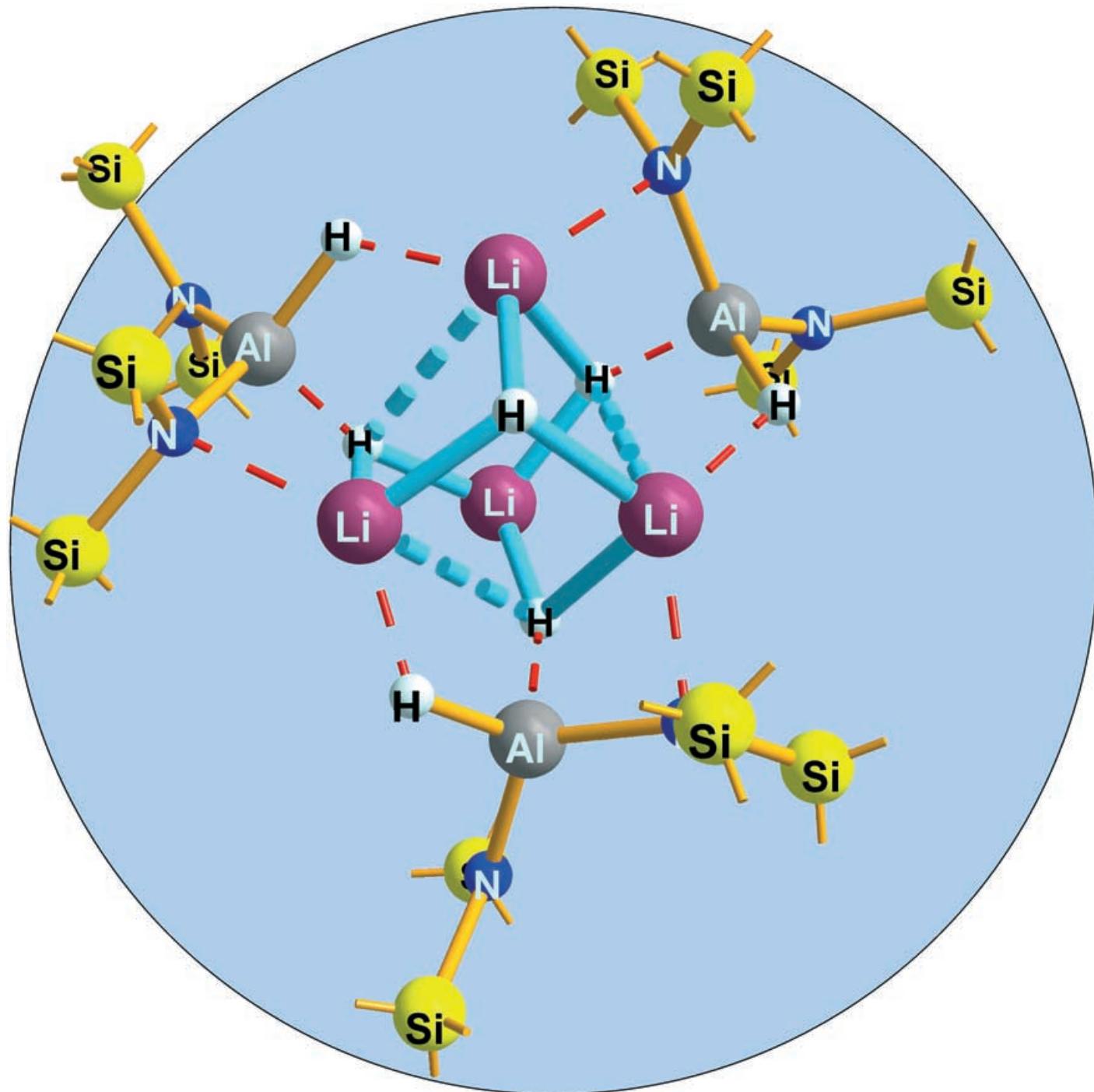


Zuschriften



Ein Li_4H_4 -Würfel lässt sich durch die Koordination von drei $\text{HAL}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ -Liganden in molekularer Form isolieren. Aus sterischen Gründen ist keine Koordination eines vierten Liganden möglich, wodurch ein Aggregat von nahezu perfekter C_3 -Symmetrie entsteht. Mehr dazu findet sich in der Zuschrift von M. Veith et al. auf den folgenden Seiten.

