

# Zu Struktur und dynamischem Verhalten zweier Bis[lithio(trimethylsilyl)amino]silane<sup>☆</sup>

Michael Veith\*, Michael Zimmer und Peer Kosse

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,  
Postfach 151150, 66041 Saarbrücken, Germany

Eingegangen am 29. April 1994

**Key Words:** Lithium silylamides / Dynamic processes intramolecular / Lithium-hydrogen interactions / Molecular mechanics

## Structures and Dynamical Behaviour of two Bis[lithio(trimethylsilyl)amino]silanes<sup>☆</sup>

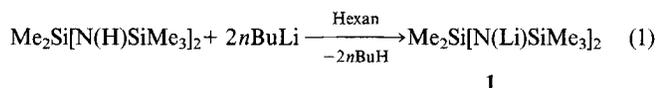
NMR-spectroscopic studies on solutions as well as X-ray structural investigations of the solids reveal that both  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{Li})\text{SiMe}_3]_2$  (**1**) and  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiH}[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Li})]_2$  (**2**) are dimeric molecular compounds in both phases. Moreover, in spite of their different reactivity and constitution, the Li, N, and Si atoms of both dimers form similar "basket-shaped" molecular cages in the solid state.  $^1\text{H}$ -,  $^6/7\text{Li}$ -, and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra in toluene show temperature dependence which is

ascribed to intramolecular bond fluctuations within the molecular cages causing an equilibration of the two enantiomers of both compounds which cocrystallize in the solid state. The different activation energies for the motions of **1** and **2**, which are deduced by inspection of the spectra, can be explained by participation of the hydride hydrogen in the intramolecular process in **2**.

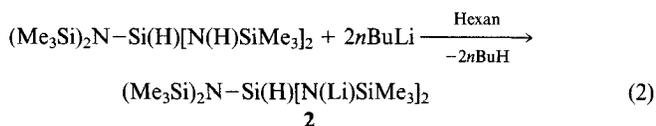
Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Strukturen und zum dynamischen Verhalten von Lithiumamiden (vgl. z.B. Lit.<sup>[1]</sup>) sind wir auf ein Paar von zweifach lithiierten Silylamiden  $\text{XYSi}[\text{N}(\text{Li})\text{R}]_2$  gestoßen, die trotz sehr unterschiedlicher Substituenten XY bemerkenswerte Parallelen aufzeigen. Bei den beiden Verbindungen handelt es sich um das Silylamid  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{Li})\text{SiMe}_3]_2$  (**1**)<sup>[2]</sup> und um das {Bis(trimethylsilyl)amino}hydridosilyl}amid **2**  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Si}(\text{H})[\text{N}(\text{Li})\text{SiMe}_3]_2$ <sup>[3]</sup>.

### Synthese und Kristallstrukturen von **1** und **2**

Die Darstellung von **1** erfolgt nach bekannter Vorschrift<sup>[2]</sup> und ist in Gleichung (1) wiedergegeben.



Die Verbindung **1** wird in Abwandlung der Angaben in Lit.<sup>[2]</sup> durch Sublimation im Vakuum isoliert, wobei ein weißes kristallines und analysenreines Pulver anfällt. Das Diamid **2** wird ebenfalls durch Umsetzung des Amins mit Butyllithium erhalten [Gleichung (2)]<sup>[3]</sup>.



Geeignete Kristalle für Röntgenstrukturanalysen konnten von **1** durch langsame Sublimation im Vakuum und im Falle des Diamids **2** durch Kristallisation aus Toluol erhalten werden. Nach Auswertung der Röntgendaten liegen beide Amide im Festkörper als diskrete Moleküle vor (Abb.

1), zwischen denen lediglich van-der-Waals Kräfte auftreten.

