahre beschäftigten sich Wannagat und Rabet mit der Synthese cyclischer Germa- und Stannacyclen [55] (siehe Verbindung 4 (Abb.7)).

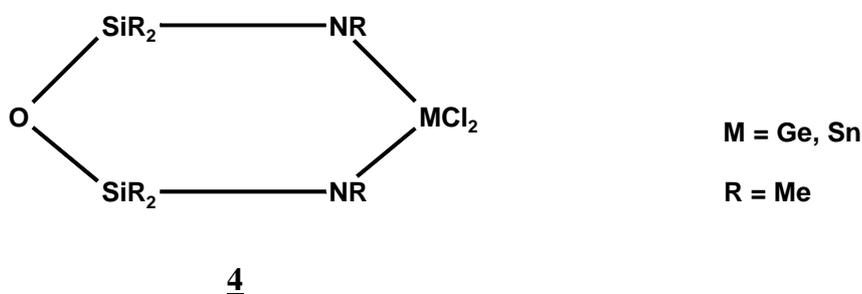


Abb.7 Cyclische Metallverbindungen

Auch im Arbeitskreis von Roesky et al. wurde von der Darstellung sechsgliedriger, metallhaltiger Ringe berichtet, in denen Haupt- und Nebengruppenmetalle intermolekular basenstabilisiert werden [56]. Dies gelang mit Hilfe des Liganden $[\text{O}(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2]^{2-}$.

2. Einführung und Aufgabenstellung

Wie bereits erwähnt, werden Metallamide allgemein als Verbindungen bezeichnet, bei denen ein Metallatom an ein Stickstoffatom gebunden ist. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten und den daraus resultierenden Bindungspolaritäten weisen solche Verbindungen die Tendenz auf, sich über intermolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zu Dimeren, Trimeren bis hin zu Oligomeren zu assoziieren [57,78], wie beispielweise Verbindung 5 (Abb.8) [59].

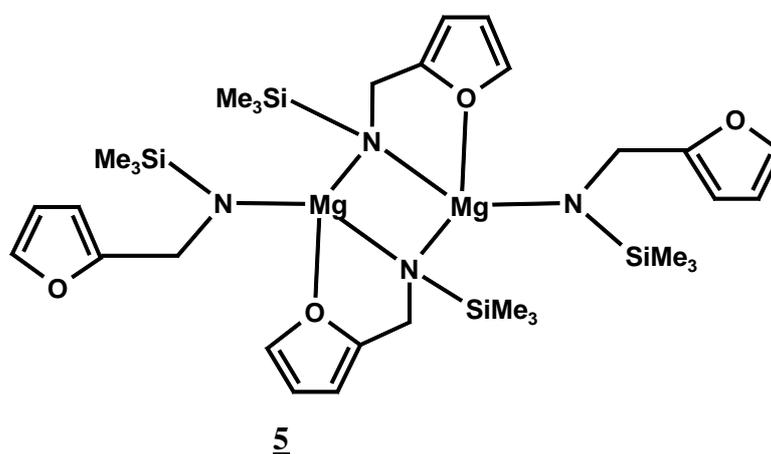


Abb.8 Dimere Anordnung von 5 über intermolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung

2.1 Aufgabenstellung

Innerhalb dieser Arbeit soll durch die Verwendung von 1,5-Diamino-trisiloxyverbindungen der Agglomerationsgrad der synthetisierten Metallamide durch kinetische Stabilisierung, d.h. durch sperrige Substituenten an den Stickstoffatomen zurückgedrängt werden. In allen dargestellten Zielverbindungen hingegen werden die weniger raumerfüllenden Methylgruppen an den Siliziumatomen beibehalten (Abb.9).

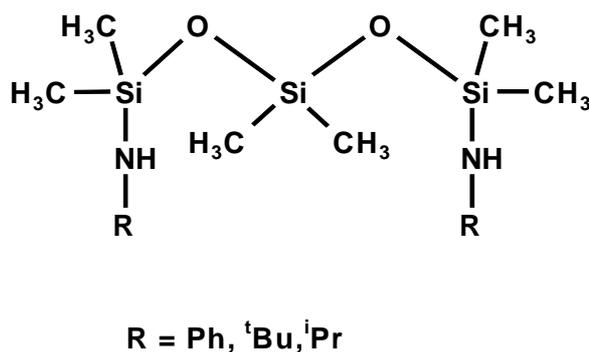


Abb.9 Derivatisierte 1,5-Diaminotrisiloxan-Verbindung

Die Sauerstoffatome in der Siloxankette sollen zudem die Möglichkeit bieten, eine intramolekulare Donor-Akzeptor-Bindung zwischen der Lewisbase Sauerstoff und dem elektropositiven Metallatom zu ermöglichen, um eine intermolekulare Wechselwirkung zurückzudrängen und nach Möglichkeit Monomere zu bilden.

Neben der kryoskopischen Molmassenbestimmung, die erste Antworten über den Assoziationsgrad der Metallamide in Lösung liefert, kommt insbesondere der Einkristallröntgenstrukturanalyse eine zentrale Bedeutung zu: Es lässt sich mit ihrer Hilfe eindeutig die Molekülstruktur und intra- und intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall aufklären.

2.2 Allgemeine Anmerkung zur Metallierung eines Amins bzw. Siloxylamins

Die Ergebnisse früherer Arbeiten [16, 48, 60, 61] haben gezeigt, dass es besonders schwierig sein kann, Alkali- oder Erdalkalimetallatome in unterschiedliche Amine einzuführen, da sich der Aminligand gegenüber vielen Metallierungsmitteln oft als inert erweist.

Auffällig sind besonders die großen Unterschiede in der Reaktivität zwischen Alkylaminen und Silylaminen. Die Reaktionsdauer bei der Metallierung von Silylaminen ist um mehrere Größenordnungen kleiner [62, 63]. Dieser Unterschied lässt sich durch die unterschiedliche Acidität der Ligandensysteme erklären.

In Silazanen wird die N-H-Bindung durch die Ausbildung einer $p\pi-d\pi$ Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem benachbarten Siliziumatom stark

polarisiert. Im Falle des Alkylamins hingegen führt der von den Alkyl-Gruppen ausgehende +I-Effekt zu einer Verringerung der Acidität der N-H-Bindung.

Betrachtet man beispielweise den Liganden $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe}_2\text{SiN}(\text{H})^t\text{Bu})_2$, so überlagern sich diese beiden Effekte. Die bei Silazanen übliche Erhöhung der Acidität durch Verringerung der Elektronendichte am Stickstoffatom wird durch den ausgeprägten +I-Effekt der tert.-Butyl-Gruppen teilweise kompensiert. Daher sind besonders Schwierigkeiten bei der Wahl des Metallierungsmittels zu erwarten.

Prinzipiell mögliche Synthesewege zur Darstellung von Amiden der 1.Hauptgruppe (eine Übersicht der Arbeitsgruppe von M. F. Lappert [14]):

1. Direkte Umsetzung des Liganden mit dem entsprechenden Alkalimetall unter Zuhilfenahme von Styrol zum Abfangen des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffs; funktioniert allerdings nur bei stark aciden Aminen.
2. Umsetzung des Liganden mit einem Alkalimetallamid oder -hydrid unter Freisetzung einer flüchtigen Verbindung; diese Reaktion ist heterogen, da die salzartigen Amide in organischen Solventien kaum löslich sind.
3. Reaktion des Liganden mit metallorganischen Reagenzien; funktioniert in der Regel sehr gut, da es sich um eine homogene Reaktion handelt, es aber Schwierigkeiten bei der Verfügbarkeit der metallorganischen Verbindung gibt, da nur die Lithiumalkyle käuflich zu erwerben sind.
4. Metallaustauschreaktionen; dabei werden gezielt Metallatome in einer Moleküleinheit durch andere ersetzt, wobei man meistens von dem entsprechenden Lithiumderivat der Verbindung ausgeht und dieses mit dem geeigneten Elementhalogenid umsetzt. Als Triebkraft der Reaktion kann die Bildung des schwerlöslichen Lithiumhalogenids angesehen werden.

3. Synthesemöglichkeiten der Aminliganden $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{R})_2$ mit unterschiedlichen terminalen Resten ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Ph}$)

Die Aminliganden $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Ph}$) lassen sich über verschiedene Syntheserouten gezielt und schrittweise aufbauen.

3.1 Syntheseroute 1

In einem ersten vorgestellten Syntheseweg (Abb.10) wird zunächst das Wasserstoffatom am primären Amin durch ein Lithiumatom substituiert [64,65]. Das dazu eingesetzte Amin sollte aus präparativen Gründen nicht zu leicht flüchtig sein und darf nicht zu empfindlich gegenüber der Reaktion mit Metallorganyle sein, weil für die Synthese eines Lithiumamids meistens Lithiumorganyle wie MeLi , $n\text{-BuLi}$ usw. eingesetzt werden. In einer anschließenden Reaktion erfolgt dann die Umsetzung des Lithiumamids mit dem 1,5-Dichlor 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-trisiloxan **6** [66], was zu dem gewünschten Bis(amino)-trisiloxan führt (Abb. 10). Allerdings ist es hierbei auch möglich, dass das nach dem HSAB-Prinzip harte Lithiumatom auch mit der im Vergleich zu Stickstoff härteren Base Sauerstoff reagiert und es zu einer Si-O-Bindungsspaltung kommen kann.

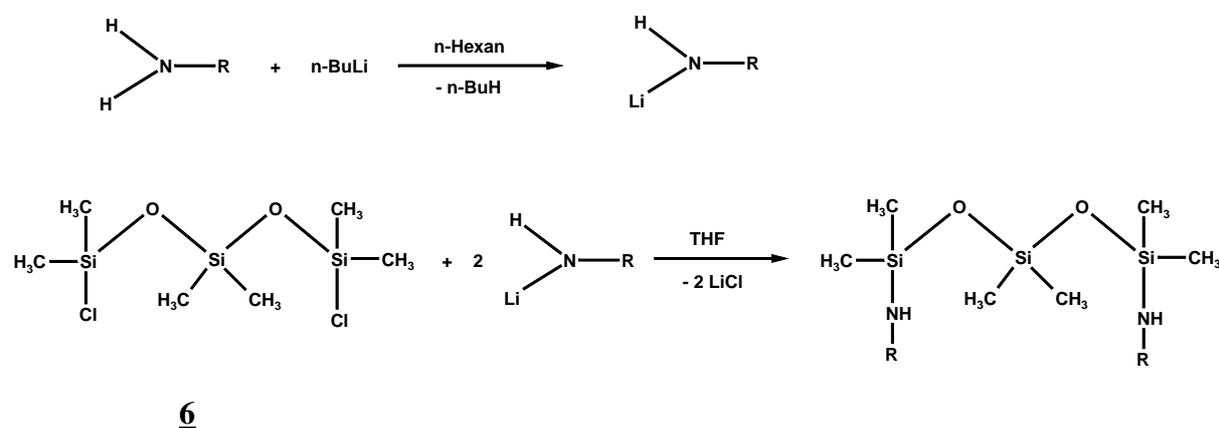


Abb.10: Erste Syntheseroute der Aminliganden

Der Vorteil dieser Reaktionsführung ist die leichte Darstellbarkeit der Lithiumamide und zum anderen die Darstellung der Wunschverbindung über eine Salzeliminierungsreaktion, was durch die Gleichgewichtsverschiebung des ausfallenden Lithiumchlorids die Ausbeute erhöhen sollte.

3.2 Syntheseroute 2

Der zweite Syntheseweg (Abb.11) stellt eine „mildere“ Synthesemöglichkeit der Aminosilyloxyliganden dar [67, 68]. Im Vergleich zu der ersten möglichen Syntheseroute wird das eingesetzte Amin nicht durch eine Metallierungsreaktion aktiviert, sondern gleichzeitig als Hydrochloridfänger eingesetzt.

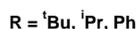
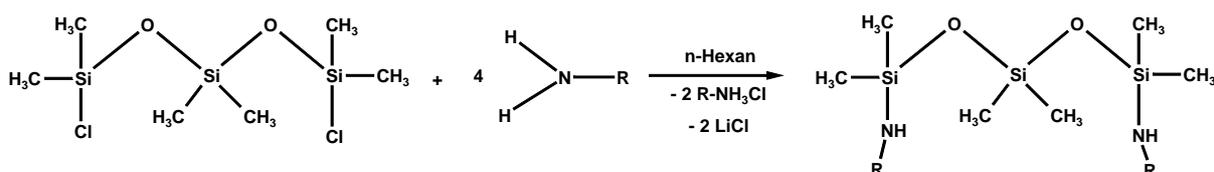


Abb. 11 Zweite Syntheseroute der Aminliganden

Der „Nachteil“ ist der im Vergleich zu Lithiumchlorid voluminös anfallende Hydrochloridniederschlag, der gut nachgewaschen werden muss, um nicht zu geringeren Ausbeuten zu führen. Allerdings überwiegen die präparativen Vorteile: Das Amin braucht nicht zeitaufwendig lithiiert und aufgearbeitet werden. Ein elektrophiler Angriff der Lewis-Säure Lithium an der Lewis-Base Sauerstoff ist nicht möglich, d.h. diese Umsetzung zum Zielmolekül verläuft selektiver. Mit Anilin als Aminrest wurden beide Synthesevarianten ausprobiert.

4. Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ 7

a) Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ 7 über die erste Syntheseroute (Abb.10, R = $\text{H}_2\text{N-Ph}$)

Um das Anilin in das Lithiumamid zu überführen, wird es mit einer äquimolaren Menge Butyllithium in n-Hexan bei 0°C zu dem Anilin in n-Hexan getropft. Nach Aufarbeitung und Trocknung des ausgefallenen Lithiumanilids [69] wird es in dem polaren Solvens Tetrahydrofuran gelöst und die Verbindung 6 bei -78°C (Aceton-Trockeneis-Kühlung) langsam zugetropft. Nachdem das Kältebad entfernt ist, wird zunächst ein Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend noch zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die gewünschte Zielverbindung kann dann nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck durch Destillation in einer guten Ausbeute von 80% rein erhalten werden.

b) Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ 7 über die zweite Syntheseroute (Abb.12)

Das Anilin wird langsam im vierfach-molaren Verhältnis bei Raumtemperatur zur Ausgangsverbindung 6 getropft, wobei sich spontan ein sehr voluminöser Niederschlag bildet. Nach dreistündigem Refluxieren wird der Anilinhydrochlorid-Niederschlag abfiltriert.

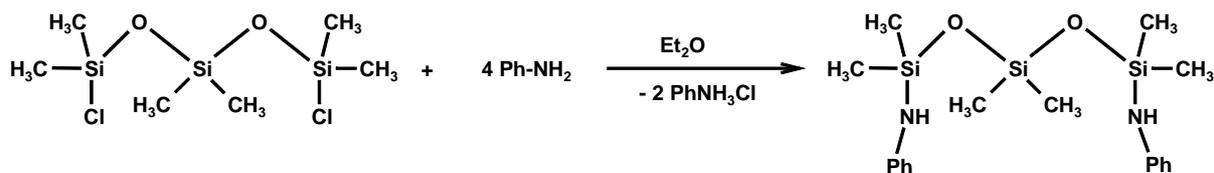


Abb.12 Synthese des Ligandensystems $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ 7

Die Reaktionsmischung wird im Vakuum eingengt, bis ein gelbes Öl übrig bleibt, welches durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden kann. Die Ausbeute liegt hierbei mit 86 % höher als die Ausbeute, die nach der ersten Syntheseroute mit dem Lithiumanilid erhalten wurde. Dieser Syntheseweg wurde bereits in der Literatur erwähnt, ist dort allerdings sehr allgemein gehalten und ohne konkrete Synthesevorschrift wiedergegeben[70].

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung **7** die erwarteten Resonanzsignale: Bei 0,04 ppm und 0,15 ppm zwei Singulets für die Methylgruppen an den Siliziumatomen im integralen Verhältnis von 1:2. Ein breites Signal für die NH-Gruppe erscheint bei 4,03 ppm. Die Signale im Aromatenbereich besitzen noch eine Feinstrukturaufspaltung durch Fernkopplungen. Das Triplettssignal bei 6,61 ppm stammt von den Wasserstoffatomen in para-Stellung zur NH-Gruppe des Anilin Rests, das darauf folgende Dublett bei 6,84 ppm vom Wasserstoff in ortho-Stellung. Das Triplettssignal bei 7,04 ppm entspricht der meta-Stellung.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich das Resonanzsignal der beiden Methylgruppen an den Siliciumatom, die an den Stickstoff gebunden sind, bei $-0,1$ ppm. Das Signal für die beiden Methylgruppen am mittleren Siliciumatom, welches zwei Bindungen zu den Sauerstoffatomen besitzen, erscheint zu höherem Feld verschoben bei 1,0 ppm. Die vier zu erwartenden Signale der aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 147,1 ppm (ipso-C), bei 129,3 ppm (meta-C) und bei 118,3 ppm (para-C) und bei 117,0 ppm (ortho-C).

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Signale bei $-20,92$ ppm für das mittlere Silizium, welches an die Sauerstoffatome gebunden ist und bei $-14,54$ ppm für die beiden Siliziumatome an die Stickstoffatome.

Fazit:

Die höhere Ausbeute, der geringere Zeitaufwand (ein kompletter Syntheseschritt – die Lithierung des Amins - wird eingespart) haben dazu geführt, dass der zweite Weg im Verlauf der weiteren Syntheseversuche bevorzugt wird. Man kann statt der doppelten Menge des Ausgangsamins, besonders bei schwach basischen oder kostspieligen Aminen als Hilfsbase auch Triethylamin zusetzen, das zum Abfangen des bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs gut geeignet ist. Das gebildete Triethylammoniumchlorid ist sogar in stark polaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich, was die Abtrennung von den Reaktionsprodukten erleichtert.

5. Darstellung der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^i\text{Pr})_2$ **9**

Bei der Darstellung der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^i\text{Pr})_2$ **9** wurde die zweite Route eingeschlagen, da wie bereits erwähnt, die höhere Ausbeute und der geringere Zeitaufwand ausschlaggebend sind. (Abb. 13).

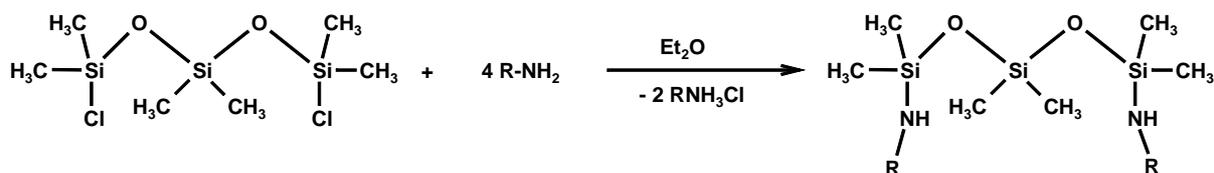


Abb.13. Synthese der Ligandensysteme **8** und **9**

Die beiden Liganden werden hergestellt, indem man die Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_2$ **6** bei Raumtemperatur zu frisch destilliertem tert.-Butylamin bzw. iso-Propylamin in Diethylether tropft. Auch hier ist die Bildung eines voluminösen Niederschlags zu beobachten. Nach drei Stunden Refluxieren wird der Niederschlag abfiltriert. Um die Löslichkeit des gebildeten Niederschlags in Ether herabzusetzen, fügt man zusätzlich n-Hexan hinzu. Dadurch wird die Polarität des Gemisches herabgesetzt, so dass die Komponenten besser abgetrennt werden können. Das Gemisch wird wieder filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das zurückgebliebene gelbliche Öl wird mittels Kugelrohrdestille gereinigt. Man erhält in beiden Fällen eine farblose Flüssigkeit. Verbindung **8** wird bei $86^\circ\text{C} / 10^{-3}$ Torr überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 88%.

Das Kernresonanzspektrum zeigt die erwarteten Signale. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen zwei Peaks: Bei $-0,04$ ppm erscheint das Signal für die zwei Methylgruppen am mittleren Siliziumatom und bei $-0,03$ ppm für die vier Methylgruppen an den äußeren Siliziumatomen. Das breite Signal der NH-Gruppe erscheint bei $3,85$ ppm und der Singulettpeak bei $1,06$ ppm ist den Protonen der tert.-Butyl-Gruppe zuzuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tauchen die Signale in den erwarteten Resonanzbereichen auf. Da zeigen sich die Resonanzsignale der Kohlenstoffatome der Methylgruppen an den äußeren Siliziumatomen bei $2,07$ ppm und das

Signal für das Kohlenstoffatom der Methylgruppe am mittleren Siliziumatom bei 1,36 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome der tert.-Butyl-Gruppe erscheinen bei 49,34 ppm für das tert.-Kohlenstoffatom und für die Kohlenstoffatome der Methylgruppe bei 33,69 ppm.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Singulettpeaks, ein Peak bei $-16,72$ ppm für die äußeren Siliziumatome, die direkt an den Stickstoffatomen gebunden sind und ein Signal bei $-24,46$ ppm für das mittlere Siliziumatom welches an die Sauerstoffatome gebunden ist.

Verbindung **9** wird nach derselben Vorgehensweise bei $52^\circ\text{C} / 10^{-3}$ Torr in einer Ausbeute von 87 % erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die zwei Singulett Peaks der Methylsilylprotonen jeweils bei $-0,05$ ppm für die Methylprotonen des mittleren Siliziumatoms welches an die Sauerstoffatome gebunden ist und bei $-0,04$ mit doppelter Intensität für die Methylprotonen der beiden Siliziumatome an den Stickstoff, was mit dem Verhältnis der Methylprotonen zueinander übereinstimmt (2:1). Das Dublett bei 0,94 ppm ist den Methylprotonen der iso-Propyl-Gruppe zuzuordnen und das Septett bei 3,08 ppm ist dem Proton am sekundären Kohlenstoffatom der iso-Propyl-Gruppe zuzuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich die Resonanzsignale der Kohlenstoffatome der Methylgruppe am äußeren Silizium bei 1,22 ppm und der Kohlenstoffatome der Methylgruppe am mittleren Siliziumatom bei $-0,06$ ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome der iso-Propyl-Gruppen erscheinen bei 43,03 ppm für das sekundäre Kohlenstoffatom- und bei 27,94 ppm für die Kohlenstoffatome der Methylgruppe.

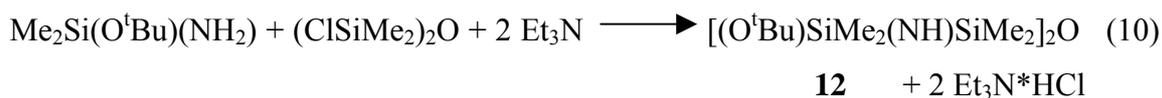
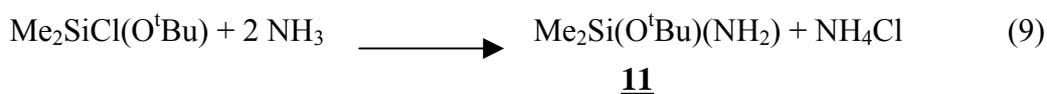
Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Signale bei $-21,62$ ppm für die äußeren Siliziumatome und ein Singulett bei $-8,75$ für das mittlere Siliziumatom im Ligand.

Kern	Verbindung	7 [ppm]	8 [ppm]	9 [ppm]
^1H	(-N-Si(C H ₃) ₂ -O-) ₂	0,13	-0,01	0,19
^1H	-O-Si(C H ₃) ₂ -O-	0,04	-0,04	0,15
^{13}C	(-N-Si(C H ₃) ₂ -O-) ₂	0,96	2,07	1,22
^{13}C	-O-Si(C H ₃) ₂ -O-	-0,05	1,36	-0,06
^{29}Si	(-N- S i(CH ₃) ₂ -O-) ₂	-14,54	-16,72	-8,75
^{29}Si	-O- S i(CH ₃) ₂ -O-	-20,92	-24,46	-21,62

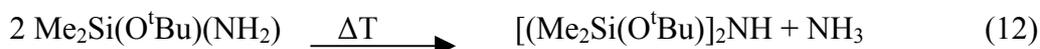
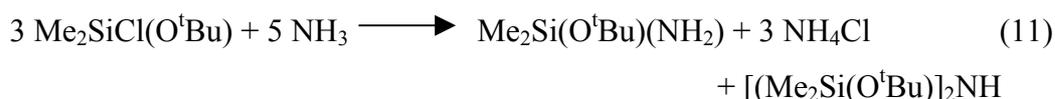
Tabelle1. Vergleich der NMR-Daten der drei Liganden

6. Versuch der Darstellung neuartiger Liganden mit aciden Wasserstoffen

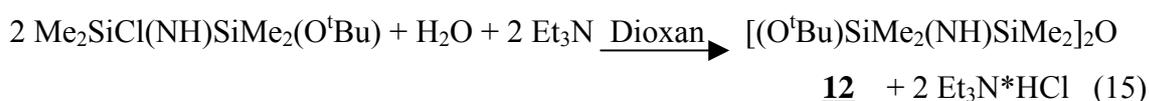
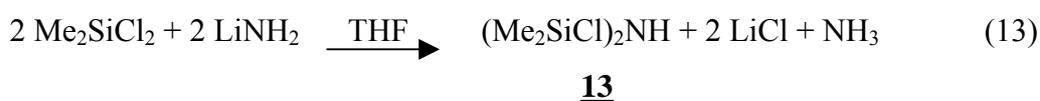
In Analogie zur Darstellung der Liganden $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ wurde versucht, der Ligand $[(\text{O}^t\text{Bu})\text{SiMe}_2(\text{NH})\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ **12** zu synthetisieren. Die Umsetzung erfolgt über mehrere Stufen, wobei die gebildeten Zwischenstufen analog der Literaturvorschrift nicht isoliert werden müssen [71] (Gl. (8)-(10)).



Gemäß Gl. (8) setzt man zunächst Natrium-tert. Butanolat [72] und Dimethyldichlorsilan im äquimolaren Verhältnis in Diethylether um. Zum entstandenen tert.-Butoxydimethylchlorosilan **10** wird vorgetrocknetes Ammoniak einkondensiert, wobei Ammoniumchlorid ausfällt. Das dabei gebildete Amino-tert.-Butoxy-Dimethylsilan **11** wird nach Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks zu einer Vorlage von 1,3-Dichloro-1,1-3,3-tetramethyldisiloxan [36] und Triethylamin als Hydrochloridfänger getropft. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach 14 h Erhitzen unter Rückfluss wird von dem Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation konnte keine Verbindung isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhält man eine Vielzahl an Signalen im Bereich von $-0,08$ bis $1,79$ ppm, die keiner Verbindung zugeordnet werden können. Die Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}_2)(\text{O}^t\text{Bu})$ kann durch Destillation nicht isoliert werden da, es durch Erhitzen gemäß Gl. (12) zu einer Ammoniak-Abspaltung kommt [38].

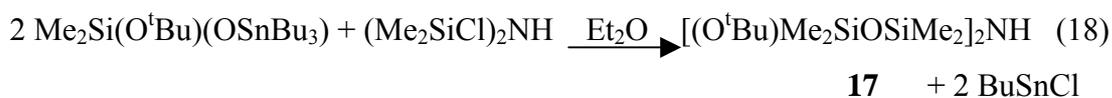
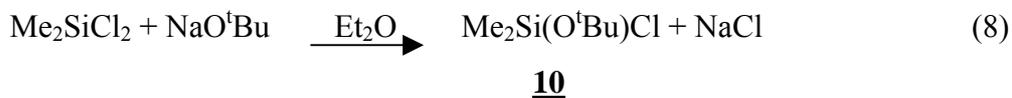


Nachdem die Synthese der gewünschten Zielverbindung nach der ersten Syntheseroute fehlgeschlagen ist, wird versucht, die Verbindung **12** gemäß den Gleichungen (13) – (15) herzustellen.



Das 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisilazan wurde durch Umsetzung von Lithiumamid mit Dichlordimethylsilan in THF hergestellt [18]. Das Disilazan **13** wird mit NaO^tBu in Ether äquimolar zugesetzt, wobei sich spontan ein weißer Niederschlag bildet. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wird vom Niederschlag filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleibt eine klare Flüssigkeit zurück. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei 0,03 und 0,31 ppm, welche den Methylgruppen am Silizium und ein Singulett bei 1,15 ppm, das der tert.-Butyl-Gruppe zugeordnet werden können. Die Integration der Peaks beträgt 2:2:3, was mit der Anzahl der Wasserstoffatome im Verbindung **14** übereinstimmt. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man zwei Singulets bei 2,9 ppm und bei 4,5 ppm für die Methylgruppen am Silizium und ein Singulett bei 32,04 und bei 71,2 ppm. Sie lassen sich den tert.-Butyl-Gruppen im Molekül zuordnen. Die Verbindung **14** wird in Dioxan aufgenommen und einem Gemisch aus destilliertem Wasser und Dioxan zugesetzt. Nach 12 Stunden Erhitzen unter Rückfluss, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch eine fraktionierte Destillation konnte keine Zielverbindung isoliert werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde auch versucht, den Liganden $[(\text{O}^t\text{Bu})\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2]_2\text{NH}$ **17** gemäß Gl. (16-18) herzustellen [9].



Zu Bis(triethyl)zinnoxid wird langsam $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}$ getropft und anschließend 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Durch Destillation konnte man die Verbindung $\text{ClSn}(\text{Bu})_3$ **16** bei $82^\circ \text{C} / 10^{-3}$ Torr isolieren, was auf eine Umsetzung hinweist. Übrig bleibt eine leicht gelbliche klare Lösung.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich ein Singulett bei $-0,11$ ppm für die Methylgruppen am Silizium, das Singulett der tert.-Butyl-Gruppe erhält man bei $1,15$ ppm. Die Signale für die Protonen der n-Butylreste am Zinnatom erscheinen im Bereich von $0,76$ bis $1,55$ ppm als Multipletts.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man bei $3,0$ ppm die Methyl-Signale am Silizium, bei $32,3$ ppm und $71,4$ ppm die Signale der tert.-Butyl-Gruppe und bei $13,7$ ppm, $16,17$ ppm, $27,3$ ppm und $28,3$ ppm die Signale der n-Butylreste am Zinnatom.

Unmittelbar nach dem zweiten Syntheseschritt wird die Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{OSnBu}_3)$ mit $(\text{Me}_2\text{SiCl})_2\text{NH}$ in Ether umgesetzt und unter Rückfluss 12 h erhitzt. Nach Abzug des Lösungsmittels und anschließender Destillation lässt sich allerdings keine Zielverbindung isolieren.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen viele Signale im Bereich von $-0,12$ bis $0,04$ ppm und bei $0,30$ bis $1,57$ ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich viele Signale im Bereich von $1,96$ bis $4,48$ ppm und von $13,6$ bis $32,3$ ppm, die jedoch keiner Verbindung zugeordnet werden können.

7. Umsetzung der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ **7** und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** mit Lithiumorganylen

Ziel war es, bei der Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ **7** und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8**, welche verschiedene terminale Reste an den Stickstoffatomen besitzen, mit Lithiumorganylen die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen durch Lithiumatome zu ersetzen. Die Reaktionen werden entweder in unpolaren Kohlenwasserstoffen wie n-Hexan, n-Pentan oder in Aromaten wie Benzol oder Toluol durchgeführt. Die Umsetzungen werden gemäß Abb. 14 durchgeführt.

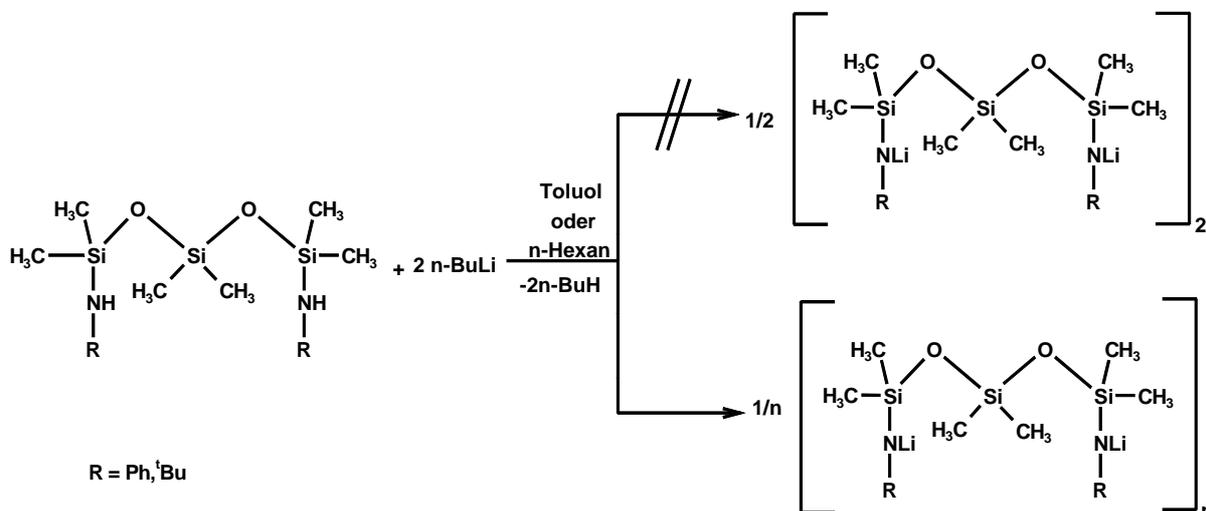


Abb.14. Umsetzung der Liganden **7** und **8** mit n-BuLi

Das in n-Hexan gelöste Butyllithium wird bei -70°C (Trockeneis/Aceton Gemisch) zu einer Suspension des Siloxamins in n-Hexan oder Toluol getropft. Bei der Zugabe des Metallorganyls zu dem Ligand zeigt das spontan frei werdende Gas (Butan) eine Umsetzung an. Daneben fällt in allen Fällen bereits bei Zugabe der ersten Tropfen an Butyllithium ein klumpiger, weißer Niederschlag aus. Die entstandenen Produkte sind in beiden Fällen in unpolaren und nicht koordinierenden Lösemittel absolut unlöslich, was auch ihre Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie in diesen Solventien verhindert. In Ether und Tetrahydrofuran sind sie löslich und ergeben in den NMR-Spektren eine Vielzahl nicht zu deutender Signale. Die Molmassen können durch Kryoskopie wegen mangelnder Löslichkeit nicht bestimmt werden. In der Literatur sind solche Metallierungsversuche von Siloxaminen beschrieben. Eine ähnliche Form wurde auch bei der Lithierung des Liganden

(Me₂SiN(H)CH₃)₂O **18** und (Me₂SiNH(Ph))₂O **19** festgestellt [73,61]. Frühere Studien an Organopolysiloxanen unterstreichen die Problematik einer Lithiierung von Stickstoffatomen in Siloxaminen, wobei es oft an einer Silizium-Sauerstoff-Bindung durch die metallorganische Komponente kommt [74]. So scheiterten auch die von Rochow und Krüger [75, 76] unternommenen Metallierungsversuche am Cyclosilazan (Me₂SiOSiMe₂NH)₂ **20** mit Phenyllithium und Natriumamid durch die Spaltung der Si-O-Si-Bindung unter Bildung des offenkettigen Reaktionsproduktes Ph-SiMe₂-NH-SiMe₂-OLi **21**. Auch eine Umsetzung des Cyclosilazans (SiMe₂OSiMe₂NH)₂ mit Butyllithium in 1,2-Dimethoxyethan bei -30°C führte nur intermediär zur gewünschten achtgliedrigen lithiierten Verbindung (SiMe₂-O-SiMe₂-NLi)₂ **22**, welche sich spontan bei -30°C zum Sechsring umlagert und bei 20°C einer weiteren Umlagerung zum Vierring (SiMe₂-N-SiMe₂-O-Li)₂ unterliegt. Auch bei Synthese der offenkettigen Lithiumverbindung [(Me-N-SiMe₂-N(Me)-SiMe₂-O)(Li(C₄H₈O))]₂ **23** erfolgt eine derartige Umlagerung [61]. Als Mechanismus wird ein intramolekularer, nucleophiler Angriff eines negativ geladenen Stickstoffatoms auf ein Siliziumatom diskutiert [77]. Offenbar handelt es sich bei dem Niederschlag (Abb.14) um eine Polymerform des Lithiumsalzes, die eventuell auf starke intermolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen den Lithiumatomen und den Heteroatomen Sauerstoff- und Stickstoff zurückzuführen ist. Auf Grund dessen entstehen wahrscheinlich nicht stöchiometrische und uneinheitlich zusammengesetzte Verbindungen.

