

- [7] A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619.
[8] Siehe M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. B. Keister, R. F. See, J. W. Ziller, *Organometallics* 4 (1985) 2112, zit. Lit.; Übersicht siehe E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 219.
[9] Ausgewählte neuere Arbeiten siehe D. C. Brower, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* 5 (1986) 94; J. Hriljac, D. F. Shriver, *ibid.* 4 (1985) 2225; M. J. Sailor, D. F. Shriver, *ibid.* 4 (1985) 1476; K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4474; S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* 3 (1984) 476; F. R. Kreißl, W. Sieber, M. Wolfgruber, J. Riede, *Angew. Chem.* 96 (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 640; F. R. Kreißl, W. Sieber, M. Wolfgruber, *ibid.* 95 (1983) 503 bzw. 22 (1983) 493; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 631; M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 41.
[10] 4: Rotes Pulver; m/z 442 (M^+ , 39%), 189 (100); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.92$ (s, 1 H), 10.00 (br. s, 1 H), 4.55 (s, 15 H); ^1R (KBr): $\nu = 3300$ -2500 (br.), 1636, 1264, 808 cm^{-1} .
[11] K. Richter, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 187.
[12] R. S. Dickson, C. Mok, G. Pain, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 385.

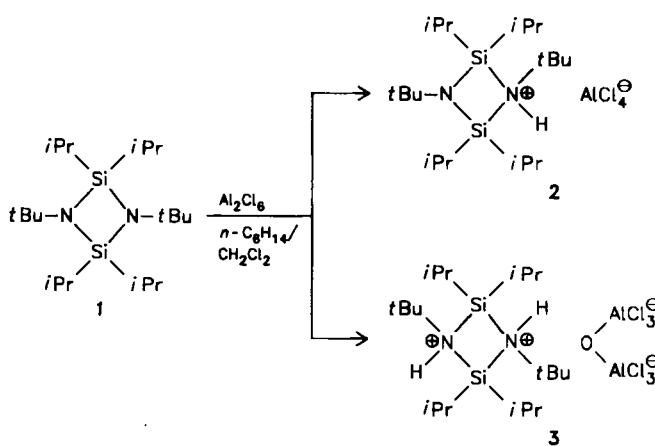
Cyclodisilazan-Kationen – Synthese und Kristallstruktur**

Von Ursula Kliebisch, Uwe Klingebiel*, Dietmar Stalke und George M. Sheldrick

Das Stickstoffatom in Silicium-Stickstoff-Verbindungen ist fast immer planar umgeben und zeigt kaum basische Eigenschaften^[1, 2]; Addukte – die häufig weiterreagieren und deswegen nicht isoliert werden können – bilden sich nur mit sehr starken Lewis-Säuren. Protonierte Silazane sind unseres Wissens noch nicht nachgewiesen worden.

Bei Reaktionen von Aluminiumtrihalogeniden mit Silazanen wurden bisher zwei Hauptziele verfolgt: Erstens die Synthese von Aluminasilazanen^[3-5] und zweitens die Synthese von Verbindungen mit dreifach koordiniertem Silicium^[6-8]. Die Stabilisierung von Silicium-Yilden durch Aduktbildung mit Aluminiumtrihalogeniden^[8] veranlaßte uns, Reaktionen von Cyclosilazanen mit Al_2Cl_6 zu untersuchen.

Wird das Cyclodisilazan **1**^[9] mit Al_2Cl_6 in *n*-Hexan/Dichlormethan (10:3 v/v) erhitzt, so tritt nach Abkühlung eine Phasentrennung auf. Durch Einengen der Dichlormethanphase werden die Salze **2** und **3** als Feststoffe erhalten: Monoprotoniertes **1** mit AlCl_4^- als Gegenion^[10] bzw. diprotoniertes **1** mit dem neuartigen Dianion



* Prof. Dr. U. Klingebiel, U. Kliebisch, D. Stalke,
Prof. G. M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

$^\circ\text{Cl}_3\text{Al}-\text{O}-\text{AlCl}_3$ **3** als Gegenion^[11]. Durch mehrmaliges Kristallisieren aus *n*-Hexan/Dichlormethan wird **3** in Form röntgenteuglicher Kristalle abgetrennt. **3** bildet sich offenbar unter Beteiligung von Spuren Wasser bei der Umsetzung und/oder Aufarbeitung des Reaktionsgemisches^[12].