Die Elementarzelle von **1** enthält zwei unabhängige dimerere Moleküleinheiten, die sich bei genauerer Analyse (unter Berücksichtigung der Standardabweichungen) wie Bild zu Spiegelbild verhalten, aber nicht über Symmetrioperationen miteinander in Beziehung stehen. Auch in der Elementarzelle von **2** findet man ein Enantiomerenpaar; dieses ist jedoch über ein Inversionszentrum verknüpft. Die Grundgerüste beider Verbindungen werden aus fünf zu einem Polycyclus aus Li-, N- und Si-Atomen kondensierten Vierringen aufgebaut. Die Verknüpfung dieser fünf viergliedrigen Ringe ( $\text{SiN}_2\text{Li}$  und  $\text{N}_2\text{Li}_2$ ) erinnert an einen Würfel, bei welchem zwei gegenüberliegende Kanten aufgeschnitten und die entsprechenden Würfelflächen nach außen aufgeklappt wurden (Abb. 2).

Im Unterschied zum hochsymmetrischen Molekülkäfig des Diamids  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Li}_2]_2$ <sup>[4]</sup> mit  $D_{2d}$ -Symmetrie, welcher durch zwei ineinandergestellte  $\text{Li}_4$ - und  $\text{N}_4$ -Bisphe-noide gebildet wird, besitzen **1** und **2** lediglich eine Pseudo- $C_2$ -Achse als Symmetrieelement, welche durch die zentralen  $\text{N}_2\text{Li}_2$ -Vierringe verläuft. Darüber hinaus sind beide Moleküle chiral (siehe weiter oben).

Der zentrale  $\text{N}_2\text{Li}_2$ -Vierring, durch welchen die Pseudo- $C_2$ -Achse verläuft, erfährt bei beiden Molekülen eine ausgeprägte Faltung (Winkelsummen: **1** 347.6°; **2** 351.4°). Die  $\text{Li}_2\text{N}_2$ -Vierringe der Würfelseitenflächen in Verbindung **2** sind dagegen annähernd planar (Winkelsummen 358.0, 359.3°). Etwas größere Abweichungen von der Planarität werden bei den entsprechenden  $\text{N}_2\text{Li}_2$ -Ringen in **1** gefunden (Winkelsummen 355.8, 357.4°). Die beiden  $\text{LiSiN}_2$ -Ringe

