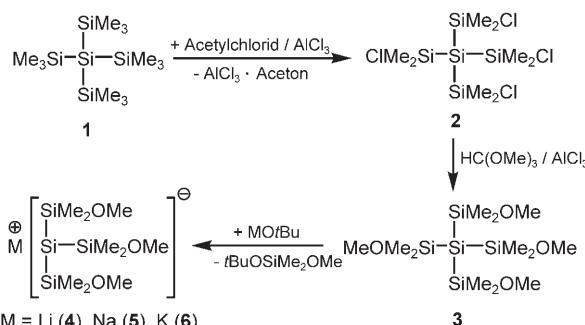


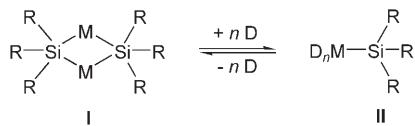
Der mehrzähnige Ligand $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{Si}^-$: ungewöhnliche Koordinationsweisen in Alkalimetallsilaniden**

Clemens Krempner,* Malcolm H. Chisholm und Judith Gallucci

Alkalimetallsilanide, R_3SiM ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Silyl}$),^[1] sind wichtige Reagentien zur Synthese von Verbindungen mit Si-Si-Bindungen wie Disilenen,^[2] Disilinen,^[3] Siliciumclustern^[4] und Oligosilandendrimeren.^[5] Die meisten dieser Silanide bilden im festen Zustand entweder solvatisierte Monomere des Typs $[\text{R}_3\text{SiM(Donor)}_n]$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; Donor = THF, TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin), DME (1,2-Dimethoxyethan), C_6H_6 , [18]Krone-6, [15]Krone-5, [12]Krone-4) oder nichtsolvatisierte Dimere $[\{\text{R}_3\text{Si}(\mu-\text{M})\}_2]$ (Schema 1).^[1f] Wir berichten hier, dass die Li-, Na- und K-



Schema 2. Synthese der Alkalimetalltrimethoxyhypersilanide 4–6.



Schema 1. Strukturtypen von Alkalimetallsilaniden (D = Donor).

Derivate des neuartigen Liganden $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_3$ („Trimethoxyhypersilanid“) deutlich andere Strukturen haben und durch starke koordinative Wechselwirkungen der Methoxygruppen mit den Metallzentren zu Clustern (K) oder polymeren Ketten (Li, Na) kristallisieren.^[6] NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass selbst im Lösungsmittel THF, in dem diese Aggregate zu Monomeren dissoziert sind, die intramolekulare Koordination des Sauerstoffs zum Metall erhalten bleibt.

Der Syntheseweg zu den Trimethoxyhypersilaniden 4–6 ist in Schema 2 gezeigt. Zunächst lieferte die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ (**1**) mit AlCl_3 und Acetylchlorid in 90–95 % Ausbeute $(\text{ClMe}_2\text{Si})_4\text{Si}$ (**2**),^[7] das dann durch Reaktion mit $\text{HC}(\text{OMe})_3$ in Gegenwart katalytischer Mengen AlCl_3 in Tetraakis(methoxydimethylsilyl)silan (**3**) in Ausbeuten von ca. 90 % umgewandelt wurde. Schließlich wurden die Lithium-, Sodium- und Kaliumtrimethoxyhypersilanide 4–6 durch Umsetzung von **3** mit MOtBu ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) in THF bei Raumtemperatur erhalten. NMR-spektroskopischen Messungen zufolge verlaufen diese Reaktionen quantitativ und

sind nach ca. 2 h (**6**) oder 10–12 h (**4** und **5**) abgeschlossen. Dagegen ergaben Reaktionen von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ mit NaOtBu oder LiOtBu unter analogen Bedingungen selbst nach 3 Tagen bei Raumtemperatur keinerlei Umsetzung zu den verwandten Hypersilaniden $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiNa}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$.^[8] Offensichtlich ist die Elektrophilie des Siliciumatoms der SiMe_2OMe -Gruppierung von **3** durch die Methoxygruppen deutlich erhöht, was eine Beschleunigung der selektiven Si-Si-Spaltung durch nucleophilen Angriff des *tert*-Butoxid zur Folge hat.

