

Erwin Weiss, Klaus Hoffmann und Hans-Friedrich Grützmacher

## Röntgenographische und massenspektrometrische Untersuchung der Alkalitrimethylsilanolate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 17. November 1969)



Die Kristallstrukturen der isotypen Trimethylsilanolate  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOM}$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) wurden aus Pulverdaten bestimmt. Die Verbindungen kristallisieren kubisch-primitiv (Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ ) und bilden wie die analogen tert.-Butylate,  $[(\text{CH}_3)_3\text{COM}]_4$ , tetramere Struktureinheiten. Dabei besetzen die Metall- und Sauerstoffatome alternierend die Ecken eines nur wenig verzerrten Würfels, der von den vier  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen in Richtung der verlängerten Raumdiagonalen umgeben ist. Auch im Dampfzustand sind nach massenspektrometrischen Untersuchungen tetramere Assoziate nachweisbar. Die röntgenographisch nicht näher untersuchten Trimethylsilanolate des Lithiums und Natriums treten im Massenspektrum hexamer auf.

### X-Ray and Mass Spectroscopic Studies of Alkali Trimethylsilanolates

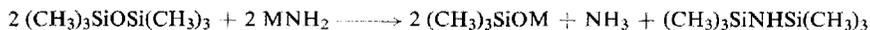
The crystal structures of the alkali trimethylsilanolates  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOM}$  ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) have been determined from X-ray powder data. The compounds crystallize in the cubic-primitive lattice (space group  $P\bar{4}3m$ ) and form tetrameric units, similar to the analogous tert-butoxides  $[(\text{CH}_3)_3\text{COM}]_4$ . In these tetramers the metal and oxygen atoms form a slightly distorted cubic array, surrounded by four  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -groups along the directions of the extended space diagonals of the cube. In the vapor state, too, tetrameric units are existing as shown by mass spectroscopy. Lithium and sodium trimethylsilanolate have not been fully investigated by X-ray diffraction. Their mass spectra show the presence of hexamers.



Die tert.-Butylate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums bilden sowohl im festen als auch im gasförmigen Zustand tetramere cubanähnliche Assoziate  $[(\text{CH}_3)_3\text{COM}]_4$ <sup>1)</sup>. In Weiterführung dieser Strukturuntersuchungen ließ sich nun zeigen, daß die Trimethylsilanolate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums völlig entsprechende Strukturen besitzen.

### Darstellung der Präparate und röntgenographische Untersuchungen

Die Trimethylsilanolate von K, Rb und Cs stellten wir nach bekannten<sup>2)</sup> Verfahren entsprechend



<sup>1)</sup> E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr und H.-F. Grützmacher, Chem. Ber. 101, 3777 (1968).

<sup>2)</sup> F. J. Hyde, O. K. Johansson, W. H. Daudt, R. F. Fleming, H. B. Laudenslager und M. P. Roche, J. Amer. chem. Soc. 75, 5615 (1953).

aus dem Alkaliamid und Hexamethyldisiloxan<sup>3)</sup> in flüssigem Ammoniak dar. Sie wurden nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile mehrfach mit Benzol/Äther gewaschen, bei  $20^\circ/10^{-3}$  Torr getrocknet und so in ausgezeichneter Reinheit erhalten. Die Na-Verbindung wurde in entsprechender Weise, jedoch in Äther als Lösungsmittel, dargestellt. Eine Reinigung ist hier durch Sublimation ( $140^\circ/10^{-3}$  Torr) möglich, desgleichen bei der Li-Verbindung<sup>4)</sup>, die durch Umsetzung von metallischem Lithium mit Trimethylsilanol<sup>5)</sup> gewonnen wurde. Da die Trimethylsilanolate äußerst hydrolysenempfindlich sind, wurden die Operationen unter getrocknetem Reinststickstoff und unter Verwendung gründlich absolutierter Lösungsmittel ausgeführt.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte unter Verwendung von Cu-K $_{\alpha_1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers<sup>1)</sup>.

K-, Rb- und Cs-Trimethylsilanolat kristallisieren kubisch mit den in Tab. 1 aufgeführten Zellkonstanten und röntgenographischen Dichten.