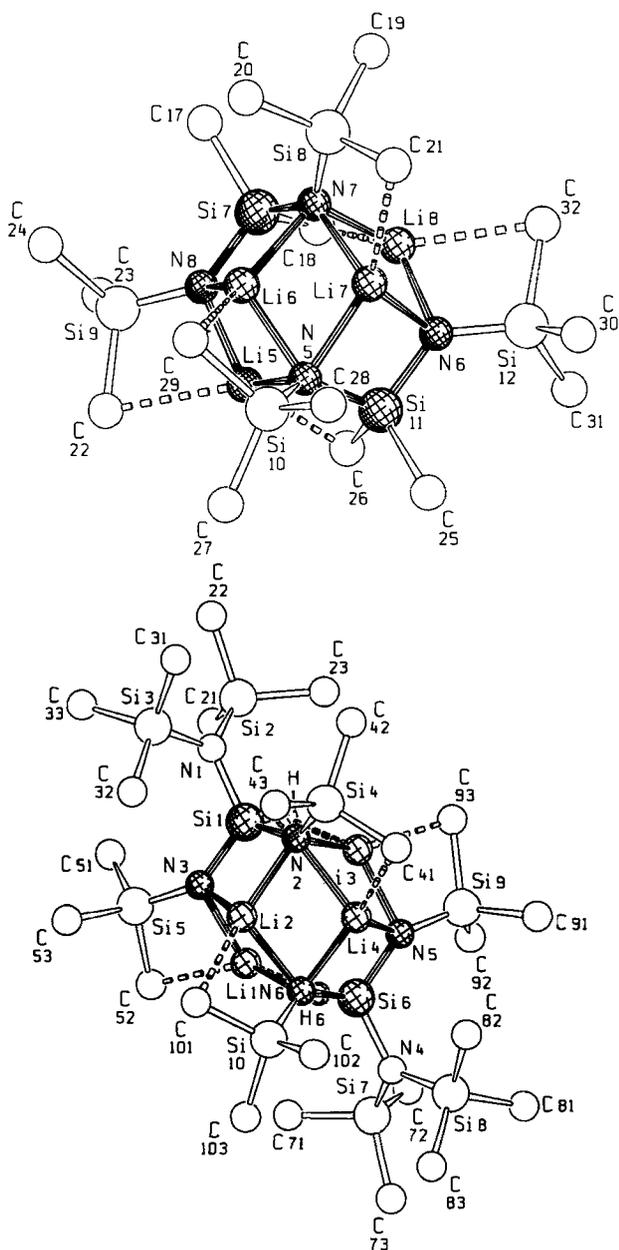


Abb. 1. Molekülstrukturen von **1** (oben) und **2** (unten). Es wurden die jeweils einander entsprechenden Enantiomeren der Verbindungen ausgewählt (vgl. auch Text). Die Wasserstoffatome H1 und H6 in **2** werden durch die Stickstoffatome N2 und N6 teilweise verdeckt

können in beiden Verbindungen im Rahmen der Standardabweichungen als eben bezeichnet werden (Winkelsummen: **1** 358.6, 358.7; **2**: 359.2, 358.4°). Die Li-Atome liegen in zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen vor, welche sich durch eine zwei- bzw. dreifache N-Koordination auszeichnen. Die Li-Atome sind generell mit diesen wenigen Bindungspartnern koordinativ nicht abgesättigt und gleichen diesen Mangel in beiden Verbindungen durch Kontakte zu den Wasserstoffatomen von Methylgruppen der Dimethylsilylen- (Verbindung **1**) und Trimethylsilylgruppen aus. In **1** werden Li–C-Abstände zwischen 230 und 270 pm und in **2** zwischen 233 und 241 pm gefunden. Vergleichbare Abstände werden in LiBMe<sub>4</sub><sup>[5]</sup>, in LiAlEt<sub>4</sub><sup>[6]</sup> und in ande-

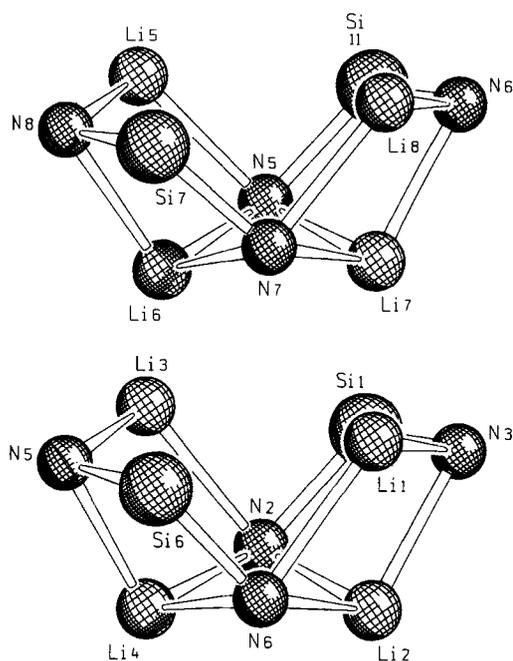


Abb. 2. Die zentralen polycyclischen Einheiten der Molekülstrukturen von **1** (oben) und **2** (unten); Li–N 195–212, Si–N 169–174 pm

ren Lithiumorganyle beobachtet<sup>[7,8]</sup>. Für *n*-Butyllithium<sup>[8]</sup> konnte gezeigt werden, daß die Li–C-Kontakte über die entsprechenden Methylen-Wasserstoffatome zustandekommen. Durch die Einbeziehung der Methylgruppen in die Koordinationssphären der Lithiumatome erhöht sich in Verbindung **1** die Koordinationszahl der Li-Atome durch [2 + 2]- bzw. [3 + 1]-Koordination auf vier. Der gravierendste Unterschied im Aufbau der beiden Molekülkäfige von **1** und **2** ist in den Koordinationssphären der  $\lambda^2$ -N-kordinierten Lithiumatome zu finden. In **1** werden die Li-Valenzen durch einen schwächeren Kontakt zu einer Methylgruppe der Trimethylsilylgruppen und einen stärkeren Kontakt zu je einer Methylgruppe der Dimethylsilylengruppen abgesättigt. In **2** trägt anstelle der Methylkontakte das hydridische Wasserstoffatom der Si–H-Gruppe wesentlich zur Valenzabsättigung der  $\lambda^2$ -N-kordinierten Lithiumatome bei. Die Li–H-Abstände sind mit 189 und 191 pm nur geringfügig länger als die Summen der kovalenten Radien (184 pm). Im Vergleich dazu wurde die Entfernung zwischen Li und H in Lithiumhydrid zu 160 pm (Gasphase) bestimmt<sup>[9]</sup>. Ab-initio-Rechnungen für das ionisch aufgebaute Molekül LiSiH<sub>3</sub> ermittelten 190 pm<sup>[10]</sup>. Damit gelang in dem Silylamid **2** erstmalig der strukturelle Nachweis einer Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen des Silans und den Lithiumatomen. Ähnliche Wechselwirkungen konnten bisher nur in Übergangsmetallkomplexen von Hydridosilanen<sup>[11]</sup> und Hydridosilylamiden<sup>[12]</sup> sowie in der Koordination des Silanid-Ions SiH<sub>3</sub><sup>–</sup> an ein oligomeres Natriumalkoholat<sup>[13]</sup> beobachtet werden.

