

# Synthese und Kristallstrukturen der Amido-Komplexe [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>][M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] mit M = Mn, Fe und Co<sup>☆</sup>

Markus A. Putzer<sup>a</sup>, Bernhard Neumüller<sup>a</sup>, Kurt Dehnicke<sup>\*a</sup>, and Jörg Magull<sup>b</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>a</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe<sup>b</sup>,  
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe, Germany

Received February 1, 1996

**Key Words:** Amido Complexes / Manganese Compounds / Iron Compounds / Cobalt Compounds

## Syntheses and Crystal Structures of the Amido Complexes [Na(12-Crown-4)<sub>2</sub>][M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] with M = Mn, Fe, and Co

The ionic amido complexes [Na(12-crown-4)<sub>2</sub>][M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] with M = Mn (**1**), Fe (**2**) and Co (**3**) were prepared by the reaction of M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (M = Mn, Co) and Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>, respectively, with sodium bis(trimethylsilyl)amide in toluene solution in the presence of 12-crown-4. **1–3** were characterized by IR spectroscopy and by crystal structure de-

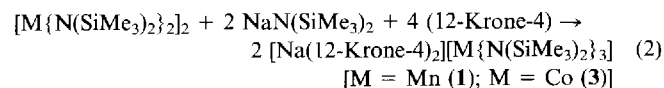
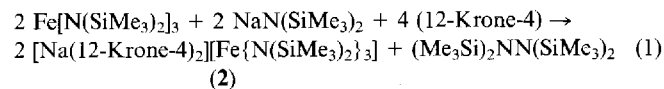
terminations. The complexes consist of cations [Na(12-crown-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> with a sandwich-like structure and anions [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]<sup>−</sup> in which the metal atoms are planarly coordinate by the three nitrogen atoms of the bis(trimethylsilyl)amido groups.

Das Interesse an Bis(trimethylsilyl)amido-Komplexen vor allem von Übergangsmetallen der 3d-Reihe mit ein-, zwei- und dreiwertigen Metallatomen ist seit den grundlegenden Arbeiten von Wannagat und Bürger<sup>[1,2]</sup> wegen ihrer reizvollen Koordinationschemie, der guten Löslichkeit dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln und wegen ihrer vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten ungebrochen<sup>[3]</sup>. In den letzten Jahren fand dieses Gebiet durch eine Reihe von Strukturuntersuchungen neue Belebung. Die monomeren Molekülstrukturen des Typs [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] dreiwertiger Metalle wurden unlängst zusammenfassend kommentiert<sup>[4]</sup>. Unter ihnen befinden sich auch die hier interessierenden Komplexe mit M = Mn<sup>[5]</sup>, Fe<sup>[6]</sup> und Co<sup>[5]</sup> sowie die Struktur des soeben erst publizierten Chrom-Komplexes<sup>[7]</sup>. Daneben sind auch die dimeren Molekülstrukturen von [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] zweiwertiger Metalle mit M = Mn<sup>[8]</sup>, Fe<sup>[9]</sup>, Co und Ni<sup>[10]</sup> sowie die der trimeren bzw. tetrameren Kupfer(I)-Komplexe [Cu{N(SiMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]<sup>[11]</sup>, [Cu{N(SiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>]<sup>[11]</sup> und [Cu{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>]<sup>[12]</sup> bekannt. Die Strukturen offenbaren die Fähigkeit der N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>−</sup>-Gruppe, als terminaler wie auch als μ<sub>2</sub>-N-Brücken-Ligand zu fungieren. In allen Komplexen werden als Folge des Raumanspruchs der Amido-Gruppen kleine Koordinationszahlen am Metallatom beobachtet. Die Koordinationszahl zwei wird neben den erwähnten Kupfer(I)-Komplexen auch in den Strukturen der Komplexe M{N(SiMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> mit M = Mn<sup>[13]</sup>, Fe, Co<sup>[14]</sup> und Zn<sup>[15]</sup> beobachtet. Die Komplexe mit μ<sub>2</sub>-N-Brückenfunktion reagieren mit Donor-Solventien unter Bildung von Donor-Akzeptor-Verbindungen, wie die Beispiele [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>THF] mit M = Mn<sup>[16]</sup> und M = Fe<sup>[9]</sup>, sowie [Mn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>]<sup>[17]</sup> und der polymere Komplex [Mn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(4,4'-Bipy)]<sub>∞</sub> · THF<sup>[18]</sup> zeigen.