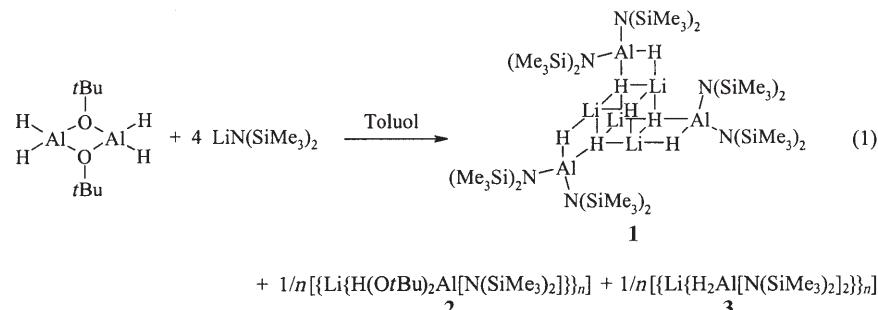
Cubanartiges Li_4H_4 und $\text{Li}_3\text{H}_3\text{Li}(\text{OH})$ – stabilisiert in molekularen Addukten mit Alanen**Michael Veith,* Peter König,
Andreas Rammo und Volker Huch

Lithiumhydrid bildet insbesondere mit Boranen, $\text{R}_x(\text{H})_{3-x}\text{B}$, aber auch mit Alanen, $\text{R}_x(\text{H})_{3-x}\text{Al}$, molekulare Addukte, von denen die meisten auch als Boranat- oder Aluminat-Anionen mit Lithium als Kation beschrieben werden können. Ein oft gefundenes, gemeinsames Strukturelement dieser Addukte ist ein Li_2H_2 -Vierring, der sich aus der Dimerisierung der einfachen Lithiumboranate bzw. -aluminate ergibt.^[1–10] An einem besonders einfachen Beispiel aus dem Bereich der Lithiumaluminate sei dies kurz skizziert: $[(t\text{Bu})_3\text{AlH}]\text{Li}$ ist dimer und hat einen $\{\text{Li}_2\text{H}_2\}$ -Vierring, an dem die Aluminiumatome exocyclisch über das hydridische Wasserstoffatom angebunden sind.^[11] Ein anderes Strukturprinzip ist die Bildung von Li-Al-Wasserstoffeinheiten, bei denen die beiden Metallatome jeweils über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden und auf diese Art ein Ringsystem bilden.^[12–15] So besteht $[(\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{N})\text{AlH}_3\text{Li}\cdot 2\text{OEt}_2]_2$ aus einem $\{\text{Li}_2\text{Al}_2\text{H}_4\}$ -Achtring mit den Hexamethyldisilazyl-Gruppen als Liganden an den Aluminiumatomen und den beiden Et_2O -Molekülen an den Lithiumatomen.^[16] Die Stabilisierung größerer Einheiten von LiH in einem Molekül scheint äußerst schwierig zu sein. Bisher konnten derartige Lithiumhydrid-Oligomere nach unserer Recherche nur in einem Beispiel strukturell nachgewiesen werden: $[(t\text{BuO})_{16}\text{Li}_{16}]\text{Li}_{17}\text{H}_{17}\cdot 3\text{Cyclohexan}$.^[17] Diese Alkoxo-Hydrido-Verbindung von Lithium ist ein komplexes Agglomerat von $\text{LiO}t\text{Bu}$ und LiH .

Im Folgenden berichten wir erstmals über einen Li_4H_4 -Kubus, der durch drei Bis(amino)alan-Einheiten koordiniert wird und sich dadurch in molekularer Form isolieren lässt. Ebenso beschreiben wir die Umsetzung dieses Moleküls mit einer äquimolaren Menge an Wasser, bei der nur eines der hydridischen Wasserstoffatome reagiert. Zur In-situ-Generierung von Lithiumhydrid haben wir die Reaktion von *tert*-Butoxyalan^[18] mit Hexamethyldisilazyllithium^[19] genutzt (siehe auch die Synthese von $[(\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{N})\text{AlH}_3\text{Li}\cdot 2\text{OEt}_2]_2$ aus Hexamethyldisilazan und Lithiumalanat^[16]). Entsprechend der Reaktionsgleichung (1) entsteht bei dieser Umset-

zung ein Produktgemisch, das aus den Lithiumalanaten **2** und **3** sowie aus dem Addukt von Li_4H_4 mit drei Molekülen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Al}-\text{H}$ (**1**) besteht.

