

STICKSTOFFVERBINDUNGEN VON ELEMENTEN DER DRITTEN HAUPTGRUPPE MIT INTRA- UND INTERMOLEKULAREN DONOR-AKZEPTOR-BINDUNGEN

IV *. POLYCYCLISCHE ALUMINA-, LITHIA-, MAGNESIA- UND SODIA-SILAZANE

M. VEITH*, W. FRANK, F. TÖLLNER und H. LANGE

Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen 8. Dezember 1986)

Summary

The Lewis-acidic elements Li, Na, Mg, and Al have been successfully incorporated into cyclic structures, which have the $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2$ unit as common molecular fragment. X-ray structure analyses of $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg} \cdot \text{THF}]_2$ (II) and of $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})\text{AlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgI})_2$ (X) show the compounds to be dimeric. In the case of II, two four-membered SiN_2Mg cycles interact via N–Mg bonds, to form a third N_2Mg_2 cycle with point symmetry $C_i(\bar{1})$. The magnesium atom is four-coordinated with three different Mg–N bonds (199.3(4), 211.2(4), and 218.8(4) pm) and one Mg–O bond (204.9(6) pm) from the coordination by tetrahydrofuran. In X the dimer arises from I–Mg interaction, again forming a centrosymmetric Mg_2I_2 rectangle. The magnesium atom is further coordinated by two nitrogen atoms, with Mg–N bond lengths of 225.9(6) and 229.9(6) pm and a methyl group at a distance of 261(1) pm. The most remarkable feature is a $\text{N}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Si})\text{N}$ trigonal bipyramid, which originates from intramolecular two-centre and donor–acceptor bonds (Al–N 187.7(6) and 188.6(6) pm, Si–N 180.6(5), and 181.0(6) pm). The three neighbouring elements of the periodic table Mg, Al, and Si are thus bonded to a common nitrogen atom, which has a t-butyl group as an additional ligand. Derivatives of X have been found to exist as monomers, and the following molecules have been synthesized: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})\text{AlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgR})$ R = Me, Bz, ^tBu , Ph. A “precursor” to these compounds, the lithium derivative $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})\text{AlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuLi})$, and the corresponding Na compound have been isolated. From ^1H NMR spectroscopy a trigonal bipyramidal $\text{N}(\text{Li}, \text{Al}, \text{Si})\text{N}$ structure was again deduced as the skeleton of the molecule.

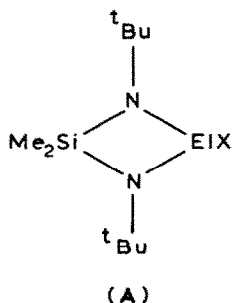
* III. Mitteilung, siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

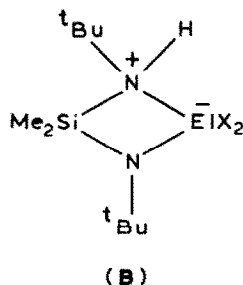
Die Lewis-aciden Elemente Li, Na, Mg und Al lassen sich leicht in cyclische Strukturen einbauen, die als gemeinsames Molekülfragment die Einheit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2$ besitzen: Die Röntgenstrukturanalysen an $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Mg} \cdot \text{THF}]_2$ (II) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})\text{AlMe}_2)(\text{N}^t\text{BuMgI})]_2$ (X) weisen die Verbindungen als Dimere aus. Im Falle von II sind zwei SiN_2Mg -Vierringe wechselseitig über N–Mg-Bindungen verbunden, so dass ein dritter N_2Mg_2 -Vierring mit der Punktsymmetrie C_i ($\bar{1}$) entsteht. Das Magnesiumatom ist vierfach koordiniert mit drei unterschiedlichen Mg–N-Bindungslängen (199.3(4), 211.2(4) und 218.8(4) pm) und einer Mg–O-Bindung von 204.9(6) pm zu einem Sauerstoffatom eines koordinierten Tetrahydrofurans. In X bedingen I–Mg-Wechselwirkungen die Ausbildung eines Dimers mit einem zentrosymmetrischen Mg_2I_2 -Rechteck. Das Magnesiumatom hat als weitere Liganden zwei Stickstoffatome in Abständen Mg–N 225.9(6) und 229.9(6) pm und eine Methylgruppe in einer Entfernung von 261(1) pm. Das herausragende Strukturmerkmal ist eine $\text{N}(\text{Mg,Al,Si})\text{N}$ -Bipyramide, die auf intramolekulare Zwei-Zentren- und Donor–Akzeptor-Bindungen zurückgeht (Al–N 187.7(6) und 188.6(6) pm, Si–N 180.6(5) und 181.0(6) pm). Die drei Nachbarlemente des Periodensystems Mg, Al und Si sind auf diese Art und Weise an ein gemeinsames Stickstoffatom gebunden, das als weiteren Liganden eine t-Butylgruppe besitzt. Es konnten Derivate zu X erhalten werden, die monomer vorliegen: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})\text{AlMe}_2(\text{N}^t\text{BuMgR})$ R = Me, Bz, ^tBu , Ph. Als Vorstufe zu diesen Verbindungen lässt sich die Lithiumverbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})\text{AlMe}_2(\text{N}^t\text{BuLi})$ und das entsprechende Natriumderivat isolieren. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum folgt abermals eine bipyramidale $\text{N}(\text{Li,Al,Si})\text{N}$ -Anordnung als Grundgerüst des Moleküls.

Einleitung

Bei dem Versuch cyclische Derivate von Elementen der dritten Hauptgruppe mit der Bis(amino)silangruppierung aufzubauen (A), erhielten wir als Vorstufen Verbindungen des Typs B [2], in denen immer dann intramolekulare Säure-Base-



(El = Al, Ga, In)
(X = R oder Halogen)



(El = Al, Ga, In, Tl)
(X = R oder Halogen)

Wechselwirkungen auftreten, wenn als Elemente El = Al, Ga, In oder Tl vorliegen ([3],[1]).

Zwei Aspekte erschienen uns wert, weiter verfolgt zu werden:

- (1) Inwieweit lässt sich im Molekül **A** formal das dreiwertige Element El durch ein zweiwertiges Element der zweiten Hauptgruppe ersetzen? Wegen der Schrägbeziehung im Periodensystem zwischen Magnesium und Aluminium erschien uns ersteres besonders geeignet. Durch koordinierende Basen sollte der Elektronenmangel am Metallatom ausgeglichen werden können.
- (2) Kann man das Aminwasserstoffatom in **B** durch metallische Elemente wie Lithium oder Magnesium ersetzen? Diese Frage galt es im Zusammenhang mit Verbindungen wie $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{t-Bu})\text{AlMe}_2]_2$ zu klären, die ebenfalls aus **B** zugänglich sind [2]. Strukturell sind diese Moleküle im Hinblick auf die koordinative Absättigung an den Metallatomen bemerkenswert, da hier Zwei-Elektronen–Zwei-Zentren- mit Zwei-Elektronen–Drei-Zentren-Bindungen in Konkurrenz stehen [3].

Darstellung der Verbindungen

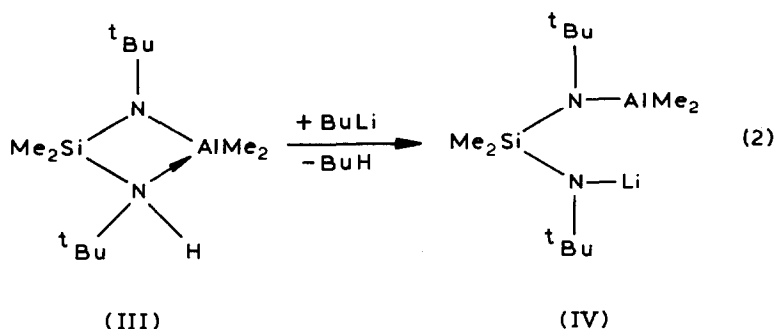
Die Magnesiumverbindung **II** kann direkt durch Umsetzung des Bis(amino)stannylens **I** mit elementarem Magnesium entsprechend Gl. 1 erhalten werden.



Erstaunlicherweise wirkt **I** in dieser Reaktion als Oxidationsmittel, wobei Zinn(II) zum elementaren Zustand reduziert wird. Im allgemeinen ist **I** ein Reduktionsmittel (siehe jedoch [4]). Die Ausbeute von **II** hängt stark vom verwendeten Magnesium ab (exp. Teil). Analysen und das ^1H -NMR-Spektrum in Benzol belegen die Anwesenheit von zwei Molekülen THF innerhalb **II**. Molmassenbestimmungen in Benzol weisen **II** auch in Lösung als Dimeres aus. Wie bei $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{InMe}]_2$ [3] findet man im ^1H -NMR-Spektrum von **II** nur jeweils ein Signal für die *t*-Butyl- und eines für die Dimethylsilylgruppen, obwohl nach der Kristallstruktur (siehe weiter unten) zwei Signale für die beiden Gruppen zu erwarten wären. Wie bei der Indiumverbindung müssen wir offenbar innerhalb von **II** dynamische Valenzisomerisierungen annehmen [3].