Tab. 1. Elementarzellen und Dichten der Alkalitrimethylsilanolate

	K	Rb	Cs
$a \text{ (\AA)}$	$8.844 \pm 0.001$	$9.019 \pm 0.001$	$9.295 \pm 0.002$
$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	$691.5 \pm 0.3$	$733.6 \pm 0.3$	$803.1 \pm 0.5$
$D \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$	$1.229 \pm 0.001$	$1.575 \pm 0.001$	$1.836 \pm 0.002$

Die Elementarzelle (Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ ) enthält eine tetramere Einheit  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOM}]_4$ , deren Atomlagen, wie bereits früher beschrieben<sup>1)</sup>, ermittelt wurden. Es seien daher hier nur die Ergebnisse mitgeteilt.

Für die Besetzung der Punktlagen M, O und Si auf  $(x, x, x)$ ;  $(x, \bar{x}, \bar{x})$ ;  $(\bar{x}, x, \bar{x})$ ;  $(\bar{x}, \bar{x}, x)$  und  $\text{CH}_3$  (Schwerpunkte) auf  $(x, x, z)$ ;  $(z, x, x)$ ;  $(x, z, x)$ ;  $(\bar{x}, x, \bar{z})$ ;  $(\bar{z}, x, \bar{x})$ ;  $(\bar{x}, z, \bar{x})$ ;  $(x, \bar{x}, \bar{z})$ ;  $(z, \bar{x}, \bar{x})$ ;  $(x, \bar{z}, \bar{x})$ ;  $(\bar{x}, \bar{x}, z)$ ;  $(\bar{z}, \bar{x}, x)$ ;  $(\bar{x}, \bar{z}, x)$  resultierten die in Tab. 2 angegebenen Lagenparameter.

Tab. 2. Atomkoordinaten der Alkalitrimethylsilanolate

	K	Rb	Cs
$x_M$	$0.350 \pm 0.002$	$0.344 \pm 0.002$	$0.340 \pm 0.002$
$x_O$	$0.644 \pm 0.004$	$0.647^a)$	$0.654^b)$
$x_{\text{Si}}$	$0.749 \pm 0.004$	$0.750 \pm 0.004$	$0.755^b)$
$x_{\text{CH}_3}$	$0.712 \pm 0.005$	$0.710 \pm 0.005$	$0.721^b)$
$z_{\text{CH}_3}$	$0.945 \pm 0.005$	$0.945 \pm 0.005$	$0.939^b)$

a) Durch normalen Si-O-Abstand (1,61 Å) festgelegt.

b) Durch normale Si-O- und Si-C- (1,83 Å) Abstände festgelegt.

Genaue Atomlagenbestimmungen (mit Ausnahme der nicht lokalisierbaren H-Atome) waren bei der K- und Rb-Verbindung möglich. Bei der Cs-Verbindung wurden wegen der geringeren Qualität der Beugungsdiagramme und wegen des dominierenden Streuanteils der Cs-Atome nur deren Lagen experimentell bestimmt und die übrigen Atomkoordinaten aus bekannten Bindungsabständen festgelegt.

<sup>3)</sup> R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

<sup>4)</sup> W. S. Tatlock und E. G. Rochow, J. org. Chemistry **17**, 1555 (1952).

<sup>5)</sup> L. H. Sommer, E. W. Pietrusza und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2282 (1946).

Tab. 3. Vergleich von berechneten und beobachteten Netzebenenabständen und Intensitäten