Anionische homoleptische Varianten dieser Amido-Komplexe sind mit Ausnahme von Li(THF)<sub>4</sub>[Cu{N(SiMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>[15]</sup> nicht bekannt. Wir berichten im folgenden über einen einfachen Zugang zu den Amido-Metallaten [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]<sup>−</sup> mit M = Mn, Fe und Co.

## Ergebnisse

Versetzt man Lösungen von Eisen(III)-hexakis(trimethylsilyl)triamid oder von Mangan(II)- bzw. Kobalt(II)-tetraakis(trimethylsilyl)diamid in Toluol mit einer Lösung von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid, ebenfalls in Toluol, in dem sich auch die Natriumverbindung gut löst<sup>[27]</sup>, so findet trotz homogener Reaktionsführung keinerlei Umsetzung statt. Erst nach Zugabe von 12-Krone-4(1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan) beobachtet man gemäß Gleichung (1) und (2) exotherme Reaktionen:



Bei beiden Reaktionen bilden sich zunächst zwei flüssige Phasen, aus deren spezifisch schwereren sich die Komplexe als farblose (**1**, **2**) bzw. blaßblaue (**3**), extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Kristallpulver abscheiden. Einkristalle von **2** und **3** lassen sich durch Zugabe von *n*-Hexan aus Lösungen in Dichlormethan erhalten. Da **1** mit Dichlormethan langsam reagiert, haben wir Einkristalle durch Abkühlen gesättigter Lösungen in Toluol hergestellt, woraus **1** unter Einschluß von zwei Molekülen Toluol pro Formeleinheit kristallisiert. Diese werden im Vakuum leicht und vollständig abgegeben.

Das in Gleichung (1) als Oxidationsprodukt formulierte Hydrazinderivat haben wir nicht identifiziert. Wir nehmen seine Bildung aus der Analogie zu einer von Issleib und Bätz beschriebenen Reaktion an, bei der  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  reduziert und das persilylierte Hydrazin nachgewiesen wurde<sup>[19]</sup>.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen Banden der IR-Spektren der  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$ -Ionen der Komplexe **1–3** zusammengestellt. Bei der Zuordnung fanden die IR-Spektren von 12-Krone-4<sup>[20]</sup> und des strukturanalogen Eisen(III)-Komplexes  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[21]}$  Anwendung, dessen Zuordnung seinerseits auf einer Normalkoordinaten-Analyse der Galliumverbindung  $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[22]}$  beruht.

Tab. 1. IR-Absorptionen der Anionen  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$  der Komplexe **1–3** mit den Zuordnungen im Vergleich mit  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[21]}$

$[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[21]}$		<b>1</b> (M = Mn)		<b>2</b> (M = Fe)		<b>3</b> (M = Co)		Zuordnung
$\text{cm}^{-1}$	Int.	$\text{cm}^{-1}$	Int.	$\text{cm}^{-1}$	Int.	$\text{cm}^{-1}$	Int.	
902	vs	1006	vs	982	vs	994	vs	$\nu_{\text{as}}\text{NSi}_2$
865	vs	872	s	869	vs	867	vs	$\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$
840	vs	825	vs	829	vs	829	vs	$\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$
820	sh							$\nu_{\text{s}}\text{NSi}_2$
790	s	773	s	783	m	779	s	$\nu_{\text{s}}\text{NSi}_2$
785	m	750	m	752	m	751	s	$\rho_{\text{s}}\text{CH}_3$
708	m	703	m	712	m	711	m	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$
676	m	660	s	664	m	662	s	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$
620	m	608	m	609	m	609	m	$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$
420	w	388	m	397	m	396	m	$\nu\text{MN}_3$
376		365	vs	367	vs	368	vs	$\nu\text{MN}_3$
		352	m	352	m	351	m	$\nu\text{MN}_3$
335								
		273	m	278	m	276	m	$\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$
		247	m	246	m	244	m	$\delta_{\text{as}}\text{SiC}_3$