Die farblosen Trimethoxyhypersilanide 4–6 sind thermisch überraschend stabil. So konnten in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 55 °C keine strukturell irreversiblen Reaktionen wie Protonierung, Eliminierung von Methoxid, Gerüstumlagerungen zu Metallsiloxiden oder Kondensationen zu Polysilanen festgestellt werden. Erst oberhalb von 200 °C beginnt im Festkörper eine Zersetzung unter Bildung rotbrauner Flüssigkeiten. Die Löslichkeiten von **4**, **5** und **6** in organischen Lösungsmitteln unterscheiden sich deutlich. Während **6** sehr gut löslich in THF und Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und *n*-Hexan ist, erwiesen sich die Lithium- und Natriumderivate als nahezu unlöslich in Benzol und *n*-Hexan.

Die Festkörperstrukturen von 4–6 wurden durch Röntgenkristallstrukturanalysen bestimmt (Abbildungen 1–3 und Tabelle 1).^[9] Das Lithiumsilanid **4** ist formal aus zwitterionischen $[\text{Si}(\text{SiO})_3\text{Li}]$ -Einheiten mit Bicyclooctanstruktur aufgebaut (Abbildung 1), die über eine Kopf-Schwanz-Orientierung zu Polymerketten verknüpft sind. Das vierfach koordinierte Lithiumion ist tripodal an die internen Methoxygruppen gebunden und verbrückt die $\text{Si}(\text{SiO})_3\text{Li}$ -Moleküle über die negativ geladenen zentralen Siliciumatome. Der Si4-Li-Abstand (276.3 pm) in **4** ist deutlich größer als in den verwandten Hypersilaniden $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{dme})_{1.5}]$ (263 pm),^[10] $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ (264 pm),^[11] $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}(\mu\text{-Li})_2]$ (267 pm)^[12] und $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}(\mu\text{-Li}(\text{thf}))_2]$ (271 pm).^[13] Die Si-Si-Si-Winkel in **4** fallen mit durchschnittlich 98° klei-

[*] Dr. C. Krempner, Prof. Dr. M. H. Chisholm, Dr. J. Gallucci
Department of Chemistry, Ohio State University
100 West 18th Avenue, Columbus, Ohio (USA)
Fax: (+49) 381-498-6382
E-Mail: clemens.krempner@uni-rostock.de