$aI [(\text{OH})_2\text{SiO}_2]$									
$hkl$	$d_{\text{ber}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{beob}} [\text{\AA}]$	$I_{\text{ber}}$	$I_{\text{beob}}$	$hkl$	$d_{\text{ber}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{beob}} [\text{\AA}]$	$I_{\text{ber}}$	$I_{\text{beob}}$
001	8,6042	8,60	99,77	100,0	010	1,0071		0,04	0
011	6,2538	6,26	85,84	25	006	1,0429		0,81	0,9
111	5,1062	5,101	97,97	58	220	1,0425	1,0228	0,41	0
002	4,3021	4,316	96,31	94	185	1,0391	1,0252	0,73	0,1
012	5,9555		3,31	0	008	1,0211		0,05	0,21
112	5,9106	5,611	13,52	20	017	1,0203		0,31	
020	5,1269	5,124	1,46	12,4	247	1,0203	1,0205	0,99	0,99
022	2,9481	2,947	49,09	60	174	1,0201		0,89	0,6
122	2,9601	2,947	20,04	60,90	157	1,0212	1,0215	0,23	0,58
013	2,7968	2,7970	90,27	27	225	1,0212		0,35	0,5
113	2,6656	2,6676	22,69	28	406	1,0215	1,0145	0,35	0,2
222	2,5531	2,5544	42,66	4,0	496	1,0219	1,0279	0,05	0,09
003	2,8422	2,8402	4,26	5,3	238	1,0075		0,03	0
103	2,3675	2,3617	0,64	1,8	257	1,0214		0,12	0
004	2,2211		0,07	0	002	0,9999		0,03	0
014	2,1450		0,00	0	003	0,9987		0,00	0
223	2,1153	2,1154	9,90	0,94	148	0,9927	0,9828	0,57	0,90
114	2,0878		0,00	0	306	0,9827		0,18	0,4
015	2,0846	2,0855	26,63	20,24	447	0,9827		0,25	0
123	2,0290	2,0294	7,70	12,8	019	0,9767		0,08	0,11
234	1,9776	1,9770	2,29	3,5	358	0,9767	0,9767	0,09	0,1
124	1,9300	1,9301	4,08	3,4	119	0,9708		0,08	0,5
233	1,8855	1,8852	2,30	2,7	257	0,9708	0,9707	0,43	0,7
244	1,8065	1,8060	3,18	2,9	248	0,9650	0,9648	0,37	0,4
005	1,7388		0,00	0	057	0,9599		0,40	0,40
024	1,7688	1,7685	6,16	5,45	024	0,9595		0,00	0
016	1,7245	1,7248	0,43	6,70	167	0,9537		0,24	0,7
134	1,7355		0,00	0	356	0,9537	0,9537	0,13	0,46
115	1,7021	1,7022	12,17	15,70	129	0,9537		0,12	0,2
233	1,7021		3,53	45,70	456	0,9428		0,02	0
025	1,6423	1,6420	0,02	0,76	068	0,9375		0,07	0,02
234	1,6423		0,77	1,2	229	0,9375		0,05	0,3
125	1,6147	1,6142	3,12	3,2	267	0,9375	0,9376	0,13	0,50
006	1,5695	1,5690	6,26	5,4	348	0,9375		0,12	0,2
144	1,5356	1,5391	1,01	2,23	009	0,9325		0,09	0,12
225	1,5396	1,5391	1,25	2,23	156	0,9325	0,9324	0,08	0,3
007	1,5168	1,5165	0,15	2,72	457	0,9325		0,04	0
234	1,5168		2,57	3,1	129	0,9271	0,9271	0,68	0,6
135	1,4945	1,4949	5,19	3,1	258	0,9271	0,9271	0,24	0,4
008	1,4740	1,4740	0,01	3,03	239	0,9122		0,04	0,58
244	1,4740	1,4740	3,02	3,5	367	0,9122	0,9123	0,55	0,4
018	1,4540	1,4545	0,96	0,8	248	0,9027	0,9027	0,41	0,2
116	1,4217	1,4217	0,44	0,54	565	0,8980		0,02	0,22
235	1,4217		0,00	0	009	0,8980		0,20	0,2
026	1,3984	1,3982	0,70	1,2	077	0,8934		0,16	0,2
045	1,3818		0,13	1,8	238	0,8934	0,8934	0,09	0,30
126	1,3812	1,3812	0,05	2,15	149	0,8934		0,15	0,4
344	1,3812		1,87	1,8	177	0,8889		0,13	0,2
145	1,3647	1,3649	1,36	0,6	557	0,8889	0,8889	0,23	0,74
335	1,3487	1,3484	1,26	1,2	355	0,8889		0,25	0,2
226	1,3233	1,3233	0,82	1,3	0010	0,8844	0,8843	0,25	0,5
009	1,3184	1,3181	1,13	1,05	163	0,8844		0,09	0,70
136	1,3040	1,3039	1,24	1,7	249	0,8800	0,8800	0,08	0,30
444	1,2716		0,06	0	457	0,8800		0,30	0,30
007	1,2695		0,49	0,67	11	0,8757		0,09	0,10
226	1,2695	1,2691	0,98	1,1	11	0,8757		0,06	0
017	1,2508	1,2505	0,54	1,14	207	0,8757	0,8671	0,25	0,08
055	1,2508		0,07	0	208	0,8673		0,05	0,28
345	1,2508		0,04	0	1210	0,8693		0,10	0,12
117	1,2384	1,2395	1,10	1,31	468	0,8637		0,02	0
155	1,2384		0,27	2,1	085	0,8637		0,05	0,30
006	1,2286	1,2286	3,10	2,7	249	0,8592		0,25	0,30
027	1,2145	1,2149	0,21	0,80	377	0,8550	0,8549	0,44	1,07
146	1,2118		0,04	0	159	0,8550		0,05	0,2
127	1,2035	1,2032	0,43	1,60	129	0,8503		0,05	0,2
235	1,2035		0,52	1,60					
236	1,2035		0,19	0,9					
246	1,1813	1,1818	2,07	2,5					
227	1,1714		0,27	0,51					
245	1,1714	1,1715	0,25	0,5					
027	1,1615	1,1615	0,25	0,9					
137	1,1512	1,1518	1,47	2,55					
235	1,1314	1,1318	0,86	2,5					
076	1,1324	1,1324	0,02	1,07					
346	1,1324		1,04	0,9					
156	1,1132	1,1135	0,08	0,3					
227	1,1132	1,1135	0,29	0,30					
008	1,1095		0,19	0					
047	1,0876		0,77	0,6					
285	1,0970	1,0970	0,15	0,95					
018	1,0970		0,06	0,6					
147	1,0869		0,27	0,6					
118	1,0867	1,0860	0,11	0,62					
435	1,0867		0,06	0,3					
337	1,0867	1,0805	0,21	1,7					
028	1,0725	1,0729	0,49	0,98					
245	1,0725		0,08	0,3					
247	1,0647	1,0647	0,05	0,30					
128	1,0647		0,26	0,30					