Erwartungsgemäß sind die IR-Spektren der Anionen von **1–3** untereinander und zu dem von  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[21]}$  sehr ähnlich. Die Anzahl der beobachteten Banden ist in allen Fällen geringer als es der Erwartung selbst höchstmöglicher  $D_3$ -Symmetrie entspricht, so daß zufällige Entartungen vorliegen. Auch die kristallographisch bestimmten niedrigen Lagesymmetrien der  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$ -Ionen (s.u.) äußert sich nicht in einer Zunahme der Anzahl der Banden, wohl aber in einer Zunahme der Intensität von Banden, die für ideale  $D_3$ -Symmetrie nach den Auswahlregeln IR-inaktiv sind (Rasse  $A_1$ ). So beobachten wir im Bereich der  $\text{MN}_3$ -Valenzschwingungen ( $388\text{--}352\text{ cm}^{-1}$ ) in den Spektren von **1–3** jeweils drei Banden, zwei mit mittlerer, eine mit großer Intensität, während im Spektrum von  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[21]}$  nur eine schwache Bande bei  $420\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) und eine sehr starke Bande bei  $376\text{ cm}^{-1}$  (E) auftritt. Die Lage dieser Banden ist in den Anionen deutlich langwelliger, was mit den um etwa 7 pm gedehnten M–N-Abständen korreliert. Andererseits sind in den Spektren von **1–3** die  $\text{NSi}_2$ -Valenzschwingungen deutlich kurzwelliger als im Spektrum von  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{[21]}$  (Tab. 1), was wiederum mit den kürzeren N–Si-Abständen in den Anionen von **1–3** korreliert.

In den Massenspektren lassen sich unter Elektronenstoßbedingungen (70 eV) für **2** unter Verlust einer Bis(trimethyl-

silyl)amido-Gruppe das  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2^+$ -Fragment ( $m/z = 376$ ) sowie unter schrittweisem Abbau zweier Methylgruppen die Fragmente mit  $m/z = 361$  und  $346$  erkennen. Letztere sind bei der Kobalt-Verbindung **3** die beiden einzigen Kobalt-haltigen Massenfragmente ( $m/z = 348, 332$ ). Das bevorzugte Auftreten von Fragmenten, die durch Verlust von Methan gebildet werden, wurde auch in den Massenspektren von molekularen Bis(trimethylsilyl)amido-Verbindungen beobachtet<sup>[21]</sup>. Dagegen ließen sich im Massenspektrum der Mangan-Verbindung **1** keine Mangan-haltigen Fragmente auffinden.

### Kristallstrukturanalysen

Tabelle 2 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen<sup>[23]</sup>, die Tabelle 3 die Bindungslängen und -winkel.

Die Verbindungen **1–3** kristallisieren in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei (**1, 3**) bzw. vier Formeleinheiten (**2**) pro Elementarzelle. Alle Kristallansätze enthalten Individuen mit  $Z = 2$  und  $Z = 4$ , die sich äußerlich nicht voneinander unterscheiden lassen. Alle Kristalle enthalten das Racemat, dessen Enantiomere sich durch die links- bzw. rechtsdrehende Schraube der propellerartig angeordneten  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen der  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$ -Ionen unterscheiden (Abb. 1–3).