[**] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

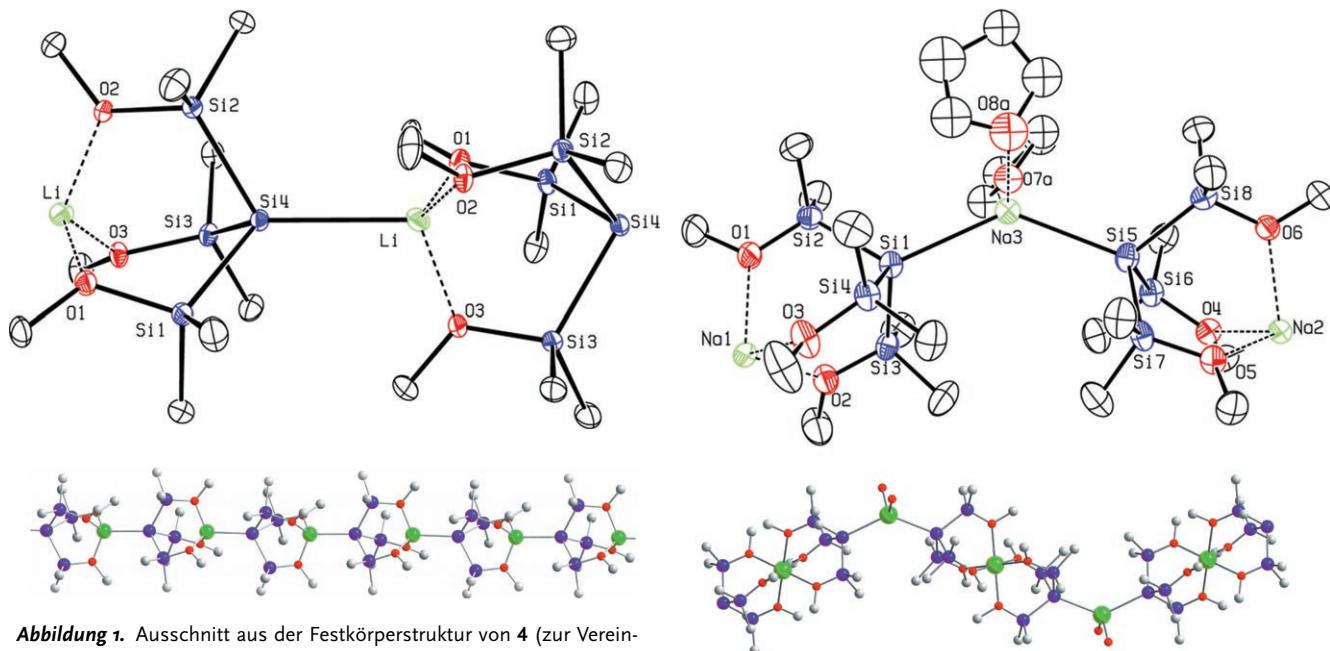


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **4** (zur Vereinfachung ohne H-Atome; Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 1: Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **4–6**.

	M-O	M-Si	Si-Si	Si-O	O-M-O	Si-Si-O	Si-O-M
4 (M = Li)	197	276	232	170	107	110	116
5 (M = Na)	242	302	232	168	93	113	124
6 (M = K)	272	356	232	169	100	104	117

ner aus als der Tetraederwinkel von 109.5° in $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$. Diese Befunde lassen auf das Vorherrschen von ionischen Wechselwirkungen zwischen Li und Si schließen, wenngleich die vorliegenden Li-O-Wechselwirkungen (durchschnittlicher Li-O-Abstand 197 pm) zu relativ kleinen Si-Si-Si-Winkeln führen sollten.^[14]

Das Natriumderivat **5** bildet eine Polymerkette mit Zackzack-Struktur (Abbildung 2). Der markanteste Unterschied zu **4** ist die Kopf-Kopf-Orientierung zweier Trimethoxyhypersilanideinheiten, die infolge der durch die Methoxydonoren hervorgerufenen Sechsfachkoordination der Natriumionen Na1 und Na2 spirocyclische $\{\text{Si}(\text{SiO})_3\text{Na}(\text{OSi})_3\text{Si}\}$ -Einheiten mit Bicyclooctanstruktur bilden.^[15] Letztere sind durch das verbrückende Na3 über eine Si1-Na3-Si5-Sequenz $[132.49(7)^\circ]$ verknüpft. Zusätzlich binden zwei fehlgeordnete THF-Moleküle schwach an das verbrückende Na3.^[16] Eine solche Koordination zweier Dianionen an ein verbrückendes Natriumatom ist ungewöhnlich und wurde bisher nur bei einigen Diorganonatriumverbindungen gefunden.^[17]

Ganz anders als die kettenförmigen Li- und Na-Derivate liegt das Kaliumsilanid **6** in einer verzerrten Heterocubanstruktur $\{\text{Si}_4\text{K}_4\}$ vor (Abbildung 3). Jeder der Methoxydonoren der vier Trimethoxyhypersilanideinheiten koordiniert an jeweils eines der benachbarten Kaliumionen, wodurch die Cubanstruktur stabilisiert wird. Die Kaliumionen haben eine

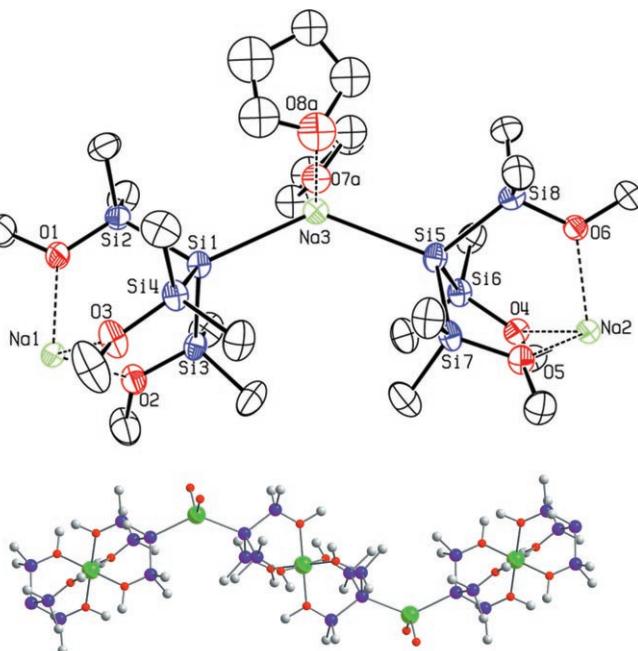


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **5** (zur Vereinfachung ohne H-Atome; alternative Lagen der beiden fehlgeordneten THF-Moleküle nicht berücksichtigt; Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit).