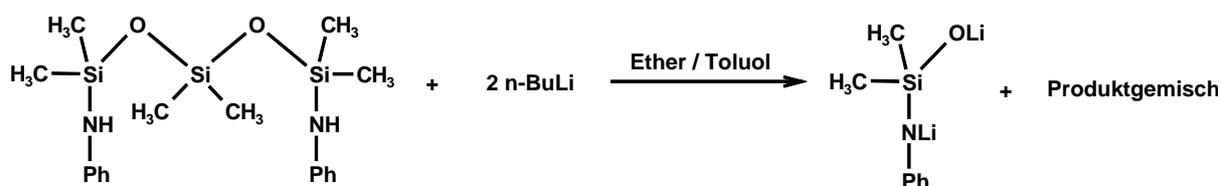


Abb.15 Umsetzung der Verbindung **7** mit n-Butyllithium

Bei der Umsetzung der Verbindung **7** mit n-BuLi in Ether/Toluol (Abb.15) ist das Nebenprodukt **24** entstanden, das den Verdacht des Angriffs des Lithiums an die Si-O-Bindung erhärtet. Durch Zugabe von BuLi in n-Hexan bei Raumtemperatur zu der Verbindung **7** entsteht spontan ein Gas. Im ¹H-NMR-Spektrum hat man eine Vielzahl von Signalen, denen keine bestimmte Verbindung zugeordnet werden kann. In der Reaktionslösung scheiden sich langsam wenige Kristalle aus, welche einer

Einkristallröntgenstrukturanalyse zugeführt werden. Es handelt sich um den folgenden Lithiumcluster: $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})\text{Li})\text{OLi}]_4(\text{BuOLi})_2 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ **24**.

Man kann eindeutig feststellen, dass das Lithium nicht nur die aciden Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen substituiert, sondern auch die Sauerstoff-Silizium-Bindung angreift, was zur Bildung der Verbindung **24** führt. Die Anwesenheit von BuOLi in der Verbindung ist auf die Verunreinigung des eingesetzten n-BuLi zurückzuführen (1,8% Verunreinigung laut Hersteller).

7.1. Umsetzung der Verbindungen **7** und **8** mit n-BuLi in situ mit Metallhalogeniden

Nachdem die Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ **7** und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** durch Lithiumorganyle einen amorphen Feststoff zufolge hatte, wurde versucht durch eine Metallaustauschreaktion, ausgehend von dem entsprechenden Lithiumderivat, die Verbindung **7** mit einem Metallhalogenid SnCl_2 und SnCl_4 umzusetzen. Die treibende Kraft für die Umsetzung ist die Bildung schwerlöslicher Lithiumhalogenide.

Die Verbindung **7** wird im Ether vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam n-BuLi zu der Vorlage getropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und SnCl_4 in Ether zugetropft. Eine Ausscheidung von Lithiumchlorid ist zu beobachten. Anschließend wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird filtriert und unter reduziertem Druck das Lösungsmittel abgezogen. Übrig bleibt eine orange farbige Flüssigkeit. Durch Destillation konnte bei $166^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr eine leicht orange farbige Flüssigkeit isoliert werden, welche jedoch bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung viele Signale im Bereich von 0,13 bis 0,48 ppm und von 1,19 bis 1,5 ppm aufzeigte, die keiner Verbindung zuzuordnen war. Auch durch Kristallisation konnte man keine Verbindung isolieren.

Bei der Umsetzung der Verbindung **8** in situ mit SnCl_2 erhält man ein Produktgemisch. Nach Ablauf der Reaktion wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Übrig bleibt eine gelbe Flüssigkeit. Im ^1H -NMR-Spektrum in Toluol erhält man viele Signale im Bereich von 0,01 bis 0,36 ppm und bei 1,12 bis 1,4 ppm. Außerdem sind im Vergleich zu den anderen Peaks Hauptsignale bei 0,08 und bei 0,36 ppm für die Methylgruppen und bei 1,38 ppm das Signal für eine tert.-Butyl-Gruppe zu erkennen. Ebenso erhält man im ^{29}Si -NMR-Spektrum viele Signale, jedoch zwei Hauptsignale bei -10 ppm und bei -2,06 ppm. Das Signal bei -2,06 ppm besitzt Satelliten-Signale, die auf eine Zinn-Siliziumatom-Fernkopplung hinweisen. Der Versuch durch Destillation oder Kristallisation die Zielverbindung zu isolieren, misslingt.

Auch die Umsetzung der Verbindung **7** in situ mit n-BuLi und SnCl₂ führt zu keinem befriedigenden Ergebnis. Im ¹H-NMR-Spektrum erhält man viele Signale im Bereich von – 0,05 bis 0,17 ppm und von 6,1 bis 7,3 ppm, die keiner Verbindung zuzuordnen sind. Der Versuch durch Destillation oder Kristallisation eine Verbindung zu isolieren, ist gescheitert.

7.2 Die Molekül- und Kristallstruktur von [Me₂Si(N(Ph)Li)OLi]₄(BuOLi)₂*4Et₂O **24**

7.3 Die Strukturbestimmung von [Me₂Si(N(Ph)Li)OLi]₄(BuOLi)₂*4Et₂O **24**

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe P2₁/n im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturauflösung erfolgt nach direkten Methoden [78]. Mit Hilfe des Programms SHELXL93 [79] können alle Nichtwasserstoffatomlagen gefunden und anisotrop verfeinert werden. Den Wasserstoffatomen der Methylgruppen liegt ideale Tetraedersymmetrie und ein fester Abstand von 0,96 Å zu Grunde. Die Atomlagen der Kohlenstoffatome C(21) bis C(28) wurden gesplittet. Der hohe R-Wert bei den Kristalldaten ist auf die niedrige Kristallqualität zurückzuführen.

In Tabelle 2 sind die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **24** zusammengestellt. Die Tabellen 3, 4 und 5 enthalten die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sowie wichtige Bindungslängen und –Winkel der Verbindung **24**

Tabelle 2. Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **24**

Identifizierungscode	sh2103	
Summenformel	C ₅₆ H ₁₀₂ Li ₁₀ N ₄ O ₁₀ Si ₄	
Molmasse	1173.18	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	a = 16.569(3) Å	α = 90°
	b = 13.019(3) Å	β = 108.05(3)°
	c = 18.460(4) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3786.1(14) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	1.030 Mg/m ³	

Absorptionskoeffizient	0.125 mm ⁻¹
F(000)	1264
Kristallgröße	0.6 x 0.35 x 0.2 mm ³
Gemessener Theta-Bereich	1.95 bis 23.99°.
Indexbereich	-18<=h<=18, 0<=k<=14, 0<=l<=21
Gemessene Reflexe	5931
Unabhängige Reflexe	5931 [R(int) = 0.0000]
Datenvollständigkeit bis theta = 23.99°	99.9 %
Absorptionskorrektur	kein
Verfeinerungen	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	5931 / 0 / 372
Güte des Fits über F ²	1.475
Endgültige R-werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0942, wR2 = 0.2126
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1570, wR2 = 0.2478
Restelektronendichte	0.375 und -0.199 e.Å ⁻³

Tabelle 3. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in **24**. Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **24**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	9639(1)	6307(1)	1628(1)	73(1)
Si(2)	9013(1)	2876(1)	690(1)	73(1)
O(1)	9750(2)	3557(2)	512(2)	69(1)
O(2)	11240(2)	4912(2)	787(2)	70(1)
O(3)	9518(2)	6015(2)	742(2)	68(1)
O(4)	8467(2)	3953(4)	2774(2)	113(1)
O(5)	11571(3)	2264(4)	599(3)	140(2)
N(1)	8341(2)	3775(3)	864(2)	70(1)
N(2)	9963(2)	5186(3)	2102(2)	71(1)
Li(1)	10855(5)	3509(6)	324(5)	78(2)
Li(2)	10310(5)	4572(6)	1223(4)	77(2)
Li(3)	8781(5)	4889(6)	313(4)	74(2)
Li(4)	9449(5)	3901(6)	-532(4)	77(2)
Li(5)	8911(5)	4307(7)	1952(5)	84(2)
C(1)	10360(3)	5080(4)	2875(3)	78(1)
C(2)	10840(4)	4226(5)	3164(3)	112(2)
C(3)	11223(5)	4074(7)	3932(5)	151(3)
C(4)	11133(5)	4784(8)	4452(4)	144(3)
C(5)	10665(4)	5629(7)	4184(4)	127(2)
C(6)	10290(3)	5790(5)	3424(3)	100(2)
C(7)	7503(3)	3624(4)	817(2)	76(1)
C(8)	6946(3)	4465(5)	726(3)	97(2)
C(9)	6105(4)	4340(6)	705(4)	127(2)
C(10)	5793(4)	3385(8)	768(4)	135(3)
C(11)	6310(4)	2566(6)	850(4)	124(2)
C(12)	7135(3)	2668(4)	869(3)	99(2)
C(13)	8640(4)	6812(5)	1734(3)	112(2)
C(14)	10431(4)	7363(4)	1919(3)	125(2)
C(15)	9479(4)	1989(5)	1497(3)	116(2)
C(16)	8502(4)	2058(4)	-162(3)	109(2)
C(17)	12031(3)	5058(5)	1390(3)	108(2)
C(18)	12764(4)	5136(8)	1149(5)	173(3)
C(19)	13596(5)	5301(9)	1785(5)	202(4)

C(20)	14340(6)	5292(1)	1583(7)	311(9)
C(21A)	7564(9)	4030(1)	2730(7)	175(5)
C(21B)	8306(2)	4760(2)	3276(1)	140(8)
C(22A)	7532(1)	5027(1)	3009(9)	187(6)
C(22B)	7073(2)	4830(2)	2872(1)	132(9)
C(23A)	8963(1)	3596(1)	3562(9)	142(5)
C(23B)	8406(1)	2759(2)	2955(1)	177(7)
C(24)	8976(7)	2519(9)	3629(6)	206(4)
C(25A)	11965(2)	1736(2)	1446(1)	200(8)
C(25B)	12480(2)	2090(3)	1210(2)	245(1)
C(26A)	12051(2)	2490(2)	1972(1)	241(1)
C(26B)	12790(2)	2610(2)	397(2)	247(1)
C(27A)	12052(2)	1775(2)	206(1)	195(8)
C(27B)	11133(2)	1140(2)	352(2)	239(1)
C(28A)	10890(2)	960(2)	-270(2)	272(1)
C(28B)	11540(2)	1010(2)	-277(2)	257(1)

Tabelle 4. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für **24**.

Si(1)-O(3)	1.631(3)	O(1)-Li(3)	2.314(8)
Si(1)-N(2)	1.700(4)	O(2)-C(17)	1.445(5)
Si(1)-C(13)	1.847(5)	O(2)-Li(4)#1	1.892(9)
Si(1)-C(14)	1.860(6)	O(2)-Li(2)	1.997(7)
Si(1)-Li(2)	2.723(8)	O(2)-Li(1)	2.034(9)
Si(1)-Li(4)#1	2.889(7)	O(2)-Li(3)#1	2.039(8)
Si(1)-Li(5)	3.007(9)	O(3)-Li(4)#1	1.872(8)
Si(1)-Li(3)	3.030(8)	O(3)-Li(3)	1.914(8)
Si(2)-O(1)	1.624(3)	O(3)-Li(1)#1	1.971(8)
Si(2)-N(1)	1.712(4)	O(3)-Li(2)	2.307(9)
Si(2)-C(15)	1.854(6)	O(4)-C(21B)	1.48(3)
Si(2)-C(16)	1.872(5)	O(4)-C(21A)	1.478(2)
Si(2)-Li(3)	2.708(8)	O(4)-C(23A)	1.507(2)
Si(2)-Li(4)	2.899(7)	O(4)-C(23B)	1.60(2)
Si(2)-Li(2)	3.024(8)	O(4)-Li(5)	1.935(8)
Si(2)-Li(5)	3.028(8)	O(5)-C(27A)	1.39(2)
O(1)-Li(2)	1.890(8)	O(5)-C(25B)	1.58(3)
O(1)-Li(4)	1.889(8)	O(5)-C(27B)	1.63(3)
O(1)-Li(1)	1.965(7)	O(5)-C(25A)	1.65(2)

O(5)-Li(1)	1.980(9)	Li(4)-Li(1)#1	3.448(1)
N(1)-C(7)	1.379(5)	Li(5)-C(1)	2.674(1)
N(1)-Li(3)	2.032(8)	Li(5)-C(7)	2.755(1)
N(1)-Li(5)	2.057(9)	C(1)-C(2)	1.375(7)
N(2)-C(1)	1.381(6)	C(1)-C(6)	1.403(7)
N(2)-Li(5)	2.031(9)	C(2)-C(3)	1.377(8)
N(2)-Li(2)	2.044(8)	C(3)-C(4)	1.374(1)
Li(1)-O(3)#1	1.971(8)	C(4)-C(5)	1.349(9)
Li(1)-Li(4)	2.429(1)	C(5)-C(6)	1.363(8)
Li(1)-Li(2)	2.532(1)	C(7)-C(12)	1.402(6)
Li(1)-Li(3)#1	2.558(1)	C(7)-C(8)	1.408(6)
Li(1)-Li(4)#1	3.448(1)	C(8)-C(9)	1.391(8)
Li(2)-Li(4)#1	2.461(1)	C(9)-C(10)	1.365(9)
Li(2)-Li(3)	2.602(1)	C(10)-C(11)	1.346(9)
Li(2)-Li(5)	3.039(1)	C(11)-C(12)	1.365(7)
Li(2)-Li(4)	3.230(1)	C(17)-C(18)	1.419(8)
Li(3)-O(2)#1	2.038(8)	C(18)-C(19)	1.524(9)
Li(3)-Li(4)	2.527(1)	C(19)-C(20)	1.393(1)
Li(3)-Li(1)#1	2.558(1)	C(21A)-C(22A)	1.404(2)
Li(3)-Li(5)	3.060(1)	C(21B)-C(22B)	1.94(4)
Li(3)-Li(4)#1	3.242(1)	C(23A)-C(24)	1.407(2)
Li(4)-O(3)#1	1.872(8)	C(23B)-C(24)	1.339(1)
Li(4)-O(2)#1	1.892(9)	C(25A)-C(26A)	1.34(3)
Li(4)-Li(2)#1	2.461(1)	C(25B)-C(26B)	1.80(4)
Li(4)-Si(1)#1	2.889(7)	C(27A)-C(28A)	2.11(4)
Li(4)-Li(3)#1	3.242(1)	C(27B)-C(28B)	1.53(4)
O(3)-Si(1)-N(2)	103.7(2)	C(13)-Si(1)-Li(4)#1	142.0(2)
O(3)-Si(1)-C(13)	110.7(2)	C(14)-Si(1)-Li(4)#1	78.3(3)
N(2)-Si(1)-C(13)	113.7(2)	Li(2)-Si(1)-Li(4)#1	51.9(2)
O(3)-Si(1)-C(14)	108.6(2)	O(3)-Si(1)-Li(5)	93.7(2)
N(2)-Si(1)-C(14)	113.8(3)	N(2)-Si(1)-Li(5)	40.2(2)
C(13)-Si(1)-C(14)	106.4(3)	C(13)-Si(1)-Li(5)	81.9(3)
O(3)-Si(1)-Li(2)	57.6(2)	C(14)-Si(1)-Li(5)	150.8(3)
N(2)-Si(1)-Li(2)	48.6(2)	Li(2)-Si(1)-Li(5)	63.8(2)
C(13)-Si(1)-Li(2)	141.2(3)	Li(4)#1-Si(1)-Li(5)	112.8(2)
C(14)-Si(1)-Li(2)	112.4(3)	O(3)-Si(1)-Li(3)	34.2(2)
O(3)-Si(1)-Li(4)#1	37.2(2)	N(2)-Si(1)-Li(3)	83.3(2)
N(2)-Si(1)-Li(4)#1	97.4(2)	C(13)-Si(1)-Li(3)	95.0(2)

C(14)-Si(1)-Li(3)	142.7(2)	Li(2)-O(1)-Li(3)	75.7(3)
Li(2)-Si(1)-Li(3)	53.5(2)	Li(4)-O(1)-Li(3)	73.1(3)
Li(4)#1-Si(1)-Li(3)	66.4(2)	Li(1)-O(1)-Li(3)	129.4(3)
Li(5)-Si(1)-Li(3)	60.9(2)	C(17)-O(2)-Li(4)#1	114.7(4)
O(1)-Si(2)-N(1)	103.8(2)	C(17)-O(2)-Li(2)	110.4(4)
O(1)-Si(2)-C(15)	110.6(2)	Li(4)#1-O(2)-Li(2)	78.5(3)
N(1)-Si(2)-C(15)	114.1(2)	C(17)-O(2)-Li(1)	122.3(4)
O(1)-Si(2)-C(16)	108.3(2)	Li(4)#1-O(2)-Li(1)	122.8(3)
N(1)-Si(2)-C(16)	113.2(2)	Li(2)-O(2)-Li(1)	77.8(3)
C(15)-Si(2)-C(16)	106.8(3)	C(17)-O(2)-Li(3)#1	118.8(3)
O(1)-Si(2)-Li(3)	58.3(2)	Li(4)#1-O(2)-Li(3)#1	79.9(3)
N(1)-Si(2)-Li(3)	48.6(2)	Li(2)-O(2)-Li(3)#1	130.8(3)
C(15)-Si(2)-Li(3)	143.1(3)	Li(1)-O(2)-Li(3)#1	77.8(3)
C(16)-Si(2)-Li(3)	110.1(3)	Si(1)-O(3)-Li(4)#1	111.0(3)
O(1)-Si(2)-Li(4)	37.5(2)	Si(1)-O(3)-Li(3)	117.2(3)
N(1)-Si(2)-Li(4)	99.5(2)	Li(4)#1-O(3)-Li(3)	117.8(4)
C(15)-Si(2)-Li(4)	140.4(2)	Si(1)-O(3)-Li(1)#1	146.3(3)
C(16)-Si(2)-Li(4)	76.4(2)	Li(4)#1-O(3)-Li(1)#1	78.4(3)
Li(3)-Si(2)-Li(4)	53.4(2)	Li(3)-O(3)-Li(1)#1	82.3(3)
O(1)-Si(2)-Li(2)	33.3(2)	Si(1)-O(3)-Li(2)	85.7(2)
N(1)-Si(2)-Li(2)	83.0(2)	Li(4)#1-O(3)-Li(2)	71.3(3)
C(15)-Si(2)-Li(2)	96.7(3)	Li(3)-O(3)-Li(2)	75.5(3)
C(16)-Si(2)-Li(2)	141.3(2)	Li(1)#1-O(3)-Li(2)	127.3(3)
Li(3)-Si(2)-Li(2)	53.7(2)	C(21B)-O(4)-C(21A)	66.9(1)
Li(4)-Si(2)-Li(2)	66.1(2)	C(21B)-O(4)-C(23A)	76.3(1)
O(1)-Si(2)-Li(5)	92.6(2)	C(21A)-O(4)-C(23A)	108.3(8)
N(1)-Si(2)-Li(5)	40.6(2)	C(21B)-O(4)-C(23B)	121.4(1)
C(15)-Si(2)-Li(5)	82.8(3)	C(21A)-O(4)-C(23B)	87.3(9)
C(16)-Si(2)-Li(5)	151.4(2)	C(23A)-O(4)-C(23B)	63.0(1)
Li(3)-Si(2)-Li(5)	64.2(2)	C(21B)-O(4)-Li(5)	120.6(1)
Li(4)-Si(2)-Li(5)	113.7(2)	C(21A)-O(4)-Li(5)	124.4(6)
Li(2)-Si(2)-Li(5)	60.3(2)	C(23A)-O(4)-Li(5)	127.2(7)
Si(2)-O(1)-Li(2)	118.6(3)	C(23B)-O(4)-Li(5)	117.4(8)
Si(2)-O(1)-Li(4)	111.0(3)	C(27A)-O(5)-C(25B)	73.1(1)
Li(2)-O(1)-Li(4)	117.5(4)	C(27A)-O(5)-C(27B)	73.4(1)
Si(2)-O(1)-Li(1)	144.9(3)	C(25B)-O(5)-C(27B)	108.1(2)
Li(2)-O(1)-Li(1)	82.1(3)	C(27A)-O(5)-C(25A)	100.4(1)
Li(4)-O(1)-Li(1)	78.1(3)	C(25B)-O(5)-C(25A)	43.5(1)
Si(2)-O(1)-Li(3)	85.0(2)	C(27B)-O(5)-C(25A)	84.6(1)

C(27A)-O(5)-Li(1)	129.5(1)	O(5)-Li(1)-Li(4)#1	150.3(4)
C(25B)-O(5)-Li(1)	131.3(1)	O(2)-Li(1)-Li(4)#1	27.5(2)
C(27B)-O(5)-Li(1)	119.2(1)	Li(4)-Li(1)-Li(4)#1	74.0(3)
C(25A)-O(5)-Li(1)	128.0(9)	Li(2)-Li(1)-Li(4)#1	45.5(3)
C(7)-N(1)-Si(2)	126.3(3)	Li(3)#1-Li(1)-Li(4)#1	46.9(2)
C(7)-N(1)-Li(3)	125.5(4)	O(1)-Li(2)-O(2)	98.5(3)
Si(2)-N(1)-Li(3)	92.3(3)	O(1)-Li(2)-N(2)	128.8(4)
C(7)-N(1)-Li(5)	104.9(3)	O(2)-Li(2)-N(2)	132.4(4)
Si(2)-N(1)-Li(5)	106.5(3)	O(1)-Li(2)-O(3)	101.7(4)
Li(3)-N(1)-Li(5)	96.9(3)	O(2)-Li(2)-O(3)	94.7(3)
C(1)-N(2)-Si(1)	126.2(3)	N(2)-Li(2)-O(3)	73.8(3)
C(1)-N(2)-Li(5)	101.5(4)	O(1)-Li(2)-Li(4)#1	109.1(4)
Si(1)-N(2)-Li(5)	107.0(3)	O(2)-Li(2)-Li(4)#1	48.9(3)
C(1)-N(2)-Li(2)	128.2(4)	N(2)-Li(2)-Li(4)#1	103.1(4)
Si(1)-N(2)-Li(2)	92.8(3)	O(3)-Li(2)-Li(4)#1	46.1(2)
Li(5)-N(2)-Li(2)	96.4(3)	O(1)-Li(2)-Li(1)	50.2(3)
O(1)-Li(1)-O(3)#1	98.4(4)	O(2)-Li(2)-Li(1)	51.7(3)
O(1)-Li(1)-O(5)	119.9(4)	N(2)-Li(2)-Li(1)	168.2(5)
O(3)#1-Li(1)-O(5)	119.4(4)	O(3)-Li(2)-Li(1)	117.9(4)
O(1)-Li(1)-O(2)	94.9(3)	Li(4)#1-Li(2)-Li(1)	87.3(3)
O(3)#1-Li(1)-O(2)	95.6(4)	O(1)-Li(2)-Li(3)	59.5(3)
O(5)-Li(1)-O(2)	122.8(4)	O(2)-Li(2)-Li(3)	115.0(4)
O(1)-Li(1)-Li(4)	49.5(3)	N(2)-Li(2)-Li(3)	89.6(3)
O(3)#1-Li(1)-Li(4)	49.0(3)	O(3)-Li(2)-Li(3)	45.4(2)
O(5)-Li(1)-Li(4)	135.8(5)	Li(4)#1-Li(2)-Li(3)	79.6(3)
O(2)-Li(1)-Li(4)	101.4(4)	Li(1)-Li(2)-Li(3)	97.9(4)
O(1)-Li(1)-Li(2)	47.7(2)	O(1)-Li(2)-Si(1)	128.0(4)
O(3)#1-Li(1)-Li(2)	114.7(4)	O(2)-Li(2)-Si(1)	111.0(3)
O(5)-Li(1)-Li(2)	125.9(4)	N(2)-Li(2)-Si(1)	38.6(2)
O(2)-Li(1)-Li(2)	50.5(3)	O(3)-Li(2)-Si(1)	36.68(1)
Li(4)-Li(1)-Li(2)	81.2(3)	Li(4)#1-Li(2)-Si(1)	67.5(3)
O(1)-Li(1)-Li(3)#1	114.9(4)	Li(1)-Li(2)-Si(1)	153.1(4)
O(3)#1-Li(1)-Li(3)#1	47.9(3)	Li(3)-Li(2)-Si(1)	69.3(3)
O(5)-Li(1)-Li(3)#1	125.2(4)	O(1)-Li(2)-Si(2)	28.1(2)
O(2)-Li(1)-Li(3)#1	51.2(3)	O(2)-Li(2)-Si(2)	126.2(3)
Li(4)-Li(1)-Li(3)#1	81.1(4)	N(2)-Li(2)-Si(2)	101.4(3)
Li(2)-Li(1)-Li(3)#1	92.3(4)	O(3)-Li(2)-Si(2)	102.0(3)
O(1)-Li(1)-Li(4)#1	76.9(3)	Li(4)#1-Li(2)-Si(2)	129.3(4)
O(3)#1-Li(1)-Li(4)#1	78.0(3)	Li(1)-Li(2)-Si(2)	75.5(3)

Li(3)-Li(2)-Si(2)	57.0(2)	O(1)-Li(3)-Li(2)	44.7(2)
Si(1)-Li(2)-Si(2)	112.7(2)	Li(4)-Li(3)-Li(2)	78.0(3)
O(1)-Li(2)-Li(5)	87.2(3)	Li(1)#1-Li(3)-Li(2)	96.0(3)
O(2)-Li(2)-Li(5)	173.4(4)	O(3)-Li(3)-Si(2)	127.8(4)
N(2)-Li(2)-Li(5)	41.6(2)	N(1)-Li(3)-Si(2)	39.2(2)
O(3)-Li(2)-Li(5)	80.9(3)	O(2)#1-Li(3)-Si(2)	109.6(3)
Li(4)#1-Li(2)-Li(5)	126.1(4)	O(1)-Li(3)-Si(2)	36.7(1)
Li(1)-Li(2)-Li(5)	134.7(4)	Li(4)-Li(3)-Si(2)	67.1(3)
Li(3)-Li(2)-Li(5)	65.2(3)	Li(1)#1-Li(3)-Si(2)	150.7(3)
Si(1)-Li(2)-Li(5)	62.6(2)	Li(2)-Li(3)-Si(2)	69.4(3)
Si(2)-Li(2)-Li(5)	59.9(2)	O(3)-Li(3)-Si(1)	28.6(2)
O(1)-Li(2)-Li(4)	31.3(2)	N(1)-Li(3)-Si(1)	100.8(3)
O(2)-Li(2)-Li(4)	79.2(3)	O(2)#1-Li(3)-Si(1)	125.4(3)
N(2)-Li(2)-Li(4)	139.1(4)	O(1)-Li(3)-Si(1)	101.5(3)
O(3)-Li(2)-Li(4)	79.1(3)	Li(4)-Li(3)-Si(1)	128.2(3)
Li(4)#1-Li(2)-Li(4)	77.9(3)	Li(1)#1-Li(3)-Si(1)	75.7(3)
Li(1)-Li(2)-Li(4)	48.0(3)	Li(2)-Li(3)-Si(1)	57.2(2)
Li(3)-Li(2)-Li(4)	49.9(3)	Si(2)-Li(3)-Si(1)	112.9(3)
Si(1)-Li(2)-Li(4)	114.1(3)	O(3)-Li(3)-Li(5)	86.6(3)
Si(2)-Li(2)-Li(4)	55.1(2)	N(1)-Li(3)-Li(5)	41.9(2)
Li(5)-Li(2)-Li(4)	104.7(3)	O(2)#1-Li(3)-Li(5)	172.4(4)
O(3)-Li(3)-N(1)	128.5(4)	O(1)-Li(3)-Li(5)	79.9(3)
O(3)-Li(3)-O(2)#1	97.2(3)	Li(4)-Li(3)-Li(5)	125.1(4)
N(1)-Li(3)-O(2)#1	133.7(4)	Li(1)#1-Li(3)-Li(5)	134.6(4)
O(3)-Li(3)-O(1)	100.7(3)	Li(2)-Li(3)-Li(5)	64.3(3)
N(1)-Li(3)-O(1)	74.0(3)	Si(2)-Li(3)-Li(5)	63.0(2)
O(2)#1-Li(3)-O(1)	92.8(3)	Si(1)-Li(3)-Li(5)	59.2(2)
O(3)-Li(3)-Li(4)	107.4(3)	O(3)-Li(3)-Li(4)#1	30.7(2)
N(1)-Li(3)-Li(4)	103.8(4)	N(1)-Li(3)-Li(4)#1	137.4(4)
O(2)#1-Li(3)-Li(4)	47.5(2)	O(2)#1-Li(3)-Li(4)#1	78.3(3)
O(1)-Li(3)-Li(4)	45.7(2)	O(1)-Li(3)-Li(4)#1	77.7(3)
O(3)-Li(3)-Li(1)#1	49.8(3)	Li(4)-Li(3)-Li(4)#1	76.8(3)
N(1)-Li(3)-Li(1)#1	170.1(4)	Li(1)#1-Li(3)-Li(4)#1	47.7(3)
O(2)#1-Li(3)-Li(1)#1	51.0(3)	Li(2)-Li(3)-Li(4)#1	48.3(3)
O(1)-Li(3)-Li(1)#1	115.6(3)	Si(2)-Li(3)-Li(4)#1	112.8(3)
Li(4)-Li(3)-Li(1)#1	85.4(3)	Si(1)-Li(3)-Li(4)#1	54.7(2)
O(3)-Li(3)-Li(2)	59.1(3)	Li(5)-Li(3)-Li(4)#1	102.3(3)
N(1)-Li(3)-Li(2)	89.5(3)	O(3)#1-Li(4)-O(1)	104.8(4)
O(2)#1-Li(3)-Li(2)	112.1(3)	O(3)#1-Li(4)-O(2)#1	114.9(4)

O(1)-Li(4)-O(2)#1	113.3(4)	Li(3)-Li(4)-Li(3)#1	103.2(3)
O(3)#1-Li(4)-Li(1)	52.6(3)	Si(1)#1-Li(4)-Li(3)#1	58.89(2)
O(1)-Li(4)-Li(1)	52.3(3)	Si(2)-Li(4)-Li(3)#1	124.1(3)
O(2)#1-Li(4)-Li(1)	135.8(4)	Li(2)-Li(4)-Li(3)#1	69.1(2)
O(3)#1-Li(4)-Li(2)#1	62.6(3)	O(3)#1-Li(4)-Li(1)#1	98.0(3)
O(1)-Li(4)-Li(2)#1	133.3(4)	O(1)-Li(4)-Li(1)#1	96.9(3)
O(2)#1-Li(4)-Li(2)#1	52.7(3)	O(2)#1-Li(4)-Li(1)#1	29.7(2)
Li(1)-Li(4)-Li(2)#1	103.3(4)	Li(1)-Li(4)-Li(1)#1	106.0(3)
O(3)#1-Li(4)-Li(3)	134.5(4)	Li(2)#1-Li(4)-Li(1)#1	47.2(3)
O(1)-Li(4)-Li(3)	61.2(3)	Li(3)-Li(4)-Li(1)#1	47.7(3)
O(2)#1-Li(4)-Li(3)	52.6(3)	Si(1)#1-Li(4)-Li(1)#1	107.2(3)
Li(1)-Li(4)-Li(3)	102.7(4)	Si(2)-Li(4)-Li(1)#1	106.5(3)
Li(2)#1-Li(4)-Li(3)	94.7(4)	Li(2)-Li(4)-Li(1)#1	70.0(3)
O(3)#1-Li(4)-Si(1)#1	31.8(2)	Li(3)#1-Li(4)-Li(1)#1	70.6(2)
O(1)-Li(4)-Si(1)#1	131.5(4)	O(4)-Li(5)-N(2)	123.1(5)
O(2)#1-Li(4)-Si(1)#1	108.0(3)	O(4)-Li(5)-N(1)	120.9(4)
Li(1)-Li(4)-Si(1)#1	80.3(3)	N(2)-Li(5)-N(1)	116.0(4)
Li(2)#1-Li(4)-Si(1)#1	60.6(2)	O(4)-Li(5)-C(1)	94.3(4)
Li(3)-Li(4)-Si(1)#1	154.8(4)	N(2)-Li(5)-C(1)	30.41(2)
O(3)#1-Li(4)-Si(2)	130.7(4)	N(1)-Li(5)-C(1)	143.0(4)
O(1)-Li(4)-Si(2)	31.5(2)	O(4)-Li(5)-C(7)	94.6(3)
O(2)#1-Li(4)-Si(2)	107.1(3)	N(2)-Li(5)-C(7)	140.7(4)
Li(1)-Li(4)-Si(2)	79.4(3)	N(1)-Li(5)-C(7)	28.9(2)
Li(2)#1-Li(4)-Si(2)	153.5(4)	C(1)-Li(5)-C(7)	171.0(3)
Li(3)-Li(4)-Si(2)	59.4(2)	O(4)-Li(5)-Si(1)	129.4(4)
Si(1)#1-Li(4)-Si(2)	144.3(3)	N(2)-Li(5)-Si(1)	32.7(2)
O(3)#1-Li(4)-Li(2)	92.5(3)	N(1)-Li(5)-Si(1)	100.9(3)
O(1)-Li(4)-Li(2)	31.3(2)	C(1)-Li(5)-Si(1)	57.6(2)
O(2)#1-Li(4)-Li(2)	94.3(3)	C(7)-Li(5)-Si(1)	115.2(3)
Li(1)-Li(4)-Li(2)	50.8(3)	O(4)-Li(5)-Si(2)	125.6(4)
Li(2)#1-Li(4)-Li(2)	102.1(3)	N(2)-Li(5)-Si(2)	101.6(3)
Li(3)-Li(4)-Li(2)	52.0(3)	N(1)-Li(5)-Si(2)	32.8(2)
Si(1)#1-Li(4)-Li(2)	124.3(3)	C(1)-Li(5)-Si(2)	117.9(3)
Si(2)-Li(4)-Li(2)	58.8(2)	C(7)-Li(5)-Si(2)	56.8(2)
O(3)#1-Li(4)-Li(3)#1	31.5(2)	Si(1)-Li(5)-Si(2)	105.0(2)
O(1)-Li(4)-Li(3)#1	92.6(3)	O(4)-Li(5)-Li(2)	154.3(4)
O(2)#1-Li(4)-Li(3)#1	95.0(3)	N(2)-Li(5)-Li(2)	42.0(2)
Li(1)-Li(4)-Li(3)#1	51.2(3)	N(1)-Li(5)-Li(2)	77.8(3)
Li(2)#1-Li(4)-Li(3)#1	52.1(3)	C(1)-Li(5)-Li(2)	65.3(2)