Die <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-CP-MAS-Spektren im Festkörper stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen und bestätigen die Existenz der Pseudo-C<sub>2</sub>-Achsen in **1** und **2** (vgl. Exp. Teil).

### Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen in Lösung

Nach Molmassenbestimmungen liegen **1**<sup>[2]</sup> und **2** auch in Lösung in dimerer Form vor. Verbindung **1** zeigt jedoch in den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren in Lösung im Widerspruch zur niederen Pseudo-C<sub>2</sub>-Symmetrie, die sich in jeweils zwei Signalen für die Dimethylsilylen- und Trimethylsilylgruppen auswirken sollte, nur jeweils ein Signal. Aus den Koaleszenztemperaturen der Dimethylsilylengruppen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei tiefer Temperatur (ca. -105°C extrapoliert; starke Signalverbreiterung bei -100°C) und den Signalaufspaltungen der Methylgruppen-Resonanzen in dem <sup>13</sup>C-CP-MAS-Festkörper-Spektrum läßt sich eine freie Aktivierungsenthalpie von ca. 8 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmen. Diese Beobachtung legt die Vermutung eines dynamischen Prozesses in Lösung nahe, durch welchen Bild und Spiegelbild der in der Röntgenstrukturanalyse gefundenen Molekülstruktur ineinander überführt werden. Ein plausibler Mechanismus könnte ein durch Bindungsfluktuationen der Lithiumatome ausgelöstes „Atmen“ des inneren polycyclischen Gerüsts sein, bei dem im wesentlichen Bindungen der Lithium- zu den Stickstoffatomen aufgebrochen und wieder geschlossen werden. Nach molekülmechanischen Betrachtungen<sup>[14]</sup> muß es sich um einen komplexen sukzessiven Prozeß handeln, durch welchen die zweifach N-kooordinierten Lithiumatome zunächst in eine Position mit dreifacher N-Koordination überführt werden. Der Übergangszustand dieses Prozesses würde dann der hochsymmetrischen Molekülstruktur des Silylamids [Me<sub>2</sub>Si(NtBu)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>]<sup>[4]</sup> entsprechen (Abb. 3). Aus dem hochsymmetrischen Übergangszustand könnte das Molekül dann wieder in den Ausgangszustand relaxieren oder aber durch Aufbrechen anderer Li-N-Kontakte in die enantiomere Struktur übergehen.