Die Verbindungen **1–3** bestehen aus den Kationen  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  und den Anionen  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$ . In den Kationen sind die  $\text{Na}^+$ -Ionen durch die Sauerstoff-Atome der beiden Kronenether-Moleküle mit acht nahezu gleich langen Na–O-Abständen sandwichartig in der Anordnung eines archimedischen Antiprismas koordiniert. Im Vergleich mit Strukturen anderer Verbindungen mit diesem Kation<sup>[24–26]</sup> bestehen keine Besonderheiten.

In den Anionen  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$  (Abb. 1–3) sind die Metallatome innerhalb der Standardabweichungen planar von den drei N-Atomen der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Amidoliganden umgeben. Die Abweichungen von der in den Molekülen  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  beobachteten idealen  $D_3$ -Symmetrie<sup>[5,6]</sup> ist hinsichtlich der M–N-Bindungslängen und der N–M–N-Bindungswinkel gering (Tab. 3). Sie werden vor allem durch die niedrige Lagesymmetrie der Anionen in **1–3** verursacht. Deutlicher unterscheiden sich die Anionen von **1–3** hinsichtlich der Diederwinkel  $\text{MN}_3/\text{NSi}_2$ , welche die propellerartige Anordnung der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden bedingen. Diese Verdrehungswinkel unterscheiden sich bei **1** mit Werten zwischen  $44$  und  $54^\circ$  und bei **2** mit  $48$  und  $63^\circ$  beträchtlich, während sie bei **3** nur zwischen  $51.0$  und  $52.2^\circ$  liegen. An allen N-Atomen liegt die Summe der Bindungswinkel sehr nahe bei  $360^\circ$ , entsprechend planarer Baugruppen  $\text{M–NSi}_2$  und  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung. Weitere gemeinsame Merkmale der Strukturen der  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$ -Ionen sind die im Vergleich zu den Molekülen  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  mit  $\text{M} = \text{Mn}^{[5]}$ ,  $\text{Fe}^{[6]}$  und  $\text{Co}^{[5]}$  deutlich aufgeweiteten M–N-Bindungen. Ihre Differenzen betragen für  $\text{M} = \text{Mn}$  18 pm, für  $\text{M} = \text{Fe}$  7 pm und für  $\text{M} = \text{Co}$  11 pm. Hierfür ist die Ursache neben der durch die Reduktion der Metallzentren bedingten Zunahme der Ionenradien auch der bindungslokalisierende Einfluß der negativen Überschußladung zu suchen.