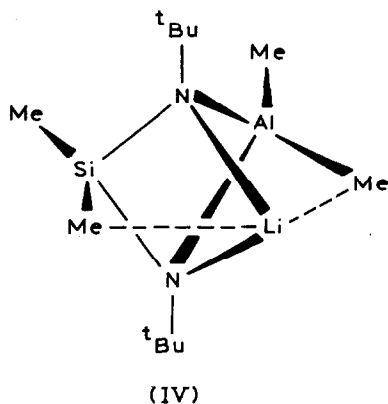
Das Wasserstoffatom in **III** lässt sich durch Umsetzung mit Butyllithium entsprechend Gl. 2 einfach gegen ein Lithiumatom austauschen.

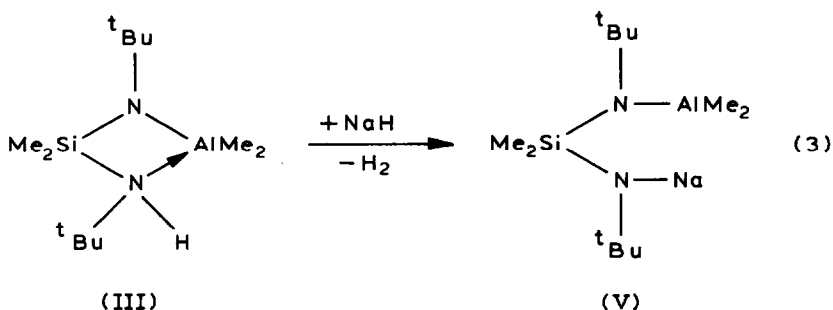
Die Lithiumverbindung **IV** kristallisiert aus der Reaktionslösung; nach Molmassenbestimmung in Benzol ist sie monomer. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man jeweils zwei unterschiedliche Signale für die Dimethylsilyl- und die Dimethylaluminiumgruppe, während für die *t*-Butylgruppen ein scharfes Singulett beobachtet



wird. Das Spektrum bleibt bei Temperaturänderung von $\pm 100^\circ\text{C}$ (Toluollösung von IV) unverändert. Die auffälligen Linienbreiten bei den Siliciummethyl- und Aluminiummethylsignalen könnten auf den Einfluss des Quadrupolmomentes des ^7Li -Isotops zurückgehen [5]. Linienverbreiterungen bei gleichzeitiger Hochfeldverschiebung werden bei Lithiumverbindungen gefunden, deren Wasserstoffatome nur durch ein Kohlenstoffatom vom Lithiumatom getrennt sind [6]. Vergleicht man IV insbesondere mit LiAlEt_4 [7] oder $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ [8], so trifft man auf Resonanzen, die in ihren Lagen denjenigen von IV entsprechen. Das zu einem Singulett entartete Signal der t-Butylgruppen deutet auf deren chemische und strukturelle Gleichheit hin – ein weitgehend starres Molekül vorausgesetzt (siehe oben). Wir schlagen aufgrund der Befunde eine Struktur vor, die sich an diejenige des Magnesiumderivates (siehe weiter hinten) anlehnt: bipyramidal zu einem aus den Elementen Li, Al und Si gebildeten Dreieck befinden sich zwei Stickstoffatome (Skizze). Innerhalb der Dreiecksebene, die die Spiegelebene des Moleküls bildet, ist das Lithiumatom durch Methylgruppen koordiniert.

Die nach Gl. 3 zugängliche, verwandte Natriumverbindung V ist schwer löslich in unpolaren Lösungsmitteln und besitzt ein wesentlich einfacheres ^1H -NMR-Spektrum



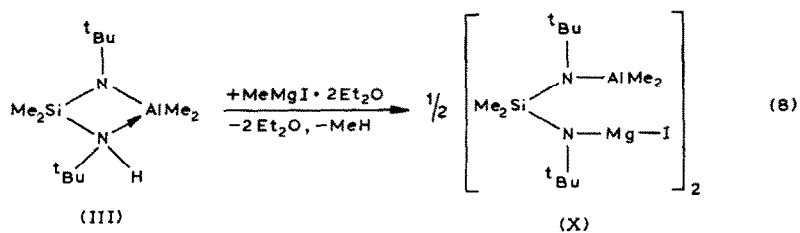
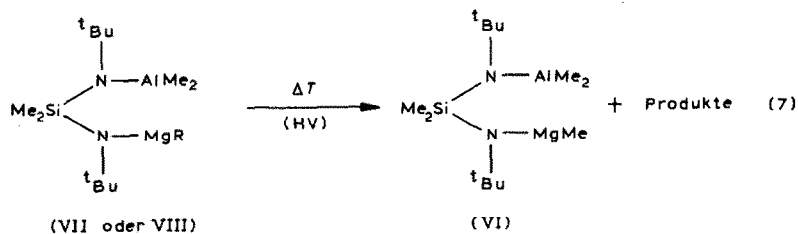
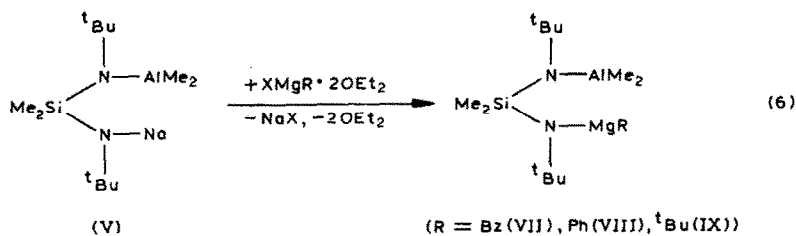
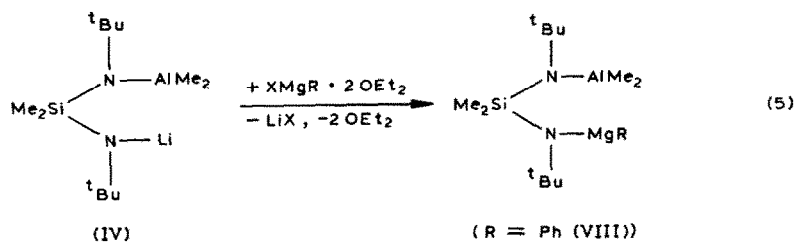
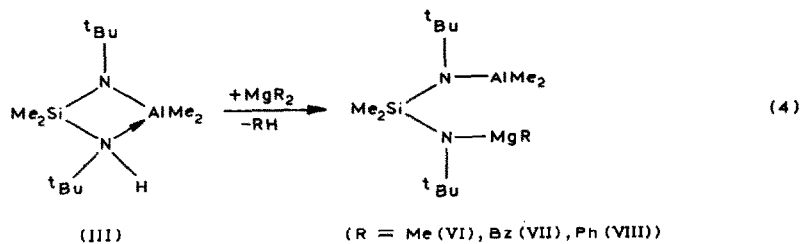


(die Siliciumdimethyl- und Aluminiumdimethylgruppe erscheinen jeweils als Singulett). Die veränderte Löslichkeit, die eine Molmassenbestimmung unmöglich machte, und das NMR-Spektrum deuten auf eine unterschiedliche Struktur von V im Vergleich zu IV hin.

Die Magnesium-Verbindungen VI, VII, VIII, IX, und X lassen sich auf verschiedenen Wegen erhalten (Gln. 4–8).

Neben der Umsetzung der Aminoverbindung III mit Magnesiumdialkylen unter Eliminierung von Kohlenwasserstoffen (Gl. 4), bieten sich insbesondere Reaktionen an, die unter Salzbildung ablaufen, wie in den Gln. 5 und 6 formuliert. Die Natriumverbindung V ist bei letzterem Reaktionstyp der Lithiumverbindung IV vorzuziehen, als hierbei höhere Ausbeuten an Produkten erhalten werden. Die Darstellungsmethode (Gl. 7) für die Methylmagnesiumverbindung VI haben wir entdeckt als wir versuchten, die Phenyl- oder Benzylverbindung VII bzw. VIII über Sublimation zu reinigen. Bei Temperaturen von 60–80 °C tritt im Hochvakuum Zersetzung ein und in etwa 40% Ausbeute bezogen auf VII oder VIII sublimiert VI an die kälteren Teile des Reaktionsgefäßes. Die Synthese von X nach Gl. 8 ist der in (Gl. 4) beschriebenen von VI–VIII analog, vor allem was die austretende Gruppe anbetrifft.