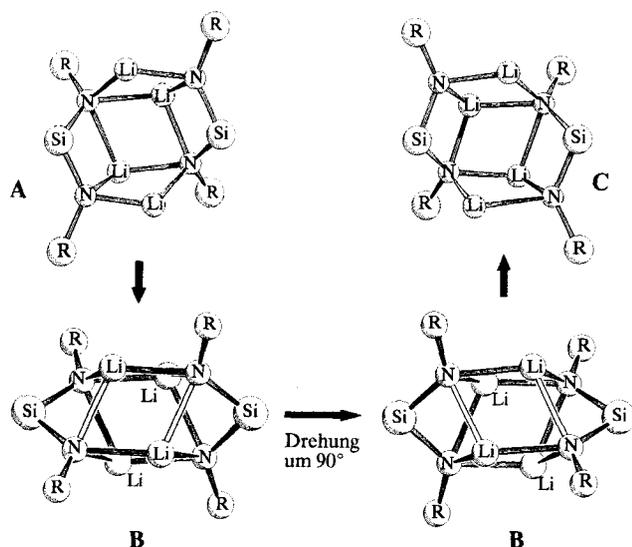


Abb. 3. Moleküldynamik in **1**; Umwandlung des Moleküls **A** in das Enantiomere **C** über den höhersymmetrischen Übergangszustand **B**, der aus zwei Blickrichtungen zu sehen ist. Die nicht schraffierten Bindungen in **B** geben die Bruchstellen wieder, um von **B** aus nach **A** bzw. **C** zu gelangen. Die Substituenten an den Atomen sind durch R gekennzeichnet oder sind der Übersichtlichkeit halber (Si) weggelassen

Diese Bewegung, welche bei Raumtemperatur schnell gegenüber der NMR-Zeitskala der chemischen Verschiebung

stattfindet, erklärt die Singularität der SiMe<sub>3</sub>- und SiMe<sub>2</sub>-Resonanzen in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

Die <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Diamids **2**, welches in Lösung nach Molmassenbestimmung wie im Festkörper dimer vorliegt, zeigen ebenfalls ein charakteristisches temperaturabhängiges Verhalten. Aus Signalaufspaltungen und Koaleszenztemperaturen für die Me<sub>3</sub>SiN<sub>2</sub>-Resonanzen läßt sich übereinstimmend aus <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ein Wert von 15 kcal mol<sup>-1</sup> für die freie Aktivierungsenthalpie des zugrundeliegenden Prozesses abschätzen. <sup>6</sup>Li-NMR-spektroskopische Untersuchungen an der isotonenangereicherten Probe von **2** beweisen das Vorliegen einer einzigen <sup>6</sup>Li-NMR-Resonanz, welche durch Li-H-Kopplungen in ein Triplet aufgespalten wird ( $J^1\text{H}^6\text{Li} = 0.6$  Hz). Dieser Befund ist als weiterer Hinweis auf die Äquivalenz der Lithiumatome in der gelösten Verbindung **2** aufgrund eines dynamisch mittelnden Prozesses zu werten. Eine Aufspaltung in mindestens zwei <sup>6</sup>Li-NMR-Signale entsprechend den beiden nichtäquivalenten Lithiumatomen (Punktsymmetrie des Moleküls: C<sub>2</sub>) ist auch bei tiefer Temperatur nicht zu erreichen. Aufgrund der spektroskopischen Befunde in Lösung kann man bei **2** einen dynamischen Prozeß diskutieren, bei welchem in ähnlicher Weise wie bei **1** die beiden enantiomeren Moleküle ineinander überführt werden. Zusätzlich zu dem bei **1** beschriebenen Platzwechsel der Lithiumatome innerhalb des Molekülkäfigs muß nach Symmetriebetrachtungen ein weiterer Prozeß diskutiert werden, bei welchem die beiden Dimerenhalften in **2** eine disrotatorische Bewegung um die SiSi6-Achse ausführen, im Verlaufe derer sukzessive oder kooperativ mehrere Li-N-Bindungen sowie die Li-H-Kontakte gelöst und neu geknüpft werden müssen. Diese Vorstellung erklärt auch den wesentlich höheren Betrag für die freie Aktivierungsenthalpie im Vergleich zu der im Ansatz ähnlichen Dynamik in **1**. Ein weiterer Koaleszenzpunkt bei -23°C für das Signal der [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]-Gruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt das Einfrieren der Rotation dieser Gruppe um die Si-N-Bindung an. Die freie Aktivierungsenthalpie beträgt hierfür 13 kcal mol<sup>-1</sup>.

### Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß in Schlenk-Apparaturen unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. – NMR: Lösungsmittel [D<sub>8</sub>]Toluol, [D<sub>6</sub>]Benzol; Bruker 200-MHz-Multikern-Spektrometer; Standards: SiMe<sub>4</sub>, extern [<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si (INEPT)]; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, extern (Θ = 10136767 Hz) [<sup>15</sup>N (INEPT)]; LiCl in D<sub>2</sub>O, extern (<sup>7</sup>Li); <sup>6</sup>LiCl in D<sub>2</sub>O, extern (<sup>6</sup>Li). Die <sup>6</sup>Li-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-gekoppelt aufgenommen. – Festkörper-NMR: Bruker MSL-200, Standards: Adamantan, sekundär, TMS = 0 (<sup>13</sup>C); (Me<sub>3</sub>SiOSiO)<sub>8</sub>(O)<sub>4</sub>, sekundär, TMS = 0 (<sup>29</sup>Si); <sup>6</sup>LiCl, extern (<sup>6</sup>Li). – Die Rotationsfrequenzen für die MAS-Experimente betragen 3000 Hz (<sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) und 4000 Hz (<sup>6</sup>Li). – C-, H-, N-Analyse: Fa. Beller, Göttingen. – Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte in abgeschmolzenen Glaskapillaren. – Molmasse: kryoskopisch in Benzol. – An je einem Einkristall von **1** und **2** wurden Röntgenbeugungsdaten gewonnen. Die Strukturbestimmung erfolgte in beiden Fällen über direkte Methoden. Die wichtigsten Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind für beide Verbindungen in Tab. 1 zusammengestellt. Die Daten-

sammlung der Verbindung **1** erfolgte bei 143 K aufgrund der Schwierigkeiten (schlechte Lokalisierung einiger Lithium- und Kohlenstoffatome), welche sich bei der Lösung der Struktur nach der Messung der Reflexe bei Raumtemperatur ergeben hatten. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle wurden zwei Moleküle von  $[Me_2Si(NSiMe_3)_2Li_2]_2$  (**1**) gefunden. Die ebenso zu diskutierende Raumgruppe *Pcam* konnte ausgeschlossen werden. Auf die Einbeziehung der Wasserstoffatome der Methyl- und Trimethylsilylgruppen wurde verzichtet, da aufgrund der großen Anzahl der Atome in der asymmetrischen Einheit dieser Struktur ein kleines Verhältnis von Reflexen zu Parametern resultiert. Bei der Verbindung **2** wurden die Wasserstoffatome an den Siliciumatomen in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und frei verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen im gleichen Molekül sind in geometrisch sinnvoller Lage (Tetraedersymmetrie) an die Kohlenstoffatome gebunden. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen am Si4-, Si5-, Si9- und Si10-Atom wurden anschließend frei verfeinert. Die Rechnungen zu den Strukturen<sup>[15]</sup> erfolgten mit den Programmen SHELXS-86<sup>[16]</sup> und SHELXL-93<sup>[17]</sup>. Für die graphische Darstellung der Moleküle wurde das Programm SCHAKAL<sup>[18]</sup> benutzt.

Tab. 1. Datensammlung und Kristalldaten der Verbindungen **1** und **2**

	1	2
Molekülformel	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>74</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>10</sub>
M	492.9	755.6
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	Pca2 <sub>1</sub>	P-1
a [pm]	1792(15)	1099(1)
b [pm]	1835(1)	1462(2)
c [pm]	2018(2)	1604(2)
α [°]	90	102.3(1)
β [°]	90	91.8(1)
γ [°]	90	101.3(1)
V [nm <sup>3</sup> ]	6.637(9)	2.461(8)
Z	8	2
Dx [Mg m <sup>-3</sup> ]	0.986	1.020
μ <sub>MoKα</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	0.261	0.288
Meßtemperatur [K]	143	293
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.6 x 0.5 x 0.3	1.1 x 0.6 x 0.4
Reflexanzahl: gemessen	3213	6268
unabhängig	3213	6268
beobachtet [F > 2σ(F)]	2317	4965
Max. 2θ [°]	40	48
R	0.0770	0.0395
Anzahl der verfeinerten Parameter	340	561