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	1 · 2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	2	3
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>102</sub> MnN <sub>3</sub> NaSi <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>86</sub> FeN <sub>3</sub> NaSi <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>86</sub> CoN <sub>3</sub> NaSi <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
Gitterkonstanten	a = 1268.0(1), b = 1511.4(1), c = 1905.9(3) pm; α = 74.20(1), β = 70.59(1), γ = 77.65(1)°	a = 1103.6(2), b = 2160.1(3), c = 2311.2(2) pm α = 92.61(1), β = 99.16(1), γ = 98.98(1)°	a = 1107.4(1), b = 1567.8(1), c = 1604.7(1) pm; α = 84.22(1), β = 86.47(1), γ = 74.45(1)°
Zellvolumen V[Å <sup>3</sup> ]	3284.0(7)	5359(1)	2668.6(4)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 4	Z = 2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	ρ = 1.108	ρ = 1.131	ρ = 1.139
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	triklin, P $\bar{1}$	triklin, P $\bar{1}$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4	Vierkreisdiffraktometer, STOE STADI 4
Strahlung	MoKα, Graphit-Monochromator	CuKα, Graphit-Monochromator	MoKα, Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-60°C	-50°C	-70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	25	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	2θ = 4.6 - 50.0°, ω-scans	2θ = 5.4 - 110°, ω-scans	2θ = 1.8 - 25.0°, ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	10932	14354	9325
Zahl der unabhängigen Reflexe	10426	13496	9325
Zahl der beobachteten Reflexe	6281 mit F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> )	9475 mit F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> )	6928 mit I > 2σ(I)
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 3.6 cm <sup>-1</sup> , Extinktionskorrektur.	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(CuKα) = 39.6 cm <sup>-1</sup> , Extinktionskorrektur.	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 5,06 cm <sup>-1</sup> .
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F <sub>2</sub> , Differenz-Fourier-Synthesen	Vollmatrix-Verfeinerung an F <sub>2</sub> , Differenz-Fourier-Synthesen	Vollmatrix-Verfeinerung an F <sub>2</sub> , Differenz-Fourier-Synthesen
Bemerkungen	(zur Fehlordnung vgl. Text)	H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Anzahl der Parameter	501	877	496
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL-Plus <sup>[28]</sup> , SHELXL-93 <sup>[29]</sup> , PLATON-94 <sup>[30]</sup>	SHELXTL-Plus <sup>[28]</sup> , SHELXL-93 <sup>[29]</sup> , PLATON-94 <sup>[30]</sup>	SHELXS-86 <sup>[29]</sup> , SHELXL-93 <sup>[29]</sup>
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	International Tables, Vol. C	International Tables, Vol. C	International Tables, Vol. C
R = Σ  F <sub>0</sub>   -  F <sub>c</sub>   /Σ F <sub>0</sub>	0.103 für Reflexe mit F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> )	0.073 für Reflexe mit F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> )	0.036 für Reflexe mit I > 2σ(I)
wR <sub>2</sub>	0.3495 mit w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ) + (0.2235·P)²], P = [Max(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2 F <sub>c</sub> <sup>2</sup> ]/3	0.2324 mit w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ) + (0.1408·P)²] + 1.7 P], P = [Max(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2 F <sub>c</sub> <sup>2</sup> ]/3	0.0977 mit w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0443·P)²] + 1.02 P], P = [Max(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2 F <sub>c</sub> <sup>2</sup> ]/3

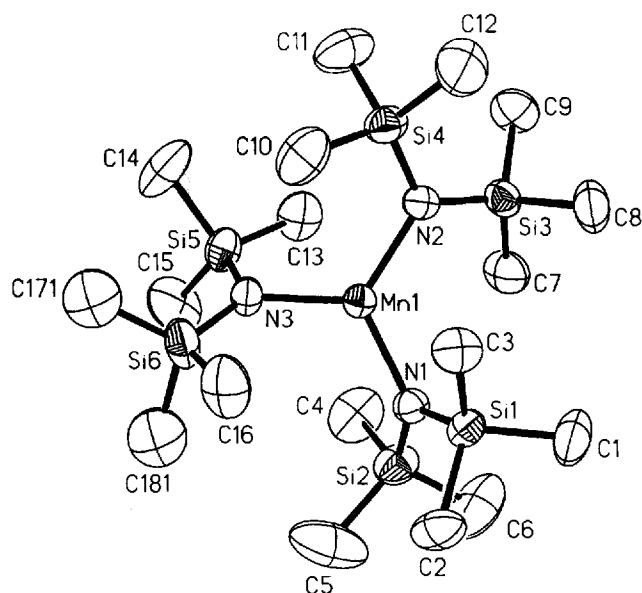
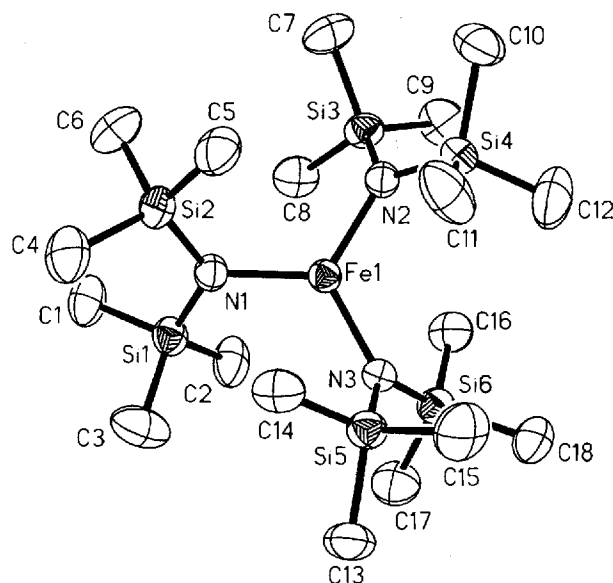
Letzterer läßt sich durch den Vergleich mit Molekülverbindungen der zweiwertigen Metalle bei gleicher Koordinationszahl abschätzen. So beträgt der Mn–N-Abstand für den terminal gebundenen Amidoliganden in [Mn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> 199.4 pm<sup>[8]</sup> im Vergleich zu 207 pm in **1**. Selbst in Molekülkomplexen mit Koordinationszahl vier am Manganatom, wie in Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 2 THF<sup>[17]</sup>, [Mn(1,10-phen){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[18]</sup> und Mn(4,4'-bipy)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · THF<sup>[18]</sup> ist die Mn–N-Bindung im Mittel noch 2–3 pm kürzer als in **1**. Mit der Dehnung der M–N-Bindung in den Komplexen **1**–**3** geht eine Verkürzung der Si–N-Bindun-