Von den mit Organylgruppen substituierten Magnesiumverbindungen VI–IX sind nur das Methyl- (VI) und das t-Butylderivat (IX) bei Raumtemperatur fest, während die anderen Derivate nicht kristallisieren. Wie bei der verwandten Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}(\text{tBu})\text{AlMe}_2]_2$ eingehend untersucht [2], ist die Wechselwirkung zwischen den Molekülen, die vom Van-der-Waals-Typ sein muss, wegen der "globularen" Struktur der Moleküle sehr schwach (die Metall-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome sind von einer sphärischen Wasserstoffhülle umgeben). Die Kristalle von VI und IX sind wachsw weich, leicht verformbar, und gehören höchstwahrscheinlich zu den "plastischen Kristallen" [9,2]. Erst durch die Einführung des Jodliganden am Magnesiumatom in X ist es uns gelungen, eine dreidimensional geordnete feste Phase zu erhalten. Alle ^1H -NMR-Spektren von VI–IX gleichen sich bezüglich eines einzigen Signals für die t-Butylgruppen am dem Stickstoffatom, und jeweils zwei Signalen für die Methylgruppen am Silicium- bzw. Aluminiumatom. Hiernach muss man allen Molekülen C_s (*m*)-Symmetrie zuschreiben (vgl. IV); VI–IX liegen in Benzol monomer vor, X ist dimer.



Die Molekülstrukturen von II und X im festen Zustand

Die Molekülstruktur von $[Me_2Si(N^iBu)_2Mg \cdot THF]_2$ (II)

Die Bis(amino)magnesiumverbindung II löst sich in aromatischen Lösungsmitteln, woraus sie beim Einengen kristallisiert. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Kristalldaten, wie sie aus Röntgenbeugung am Einkristall folgen, und der Gang der Röntgenstrukturbestimmung zusammengestellt. Die Standardabweichungen der Gitterkonstanten wurden aus 20 ausgewählten Reflexen mit $15^\circ < 2\theta < 24^\circ$ erhalten; das Kristallsystem wurde an Hand von Filmaufnahmen überprüft. Nach Festlegung der Schweratome konnten die Lagen der Leichtatome Differenzfourier-Synthesen entnommen werden (Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt). Bei der Verfeinerung der Strukturdaten mit dem Rechenprogramm SHELX-76 [10] wurden allen Atomen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet (ein Vergleich F_o/F_c ist in [11] enthalten). Die Atomformfaktoren wurden dem Programmsystem bzw. für Mg den Int. Tables [12] entnommen. In Tabelle 2 und 3 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt.

Wie bei Betrachtung von Fig. 1 folgt, liegt die Magnesiumverbindung II im Kristall als zentrosymmetrisches Dimer vor. Die Entstehung des Tricyclus kann man mit der Vereinigung von Vierringen (N(1)SiN(2)Mg) erklären, wobei die N(1)-Atome als Basen gegenüber den Magnesiumatomen wirken (siehe jedoch weiter unten!). Durch Koordination der Sauerstoffatome des Tetrahydrofurans erreicht jedes Magnesiumatom eine stark verzerrte tetraedrische Umgebung, wie aus den Winkelwerten von Tabelle 4 zu ersehen. Während das Stickstoffatom N(1) vierfach koordiniert ist, befindet sich das N(2)-Atom im Zentrum einer trigonal planaren Figur. Erwartungsgemäss sind die Abstände um N(2) deutlich kürzer als um N(1) (Tabelle 4). Die Mg–O- und Mg–N-Bindungsabstände lassen sich gut mit Literaturwerten vergleichen [14–17]. Die Koordinationssphäre um das Sauerstoffatom ist nahezu trigonal planar (Winkelsumme 357.9°), was eventuell mit der starken Bewegung (bzw. Unordnung) der Atome C(1)–C(4) zusammenhängt (Tabellen 2 und 3).

Die für II gefundene Struktur ist vergleichbar mit denjenigen der Dimeren $[Me_2Si(N^iBu)_2InMe]_2$ (XI) und $[Me_2Si(N^iBu)_2Sn]_2$ (XII) [3,18]. In allen drei Fällen findet man drei kantenverknüpfte Vierringe, die man als Ausschnitt einer

TABELLE 1

DATEN ZUM KRISTALL UND ZUR STRUKTURBESTIMMUNG VON II

$C_{28}H_{64}Mg_2N_4O_2Si_2$	Molmasse: 593.64 g/Mol
triklin;	Raumgruppe: $P\bar{1}$
a 1000.5(3) pm,	b 998.0(3) pm, c 1120.9(3) pm
α 104.25(2)°,	β 112.76(2)°, γ 107.7(1)°
V 894.9 × 10 ⁶ pm ³ ,	$Z = 2$, D_x 1.10 g/cm ³ , μ (Mo- K_α) 1.30 cm ⁻¹
Vierkreisdiffraktometer (Nicolet, in Stöckheim), Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator,	
$\omega/2\theta$ -scan, LP-Korrektur	
R-Wert: 0.0827,	3128 Reflexe, davon 1082 als nicht beobachtet eingestuft.
Strukturbestimmung: Schweratommethode	
Gewichtsschema:	$W = 0.3234/(\sigma_F^2 + 0.033265F^2)$
	σ_F = Fehler aus der Zählerstatistik

TABELLE 2

DIE ORTSKOORDINATEN UND DER PARAMETER DES DEBYE-WALLER-FAKTORS FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON II ^a

Atom	x	y	z	B (× 10 ⁴ pm ²)
Si	0.6288(2)	0.4090(1)	0.7038(1)	4.95(2)
Mg	0.5028(20)	0.5967(2)	0.6208(1)	4.14(3)
O	0.3665(5)	0.6861(4)	0.6778(4)	7.9(2)
N(1)	0.4583(5)	0.3552(4)	0.5394(4)	4.2(1)
N(2)	0.6590(5)	0.5890(4)	0.7926(4)	4.4(2)
C(01)	0.7992(8)	0.4016(8)	0.6721(7)	7.9(2)
C(02)	0.6166(10)	0.2759(8)	0.7996(8)	8.8(3)
C(10)	0.2992(6)	0.2219(5)	0.4854(5)	4.6(2)
C(11)	0.3028(9)	0.0686(6)	0.4195(8)	8.5(4)
C(12)	0.1643(7)	0.2341(9)	0.3750(8)	7.7(4)
C(13)	0.2564(10)	0.2136(9)	0.6015(8)	8.8(5)
C(20)	0.7773(6)	0.6983(6)	0.9425(5)	5.3(3)
C(21)	0.9494(8)	0.7196(9)	0.9858(7)	7.2(4)
C(22)	0.7815(10)	0.8542(8)	0.9662(7)	7.7(4)
C(23)	0.7294(13)	0.6418(12)	0.0421(7)	11.0(6)
C(1)	0.2903(10)	0.6265(9)	0.7523(9)	11.6(5)
C(2)	0.2679(14)	0.7617(12)	0.8305(11)	16.8(9)
C(3)	0.3014(15)	0.8783(12)	0.7665(14)	20.1(11)
C(4)	0.3702(14)	0.8346(10)	0.6862(11)	17.8(8)

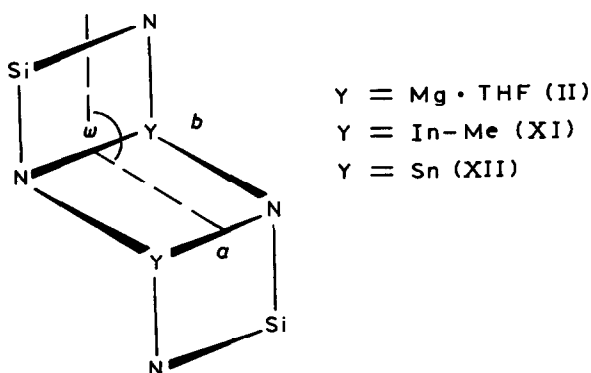
^a Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurden nach Hamilton [13] aus den U_{ij} -Werten von Tabelle 3 berechnet.