C(7)-Li(5)-Li(2)	106.4(3)	N(1)-C(7)-C(8)	120.5(5)
Si(1)-Li(5)-Li(2)	53.5(2)	C(12)-C(7)-C(8)	114.6(4)
Si(2)-Li(5)-Li(2)	59.8(2)	N(1)-C(7)-Li(5)	46.2(3)
O(4)-Li(5)-Li(3)	155.0(4)	C(12)-C(7)-Li(5)	121.2(4)
N(2)-Li(5)-Li(3)	77.9(3)	C(8)-C(7)-Li(5)	102.1(4)
N(1)-Li(5)-Li(3)	41.2(2)	C(9)-C(8)-C(7)	121.7(6)
C(1)-Li(5)-Li(3)	108.1(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(6)
C(7)-Li(5)-Li(3)	62.9(2)	C(11)-C(10)-C(9)	119.0(6)
Si(1)-Li(5)-Li(3)	59.9(2)	C(10)-C(11)-C(12)	121.7(6)
Si(2)-Li(5)-Li(3)	52.8(2)	C(11)-C(12)-C(7)	122.5(6)
Li(2)-Li(5)-Li(3)	50.5(2)	C(18)-C(17)-O(2)	115.4(5)
C(2)-C(1)-N(2)	121.0(5)	C(17)-C(18)-C(19)	115.3(7)
C(2)-C(1)-C(6)	114.9(5)	C(20)-C(19)-C(18)	117.2(9)
N(2)-C(1)-C(6)	124.1(5)	C(22A)-C(21A)-O(4)	101.2(1)
C(2)-C(1)-Li(5)	103.9(4)	O(4)-C(21B)-C(22B)	99.7(2)
N(2)-C(1)-Li(5)	48.1(3)	C(24)-C(23A)-O(4)	112.4(1)
C(6)-C(1)-Li(5)	116.7(4)	C(24)-C(23B)-O(4)	110.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.8(6)	C(23B)-C(24)-C(23A)	72.5(1)
C(2)-C(3)-C(4)	120.6(7)	C(26A)-C(25A)-O(5)	107.7(2)
C(5)-C(4)-C(3)	117.8(7)	O(5)-C(25B)-C(26B)	82.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)	122.1(7)	O(5)-C(27A)-C(28A)	81.0(2)
C(5)-C(6)-C(1)	121.9(6)	C(28B)-C(27B)-O(5)	94(2)
N(1)-C(7)-C(12)	124.9(5)		

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 -x+2, -y+1, -z

Tabelle 5. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **24**. Der Exponent hat die Form:
 $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	78(1)	78(1)	72(1)	-9(1)	36(1)	2(1)
Si(2)	72(1)	70(1)	85(1)	3(1)	37(1)	-5(1)
O(1)	67(2)	70(2)	80(2)	-2(2)	37(2)	-1(2)
O(2)	55(2)	85(2)	71(2)	-2(2)	23(2)	-1(2)
O(3)	73(2)	71(2)	65(2)	-2(2)	32(2)	3(2)
O(4)	104(3)	152(4)	94(3)	-1(3)	49(2)	-17(3)
O(5)	152(4)	121(4)	163(4)	33(3)	71(3)	49(3)
N(1)	59(2)	77(3)	82(2)	-1(2)	35(2)	-4(2)
N(2)	68(2)	86(3)	61(2)	-1(2)	24(2)	4(2)
Li(1)	69(5)	84(6)	91(5)	0(4)	38(4)	2(4)
Li(2)	71(5)	88(6)	82(5)	-3(4)	39(4)	-3(4)
Li(3)	68(5)	83(5)	81(5)	0(4)	37(4)	-7(4)
Li(4)	72(5)	90(6)	74(5)	-2(4)	32(4)	-11(4)
Li(5)	81(5)	102(6)	83(5)	3(5)	47(4)	2(5)
C(1)	65(3)	98(4)	73(3)	0(3)	24(3)	4(3)
C(2)	106(4)	138(5)	81(4)	0(4)	13(3)	32(4)
C(3)	154(7)	163(7)	106(6)	20(6)	-3(5)	41(6)
C(4)	142(7)	190(9)	76(5)	0(5)	-1(4)	1(6)
C(5)	135(6)	175(7)	67(4)	-17(4)	25(4)	12(5)
C(6)	101(4)	130(5)	67(3)	-5(3)	23(3)	10(4)
C(7)	68(3)	93(4)	74(3)	-9(3)	32(2)	-12(3)
C(8)	82(4)	100(4)	114(4)	-3(3)	40(3)	3(3)
C(9)	76(4)	152(7)	162(6)	-18(5)	51(4)	7(4)
C(10)	71(4)	177(8)	168(7)	-46(6)	55(4)	-37(5)
C(11)	90(4)	131(6)	169(6)	-27(5)	68(4)	-39(4)
C(12)	87(4)	96(4)	133(5)	-19(3)	62(3)	-24(3)
C(13)	119(4)	135(5)	100(4)	8(4)	59(4)	47(4)
C(14)	159(6)	106(5)	112(5)	-23(4)	48(4)	-40(4)
C(15)	113(4)	101(4)	148(5)	37(4)	63(4)	13(4)
C(16)	108(4)	96(4)	133(5)	-32(4)	54(4)	-26(3)
C(17)	80(4)	157(6)	91(4)	-24(4)	33(3)	-20(4)
C(18)	87(5)	264(1)	159(7)	12(7)	24(5)	-21(6)
C(19)	92(5)	313(1)	183(9)	-36(8)	18(6)	-16(7)
C(20)	111(7)	560(3)	261(1)	-87(2)	58(8)	-42(1)

7.4 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur des Lithiumclusters 24

Der Lithiumcluster besteht aus vier Moleküleinheiten $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})\text{Li})\text{OLi}]$, zwei Einheiten $[\text{BuOLi}]$ und vier Diethylether-Molekülen. Das Grundgerüst der Verbindung 24 stellt einen Polycyclus aus Silizium, Sauerstoff, Stickstoff- und Lithiumatomen dar (Abb.16).

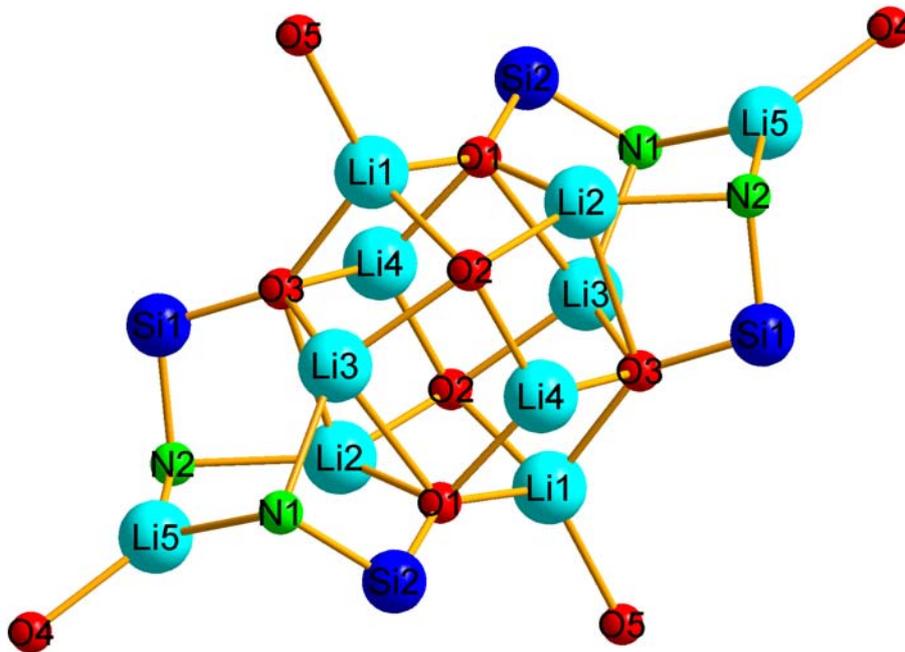


Abb.16. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 24 mit dem zentralen Cluster

Das Innere des Moleküls besteht aus acht Lithiumatomen, die einen leicht verzerrten Kubus darstellen, wobei jede Fläche des Lithiumkubus mit einem Sauerstoffatom flächenzentriert überspannt ist (Abb.17). Vier der Sauerstoffatome gehören der $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})\text{Li})\text{OLi})$ -Einheit und zwei sind der $[\text{BuOLi}]$ -Einheit zuzuordnen.

Die Stickstoffatome des Clusters besitzen alle eine tetraedrische Koordinationsfigur, welche durch Bindungen zu je zwei Lithiumatomen und einem Siliziumatom sowie zu dem am Stickstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom der Phenylgruppe zustande kommt.

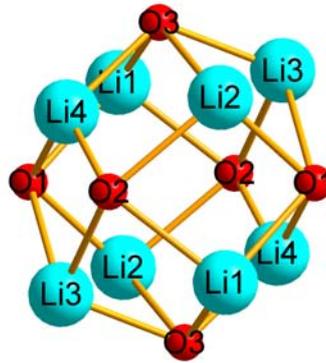


Abb.17 Lithiumkubus mit flächenzentrierten Sauerstoffatomen

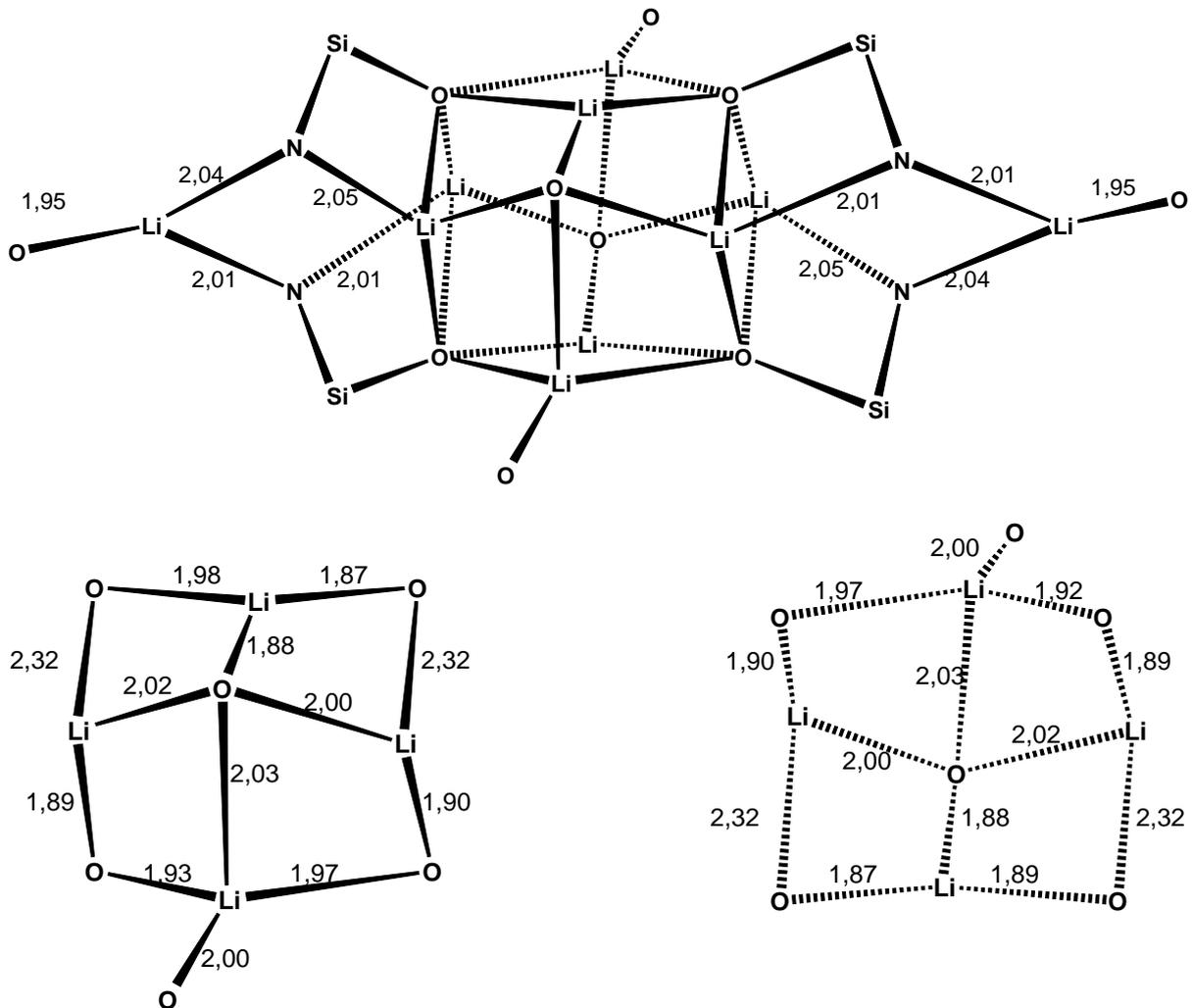


Abb.18 Li-O und Li-N Abstände in Å in Verbindung 24

Die Li-N-Abstände zeigen hier mit einem Mittelwert von 2,045 Å (Bereich 2,035 Å bis 2,057 Å) aus der Literatur bekannte Abstände (2.00 bis 2.06 Å) [100-103]. Die Li-O-Abstände sind mit einem Mittelwert von 1,93 Å (1,895 bis 2,030 Å) mit literaturbekannten Lithiumoxiden vergleichbar [104-107].

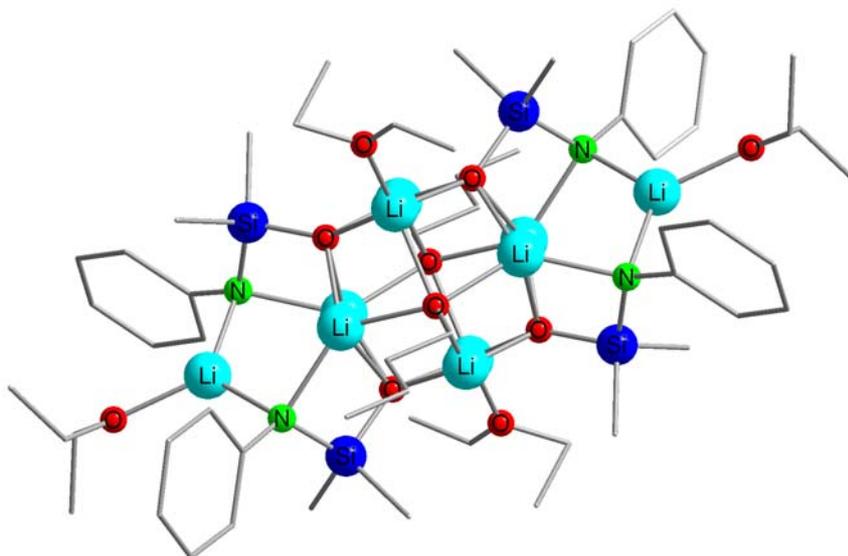


Abb.19. Molekülstruktur von **24**. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome weggelassen

8. Allgemeines zu Magnesiumorganylen

Grundlegende Arbeiten zu organischen Magnesiumverbindungen wurden bereits um die Jahrhundertwende von den französischen Chemikern Ph. Barbier [80] und Grignard [81] durchgeführt. Darin wird über die Einwirkung von Organylhalogeniden auf aktiviertes Magnesium in Donorlösungsmitteln (Diethylether oder Tetrahydrofuran) berichtet. Die dabei erhaltenen Verbindungen werden als Grignardverbindungen des Typus RMgX [82] (R = Kohlenwasserstoff, X = Halogen) bezeichnet. Wegen der großen Bedeutung dieser Substanzklasse für die organische Synthese folgte eine ungeahnt schnelle Entwicklung.

1920 waren 500 Arbeiten über diese Substanzklasse in der Literatur beschrieben [83]. Bereits 30 Jahre später betrug diese Zahl schon 13000 [84]. Weniger rasch war die Entwicklung der im Jahre 1903 entdeckten Substanzklasse der Magnesiumamide [85]. 1962 waren kaum mehr als 100 Verbindungen diesen Typs bekannt [86]. Eine erste Strukturbeschreibung eines Magnesiumamides wurde sogar erst 1969 veröffentlicht [87].

9. Allgemeine Darstellung der Verbindungen $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-Ph})_2\text{Mg}]_2$ 25, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2$ *Dioxan 26 und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-}^i\text{Pr})_2\text{Mg}]_2$ 27

Nach der erfolgreichen Synthese der Ligandensysteme 7, 8, und 9 (Abb.20) erfolgt die Umsetzung mit äquimolaren Mengen Magnesiumdiethyldioxanat [88]. Dabei wird der entsprechende Ligand in Ether vorgelegt und bei -78°C (Trockeneis/Aceton-Gemisch) das Magnesiumdiethyldioxanat langsam zugetropft. Spontan entwickelt sich ein Gas (Ethan).

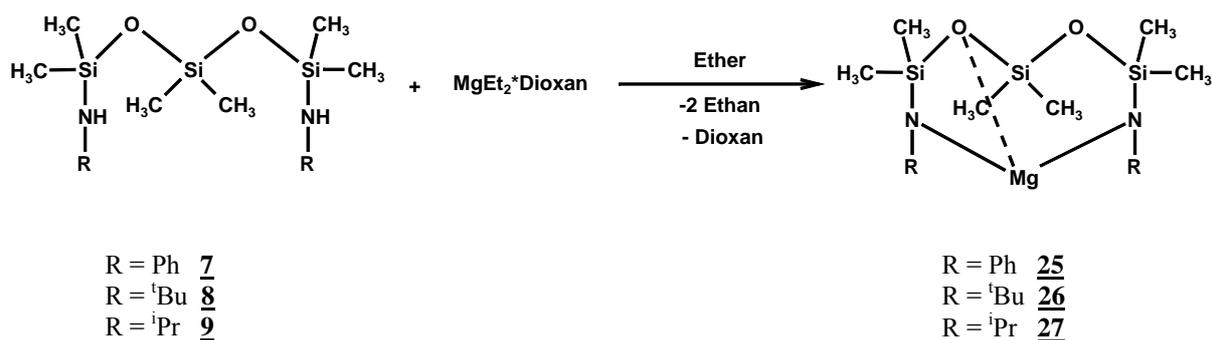


Abb.20. Synthese der Verbindungen 25, 26, 27

Nach der Zugabe von Magnesiumdiethyldioxanat wird das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht und zwei Stunden gerührt. Man erhält die entsprechende Magnesiumverbindung entsprechend Abbildung 20.

10. Die Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe}_2\text{SiN-Ph})_2\text{Mg}]_2$ 25

10.1. Die Strukturbestimmung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe}_2\text{SiN-Ph})_2\text{Mg}]_2$ 25

Durch Umkristallisation aus Toluol kann man geeignete Einkristalle der Verbindung 25 für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Auf einem Diffraktometer des Typs Image Plate werden anhand ausgewählter Reflexe die Gitterkonstanten bestimmt und anschließend die Intensitäten von 11784 unabhängigen Reflexen gemessen. Anhand der Auslöschungsgesetze ergibt sich die Raumgruppe $P2_1/n$ im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturaufklärung erfolgt mittels direkter Methoden. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome werden mit Differenzfouriersynthese bestimmt. Allen Atomen werden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Anschließend werden die Wasserstoffatome der Methylgruppe mit einem festen Abstand von $0,96 \text{ \AA}$ unter Beachtung einer idealen Tetraedersymmetrie mit dem

benachbarten Kohlenstoffatom verfeinert. Auch die Wasserstoffatome der Phenylreste werden in geometrisch sinnvolle Lagen (ideale Phenylgruppe) mit den benachbarten Kohlenstoffatomen weiter verfeinert. Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von Verbindung **25** sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tabellen 7 bis 9 zusammengefasst.

Tabelle 6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **25**.

Identifizierungscode	sh2185	
Summenformel	$C_{36} H_{56} Mg_2 N_4 O_4 Si_6$	
Molmasse	826.01	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	a = 12.6817(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.1090(6) Å	$\beta = 104.577(3)^\circ$
	c = 14.8056(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2200.40(19) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	1.247 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.259 mm ⁻¹	
F(000)	880	
Kristallgröße	0.43 x 0.38 x 0.14 mm ³	
Gemessene Theta-Bereich	4.01 to 38.39°.	
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 21, -19 ≤ k ≤ 21, -25 ≤ l ≤ 25	
Anzahl gemessene Reflexe	40018	
Unabhängige Reflexe	11784 [R(int) = 0.0764]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 38.39°	95.8 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11784 / 0 / 241	
Güte des Fits über F ²	1.026	
Endgültige R-werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1210	
R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0808, wR2 = 0.1392	
Restelektronendichte	0.771 and -0.698 e.Å ⁻³	

Tabelle 7. Lage der Nichtwasserstoffatome in 25. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 25. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3337(1)	2631(1)	-47(1)	14(1)
Si(2)	3375(1)	1374(1)	1871(1)	13(1)
Si(3)	5710(1)	2273(1)	-41(1)	14(1)
Mg	4555(1)	322(1)	772(1)	12(1)
N(2)	4259(1)	298(1)	2031(1)	15(1)
N(1)	5877(1)	886(1)	277(1)	13(1)
O(1)	4381(1)	2411(1)	-485(1)	16(1)
O(2)	3483(1)	1664(1)	773(1)	14(1)
C(1)	3378(1)	4021(1)	486(1)	23(1)
C(2)	2074(1)	2426(1)	-972(1)	21(1)
C(3)	3803(1)	2594(1)	2643(1)	23(1)
C(4)	1924(1)	1056(1)	1808(1)	22(1)
C(5)	6148(1)	3183(1)	999(1)	21(1)
C(6)	6417(1)	2704(1)	-939(1)	22(1)
C(7)	6963(1)	668(1)	840(1)	14(1)
C(8)	7183(1)	616(1)	1813(1)	19(1)
C(9)	8235(1)	417(1)	2353(1)	24(1)
C(10)	9090(1)	258(1)	1935(1)	25(1)
C(11)	8885(1)	309(1)	969(1)	23(1)
C(12)	7836(1)	518(1)	425(1)	18(1)
C(13)	4586(1)	-386(1)	2803(1)	14(1)
C(14)	4156(1)	-329(1)	3588(1)	18(1)
C(15)	4510(1)	-1041(1)	4344(1)	22(1)
C(16)	5296(1)	-1837(1)	4344(1)	24(1)
C(17)	5731(1)	-1909(1)	3577(1)	23(1)
C(18)	5389(1)	-1198(1)	2822(1)	19(1)

Tabelle 8. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **25**.

Si(1)-O(1)	1.6360(9)	Mg-O(2)	2.1189(9)
Si(1)-O(2)	1.6622(9)	Mg-Mg#1	2.8997(8)
Si(1)-C(2)	1.8436(1)	N(2)-C(13)	1.3877(2)
Si(1)-C(1)	1.8543(1)	N(1)-C(7)	1.4426(1)
Si(2)-N(2)	1.6964(1)	N(1)-Mg#1	2.1040(1)
Si(2)-O(2)	1.7023(9)	C(7)-C(8)	1.3990(2)
Si(2)-C(4)	1.8589(1)	C(7)-C(12)	1.4061(2)
Si(2)-C(3)	1.8629(1)	C(8)-C(9)	1.3935(2)
Si(2)-Mg	2.7814(5)	C(9)-C(10)	1.390(2)
Si(3)-O(1)	1.6563(9)	C(10)-C(11)	1.389(2)
Si(3)-N(1)	1.7422(1)	C(11)-C(12)	1.3944(2)
Si(3)-C(6)	1.8558(1)	C(13)-C(14)	1.4052(2)
Si(3)-C(5)	1.8616(1)	C(13)-C(18)	1.4098(2)
Si(3)-Mg	3.1720(5)	C(14)-C(15)	1.3940(2)
Mg-N(2)	1.9915(1)	C(15)-C(16)	1.387(2)
Mg-N(1)#1	2.1040(1)	C(16)-C(17)	1.384(2)
Mg-N(1)	2.1057(1)	C(17)-C(18)	1.3901(2)
O(1)-Si(1)-O(2)	102.9(5)	N(1)-Si(3)-C(5)	110.9(6)
O(1)-Si(1)-C(2)	108.7(6)	C(6)-Si(3)-C(5)	109.2(6)
O(2)-Si(1)-C(2)	111.4(5)	O(1)-Si(3)-Mg	72.9(3)
O(1)-Si(1)-C(1)	112.2(6)	N(1)-Si(3)-Mg	38.4(3)
O(2)-Si(1)-C(1)	110.1(6)	C(6)-Si(3)-Mg	146.5(5)
C(2)-Si(1)-C(1)	111.3(6)	C(5)-Si(3)-Mg	101.4(5)
N(2)-Si(2)-O(2)	94.7(5)	N(2)-Mg-N(1)#1	127.3(4)
N(2)-Si(2)-C(4)	117.3(6)	N(2)-Mg-N(1)	133.2(4)
O(2)-Si(2)-C(4)	108.2(6)	N(1)#1-Mg-N(1)	92.9(4)
N(2)-Si(2)-C(3)	116.3(6)	N(2)-Mg-O(2)	74.9(4)
O(2)-Si(2)-C(3)	110.0(6)	N(1)#1-Mg-O(2)	119.0(4)
C(4)-Si(2)-C(3)	109.1(6)	N(1)-Mg-O(2)	108.6(4)
N(2)-Si(2)-Mg	45.2(4)	N(2)-Mg-Si(2)	37.2(3)
O(2)-Si(2)-Mg	49.6(3)	N(1)#1-Mg-Si(2)	132.2(3)
C(4)-Si(2)-Mg	123.2(5)	N(1)-Mg-Si(2)	130.4(3)
C(3)-Si(2)-Mg	127.3(5)	O(2)-Mg-Si(2)	37.7(3)
O(1)-Si(3)-N(1)	104.4(4)	N(2)-Mg-Mg#1	159.5(4)
O(1)-Si(3)-C(6)	108.3(6)	N(1)#1-Mg-Mg#1	46.5(3)
N(1)-Si(3)-C(6)	114.7(6)	N(1)-Mg-Mg#1	46.4(3)
O(1)-Si(3)-C(5)	109.3(5)	O(2)-Mg-Mg#1	125.7(3)

Si(2)-Mg-Mg#1	163.3(2)	Si(1)-O(2)-Mg	119.6(5)
N(2)-Mg-Si(3)	125.4(3)	Si(2)-O(2)-Mg	92.8(4)
N(1)#1-Mg-Si(3)	107.3(3)	C(8)-C(7)-C(12)	118.0(1)
N(1)-Mg-Si(3)	30.9(3)	C(8)-C(7)-N(1)	121.1(1)
O(2)-Mg-Si(3)	77.7(3)	C(12)-C(7)-N(1)	120.9(1)
Si(2)-Mg-Si(3)	104.4(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.8(1)
Mg#1-Mg-Si(3)	65.9(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.7(1)
C(13)-N(2)-Si(2)	128.6(9)	C(11)-C(10)-C(9)	119.2(1)
C(13)-N(2)-Mg	133.8(8)	C(10)-C(11)-C(12)	120.5(1)
Si(2)-N(2)-Mg	97.6(5)	C(11)-C(12)-C(7)	120.9(1)
C(7)-N(1)-Si(3)	111.5(7)	N(2)-C(13)-C(14)	123.7(1)
C(7)-N(1)-Mg#1	109.4(7)	N(2)-C(13)-C(18)	119.8(1)
Si(3)-N(1)-Mg#1	118.6(5)	C(14)-C(13)-C(18)	116.5(1)
C(7)-N(1)-Mg	117.9(8)	C(15)-C(14)-C(13)	121.4(1)
Si(3)-N(1)-Mg	110.7(5)	C(16)-C(15)-C(14)	121.0(1)
Mg#1-N(1)-Mg	87.1(4)	C(17)-C(16)-C(15)	118.6(1)
Si(1)-O(1)-Si(3)	134.7(6)	C(16)-C(17)-C(18)	120.8(1)
Si(1)-O(2)-Si(2)	145.2(6)	C(17)-C(18)-C(13)	121.7(1)

Symmetrieoptionen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 -x+1,-y,-z

Tabelle 9. Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **25**. Der Exponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	16(1)	10(1)	15(1)	1(1)	3(1)	1(1)
Si(2)	15(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
Si(3)	16(1)	11(1)	15(1)	0(1)	6(1)	-3(1)
Mg	14(1)	10(1)	13(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
N(2)	17(1)	15(1)	14(1)	2(1)	5(1)	3(1)
N(1)	14(1)	11(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
O(1)	17(1)	17(1)	15(1)	1(1)	5(1)	0(1)
O(2)	18(1)	13(1)	14(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(1)	26(1)	13(1)	30(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
C(2)	20(1)	18(1)	22(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C(3)	31(1)	20(1)	20(1)	-5(1)	9(1)	-3(1)
C(4)	17(1)	25(1)	25(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
C(5)	22(1)	16(1)	23(1)	-5(1)	4(1)	-3(1)
C(6)	27(1)	19(1)	26(1)	2(1)	14(1)	-4(1)
C(7)	15(1)	12(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(8)	20(1)	18(1)	17(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(9)	24(1)	22(1)	21(1)	3(1)	-2(1)	0(1)
C(10)	19(1)	20(1)	33(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
C(11)	15(1)	21(1)	33(1)	-5(1)	6(1)	-1(1)
C(12)	15(1)	18(1)	22(1)	-5(1)	7(1)	-3(1)
C(13)	15(1)	14(1)	13(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
C(14)	22(1)	19(1)	14(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(15)	28(1)	22(1)	15(1)	3(1)	5(1)	-5(1)
C(16)	26(1)	21(1)	20(1)	7(1)	-2(1)	-4(1)
C(17)	20(1)	18(1)	27(1)	6(1)	1(1)	2(1)
C(18)	18(1)	17(1)	22(1)	3(1)	6(1)	2(1)

10.2. Beschreibung und Diskussion der Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Ph}))_2\text{Mg}]_2$ 25

Das Grundgerüst der Verbindung 25 besteht aus zwei Moleküleinheiten, die durch intermolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen den Stickstoffatomen und Magnesiumatomen miteinander verknüpft sind. Als einziges Symmetrieelement ist ein Inversionszentrum vorhanden, die Molekülsymmetrie beträgt daher C_i . Die zentrosymmetrische Einheit besteht jeweils aus einem Achtring der durch die koordinative Bindung des Sauerstoffatoms O(2) bzw. O(2') mit dem Magnesium in einen Bicyclus geteilt wird (Vierring/Sechsring). Das koordinative Sauerstoffatom ist sp^2 -hybridisiert. Die Vierringe liegen in zueinander parallelen Ebenen. Die Magnesiumatome erhalten durch jeweils Drei Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom eine verzerrt tetraedrische Koordinationsfigur, die eine Dimerisierung durch eine doppelte Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung unter Bildung eines planaren N_2Mg_2 -Vierrings zur Folge hat. Das Elektronendefizit wird durch eine intramolekulare Koordination eines Sauerstoffatoms O(2) bzw. O(2') am Magnesiumatom ausgeglichen. Dadurch erhält das Magnesiumatom formal Edelgaskonfiguration. Abbildung 21 zeigt den Grundkörper von Verbindung 25.

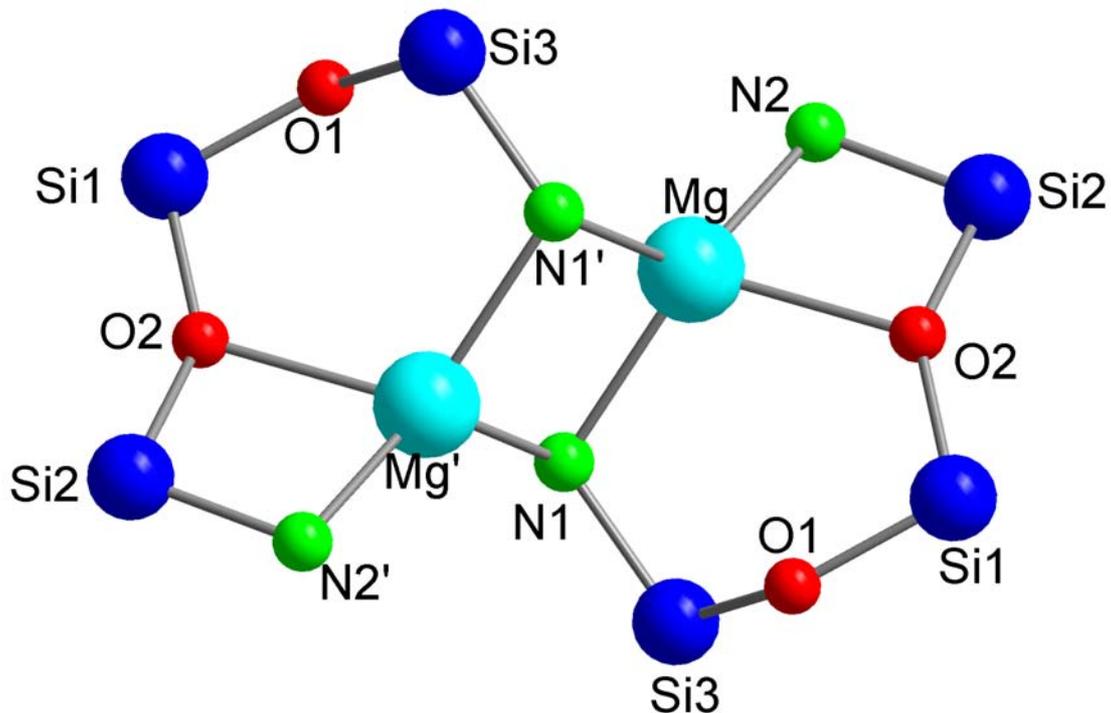


Abb.21 Grundkörper von Verbindung 25. Zur besseren Übersicht sind die Kohlenstoff- sowie die Wasserstoffatome weggelassen.