Es gelang uns, alle Komponenten des Reaktionsgemisches durch fraktionierende Kristallisation voneinander zu trennen und spektroskopisch sowie röntgenographisch zu charakteri-



sieren. In Toluol-Lösungen geben **1–3** einfache ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren, was auf schwache Assoziationen oder niedrige Oligomerisierungsgrade hindeutet. Das IR-Spektrum von **1** weist im Metallhydrid-Bereich eine relativ breite Absorption mit einem Maximum bei 1732 cm^{-1} und einer ausgeprägten Schulter bei 1700 cm^{-1} auf, im Einklang mit den im Festkörper gefundenen, unterschiedlichen Hydrid-Brücken.

In Abbildung 1 ist als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ein Kugel-Stab-Modell von **1** wiedergegeben.^[20] Das Molekül hat eine annähernd dreizählig Achse, die durch die Atome H7 und Li2 verläuft. Am einfachsten lässt sich das Molekül mit einem Li_4H_4 -Kubus beschreiben, an dem an drei Kanten Al-H-Einheiten von $\text{H-Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ eingeschoben sind, sodass aus den vormaligen Li-H-Kanten Li-H-Al-H-

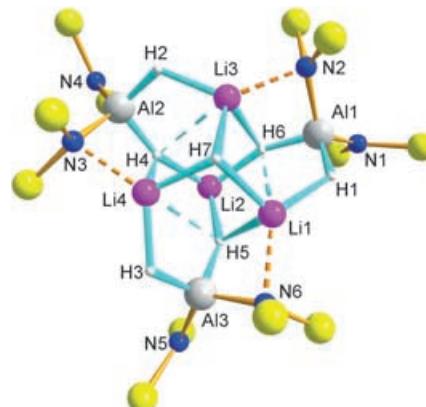


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** gemäß Röntgenstrukturanalyse. Die Methyl-Gruppen der Trimethylsilyl-Einheiten (gelb: Si) sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Wichtige (gemittelte) Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: H7–Li(1,3,4) 2.03(2), H(1,2,3)–Li(1,3,4) 1.89(2), H(4,5,6)–Li2 1.815(9), H(4,5,6)–Li(4,1,3) 2.26(2), Al(1,2,3)–H(6,4,5) 1.64(1), Al(1,2,3)–H(1,2,3) 1.59(1), Al(1,2,3)–N(1,4,5) 1.846(5), Al(1,2,3)–N(2,3,6) 1.892(6), Li(1,3,4)–N(6,2,3) 2.191(8), Li(1,3,4)–H(6,4,5) 2.77(2); Li1–H1–Al1 118.2(3), Li3–H2–Al2 116.6(3), Li4–H3–Al3 116.3(3), mittlere Winkel um H7 100.6(3), um Li2 101.8(6), Winkelsummen um N1 359.5, N2 355.2, N3 355.7, N4 358.6, N5 359.0, N6 355.9.

[*] Prof. M. Veith, Dr. P. König, Dr. A. Rammo, Dr. V. Huch
Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
Im Stadtwald, 66041 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681–302–3995
E-mail: veith@mx.uni-saarland.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der DFG (SFB 277 und SP 1072 „Halbleiter- und Metallcluster als Bausteine für organisierte Strukturen“) finanziell unterstützt.