gen im Vergleich zu den Molekülkomplexen der dreiwertigen Metalle im Mittel um 2–4 pm, und der Si–C-Bindungen von 1–2 pm einher. Somit nimmt die bindungslokalisierende Überschußladung in den Ionen [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>-</sup> ausschließlich auf die M–N-Bindungen Einfluß und überraschenderweise nicht auf die peripheren Bindungen.

Besonderheiten, welche die einzelnen Verbindungen betreffen, sind für **1** Fehlordnungsprobleme. Sie bestehen für die C-Atome an Si6, deren Atomlagen C(171,172,181,182) sich durch Splitlagen mit dem Besetzungsfaktor 0.5 verfeinern ließen. Fehlgeordnet sind auch die Gerüst-atome der

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] sowie Diederwinkel [°] der Anionen  $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]^-$  der Komplexe 1–3

	1 (M = Mn)		2 (M = Fe)		3 (M = Co)
		Individuum 1	Individuum 2		
M-N1	207.6(6)	198.3(5)	197.9(5)		197.5(2)
M-N2	206.0(6)	197.3(5)	199.0(5)		198.1(2)
M-N3	207.5(5)	198.8(4)	199.4(4)		197.3(2)
N-Si	168.2–170.6(6)	169.2–171.9(5)			170.4–171.5(2)
im Mittel	169.2	170.4			170.9
C-Si	181–190(1)	184.5–188.5(7)			186.4–189.0(3)
im Mittel	186.7	186.6			187.9
N1-M-N2	120.6(2)	119.1(2)	121.1(2)		120.50(8)
N1-M-N3	119.3(2)	120.6(2)	119.4(2)		120.37(8)
N2-M-N3	120.1(2)	120.3(2)	119.5(2)		119.13(8)
M-N-Si	117.5–119.7(3)	117.5–120.3(3)			117.82–120.20(11)
im Mittel	118.4	118.9			118.80
Si-N-Si	122.5–124.0(4)	121.4–122.7(3)			121.97–122.62(12)
im Mittel	123.2	122.1			122.34
Ebenen $MN_3/NSi_2$	54; 44; 54	50; 50; 63	48; 54; 52		51.7; 55.2; 51.0

Abb. 1. Ansicht des  $[Mn\{N(SiMe_3)_2\}_3]^-$ -Ions ohne H-Atome in der Struktur von 1 mit der Atomnumerierung und ohne Wiedergabe der Fehlordnung der C-Atome an Si6 (rechtsdrehende Schraube)Abb. 2. Ansicht eines der beiden symmetrieunabhängigen  $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_3]^-$ -Ionen ohne H-Atome in der Struktur von 2 mit der Atomnumerierung (linksdrehende Schraube)

Kronenether-Moleküle sowie eines der eingelagerten Toluol-Moleküle, das um ein Symmetriezentrum in zwei Lagen fehlgeordnet ist. In allen fehlgeordneten Positionen ließ sich der Besetzungsfaktor 0.5 anwenden. Die Struktur von 2 ist durch je zwei symmetrieunabhängige Kationen und Anionen gekennzeichnet, die sich nur wenig voneinander unterscheiden (Tab. 3).