Ausgehend von den Magnesiumatomen werden je ein gemeinsamer Vierring Mg_2N_2 und zwei weitere Vierringe $MgN(2)Si(2)O(2)$ bzw. $Mg'N(2')Si(2')O(2')$ und Sechsringe $MgO(2)Si(1)O(1)Si(3)N(1)$ bzw. $Mg'O(2')Si(1')O(1')Si(3')N(1')$ aufgespannt. Die Stickstoffatome des zentralen N_2Mg_2 -Vierrings sind vierfach koordiniert, während die Stickstoffatome $N(2)$ und $N(2')$ als trigonal planar zu betrachten sind ($KZ = 3$).

Die $Mg-N(1)/N(1')$ -Bindungslängen bzw. $Mg-N(1)/N(1')$ sind mit $2,106(1)$ Å und $2,104(1)$ Å länger als die $Mg-N(2)$ - bzw. $Mg'-N(2')$ -Bindungen mit $1,991(1)$ Å, was mit der unterschiedlichen Bindungsordnung korreliert. Die relativ kurzen $Mg-N(2)$ - bzw. $Mg'-N(2')$ -Abstände von $1,991(1)$ Å wirken sich auf die Winkel im Polycyclus aus. So befinden sich im Vierring des Bicyclus einer monomeren Einheit folgende zum Tetraederwinkel stark verkleinerte Winkel von $N(2)-Si(2)-O(2) = 94,71^\circ$ und $N(2)-Mg-O(2)$ von $74,83^\circ$. Auch das trigonal planar umgebenes Sauerstoffatom $O(2)$ zeigt eine starke Verkleinerung des Winkels $Mg-O(2)-Si(2)$ auf $92,77^\circ$, welche allerdings wiederum eine Vergrößerung des Winkels $Si(2)-O(2)-Si(1)$ auf $145,2^\circ$ zur Folge hat.

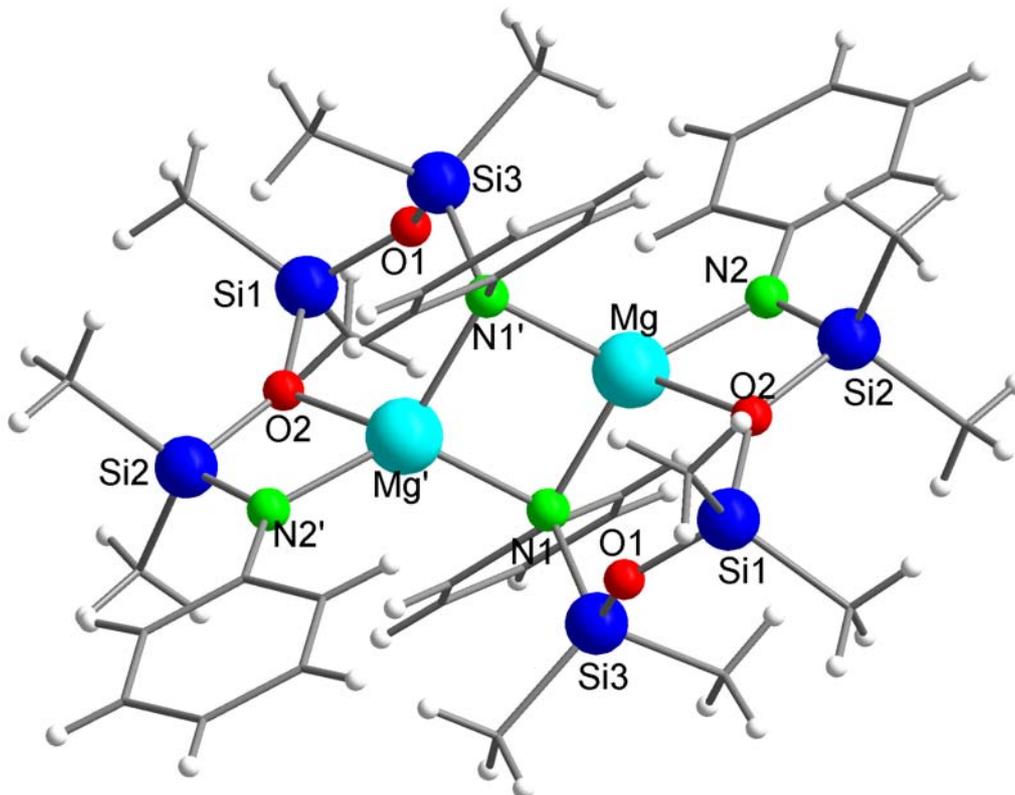


Abb.22. Molekülstruktur von Verbindung 25

10.3. NMR-spektroskopische Untersuchung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Ph}))_2\text{Mg}]_2$ 25

Nach der Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ 7 gemäß Abb. 20 (s.S. 44) mit anschließender Aufarbeitung und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile, bleibt ein weißes Pulver übrig, das sich aus Toluol umkristallisieren lässt. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 25 zeigt im Bereich von $-0,73$ bis $0,55$ ppm viele Signale, die den Protonen der Methylgruppe am Silizium zugeordnet werden können. Allerdings ist die Anzahl der Signale mit der Molekülstruktur nicht in Einklang zu bringen, was den Verdacht nahe legt, dass es sich hier um ein Gleichgewicht zwischen einer monomeren und einer dimeren Form handeln könnte (Abb.22). Durch Zusatz von Pyridin als Donor zu der Verbindung 25 verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Monomers, dadurch vereinfacht sich das ^1H -NMR-Spektrum: Man bekommt zwei Singulets im Verhältnis 1:2 bei $-0,07$ ppm für die Protonen der Methylgruppe am mittleren Silizium und bei $0,51$ ppm für die Protonen der Methylgruppe an den äußeren Siliziumatomen. Die Signale für die aromatischen Protonen erhält man als Multipllett im Bereich von $6,32$ bis $6,85$ ppm.

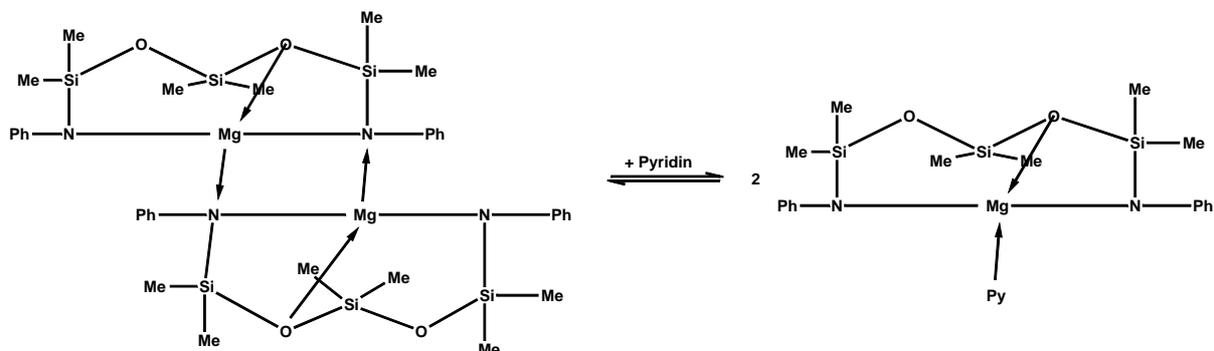
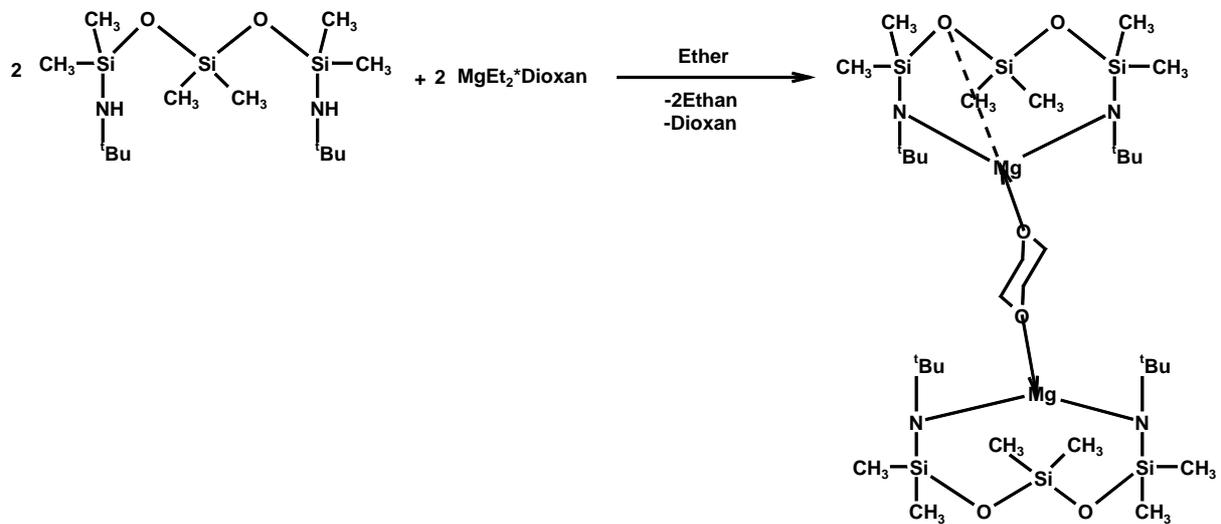


Abb.23 Mögliches Monomer-Dimer-Gleichgewicht von 25 in Lösung

11. Darstellung der Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ **26**



Verbindung **26** wurde gemäß Abb. 20 hergestellt. Nach dem üblichen Aufarbeitungsprozess bleibt eine klare Lösung zurück. Durch Zusatz von Toluol und Aufbewahrung der Lösung im Kühlschrank bilden sich farblose Kristalle der Verbindung **26** mit einer Ausbeute von 30%.

11.1. Die Molekül und Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 26

11.2. Die Strukturbestimmung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 26

Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von 26 werden aus der etherischen Mutterlauge nach Einengen und Zusatz von Toluol erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe P1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgt mit direkten Methoden. Aufgrund der schlechten Kristallqualität war keine bessere Verfeinerung des R-Wertes möglich. Die Lage der Nichtwasserstoffatome liefern Differenzfouriersynthesen. Die Daten zum Kristall und Strukturbestimmung sind aus der Tabelle 10 ersichtlich. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tabellen 11 bis 13 aufgeführt.

Tabelle 10. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 26.

Identifizierungscode	sh2157	
Summenformel	$\text{C}_{32} \text{H}_{80} \text{Mg}_2 \text{N}_4 \text{O}_6 \text{Si}_6$	
Molmasse	834.16	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 11.569(2) \text{ Å}$	$\alpha = 66.89(3)^\circ$
	$b = 15.123(3) \text{ Å}$	$\beta = 71.83(3)^\circ$
	$c = 18.095(4) \text{ Å}$	$\gamma = 68.57(3)^\circ$
Zellvolumen	$2657.5(9) \text{ Å}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	1.042 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.217 mm^{-1}	
F(000)	912	
Kristallgröße	$0.5 \times 0.35 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Gemessene Theta-Bereich	1.93 to 23.98°	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 20$	
Anzahl gemessener Reflexe	16644	
Unabhängige Reflexe	7736 [R(int) = 0.0461]	
Datenvollständigkeit bis $\text{Theta} = 23.98^\circ$	92.9 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	

Daten / Einschränkungen / Parameter	7736 / 0 / 448
Güte des Fits über F^2	1.501
Endgültige R-werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0815$, $wR2 = 0.2076$
R-werte (alle Daten)	$R1 = 0.1032$, $wR2 = 0.2147$
Restelektronendichte	0.905 und -0.386 e.Å ⁻³

Tabelle 11. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in **26**. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh2157. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	965(1)	987(1)	3113(1)	41(1)
Si(2)	3131(1)	414(1)	4116(1)	40(1)
Si(3)	5759(1)	-127(1)	2961(1)	41(1)
Si(4)	536(1)	6491(1)	2761(1)	38(1)
Si(5)	2127(1)	5250(1)	4132(1)	42(1)
Si(6)	5072(1)	5085(1)	3223(1)	47(1)
Mg(1)	3416(1)	5452(1)	2249(1)	34(1)
Mg(2)	3400(1)	1059(1)	2159(1)	33(1)
O(1)	3368(3)	4051(2)	2337(2)	46(1)
O(2)	3496(3)	2511(2)	1784(2)	41(1)
O(3)	4571(3)	413(3)	3612(2)	53(1)
O(4)	2318(3)	835(3)	3391(2)	53(1)
O(5)	1075(3)	5603(3)	3581(2)	43(1)
O(6)	3479(3)	5220(3)	3457(2)	42(1)
N(1)	5203(4)	267(3)	2091(2)	40(1)
N(2)	1613(4)	1219(3)	2107(2)	42(1)
N(3)	5254(4)	5246(3)	2213(2)	39(1)
N(4)	1760(4)	6354(3)	1955(2)	39(1)
C(1)	5921(6)	-57(4)	1355(4)	60(2)
C(2A)	7398(1)	62(1)	1137(9)	67(4)
C(2B)	7288(1)	-364(1)	1242(1)	68(4)
C(3)	5725(13)	-1059(6)	1462(6)	141(5)
C(4)	5419(8)	709(6)	618(4)	86(2)
C(5)	999(6)	1349(5)	1444(3)	55(2)

C(6)	-448(6)	1888(7)	1628(5)	88(2)
C(7)	1164(1)	353(7)	1357(6)	108(3)
C(8)	1619(7)	1981(7)	641(4)	83(2)
C(9)	471(6)	-188(5)	3681(4)	66(2)
C(10)	-290(6)	2018(6)	3462(4)	76(2)
C(11)	3027(7)	-842(5)	4785(4)	77(2)
C(12)	2578(8)	1296(6)	4701(4)	83(2)
C(13)	6189(6)	-1505(4)	3483(4)	67(2)
C(14)	7080(6)	345(5)	2918(4)	63(2)
C(15)	2235(5)	3807(4)	2408(4)	47(1)
C(16)	2403(5)	3385(4)	1749(3)	44(1)
C(17)	4627(5)	2777(4)	1702(3)	46(1)
C(18)	4462(5)	3168(4)	2377(3)	45(1)
C(19)	6429(5)	5340(4)	1589(4)	55(2)
C(20A)	6591(2)	6380(1)	1401(1)	73(4)
C(20B)	6329(2)	6431(1)	1135(1)	74(4)
C(21)	7631(6)	4696(7)	1934(5)	96(3)
C(22)	6447(8)	4991(8)	895(5)	99(3)
C(23)	1680(6)	6912(5)	1086(4)	75(2)
C(24)	940(1)	6378(8)	796(6)	133(4)
C(25)	2939(9)	6664(8)	544(4)	122(4)
C(26A)	1100(2)	7996(1)	874(9)	71(4)
C(26B)	550(2)	7808(1)	943(1)	94(5)
C(27)	-931(5)	6211(5)	2783(4)	66(2)
C(28)	20(6)	7701(4)	2982(4)	64(2)
C(29)	2164(7)	3977(5)	4824(4)	82(2)
C(30)	1849(7)	6130(6)	4691(5)	88(2)
C(31)	5818(7)	3816(6)	3892(4)	87(2)
C(32)	5304(7)	6044(7)	3526(5)	88(2)

Tabelle 12. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **26**.

Si(1)-N(2)	1.685(4)	Mg(1)-O(1)	2.082(4)
Si(1)-O(4)	1.701(4)	Mg(1)-O(6)	2.093(4)
Si(1)-C(9)	1.866(6)	Mg(2)-N(1)	1.982(4)
Si(1)-C(10)	1.867(6)	Mg(2)-N(2)	2.020(4)
Si(1)-Mg(2)	2.824(2)	Mg(2)-O(2)	2.063(3)
Si(2)-O(3)	1.631(4)	Mg(2)-O(4)	2.152(4)
Si(2)-O(4)	1.640(4)	O(1)-C(15)	1.442(6)
Si(2)-C(11)	1.832(6)	O(1)-C(18)	1.461(6)
Si(2)-C(12)	1.836(7)	O(2)-C(16)	1.454(5)
Si(2)-Mg(2)	3.228(2)	O(2)-C(17)	1.454(6)
Si(3)-N(1)	1.691(4)	N(1)-C(1)	1.494(7)
Si(3)-O(3)	1.694(4)	N(2)-C(5)	1.492(7)
Si(3)-C(13)	1.863(6)	N(3)-C(19)	1.484(6)
Si(3)-C(14)	1.879(6)	N(4)-C(23)	1.479(7)
Si(3)-Mg(2)	3.102(2)	C(1)-C(2B)	1.447(2)
Si(4)-O(5)	1.671(4)	C(1)-C(4)	1.496(9)
Si(4)-N(4)	1.706(4)	C(1)-C(3)	1.542(1)
Si(4)-C(28)	1.869(6)	C(1)-C(2A)	1.689(2)
Si(4)-C(27)	1.879(6)	C(5)-C(7)	1.512(1)
Si(4)-Mg(1)	3.134(2)	C(5)-C(8)	1.517(9)
Si(5)-O(5)	1.621(4)	C(5)-C(6)	1.565(9)
Si(5)-O(6)	1.656(4)	C(15)-C(16)	1.494(8)
Si(5)-C(29)	1.832(7)	C(17)-C(18)	1.490(8)
Si(5)-C(30)	1.854(7)	C(19)-C(20B)	1.506(2)
Si(5)-Mg(1)	3.205(2)	C(19)-C(21)	1.531(1)
Si(6)-N(3)	1.701(4)	C(19)-C(22)	1.535(1)
Si(6)-O(6)	1.709(3)	C(19)-C(20A)	1.542(2)
Si(6)-C(32)	1.865(7)	C(23)-C(26A)	1.465(2)
Si(6)-C(31)	1.874(8)	C(23)-C(25)	1.491(1)
Si(6)-Mg(1)	2.765(2)	C(23)-C(26B)	1.501(2)
Mg(1)-N(4)	1.993(4)	C(23)-C(24)	1.667(1)
Mg(1)-N(3)	2.017(4)		
N(2)-Si(1)-O(4)	94.5(2)	C(9)-Si(1)-Mg(2)	124.3(2)
N(2)-Si(1)-C(9)	118.7(3)	C(10)-Si(1)-Mg(2)	126.8(2)
O(4)-Si(1)-C(9)	107.8(3)	O(3)-Si(2)-O(4)	103.5(2)
N(2)-Si(1)-Mg(2)	45.0(2)	O(3)-Si(2)-C(11)	111.9(3)
O(4)-Si(1)-Mg(2)	49.5(1)	O(4)-Si(2)-C(11)	111.2(3)

O(3)-Si(2)-C(12)	108.8(3)	N(3)-Si(6)-O(6)	95.7(2)
O(4)-Si(2)-C(12)	109.7(3)	N(3)-Si(6)-C(32)	119.5(3)
C(11)-Si(2)-C(12)	111.4(3)	O(6)-Si(6)-C(32)	106.7(3)
O(3)-Si(2)-Mg(2)	66.9(2)	N(3)-Si(6)-C(31)	117.9(3)
O(4)-Si(2)-Mg(2)	36.8(1)	O(6)-Si(6)-C(31)	106.7(3)
C(11)-Si(2)-Mg(2)	121.4(3)	C(32)-Si(6)-C(31)	108.2(4)
C(12)-Si(2)-Mg(2)	124.6(2)	N(3)-Si(6)-Mg(1)	46.5(1)
N(1)-Si(3)-O(3)	105.5(2)	O(6)-Si(6)-Mg(1)	49.13(1)
N(1)-Si(3)-C(13)	115.9(3)	C(32)-Si(6)-Mg(1)	125.5(3)
O(3)-Si(3)-C(13)	107.7(3)	C(31)-Si(6)-Mg(1)	124.6(3)
N(1)-Si(3)-C(14)	117.4(3)	N(4)-Mg(1)-N(3)	149.7(2)
O(3)-Si(3)-C(14)	101.1(3)	N(4)-Mg(1)-O(1)	103.5(2)
C(13)-Si(3)-C(14)	107.8(3)	N(3)-Mg(1)-O(1)	103.3(2)
N(1)-Si(3)-Mg(2)	35.4(1)	N(4)-Mg(1)-O(6)	112.2(2)
O(3)-Si(3)-Mg(2)	70.3(1)	N(3)-Mg(1)-O(6)	75.9(2)
C(13)-Si(3)-Mg(2)	124.1(2)	O(1)-Mg(1)-O(6)	101.1(2)
C(14)-Si(3)-Mg(2)	127.8(2)	N(4)-Mg(1)-Si(6)	141.9(1)
O(5)-Si(4)-N(4)	104.7(2)	N(3)-Mg(1)-Si(6)	37.7(1)
O(5)-Si(4)-C(28)	106.2(3)	O(1)-Mg(1)-Si(6)	105.7(1)
N(4)-Si(4)-C(28)	117.0(3)	O(6)-Mg(1)-Si(6)	38.1(1)
O(5)-Si(4)-C(27)	103.6(3)	N(4)-Mg(1)-Si(4)	29.4(1)
N(4)-Si(4)-C(27)	116.6(3)	N(3)-Mg(1)-Si(4)	150.6(1)
C(28)-Si(4)-C(27)	107.3(3)	O(1)-Mg(1)-Si(4)	101.5(1)
O(5)-Si(4)-Mg(1)	70.4(1)	O(6)-Mg(1)-Si(4)	84.1(1)
N(4)-Si(4)-Mg(1)	35.0(1)	Si(6)-Mg(1)-Si(4)	119.3(7)
C(28)-Si(4)-Mg(1)	120.7(2)	N(4)-Mg(1)-Si(5)	88.2(1)
C(27)-Si(4)-Mg(1)	131.5(2)	N(3)-Mg(1)-Si(5)	103.3(1)
O(5)-Si(5)-O(6)	103.9(2)	O(1)-Mg(1)-Si(5)	94.8(1)
O(5)-Si(5)-C(29)	108.4(3)	O(6)-Mg(1)-Si(5)	27.4(1)
O(6)-Si(5)-C(29)	108.9(3)	Si(6)-Mg(1)-Si(5)	65.5(6)
O(5)-Si(5)-C(30)	112.6(3)	Si(4)-Mg(1)-Si(5)	59.0(6)
O(6)-Si(5)-C(30)	110.5(3)	N(1)-Mg(2)-N(2)	149.5(2)
C(29)-Si(5)-C(30)	112.2(4)	N(1)-Mg(2)-O(2)	103.0(2)
O(5)-Si(5)-Mg(1)	68.58(1)	N(2)-Mg(2)-O(2)	103.8(2)
O(6)-Si(5)-Mg(1)	35.6(1)	N(1)-Mg(2)-O(4)	113.8(2)
C(29)-Si(5)-Mg(1)	116.0(3)	N(2)-Mg(2)-O(4)	73.1(2)
C(30)-Si(5)-Mg(1)	128.2(3)	O(2)-Mg(2)-O(4)	103.8(2)
		N(1)-Mg(2)-Si(1)	141.5(1)

N(2)-Mg(2)-Si(1)	36.1(1)	C(23)-N(4)-Mg(1)	119.8(3)
O(2)-Mg(2)-Si(1)	108.2(1)	Si(4)-N(4)-Mg(1)	115.6(2)
O(4)-Mg(2)-Si(1)	37.0(1)	C(2B)-C(1)-N(1)	116.5(8)
N(1)-Mg(2)-Si(3)	29.6(1)	C(2B)-C(1)-C(4)	114.2(8)
N(2)-Mg(2)-Si(3)	150.(1)	N(1)-C(1)-C(4)	109.0(5)
O(2)-Mg(2)-Si(3)	101.7(1)	C(2B)-C(1)-C(3)	98.7(9)
O(4)-Mg(2)-Si(3)	86.0(1)	N(1)-C(1)-C(3)	109.7(6)
Si(1)-Mg(2)-Si(3)	119.6(7)	C(4)-C(1)-C(3)	108.0(6)
N(1)-Mg(2)-Si(2)	88.4(1)	C(2B)-C(1)-C(2A)	22.0(8)
N(2)-Mg(2)-Si(2)	99.9(1)	N(1)-C(1)-C(2A)	107.9(7)
O(2)-Mg(2)-Si(2)	101.8(1)	C(4)-C(1)-C(2A)	101.1(8)
O(4)-Mg(2)-Si(2)	27.2(1)	C(3)-C(1)-C(2A)	120.4(8)
Si(1)-Mg(2)-Si(2)	63.8(6)	N(2)-C(5)-C(7)	111.4(5)
Si(3)-Mg(2)-Si(2)	59.4(5)	N(2)-C(5)-C(8)	108.5(5)
C(15)-O(1)-C(18)	110.8(4)	C(7)-C(5)-C(8)	108.4(6)
C(15)-O(1)-Mg(1)	124.4(3)	N(2)-C(5)-C(6)	110.3(5)
C(18)-O(1)-Mg(1)	124.7(3)	C(7)-C(5)-C(6)	108.9(6)
C(16)-O(2)-C(17)	110.0(4)	C(8)-C(5)-C(6)	109.3(6)
C(16)-O(2)-Mg(2)	124.6(3)	O(1)-C(15)-C(16)	110.2(4)
C(17)-O(2)-Mg(2)	124.1(3)	O(2)-C(16)-C(15)	110.5(4)
Si(2)-O(3)-Si(3)	141.3(3)	O(2)-C(17)-C(18)	109.6(4)
Si(2)-O(4)-Si(1)	148.6(3)	O(1)-C(18)-C(17)	109.3(4)
Si(2)-O(4)-Mg(2)	116.0(2)	N(3)-C(19)-C(20B)	109.2(7)
Si(1)-O(4)-Mg(2)	93.5(2)	N(3)-C(19)-C(21)	112.7(5)
Si(5)-O(5)-Si(4)	142.8(2)	C(20B)-C(19)-C(21)	117.4(9)
Si(5)-O(6)-Si(6)	150.2(2)	N(3)-C(19)-C(22)	108.8(5)
Si(5)-O(6)-Mg(1)	117.0(2)	C(20B)-C(19)-C(22)	100.2(9)
Si(6)-O(6)-Mg(1)	92.73(2)	C(21)-C(19)-C(22)	107.5(6)
C(1)-N(1)-Si(3)	124.1(3)	N(3)-C(19)-C(20A)	108.5(7)
C(1)-N(1)-Mg(2)	120.4(3)	C(20B)-C(19)-C(20A)	23.1(8)
Si(3)-N(1)-Mg(2)	115.0(2)	C(21)-C(19)-C(20A)	98.5(8)
C(5)-N(2)-Si(1)	126.7(4)	C(22)-C(19)-C(20A)	120.6(8)
C(5)-N(2)-Mg(2)	133.9(3)	C(26A)-C(23)-N(4)	117.2(8)
Si(1)-N(2)-Mg(2)	98.9(2)	C(26A)-C(23)-C(25)	111.4(9)
C(19)-N(3)-Si(6)	125.2(4)	N(4)-C(23)-C(25)	110.5(5)
C(19)-N(3)-Mg(1)	138.3(4)	C(26A)-C(23)-C(26B)	29.1(9)
Si(6)-N(3)-Mg(1)	95.73(2)	N(4)-C(23)-C(26B)	115.4(8)
C(23)-N(4)-Si(4)	124.4(3)	C(25)-C(23)-C(26B)	130.7(9)
		C(26A)-C(23)-C(24)	110.8(9)

N(4)-C(23)-C(24)	107.5(6)	C(26B)-C(23)-C(24)	85.2(1)
C(25)-C(23)-C(24)	97.6(8)		

Tabelle 13. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **26**. Der Exponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	31(1)	49(1)	43(1)	-12(1)	-5(1)	-15(1)
Si(2)	46(1)	47(1)	30(1)	-11(1)	-6(1)	-17(1)
Si(3)	34(1)	38(1)	50(1)	-13(1)	-13(1)	-8(1)
Si(4)	30(1)	37(1)	49(1)	-18(1)	-10(1)	-4(1)
Si(5)	38(1)	52(1)	33(1)	-16(1)	-3(1)	-11(1)
Si(6)	34(1)	67(1)	53(1)	-30(1)	-7(1)	-16(1)
Mg(1)	32(1)	32(1)	39(1)	-15(1)	-6(1)	-8(1)
Mg(2)	36(1)	32(1)	33(1)	-11(1)	-8(1)	-10(1)
O(1)	35(2)	37(2)	73(2)	-27(2)	-12(2)	-6(2)
O(2)	37(2)	28(2)	60(2)	-16(2)	-11(2)	-9(1)
O(3)	50(2)	57(2)	52(2)	-20(2)	-1(2)	-20(2)
O(4)	48(2)	62(2)	55(2)	-16(2)	-15(2)	-23(2)
O(5)	37(2)	48(2)	43(2)	-13(2)	-7(2)	-14(2)
O(6)	37(2)	53(2)	44(2)	-18(2)	-10(2)	-15(2)
N(1)	40(2)	35(2)	47(2)	-17(2)	-13(2)	-6(2)
N(2)	38(2)	47(2)	43(2)	-17(2)	-2(2)	-16(2)
N(3)	32(2)	42(2)	44(2)	-20(2)	3(2)	-14(2)
N(4)	35(2)	39(2)	36(2)	-11(2)	-7(2)	-5(2)
C(1)	64(4)	52(3)	63(4)	-27(3)	-25(3)	3(3)
C(3)	258(2)	75(5)	106(7)	-57(5)	-35(8)	-34(7)
C(4)	102(6)	100(6)	51(4)	-43(4)	-20(4)	3(5)
C(5)	61(4)	68(4)	50(3)	-19(3)	-12(3)	-31(3)
C(6)	61(4)	126(7)	85(5)	-32(5)	-33(4)	-23(4)
C(7)	165(9)	98(6)	98(6)	-31(5)	-58(6)	-52(6)
C(8)	85(5)	126(7)	53(4)	-14(4)	-15(4)	-59(5)
C(9)	67(4)	72(4)	67(4)	-11(3)	-12(3)	-40(3)
C(10)	52(4)	87(5)	77(5)	-35(4)	5(3)	-10(4)
C(11)	70(4)	63(4)	68(4)	2(3)	-4(3)	-20(3)
C(12)	121(6)	90(5)	51(4)	-32(4)	-13(4)	-37(5)

C(13)	66(4)	50(3)	76(4)	-10(3)	-31(3)	-4(3)
C(14)	52(3)	76(4)	74(4)	-24(3)	-23(3)	-21(3)
C(15)	34(3)	40(3)	72(4)	-23(3)	-11(3)	-9(2)
C(16)	38(3)	32(3)	63(3)	-13(2)	-21(3)	-6(2)
C(17)	34(3)	38(3)	67(4)	-19(3)	-5(2)	-13(2)
C(18)	38(3)	30(3)	66(3)	-12(2)	-18(3)	-6(2)
C(19)	39(3)	58(3)	74(4)	-33(3)	11(3)	-25(3)
C(21)	43(4)	132(7)	104(6)	-48(5)	8(4)	-22(4)
C(22)	78(5)	165(8)	73(5)	-68(5)	28(4)	-58(6)
C(23)	68(4)	63(4)	47(3)	5(3)	-13(3)	10(3)
C(24)	191(1)	132(9)	83(6)	-12(6)	-69(7)	-39(8)
C(25)	119(7)	142(8)	38(4)	-7(4)	-4(4)	5(6)
C(27)	43(3)	86(5)	85(5)	-42(4)	-12(3)	-18(3)
C(28)	58(4)	51(3)	82(4)	-38(3)	-11(3)	3(3)
C(29)	77(5)	74(5)	62(4)	8(4)	-11(4)	-18(4)
C(30)	88(5)	120(6)	71(5)	-63(5)	-18(4)	-9(5)
C(31)	60(4)	123(7)	68(4)	-30(4)	-25(3)	-3(4)
C(32)	76(5)	142(7)	97(6)	-78(5)	1(4)	-54(5)

11.3. Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 26

Der asymmetrische Grundkörper der Verbindung 26 besteht aus zwei Moleküleinheiten, die über die Sauerstoffatome eines Dioxan-Moleküls koordinativ miteinander verknüpft sind. Die Einheiten bestehen jeweils aus einem Achtring, der durch die koordinative Bindung des Sauerstoffatoms mit dem Magnesiumatom in ein [2,4]-Bicyclus geteilt wird (Abb.24).

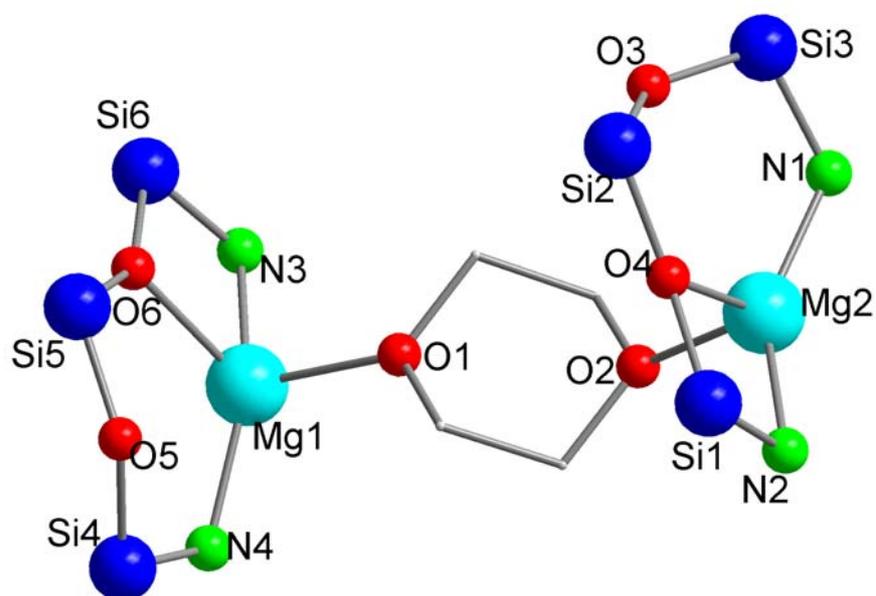


Abb.24 Grundgerüst der Verbindung 26. Zur besseren Übersicht sind die Kohlenstoff- sowie die Wasserstoffatome weggelassen worden. In Verbrückenden Dioxanmolekül sind ebenfalls die Wasserstoffatome weggelassen. Die Kohlenstoffatome stellen die „Ecken“ dar.