Henkel entstehen. Von den Hexamethyldisilazyl-Gruppen, die an die Aluminiumatome gebunden sind, koordiniert jeweils eine trotz ihrer schwachen Lewis-Basizität an die Lithiumatome Li1, Li3 und Li4, was sich aus den relativ kurzen Li-N-Abständen ergibt (siehe Abbildung 1). Durch die Einschiebung der Al-H-Einheiten in die drei Kanten des Li_4H_4 -Kubus werden die Abstände Li1-H6, Li3-H4 und Li4-H5 stark aufgeweitet, was durch die gleichzeitige N-Koordination an diesen Atomen noch verstärkt wird (Abbildung 1). Das unterschiedliche Koordinationsverhalten der jeweiligen beiden Hexamethyldisilazyl-Gruppen ist auch aus der Winkelsumme um die Stickstoffatome ersichtlich; für N1, N4 und N5 findet man nahezu trigonal-planare Strukturen, während N2, N3 und N6 leicht pyramidalisiert sind. Die Lithiumatome Li1, Li3 und Li4 sind annähernd tetraedrisch von drei Hydrid-Liganden und einer Stickstoffbase koordiniert, während Li2 trigonal-pyramidal von Hydriden umgeben ist. Die Hydride können in drei Kategorien unterteilt werden: H(1–3) bilden gewinkelte Brücken (Mittelwert: 117°) zwischen Lithium- und Aluminiumatomen, H(4–6) sind annähernd trigonal-planar von den Metallatomen koordiniert, während H7 singulär trigonal-pyramidal (mittlerer Winkel: $100.6(3)^\circ$) von Lithiumatomen umgeben ist. Das Wasserstoffatom H7 ist damit zumindest im kinetischen Sinne am einfachsten zugänglich (siehe unten).

Die beiden anderen Hauptprodukte der Reaktion bilden in ihren Kristallstrukturen Koordinationspolymere (Abbildungen 2 und 3). Bei $[\{\text{Li}[\text{H}(\text{OtBu})_2\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}\}_n]$ (2) entstehen über nahezu lineare Li-H-Al-Wasserstoffbrücken aus zwei kristallographisch unterschiedlichen Einheiten ein-dimensionale helicale Gebilde, die formal aus den Aluminat-Einheiten $\{\text{H}(\text{OtBu})_2\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ bestehen, die über die Sauerstoffatome der Alkoholatreste das formale Lithium-Kation chelatisieren (Abbildung 2).^[20] Die Lithiumatome sind verzerrt trigonal-planar von Sauerstoff- und Wasserstoffatomen koordiniert, und die Hexamethyldisilazyl-Substitu-

enten bilden einfache terminale Liganden an den Aluminiumatomen. Als Beispiel für ein isoliertes Lithiumalananat, das 2 chemisch sehr nahe kommt, sei auf $[\text{Li}(\text{OEt}_2)(\mu\text{OCMe}_2\text{Bu}_2)_2\text{Al}(\text{H})(\text{OCMe}_2\text{Bu}_2)]$ verwiesen, bei dem die Polymerisation durch Addition der Et_2O -Base an das Lithiumatom verhindert wird.^[15]

Bemerkenswert ist die Kristallstruktur von 3 (Abbildung 3).^[20] Im Kristall verlaufen zwei kristallographisch un-

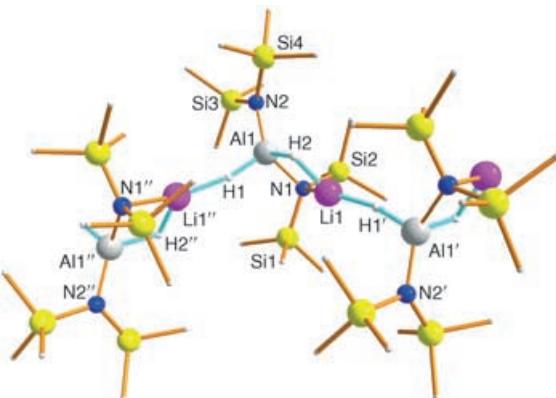
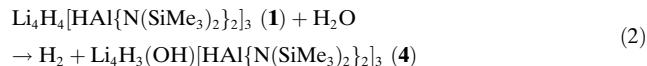


Abbildung 3. Molekülstruktur von 3 gemäß Röntgenstrukturanalyse (nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen, aber strukturell sehr ähnlichen Polymere ist gezeigt). Wichtige (auch gemittelte) Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Al1–H1 1.52(1), Al1–H2 1.79(1), Al1–N1 1.932(5), Al1–N2 1.846(5), Li1–H2 1.62(2), Li1–H1' 1.81(2), Li1–N1 2.135(8), N1–Si(1,2) 1.752(9), N2–Si(3,4) 1.745(1); H2–Al1–N1, Al1–N1–Li1, N1–Li1–H2, Li1–H2–Al1 101.6(2), Li1–H1'–Al1' 166.8(2).