1 reagiert in Abwesenheit von Dichlormethan nicht mit Al_2Cl_6 und kann unzersetzt zurückgewonnen werden; demnach fungiert CH_2Cl_2 wahrscheinlich als Reaktant. Abbauprodukte von Dichlormethan wurden nicht nachgewiesen. Die Beständigkeit von Salzen wie **2** und **3** kann auf die kinetische Stabilisierung durch die großen Substituenten zurückgeführt werden.

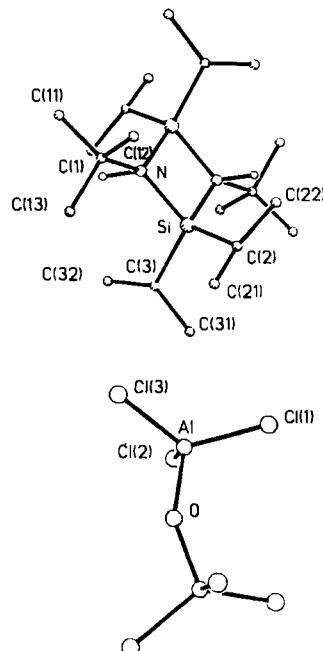


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$) bei Raumtemperatur; Kristallgröße: $0.46 \times 0.46 \times 0.77 \text{ mm}^3$; 4652 Reflexe mit $7^\circ < 2\theta < 50^\circ$, davon 1640 symmetrieeunabhängige mit $F > 4\sigma(F)$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die neun H-Atome der *tert*-Butylgruppen wurden geometrisch positioniert ($\text{C}-\text{H}$ -Abstand: 96 pm, $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Winkel: 109.9° , $U(\text{H}) = 1.5 U_{eq}(\text{C})$, $U_{eq}(\text{C}) = 1/3$ (Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)). Bei den H-Atomen der sekundären C-Atome der Isopropylgruppen wurde ebenso verfahren, nur daß hier gilt: $U(\text{H}) = 1.2 U_{eq}(\text{C})$. Das H-Atom am Stickstoff konnte auch in einer Hochwinkelverfeinerung mit anschließender Differenz-Fourier-Synthese nicht eindeutig lokalisiert werden. In der Verfeinerung blieben sie daher unberücksichtigt. In der Abbildung wurden sie entsprechend ihrer idealen Geometrie positioniert. – Raumgruppe C_2/c , $Z=4$, $a = 1482.5(2)$, $b = 1247.9(4)$, $c = 1866.7(3) \text{ pm}$, $\beta = 98.63(2)^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.64 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.055$, $R_w = 0.054$ ($w^{-1} = (o^2(F) + 0.0002 F^2)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52105, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wie die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren von **1** ($\delta = 7.44$)^[9], **2** ($\delta = 30.05$) und **3** ($\delta = 30.84$) zeigen, sind die Si-Atome in **2** und **3** stark entschirmt. Die $^{15}\text{N-NMR}$ -Resonanzen von **2** und **3** treten im Bereich quartärer Ammoniumsalze auf. Die Si–N-Bindungen sind in **1** (174.7 pm)^[9] bedeutend kürzer als in **3** (179.2 pm), d. h. sie sind aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des Stickstoffs geschwächt. Die Existenz der Protonen am Stickstoff ist ^{15}N - und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gesichert. Jede der N–C-Bindungen bildet mit der $(\text{SiN})_2$ -Ringebene einen Winkel von 16.8° . Diese ungewöhnliche Konfiguration am Stickstoff deutet auf Protonierung hin.