$[Me_2Si(NSiMe_3)_2Li_2]_2$  (**1**): Synthese analog zu Lit.<sup>[11]</sup>, Sublimation bei 60–70°C/10<sup>-3</sup> Torr, Sublimationspunkt. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 0.10 [s, 36 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.18 [s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) (296 K): δ = 4.5 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>29</sup>Si) = 52.7 Hz], 6.5 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, T<sub>c</sub> ≈ 173 K): δ = 4.7 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, b<sup>1/2</sup> = 10 Hz], 6.5 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, b<sup>1/2</sup> = 50 Hz]. – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = -2.19 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], -13.6 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 1.8 (s, b<sup>1/2</sup> = 4 Hz). – <sup>13</sup>C-CP-MAS: δ = 5.1

[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, b<sup>1/2</sup> = 35 Hz], 6.1 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, b<sup>1/2</sup> = 35 Hz], 6.9 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, b<sup>1/2</sup> = 35 Hz]. – <sup>29</sup>Si-CP-MAS: δ = -21.5 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, b<sup>1/2</sup> = 50 Hz], -13.2 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, b<sup>1/2</sup> = 50 Hz].

$\{[(Me_3Si)_2N](Me_3SiNLi)_2SiH\}_2$  (**2**): Synthese analog zu Lit.<sup>[12]</sup>, Ausb. 84%. Zur Darstellung der <sup>6</sup>Li-angereicherten Probe von **2** wurde 99.6prozent. <sup>6</sup>Li mit CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl und das erhaltene Bu<sup>6</sup>Li dann mit dem Hydrosilanamin  $\{(Me_3Si)_2N[(Me_3Si)_2NH]SiH\}$  umgesetzt. Schmp. 147°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>): δ = 0.26 [s, 18 H, NLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], T<sub>c</sub> = 288 K; 0.40 [s, 18 H, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], T<sub>c</sub> = 250 K; 5.34 [s, b<sup>1/2</sup> = 3.5 Hz, 1 H, SiH, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>SiH) = 156.1 Hz]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 4.7 [s, NLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, b<sup>1/2</sup> = 12 Hz], T<sub>c</sub> = 313 K; 5.4 [s, NLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, b<sup>1/2</sup> = 8 Hz], T<sub>c</sub> = 313 K; 5.6 [s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = -55.2 (s, SiH), -15.3 [s, NLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], -14.4 [s, NLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.1 [s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>13</sup>C) = 56.2 Hz]. – <sup>15</sup>N-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = -330.9 [s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; kein Signal [NLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.6 (s, b<sup>1/2</sup> = 7 Hz). – <sup>6</sup>Li-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 3.9 [t, J(<sup>6</sup>Li<sup>1</sup>H) = 0.6 Hz]. – <sup>13</sup>C-CP-MAS: δ = 5.8, 6.0, 6.5, 6.8, [NLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>29</sup>Si-CP-MAS: δ = -57.4, -55.1 (SiH), -16.8, -16.2, -15.5, -15.0 [NLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 0.6, 0.8 [N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>6</sup>Li-MAS: δ = 2.3 (b<sup>1/2</sup> = 100 Hz). – C<sub>12</sub>H<sub>37</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (377.8): ber. C 38.15, H 9.87, N 11.12; gef. C 38.60, H 9.92, N 11.24. – Molmasse: ber. 755.6, gef. 728 (kryoskopisch in Benzol).

\* Herrn Prof. Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] M. Veith, M. Zimmer, S. Müller-Becker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1731.  
 [2] W. Fink, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1071.  
 [3] P. Kosse, E. Popowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *613*, 137.  
 [4] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119.  
 [5] W. E. Rhine, G. Stucky, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6401.  
 [6] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *44*, 1.  
 [7] R. L. Gerties, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 872.  
 [8] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580.  
 [9] M. W. Chase jr., C. A. Davies, J. R. Downey jr., D. J. Frurip, R. A. Mc Donald, A. N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, supp. No. 1.  
 [10] P. von R. Schleyer, P. D. Stout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1371.  
 [11] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151.  
 [12] L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177.  
 [13] H. Pritzkow, T. Lobreyer, W. Sundermeyer, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 216.  
 [14] *Alchemy III*, Tripos Ass. St. Louis, USA, **1992**; Parameter nach M. Veith.  
 [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen von **1** und **2** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401068/401069, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [16] *SHELXS-86*, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination.  
 [17] *SHELXL-93*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.  
 [18] *SCHAKAL-88*, E. Keller, Freiburg, **1988**.

[157/94]