Den Atomkoordinaten der Tab. 2 entsprechen die in Tab. 3 aufgeführten Streuintensitäten. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (und Netzebenenabständen) ist sehr zufriedenstellend. Der Zuverlässigkeitsindex  $R = 100 \sum |I_{\text{beob}} - I_{\text{ber}}| / \sum I_{\text{beob}}$  ergab sich zu 7,9% (K), 7,2% (Rb), 13,5% (Cs). Unter Ansatz isotroper, durchschnittlicher Temperaturfaktoren betragen deren Koeffizienten  $B = 3.1 \text{ \AA}^2$  (K),  $4.5 \text{ \AA}^2$  (Rb) und  $5.1 \text{ \AA}^2$  (Cs).

Tab. 3 (Fortsetzung)

b) [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiO]<sub>n</sub>

hkl	a <sub>ber</sub> [Å]	a <sub>beob</sub> [Å]	I <sub>ber</sub>	I <sub>beob</sub>	hkl	a <sub>ber</sub> [Å]	a <sub>beob</sub> [Å]	I <sub>ber</sub>	I <sub>beob</sub>
00 1	9,4292	9,01	90,98	100,0	33 7	1,1029	1,1020	0,51	0,7
01 1	6,3776	6,37	29,47	22	02 8	1,0958		0,04	0,10
00 2	4,2775	5,282	4,69	4,4	44 6	1,0398		0,05	0
01 2	4,4097	4,505	5,23	5,7	12 8	1,0557		0,45	0,60
02 2	4,0356	4,031	1,64	1,6	24 7	1,0858	1,0859	0,45	0,60
11 2	3,6621	3,618	36,32	38	35 6	1,0780		0,02	0
00 3	2,8988	3,188	6,56	7,5	05 6	1,0859		0,36	0,64
00 3	3,0054	3,004	36,23	64,66	22 8	1,0630	1,0630	0,36	0,64
10 2	3,0084		27,53		03 8	1,0958		0,00	0
01 3	2,9548	2,951	2,35	2,1	16 8	1,0556	1,0556	0,13	0,2
11 3	2,7194	2,7184	11,35	12	09 7	1,0498		0,11	
22 2	2,6037	2,6026	6,58	6,8	13 8	1,0495		0,02	0,44
05 2	2,5015	2,5013	8,87	9,2	31 7	1,0485	1,0485	0,31	
12 3	2,4105	2,4106	1,50	1,4	15 7	1,0415		0,09	
00 4	2,2548	2,2550	0,25	1,5	35 6	1,0115	1,0415	0,15	0,25
22 3	2,1876		0,18	6,24	26 6	1,0346	1,0345	0,20	0,2
01 4	2,1075	2,1077	6,06	5,8	23 8	1,0278		0,02	0
05 3	2,1253		15,27	16,0	45 6	1,0278		0,02	0,06
12 4	2,1253		2,03	2,0	25 7	1,0212	1,0212	0,13	0,2
13 3	2,0692	2,0692	6,61	6,9	04 8	1,0084		0,01	0
02 4	2,0168		0,03	0	00 9	1,0021		0,04	
12 4	1,9082	1,9068	7,25	6,9	14 8	1,0021		0,29	0,69
23 3	1,9229	1,9231	2,53	2,2	34 6	1,0021	1,0021	0,27	0,9
22 4	1,8416	1,8414	3,20	2,0	44 7	1,0021		0,08	0,09
00 5	1,8093		0,30	5,46	01 9	0,9960		0,00	0
00 5	1,8093		5,08	5,5	33 8	0,9960		0,00	0
13 4	1,7680	1,7681	0,03	4,3	11 9	0,9900	0,9900	0,09	0
11 5	1,7680		4,33	4,34	33 7	0,9900		0,11	0,3
02 5	1,6740		8,04	8,04	24 8	0,9841	0,9840	0,25	0,4
23 4	1,6740	1,6790	7,43	11,8	02 9	0,9789		0,01	