Arbeitsvorschrift

Eine Aufschämmung von 8 g (0.03 mol) frisch sublimiertem Al_2Cl_6 in 100 mL *n*-Hexan und 30 mL CH_2Cl_2 wird mit 11.1 g (0.03 mol) 1 versetzt und 2 h erhitzt. Nach Abkühlen entstehen zwei Phasen; die untere enthält die Aluminiumsalze. Diese Phase wird abgetrennt, mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet und auf -15°C abgekühlt. 3 kristallisiert aus, 2 wird als amorphes Pulver nach Entfernen der Lösungsmittel isoliert. Ausbeute: 7.3 g (45%) 2 und 1 g (5%) 3.

Eingegangen am 26. Mai,
veränderte Fassung am 11. Juli 1986 [Z 1790]

- [1] E. A. V. Ebsworth in A. G. McDiarmid (Hrsg.): *The Bond to Carbon*, M. Dekker, New York 1968, S. 1.
- [2] H. Bürger, *Angew. Chem.* 85 (1973) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 474.
- [3] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Angew. Chem.* 74 (1962) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 327.
- [4] U. Wannagat, T. Blumenthal, D. J. Brauer, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 33.
- [5] M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1600.
- [6] A. H. Cowley, M. C. Cushner, P. E. Riley, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 624.
- [7] W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 281.
- [8] W. Clegg, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 47.
- [9] W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Acta Crystallogr.* C40 (1984) 871; N. Vater, *Dissertation*, Universität Göttingen 1984.
- [10] 2: $F_p = 120^\circ\text{C}$ (Zers.); Molmasse osmotisch in CHCl_3 , $M_w = 553/2$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.8\text{--}1.2$ (m, CHMe_2), 1.36 (NCMe₃), 1.53 (NHCMe₃), 3.58 (NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 16.34$ (SiC), 17.97, 18.18, 18.23, 18.81 (SiCC₂), 31.39 (NCC₃), 34.11 (NHCC₃), 51.50 (NC), 59.27 (NHC); $^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , MeNO_2 ext.): $\delta = -311.7$ (NCMe₃), -309.9 (NHCMe₃, $J_{\text{NH}} = 60$ Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 30.05$.
- [11] 3: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 33.46$ (NCC₃), 60.6 (NC); $^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , MeNO_2 ext.): $\delta = -296.8$ ($J_{\text{NH}} = 65$ Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 30.8$.
- [12] D. Jentsch, P. G. Jones, E. Schwarzmüller, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* C39 (1983) 1173; U. Thewalt, F. Stollmeier, *Angew. Chem.* 94 (1982) 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 133; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 209.

Die Struktur eines Propadienylnatrium-Derivats – Konkurrenz zwischen Ladungsdelokalisierung durch Resonanz und Ladungskonzentration durch das Gegenion**

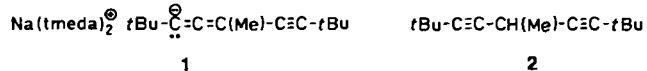
Von Christian Schade, Paul von Ragué Schleyer*,
Maren Geißler und Erwin Weiss*

Energien^[1], Strukturen^[2], Reaktivitäten^[3] und Reaktionsmechanismen^[4] der oft irreführend als „Carbanionen“ bezeichneten Verbindungen können entscheidend von den Alkalimetall-Gegenionen beeinflusst werden. Ein bemerkenswertes Beispiel dafür ist 3-[Bis(tetramethylethylenediamin)natrium]-2,2,5,8,8-pentamethyl-nona-3,4-dien-6-in 1^[5], das Natriumsalz von 2,2,5,8,8-Pentamethyl-3,6-nonadiin 2. Verbindung 1 ist zugleich das erste Propadienylnatrium-Derivat („Allenylnatrium“-Derivat), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Interessant ist der Vergleich mit den Kristallstrukturen zweier weiterer Propadienyllithium-Derivate^[8], von denen eines direkt mit 1 verwandt ist. Beide sind dimer, 1 dagegen ist monomer.