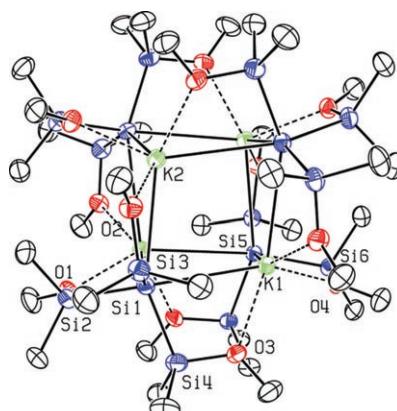


Abbildung 3. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **6** (zur Vereinfachung ohne H-Atome; Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit).

verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung mit relativ kleinen K-O-Abständen (272 pm). Folglich sind die Si-K-Abstände (ca. 356 pm) deutlich größer als in den verwandten dimeren und monomeren Hypersilaniden $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\mu\text{-K})_2]$ (337–342 pm),^[12] $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]$ (332–335 pm),^[12] $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}(\text{tmida})_2]$ (339 pm)^[18] und $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}-[\text{18}]\text{Krone-6}]$ (345 pm).^[19]

Eine ähnliche Struktur wurde für 3-Sila- β -diketiminate $\text{Me}_3\text{SiSi}[\text{C}(\text{R})=\text{NSiMe}_3]_2\text{M}$ beschrieben, bei denen die internen N-Donoren an das Metallion koordinieren, sodass entweder monomere (Li) oder dimere (Na) zwitterionische Cyclohexanstrukturen resultieren (letztere mit beträchtlichen intramolekularen Si…Na-Wechselwirkungen (318 pm)). Das

Kaliumderivat bildet dagegen ein aus einem zentralen $\{\text{Si}_2\text{K}_2\}$ -Kern bestehendes Dimer.^[20]

Es ist überraschend, dass der starke Donor THF nur sehr schwach an das Natriumion in **5** koordiniert^[16] und das Lithiumsilanid **4** kein THF im Festkörper enthält (Einkristalle beider Verbindungen wurden aus THF-Lösungen gezüchtet). Dieser Umstand weist auf die sehr guten Donoreigenschaften und das ambivalente Verhalten des Trimethoxyhypersilanidliganden hin, der sowohl monopodal über das anionische Silicium als auch tripodal über die Methoxygruppen an das Metall koordinieren kann. Um zu klären, ob diese Koordinationsweisen auch in Lösung vorliegen, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen (^7Li -, ^{23}Na -, ^{39}K -, ^{29}Si -NMR und ^7Li - ^1H -HOESY-NMR) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ als Lösungsmittel durchgeführt.

Bei ionischen Verbindungen wie Metallsilaniden ist zu erwarten, dass in THF als typischem Donorlösungsmittel solvensgetrennte Ionenpaare (SSIPs) gegenüber Kontaktionspaaren (CIPs) dominieren. Dies sollte unabhängig vom Substitutionsmuster an der zentralen Silanideinheit zu sehr ähnlichen NMR-Verschiebungen der Metallkerne führen, da die chemische Umgebung und folglich die chemische Verschiebung des Metallions hauptsächlich durch das koordinierende THF bestimmt wird. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von **4–6** mit denen der verwandten Hypersilanide $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}]$ [M = Li (**8**), Na (**9**), K (**10**)] zeigt allerdings einige auffällige Unterschiede (Tabelle 2). Im ^{39}K -NMR-Spektrum ist das Kaliumsignal von **6** gegenüber dem

20 Äquivalenten TMEDA kaum, was auf starke bindende Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand hinweist (siehe auch die Hintergrundinformationen).