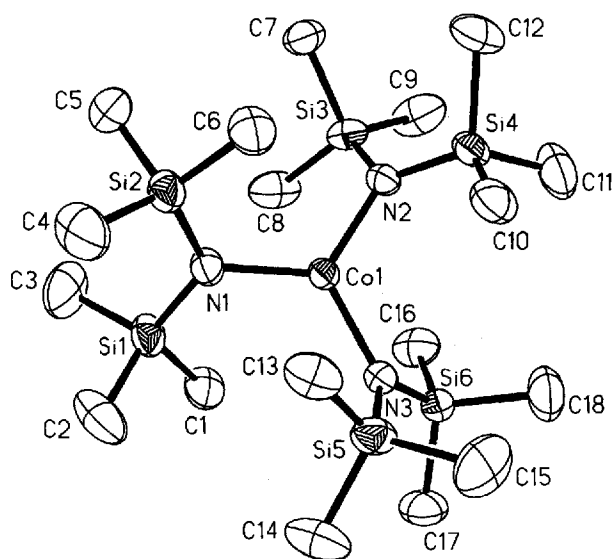
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Alle Handlungen wurden unter trockenem Argon ausgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet und vor Gebrauch stets frisch destilliert. 12-Krone-4(1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan) wurde von der Firma Merck bezogen und nach Behandlung mit Natrium i. Vak. umkondensiert. Natrium-bis(trimethylsilyl)amid erhielten wir nach<sup>[27]</sup> aus Natriumamid und Bis(trimethylsilyl)amin in Toluol anstelle von Benzol. Mangan-tetrakis(trimethylsilyl)diamid wurde nach<sup>[2]</sup> aus Mangan(II)-iodid und  $Na[N(SiMe_3)_2]$  in Tetrahydrofuran hergestellt, nach Abkondensieren des Lösungsmittels i. Vak. destilliert und anschließend unmittelbar zur Reaktion gebracht. Eisen(III)-hexakis(trimethylsilyl)triamid wurde nach<sup>[21]</sup> aus  $Li[N(SiMe_3)_2]$  und unter Abwandlung der Vorschrift in einer etherischen  $FeCl_3$ -Lösung erhalten und zur Reinigung aus Hexan umkristallisiert. Kobalt-tetrakis(trimethylsilyl)diamid wurde gemäß<sup>[1]</sup> aus  $CoCl_2$  und  $Na[N(SiMe_3)_2]$  in Tetrahydrofuran hergestellt und zur Reinigung aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Abb. 3. Ansicht des  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$ -Ions ohne H-Atome in der Struktur von **3** mit der Atomnumerierung (linksdrehende Schraube)



$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\{\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3\}]$  (**1**): Man löst 7.20 g  $\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  (19.2 mmol) in 50 ml Toluol und tropft diese Lösung unter Rühren innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 3.50 g  $\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (19.1 mmol) und 6.1 ml 12-Krone-4 (38.0 mmol) in 45 ml Toluol, wobei sich der Ansatz erwärmt. Man rührt das entstehende Zweiphasen-Gemisch 20 h bei 20°C und filtriert den gebildeten hellbraunen Niederschlag ab, wäscht mit *n*-Hexan und trocknet i.Vak.: 8.18 g (47%). Zur Herstellung von Einkristallen kühlt man eine gesättigte Lösung von **1** in Toluol auf 0°C ab und stellt den Ansatz ruhig. Die Einkristalle haben die Zusammensetzung  $1 \cdot 2$  Toluol. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{86}\text{MnN}_3\text{NaO}_8\text{Si}_6$  (911.5): ber. C 44.79, H 9.53, N 4.61; gef. C 42.19, H 9.27, N 4.10.