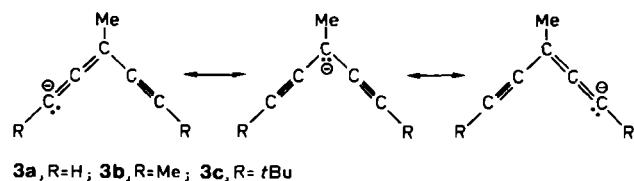
[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. C. Schade
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. M. Geißler
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



„Freie“ Carbanionen werden durch Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert, während in den entsprechenden Organometallverbindungen eine stärker lokalisierte negative Ladung für eine maximale elektrostatische Wechselwirkung mit dem Alkalimetall-Gegenion günstiger sein kann^[9]. Dies wird durch die Befunde bei 1 bestätigt, in dem die negative Ladung weitgehend *lokalisiert* ist.



Während die qualitative Theorie (und MNDO-Rechnungen)^[10] eine resonanzstabilisierte, symmetrische Struktur vom Propargyl-Typ für die freien Carbanionen 3a und 3b vorhersagt, zeigt die Kristallstruktur von 1 (Abb. 1),

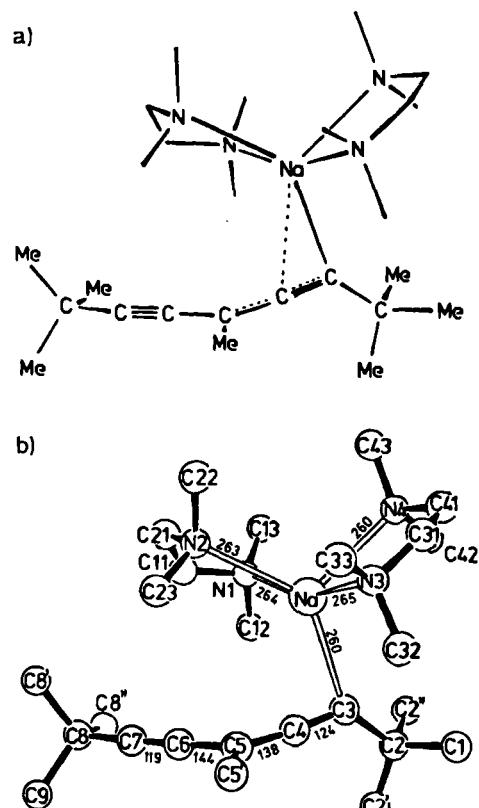


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. a) Strichzeichnung. b) SCHAKAL-Zeichnung mit gerundeten Bindungslängen [pm]. Monoklin P_2_1/n , $a = 1005.3(4)$, $b = 1943.8(4)$, $c = 1620.1(4)$ pm, $\beta = 99.78(3)$ °, $\rho_{\text{ber.}} = 0.9455$ g cm⁻³, $Z = 4$; Mo $K\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direktmethoden (SHELXS), Verfeinerung bis $R = 0.090$ (ungewichtet) mit 1794 Reflexen $||F|| > 4\sigma(F)$, gemessen bis $\theta = 20^\circ$, anisotrope Temperaturfaktoren, H nicht bestimmt; mit berechneten H-Lagen isotrop verfeinert. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Na-C3 259.5(9), Na-C4 280.3(9), Na-C5 345.2, Na-N (gemittelt) 264.6, C2-C3 152.5(14), C3-C4 124.4(14), C4-C5 137.9(14), C5-C5' 153.6(12), C5-C6 143.6(13), C6-C7 119.2(13), C7-C8 148.4(13); Na-C3-C4 86.2(6), C3-C4-C5 172.9(9), C1-C2-C3 129.0(8), C4-C5-C6 120.7(8), C4-C5-C5' 121.0(8), N1-Na 71.2(3), N3-Na-N4 70.3(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52118, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.