Die Signale des zentralen anionischen Siliciumatoms in den ^{29}Si -NMR-Spektren von **5**, **6**, **8**, **9** und **10** liegen in einem schmalen Bereich von $\delta = -187$ bis -200 ppm. Dies spiegelt die nahezu identische Geometrie um das zentrale Siliciumatom mit nur wenigen Grad Abweichung in den durchschnittlichen Si-Si-Si-Winkeln (101–103°) wider. Dagegen ist im Lithiumderivat **4** der Winkel deutlich kleiner (98°), und das entsprechende Siliciumsignal liegt mit $\delta = -217.2$ ppm außerhalb des erwarteten Bereichs für Siliciumanionen von Metallsilaniden. Weiterhin sind die Siliciumsignale der SiMe_2OMe -Gruppen in **4–6** gegenüber $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_4\text{Si}$ (**3**) deutlich zu tiefem Feld verschoben. Ähnliche Trends wurden bei der Komplexierung von Lithiumsalzen durch cyclische Siloxane beobachtet.^[21]

Anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen kann gefolgert werden, dass die internen Methoxygruppen von **4–6** auch in Lösung an die Metallionen koordinieren. Eine starke Koordination ist besonders im Lithiumderivat **4** ausgeprägt. Dies wird durch ^7Li - ^1H -HOESY-NMR-spektroskopische Messungen bestätigt, die starke Wechselwirkungen zwischen Lithium und den Protonen der Methoxygruppen und eine wenn auch sehr schwache Korrelation mit den Protonen der SiMe_2 -Einheit belegen (Abbildung 4). Diese Korrelationen sind mit kurzen Li-O-Kontakten in Einklang und weisen, ähnlich wie im festen Zustand, auf eine tripodale Koordination des Lithiumions durch den Liganden hin.

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen [ppm] (^{29}Si , ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K) von **3–10**.^[a]

	$\delta(\text{M})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	Si-Si-Si ^[f]
$(\text{MeOMe}_2\text{Si})_4\text{Si}$ (3)	–	-140.6	23.9	–
$[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiLi}]$ (4)	-0.6 ^[c]	-217.2	44.3	98°
$[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiNa}]$ (5)	-0.9 ^[d]	-199.4 ^[b]	42.9 ^[b]	103°
$[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiK}]$ (6)	4.7 ^[e]	-199.5	37.0	101°
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ (7)	–	-135.5	-9.8	110° ^[g]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_2]$ (8)	0.4 ^[c]	-190.7	-5.1	102° ^[g]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiNa}(\text{thf})_2]$ (9)	14.5 ^[d]	-187.1	-5.2	103° ^[h]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}(\text{thf})_2]$ (10)	15.2 ^[e]	-194.0	-5.1	102° ^[h]

[a] Gemessen in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 300 K, falls nicht anders vermerkt. [b] Gemessen bei 328 K. [c] ^7Li -NMR. [d] ^{23}Na -NMR. [e] ^{39}K -NMR. [f] Die durchschnittlichen Si-Si-Si-Winkel wurden aus den Röntgendiffraktionsdaten erhalten. [g] Entnommen aus Lit. [11]. [h] Durchschnittliche Si-Si-Si-Winkel von $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\mu\text{-Na})_2\}_2$ und $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\mu\text{-K})_2\}_2$ nach Lit. [12]; für die THF-Addukte **9** und **10** stehen keine Röntgendiffraktionsdaten zur Verfügung.

des sehr ähnlichen Kaliumhypersilanids **10** zu deutlich höherem Feld verschoben ($\Delta\delta = 10.5$ ppm). Ähnliche Hochfeldverschiebungen werden auch bei den Natrium- ($\Delta\delta = 15.4$ ppm) und Lithiumsilaniden ($\Delta\delta = 1$ ppm) beobachtet. Durch Zugabe des Chelatbildners TMEDA zu THF-Lösungen der Hypersilanide **8** und **9** werden die Signale der Lithium- und Natriumkerne deutlich zu tieferem Feld verschoben, was sich durch einen Austausch des koordinierenden THF in der Solvathülle des Metalls durch TMEDA erklären lässt. Dagegen verändern sich die chemischen Verschiebungen der Trimethoxyhypersilanide **4** und **5** selbst in Gegenwart von

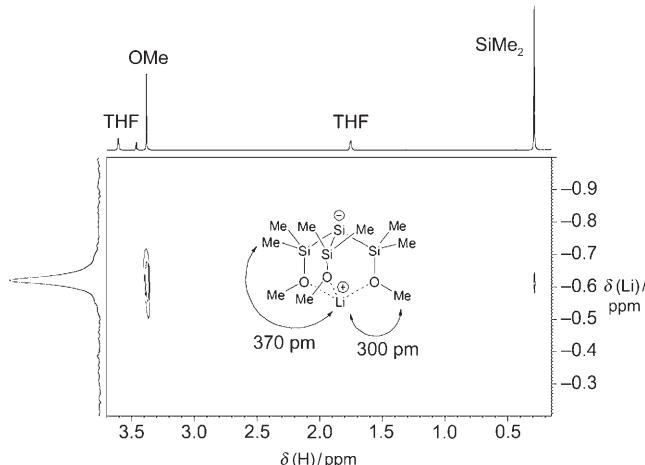


Abbildung 4: 2D- ^1H - ^7Li -HOESY-NMR-Spektrum von **4** ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 300 K).