abhängige Stränge von $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}\}_n]$ in Form von Al-H-Li-H-Al-Zick-Zack-Ketten, die überraschenderweise (trotz der schwachen Lewis-Basizität des Stickstoffatoms in $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$) durch Al-N-Li-Brücken verstärkt sind, sodass Al-N-Li-H-Vierringe entstehen. In einer alternativen Beschreibung wird das Lithiumatom durch zwei Wasserstoffatome und ein Stickstoffatom koordiniert, im Unterschied zum isolierten, molekularen Diethylether-Addukt $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2(\mu\text{H})_2\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]]$, in dem das Lithiumatom nur durch zwei Hydrid-Wasserstoffatome chelatisiert wird.^[16] Offenbar erfordern die Lithiumatome bei Basenverlust eine Aufweitung der Koordination von 2 auf 3 durch den Silazyl-Liganden.

Setzt man $\text{Li}_4\text{H}_4[\text{HAL}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (1) mit einer geringen Menge Wasser um, so reagiert von den sieben Hydridatomen nur H7 (Abbildung 1), das im Hydrolyseprodukt $\text{Li}_4\text{H}_3(\text{OH})\text{[HAL}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (4) durch eine OH-Gruppe substituiert ist (Abbildung 4 und Reaktionsgleichung (2)).



Die Struktur von 4 ähnelt in vielfacher Hinsicht derjenigen von 1, da der gesamte korbstige $\text{Li}_4\text{H}_3\text{[HAL}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ -Teil in beiden Molekülen weitgehend identisch ist (Abbildungen 1 und 4);^[20] 1 und 4 kristallisieren in unterschiedlichen Kristallgittern und sind damit nicht isotyp.

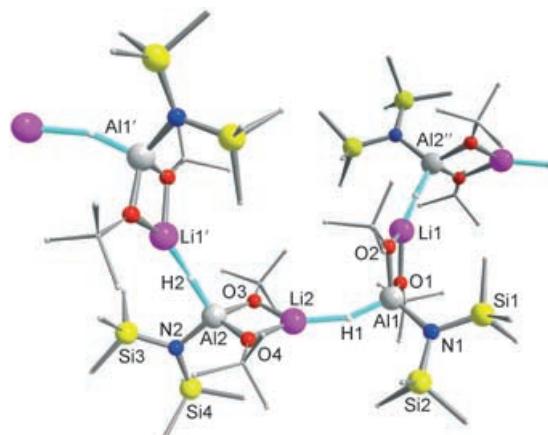


Abbildung 2. Molekülstruktur von 2 gemäß Röntgenstrukturanalyse. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Al1–H1 1.61(1), Al2–H2 1.61(1), Li1'–H2 1.95(2), Li2–H1 1.86(2), Al1–N1 1.843(5), Al1–O1 1.769(4), Al1–O2 1.788(4), Li1–O1 1.910(7), Li1–O2 1.924(7), Al2–N2 1.848(5), Al2–O3 1.780(4), Al2–O4 1.771(4), Li2–O3 1.883(7), Li2–O4 1.890(7); O1–Li1–O2 82.2(1), O1–Al1–O2 90.27(8), Al1–H1–Li2 159.3(2), O3–Li2–O4 83.7(1), O3–Al2–O4 90.32(8), Al2–H2–Li1' 164.7(2).