TABELLE 3

DIE U_{ij} -WERTE (× 10³) DES TEMPERATURFAKTORS $\exp[-2\pi^2 \cdot (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ FÜR DIE IN TAB. 2 AUFGEFÜHRTE ATOME

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si	47.4(8)	40.3(8)	45.4(8)	16.0(6)	13.2(6)	18.3(6)
Mg	42.5(9)	30.6(8)	38.5(8)	5.3(6)	17.9(7)	14.2(7)
O	81(2)	51(2)	78(2)	27(2)	52(2)	41(2)
N(1)	46(2)	28(2)	42(2)	9(1)	17(2)	12(2)
N(2)	43(2)	39(2)	34(2)	2(2)	11(2)	9(2)
C(01)	69(4)	77(4)	72(4)	21(3)	23(3)	46(4)
C(02)	100(5)	59(4)	81(4)	45(4)	8(4)	21(3)
C(10)	46(3)	32(2)	44(2)	9(2)	17(2)	10(2)
C(11)	83(5)	28(3)	101(5)	4(3)	36(4)	10(3)
C(12)	40(3)	90(5)	82(4)	45(4)	16(3)	11(3)
C(13)	90(5)	76(4)	75(4)	24(4)	44(4)	14(4)
C(20)	48(3)	64(3)	29(2)	3(2)	8(2)	12(2)
C(21)	54(4)	82(4)	56(3)	8(3)	9(3)	19(3)
C(22)	78(4)	70(4)	62(4)	-28(3)	3(4)	30(4)
C(23)	112(7)	145(8)	46(4)	7(4)	27(4)	-1(6)
C(1)	101(5)	86(5)	126(6)	40(4)	90(5)	40(4)
C(2)	176(10)	114(7)	153(8)	63(7)	120(8)	88(7)
C(3)	187(10)	111(7)	234(12)	85(8)	169(10)	108(7)
C(4)	229(11)	92(5)	158(8)	77(5)	150(8)	121(7)

“Treppe” ansehen kann:



In Tabelle 5 sind die charakteristischen Größen wie Kantenlängen a und b , das Verhältnis a/b und der Winkel ω , der den Winkel zwischen den Halbierenden der Vierecke darstellt, angegeben. Es folgt aus dieser Zusammenstellung, dass sowohl ω in der Reihenfolge II > XI > XII als auch a/b in der Reihenfolge II > XI > XII abnimmt. Die als aneinander koordinierte Vierringe beschriebene Struktur in XII geht über ein Zwischenstadium (XI) in eine Struktur (II) über die eher einem Achtring mit zwei zusätzlichen Brücken ähnelt. In einer simplifizierenden chemischen Formelsprache kann man das wie folgt darstellen.

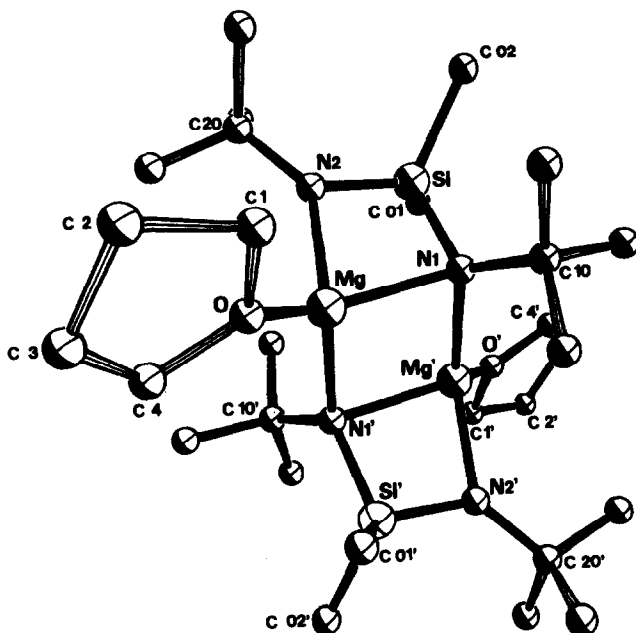


Fig. 1. Die Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}'\text{Bu})_2\text{Mg} \cdot \text{THF}]_2$ (II) nach Röntgenstrukturanalyse.

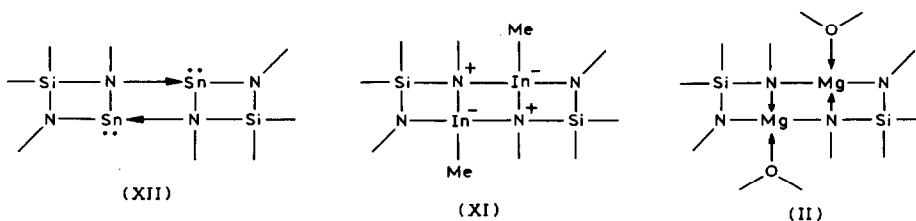


TABELLE 4

EINIGE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND WINKEL (°) IN $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Mg} \cdot \text{THF}]_2$ (II) ^a

Si–N(1)	176.6(4)	N(1)–Si–N(2)	99.9(2)
Si–N(2)	169.3(4)	O–Mg–N(1)	128.6(2)
Si–C(01)	189.0(9)	O–Mg–N(2)	107.2(2)
Si–C(02)	190.7(9)	O–Mg–N(1')	115.8(2)
Mg–N(1)	218.8(4)	N(1)–Mg–N(2)	78.4(2)
Mg–N(1')	211.2(4)	N(1')–Mg–N(2)	127.7(2)
Mg–N(2)	199.3(4)	N(1')–Mg–N(1)	95.1(3)
Mg–O	204.9(6)	C(1)–O–Mg	121.3(5)
O–C(1)	145(1)	C(4)–O–Mg	125.4(7)
O–C(4)	145(1)	C(1)–O–C(4)	111.2(8)
N(1)–C(10)	149.6(6)	Mg–N(1)–Mg'	84.1(1)
N(2)–C(20)	148.0(5)	Mg–N(1)–Si	85.9(1)
C(1)–C(2)	155(2)	Mg'–N(1)–Si	118.4(2)
C(2)–C(3)	153(2)	C(10)–N(1)–Mg	123.3(4)
C(3)–C(4)	139(2)	C(10)–N(1)–Si	121.4(4)
		C(10)–N(1)–Mg'	114.5(4)
		Mg–N(2)–Si	94.4(2)
		Mg–N(2)–C(20)	136.2(4)
		Si–N(2)–C(20)	129.1(4)
		O–C(1)–C(2)	104.4(8)
		C(1)–C(2)–C(3)	105(1)
		C(2)–C(3)–C(4)	108(1)
		C(3)–C(4)–O	110(1)

*Mittelwerte:**t*-Butylgruppen: C(1,2)–C 152(1)

N(1)–C(10)–((C(11),(12),(13))) 111.2(5);

N(2)–C(20)–((C(21),(22),(23))) 111.1(4)

Intramolekulare nichtbindenden Abstände:

Mg ··· Mg' 288; Mg ··· Si 271; N(1) ··· N(2) 265; N(1) ··· N(1') 319

^a Bei den Standardabweichungen im Klammern wurde die Ungenauigkeit in den Ortskoordinaten berücksichtigt.

TABELLE 5

DIE GEOMETRIE DER DREI KANTENVERKNÜPFTEN VIERRINGE IN II, XI UND XII (Vergl. Text)

	II ^a	XI [3]	XII [18]
Abstand <i>a</i> (pm)	218.8(4)	227.7(4)	224.4(7)
Abstand <i>b</i> (pm)	211.2(4)	225.6(4)	238.9(7)
<i>a/b</i>	1.036	1.009	0.939
Winkel ω (°)	123.1(2)	113.4(1)	105.6(3)

^a Vorliegende Arbeit.

Der Formel entsprechend zerfallen die Dimeren von XII bereits beim Auflösen in organischen Lösungsmitteln [19] in Monomere; die Indiumverbindung XI löst sich zwar als Dimer, ist in der Gasphase aber monomer [3]. Die Magnesiumverbindung II schliesslich kann nicht unzersetzt in die Gasphase gebracht werden. Die Lewis-Säure Stärke nimmt also in Reihenfolge $\text{Sn} < \text{In} < \text{Mg}$ zu [20] und spiegelt sich demnach auch in den Strukturen wider.

Die Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{AlMe}_2)(\text{N}(\text{t-Bu})\text{MgI})]_2$ (X)

Die für den Kristall und die Röntgenstrukturbestimmung von X wichtigen Daten sind in Tabelle 6 aufgenommen. Die Standardabweichungen der Gitterkonstanten konnten am Diffraktometer an Hand von 17 ausgewählten Reflexen im Bereich $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$ erhalten werden. Die Raumgruppenbestimmung erfolgte über Filmmethoden. Die Lageparameter der Leichtatome konnten aus Differenzfouriersynthesen bestimmt werden; die Wasserstoffatome wurden in geometrisch sinnvollen Lagen (lokale Tetraeder-Symmetrie am Methylkohlenstoffatom, C–H 108 pm) als starre Gruppe eingegeben. Bei der Verfeinerung wurden allen Atomen (ausgenommen den Wasserstoffatomen) anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Den berechneten F_c -Werten liegen die Atomformfaktoren des SHELX-Systems [10] bzw. im Falle von Mg diejenigen der Int. Tables [12] zugrunde (eine Liste F_0/F_c ist in [21] enthalten). Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 7 und 8 aufgeführt.