Interessanterweise zeigt das Natriumsilanid **5** nur ein Signal im ^{23}Na -NMR-Spektrum, obwohl nach der Festkörperstruktur zwei zu erwarten wären. Dies dürfte ein Hinweis auf das ausschließliche Vorliegen von Monomeren mit nur einem koordinierten Natriumion in Lösung sein. Um das Ausmaß der Aggregation in Lösung zu untersuchen, wurden die Diffusionskoeffizienten von **4–6** sowie der Referenzverbindungen $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_4\text{Si}$ (**3**) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ (**7**) durch ^1H -DOSY-NMR-Spektroskopie bestimmt.^[22] Aus diesen Daten

(Tabelle 3) wurden die hydrodynamischen Radien mit der modifizierten Stokes-Einstein-Gleichung berechnet.^[23,24] Zum Vergleich wurden die Molekülradien der monomeren Untereinheiten, $[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiM}]$, aus den zur Verfügung

Tabelle 3: Diffusionskoeffizienten $D [10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}]^{[a]}$ und hydrodynamische Radien $r_h [\text{\AA}]$ von **3–7**.

	Solvans	$T [\text{K}]$	D	r_h	$r^{[b]}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ (7)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	300	13.0	4.31	4.47
$(\text{MeOMe}_2\text{Si})_4\text{Si}$ (3)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	300	12.3	4.48	4.65
$[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiLi}]$ (4)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	300	12.1	4.54	4.19
$[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiNa}]$ (5)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	300	11.4	4.74	4.18
$[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiK}]$ (6)	$[\text{D}_8]\text{THF}$	300	10.9	4.89	4.47
	C_6D_6	302	6.79	5.94	5.64 ^[c]

[a] $c = 10 \text{ mm}$. [b] Die Molekülvolumina von **7** und der monomeren Untereinheiten **4–6**, $[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiM}]$, wurden anhand der Festkörperstrukturen und mithilfe des Programms Chem3D Ultra abgeschätzt. Die Struktur von **3** wurde mit Chem3D Ultra optimiert und das Molekülvolume entsprechend berechnet. Von den auf diese Weise erhaltenen Molekülvolumen wurden die Radien unter der Annahme sphärischer Moleküle berechnet. [c] Eine dimere Untereinheit von **6** wurde zur Berechnung des Molekülvolumens verwendet.

stehenden Röntgendiffraktionsdaten abgeschätzt. Die hydrodynamischen Radien von **4–6** [$r_h(\mathbf{6}) > r_h(\mathbf{5}) > r_h(\mathbf{4})$] sind etwas größer als die der Referenzverbindungen **3** und **7** und auch größer als die aus den Röntgendiffraktionsdaten abgeleiteten Radien von **4–6**. Dies lässt vermuten, dass in $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösungen hauptsächlich monomere Spezies vorliegen. Die beobachteten Abweichungen von den aus Röntgendiffraktionsdaten abgeschätzten Molekülradien der Monomereinheiten **4–6** können koordinativen Wechselwirkungen mit dem THF zugeschrieben werden. Nimmt man ein Molekülvolume von ca. 71 \AA^3 für ein einzelnes koordinierendes $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Molekül an, so entsprechen die Daten Verbindungen der allgemeinen Formel $[(\text{MeOMe}_2\text{Si})_3\text{SiM}([\text{D}_8]\text{thf})_n]$ mit $n = 1$ für Li und $n = 2$ für Na und K. Im nichtpolaren Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bildet das Kaliumderivat **6** hauptsächlich Dimere, wie die deutlich kleineren Diffusionskoeffizienten zeigen.