12 5	1,6467	1,6469	5,21	5,1	05 7	0,9705	0,9781	0,23	0,4
04 4	1,5944	1,5945	2,32	2,2	12 9	0,9726		0,04	
14 4	1,5703		0,51	2,2	16 7	0,9726	0,9726	0,16	0,28
22 5	1,5703		2,42	2,91	55 6	0,9726		0,02	0,5
05 5	1,5468		0,34	2,7	46 6	0,9615		0,03	0
33 4	1,5468	1,5468	2,42	2,75	05 8	0,9560		0,00	
15 4	1,5245		0,59	0,7	22 9	0,9560		0,08	0,13
00 6	1,4932		0,37	2,00	26 7	0,9560	0,9561	0,08	0,2
24 4	1,5032		1,56	2,0	34 8	0,9560		0,01	
11 6	1,4828	1,4826	1,10	1,2	09 9	0,9507		0,12	
11 6	1,4831		0,45	1,2	15 8	0,9507	0,9508	0,18	0,40
23 5	1,4631	1,4631	0,25	0,56	45 7	0,9507		0,08	
02 6	1,4261		0,00	0	15 9	0,9435	0,9435	0,31	0,3
00 6	1,4086		0,01	1,35	20 8	0,9393		0,35	0,5
34 4	1,4086	1,4084	1,04	1,4	23 9	0,9393	0,9392	0,04	0,37
14 5	1,3917	1,3916	1,91	1,3	36 7	0,9393		0,34	0,5
12 6	1,3754	1,3755	0,43	0,4	44 8	0,9285		0,10	0
22 6	1,3597	1,3596	0,16	0,3	04 9	0,9158		0,11	0,12
05 6	1,3445		1,78	3,12	56 6	0,9158		0,01	
24 5	1,3445	1,3445	1,40	3,3	07 7	0,9111		0,06	
13 6	1,3489	1,3497	1,20	1,6	14 9	0,9111	0,9112	0,10	0,17
44 4	1,3018		0,01	0	35 8	0,9111		0,02	0,2
00 7	1,2886		0,28	0,69	17 7	0,9055		0,03	
23 6	1,2886	1,2884	0,41	0,7	33 9	0,9055	0,9055	0,14	0,30
01 7	1,2755		0,01	0,60	55 7	0,9055		0,15	0,6
05 6	1,2755	1,2754	0,01	0,60	06 8	0,9019	0,9019	0,01	0,20
34 5	1,2755		0,04	0,6	00 10	0,9019		0,15	0,20
11 7	1,2653		0,02	0,61	16 8	0,8975		0,18	
15 6	1,2653	1,2629	0,02	0,61	24 9	0,8975	0,8975	0,03	0,42
04 6	1,2608	1,2607	1,53	1,7	24 9	0,8975		0,05	0,5
02 7	1,2593		0,15	0,75	11 10	0,8930		0,05	0
14 6	1,2508	1,2500	0,45	0,75	27 7	0,8930		0,02	0
12 7	1,2274		0,54	2,1	22 10	0,8944	0,8944	0,11	0,19
25 5	1,2274	1,2273	0,60	2,1	28 8	0,8944	0,8944	0,02	0,4
35 5	1,2274		1,01	2,3	12 10	0,8902	0,8902	0,06	0,16
24 6	1,2093		0,48	1,3	45 8	0,8802		0,10	0,4
22 6	1,1946	1,2034	0,38	1,3	05 9	0,8760	0,8760	0,00	0,27
24 5	1,1946	1,1947	0,24	0,57	34 9	0,8760		0,25	0,3
05 7	1,1843	1,1843	0,63	1,3	15 9	0,8719		0,25	0,5
13 7	1,1742		0,64	0,90	37 7	0,8719	0,8718	0,12	
35 5	1,1742	1,1742	0,24	0,90					
05 6	1,1548		0,02	0,05					
34 6	1,1548	1,1548	0,09	0,05					
23 7	1,1455		0,05	0,29					
16 6	1,1455	1,1456	0,05	0,6					
00 8	1,1274		0,01	0					
01 8	1,1187		0,00	0					
04 7	1,1187	1,1188	0,32	0,42					
25 6	1,1102		0,30	0,5					
11 8	1,1102		0,21	0,59					
14 7	1,1102	1,1103	0,21	0,59					
45 5	1,1102		0,18	0,8					