Wie aus Fig. 2 zu ersehen, sind über Jodbrücken zwei $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{AlMe}_2)-(\text{N}(\text{t-Bu})\text{MgI})$ -Einheiten zentrosymmetrisch miteinander verknüpft. Da die Mg–I-Abstände annähernd gleich lang sind und die Metallatome Mg, Al, Si und Mg' , Al' , Si' nahezu in einer Ebene liegen, ergibt sich eine sehr geringe Abweichung von der Punktsymmetrie C_{2h} ($2/m$) (die pseudozweizählige-Achse verläuft durch die Jodatome I und I'). Der Abbau der höheren Punktsymmetrie C_{2h} nach C_i wird durch die Packung hervorgerufen, wie eine nähere Analyse zeigt. Die t-Butylgruppen weichen

TABELLE 6

DATEN ZUM KRISTALL UND ZUR STRUKTURBESTIMMUNG VON X

$\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{I}_2\text{Mg}_2\text{N}_4\text{Si}_2$	Molmasse: 817.34 g/Mol
monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$	
Gitterkonstanten: a 909.5(4), b 2185(1), c 1228.5(6) pm	
β 121.6(1)°	
Zellvolumen: V 2079.7 × 10 ⁶ pm ³	
Zahl der Formeleinheiten: $Z = 2$	
Röntgenographische Dichte: $D_x = 1.31$ g/cm ³	
Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{Mo-K}\alpha) 16.21$ cm ⁻¹	
Kristallabmessungen: ca. 0.15 × 0.05 × 0.4 mm ³	
Vierkreisdiffraktometer (Stoe, in Braunschweig). Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator	
Messbereich: $6 < 2\theta < 45^\circ$ $\omega/2\theta$ -scan	
2349 unabhängige Reflexe, davon 455 als unbeobachtet eingestuft ($F_o \leq 3\sigma_{F_o}$); LP-Korrektur	
1894 beobachtete Reflexe / 172 verfeinerte Parameter = 11.0/1	
Strukturbestimmung: Schweratommethode	
R-Wert $\Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.059$	
Gewichtsschema: $W = 2.960 / (\sigma_{F_o}^2 + 0.00041 F^2)$	

TABELLE 7

DIE ORTSKOORDINATEN UND DER PARAMETER DES DEBYE-WALLER-FAKTORS FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2\text{X}(\text{MgI}))_2(\text{X})]^a$

Atom	x	y	z	B ($\times 10^4 \text{ pm}^2$)
I	0.2251(1)	0.02219(4)	0.14638(6)	10.30(8)
Si	-0.1291(3)	-0.0974(1)	0.2662(2)	4.2(2)
Al	0.0262(3)	-0.1798(1)	0.2006(2)	4.0(2)
Mg	-0.0147(4)	-0.0698(2)	0.1055(3)	7.2(3)
N(1)	0.0896(6)	-0.1103(2)	0.3057(5)	3.0(4)
N(2)	-0.1878(7)	-0.1387(2)	0.1213(5)	3.6(5)
C(1)	-0.201(1)	-0.1274(5)	0.378(1)	8.0(8)
C(2)	-0.190(1)	-0.0119(4)	0.229(1)	7.2(7)
C(3)	0.054(1)	-0.2648(5)	0.259(1)	8.3(8)
C(4)	0.123(2)	-0.1712(7)	0.088(1)	7.6(9)
C(5)	0.2533(9)	-0.0995(4)	0.4324(7)	4.6(4)
C(51)	0.407(1)	-0.1106(5)	0.4184(8)	6.3(6)
C(52)	0.0264(1)	-0.1436(5)	0.5350(7)	7.0(7)
C(53)	0.255(1)	-0.0315(4)	0.4755(8)	6.9(7)
C(6)	-0.361(1)	-0.1633(4)	0.0246(8)	5.8(5)
C(61)	-0.496(1)	-0.1146(5)	-0.026(1)	8.2(7)
C(62)	-0.353(1)	-0.1914(5)	-0.0878(9)	8.1(7)
C(63)	-0.412(1)	-0.2138(5)	0.086(1)	8.4(8)

^a Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurden nach Hamilton [13] aus den U_{ij} -Werten von Tabelle 8 berechnet.

intramolekular den Jodatomen aus, so dass sie nicht senkrecht zur Molekülebene, in der sich alle Metallatome befinden, ausgerichtet sind.

Das bemerkenswerteste Strukturelement von X sind die beiden, über Jodbrücken verbundenen, bipyramidalen "Käfige" $\text{N}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Si})\text{N}$, wovon einer in Fig. 3

TABELLE 8

DIE U_{ij} -WERTE ($\times 10^3$) DES TEMPERATURFAKTORS $\exp(2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}kib^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*))$ FÜR DIE IN TABELLE 7 AUFGEFÜHRTE ATOME

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I	99.0(6)	173.6(9)	63.8(5)	48.9(5)	4.4(4)	-67.5(6)
Si	48(1)	61(2)	61(1)	7(1)	35(1)	8(1)
Al	44(1)	68(2)	45(1)	-1(1)	26(1)	8(1)
Mg	77(2)	125(3)	53(2)	33(2)	21(2)	-33(2)
N(1)	33(3)	50(4)	34(3)	2(3)	19(3)	0(3)
N(2)	43(3)	47(4)	45(4)	4(3)	22(3)	3(3)
C(1)	109(8)	120(9)	110(8)	17(7)	82(7)	-1(7)
C(2)	113(8)	72(7)	109(8)	3(6)	73(7)	29(6)
C(3)	86(7)	112(9)	96(8)	32(7)	32(6)	17(7)
C(4)	111(10)	114(11)	84(9)	-18(8)	65(8)	15(9)
C(5)	46(5)	84(6)	36(4)	5(4)	15(4)	-8(4)
C(51)	44(5)	118(8)	72(6)	17(5)	27(5)	4(5)
C(52)	83(7)	131(9)	40(5)	6(5)	23(5)	-25(6)
C(53)	97(7)	80(7)	62(6)	-21(5)	26(5)	-18(6)
C(6)	41(5)	73(6)	69(6)	1(5)	3(4)	-12(5)
C(61)	36(5)	124(9)	109(8)	10(7)	8(5)	-9(6)
C(62)	95(8)	106(8)	59(6)	-7(6)	7(5)	-28(6)
C(63)	59(6)	118(9)	113(8)	18(7)	26(6)	-32(6)

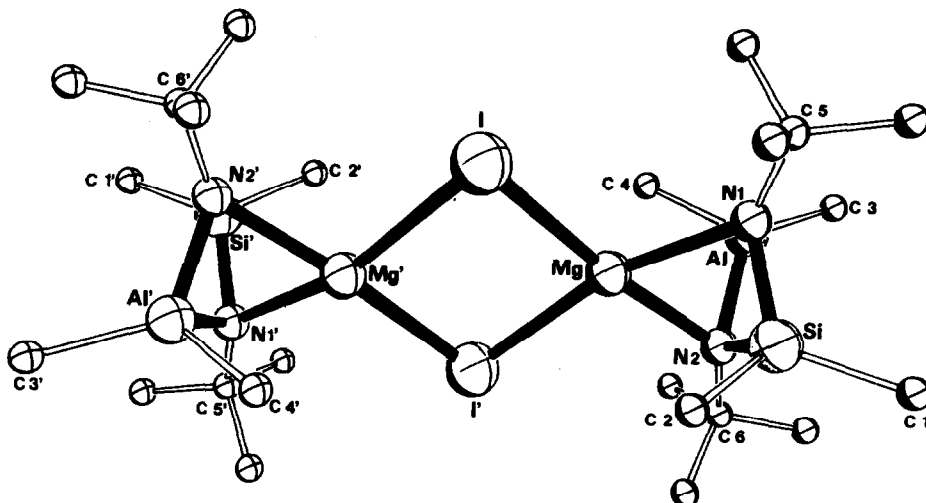


Fig. 2. Die Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2)(\text{MgI})]_2$ (X) nach Röntgenstrukturanalyse.

nochmals gesondert herausgezeichnet ist. Wie das Bild und die entsprechenden Bindungslängen verdeutlichen, ist die Abweichung von der lokalen Symmetrie C_2 (m) nur unbedeutend. Die Nachbarelemente des Periodensystems Mg, Al und Si sind gemeinsam jeweils an zwei Stickstoffatome gebunden. Stark vereinfacht kann man die Bindungssituation mit den beiden Strichformeln C und D wiedergeben.