Das koordinativ verknüpfte Sauerstoffatom O(6) bzw. O(4) ist sp^2 -hybridisiert (Winkelsumme $359,91^\circ$). Die Magnesiumatome erhalten durch jeweils zwei Stickstoffatome N(1) / N(2) beziehungsweise N(3) / N(4) und jeweils ein Sauerstoffatom O(6) bzw. O(4) eine verzerrt tetraedrische Koordinationsfigur. Das Elektronendefizit am Magnesiumatom wird durch eine intramolekulare Koordination eines Sauerstoffatoms ausgeglichen. Die Mg(2) – N(1) / Mg(1)-N(4)-Abstände sind mit $1,983(7) \text{ \AA}$ bzw. $1,991(8) \text{ \AA}$ kleiner als die Mg(2) – N(2) / Mg(1)-N(3)-Abstände mit Bindungslängen von jeweils $2,019(4) \text{ \AA}$ bzw. $2,016(7) \text{ \AA}$,

was mit der koordinativen Mg-O-Bindung und der Vierringspannung korreliert. Die relativ kurzen Mg-O-Abstände von 2,093(5) Å bzw. 2,153(8) Å in den jeweiligen Bicyclen wirken verkleinernd auf die Winkel in den Vierringen aus: Der O(4)-Si(1)-N(2)-Winkel beträgt 94,52(2)° bzw. der N(2)-Mg(2)-O(4)-Winkel 73,11(2)°.

Auch das sp²-hybridisierte, trigonal planar umgebene Sauerstoffatom zeigt stark verkleinerte Winkel auf Mg(2)-O(4)-Si(1) 93,44(2)° bzw. Mg(2)-N(2)-Si(1) 98,89(2)°.

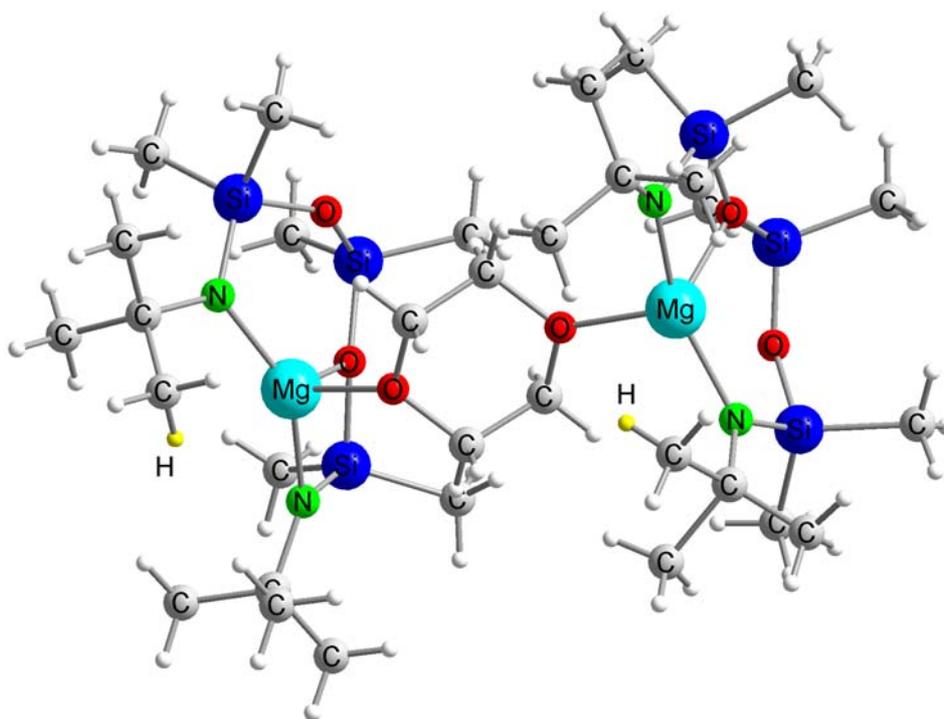


Abb.25. Die Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ **26**

12. Darstellung der Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-}^i\text{Pr})_2\text{Mg}]_2$ 27

Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N-}^i\text{Pr})_2\text{Mg}]_2$ 27 wurde gemäß Abb. 20 (s.S.44) hergestellt. Nach den üblichen Aufarbeitungsschritten und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck bleibt ein weißes Pulver übrig, welches sich in Toluol umkristallisieren lässt. Im ^1H -NMR-Spektrum in D_8 -Toluol sind viele Signale im Bereich von 0,14 ppm bis 1,46 ppm zu erkennen, die der Verbindung 27 nicht zugeordnet werden können. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum gibt es eine Vielzahl an Signalen im Bereich von 1,04 ppm bis 46,79 ppm. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sieht man sechs Signale im Bereich von 5,4 ppm bis $-10,3$ ppm.

Nach Zusatz von Donorlösungsmittel (Pyridin) zu der Probe erhält man wie bei Verbindung 25 im ^1H -NMR zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei $-0,84$ ppm für die Protonen der Methylgruppe am mittleren Silizium und bei 0,43 ppm für die Protonen der Methylgruppe an den äußeren Siliziumatomen. Bei 1,40 ppm erhält man ein Dublett für die Protonen der Methylgruppen der iso-Propyl-Gruppe und bei 3,6 ppm das entsprechende Septett dazu.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Signale bei 1,2 ppm und 5,3 ppm, welche die Resonanzsignale der Kohlenstoffatome der Methylgruppen an den Siliziumatomen darstellen. Zu tieferem Feld kommen bei 31,6 ppm und bei 46,5 ppm die erwarteten Signale für die Kohlenstoffatome der iso-Propyl-Gruppen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Signale bei $-9,1$ ppm für das äußere Siliziumatom und bei $-17,2$ ppm für das mittlere Siliziumatom.

12.1. Die Molekül und Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Mg}]_2$ 27

12.2. Die Strukturbestimmung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Mg}]_2$ 27

An einem durch Umkristallisation aus Toluol enthaltenen Einkristall der Verbindung 27 wird eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe $P2(1)/c$ im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgt mit direkten Methoden. Aufgrund der stark fehlgeordneten Molekülteile im Kristall (Tabelle 15-17), die durch das Modell unzureichend angepasst werden konnten, ließ sich der R-Wert nicht weiter verbessern. Die Lage der Nichtwasserstoffatome liefern Differenzfouriersynthesen. Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind aus der Tabelle 14 ersichtlich. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tabellen 15 bis 17 aufgeführt. Die Atomlagen der Siliziumatome Si(4) bis Si(6), die Sauerstoffatome O(3), O(4) und der Kohlenstoffatome C(13) bis C(18) und C(22) bis C(24) wurden gesplittet.

Tabelle 14. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 27.

Identifizierungscode	shelxs2243	
Summenformel	$\text{C}_{24} \text{H}_{64} \text{Mg}_2 \text{N}_4 \text{O}_4 \text{Si}_6$	
Molmasse	689.95	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2(1)/c$	
Gitter Konstanten	$a = 19.388(4) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.813(2) \text{ Å}$	$\beta = 104.89(3)^\circ$
	$c = 20.616(4) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Zell Volumen	$4176.9(14) \text{ Å}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	1.097 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.260 mm^{-1}	
F(000)	1504	
Kristallgröße	$0.33 \times 0.28 \times 0.08 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	2.17 to 24.00°.	
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 22, -12 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 23$	
Anzahl gemessene Reflexe	25365	

Unabhängige Reflexe	6464 [R(int) = 0.2382]
Datenvollständigkeit bis Theta = 24.00°	98.5 %
Absorptionskorrektur	N/A
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	6464 / 0 / 478
Güte des Fits über F ²	1.195
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1422, wR2 = 0.2336
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1689, wR2 = 0.2424
Restelektronendichte	0.376 and -0.383 e.Å ⁻³

Tabelle 15. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in **27**. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³) für **27**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mg(2)	3198(1)	6135(2)	3469(1)	30(1)
Mg(1)	2198(1)	4836(2)	4078(1)	30(1)
Si(1)	1643(1)	7189(2)	3652(1)	37(1)
Si(2)	597(1)	4920(2)	3113(1)	45(1)
Si(3)	1013(1)	3058(2)	4271(1)	45(1)
Si(4A)	2783(1)	3389(1)	2867(1)	34(3)
Si(4B)	2834(1)	3766(1)	2854(1)	32(3)
Si(5A)	2498(8)	5566(1)	1867(8)	48(3)
Si(5B)	2601(8)	6030(1)	1849(8)	43(2)
Si(6A)	3758(6)	7408(8)	2550(6)	50(2)
Si(6B)	3719(6)	7955(7)	2563(6)	40(2)
O(1)	1336(2)	5767(5)	3379(2)	36(1)
O(2)	789(3)	3589(5)	3485(3)	44(1)
O(3A)	2323(5)	4451(1)	2306(5)	39(3)
O(3B)	2646(6)	5168(1)	2523(5)	37(2)
O(4A)	3010(5)	6467(1)	2422(5)	41(3)
O(4B)	2937(5)	7368(1)	2169(6)	45(3)
N(1)	2501(3)	6747(6)	4044(3)	33(1)
N(2)	1722(3)	3922(6)	4677(3)	41(2)
N(3)	3014(3)	4213(6)	3645(3)	31(1)
N(4)	4017(3)	7108(7)	3315(3)	45(2)
C(1)	1137(4)	7783(8)	4238(5)	53(2)

C(2)	1510(5)	8240(9)	2910(4)	54(2)
C(3)	-168(4)	5709(1)	3335(6)	76(3)
C(4)	429(5)	4675(1)	2202(5)	81(4)
C(5)	213(5)	3192(1)	4622(5)	80(4)
C(6)	1201(5)	1382(9)	4210(6)	79(3)
C(7)	2895(4)	7512(7)	4627(4)	39(2)
C(8)	3051(5)	8835(9)	4421(5)	62(3)
C(9)	3570(4)	6859(1)	5000(4)	55(2)
C(10)	1902(4)	3917(9)	5413(4)	52(2)
C(11)	2659(6)	3459(1)	5724(5)	101(5)
C(12)	1800(7)	5167(1)	5698(5)	90(4)
C(13A)	3630(3)	2880(7)	2650(3)	67(1)
C(13B)	3580(2)	3130(6)	2530(3)	37(8)
C(14A)	2143(1)	2070(2)	2810(1)	52(5)
C(14B)	2092(1)	2670(2)	2543(1)	50(5)
C(15A)	1630(4)	6260(5)	1390(3)	53(1)
C(15B)	1720(4)	6360(7)	1400(4)	90(2)
C(16A)	3037(7)	5165(1)	1267(5)	107(5)
C(17A)	4299(1)	7970(3)	1963(1)	73(7)
C(17B)	4360(1)	6820(3)	2023(1)	97(1)
C(18B)	3521(1)	9580(2)	2705(1)	74(7)
C(18A)	3398(1)	8950(3)	2209(1)	112(1)
C(19)	3514(4)	3574(8)	4213(4)	40(2)
C(20)	4301(4)	3817(1)	4241(5)	69(3)
C(21)	3366(5)	2200(1)	4272(5)	63(3)
C(22A)	4696(1)	7660(3)	3813(1)	57(8)
C(23A)	5359(1)	6880(3)	3767(1)	80(8)
C(24A)	4849(1)	9030(3)	3692(1)	87(9)
C(22B)	4732(1)	7040(2)	3668(1)	45(6)
C(23B)	5204(1)	6160(2)	3380(1)	67(6)
C(24B)	5077(1)	8260(3)	3833(1)	68(7)

Tabelle 16. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **27**.

Mg(2)-N(4)	1.996(6)	Si(4B)-N(3)	1.65(3)
Mg(2)-N(1)	2.120(5)	Si(4B)-O(3B)	1.664(2)
Mg(2)-O(4A)	2.125(1)	Si(4B)-C(14B)	1.85(3)
Mg(2)-N(3)	2.155(6)	Si(4B)-C(13B)	1.86(4)
Mg(2)-O(3B)	2.228(1)	Si(5A)-O(3A)	1.595(2)
Mg(2)-Si(6A)	2.779(1)	Si(5A)-O(4A)	1.632(2)
Mg(2)-Si(4B)	2.864(2)	Si(5A)-C(16A)	1.865(2)
Mg(2)-Mg(1)	2.925(3)	Si(5A)-C(15A)	1.88(6)
Mg(2)-Si(6B)	3.057(1)	Si(5B)-O(4B)	1.652(2)
Mg(2)-Si(4A)	3.239(2)	Si(5B)-O(3B)	1.657(2)
Mg(2)-Si(5B)	3.242(2)	Si(5B)-C(15B)	1.76(8)
Mg(1)-N(2)	1.985(6)	Si(5B)-C(16A)	1.886(2)
Mg(1)-N(3)	2.116(5)	Si(6A)-N(4)	1.561(2)
Mg(1)-O(1)	2.155(5)	Si(6A)-O(4A)	1.735(2)
Mg(1)-N(1)	2.154(7)	Si(6A)-C(18A)	1.87(3)
Mg(1)-Si(1)	2.814(3)	Si(6A)-C(17A)	1.89(2)
Mg(1)-C(19)	2.842(7)	Si(6B)-O(4B)	1.652(2)
Mg(1)-Si(3)	3.098(3)	Si(6B)-N(4)	1.765(1)
Mg(1)-Si(2)	3.230(3)	Si(6B)-C(18B)	1.84(2)
Si(1)-O(1)	1.692(5)	Si(6B)-C(17B)	2.24(3)
Si(1)-N(1)	1.720(6)	N(1)-C(7)	1.497(9)
Si(1)-C(1)	1.854(7)	N(2)-C(10)	1.468(1)
Si(1)-C(2)	1.870(9)	N(3)-C(19)	1.485(1)
Si(2)-O(2)	1.628(6)	N(4)-C(22B)	1.39(3)
Si(2)-O(1)	1.671(5)	N(4)-C(22A)	1.56(3)
Si(2)-C(4)	1.842(9)	C(7)-C(9)	1.512(1)
Si(2)-C(3)	1.867(9)	C(7)-C(8)	1.545(1)
Si(3)-O(2)	1.667(6)	C(10)-C(12)	1.507(2)
Si(3)-N(2)	1.694(7)	C(10)-C(11)	1.525(1)
Si(3)-C(6)	1.859(1)	C(19)-C(21)	1.524(1)
Si(3)-C(5)	1.88(8)	C(19)-C(20)	1.536(1)
Si(4A)-O(3A)	1.71(2)	C(22A)-C(24A)	1.54(4)
Si(4A)-N(3)	1.79(2)	C(22A)-C(23A)	1.56(4)
Si(4A)-C(14A)	1.88(3)	C(22B)-C(24B)	1.48(4)
Si(4A)-C(13A)	1.89(6)	C(22B)-C(23B)	1.54(3)
N(4)-Mg(2)-N(1)	124.9(3)	N(1)-Mg(2)-O(4A)	123.3(4)
N(4)-Mg(2)-O(4A)	71.6(3)	N(4)-Mg(2)-N(3)	135.0(3)

N(1)-Mg(2)-N(3)	92.9(2)	Mg(1)-Mg(2)-Si(4A)	66.3(4)
O(4A)-Mg(2)-N(3)	110.0(4)	Si(6B)-Mg(2)-Si(4A)	116.4(5)
N(4)-Mg(2)-O(3B)	109.3(3)	N(4)-Mg(2)-Si(5B)	86.7(3)
N(1)-Mg(2)-O(3B)	113.9(3)	N(1)-Mg(2)-Si(5B)	118.5(3)
O(4A)-Mg(2)-O(3B)	43.4(4)	O(4A)-Mg(2)-Si(5B)	15.8(3)
N(3)-Mg(2)-O(3B)	68.4(3)	N(3)-Mg(2)-Si(5B)	96.3(2)
N(4)-Mg(2)-Si(6A)	33.3(3)	O(3B)-Mg(2)-Si(5B)	28.2(3)
N(1)-Mg(2)-Si(6A)	130.1(3)	Si(6A)-Mg(2)-Si(5B)	54.2(3)
O(4A)-Mg(2)-Si(6A)	38.6(4)	Si(4B)-Mg(2)-Si(5B)	62.0(5)
N(3)-Mg(2)-Si(6A)	134.7(3)	Mg(1)-Mg(2)-Si(5B)	109.0(2)
O(3B)-Mg(2)-Si(6A)	79.7(4)	Si(6B)-Mg(2)-Si(5B)	58.7(3)
N(4)-Mg(2)-Si(4B)	121.1(5)	Si(4A)-Mg(2)-Si(5B)	65.5(5)
N(1)-Mg(2)-Si(4B)	114.0(5)	N(2)-Mg(1)-N(3)	128.4(3)
O(4A)-Mg(2)-Si(4B)	75.2(6)	N(2)-Mg(1)-O(1)	104.1(2)
N(3)-Mg(2)-Si(4B)	34.9(5)	N(3)-Mg(1)-O(1)	113.7(2)
O(3B)-Mg(2)-Si(4B)	35.4(5)	N(2)-Mg(1)-N(1)	132.2(3)
Si(6A)-Mg(2)-Si(4B)	103.7(5)	N(3)-Mg(1)-N(1)	93.0(2)
N(4)-Mg(2)-Mg(1)	164.3(2)	O(1)-Mg(1)-N(1)	72.6(2)
N(1)-Mg(2)-Mg(1)	47.3(2)	N(2)-Mg(1)-Si(1)	116.2(2)
O(4A)-Mg(2)-Mg(1)	123.9(3)	N(3)-Mg(1)-Si(1)	115.1(2)
N(3)-Mg(2)-Mg(1)	46.2(1)	O(1)-Mg(1)-Si(1)	36.9(2)
O(3B)-Mg(2)-Mg(1)	85.9(3)	N(1)-Mg(1)-Si(1)	37.6(2)
Si(6A)-Mg(2)-Mg(1)	161.6(3)	N(2)-Mg(1)-C(19)	104.4(3)
Si(4B)-Mg(2)-Mg(1)	69.2(5)	N(3)-Mg(1)-C(19)	30.6(2)
N(4)-Mg(2)-Si(6B)	33.2(3)	O(1)-Mg(1)-C(19)	144.3(2)
N(1)-Mg(2)-Si(6B)	119.9(3)	N(1)-Mg(1)-C(19)	102.6(2)
O(4A)-Mg(2)-Si(6B)	43.0(4)	Si(1)-Mg(1)-C(19)	136.6(2)
N(3)-Mg(2)-Si(6B)	145.0(2)	N(2)-Mg(1)-Mg(2)	166.3(2)
O(3B)-Mg(2)-Si(6B)	85.9(4)	N(3)-Mg(1)-Mg(2)	47.3(2)
Si(6A)-Mg(2)-Si(6B)	10.4(3)	O(1)-Mg(1)-Mg(2)	88.5(2)
Si(4B)-Mg(2)-Si(6B)	112.8(5)	N(1)-Mg(1)-Mg(2)	46.3(2)
Mg(1)-Mg(2)-Si(6B)	158.5(2)	Si(1)-Mg(1)-Mg(2)	71.0(8)
N(4)-Mg(2)-Si(4A)	123.4(5)	C(19)-Mg(1)-Mg(2)	66.2(2)
N(1)-Mg(2)-Si(4A)	111.7(5)	N(2)-Mg(1)-Si(3)	29.8(2)
O(4A)-Mg(2)-Si(4A)	78.8(5)	N(3)-Mg(1)-Si(3)	121.1(2)
N(3)-Mg(2)-Si(4A)	31.2(4)	O(1)-Mg(1)-Si(3)	84.4(2)
O(3B)-Mg(2)-Si(4A)	38.6(5)	N(1)-Mg(1)-Si(3)	144.7(2)
Si(6A)-Mg(2)-Si(4A)	107.2(5)	Si(1)-Mg(1)-Si(3)	111.4(9)
Si(4B)-Mg(2)-Si(4A)	3.7(9)	C(19)-Mg(1)-Si(3)	111.5(2)

Mg(2)-Mg(1)-Si(3)	161.4(1)	O(3A)-Si(4A)-N(3)	103.8(9)
N(2)-Mg(1)-Si(2)	82.5(2)	O(3A)-Si(4A)-C(14A)	104.3(2)
N(3)-Mg(1)-Si(2)	117.0(2)	N(3)-Si(4A)-C(14A)	116.4(1)
O(1)-Mg(1)-Si(2)	28.1(1)	O(3A)-Si(4A)-C(13A)	112(2)
N(1)-Mg(1)-Si(2)	100.4(2)	N(3)-Si(4A)-C(13A)	109(3)
Si(1)-Mg(1)-Si(2)	63.4(8)	C(14A)-Si(4A)-C(13A)	111(3)
C(19)-Mg(1)-Si(2)	140.4(2)	O(3A)-Si(4A)-Mg(2)	71.2(6)
Mg(2)-Mg(1)-Si(2)	111.1(1)	N(3)-Si(4A)-Mg(2)	38.7(3)
Si(3)-Mg(1)-Si(2)	57.9(7)	C(14A)-Si(4A)-Mg(2)	144.8(1)
O(1)-Si(1)-N(1)	96.8(3)	C(13A)-Si(4A)-Mg(2)	102(2)
O(1)-Si(1)-C(1)	109.4(3)	N(3)-Si(4B)-O(3B)	96.1(9)
N(1)-Si(1)-C(1)	113.6(4)	N(3)-Si(4B)-C(14B)	118.7(1)
O(1)-Si(1)-C(2)	108.5(4)	O(3B)-Si(4B)-C(14B)	111.7(2)
N(1)-Si(1)-C(2)	117.8(3)	N(3)-Si(4B)-C(13B)	118(2)
C(1)-Si(1)-C(2)	109.7(4)	O(3B)-Si(4B)-C(13B)	107(2)
O(1)-Si(1)-Mg(1)	49.9(2)	C(14B)-Si(4B)-C(13B)	104(2)
N(1)-Si(1)-Mg(1)	49.9(2)	N(3)-Si(4B)-Mg(2)	48.3(4)
C(1)-Si(1)-Mg(1)	109.5(3)	O(3B)-Si(4B)-Mg(2)	50.9(6)
C(2)-Si(1)-Mg(1)	140.0(3)	C(14B)-Si(4B)-Mg(2)	143.9(1)
O(2)-Si(2)-O(1)	104.9(3)	C(13B)-Si(4B)-Mg(2)	111(2)
O(2)-Si(2)-C(4)	108.2(5)	O(3A)-Si(5A)-O(4A)	103.5(1)
O(1)-Si(2)-C(4)	109.0(4)	O(3A)-Si(5A)-C(16A)	116.0(1)
O(2)-Si(2)-C(3)	112.9(4)	O(4A)-Si(5A)-C(16A)	105.1(9)
O(1)-Si(2)-C(3)	109.8(4)	O(3A)-Si(5A)-C(15A)	108(2)
C(4)-Si(2)-C(3)	111.9(5)	O(4A)-Si(5A)-C(15A)	116(2)
O(2)-Si(2)-Mg(1)	67.5(2)	C(16A)-Si(5A)-C(15A)	109(2)
O(1)-Si(2)-Mg(1)	37.4(2)	O(4B)-Si(5B)-O(3B)	103.2(1)
C(4)-Si(2)-Mg(1)	120.9(3)	O(4B)-Si(5B)-C(15B)	105(3)
C(3)-Si(2)-Mg(1)	124.1(4)	O(3B)-Si(5B)-C(15B)	113(3)
O(2)-Si(3)-N(2)	105.5(3)	O(4B)-Si(5B)-C(16A)	119.5(9)
O(2)-Si(3)-C(6)	106.1(5)	O(3B)-Si(5B)-C(16A)	108.6(9)
N(2)-Si(3)-C(6)	115.0(4)	C(15B)-Si(5B)-C(16A)	107(3)
O(2)-Si(3)-C(5)	108.2(4)	O(4B)-Si(5B)-Mg(2)	63.9(6)
N(2)-Si(3)-C(5)	114.4(4)	O(3B)-Si(5B)-Mg(2)	39.5(6)
C(6)-Si(3)-C(5)	107.2(5)	C(15B)-Si(5B)-Mg(2)	125(3)
O(2)-Si(3)-Mg(1)	71.3(2)	C(16A)-Si(5B)-Mg(2)	125.0(8)
N(2)-Si(3)-Mg(1)	35.6(2)	N(4)-Si(6A)-O(4A)	94.0(6)
C(6)-Si(3)-Mg(1)	115.6(3)	N(4)-Si(6A)-C(18A)	123.8(1)
C(5)-Si(3)-Mg(1)	135.6(4)	O(4A)-Si(6A)-C(18A)	104.3(1)

N(4)-Si(6A)-C(17A)	128.8(1)	Si(3)-N(2)-Mg(1)	114.5(3)
O(4A)-Si(6A)-C(17A)	132.0(1)	C(19)-N(3)-Si(4B)	124.9(8)
C(18A)-Si(6A)-C(17A)	71.8(1)	C(19)-N(3)-Si(4A)	115.9(8)
N(4)-Si(6A)-Mg(2)	44.6(3)	Si(4B)-N(3)-Si(4A)	13.3(9)
O(4A)-Si(6A)-Mg(2)	49.9(4)	C(19)-N(3)-Mg(1)	102.9(4)
C(18A)-Si(6A)-Mg(2)	121.5(1)	Si(4B)-N(3)-Mg(1)	121.3(9)
C(17A)-Si(6A)-Mg(2)	166.6(1)	Si(4A)-N(3)-Mg(1)	119.7(8)
O(4B)-Si(6B)-N(4)	106.5(7)	C(19)-N(3)-Mg(2)	118.7(5)
O(4B)-Si(6B)-C(18B)	104.1(1)	Si(4B)-N(3)-Mg(2)	96.8(5)
N(4)-Si(6B)-C(18B)	113.1(1)	Si(4A)-N(3)-Mg(2)	110.1(6)
O(4B)-Si(6B)-C(17B)	95.8(9)	Mg(1)-N(3)-Mg(2)	86.5(2)
N(4)-Si(6B)-C(17B)	93.2(8)	C(22B)-N(4)-Si(6A)	123.8(1)
C(18B)-Si(6B)-C(17B)	140.2(1)	C(22B)-N(4)-C(22A)	28.4(1)
O(4B)-Si(6B)-Mg(2)	69.4(5)	Si(6A)-N(4)-C(22A)	125.5(1)
N(4)-Si(6B)-Mg(2)	38.2(3)	C(22B)-N(4)-Si(6B)	122.9(1)
C(18B)-Si(6B)-Mg(2)	113.8(8)	Si(6A)-N(4)-Si(6B)	19.5(5)
C(17B)-Si(6B)-Mg(2)	105.4(9)	C(22A)-N(4)-Si(6B)	114.1(1)
Si(2)-O(1)-Si(1)	143.7(3)	C(22B)-N(4)-Mg(2)	127.9(1)
Si(2)-O(1)-Mg(1)	114.6(3)	Si(6A)-N(4)-Mg(2)	102.0(5)
Si(1)-O(1)-Mg(1)	93.2(2)	C(22A)-N(4)-Mg(2)	131.8(1)
Si(2)-O(2)-Si(3)	137.1(4)	Si(6B)-N(4)-Mg(2)	108.6(5)
Si(5A)-O(3A)-Si(4A)	137.8(1)	N(1)-C(7)-C(9)	110.3(7)
Si(5B)-O(3B)-Si(4B)	144.6(1)	N(1)-C(7)-C(8)	112.8(6)
Si(5B)-O(3B)-Mg(2)	112.3(8)	C(9)-C(7)-C(8)	111.5(7)
Si(4B)-O(3B)-Mg(2)	93.6(9)	N(2)-C(10)-C(12)	112.3(8)
Si(5A)-O(4A)-Si(6A)	142.3(9)	N(2)-C(10)-C(11)	112.5(7)
Si(5A)-O(4A)-Mg(2)	121.7(7)	C(12)-C(10)-C(11)	109.6(1)
Si(6A)-O(4A)-Mg(2)	91.5(6)	Si(5A)-C(16A)-Si(5B)	16.7(4)
Si(5B)-O(4B)-Si(6B)	138.7(9)	N(3)-C(19)-C(21)	114.8(7)
C(7)-N(1)-Si(1)	117.1(5)	N(3)-C(19)-C(20)	113.0(7)
C(7)-N(1)-Mg(2)	110.8(4)	C(21)-C(19)-C(20)	111.7(7)
Si(1)-N(1)-Mg(2)	120.2(3)	N(3)-C(19)-Mg(1)	46.5(3)
C(7)-N(1)-Mg(1)	126.3(5)	C(21)-C(19)-Mg(1)	107.0(5)
Si(1)-N(1)-Mg(1)	92.5(3)	C(20)-C(19)-Mg(1)	141.3(6)
Mg(2)-N(1)-Mg(1)	86.4(2)	C(24A)-C(22A)-C(23A)	108(2)
C(10)-N(2)-Si(3)	117.1(5)	C(24A)-C(22A)-N(4)	115(2)
C(10)-N(2)-Mg(1)	128.4(5)	C(23A)-C(22A)-N(4)	109(2)
		N(4)-C(22B)-C(24B)	114(2)

N(4)-C(22B)-C(23B) 116(2)

C(24B)-C(22B)-C(23B) 111(2)

Tabelle 17. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **27**. Der Exponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mg(2)	26(1)	36(1)	31(1)	2(1)	12(1)	-2(1)
Mg(1)	27(1)	32(1)	36(1)	0(1)	14(1)	-1(1)
Si(1)	32(1)	35(1)	47(1)	3(1)	19(1)	4(1)
Si(2)	26(1)	55(2)	52(1)	0(1)	6(1)	-3(1)
Si(3)	37(1)	41(1)	62(2)	3(1)	22(1)	-6(1)
Si(4A)	34(5)	34(8)	35(3)	-4(7)	12(3)	8(7)
Si(4B)	32(4)	30(7)	37(4)	-4(6)	13(3)	5(6)
Si(5A)	46(5)	69(8)	29(3)	9(6)	9(3)	8(5)
Si(5B)	43(4)	59(7)	29(3)	5(5)	11(3)	5(5)
Si(6A)	32(3)	73(7)	48(4)	26(6)	15(3)	-3(5)
Si(6B)	39(3)	48(5)	35(3)	3(5)	13(2)	-5(4)
O(1)	24(2)	36(3)	47(3)	1(2)	8(2)	0(2)
O(2)	42(3)	40(3)	50(3)	-5(3)	15(3)	-6(2)
O(3A)	31(6)	49(7)	39(6)	5(6)	12(5)	-2(5)
O(3B)	37(6)	41(7)	34(6)	0(5)	10(5)	5(5)
O(4A)	32(5)	61(9)	31(6)	5(6)	9(5)	-10(5)
O(4B)	37(6)	38(7)	62(7)	10(6)	18(5)	4(5)
N(1)	31(3)	36(4)	36(3)	-6(3)	17(3)	-6(3)
N(2)	37(3)	48(4)	41(3)	2(3)	17(3)	-9(3)
N(3)	26(3)	32(3)	37(3)	1(3)	13(3)	3(2)
N(4)	29(3)	52(4)	57(4)	5(4)	19(3)	-8(3)
C(1)	53(5)	45(5)	73(6)	-1(5)	40(5)	6(4)
C(2)	58(5)	51(6)	60(5)	9(5)	24(5)	7(4)
C(3)	32(4)	70(7)	131(1)	5(7)	28(6)	3(5)
C(4)	57(6)	127(1)	53(6)	-8(7)	3(5)	-36(7)
C(5)	51(5)	110(1)	88(7)	-3(7)	37(5)	-33(6)
C(6)	65(6)	37(6)	124(1)	3(6)	6(6)	-15(5)
C(7)	47(4)	40(5)	37(4)	-11(4)	19(4)	-10(4)
C(8)	76(6)	51(6)	65(6)	-18(5)	33(5)	-29(5)

C(9)	55(5)	67(7)	42(5)	-6(5)	10(4)	-6(5)
C(10)	51(5)	66(6)	44(5)	13(5)	20(4)	-2(5)
C(11)	99(9)	148(1)	55(6)	23(8)	19(6)	47(9)
C(12)	112(9)	109(1)	50(6)	-18(7)	20(6)	32(8)
C(13A)	90(3)	60(3)	50(3)	-14(2)	20(2)	10(2)
C(13B)	24(1)	50(2)	34(1)	-9(2)	9(9)	27(1)
C(14A)	56(1)	47(1)	57(1)	-16(1)	21(1)	-16(1)
C(14B)	48(1)	45(1)	58(1)	-8(1)	18(1)	-12(1)
C(15A)	40(2)	60(2)	50(2)	12(2)	-13(2)	-1(2)
C(15B)	50(2)	150(5)	60(3)	40(3)	-9(2)	-30(2)
C(16A)	159(1)	122(1)	63(7)	24(8)	71(8)	43(1)
C(17A)	60(1)	110(2)	52(1)	2(1)	24(1)	-28(2)
C(17B)	52(1)	200(4)	46(1)	-13(2)	28(1)	-26(2)
C(18B)	86(2)	52(1)	83(2)	-3(1)	19(1)	-22(1)
C(18A)	71(2)	90(2)	170(3)	90(2)	17(2)	2(2)
C(19)	37(4)	45(5)	39(4)	-3(4)	15(3)	4(4)
C(20)	31(4)	113(1)	58(6)	-5(6)	0(4)	11(5)
C(21)	62(6)	64(7)	66(6)	24(5)	22(5)	17(5)
C(22A)	39(1)	80(2)	51(1)	-6(2)	19(1)	-21(2)
C(23A)	38(1)	120(3)	76(2)	35(2)	10(1)	-7(1)
C(24A)	74(2)	80(2)	120(2)	-31(2)	31(2)	-50(2)
C(22B)	26(1)	66(2)	44(1)	16(1)	9(9)	-10(1)
C(23B)	33(1)	93(2)	76(2)	12(1)	17(1)	16(1)
C(24B)	60(2)	80(2)	61(1)	-1(2)	12(1)	-21(2)

12.3. Beschreibung und Diskussion von Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{Mg}_2$ 27

Eine monomere Moleküleinheit von Verbindung 27 bildet durch eine Sauerstoffkoordination zum Magnesium Mg(1)O(1) bzw. Mg(2)O(3) jeweils einen Vierring Mg(2)N(3)Si(4)O(3) bzw. Mg(1)O(1)Si(1)N(1) und einen Sechsring Mg(2)N(4)Si(6)O(4)Si(5)O(3) bzw. Mg(1)O(1)Si(2)O(2)Si(3)N(2) aus, wobei sich die beiden Ringe eine gemeinsame Kante Mg(1)O(1) bzw. Mg(2)O(3) teilen. Der Sechsring hat eine verzerrte Twistform. Der Vierring Mg(1)N(1)Mg(2)N(3) ist planar aufgebaut. Der Elektronenmangel am Magnesium wird durch eine intramolekulare koordinative Bindung eines Sauerstoffatoms und eine intermolekulare Koordination eines Stickstoffatoms einer zweiten Moleküleinheit ausgeglichen. Daraus folgt durch doppelte Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen eine Dimerisierung unter Bildung eines zentralen, planaren N₂-Mg₂-Vierrings. Abb. 26 zeigt den Grundkörper von Verbindung 27. Die beiden Monomere sind hier kantenverknüpft.