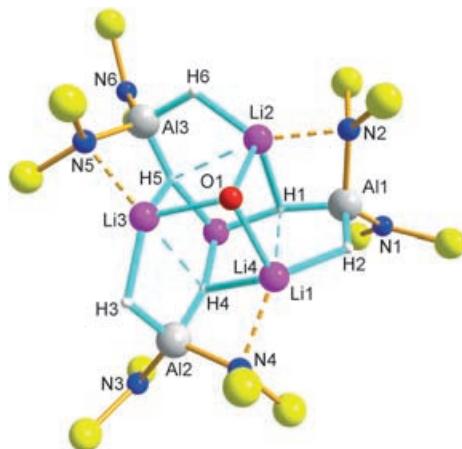


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4** gemäß Röntgenstrukturanalyse. Die Methyl-Gruppen der Trimethylsilyl-Einheiten (gelb: Si) sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Wichtige (gemittelte) Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Li(1,2,3) 2.183(9), Al(1,2,3)–N(2,4,6) 1.896(5), Al(1,2,3)–N(1,3,6) 1.841(5), Li4–H(1,4,5) 1.85(1), Li(1,2,3)–H(2,6,3) 1.90(1), Al(1,2,3)–H(2,3,6) 1.57(1), Al(1,2,3)–H(1,4,5) 1.62(2); Li1–O1–Li2 94.5(1), Li2–O1–Li3 94.4(1), Li1–O1–Li3 94.6(1).

Durch die gegenüber Li-H7 um etwa 0.15 Å längeren Li-O1-Bindungen wird der $\text{Li}_4\text{H}_3[\text{Al}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_5$ -Korbtteil des Moleküls etwas aufgeweitet (die nichtbindenden Li–Li-Abstände sind in **4** um 0.08 Å länger als in **1**), und folgerichtig sind auch die Winkel am Sauerstoffatom O1 spitzer als an H7. Wie aus der Hydrolyse von **1** ersichtlich, dürften die drei H-Al[N(SiMe₃)₂]-Henkel die Li₄H₄-Einheit nicht nur koordinativ stabilisieren, sondern sie schützen sie auch in kinetischer Hinsicht. Nur an der ungeschützten, freien Stelle (H7 in **1**) tritt (bei vorsichtiger Hydrolyse) eine Substitution ein.

Experimentelles

Eine Lösung von 0.79 g (3.84 mmol) ($\text{H}_2\text{AlO}(\text{Bu})_2$) in 5.0 mL Toluol wird langsam unter Röhren bei RT tropfenweise mit einer Lösung von 2.58 g (13.4 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 15.0 mL Toluol versetzt. Nach 18 h Röhren wird die Reaktionsmischung 7 h auf etwa 95°C erwärmt. Man lässt über Nacht im Ölbad abkühlen und filtriert dann vom ausgefallenen teilkristallinen Niederschlag (Menge: 0.6 g) ab. Aus dem Filtrat bilden sich bei RT farblose Kristalle von **1** (0.05 g, 1.8%) und **2** (0.40 g, 15.3%), die sich durch ihren Kristallhabitus unterscheiden. Nach weiterem Einengen fallen weitere Kristalle aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Toluol 0.20 g (7.3%) farblose Kristalle von **3** liefern. Setzt man eine Lösung von **1** mit feuchtem Toluol um, so bilden sich nach wenigen Stunden Kristalle von **4**. Lösungsmittel jeweils Toluol, **1**: ¹H-NMR(200.13 MHz): $\delta = 0.38$ ppm, ¹³C-NMR (50.3 MHz): $\delta = 5.96$ ppm, ²⁹Si-NMR (39.7 MHz): $\delta = 0.01$ ppm; IR: (Al-H): $\tilde{\nu} = 1732, 1700 \text{ cm}^{-1}$, **2**: ¹H-NMR: $\delta = 0.45$ (SiCH), 1.31 ppm (CCH), ¹³C-NMR: $\delta = 6.04$ (SiC), 33.7 (CH), 68.9 ppm (CC), ²⁹Si-NMR: $\delta = -2.96$ ppm; **3**: ¹H-NMR: 0.37 ppm, ¹³C-NMR: $\delta = 5.90$ ppm, ²⁹Si-NMR: $\delta = 0.25$ ppm. **4** wurde nur röntgenographisch charakterisiert.