Während sich die durch Formalladungen charakterisierte Variante C mehr an die Molekülchemie anlehnt, berücksichtigt D die nach der Elektronegativität zu erwartende Ladungsverteilung (die Pfeile können als Elektronenpaare oder einfach als Richtung der ionischen Wechselwirkung gedeutet werden). So unterschiedlich vom formalen Standpunkt die beiden Formeln auch sind, so wenig lassen sie sich strukturell voneinander unterscheiden. Die Bindungswinkel innerhalb der sehr gespannten N(Mg,Al,Si)N-Einheit sind erwartungsgemäss ausserordentlich spitz

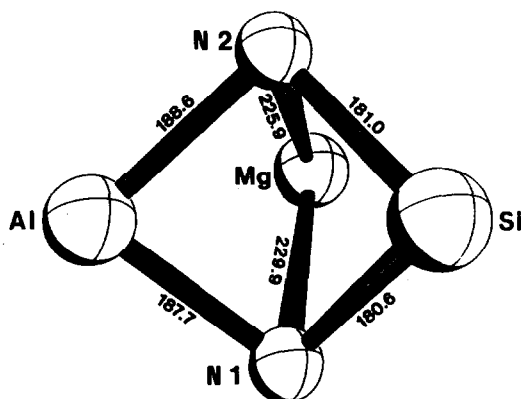
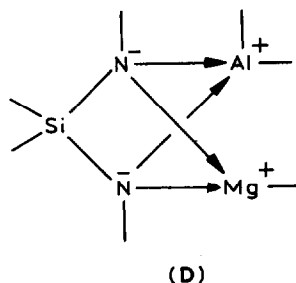
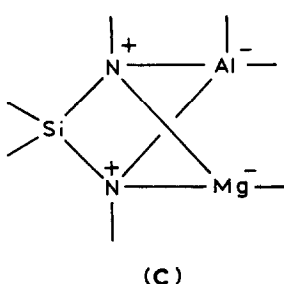


Fig. 3. Der N(Mg,Al,Si)N-Molekülkäfig als Ausschnitt der Struktur von X (Längenangaben in pm).



(Tab. 9). Ebenso befinden sich die Si–N- und Al–N-Abstände am oberen Ende der Skala bekannter Strukturen (Si–N vgl. [22], Al–N vgl. [22,23]).

Im Unterschied zu den verzerrt tetraedrisch koordinierten Al- und Si-Atomen (Tab. 9), hat das Magnesiumatom eine gänzlich andere Koordinationsfigur: es

TABELLE 9

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND WINKEL (°) IN $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2)(\text{MgI})]_2 (\text{X})^a$

I–Mg	281.1(3)	Mg–I–Mg'	92.9(1)	N(1)–Al–N(2)	80.4(2)
I'–Mg	284.9(3)			N(1)–Al–C(3)	125.5(4)
		N(1)–Si–N(2)	84.4(2)	N(1)–Al–C(4)	108.2(5)
Si–N(1)	180.6(5)	N(1)–Si–C(1)	119.7(4)	N(2)–Al–C(3)	122.6(4)
Si–N(2)	181.0(6)	N(1)–Si–C(2)	110.6(4)	N(2)–Al–C(4)	107.9(5)
Si–C(1)	192.1(9)	N(2)–Si–C(1)	119.9(4)	C(3)–Al–C(4)	108.9(5)
Si–C(2)	193.3(9)	N(2)–Si–C(2)	110.5(4)		
		C(1)–Si–C(2)	109.7(4)	Si–N(1)–Al	92.5(2)
Al–N(1)	187.7(6)	I–Mg–I'	87.1(1)	Si–N(1)–Mg	82.7(2)
Al–N(2)	188.6(6)	I–Mg–N(1)	103.7(2)	Si–N(1)–C(5)	127.3(4)
Al–C(3)	196(1)	I–Mg–N(2)	166.3(2)	Al–N(1)–Mg	76.7(2)
Al–C(4)	201(1)	I–Mg–C(4)	105.1(4)	Al–N(1)–C(5)	128.2(5)
		I'–Mg–N(1)	165.5(2)	Mg–N(1)–C(5)	132.6(4)
Mg–N(1)	229.9(6)	I'–Mg–N(2)	103.6(2)		
Mg–N(2)	225.9(6)	I'–Mg–C(4)	107.3(4)	Si–N(2)–Al	92.1(3)
Mg–C(4)	261(1)			Si–N(2)–Mg	83.8(2)
		Mg–C(4)–Al	67.5(3)	Si–N(2)–C(6)	127.5(5)
N(1)–C(5)	150.6(8)			Al–N(2)–Mg	77.5(2)
N(2)–C(6)	148.9(9)	N(1)–C(5)–C(51)	109.2(6)	Al–N(2)–C(6)	127.9(5)
		N(1)–C(5)–C(52)	110.5(6)	Mg–N(2)–C(6)	131.7(5)
C(5)–C(51)	152(1)	N(1)–C(5)–C(53)	109.1(6)		
C(5)–C(52)	155(1)	C(51)–C(5)–C(52)	109.0(7)	N(2)–C(6)–C(61)	111.8(7)
C(5)–C(53)	157(1)	C(51)–C(5)–C(53)	109.9(7)	N(2)–C(6)–C(62)	109.4(7)
		C(52)–C(5)–C(53)	109.2(7)	N(2)–C(6)–C(63)	109.4(7)
C(6)–C(61)	149(1)			C(61)–C(6)–C(62)	109.0(8)
C(6)–C(62)	155(1)			C(61)–C(6)–C(63)	108.6(8)
C(6)–C(63)	154(1)			C(62)–C(6)–C(63)	108.7(8)
<i>Intramolekulare "nichtbindende" Abstände:</i>					
N(1)···N(2)	242.8(7)	I···I'	390.0(1)		
Si···Al	266.1(3)	Mg···Mg'	410.1(8)		
Si···Mg	273.8(4)				
Al···Mg	261.2(4)				

^a Bei den Standardabweichungen in Klammern wurde die Ungenauigkeit in den Ortskoordinaten berücksichtigt.

befindet sich in einer fast planeren Umgebung in bezug auf die vier Liganden N(1), N(2), I, und I' (Winkelsumme 358.8°). Dies ist für ein Magnesiumatom, das wie Al und Si eine tetraedrische Ligandensphäre bevorzugt, äusserst ungewöhnlich und muss mit speziellen sterischen Erfordernissen innerhalb der Moleküle zusammenhängen. Nur in planaren Chelatliganden ist eine vergleichbare Anordnung bisher gefunden worden (Ethylchlorophyllid-a-Dihydrat [24], Ethylchlorophyllid-b-Dihydrat [25], Mg-Phthalocyanin $\cdot$ H₂O $\cdot$ 2Pyridin [26]). In den zitierten Verbindungen fällt jedoch auf, dass zum einen der Mg–N-Abstand bei etwa 203–209 pm liegt, und zudem die Ligandensphäre um das Magnesiumatom durch einen fünften Liganden (Sauerstoff) zu einer quadratischen Pyramide aufgeweitet wird. Wie aus Tabelle 9 zu ersehen, sind die Mg–N-Abstände bei X in einem ganz anderen Bereich! Auch die Mg–I-Abstände in X sind länger als die Summe der kovalenten Radien von Mg und I (278 pm [27]), aber deutlich kürzer als die Mg–I-Abstände im MgI₂ (CdI₂-Struktur, 294.5 pm [28]).

Untersucht man das Molekül X auf ungewöhnlich kurze, intramolekulare Kontakte, so fällt besonders der Abstand C(4)–Mg mit 261(1) pm auf. Die gleichzeitig aber verlängerte Al–C(4)-Bindungslänge gegenüber Al–C(3) zeigt an (Tab. 9), dass von einer schwachen bindenden Wechselwirkung C(4)–Mg ausgegangen werden muss. Die Methylgruppe C(4) fungiert zwischen den Atomen Al und Mg als Brücke, ist allerdings von einer $3z-2e$ -Bindung noch weit entfernt, wie der Vergleich mit Al₂Mg(Me)₈ lehrt (Unterschied: 40 pm) [29]. Ebenfalls als Auswirkung der C(4)–Mg Wechselwirkung kann die geringe Abweichung der MgN₂I₂-Gruppe von der Planarität gedeutet werden. Das Magnesiumatom ist nämlich in Richtung des C(4)-Atoms um 15 pm aus der besten Ebene ausgelenkt.