Zur Überprüfung der aus Intensitätsrechnungen gewonnenen Ergebnisse wurde aus den experimentellen Daten der K-Verbindung zusätzlich eine dreidimensionale *Fourier-Synthese* berechnet (vgl. l. c.<sup>11</sup>). Abbild. 1 zeigt die Elektronendichteverteilung in Schnitten parallel (001) durch die K-, O-, Si- und C-Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die Hälfte einer tetrameren Einheit dargestellt. Die Lagen der Elektronendichtemaxima entsprechen völlig den aus den Intensitätsrechnungen erhaltenen Werten.

**Beschreibung der Strukturen**

Die Trimethylsilanolate von K, Rb und Cs sind isotyp und bilden wie die entsprechenden tert.-Butylate tetramere Aggregate. Dabei besetzen die Metall- und

Tab. 3 (Fortsetzung)

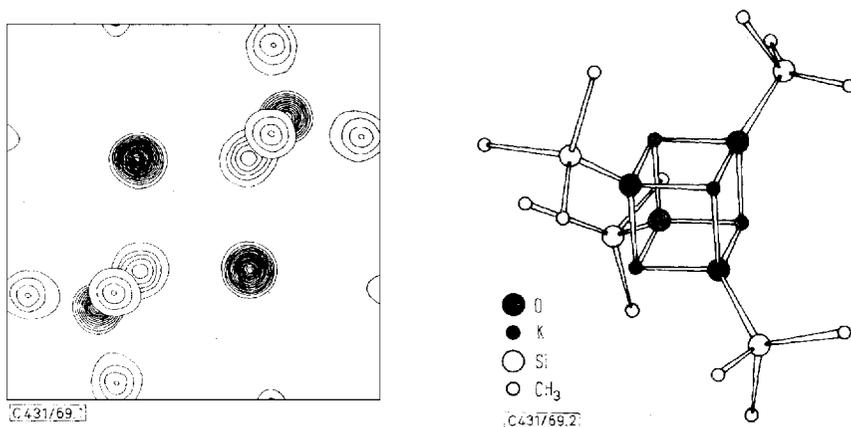
a) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO]<sub>n</sub>