Eingegangen am 30. Mai 2005

Online veröffentlicht am 31. August 2005

Stichwörter: Alane · Hydride · Lithium · Strukturaufklärung

- [1] D. R. Armstrong, W. Clegg, H. M. Colquhoun, J. A. Danils, R. E. Mulvey, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 630.
- [2] A. Heine, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 25.
- [3] D. L. Reger, J. E. Collins, M. A. Matthews, A. I. Rheingold, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6266.
- [4] H.-H. Giese, H. Nöth, H. Schwenk, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 941.
- [5] H.-H. Giese, T. Haberer, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchold, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4188.
- [6] J. Knizek, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614, 168.
- [7] C. Eaborn, S. M. El-Hamruni, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, M. Hopman, A. Le Gouic, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 3.
- [8] H. H. Giese, T. Haberer, J. Knizek, H. Nöth, M. Warchold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1195.
- [9] T. Haberer, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1003.
- [10] G. Linti, W. Kostler, A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1319.
- [11] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 570, 37.
- [12] C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. Tavakoli, *Organometallics* **1994**, 13, 4143.
- [13] R. J. Wehmschulte, J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6300.
- [14] M. M. Andrianarison, A. G. Avent, M. C. Ellerby, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 249.
- [15] H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, I. Krossing, W. Ponikwar, T. Seifert, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2191.
- [16] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 854.
- [17] D. Hoffmann, T. Kottke, R. J. Lagow, R. D. Thomas, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1537.
- [18] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 381.
- [19] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540.
- [20] Kristalldaten: **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{115}\text{Al}_3\text{Li}_4\text{N}_6\text{Si}_{12}$, $M_r = 1078.12 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $a = 1547.9(3)$, $b = 1960.8(4)$, $c = 4791.7(10) \text{ pm}$, $V = 14543(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.985 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 4736$, Stoe-IPDS-Image-Plate-System, $T = 293 \text{ K}$, $1.57 \leq \theta \leq 18.29^\circ$, 40984 Reflexe, davon 5219 symmetrieeunabhängig (SHELXS-86,97), Verfeinerung (SHELXL-93,97) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome; die Wasserstoffatome an den Aluminiumatomen wurden frei verfeinert, während diejenigen an den Kohlenstoffatomen als feste Gruppe behandelt wurden; $R1 = 0.0386$ ($I > 2\sigma_I$), $wR2 = 0.0899$. **2**: $\text{C}_{28}\text{H}_{74}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_4$, $M_r = 683.09 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, $a = 1065.3(2)$, $b = 2588.1(5)$, $c = 1701.0(3) \text{ pm}$, $\beta = 106.54(3)^\circ$, $V = 4495.8(14) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.009 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1504$, Stoe-IPDS, $T = 293 \text{ K}$, $2.01 \leq \theta \leq 24.06^\circ$, 27817 Reflexe, davon 7004 symmetrieeunabhängig, ($R_{\text{int.}} = 0.0450$), 7004 Daten, keine Restraints, 387 Parameter, Lösung und Verfeinerung wie bei **1**, $R1 = 0.0369$ ($I > 2\sigma_I$), $wR2 = 0.0908$. **3**: $\text{C}_{24}\text{H}_{75}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{Si}_8$, $M_r = 712.44 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe *P2₁*, $a = 1345.4(3)$, $b = 952.2(2)$, $c = 1898.7(4) \text{ pm}$, $\beta = 100.60(3)^\circ$, $V = 2390.9(9) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.990 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 782$, Stoe-IPDS, $T = 293 \text{ K}$, $2.04 \leq \theta \leq 23.97^\circ$, 14969 Reflexe, davon 6965 symmetrieeunabhängig, ($R_{\text{int.}} = 0.0701$), 6965 Daten, 1 Restraint, 373 Parameter, Lösung und Verfeinerung wie bei **1**, $R1 = 0.0800$ ($I > 2\sigma_I$), $wR2 = 0.2521$. **4**: $\text{C}_{36}\text{H}_{115}\text{Al}_3\text{Li}_4\text{N}_6\text{OSi}_{12}$, monoklin, Raumgruppe *I2/a*, $a = 2495.5(5)$, $b = 2107.0(4)$, $c = 2974.0(6) \text{ pm}$, $\beta = 96.05(3)^\circ$, $V = 15550(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.977 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 4996$, Stoe-IPDS, $T = 293 \text{ K}$, $1.81 \leq \theta \leq 24.13^\circ$, 48651 Reflexe, davon 11659 symmetrieeunabhängig, ($R_{\text{int.}} = 0.0970$), 11659 Daten, keine Restraints, 605 Parameter, Lösung und Verfeinerung wie bei **1**,

$R_1 = 0.0545$ ($I > 2\sigma_1$), $wR_2 = 0.1446$. CCDC 275399 (**1**), CCDC 275400 (**2**), CCDC 275401 (**3**) und CCDC 275402 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).