Auch wenn der beobachtete C(4)–Mg-Kontakt die quasi planare MgN₂I₂-Figur etwas verständlicher macht, so kann diese schwache Wechselwirkung nicht allein für die ungewöhnliche Koordination am Magnesiumatom verantwortlich sein. In der Tat findet man noch strukturelle Argumente, die sterische Zwänge als Ursache der MgN₂I₂-Figur belegen:

- (1) Die intramolekularen Methyl–Methylabstände und Methyl–Jodabstände verhindern eine koplanare Einstellung der Jodatome I und I' zur Molekülebene, in der alle Metallatome liegen (eine solche Einstellung würde zu einer verzerrt tetraedrischen Umgebung des Magnesiumatoms führen, nähere Ausführungen in [21]).
- (2) Die Hauptrichtung der thermischen Schwingung der Jod- und Magnesiumatome verläuft innerhalb bzw. parallel zur Molekülebene, also in die oben diskutierte Richtung (Tabelle 8). Splittatomlagen sind von uns während der Strukturverfeinerung versucht worden, führen jedoch zu keiner Verbesserung der Strukturanalyse.
- (3) Das Abknicken der t-Butylgruppen von der pseudotrigonalen Achse, die durch N(1) und N(2) verläuft, erfolgt von den Jodatomen I und I' weg (bei N–C(5) beträgt der Winkel zur Achse 9.6° , bei N–C(6) 10.4°). Würden die Jodatome in der Molekülebene liegen, so wäre die Auswirkung auf die Methylgruppen C(2) und C(4) noch wesentlich verheerender.

Als Quintessenz folgt hieraus, dass aus sterischen Gründen eine tetraedrische Koordination am Magnesiumatom unter Beibehaltung des dimeren Moleküls X nicht möglich ist. Das System weicht deshalb auf eine fast planare N,I-Umgebung mit überlangen Mg–N- und Mg–I-Bindungen aus, unter Ausbildung einer

schwachen, in dieser Form erstmals beobachteten Methylbrücke Al-Me...Mg (vgl. auch [3]).

Experimenteller Teil

Alle Darstellungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit N₂ als Schutzgas in Stock'schen Vakuumapparaturen durchgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Hitachi-Perkin-Elmer R 24B (60 MHz) bzw. Bruker WM 250 (250 MHz), die Massenspektren auf einem Varian-MAT CH7 erhalten. Für die IR-Spektren standen die Geräte Perkin-Elmer 137 G und Beckmann IR 4260 zur Verfügung. Die C, H, N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch.

*1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-4-tetrahydrofuran-1,3,2,4λ³-diazasilamagnesiaetidin-Dimer (II)*

4.14 ml (0.016 Mol) 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin [30] in 10 ml Tetrahydrofuran werden mit 1 g (0.041 Mol) Mg-Spänen (für Grignard), die in einem Ultraschallbad in THF Suspension vorbehandelt waren, im Bombenrohr bei 130 °C gehalten. Nach 2–3 h fällt elementares Zinn aus. Der lösliche Anteil der Suspension wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt, wobei II auskristallisiert. Ausbeute 2.40 g (51%) mit F_p von 240 °C. ¹H-NMR (Benzol, δ-Werte): 0.50(1.0)s(Si-CH₃), 1.53(3.0) s(C-CH₃) ppm. Massenspektrum: gef: Peak höchster Masse *m/e* = 202 (ber. für C₁₀H₂₆N₂Si, Hydrolyse). Anal. von II: Gef.: C, 55.42; H, 10.80; N, 9.18; Sn, 8.30. C₁₄H₃₂MgN₂OSi (296.82) ber.: C, 56.54; H, 10.87; N, 9.44; Sn, 8.19%.

*2,4,4-Trimethyl-3,5-di-*t*-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-lithiahexan (IV)*

Zu 5.3 g (0.0205 Mol) des Aluminasilamins III [2] in 10 ml Benzol werden unter Rühren 20.5 mmol einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Nach kurzem Aufkochen werden die Lösungsmittel abkondensiert und anschliessend wird sublimiert. 4.01 g (85%) von farblosem, wachweichem IV schlagen sich bei 130 °C/0.001 Torr an der kälteren Gefässwand nieder (F_p 242 °C). ¹H-NMR (Benzol, δ-Werte): -0.83(1.0)s(Al-CH₃), -0.23(1.0)s(Al-CH₃), 0.16(1.0)s(Si-CH₃), 0.47(1.0)s(Si-CH₃), 1.15(6.0)s(C-CH₃) ppm. IR-Spektren (Benzol, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 2950s, 2855sh, 2810sh, 1450w/br, 1380w, 1355m, 1240m, 1210vs/br, 1094w, 1035m/br, 948w, 845m, 820m, 763s. Molmasse in Benzol: gef: 268 (monomer). Anal. von IV: Gef.: C, 53.75; H, 11.44; N, 10.32; Al, 10.40; Li, 2.76. C₁₂H₃₀AlLiN₂Si (264.39) ber.: C, 54.52; H, 11.44; N, 10.60; Al, 10.21; Li, 2.63%.

*2,4,4-Trimethyl-3,5-di-*t*-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-sodiahexan (V)*

Zu 2.64 g (10.2 mmol) III [2] in 20 ml *n*-Hexan werden 5 g Natriumhydrid und 0.3 ml Diethylether gegeben. Im Laufe einer Woche bildet sich beim Kochen unter Rückfluss auf dem festen Natriumhydrid eine farblose Kruste von V. Die Lösungsmittel werden entfernt, der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet und anschliessend im siedenden Toluol extrahiert. Aus der heissen Lösung fallen 2.68 g (93.7%) farblose Nadeln von V aus, deren F_p über 300 °C liegt. ¹H-NMR (Toluol, 323 K, δ-Werte): -0.64(1.0)s(Al-CH₃), 0.20(1.0)s(Si-CH₃), 1.17(3.0)s(C-CH₃) ppm.

Anal. von V: Gef.: C, 49.27; H, 10.80; N, 9.72. $C_{12}H_{30}AlN_2NaSi$ (280.44) ber.: C, 51.39; H, 10.78; N, 9.99%.

Für die im folgenden beschriebenen Verbindungen VI–X ist jeweils die günstigste Darstellungsmethode angegeben. Entsprechend den Gln. 4–8 können auch alternative Verfahren benutzt werden (vgl. auch [21]).

2,4,4-Trimethyl-3,5-di-t-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-magnesiaheptan (VI)

Zu einer Grignardlösung, dargestellt aus 0.34 g Magnesium (0.014 Mol) und 0.87 ml Methyljodid (0.014 Mol) in 15 ml Diethylether, gibt man tropfenweise eine Lösung von 1.49 g (5.6 mMol) III in 10 ml Diethylether. Es wird 1 h am Rückfluss gekocht und danach das Lösungsmittel abkondensiert. Bei 70 °C/0.001 Torr sublimiert aus dem Rückstand 1.21 g (73%) VI in Form wachsweicher, farbloser Kristalle, die bei 130 °C schmelzen. IR-Spektrum (Benzol; $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2950vs, 2862s/sh, 2818sh, 2780w, 1498w, 1482w, 1460s, 1260w/sh, 1250s, 1228s/br, 1200s/br, 1035w, 1074w, 1005m/br, 849s, 820s, 780s, 762s, 705m/br. 1H -NMR (Toluol- d_8 , δ -Werte, 300 K): $-0.68(1.0)s(Mg-CH_3)$, $-0.38(1.0)s(Al-CH_3)$, $-0.36(1.0)s(Al-CH_3)$, $0.31(1.0)s(Si-CH_3)$, $0.33(1.0)s(Si-CH_3)$, $1.03(6.0)s(C-CH_3)$ ppm. 220 K: $-0.59(1.0)s(Mg-CH_3)$, $-0.43(1.0)s(Al-CH_3)$, $-0.40(1.0)s(Al-CH_3)$, $0.24(1.0)s(Si-CH_3)$, $0.26(1.0)s(Si-CH_3)$, $1.03(6.0)s(C-CH_3)$ ppm. Molmasse in Benzol: gef.: 298 g/Mol (monomer). Massenspektrum: Peak höchster Masse: m/e = gef.: 281; ber. für $C_{12}H_{30}Al^{24}MgN_2^{28}Si(M-CH_3)$. Anal. von VI: Gef.: C, 51.89; H, 11.20; N, 9.28; Al, 8.94; Mg, 8.17. $C_{13}H_{33}AlMgN_2Si$ (296.80) ber.: C, 52.61; H, 11.21; N, 9.44; Al, 9.09; Mg, 8.19%.