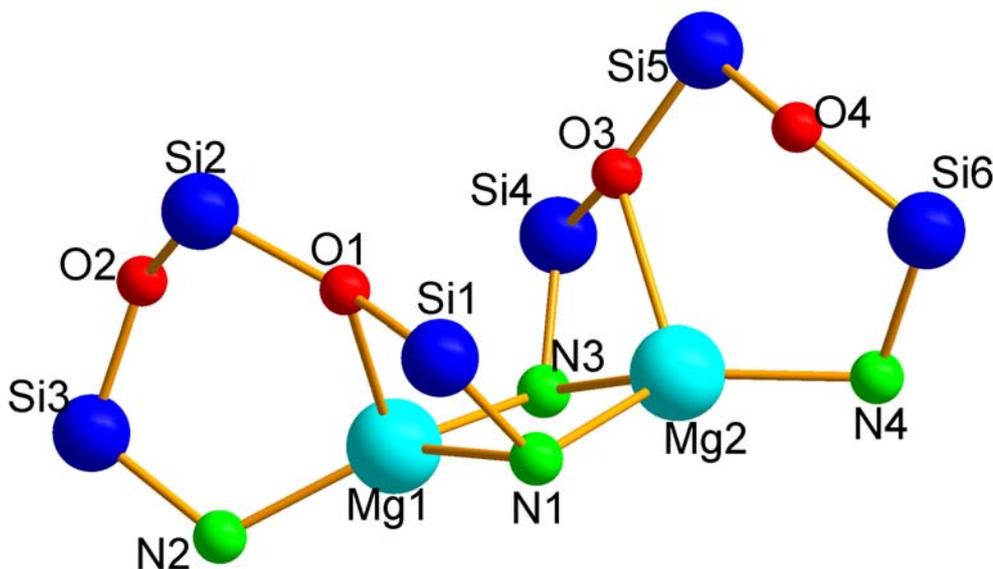


Abb.26.Grundkörper von Verbindung 27. Zur besseren Übersicht sind die Kohlenstoff- sowie die Wasserstoffatome weggelassen.

Die Magnesiumatome erhalten durch drei Stickstoffatome und einen Sauerstoffatom eine verzerrt tetraedrische Koordinationsfigur. Von ihnen ausgehend, werden je ein gemeinsamer Vierring und zwei weitere Ringe (Vierring und Sechsring) aufgespannt. Die Stickstoffatome N(1) und N(3) des zentralen N₂Mg₂-Vierrings sind vierfach koordiniert, während die Stickstoffatome N(2) und N(4) als trigonal planar anzusehen sind. Auch die Sauerstoffatome

sind als sp^2 -hybridisiert zu betrachten. Die Mg- $\lambda^4\text{N}(1)/\lambda^4\text{N}(3)$ -Abstände sind mit 2,154(4) Å und 2,115(5) Å größer als die Mg- $\lambda^3\text{N}(2)$ -Bindungslänge mit 1,985(4) Å und Mg- $\lambda^3\text{N}(4)$ -Bindungslänge mit 1,996(3) Å, was mit der unterschiedlichen Bindungsordnung korreliert[89].

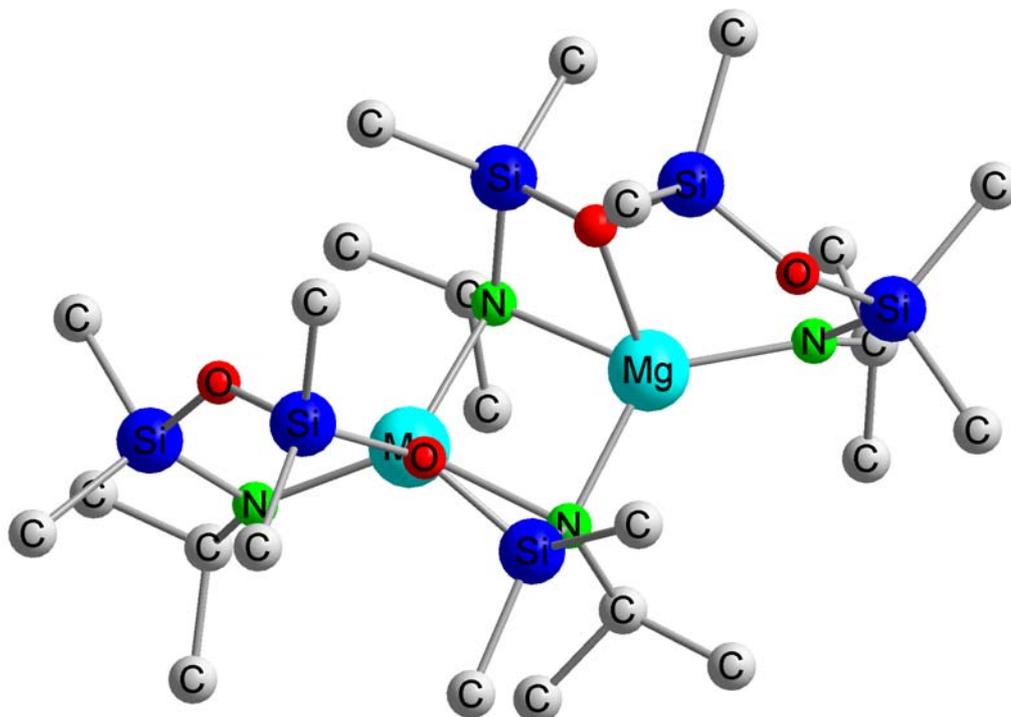


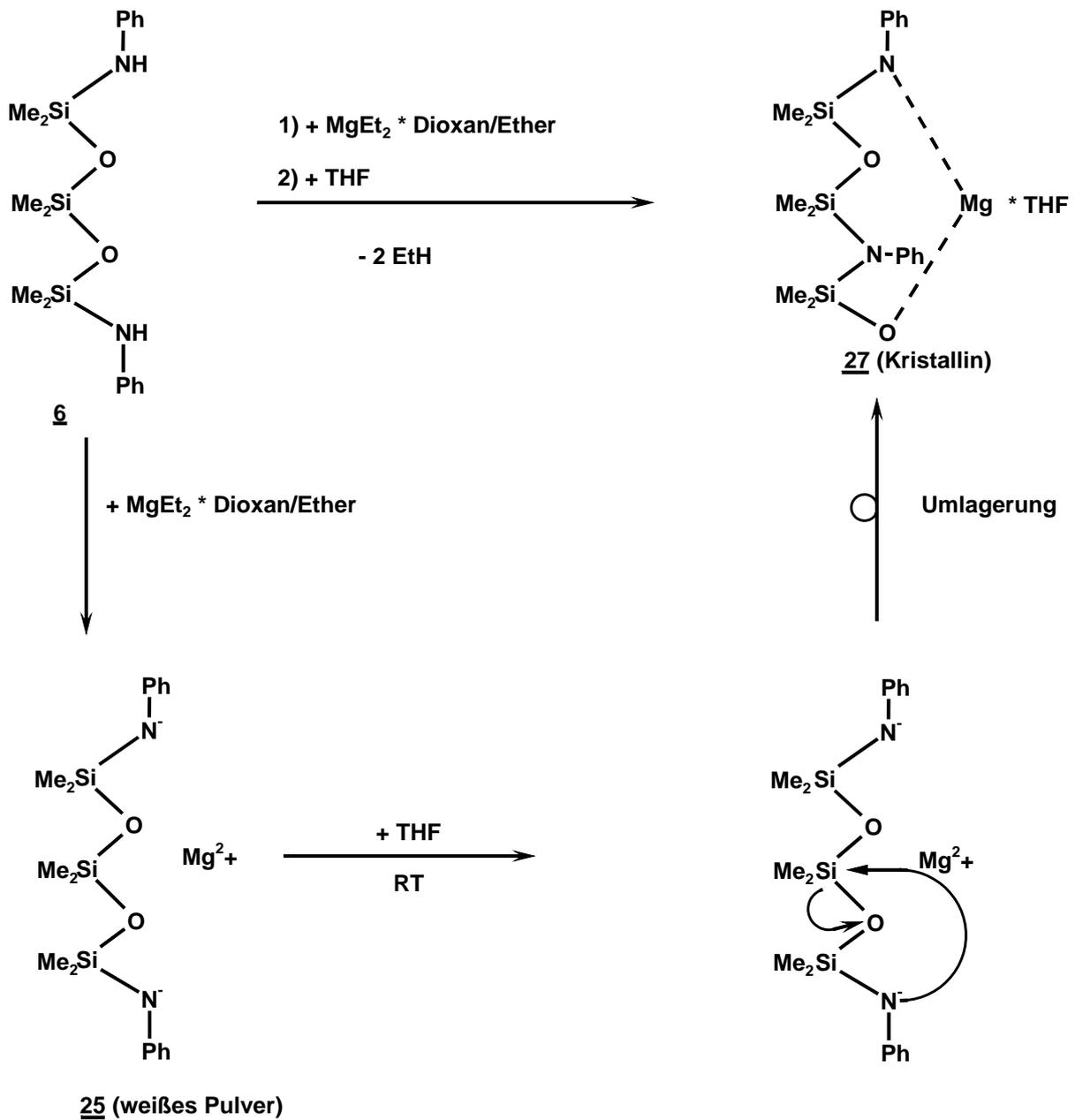
Abb.27. Molekülstruktur von Verbindung 27. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtwegen weggelassen.

Der relativ kurze Mg-O(1)-Abstand von 2,155(6) Å wirkt sich auf die Winkel im Polycyclus aus.

So findet man im Vierring des Bicyclus einer monomeren Einheit folgende zum Tetraederwinkel stark verkleinerte Winkel von O(1)-Si(1)-N(1) mit $96,78(1)^\circ$ und O(1)-Mg(1)-N(1) mit $72,61(7)^\circ$ sowie im Sechsring des Bicyclus eine starke Vergrößerung des Winkels: Mg(1)-O(1)-Si(2) von $114,6(1)^\circ$. Auch das trigonal planar umgebene Sauerstoffatom zeigt stark verkleinerte Winkel von Mg(1)-O(1)-Si(1): $93,24(8)^\circ$ und Mg(1)-O(1)-Si(2): $114,6(1)^\circ$. Der röntgenographisch gefundene Grundkörper von Verbindung 27 zeigt, dass das Magnesiumatom Stickstoffatome gegenüber Sauerstoffatomen zur Koordination bevorzugt. Es wird ein N_3O -Koordinationspolyeder um das Magnesiumatom ausgebildet.

13. Gegenüberstellung der Verbindungen $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_2\text{Mg}]_2$ 25, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 26 und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Mg}]_2$ 27

Wenn man die Moleküleinheiten der Verbindungen $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe}_2\text{SiNPh})_2\text{Mg}]_2$ 25, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe}_2\text{SiN}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 26 und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe}_2\text{SiN}^i\text{Pr})_2\text{Mg}]_2$ 27 betrachtet, fällt auf, dass alle Verbindungen aus jeweils einem Bicyclus (Sechsring, Vierring) bestehen. Ein wesentlicher Unterschied besteht im Falle der Verbindung 26 in der Art, dass die Verknüpfung dieser beiden Bicyclen zu einem dimeren Molekül führt. Während sie in den Verbindungen 25 und 27 durch zwei Donorbindungen zwischen den Stickstoffatomen und den Magnesiumatomen zu den entsprechenden Strukturen führen, sind in der Verbindung 26 zwei monomere Einheiten über ein Dioxanmolekül verbunden, welches durch Ausbildung von koordinativen Bindungen der Sauerstoffatome zu den Magnesiumatomen zu einer dimeren Spezies führt. Diese unterschiedliche Art der Dimerisierung hat Folgen für die Koordinationssphäre der Stickstoffatome. Während die Verbindungen 25 und 27 ein λ^3 - und ein λ^4 -koordiniertes Stickstoffatom besitzen, hat Verbindung 26 zwei λ^3 -koordinierte Stickstoffatome. Aus diesem Grund ergeben sich unterschiedlich viele Signale in den ^1H -NMR-Spektren für die Methylgruppen an den Siliziumatomen in den Verbindungen 25 und 27, was die Zuordnung der einzelnen Peaks erschwert. Im Gegensatz dazu findet man im ^1H -Spektrum der Verbindung 26 nur zwei Signale im Verhältnis 1:2 für die Methylgruppen an den Siliziumatomen. Durch Zusatz von Donor-Lösungsmitteln wie Pyridin oder THF zu den Verbindungen 25 bzw. 27 beobachtet man einen interessanten Effekt. Das NMR-Spektrum vereinfacht sich und von den vielen Signalen verbleiben nur noch zwei Singulets im Verhältnis 1:2 für die Methylgruppen an den Siliziumatomen. Durch Koordination der Lewis-Base Pyridin an das zentrale Mg-Atom kommt es zum Rückgang des Assoziationsgrades und Bildung von monomeren Einheiten, was zur Vereinfachung des NMR-Spektrums führt.

14. Darstellung der Verbindung $[(\text{OSiMe}_2\text{-N(Ph)-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N(Ph)})\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_2$ 28Abb. 28 Möglicher Umlagerungsmechanismus zu dem Magnesiumamid $[(\text{OSiMe}_2\text{-N(Ph)-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N(Ph)})\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_2$ 28

Durch Auflösung und Aufbewahrung der Verbindung **25** in THF bei Raumtemperatur erhält man die Verbindung **28** in 78%iger Ausbeute. Die Struktur der Verbindung deutet auf eine Umlagerung gemäß Abb. 28 hin. Eine Umlagerung, wie sie in Abb. 28 dargestellt wird, ist vor allem bei cyclischen Siloxaminen bereits länger bekannt [90]. Frühere Studien an Organopolysiloxanen unterstreichen die Problematik einer Spaltung von Silizium-Sauerstoff-Bindungen durch metallorganische Komponenten [91]. Als Mechanismus dieser Umlagerung wird ein intramolekularer, nukleophiler Angriff eines negativ geladenen Stickstoffatoms auf ein Siliziumatom diskutiert [92]. Der Einsatz starker Donor-Lösemittel wie THF fördert hierbei eine Separation der Ionenpaare, wodurch ein Angriff des negativen Stickstoffatoms auf ein Siliziumatom erleichtert wird.

14.1. Die Molekül- und die Kristallstruktur von [(OSiMe₂-N(Ph)-SiMe₂-O-SiMe₂-N(Ph))Mg(C₄H₈O)]₂ **28**

14.2. Die Strukturbestimmung von [(OSiMe₂-N(Ph)-SiMe₂-O-SiMe₂-N(Ph))Mg(C₄H₈O)]₂ **28**

Ein durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran erhaltener Einkristall der Verbindung **28** wird einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Die Strukturlösung erfolgt mit direkten Methoden. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome werden durch Differenzfouriersynthesen bestimmt. Nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren werden die Wasserstoffatome durch Differenzfouriersynthesen bestimmt. Die Atomlagen der Sauerstoffatome O(11) und O(12) sowie der Kohlenstoffatome C(45) bis C(52) wurden gesplittet. Nach Zuordnung der anisotropen Temperatur werden die Wasserstoffatome der Methylgruppen mit einem festen Abstand von 0,96 Å unter Beachtung der Tetraedersymmetrie zusammen mit den benachbarten Kohlenstoffatome verfeinert. Die Verfeinerung führt für dieses Strukturmodell zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von 0,0539.

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **28** sind aus Tabelle 18 ersichtlich. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tabellen 19 bis 21 aufgeführt.

Tabelle 18. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **28**.

Identifizierungscode	sh2365	
Summenformel	$C_{52} H_{80} Mg_2 N_4 O_8 Si_6$	
Molmasse	1106.36	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstante	$a = 10.378(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 87.37(3)^\circ$
	$b = 14.565(3) \text{ \AA}$	$\beta = 89.36(3)^\circ$
	$c = 21.023(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 82.48(3)^\circ$
Zellvolumen	$3146.9(11) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	1.168 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.202 mm^{-1}	
F(000)	1184	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.25 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	1.75 to 24.11° .	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 23$	
Anzahl gemessener Reflexe	15335	
Unabhängige Reflexe	9187 [R(int) = 0.0982]	
Datenvollständigkeit bis $\Theta = 24.11^\circ$	91.9 %	
Absorptionskorrektur	kein	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9187 / 0 / 651	
Güte des Fits über F^2	0.732	
Endgültige R-werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1128	
R-werte (alle Daten)	R1 = 0.1544, wR2 = 0.1367	
Restelektronendichte	0.370 und $-0.310 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Tabelle 19. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in **28**. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

für **28**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3691(2)	7698(1)	1071(1)	47(1)
Si(2)	6001(2)	6880(1)	206(1)	44(1)
Si(3)	7323(2)	8642(1)	255(1)	37(1)
Mg(1)	4201(2)	9275(1)	199(1)	34(1)
O(1)	6063(3)	9371(2)	50(2)	34(1)
N(1)	7202(4)	7540(3)	-32(2)	37(1)
O(2)	4860(4)	7640(2)	513(2)	42(1)
N(2)	3161(4)	8839(3)	965(2)	37(1)
O(3)	3489(4)	8799(3)	-610(2)	45(1)
C(1)	2584(7)	6825(5)	863(4)	81(3)
C(2)	4348(7)	7358(4)	1877(3)	73(2)
C(3)	5354(7)	6356(5)	-484(3)	63(2)
C(4)	6526(7)	5954(4)	811(3)	67(2)
C(5)	7428(6)	8533(4)	1148(2)	52(2)
C(6)	8868(6)	9029(4)	-59(3)	58(2)
C(7)	2270(6)	9313(4)	1390(2)	37(1)
C(8)	1122(6)	9010(5)	1595(3)	50(2)
C(9)	283(6)	9459(5)	2026(3)	55(2)
C(10)	543(6)	10288(5)	2255(3)	53(2)
C(11)	1665(6)	10621(4)	2062(3)	49(2)
C(12)	2516(6)	10153(4)	1638(3)	48(2)
C(13)	8282(6)	7082(4)	-390(3)	44(2)
C(14)	9304(7)	6546(5)	-86(4)	68(2)
C(15)	10348(8)	6132(5)	-443(5)	87(3)
C(16)	10358(9)	6226(6)	-1088(5)	92(3)
C(17)	9360(9)	6768(6)	-1395(4)	85(3)
C(18)	8297(7)	7206(5)	-1050(3)	64(2)
C(19)	4044(6)	8893(4)	-1241(3)	50(2)
C(20)	3019(8)	8607(6)	-1684(3)	84(3)
C(21)	1995(11)	8358(10)	-1265(4)	179(7)
C(22)	2246(7)	8457(7)	-661(4)	92(3)
Si(4)	7721(2)	2228(1)	3964(1)	42(1)
Si(5)	9646(2)	3096(1)	4803(1)	40(1)

Si(6)	11747(2)	1414(1)	4707(1)	35(1)
Mg(2)	8893(2)	689(1)	4809(1)	31(1)
N(3)	7692(4)	1070(3)	4051(2)	36(1)
O(4)	8875(4)	2299(2)	4504(2)	39(1)
N(4)	11161(4)	2516(3)	4977(2)	38(1)
O(5)	10785(3)	664(2)	4940(2)	29(1)
O(6)	7955(4)	1096(3)	5637(2)	42(1)
C(23)	8234(7)	2622(4)	3153(3)	59(2)
C(24)	6265(6)	3043(4)	4212(3)	67(2)
C(25)	9684(7)	4070(4)	4204(3)	64(2)
C(26)	8784(6)	3539(4)	5523(3)	57(2)
C(27)	11832(6)	1513(4)	3819(3)	51(2)
C(28)	13429(5)	1083(4)	4999(3)	49(2)
C(29)	6999(6)	600(4)	3630(2)	32(1)
C(30)	5760(6)	926(4)	3417(3)	46(2)
C(31)	5115(6)	471(5)	2982(3)	54(2)
C(32)	5705(7)	-370(5)	2753(3)	49(2)
C(33)	6919(7)	-724(4)	2968(3)	47(2)
C(34)	7570(6)	-259(4)	3402(3)	42(2)
C(35)	12070(6)	3039(4)	5271(3)	45(2)
C(36)	12706(7)	3661(5)	4910(4)	70(2)
C(37)	13585(8)	4171(5)	5196(5)	87(3)
C(38)	13832(9)	4032(6)	5816(6)	97(3)
C(39)	13227(9)	3400(7)	6195(4)	92(3)
C(40)	12317(7)	2907(5)	5919(3)	69(2)
C(41)	6570(6)	1304(5)	5742(3)	70(2)
C(42)	6417(7)	1855(5)	6317(3)	73(2)
C(43)	7536(7)	1490(6)	6707(3)	75(2)
C(44)	8585(6)	1088(4)	6242(2)	46(2)
O(11A)	3752(2)	4636(1)	3209(7)	133(5)
C(45A)	3500(3)	3490(2)	2823(2)	142(1)
C(46A)	4050(4)	3368(2)	2438(1)	117(8)
C(47A)	4460(5)	4500(3)	2264(2)	186(1)
C(48A)	5200(3)	4140(2)	2245(1)	128(9)
O(11B)	3206(2)	3952(2)	3070(9)	145(6)
C(45B)	4150(3)	5003(2)	2810(1)	133(8)
C(46B)	3650(6)	3990(6)	2410(3)	320(3)
C(47B)	4950(4)	3400(2)	2350(1)	144(9)
C(48B)	5010(2)	4729(1)	2738(1)	98(6)

O(12A)	8520(2)	6440(1)	2315(8)	198(6)
C(49A)	9780(3)	5208(1)	2492(1)	128(7)
C(50A)	8720(2)	5490(2)	2450(9)	144(7)
C(51A)	10830(2)	6200(2)	2590(1)	146(8)
C(52A)	9460(3)	6953(2)	2413(1)	133(8)
O(12B)	9810(2)	6606(2)	1910(1)	167(8)
C(49B)	9950(3)	5850(2)	2947(2)	150(1)
C(50B)	10170(4)	6760(3)	2567(2)	118(1)
C(51B)	9880(4)	5730(3)	1832(2)	168(1)
C(52B)	10570(4)	5420(3)	2383(2)	166(1)

Tabelle 20. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für **28**.

Si(1)-O(2)	1.676(3)	C(7)-C(12)	1.407(8)
Si(1)-N(2)	1.687(5)	C(8)-C(9)	1.376(8)
Si(1)-C(2)	1.855(7)	C(9)-C(10)	1.379(8)
Si(1)-C(1)	1.890(7)	C(10)-C(11)	1.370(8)
Si(1)-Mg(1)	2.972(2)	C(11)-C(12)	1.385(8)
Si(2)-O(2)	1.657(4)	C(13)-C(14)	1.377(9)
Si(2)-N(1)	1.726(5)	C(13)-C(18)	1.391(8)
Si(2)-C(3)	1.843(6)	C(14)-C(15)	1.397(1)
Si(2)-C(4)	1.844(6)	C(15)-C(16)	1.357(1)
Si(3)-O(1)	1.622(4)	C(16)-C(17)	1.367(1)
Si(3)-N(1)	1.760(4)	C(17)-C(18)	1.410(1)
Si(3)-C(6)	1.872(6)	C(19)-C(20)	1.531(9)
Si(3)-C(5)	1.880(5)	C(20)-C(21)	1.446(1)
Si(3)-Mg(1)	3.253(3)	C(21)-C(22)	1.316(1)
Mg(1)-O(1)	1.976(4)	Si(4)-O(4)	1.675(4)
Mg(1)-O(1)#1	2.002(4)	Si(4)-N(3)	1.693(4)
Mg(1)-O(3)	2.047(4)	Si(4)-C(23)	1.868(6)
Mg(1)-N(2)	2.051(4)	Si(4)-C(24)	1.881(6)
Mg(1)-O(2)	2.453(4)	Si(4)-Mg(2)	2.936(3)
Mg(1)-Mg(1)#1	2.939(3)	Si(5)-O(4)	1.644(4)
O(1)-Mg(1)#1	2.002(4)	Si(5)-N(4)	1.719(5)
N(1)-C(13)	1.449(7)	Si(5)-C(26)	1.849(6)
N(2)-C(7)	1.415(6)	Si(5)-C(25)	1.857(6)
O(3)-C(19)	1.448(6)	Si(6)-O(5)	1.630(3)
O(3)-C(22)	1.449(7)	Si(6)-N(4)	1.757(5)
C(7)-C(8)	1.381(7)	Si(6)-C(28)	1.853(6)

Si(6)-C(27)	1.868(6)	C(49A)-C(51A)	1.94(3)
Mg(2)-O(5)	1.981(4)	C(51A)-C(52A)	1.71(3)
Mg(2)-O(5)#2	2.003(4)	O(12B)-C(51B)	1.28(4)
Mg(2)-N(3)	2.044(5)	O(12B)-C(50B)	1.47(4)
Mg(2)-O(6)	2.059(4)	C(49B)-C(52B)	1.47(5)
Mg(2)-O(4)	2.400(4)	C(49B)-C(50B)	1.57(4)
Mg(2)-Mg(2)#2	2.941(4)	C(50B)-C(52B)	2.00(5)
N(3)-C(29)	1.403(7)	C(51B)-C(52B)	1.39(4)
N(4)-C(35)	1.447(7)	O(2)-Si(1)-N(2)	97.29(2)
O(5)-Mg(2)#2	2.003(4)	O(2)-Si(1)-C(2)	112.2(3)
O(6)-C(44)	1.434(6)	N(2)-Si(1)-C(2)	113.9(3)
O(6)-C(41)	1.447(7)	O(2)-Si(1)-C(1)	106.2(2)
C(29)-C(30)	1.383(8)	N(2)-Si(1)-C(1)	119.2(3)
C(29)-C(34)	1.414(7)	C(2)-Si(1)-C(1)	107.4(3)
C(30)-C(31)	1.382(8)	O(2)-Si(1)-Mg(1)	55.62(1)
C(31)-C(32)	1.399(9)	N(2)-Si(1)-Mg(1)	41.83(1)
C(32)-C(33)	1.371(8)	C(2)-Si(1)-Mg(1)	129.4(2)
C(33)-C(34)	1.392(8)	C(1)-Si(1)-Mg(1)	123.2(3)
C(35)-C(36)	1.383(8)	O(2)-Si(2)-N(1)	103.9(2)
C(35)-C(40)	1.390(8)	O(2)-Si(2)-C(3)	110.0(3)
C(36)-C(37)	1.405(1)	N(1)-Si(2)-C(3)	110.6(3)
C(37)-C(38)	1.334(1)	O(2)-Si(2)-C(4)	109.5(3)
C(38)-C(39)	1.395(1)	N(1)-Si(2)-C(4)	114.2(3)
C(39)-C(40)	1.405(1)	C(3)-Si(2)-C(4)	108.7(3)
C(41)-C(42)	1.477(9)	O(1)-Si(3)-N(1)	110.7(2)
C(42)-C(43)	1.457(9)	O(1)-Si(3)-C(6)	111.8(3)
C(43)-C(44)	1.532(8)	N(1)-Si(3)-C(6)	108.2(2)
C(45A)-C(46A)	1.00(4)	O(1)-Si(3)-C(5)	109.4(2)
C(46A)-C(47A)	1.77(5)	N(1)-Si(3)-C(5)	108.5(2)
C(46A)-C(48A)	1.77(4)	C(6)-Si(3)-C(5)	108.1(3)
C(47A)-C(48A)	0.87(4)	O(1)-Si(3)-Mg(1)	28.1(1)
O(11B)-C(46B)	1.45(7)	N(1)-Si(3)-Mg(1)	93.3(2)
C(45B)-C(48B)	0.94(3)	C(6)-Si(3)-Mg(1)	139.8(2)
C(45B)-C(46B)	1.87(8)	C(5)-Si(3)-Mg(1)	95.9(2)
C(46B)-C(47B)	1.51(7)	O(1)-Mg(1)-O(1)#1	84.8(2)
C(46B)-C(48B)	2.03(7)	O(1)-Mg(1)-O(3)	107.5(2)
O(12A)-C(52A)	1.33(2)	O(1)#1-Mg(1)-O(3)	98.0(2)
O(12A)-C(50A)	1.39(2)	O(1)-Mg(1)-N(2)	133.7(2)
C(49A)-C(50A)	1.13(3)	O(1)#1-Mg(1)-N(2)	117.5(2)

O(3)-Mg(1)-N(2)	108.6(2)	C(8)-C(7)-N(2)	124.5(5)
O(1)-Mg(1)-O(2)	87.1(1)	C(12)-C(7)-N(2)	120.6(5)
O(1)#1-Mg(1)-O(2)	171.7(2)	C(9)-C(8)-C(7)	124.1(6)
O(3)-Mg(1)-O(2)	86.1(2)	C(8)-C(9)-C(10)	119.6(6)
N(2)-Mg(1)-O(2)	67.5(2)	C(11)-C(10)-C(9)	118.4(5)
O(1)-Mg(1)-Mg(1)#1	42.7(1)	C(10)-C(11)-C(12)	121.4(6)
O(1)#1-Mg(1)-Mg(1)#1	42.0(1)	C(11)-C(12)-C(7)	121.5(6)
O(3)-Mg(1)-Mg(1)#1	107.3(1)	C(14)-C(13)-C(18)	119.7(6)
N(2)-Mg(1)-Mg(1)#1	141.1(2)	C(14)-C(13)-N(1)	120.9(6)
O(2)-Mg(1)-Mg(1)#1	129.8(1)	C(18)-C(13)-N(1)	119.3(6)
O(1)-Mg(1)-Si(1)	114.3(1)	C(13)-C(14)-C(15)	119.7(7)
O(1)#1-Mg(1)-Si(1)	150.6(1)	C(16)-C(15)-C(14)	121.2(8)
O(3)-Mg(1)-Si(1)	97.1(1)	C(15)-C(16)-C(17)	119.6(7)
N(2)-Mg(1)-Si(1)	33.3(1)	C(16)-C(17)-C(18)	120.7(8)
O(2)-Mg(1)-Si(1)	34.3(8)	C(13)-C(18)-C(17)	118.9(7)
Mg(1)#1-Mg(1)-Si(1)	150.5(1)	O(3)-C(19)-C(20)	104.3(5)
O(1)-Mg(1)-Si(3)	22.8(1)	C(21)-C(20)-C(19)	104.8(6)
O(1)#1-Mg(1)-Si(3)	106.8(1)	C(22)-C(21)-C(20)	112.6(7)
O(3)-Mg(1)-Si(3)	108.9(1)	C(21)-C(22)-O(3)	109.4(6)
N(2)-Mg(1)-Si(3)	115.5(1)	O(4)-Si(4)-N(3)	97.1(2)
O(2)-Mg(1)-Si(3)	64.9(1)	O(4)-Si(4)-C(23)	111.3(2)
Mg(1)#1-Mg(1)-Si(3)	65.0(7)	N(3)-Si(4)-C(23)	113.9(2)
Si(1)-Mg(1)-Si(3)	91.9(7)	O(4)-Si(4)-C(24)	106.2(3)
Si(3)-O(1)-Mg(1)	129.1(2)	N(3)-Si(4)-C(24)	119.5(3)
Si(3)-O(1)-Mg(1)#1	133.8(2)	C(23)-Si(4)-C(24)	108.1(3)
Mg(1)-O(1)-Mg(1)#1	95.3(2)	O(4)-Si(4)-Mg(2)	54.8(1)
C(13)-N(1)-Si(2)	116.9(4)	N(3)-Si(4)-Mg(2)	42.6(2)
C(13)-N(1)-Si(3)	118.8(3)	C(23)-Si(4)-Mg(2)	130.0(2)
Si(2)-N(1)-Si(3)	123.3(2)	C(24)-Si(4)-Mg(2)	121.9(2)
Si(2)-O(2)-Si(1)	140.3(2)	O(4)-Si(5)-N(4)	103.7(2)
Si(2)-O(2)-Mg(1)	129.6(2)	O(4)-Si(5)-C(26)	109.7(2)
Si(1)-O(2)-Mg(1)	90.1(2)	N(4)-Si(5)-C(26)	111.9(3)
C(7)-N(2)-Si(1)	121.9(3)	O(4)-Si(5)-C(25)	109.2(3)
C(7)-N(2)-Mg(1)	132.9(4)	N(4)-Si(5)-C(25)	113.2(3)
Si(1)-N(2)-Mg(1)	104.9(2)	C(26)-Si(5)-C(25)	109.0(3)
C(19)-O(3)-C(22)	108.9(4)	O(5)-Si(6)-N(4)	110.3(2)
C(19)-O(3)-Mg(1)	125.0(3)	O(5)-Si(6)-C(28)	112.2(2)
C(22)-O(3)-Mg(1)	125.3(3)	N(4)-Si(6)-C(28)	108.7(2)
C(8)-C(7)-C(12)	114.9(5)	O(5)-Si(6)-C(27)	110.6(2)