Es scheint klar, dass sich die Metallkationen in **4–6** durch intramolekulare M–O–Wechselwirkungen in unmittelbarer Nähe zum anionischen Liganden befinden. Es gibt experimentelle Hinweise – speziell für die Lithium- und Natriumderivate **4** und **5** –, dass die im festen Zustand gefundenen zwitterionischen Bicyclooctanstrukturen auch in Lösung existieren. Ob das auch für das Kaliumderivat **6** angenommen werden kann, ist unklar. Wegen des größeren Radius des Kaliumions ist eine intramolekulare Koordination von nur einer Methoxygruppe wahrscheinlicher.

Ein eingegangen am 7. August 2007

Online veröffentlicht am 16. November 2007

Stichwörter: Kalium · Lithium · Natrium · Röntgenbeugung · Silanide

- [1] Übersichtsartikel zu Metallsilanen: a) P. D. Lickiss, C. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75; b) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1; c) N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217; d) J. Belzner, U. Dehnert in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 779; e) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 11; f) H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 781; g) C. Marschner, *Organometallics* **2006**, *25*, 2110.
- [2] a) H. Kobayashi, T. Iwamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15376; b) M. Weidenbruch, S. Wilms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503.
- [3] a) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755; b) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1823.
- [4] a) N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1054; b) J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Science* **2005**, *310*, 825; c) G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S. K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7884; d) D. Scheschke, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2954.
- [5] a) J. B. Lambert, J. L. Pflug, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 98; b) A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4195; c) C. Krempner, M. Köckerling, C. Mamat, *Chem. Commun.* **2006**, 720.
- [6] Die einzigen strukturell charakterisierten Metallsilanide mit Alkoxygruppen sind $[\text{MeO}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiK}([\text{18}]\text{Krone}-6)]$ und $[\{\text{MeO}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiK}\}_2]$: P. R. Likhar, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chem. Commun.* **2004**, 1764.
- [7] U. Herzog, N. Schulze, K. Trommer, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 133.
- [8] Zur Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}(\text{thf})_3]$ ausgehend von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ und KOtBu siehe: C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221.
- [9] Details zu den Röntgenstrukturanalysen von **4–6** finden sich in den Hintergrundinformationen; CCDC-655080 (**4**), -655081 (**5**) und -655082 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Muench, H. Z. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29.
- [11] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694.
- [12] K. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1418.
- [13] M. Nanjo, E. Nanjo, K. Mochida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2961.
- [14] Das Kohlenstoffanalogen von **4**, $[\{\text{LiC}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_3\}_2]$, bildet einen dimeren Käfig, in dem beide Lithiumionen tetrakoordiniert sind: N. H. Butrus, C. Eaborn, S. H. Gupta, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1043.
- [15] Eine ähnliche spirocyclische Bicyclooctanstruktur mit einem Zinnanion und einem hexakoordinierten Lithiumion wurde in $[\text{Li}(\text{thf})_4][\{(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3\text{Sn}\}_2\text{Li}]$ gefunden: M. Veith, C. Ruloff, V. Huch, F. Tollner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1381.
- [16] Wie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen wurde, kann das koordinierende THF in Einkristallen von **5** im Vakuum vollständig entfernt werden.
- [17] a) R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1999**, *18*, 2915; b) S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, M. Mallien, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1268; c) F.

- Antolini, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Merle, *Chem. Commun.* **2000**, 1301.
- [18] W. Teng, K. Ruhland-Senge, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2462.
- [19] D. M. Jenkins, W. Teng, U. Englisch, D. Stone, K. Ruhland-Senge, *Organometallics* **2001**, *20*, 4600.
- [20] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Chem. Commun.* **1998**, 2179; b) J. D. Farwell, M. A. Fernandes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, B. Omondi, *Dalton Trans.* **2003**, 1719.
- [21] Durch die Koordination des Lithiumions ist das ^{29}Si -NMR-Signal in $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{SiO})_6][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph})_4]$ ($\delta = -9.2$ ppm) gegenüber der neutralen Verbindung $(\text{Me}_2\text{SiO})_6$ ($\delta = -22.7$ ppm) deutlich zu tiefem Feld verschoben: A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2773.
- [22] Übersichtsartikel zu NMR-Diffusionsmethoden: a) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520; b) P. S. Pregosin, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, *49*, 261.
- [23] A. Gierer, K. Wirtz, *Z. Naturforsch. A* **1953**, *8*, 522.
- [24] H.-C. Chen, S.-H. Chen, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5118.
-