2,4,4-Trimethyl-3,5-di-t-butyl-7-phenyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-magnesiaheptan (VII)

0.309 g (1.1 mMol) von V werden in einem Gemisch von 10 ml Toluol und 2 ml Diethylether gelöst. Hierzu gibt man 0.55 ml einer frisch bereiteten ca. 2-molaren Benzyl-Grignardlösung. Nach 24 h Rühren wird das Lösungsmittelgemisch abkondensiert, der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile verbleiben 0.37 g (90.2%) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit (VII), die beim Abkühlen glasartig erstarrt. Bei Temperaturhöhung auf 40 °C tritt unter reduzierten Druck Zersetzung ein (siehe auch weiter unten). 1H -NMR (Toluol, δ -Werte): $-0.47(3.0)s(Al-CH_3)$, $-0.43(3.0)s(Al-CH_3)$, $0.22(3.0)s(Si-CH_3)$, $0.25(3.0)s(Si-CH_3)$, $0.92(18.0)s(C-CH_3)$, $1.06(2.0)s(Mg-CH_2)$ -ppm; Multiplett des Phenylsubst. (in Hexanlösung): 6.2–7.1 ppm (5.0). Molmassenbestimmung in Benzol: 379 g/Mol. Anal. von VII: Gef.: (C, 57.84 [31]); H, 9.89; N, 7.24; Al, 7.0; Mg, 6.5. $C_{19}H_{37}AlMgN_2Si$ (372.90) ber.: C, 61.20; H, 10.00; N, 7.51; Al, 7.24; Mg, 6.52%.

2,4,4-Trimethyl-3,5-di-t-butyl-6-phenyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-magnesiahexan (VIII)

In einer Lösung von 1.03 g (4.0 mMol) III in 10 ml Toluol wird 1 g Magnesiumdiphenyl (5.6 mMol) suspendiert. Die Lösung wird im Laufe weniger Minuten klar. Es wird von Unlöslichem filtriert und die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert. Es verbleibt 1.36 g (94.8%) von farblosem, öligem VIII, das auch beim Abkühlen nicht kristallisiert und sich ab 35 °C unter reduziertem Druck zersetzt. 1H -NMR (Benzol, δ -Werte): $-0.42(1.0)s(Al-CH_3)$, $-0.30(1.0)s(Al-CH_3)$, $0.31(1.0)s(Si-CH_3)$, $0.36(1.0)s(Si-CH_3)$, $1.07(6.0)s(C-CH_3)$ ppm; Multiplett der

Phenylgruppe (in Hexan); 6.2–7.1 (5.0) ppm. Molmassenbestimmung in Benzol: 374 g/Mol. Anal. von VIII: Gef.: (C, 54.9 [31]); H, 9.40; N, 7.78; Al, 7.1; Mg, 6.2. $C_{18}H_{35}AlMgN_2Si$ (358.87) ber.: C, 60.24; H, 9.83; N, 7.81; Al, 7.52; Mg, 6.77%.

*2,4,4,7,7-Pentamethyl-3,5-di-*t*-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-magnesiooctan (IX)*

Zu einer Lösung von 1.38 g (4.92 mMol) V in 3 ml Diethylether/20 ml Toluol werden 2.5 ml einer ca. 2 molaren Grignardlösung (t -BuMgCl) getropft. Nach 24 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert, der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt eine farblose, feste Substanz, die bei 40 °C/0.001 Torr sublimiert. Ausbeute an IX: 1.51 g (90.7%) farbloser Kristalle mit F_p 110–112 °C. 1H -NMR (Toluol, δ -Werte): –0.41(1.0)s(Al-CH₃), –0.37(1.0)s(Al-CH₃), 0.30(1.0)s(SiCH₃), 0.31(1.0)s(Si-CH₃), 1.03(6.0)s(N-C-CH₃), 1.26(3.0)s(Mg-C-CH₃) ppm. Molmassenbestimmung in Benzol: 312 g/Mol. Massenspektrum: Peak höchster Masse: m/e = 338; ber. für $C_{16}H_{39}Al^{24}MgN_2^{28}Si(M^+)$. Anal. für IX. Gef.: (C, 51.61 [31]); H, 11.60; N, 8.27. $C_{16}H_{39}AlMgN_2Si$ (338.89) ber.: C, 56.71; H, 11.60; N, 8.27%.

*2,4,4-Trimethyl-3,5-di-*t*-butyl-6-jodo-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-magnesiahexan-Dimer (X)*

In eine Lösung von 1.24 g (4.8 mMol) III in 10 ml Toluol tropft man langsam, 2.4 ml einer 2-molaren Grignardlösung (MeMgI). Es setzt augenblicklich eine heftige Methanentwicklung ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird kurz zum Sieden erhitzt und anschliessend kondensiert man die flüchtigen Stoffe ab. Der verbleibende Feststoff löst sich in 25 ml Toluol, woraus er bei 0 °C in plättchenförmigen Kristallen ausfällt. Ausbeute von X nach Einengen der Lösung: 1.87 g (95.3%) mit F_p 177 °C. 1H -NMR (Toluol, δ -Werte): –0.38(1.0)s(Al-CH₃), –0.06(1.0)s(Al-CH₃), 0.33(1.0)s(Si-CH₃), 0.57(1.0)s(Si-CH₃), 1.21(6.0)s(C-CH₃). Molmassenbestimmung in Benzol: 746 g/Mol (dimer). Massenspektrum: Peak höchster Masse: m/e = 408; ber. für $C_{12}H_{30}Al^{24}MgN_2^{28}Si(M/2^+)$, monomeres Molekül). Anal. für X: Gef.: (C, 33.34 [31]); H, 7.30; N, 6.80. $C_{24}H_{60}Al_2I_2Mg_2N_4Si_2$ (817.34) ber.: C, 35.27; H, 7.40; N, 6.85%.

Thermolysen von VII bzw. VIII

1.4 mMol VII bzw. VIII werden bei 50–80 °C thermolysiert. Es sublimieren in beiden Fällen 0.17 g (0.58 mMol, 41%) VI an die kälteren Stellen des Reaktionsgefässes, wie aus 1H -NMR- und Massenspektren zu ersehen. Der Thermolyserrückstand besteht nach 1H -NMR aus einem undefinierbaren Substanzgemisch.

Rechnungen

Alle Berechnungen wurden am Rechenzentrum der TU Braunschweig mit Hilfe des SHELX-Programmsystems durchgeführt.

Dank

Wir danken Herrn Dr. D. Schomburg (Braunschweig) für die Messung der Daten von Verbindung II und Frau Helga Feuerhake (Saarbrücken) für die präparative Nachbearbeitung von II. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die grosszügige Unterstützung verbunden.

Literatur

- 1 M. Veith und A. Belo, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 M. Veith, H. Lange, A. Belo und O. Recktenwald, Chem. Ber., 118 (1985) 1600.
- 3 M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald und W. Frank, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 273.
- 4 M. Veith und F. Töllner, J. Organomet. Chem., 246 (1983) 219.
- 5 R.K. Harris und B.E. Mann, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, 1978.
- 6 D. Seyferth und L.G. Vaughan, J. Organomet. Chem., 1 (1963) 201.
- 7 R.L. Gerteis, R.E. Dickerson und T.L. Brown, Inorg. Chem., 3 (1964) 872.
- 8 J.W. Connolly und G. Urry, Inorg. Chem., 2 (1963) 645.
- 9 J. Timmermans, Phys. Chem. Solids, 18 (1961) 1.
- 10 G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Version SHELX-76.
- 11 F. Töllner, Dissertation, TU Braunschweig, 1985.
- 12 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 13 W.C. Hamilton, Acta Crystallogr., 12 (1959) 609.
- 14 V.R. Magnusson und G.D. Stucky, Inorg. Chem., 8 (1969) 1427.
- 15 G. Del Piero, M. Cesari, S. Cucinella und A. Mazzei, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 265.
- 16 G.D. Stucky und R.E. Rundle, Inorg. Chem., 8 (1969) 4825.
- 17 E.L. Muttart und L.J. Guggenberger, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 1748.
- 18 M. Veith, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 7.
- 19 M. Veith, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1.
- 20 V. Gutmann, The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum, New York, 1978.
- 21 W. Frank, Dissertation, TU Braunschweig, 1985.
- 22 M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger und R.L. Srivastava, Metal and Metalloid Amides, E. Horwood, Chichester, 1980.
- 23 U. Wannagat, T. Blumenthal, D.J. Brauer und H. Bürger, J. Organomet. Chem., 249 (1983) 33.
- 24 H.C. Chow, R. Serlin und C.E. Strouse, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 7230.
- 25 R. Serlin, H.C. Chow und C.E. Strouse, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 7237.
- 26 J.S. Fisher, D.H. Templeton, A. Zalkin und M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 2622.
- 27 J.E. Huheey, Inorganic Chemistry, 3rd ed., Harper&Row, New York, 1983, S. 843.
- 28 J.M. Bijvoet und W. Nieuwenkamp, Z. Krist., 86 (1969) 466.
- 29 J.L. Atwood und J.D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 2538.
- 30 M. Veith, Angew. Chem., 87 (1975) 287; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 263.
- 31 Die experimentell ermittelten C-Werte von VII–X haben alle einen systematischen Fehler, der auf die Bildung von Metallcarbiden zurückgeführt werden muss; sie wurden daher nicht berücksichtigt.