N(4)-Si(6)-C(27)	107.7(2)	C(30)-C(29)-C(34)	116.6(5)
C(28)-Si(6)-C(27)	107.2(3)	N(3)-C(29)-C(34)	119.7(5)
O(5)-Mg(2)-O(5)#2	84.9(2)	C(31)-C(30)-C(29)	122.8(6)
O(5)-Mg(2)-N(3)	133.5(2)	C(30)-C(31)-C(32)	119.7(6)
O(5)#2-Mg(2)-N(3)	117.0(2)	C(33)-C(32)-C(31)	118.8(6)
O(5)-Mg(2)-O(6)	107.9(2)	C(32)-C(33)-C(34)	121.2(6)
O(5)#2-Mg(2)-O(6)	96.1(2)	C(33)-C(34)-C(29)	120.7(6)
N(3)-Mg(2)-O(6)	109.5(2)	C(36)-C(35)-C(40)	119.7(6)
O(5)-Mg(2)-O(4)	86.1(1)	C(36)-C(35)-N(4)	120.6(6)
O(5)#2-Mg(2)-O(4)	170.9 (2)	C(40)-C(35)-N(4)	119.7(5)
N(3)-Mg(2)-O(4)	68.7(2)	C(35)-C(36)-C(37)	120.6(8)
O(6)-Mg(2)-O(4)	88.1(2)	C(38)-C(37)-C(36)	119.4(8)
O(5)-Mg(2)-Si(4)	114.2(1)	C(37)-C(38)-C(39)	121.8(8)
O(5)#2-Mg(2)-Si(4)	151.1(1)	C(38)-C(39)-C(40)	119.3(8)
N(3)-Mg(2)-Si(4)	34.1(1)	C(35)-C(40)-C(39)	119.2(7)
O(6)-Mg(2)-Si(4)	98.0(1)	O(6)-C(41)-C(42)	105.9(5)
O(4)-Mg(2)-Si(4)	34.8(9)	C(43)-C(42)-C(41)	104.2(6)
O(5)-Mg(2)-Mg(2)#2	42.7(1)	C(42)-C(43)-C(44)	105.8(5)
O(5)#2-Mg(2)-Mg(2)#2	42.2(1)	O(6)-C(44)-C(43)	105.9(5)
N(3)-Mg(2)-Mg(2)#2	140.7(2)	C(45A)-C(46A)-C(47A)	100(3)
O(6)-Mg(2)-Mg(2)#2	106.2(1)	C(45A)-C(46A)-C(48A)	118(3)
O(4)-Mg(2)-Mg(2)#2	128.9(1)	C(47A)-C(46A)-C(48A)	28.3(1)
Si(4)-Mg(2)-Mg(2)#2	150.8(1)	C(48A)-C(47A)-C(46A)	76(4)
C(29)-N(3)-Si(4)	121.3(4)	C(47A)-C(48A)-C(46A)	76(4)
C(29)-N(3)-Mg(2)	135.4(4)	C(48B)-C(45B)-C(46B)	86(3)
Si(4)-N(3)-Mg(2)	103.2(2)	O(11B)-C(46B)-C(47B)	110(5)
Si(5)-O(4)-Si(4)	138.6(2)	O(11B)-C(46B)-C(45B)	72(3)
Si(5)-O(4)-Mg(2)	130.7(2)	C(47B)-C(46B)-C(45B)	100(4)
Si(4)-O(4)-Mg(2)	90.41(2)	O(11B)-C(46B)-C(48B)	85(3)
C(35)-N(4)-Si(5)	116.8(4)	C(47B)-C(46B)-C(48B)	73(3)
C(35)-N(4)-Si(6)	118.2(4)	C(45B)-C(46B)-C(48B)	27.5(1)
Si(5)-N(4)-Si(6)	124.1(3)	C(45B)-C(48B)-C(46B)	67(3)
Si(6)-O(5)-Mg(2)	129.8(2)	C(52A)-O(12A)-C(50A)	120(2)
Si(6)-O(5)-Mg(2)#2	132.7(2)	C(50A)-C(49A)-C(51A)	111(2)
Mg(2)-O(5)-Mg(2)#2	95.1(2)	C(49A)-C(50A)-O(12A)	113(2)
C(44)-O(6)-C(41)	107.9(4)	C(52A)-C(51A)-C(49A)	87.0(1)
C(44)-O(6)-Mg(2)	124.1(3)	O(12A)-C(52A)-C(51A)	106.6(2)
C(41)-O(6)-Mg(2)	127.5(3)	C(51B)-O(12B)-C(50B)	110(3)
C(30)-C(29)-N(3)	123.7(5)	C(52B)-C(49B)-C(50B)	82(3)

O(12B)-C(50B)-C(49B)	104(2)	C(51B)-C(52B)-C(49B)	111(3)
O(12B)-C(50B)-C(52B)	69(2)	C(51B)-C(52B)-C(50B)	81(3)
C(49B)-C(50B)-C(52B)	46.6(2)	C(49B)-C(52B)-C(50B)	51(2)
O(12B)-C(51B)-C(52B)	98(3)		

Symmetrieoptionen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 -x+1,-y+2,-z #2 -x+2,-y,-z+1

Tabelle 21. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **28**. Der Exponent hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	54(1)	36(1)	51(1)	-3(1)	19(1)	-9(1)
Si(2)	46(1)	36(1)	52(1)	-11(1)	8(1)	-4(1)
Si(3)	33(1)	36(1)	41(1)	-8(1)	0(1)	-3(1)
Mg(1)	31(1)	39(1)	33(1)	-6(1)	5(1)	-8(1)
O(1)	32(2)	30(2)	38(2)	-2(2)	0(2)	-2(2)
N(1)	33(3)	30(3)	47(3)	-7(2)	7(2)	0(2)
O(2)	44(3)	37(2)	46(2)	-7(2)	16(2)	-7(2)
N(2)	36(3)	38(3)	37(3)	-6(2)	11(2)	-2(2)
O(3)	39(3)	64(3)	38(2)	-14(2)	4(2)	-23(2)
C(1)	84(6)	47(4)	119(6)	-24(4)	48(5)	-37(4)
C(2)	118(7)	49(4)	49(4)	3(3)	34(4)	-8(4)
C(3)	68(5)	61(5)	63(4)	-24(4)	5(4)	-12(4)
C(4)	79(6)	40(4)	80(5)	-2(3)	6(4)	0(4)
C(5)	64(5)	43(4)	48(4)	-8(3)	-12(3)	-4(3)
C(6)	41(4)	55(4)	79(5)	-4(3)	8(3)	-9(3)
C(7)	41(4)	38(4)	31(3)	1(3)	4(3)	-6(3)
C(8)	36(4)	70(5)	47(4)	-13(3)	11(3)	-14(3)
C(9)	38(4)	77(5)	53(4)	-18(4)	14(3)	-13(4)
C(10)	43(5)	64(5)	48(4)	-15(3)	14(3)	6(4)
C(11)	53(5)	52(4)	41(4)	-11(3)	1(3)	-4(3)
C(12)	40(4)	53(4)	51(4)	-7(3)	10(3)	-4(3)
C(13)	39(4)	36(4)	58(4)	-16(3)	6(3)	-2(3)
C(14)	47(5)	73(5)	80(5)	0(4)	1(4)	6(4)
C(15)	51(6)	74(6)	133(8)	-21(6)	5(5)	15(4)
C(16)	67(7)	89(7)	121(8)	-44(6)	36(6)	-2(5)
C(17)	81(7)	104(7)	71(5)	-23(5)	24(5)	-12(5)
C(18)	58(5)	72(5)	59(5)	-14(4)	12(4)	2(4)
C(19)	61(5)	53(4)	39(4)	-11(3)	11(3)	-13(3)
C(20)	98(7)	110(7)	54(5)	-15(4)	-27(4)	-37(5)
C(21)	162(11)	340(2)	69(6)	91(8)	-60(6)	-193(1)
C(22)	56(6)	152(8)	84(6)	-56(6)	24(5)	-56(6)
Si(4)	44(1)	34(1)	48(1)	1(1)	-17(1)	-3(1)
Si(5)	42(1)	31(1)	50(1)	-4(1)	-7(1)	-9(1)
Si(6)	34(1)	32(1)	42(1)	-5(1)	-1(1)	-9(1)

Mg(2)	28(1)	32(1)	34(1)	-3(1)	-4(1)	-4(1)
N(3)	38(3)	30(3)	42(3)	-9(2)	-11(2)	-7(2)
O(4)	42(3)	30(2)	45(2)	-4(2)	-16(2)	-9(2)
N(4)	29(3)	35(3)	54(3)	-11(2)	-7(2)	-11(2)
O(5)	29(2)	23(2)	36(2)	2(2)	-3(2)	-7(2)
O(6)	27(3)	59(3)	37(2)	-7(2)	-5(2)	4(2)
C(23)	84(6)	44(4)	49(4)	6(3)	-29(3)	-10(4)
C(24)	59(5)	40(4)	101(5)	-17(4)	-30(4)	10(3)
C(25)	66(5)	45(4)	83(5)	5(4)	-18(4)	-15(4)
C(26)	57(5)	45(4)	72(5)	-23(3)	-5(4)	-11(3)
C(27)	55(5)	43(4)	53(4)	-2(3)	4(3)	-8(3)
C(28)	35(4)	52(4)	62(4)	-12(3)	3(3)	-12(3)
C(29)	32(4)	35(3)	30(3)	1(3)	-4(3)	-6(3)
C(30)	39(5)	58(4)	42(4)	-14(3)	-7(3)	-4(3)
C(31)	34(4)	81(5)	48(4)	-7(4)	-17(3)	-4(4)
C(32)	52(5)	66(5)	36(3)	-14(3)	-4(3)	-30(4)
C(33)	49(5)	56(4)	39(4)	-14(3)	2(3)	-11(4)
C(34)	36(4)	44(4)	46(4)	-4(3)	-12(3)	-2(3)
C(35)	28(4)	32(4)	76(5)	-14(3)	-10(3)	-5(3)
C(36)	45(5)	74(5)	96(6)	-11(4)	2(4)	-28(4)
C(37)	65(6)	49(5)	153(9)	-10(5)	-20(6)	-25(4)
C(38)	65(7)	72(7)	158(1)	-49(7)	-37(7)	-9(5)
C(39)	80(7)	99(7)	97(6)	-39(6)	-41(5)	-2(6)
C(40)	73(6)	60(5)	75(5)	-16(4)	-25(4)	-11(4)
C(41)	32(5)	103(6)	73(5)	-24(4)	-7(4)	7(4)
C(42)	67(6)	72(5)	74(5)	-7(4)	18(4)	15(4)
C(43)	68(6)	110(6)	45(4)	-22(4)	5(4)	7(5)
C(44)	51(4)	44(4)	40(4)	-9(3)	-7(3)	2(3)

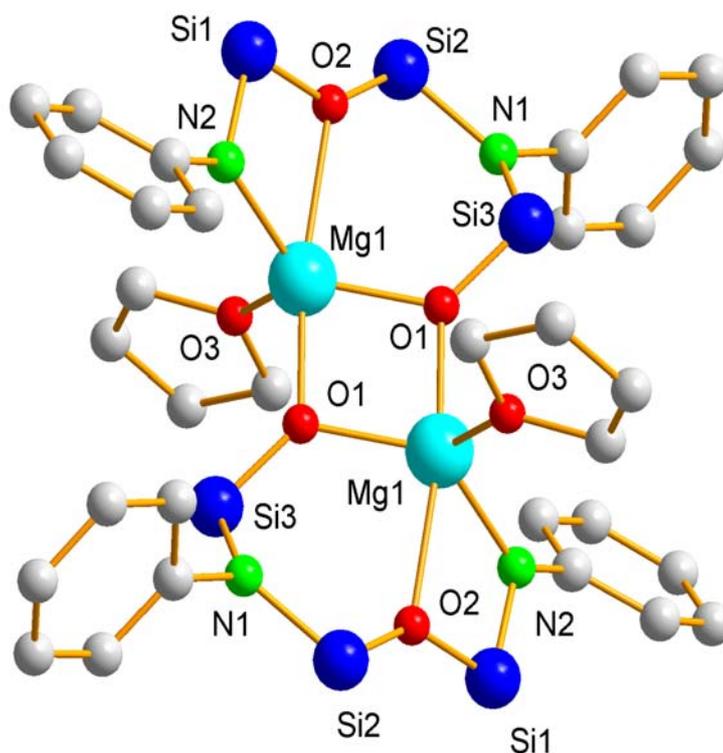


Abb.29. Die Molekülstruktur von Verbindung **28**. Zur besseren Übersicht wurden die Methylgruppen so wie Wasserstoffatome an den Siliziumatomen weggelassen.

14.3. Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{OSiMe}_2\text{-N(Ph)-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N(Ph)})\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_2$ **28**

Wie aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse ersichtlich ist, kristallisiert Verbindung **28** in der triklinen Raumgruppe P-1. Das Grundgerüst der Verbindung **28** besteht aus zwei Moleküleinheiten, die durch intermolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoff- und den Magnesiumatomen verknüpft sind. Das Molekül besitzt ein Inversionzentrum C_i . Die symmetrische Einheit besteht jeweils aus einem Achtring, der durch eine intramolekulare, koordinative Bindung des Sauerstoffatoms mit dem Magnesiumatom in einen Bicyclus aus einem Vierring und einem Sechsring geteilt wird. Ausgehend von den Magnesiumatomen werden ein gemeinsamer Vierring und zwei weitere Vierringe und Sechsringe aufgespannt. Die Sauerstoffatome sind sp^2 -hybridisiert.

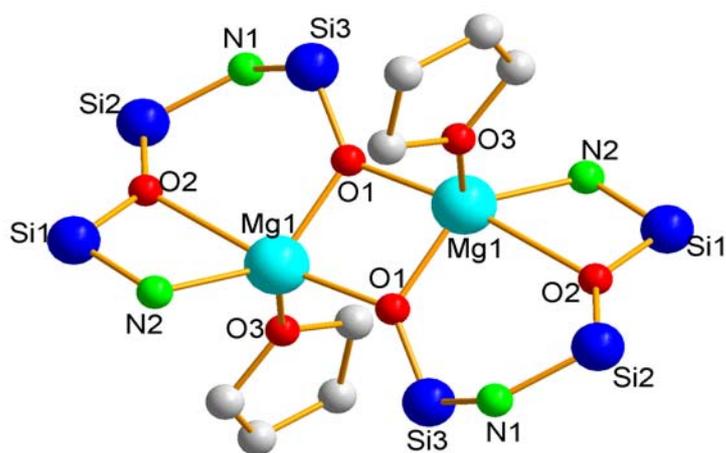


Abb.30. Grundgerüst der Verbindung $[(\text{OSiMe}_2\text{-N(Ph)-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N(Ph)})\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_2$ **28**.

Das Magnesiumatom ist hier im Vergleich zu den Verbindungen **25**, **26** und **27** fünf-fach koordiniert. Das übergeordnete Strukturprinzip des zentrosymmetrisch aufgebauten dimeren Lewis-Säure-Base-Adduktes **28** ist die sogenannte „Dispiroverbindung“ $[\text{Si}(1)\text{O}(2)\text{N}(2)]\text{Mg}[\text{O}(1)\text{O}(1)]\text{Mg}[\text{N}(2)\text{O}(2)\text{Si}(1)]$ [93-95].

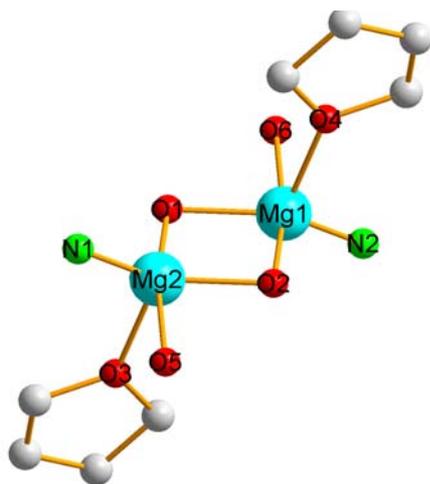


Abb.31. Koordinationsfigur des Magnesiumatoms in Verbindung **28**

Die Magnesiumatome erhalten durch die THF-Moleküle eine verzerrt trigonal bipyramidal Koordinationsfigur. Der axiale Bindungswinkel O(2)-Mg(1)-O(6) beträgt $171.67(1)^\circ$, der äquatoriale O(4)-Mg(1)-O(1) $107.51(1)^\circ$. Der Unterschied zwischen dem Winkel, der für die ideale trigonale Bipyramide 60° ($180^\circ - 120^\circ$) und für die quadratische Pyramide 0° beträgt, ist in Verbindung **28** $64,16^\circ(2)$ (Abb.31).

15. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich drei neuartige Siloxanaminliganden mit aciden Wasserstoffatomen an den Stickstoffatomen synthetisiert werden. Durch ihre Mehrzähnigkeit sind diese Liganden sehr gut dazu geeignet, Metall-Kationen zu stabilisieren. Durch Variation des am Amin gebundenen organischen Restes konnte man die Acidität des am Amin terminal gebundenen Wasserstoffatoms beeinflussen und noch zusätzlich durch sterische Gegebenheiten der Dimerisierung entgegenwirken. So konnten die Liganden $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ **7**, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^i\text{Pr})_2$ **9** in einer über 80%igen Ausbeute hergestellt werden.

Die Überführung der Ligandensysteme **7** und **8** in das entsprechende Dilithiumsalz, die den weiteren Aufbau von Haupt- und Nebengruppen-metallhaltigen Verbindungen über Metallaustauschreaktionen erlaubt, ist nicht gelungen. Dabei ist es zur Bildung von stöchiometrisch undefinierten, pulvrigen und eventuell polymeren Substanzen gekommen, die sich in beiden Fällen in unpolaren und nicht koordinierenden Lösungsmitteln als absolut unlöslich erweisen.

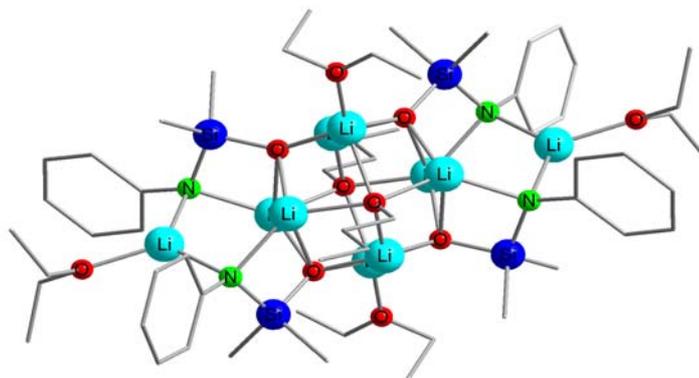


Abb.32 Molekülstruktur der Verbindung **24**

Durch Variation der Lösungsmittel ist es gelungen, die Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})\text{Li})\text{OLi}]_4(\text{BuOLi})_2 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ **24** zu isolieren und deren Struktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufzuklären. So kann man die hohe Affinität des Lithiumatoms gegenüber Sauerstoff zeigen, in deren Folge ein Angriff des Lithiumorganyls

auf die Si-O-Bindung stattfindet, das zur Bildung von Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{Ph})\text{Li})\text{OLi}]_4(\text{BuOLi})_2 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ **24** führt. Im Weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Ligandensysteme $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ **7**, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^i\text{Pr})_2$ und **9** mit Magnesiumorganylen umgesetzt. Die Strukturen, die hierbei entstanden sind, konnten in allen Fällen durch Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden. Das interessante daran ist die unterschiedliche Art der Verknüpfung in den Verbindungen $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Ph}))_2\text{Mg}]_2$ **25**, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(^t\text{Bu}))_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{Dioxan}$ **26** und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(^i\text{Pr}))_2\text{Mg}]_2$ **27**. Während in den Verbindungen **25** und **27** die beiden Monomere über zwei Mg-N-Bindungen miteinander verknüpft sind und so eine dimere Spezies bilden, kommt es in Verbindung **26** durch ein Dioxan-Molekül zu einer Verknüpfung und Bildung einer dimeren Einheit, was auf die sterischen Gegebenheiten des tert.-Butyl Restes am Stickstoff zurückzuführen ist (Abb.33).

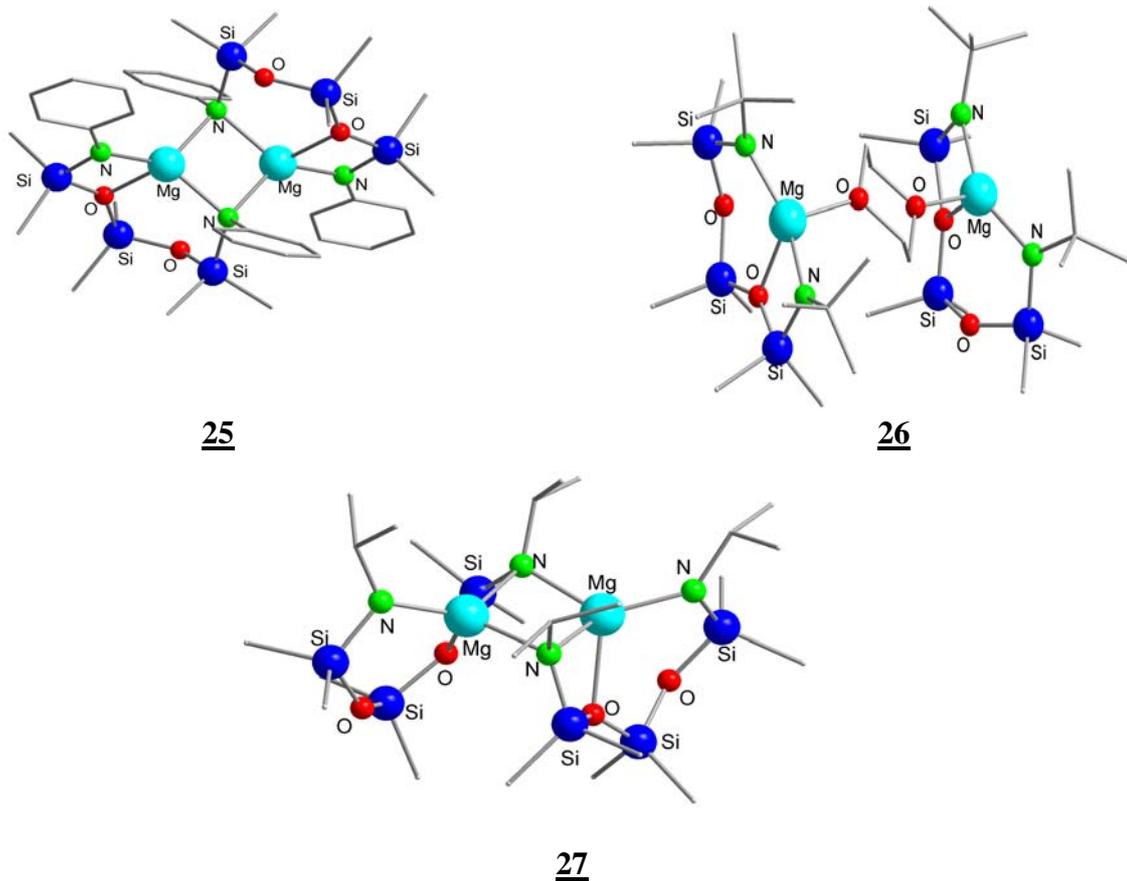


Abb.33 Molekülstruktur der Verbindungen **25**, **26**, und **27**

Durch Zusatz von Lewis-Basen wie Pyridin oder THF zu den Verbindungen **25** und **27**, lässt sich der Assoziationsgrad zurückdrängen und man erhält die monomeren Formen der Verbindungen, was NMR-spektroskopisch ersichtlich wird.

Durch Aufbewahrung von Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Ph}))_2\text{Mg}]_2$ **25** in THF konnte man ein sehr interessantes Phänomen beobachten. Es kommt zu einer Umlagerung und Bildung von Verbindung $[(\text{OSiMe}_2\text{-N}(\text{Ph})\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-N}(\text{Ph}))\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_2$ **28**. Die Struktur konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Solche Umlagerungen sind in der Literatur bereits beschrieben, allerdings nicht in magnesiumhaltigen Siloxamiden, sondern in Lithium-Siloxamiden, was auf die Schrägbeziehung im Periodensystem zwischen Magnesium und Lithium hinweist.

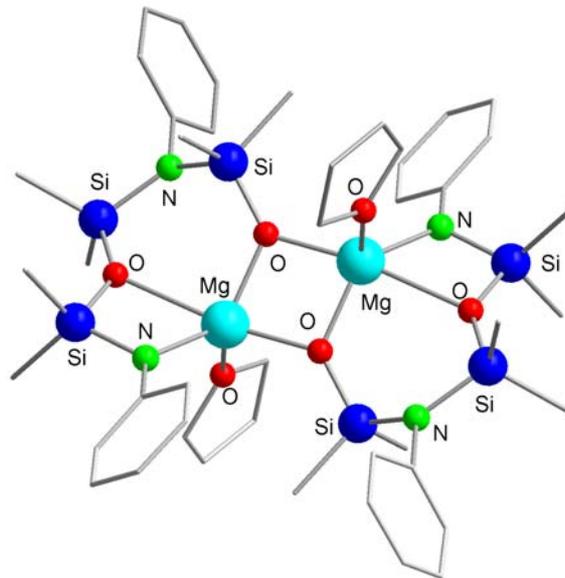


Abb.34. Molekülstruktur der Verbindung **28**

16. Experimenteller Teil

16.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der beschriebenen und verwendeten Substanzen gegenüber Hydrolyse bzw. Oxidation, erfolgten sämtliche Umsetzungen und Handhabungen der Verbindungen in einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur mit über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknetem Stickstoff als Schutzgas.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Standardverfahren getrocknet und über Molekülsieb bzw. Natriumdraht unter Stickstoff als Inertgasatmosphäre aufbewahrt.

Die Bestimmung der C-,H-,N-Gehalte erfolgte durch Verbrennungsanalyse mit einem CHN-Analysegerät CHN-900 Elementar Analysator der Firma LECO Corporation.

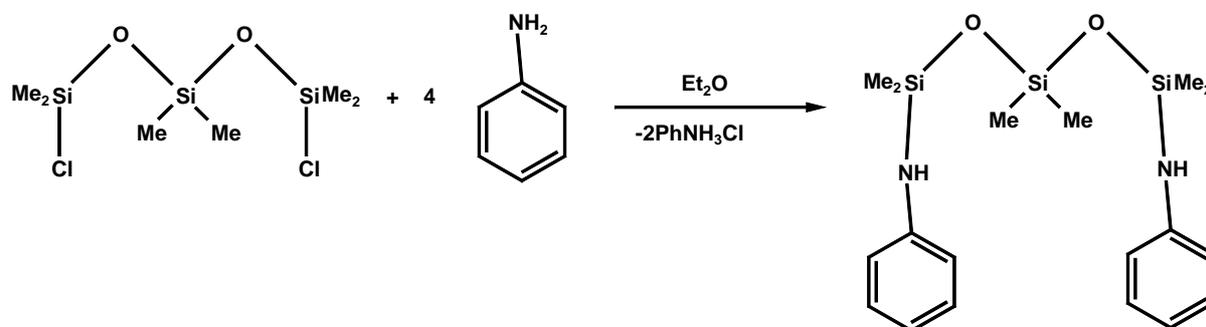
Bei der eingesetzten Kugelrohrdestille handelte es sich um ein Gerät der Firma BUCHI, Laboratoriums Technik AG, CH-9230 FLAW II /Schweiz (Typ GK R-51, 400 W).

Die ^1H - und die ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer AC 200F der Firma Bruker in dem angegebenen Lösungsmittel mit 5%-Volumen d_6 -Benzol aufgenommen. Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden an einem AC 200 P-Spektrometer der Firma Bruker mittels der refokussierenden INEPT-Puls-Frequenz aufgenommen [96, 97].

Die Probenfüllung erfolgte unter Stickstoff in 5mm-NMR-Röhrchen, die bei längeren Akquisitionszeiten zugeschmolzen wurden. Als interner Standard dient TMS und die Verschiebung wird im ppm gegen C_6D_6 mit 7,15 ppm für ^1H und 128 ppm für ^{13}C -NMR-Spektren angegeben.

Die Daten für die Strukturanalyse wurden mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers der Firma SIEMENS / STOE, Typ AED 2 sowie mit einem Flächendetektor der Firma STOE, Image Platte (IPDST) gewonnen. Die Berechnungen der Strukturen und ihre Verfeinerung wurden mit einem Rechner der Firma DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION, Typ Micro Vax II durchgeführt. Die Strukturlösungen wurden mittels Programmsystem SHELXS-86 [78], die Strukturverfeinerung mittels Programmsystem SHELXS-93, 97 [79], und die Raumgruppe mittels Programmsystem XPREP[98] bestimmt. Die Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Diamond 2 [99] dargestellt.

16.2 Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ 7



Man tropft bei Raumtemperatur 8,1 ml (0,089 mol) Anilin zu einer Lösung von 6,17 g (0,022 mol) 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan in 50 ml Diethylether. Dabei bildet sich spontan ein weißer Niederschlag (Ammoniumchlorid). Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluss wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert.

Übrig bleibt eine ölige, gelbliche, klare Flüssigkeit. Eine Aufreinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation. Bei $175^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destillieren 7,4 g des Produkts als gelbliche viskose Flüssigkeit (86%) über.

Charakterisierung von 7:

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_3$

Molmasse: 390,69 g/mol

NMR-Spektren (Ether):

^1H : δ : 0,04 ppm (s, 6 H) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 0,13 ppm (s, 12 H) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 4,03 ppm (s, 2 H) (NH)₂
 δ : 6,61 – 7,04 ppm (m, 10 H) Ph

^{13}C : δ : -0,05 ppm (s, 2 C) -O-Si(CH₃)₂-O-

δ : 0,96 ppm (s, 4 C) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂

δ : 117,03 ppm (s, 1 C) (arom)-C

δ : 118,33 ppm (s, 1 C) (arom)-C

δ : 129,30 ppm (s, 1 C) (arom)-C

δ : 147,07 ppm (s, 1 C) N-C(arom)

²⁹Si: δ : -14,54 ppm (s, 2 Si) (-N-Si(CH₃)₂-O-)

δ : -20,92 ppm (s, 1 Si) (-O-Si(CH₃)₂-O-)

Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet:	55,33%	7,76%	7,17%
Gefunden:	55,52%	8,13%	8,13%

16.3 Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8**

In einem 100 ml Kolben werden 5 ml (0,02 mol) 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyl-trisiloxan in 80 ml Ether vorgelegt. Zu der Vorlage werden 8,95 ml (0,085 mol) tert.-Butylamin in 30 ml Ether getropft. Es bildet sich ein weißer Niederschlag (NH_3^tBuCl). Anschließend wird unter Rückfluss für 3h erhitzt. Es wird filtriert und der Rückstand mit 20 ml Ether gewaschen.

Durch fraktionierte Destillation (10^{-3} Torr/ 86°C) werden 6,2 g an Verbindung **8** erhalten

Charakterisierung von **8**:

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_3$

Molmasse: 350,72 g/mol

NMR-Spektren (Ether):

^1H : δ : -0,04 ppm (s, 6 H) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : -0,02 ppm (s, 12 H) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 1,06 ppm (s, 18H) (CH₃)₃C-
 δ : 3,85 ppm (s, 2 H) (NH)₂

^{13}C : δ : 1,36 ppm (s, 2 C) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 2,07 ppm (s, 4 C) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 33,69 ppm (s, 1 C) (CH₃)₃C-
 δ : 49,34 ppm (s, 1 C) (CH₃)₃C-

^{29}Si : δ : -16,72 ppm (s, 2 Si) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : -24,46 ppm (s, 1 Si) -O-Si(CH₃)₂-O-

Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet:	47,94%	10,92%	7,99%
Gefunden:	47,95%	13,65%	8,56 %

16.4 Darstellung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^i\text{Pr})_2$ **9**

In einem 100 ml Kolben werden 5,04 g (0,018 mol) der Verbindung 1,5-Dichlor-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan in 70 ml Ether vorgelegt. Zu der Vorlage werden 6,23 ml (0,073 mol) Isopropylamin getropft. Ein weißer Niederschlag fällt aus. Unter Rückfuß wird für 3 h erhitzt und anschließend wird vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei 10^{-3} Torr / 52°C erhält man 4,3 g (86 % der Theorie) einer gelben Flüssigkeit als reines Produkt.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_3$
 Molmasse: 322,67 g/mol

NMR-Spektren (Ether):

^1H : δ : 0,15 ppm (s, 6 H) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 0,19 ppm (s, 12 H) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 1,02 ppm (d, 12 H) (CH₃)₂CH-
 δ : 3,13 ppm (m, 1 H) (CH₃)₂CH-

^{13}C : δ : -0,06 ppm (s, 2 C) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 1,22 ppm (s, 4 C) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 27,94 ppm (s, 2 C) (CH₃)₂CH-
 δ : 43,03 ppm (s, 1 C) (CH₃)₂CH-

^{29}Si : δ : -8,75 ppm (s, 2 Si) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : -21,62 ppm (s, 1 Si) -O-Si(CH₃)₂-O-

Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet	44,67%	10,62%	8,68%
Gefunden	44,95%	11,65%	8,76 %

16.5 Darstellung von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisilazan 12

Zu einer Vorlage von 52,07 ml (0,43 mol) Dimethyldichlorsilan und 9,8 g (0,43 mol) Lithumamid werden langsam 150 ml THF getropft. Mit Beginn des Rührens fängt die Lösung an, heftig zu sieden. Anschließend wird noch 4h unter Rückfluss erhitzt.

Danach wird THF abgezogen, 20 ml n-Hexan hinzugefügt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das n-Hexan im Vakuum abgezogen. Bei 82°C /10 Torr destillieren 43,6 g (50 % der Th.) als farblose Flüssigkeit über.