$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\{\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3\}]$  (**2**): Zu einer Lösung von 0.37 g  $\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (2.0 mmol) und 0.63 ml 12-Krone-4 (4.0 mmol) in 40 ml Toluol tropft man unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20°C eine Lösung von 1.07 g  $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  (1.99 mol) in 40 ml Toluol. Die dunkelgrüne Lösung entfärbt sich hierbei, wobei zwei flüssige Phasen entstehen. Diese rührt man insgesamt 3 d, filtriert den hellgrauen Niederschlag, wäscht mit *n*-Hexan und trocknet i.Vak.: 1.31 g (72%). Zur Herstellung von Einkristallen überschichtet man eine gesättigte Lösung von **2** in Dichlormethan mit *n*-Hexan und stellt den Ansatz ruhig. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{86}\text{FeN}_3\text{NaO}_8\text{Si}_6$  (912.4): ber. C 44.74, H 9.52, N 4.61; gef. C 44.41, H 9.21, N 4.38.

$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\{\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3\}]$  (**3**): Zu einer Lösung von 1.03 g  $\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (5.62 mmol) und 1.8 ml 12-Krone-4 (11.3 mmol) in 45 ml Toluol tropft man innerhalb von 20 min unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 2.10 g  $\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  (5.53 mmol) in 35 ml Toluol. Ohne Farbänderung der grünen Lösung bilden sich zwei flüssige Phasen, die man noch 3 d rührt. Der dann entstandene dunkelgrüne Niederschlag wird filtriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet: 3.39 g (67%). Zur Herstellung

von Einkristallen überschichtet man eine gesättigte Lösung von **3** in Dichlormethan mit *n*-Hexan und stellt den Ansatz ruhig. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{86}\text{CoN}_3\text{NaO}_8\text{Si}_6$  (915.5): ber. C 44.59, H 9.49, N 4.59; gef. C 44.24, H 9.31, N 4.48.

☆ Herrn Prof. Dr. G. Seitz zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 1006–1018.
- [2] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 1099–1102.
- [3] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, E. Horwood, Chichester, **1980**.
- [4] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837–850.
- [5] J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8044–8046.
- [6] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodcsiler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 14–15; M. B. Hursthouse, P. F. Rodcsiler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2100–2102.
- [7] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, M. Haufe, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 25–27.
- [8] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, R. Mösele, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 253–254.
- [9] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547–2551.
- [10] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4584–4588.
- [11] H. Chen, M. M. Olmstead, S. C. Shoner, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 451–457.
- [12] P. Miele, J. D. Foulon, N. Hovnanian, J. Durand, L. Cot, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 573–583.
- [13] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4338–4345.
- [14] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7563–7564.
- [15] P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5013–5015.
- [16] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1–95.
- [17] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959–2964.
- [18] M. Andruh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B* **1994**, *49*, 31–35.
- [19] K. Issleib, G. Bätz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *369*, 83–88.
- [20] F. A. L. Anet, J. Krane, J. Dale, K. Daasvatn, P. O. Kristiansen, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3395–3402.
- [21] E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1580–1584.
- [22] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H. J. Wismar, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 1–12.
- [23] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59275, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [24] F. P. van Remoortere, F. P. Boer, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2071–2078.
- [25] F. P. Boer, M. A. Neumann, F. P. van Remoortere, E. C. Steiner, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2826–2834.
- [26] E. Mason, H. A. Eick, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 1821–1823.
- [27] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540–1548.
- [28] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*. Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*; *SHELXL-93*, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1986**; **1993**.
- [30] A. L. Spek, *PLATON-94*, University of Utrecht, **1994**.

[96026]