Charakterisierung von 12:

Summenformel: C₄H₁₃NSi₂Cl₂

Molmasse: 202,23 g/mol

NMR-Spektren: ^1H : δ : 0,27 ppm (s, 12 H) Si(CH₃)₂

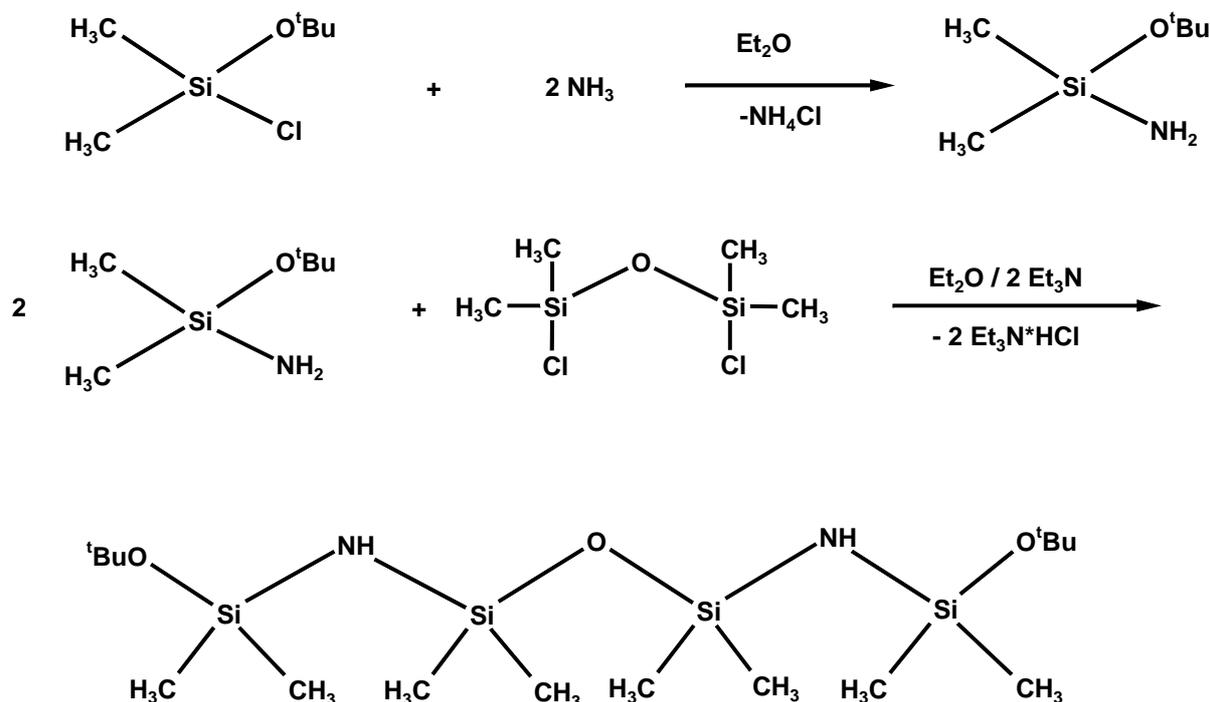
^{13}C : δ : 4,2 ppm (s, 4 C) Si(CH₃)₂

^{29}Si : δ : 13,5 ppm

Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet	43,78%	11,48%	19,15%
Gefunden	43,95%	11,31%	19,03 %

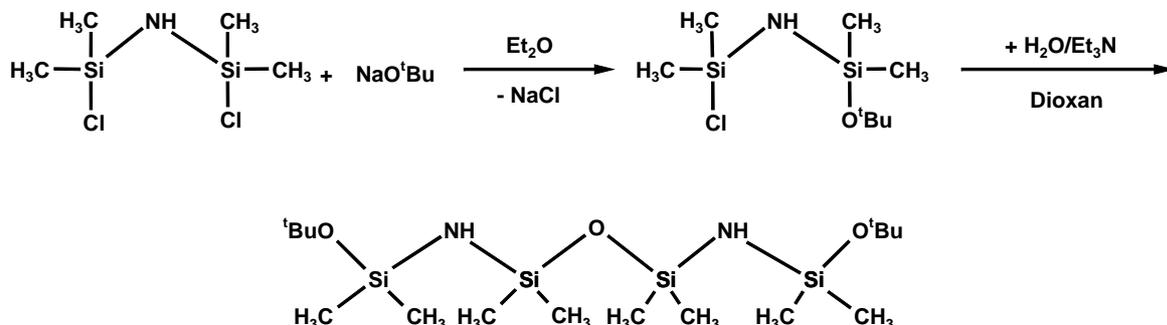
16.6 Versuch der Darstellung von $(\text{Me}_2\text{SiN}(\text{H})\text{SiMe}_2(\text{O}^t\text{Bu}))_2\text{O}$ 11



In einem 250 ml Dreihalskolben werden 21,32 g (0,128 mol) Dimethyl-*tert*.Butoxy-chlorsilan in 100 ml Ether vorgelegt. Zu der Vorlage werden 5 ml vorgetrockneter Ammoniak unter kräftigem Rühren in den Kolben eingeleitet. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Das überflüssige Ammoniak lässt man anschließend bei Raumtemperatur verflüchtigen und rührt noch eine Stunde weiter. Anschließend wird filtriert. Das Gemisch wird zu einer Vorlage von 13 ml (0,064 mol) 1,3-Dichlor-1,1-3,3-tetramethyldisiloxan in 20 ml Ether und 20 ml Triethylamin pipettiert (Niederschlagsbildung).

Es wird für 12 h unter Rückfluss erhitzt, abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Bei der anschließenden Destillation kann keine definierte Substanz isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ sind viele Peaks im Bereich von -0,08 bis 1,74 ppm zu sehen, die sich jedoch nicht einer Verbindung zuordnen lassen.

16.7 Versuch der Darstellung von $(\text{Me}_2\text{SiN}(\text{H})\text{SiMe}_2(\text{O}^t\text{Bu}))_2\text{O}$ 11

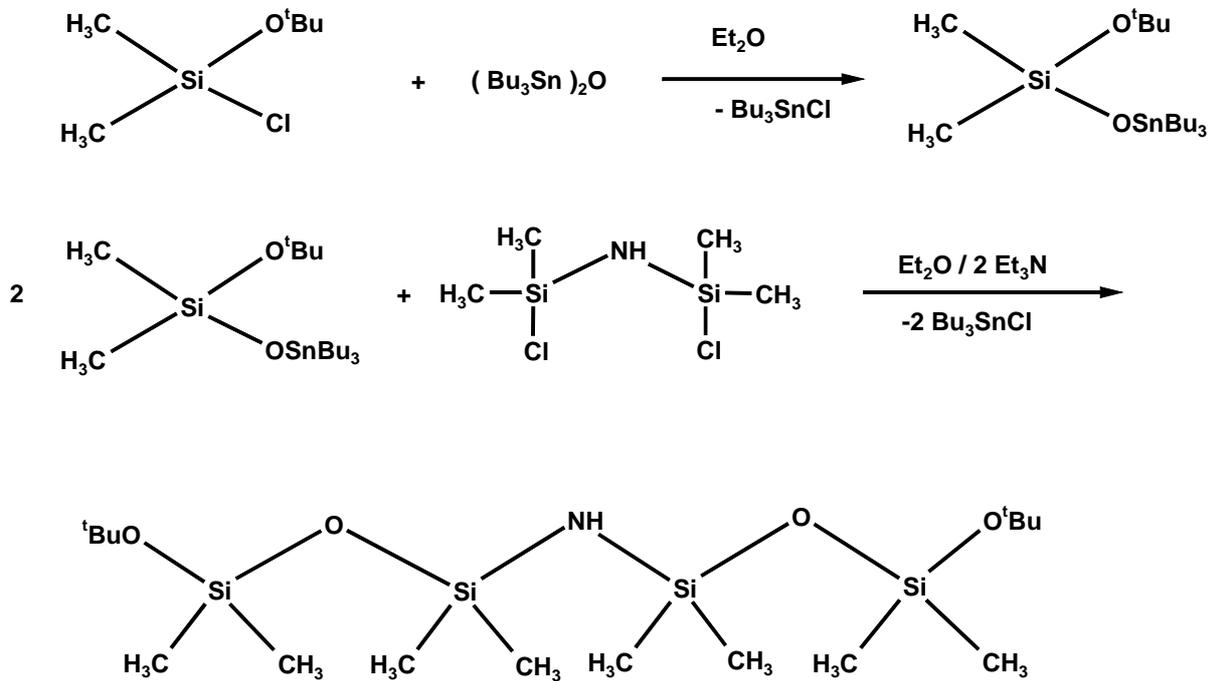


Zu einer Vorlage von 10,56 ml (0,052 mol) Dichlortetramethyldisilazan in 40 ml Ether werden langsam 5,03 g (0,052 mol) Natrium-tert.Butoxid in 50 ml Ether getropft, wobei sich spontan ein weißer Niederschlag bildet. Anschließend wird noch für die Dauer von 1h unter Rückfluss erhitzt.

Vom Niederschlag filtriert man und destilliert das Lösungsmittel ab. Es verbleibt eine klare Flüssigkeit, die direkt in 20 ml Dioxan aufgenommen wird. Zu dieser Lösung werden dann 0,5 ml destilliertes Wasser (0,026 mol) in 10 ml Dioxan getropft. Das Gemisch wird unter Rückfluss 12h lang erhitzt.

Bei der anschließenden Destillation konnte keine Zielverbindung isoliert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind viele breite Signale im Bereich von -1,95 bis 0,02 ppm zu sehen und im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich viele Signale im Bereich von 1,37 bis 3,95 ppm, die sich jedoch nicht einer Verbindung zuordnen lassen.

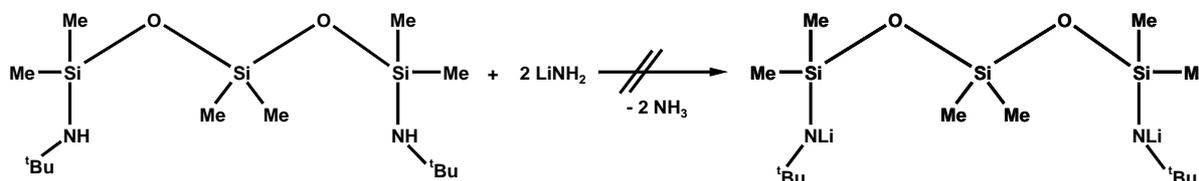
16.8 Versuch der Darstellung von $(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2(\text{O}^t\text{Bu}))_2\text{NH}$ 16



Es werden 4,34 ml (0,008 mol) Bis(tri-butyl)zinnoxid in 20 ml Ether vorgelegt. Zu der Lösung werden 1,33 g (0,008 mol) Dimethyl-tert.-Butoxychlorosilan getropft und anschließend 12 h unter Rückfluss erhitzt. Dann werden 0,80 g (0,004 mol) 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisilazan zupipettiert und weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt.

Bei der anschließenden Destillation mit einer Kugelrohrdestille kann keine definierte Verbindung erhalten werden. Ein aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt zahlreiche Peaks im Bereich von $-0,12$ bis $0,04$ ppm und bei $0,3$ bis $1,57$ ppm an. Im ^{13}C -NMR zeigen sich viele Peaks im Bereich von $2,06$ bis $2,3$ und $13,6$ bis $32,13$ ppm, die sich jedoch nicht einer Verbindung zuordnen lassen.

16.9 Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** mit Lithiumamid



In einem 100 ml Kolben wird eine Suspension von 0,66 g (28 mmol) Lithiumamid in 50 ml Toluol zu einer Lösung aus 5 g (144 mmol) der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ in 20 ml Toluol innerhalb von 30 min getropft. Anschließend wird unter Rückfluss bei 80°C 12h erhitzt. Es hat keine Umsetzung statt gefunden. In dem aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum sind nur die Eduktpeaks zu identifizieren.

16.10 Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** mit Butyllithium

In einem 50 ml Kolben werden 5g (0,014 mol) der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** in 20 ml Toluol vorgelegt. Zu der Vorlage werden innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von -70°C (Trockeneis / Ethanol-Gemisch) 17,84 ml (0,029 mol) einer 1,6-molaren Lösung von Butyllithium in n-Hexan getropft. Anschließend lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Das Gemisch trübt sich ein, wobei ein weißer pulverartiger Stoff ausfällt. Es wird von diesem Pulver abfiltriert und 12 h im dynamischen Vakuum (10^{-3} Torr) alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Man erhält 4,6 g eines weißen Pulvers. Das Pulver ist in gängigen unpolaren Solventien unlöslich. In polaren Solventien löst sich der Stoff, allerdings verfärbt sich der Stoff bei der Zugabe in eine klebrige, braune Substanz. Ein aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum davon zeigt eine Vielzahl nicht zu deutender Signale. Wahrscheinlich entstehen bei dem Metallierungsversuch Polymere bzw. unstöchiometrische Verbindungen, die sich in polaren Lösungsmitteln zersetzen. Eine ^{13}C -Pulver-NMR-Spektroskopie von der Substanz zeigt eine Vielzahl an Peaks im Bereich von 1,8 bis 11,1 ppm.

16.11 Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ **7** mit Butyllithium

In einem 50 ml Kolben werden 3,23 g (0,008 mol) der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ **7** in 25 ml n-Hexan vorgelegt. Zu der Lösung werden 11 ml (0,0166 mol) einer 1,6-molaren Butyllithiumlösung bei -70°C getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch eintrübt. Man entfernt das Kühlbad und lässt den Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmen. 12 h wird im Anschluss noch bei Raumtemperatur gerührt. Vom Niederschlag wird abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck (10^{-3} Torr) abgezogen. Man erhält 2,6 g eines weißen Pulvers. Das Pulver ist in gängigen unpolaren Solventien und Aromaten unlöslich. Bei der Aufnahme des Pulvers in polaren Lösungsmitteln verfärbt sich die Substanz von weiß in eine dunkle, schwarze Verbindung. Wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum zu ersehen ist, welches eine Vielzahl nicht zu deutender Signale anzeigt, entstehen wahrscheinlich bei der Umsetzung mit Butyllithium unstöchiometrische, polymere Verbindungen, die sich in polaren Lösungsmitteln zersetzen. Ein ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von der Substanz zeigt eine Vielzahl an Signalen von $-2,41$ bis $5,06$ ppm und von $114,6$ bis $157,5$ ppm. Im ^{29}Si -Festkörperspektrum sind eine Vielzahl von Signalen im Bereich von $-11,52$ ppm bis $-4,33$ ppm zu sehen.

16.12 Umsetzung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^i\text{Pr})_2$ **9** mit Methyllithium

In einem 25 ml Kolben wird 1,0 g (0,003 mol) der Verbindung **9** in 10 ml Toluol vorgelegt. Zu der Vorlage werden 4 ml (0,006 mol) einer 1,6-molaren Methyllithiumlösung in n-Hexan getropft (Gasentwicklung). Das Gemisch wird 3 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Es bleibt eine ölige Flüssigkeit übrig. Das ^1H -NMR zeigt eine Vielzahl an Peaks im Bereich von $0,91$ bis $1,28$ ppm, die keiner Verbindung zugeordnet werden können. Weder durch Destillation noch durch Kristallisationsversuchen konnte eine Zielverbindung isoliert werden.

16.13 Modifizierte Herstellung von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan 29

2,43 g (0,1 mol) Magnesiumspäne werden in 75 ml Ether mit 8 ml (0,1 mol) Ethyljodid zu einer Grignard-Lösung umgesetzt und diese unter Rühren in eine siedende Lösung von 240 ml Dioxan eingetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter leichtem Sieden weitere 8 Stunden gerührt und nach Erkalten filtriert. Die klare Lösung wird unter reduziertem Druck bis zur Trocknung eingeeengt und über Nacht im Vakuum (10^{-3} Torr) belassen, wobei das Dioxan entfernt wird. Es bleiben 1,169 g eines weißen Pulver mit einer Ausbeute von 60% zurück.

Charakterisierung von 29:

Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Mg} \cdot 2$ Dioxan

Molmasse: 82,305 g/mol

NMR-Spektren:

^1H : δ : -0,83 ppm (q, 4 H) ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Mg}$)

δ : 1,14 ppm (t, 6 H) ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Mg}$)

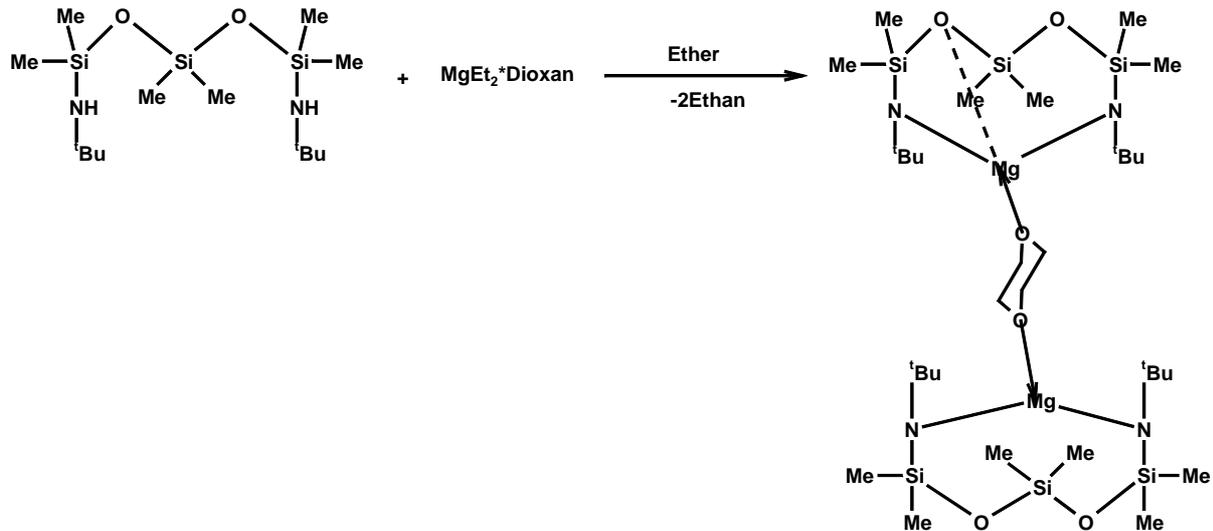
δ : 3,53 ppm (s, 8 H) (CH_2O)

^{13}C : δ : -2,3 ppm (s, 2 C) ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Mg}$)

δ : 14,2 ppm (s, 4 C) ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Mg}$)

δ : 67,7 ppm (s, 2 C) (CH_2O)

16.14 Darstellung der Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg}]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 26



In einem 50 ml Kolben werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0,51 g (0,003 mol) MgEt_2 -Dioxanat in 20 ml Ether zu einer Vorlage von 1,06 g (0,003 mol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ **8** getropft. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 3 h gerührt (Gasentwicklung). Anschließend wird filtriert und das Lösungsmittel auf die Hälfte ihre Ausgangsvolumens eingengt. Nach dem Zusatz von Toluol zu der etherische Lösung erhält man 0,28 g (30 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

Charakterisierung:

Summenformel: $(\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_3\text{Mg})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Molmasse: 834,133 g/mol

NMR-Spektren (Toluol):

^1H : δ : 0,04 ppm (s, 6 H) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 0,17 ppm (s, 12 H) (-N-Si(CH₃)₂-O)₂
 δ : 1,27 ppm (s, 18 H) (CH₃)₃C-

^{13}C : δ : 1,34 ppm (s, 2 C) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 6,45 ppm (s, 4 C) (-N-Si(CH₃)₂-O)₂

δ : 37,5 ppm (s, 2 C) $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$

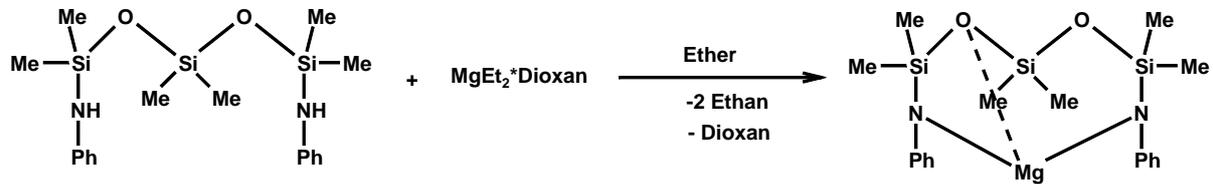
δ : 49,8 ppm (s, 1 C) $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$

^{29}Si : δ : -14,4 ppm , -8,7 ppm

Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet:	42,08 %	9,67 %	6,72 %
Gefunden:	42,65 %	9,89 %	6,76 %

16.15 Darstellung der Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Ph}))_2\text{Mg}]_2$ 25



In einem 50 ml Kolben werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0,49 g (0,003 mol) $\text{MgEt}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in 20 ml Ether zu einer Vorlage von 1,08 g (0,003 mol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})_2$ 7 getropft. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 3 h gerührt (Gasentwicklung). Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleibt ein weißes Pulver übrig, das sich in Toluol umkristallisieren lässt. Man erhält 0,58 g (65 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_3\text{Mg}$

Molmasse: 412,994 g/mol

NMR-Spektren (d_8 -Toluol/Pyridin):
 ^1H : δ : -0,07 ppm (s, 6 H) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 0,51 ppm (s, 12 H) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 6,32-6,85 ppm (m, 5 H, Arom.H)

^{13}C : δ : 1,21 ppm (s, 2 C) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 3,28 ppm (s, 4 C) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 115,47 ppm (s, 1 C) Aromaten-C
 δ : 124,28 ppm (s, 1 C) Aromaten-C
 δ : 128,59 ppm (s, 1 C) Aromaten-C

δ : 157,86ppm (s, 1 C)N-C(arom)

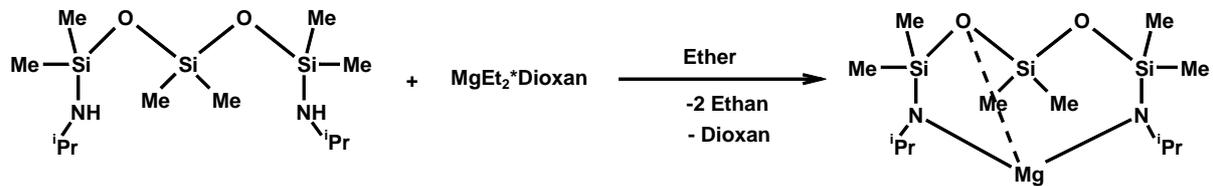
^{29}Si : δ : -17,46 (s, 1 Si) -O-**Si**(CH₃)₂-O-

δ : -11,27 (s, 2 Si) (-N-**Si**(CH₃)₂-O-)₂

Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet:	52,35 %	6,83 %	6,78 %
Gefunden:	53,11 %	6,94 %	6,94 %

16.16 Darstellung der Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{iPr}))_2\text{Mg}]_2$ 27



In einem 50 ml Kolben werden 0,248 g (0,003 mol) MgEt_2 in 20 ml Ether bei -78°C zu einer Vorlage von 1,06 g (0,003 mol) $\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})\text{iPr})_2$ **9** getropft. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und weitere 3h gerührt (Gasentwicklung). Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleibt ein weißes Pulver übrig, das sich in Toluol umkristallisieren lässt. Man erhält 0,51 g (55%) eines farblosen kristallinen Feststoffs.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_3\text{Mg}$

Molmasse: 412,994 g/mol

NMR-Spektren (Pyridin):

^1H : δ : -0,08 ppm (s, 6 H) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 0,43 ppm (s, 12 H) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 1,43 ppm (d, 12 H) (CH₃)₂CH-
 δ : 3,66 ppm (m, 1 H) (CH₃)₂CH-

^{13}C : δ : 1,24 ppm (s, 2 C) -O-Si(CH₃)₂-O-
 δ : 5,25 ppm (s, 4 C) (-N-Si(CH₃)₂-O-)₂
 δ : 31,69 ppm (s, 2 C) (CH₃)₂CH-
 δ : 46,57 ppm (s, 1 C) (CH₃)₂CH-

^{29}Si : δ : -9,11 ppm (s, 2 Si) (-N-Si(CH₃)₂-O)₂
 δ : -17,25 ppm (s, 1 Si) -O-Si(CH₃)₂-O-

Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet	41,78%	9,35%	8,12%
Gefunden	39,42%	9,952%	7,809 %

16.17 Versuch der Umsetzung der Verbindung Me₂Si(OSiMe₂N(H)Ph)₂ **7** mit BuLi und SnCl₂

In einem 50 ml Kolben werden 0,853 g (0,002 mol) der Verbindung **7** in 20 ml Ether vorgelegt. Zu der Lösung werden bei -78 °C und unter Rühren 2,7 ml (0,004 mol) einer 1,6-molaren Butyllithium/n-Hexan-Lösung getropft. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und 4 h lang weitergerührt. Zu diesem Gemisch werden 0,42 g (0,002 mol) SnCl₂ getropft und über Nacht weiter gerührt. Es wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Übrig bleibt eine gelbe Flüssigkeit. Bei 171°C/ 10⁻³ kann eine gelbe, flüssige Substanz isoliert werden. Hierbei handelt es sich allerdings um eine Vielzahl an Produkten, was aus dem ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich wird, welches viele Peaks im Bereich von -0,05 bis 0,17 ppm zeigt.

16.18 Versuch der Umsetzung der $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ 8 mit BuLi und SnCl_4

In einem 50 ml Kolben werden 0,8 g (2,28 mmol) der Verbindung $(\text{OMeSiNH}^t\text{Bu})\text{SiMe}_2$ 8 in 30 ml Ether vorgelegt. Unter Rühren wird zu der gekühlten Lösung ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) 2,85 ml (4,56 mmol) BuLi langsam getropft. Danach wird das Gemisch 4 h lang gerührt und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es wird weitere 3 h gerührt. Anschließend werden 0,3 g SnCl_4 (1,14 mmol) zu der Lösung getropft, wobei augenblicklich Lithiumchlorid ausfällt.

Anschließend wird über Nacht gerührt. Das Gemisch wird filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Übrig bleibt eine orangefarbene Flüssigkeit. Weder durch Kristallisationsversuche noch durch Destillation kann eine Verbindung isoliert werden. Ein davon aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt viele Peaks im Bereich von 0,13 bis 0,48 ppm und von 1,19 ppm bis 1,5 ppm. Eine Zuordnung dieser Signale ist nicht möglich.

17. Literaturverzeichnis

- 1) Römpps Chemie Lexikon, Franck'sche Verlagshandlung, 8. Auflage, S. 3862 (1979).
- 2) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, 1. Auflage S. 464 ff. (1988).
- 3) W. Dilrey, Chem. Ber., 38, 4132 (1975).
- 4) Guselnikov et al. , Accountes Chem. Res. 8, 18 (1975).
- 5) A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorg. Chemie, Walter de Gruyter-Berlin-NewYork, 91-110 Auflage, 786 ff (1985).
- 6) J. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring System, Part 1, Wiley-Interscience, London (1970).
- 7) W. C. Schumb, J. Am. Chem. Soc., 63, 2753 (1941).
- 8) J. E. Zanetti, Am. Chem. Soc., 34, 1598 (1912).
- 9) M. Veith, A. Rammo, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 123, 75 (1997).
- 10) M. Veith, A. Rammo, M. Jarczyk, V. Huch, Monatshefte für Chemie, 130, 15 (1999).
- 11) U. Wannagat, Pure Appl. Chem. 19, 329 (1969).
- 12) M. Veith, R. Rösler, Z. Naturforsch. , B 41, 1071 (1986).
- 13) M. Veith, J. Pöhlmann, Z. Naturforsch. , B 43, 505 (1988).
- 14) M. F. Lappert, P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, Metal and Metalloid Amides, Ellis Horwood, Newyork Chichester-Brisbande-Torento 1980.
- 15) Dissertation A. E. Lengert, Unveröffentliche Ergebnisse.
- 16) M. Veith. R. Rösler. J. Organomet. Chem. 229,131 (1982).
- 17) J. Böhnlein, Dissertation, Saarbrücken 1988.
- 18) A. W. Rammo, Dissertation, Saarbrücken 1994.
- 19) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistriy, 5th. Ed. Wiley-Interscience, New York 1988, S. 35
- 20) M. G. B. Drew, Coord. Chem. Rev., 24, 179 (1977).
- 21) J. R. Fransto de Silva, J. Chem. Educ., 60, 390 (1983).
- 22) G. Schwarzenbach. Helv. Chem. Acta 35, 2344 (1952).
- 23) M. Veith, Angew. Chem. 99, 1(1987).
- 24) L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1983) 1671.
- 25) E. Breitmaier, G. Jung, Organische Chemie II, Thieme, Stuttgart 1983.
- 26) J. M. Lehn, Acc. Chem., Res., 11, 49 (1978).

- 27) N. S. Poonia, A. V. Bajaj. Chem. Rev. 79, 389 (1979).
- 28) W. H. Brock, K. A. Jensen, C. K. Jörgensen, Polyhedron 2, 1 (1983).
- 29) V. Gutmann, The Donor- Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum, New York 1978
- 30) H. Bürger, Angew. Chem., 85, 519 (1973).
- 31) E. W. Able, D. A. Armitage, G. R. Willey, Trans, Faraday Soc. 60, 1257 (1964).
- 32) G. M. sheldrick, W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc, A, 2279 (1969).
- 33) C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. 96, 7160 (1974).
- 34) D. H. Harris, M. F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem.Comm., 895 (1974).
- 35) H. Bürger, J. Cichon, U. Goetzem, U. Wannagat, H. J. Wismar, J. Organomet. Chem. 31, 101(1971).
- 36) R. Grüning, J.L. Atwood, J. Organomet. Chem. 137, 101 (1977).
- 37) R. Allmann, W. Henke, P. Krommes, J. Lorberth, J. Organomet. Chem. 162, 283, (1978).
- 38) H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, J. Organomet. Chem. 3, 11 (1965).
- 39) M. Veith, Angew. Chem. (1987) 1; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26, 1 (1987).
- 40) F. W. Bergstrom, W. C. Fernelins, Chem. Rev. 12, 43 (1933).
- 41) H. Bürger, W. Sawodny. U. Wannagat, J. Organomet. Chem. 3, 113 (1965).
- 42) H. Bürger, U. Wannagat, Monatsh. Chem. , 94, H. 6, 1007 (1963).
- 43) P. Krommes, J. Lorberth, J. Organomet. Chem. 131, 415 (1977).
- 44) U. Wannagat, Pure Appl. Chem. 19, 329 (1969).
- 45) D. J. Braner, H. Bürger, W. Geschwandter, G. R. Liewald, J. Organomet. Chem. 248, 1 (1983).
- 46) R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, J. Organomet. Chem. 157, 229 (1978).
- 47) F. Goffing, Dissertation, Saarbrücken 1987.
- 48) J. Pöhlmann, Dissertation 1986.
- 49) U. Wannagat, H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 337 (1961).
- 50) P. P. Power, X. Xiaajie, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 358 (1984).
- 51) M. Veith, M. Grosser, Z. Natuturforsch., 37, 1375 (1982).
- 52) M. Veith, Angew. Chem. 87, 287 (1975).
- 53) C. Stader, B. Wrachmeyer, J. Magn. Reson, 72, 544 (1987).
- 54) B. Wrackmeyer, W. Milius, H. E. Meisel, H. Vollrath, M. Herberhold; Z. Anorg. Allg. Chem. 625, 1169 (2003).
- 55) U. Wannagat, F. Rabet, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 155 (1970).

- 56) J. Elias, H. W. Roesky, W. T. Robinson, G. M. Sheldrick, *J. Chem. soc. Dalton Trans.* 495, (1993).
- 57) Yongjun Tang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp; *Organometallics* 24, 836 (2005).
- 58) B. Goldfuss, P. von Rague Schleyer, S. Handschuh, F. Hampel, W. Bauer, *Organometallics* 16, 5999 (1997).
- 59) H. Sachdev, C. Wagner, C. Preis, V. Huch, M. Veith, *J. Chem. Soc. , Dalton Trans* 4709 (2002).
- 60) R. Rösler, Dissertation Braunschweig 1984.
- 61) S. Wieczorek, Dissertation Saarbrücken 2000.
- 62) U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* 94, 1540 (1961).
- 63) Patent U. S. 2, 685, 604, 3. Aug.1954, *Chem. Abstr.* 49 (1955).
- 64) B. M. Fries, Dissertation Saarbrücken 1996.
- 65) M. Veith, S. Wieczorek, K. Fries, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. chem.* 626, 1 (2000).
- 66) J. Wiberg N. Uhlebrock, *Chem. Ber. ,* 104, 2643 (1971).
- 67) H. W. Roesky, A. Y. Elias, W. T. Robinson, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 495 (1993).
- 68) H. W. Roesky, A. Y. Elias, W. T. Robinson, G. M. Sheldrick, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29, 23 (1992).
- 69) W. Fink, *Helv. Chim. Acta* 47, 498 (1964).
- 70) R. L Elliott, L.W. Breed, *Inorg. Chem.* 4, 1455 (1965).
- 71) M. Veith, J. Böhnlein *Chem. Ber.* 122, 603 (1989).
- 72) E. Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 6/2 S. 7, Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.
- 73) U. Wannagat, T. Rabet, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 6, 155 (1970).
- 74) H. Gilman, H. N. Benedict, H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.* 19, 419 (1954).
- 75) C. R. Krüger, E. G. Rochow, *Angew. Chem.* 74, 419 (1962).
- 76) C. Krüger, E. G. Rochow, *Inorg. Chem.* 2, 1295 (1963).
- 77) R. P. Bush, N. C. Lioyd, C. A. Pearce, *J. Chem. Soc. (A)* 1587 (1970).
- 78) G. Sheldrik, Program for Crystal Structure Solution, Version SHELXS 86, Göttingen 1990.
- 79) G. Sheldrik, Program for Crystal Structure Determination, Version SHELXS 93, Göttingen 1990.
- 80) Ph. Burbier; *Comp. ren. hebd. Seances Acad.* 128, 110 (1899).

- 81) V. Grignard; *Comp. ren. hebd. Seances Acad.* 130, 1322 (1900).
- 82) Holleman Wiberg, *Lerbuch der Anorganische chemie*, 91-100. Auflage W. de Gruyter, Berlin, Newyork 1985.
- 83) C. W. Porter, C. Steel; *J. Am. Chem. Soc.* 42, 2650 (1920).
- 84) S. T. Ioffe, A. N. Nesmeyanov; *Handbook of Organomagnesium compounds*; Akad. Nauk. SSSR; Moscow – Leningrad 1950.
- 85) L. Meunier; *Comp. ren. hebd. Seances Acad.* 136 c, 758 (1903).
- 86) P. A. Petyunin, *Russ. Chem. Rev.* 31, 100 (1962).
- 87) V. R. Manuson, G. D. Stucky; *J. Organomet. Chem.* 8, 1427 (1969).
- 88) W. Strohmeier, F. Seifert, *Chem. Ber.* 94, 2356 (1961).
- 89) M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Groß, V. Huch; *Chem. Ber.* 126, 2625 (1993).
- 90) R. Heim, *Diplomarbeit*, Saarbrücken 1995.
- 91) H. Gilman, H. N. Benedict, H. Hartzfeld; *J. Org. Chem.* 19, 419 (1954).
- 92) R. P. Bush, N. C. Lloyd, C. A. Pearce; *J. Chem. Soc. (A)* 1587 (1970).
- 93) M. Veith, A. Rammo, J. Huppert, J. David, *J. C. R. Chim*, 6, 117(2003).
- 94) K. Hensen, F. Gebhardt, M. Kettner, P. Pickel, M. Bolte; *J. Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun*; 53, 1867 (1997).
- 95) G. K. Henry, D. R. Dowd, R. Ban, G. Manuel, W. P. Weber, *J. Organometallics* 5, 1818 (1986).
- 96) D. D. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Res.* 39, 163 (1980).
- 97) G. A. Moris, *J. Magn. Res.* 41, 185 (1980).
- 98) Programm XPREP in SHELEX-TL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc.1989.
- 99) Klaus Brandenburg, *Diamond Version 2.1e*.
- 100) Feng Xu, Robert A. Reamer, Richard Tillyer, Jordan M. Cummins, Edward J. J. Grabowski, Paul J. Reider, David B. Collum, John C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 11212 (2000).
- 101) Chenzao Sun, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* 7829 (2000).
- 102) Wing-Po. Leung, Hui Chang, Dian. Shenglin, Qi-Guang Wang, T. C. W. Mak, *Organometallics* 19, 3001 (2000).
- 103) R. M. Porter, A. A. Danopoulos, *Dalton Trans* 2556 (2004).
- 104) Wie Weng, Lin Yang, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* 23, 4700 (2004).

- 105) S. Bambirra, M. J. Brandsma, E. A. Bnisee, A. Mettsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* 19, 3197 (2000).
- 106) Chengzao Sun, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 7829 (2000).
- 107) T. J. Boyle, T. M. Alam, K. P. Peters, M. A. Rodriguez, *Inorg. Chem.* 40, 6281 (2001).

18. Anhang

Die fo/fc-Tabellen befinden sich auf der beigelegten CD, entsprechend folgender Zuordnung:

24 sh 2103

25 sh 2185

26 sh 2157

27 sh 2243

28 sh 2365