hk	d <sub>ber</sub> [Å]	d <sub>teob</sub> [Å]	I <sub>ber</sub>	I <sub>teob</sub>	hk	d <sub>ber</sub> [Å]	d <sub>teob</sub> [Å]	I <sub>ber</sub>	I <sub>teob</sub>
001	9,297	9,25	98,12	100,0	028	1,1272	1,1275	0,00	0,26
011	5,5724	5,58	2,97	22	445	1,1272	1,1273	0,05	0,27
111	5,5685	5,558	5,2	4,9	128	1,1190	1,1195	0,52	0,5
002	4,6474	4,640	49,25	51	247	1,1190	1,1193	0,27	0,5
012	4,6457	4,65	1,35	3,5	356	1,1109	1,1109	0,10	0
112	3,7946	3,791	60,91	55	056	1,0984	1,0984	0,43	0,72
002	3,2562	3,253	6,75	6,0	228	1,0954	1,0955	0,07	0,7
003	3,0961	3,095	34,60	65,36	058	1,0879	1,0879	0,07	0,19
102	3,0952	3,095	5,56	24	166	1,0795	1,0795	0,16	0,5
013	2,9392	2,937	25,17	86	057	1,0805	1,0804	0,02	0,5
113	2,9005	2,901	9,80	3,6	248	1,0805	1,0805	0,04	0,5
002	2,6095	2,6091	8,00	5,4	347	1,0805	1,0805	0,25	0,6
025	2,4775	2,4762	11,20	11,2	157	1,0735	1,0735	0,19	0,5
125	2,4841	2,4829	3,38	3,3	525	1,0735	1,0735	0,18	0,51
004	2,3297	2,3226	1,13	3,3	215	1,0524	1,0524	0,20	0,54
024	2,2547	2,253	0,57	1,0	228	1,0542	1,0542	0,09	0
014	2,2523	2,2521	5,39	5,95	456	1,0522	1,0522	0,04	0,7
033	2,1308	2,1308	15,65	22,03	237	1,0522	1,0525	0,21	0,4
114	2,1303	2,1309	7,18	11,2	068	1,0496	1,0496	0,09	0
133	2,1324	2,1324	7,48	6,6	148	1,0377	1,0377	0,55	0
024	2,0784	2,078	0,10	0	368	1,0377	1,0325	0,28	0,95
124	2,0295	2,0260	11,61	9,4	009	1,0261	1,0261	0,12	0,1
23	1,9816	1,9812	7,84	2,6	327	1,0261	1,0265	0,62	0,13
244	1,9873	1,9875	4,47	2,9	327	1,0202	1,0202	0,09	0,12
005	1,8503	1,8508	0,57	5,04	115	1,0202	1,0202	0,09	0,12
033	1,8596	1,8596	5,48	3,0	248	1,0141	1,0141	0,31	0,3
013	1,8226	1,8226	0,19	11,7	057	1,0022	1,0022	0,13	0,25
134	1,8220	1,8225	1,70	3,0	956	1,0022	1,0022	0,03	0,29
115	1,7888	1,7888	8,32	12,44	129	1,0022	1,0022	0,13	0
333	1,7963	1,7968	4,29	1,7	009	0,9927	0,9927	0,09	0
005	1,7260	1,7260	0,14	1,03	129	1,0022	1,0022	0,09	0
234	1,7260	1,7258	1,89	1,7	466	0,9908	0,9910	0,06	0,6
125	1,6970	1,6967	6,20	6,4	058	0,9822	0,9822	0,01	0
044	1,6621	1,6625	1,63	1,5	228	0,9822	0,9822	0,06	0,11
225	1,6180	1,6177	1,69	3,35	348	0,9822	0,9822	0,01	0
135	1,6184	1,6184	1,04	3,35	058	0,9822	0,9822	0,01	0
334	1,6584	1,6584	0,95	2,5	058	0,9798	0,9798	0,22	0,65
135	1,5711	1,5710	0,49	0,7	457	0,9798	0,9798	0,19	0,9
006	1,5431	1,5409	0,70	3,4					
244	1,5431	1,5431	1,89	2,03					
016	1,5260	1,5275	1,52	2,2					
235	1,5078	1,5076	0,20	0,72					
112	1,5078	1,5076	0,45	0					
085	1,4696	1,4696	0,14	0					
045	1,4215	1,4215	0,12	0					
126	1,3716	1,4513	0,53	1,32					
344	1,3651	1,4336	0,79	2,1					
145	1,4342	1,4336	2,22	2,1					
335	1,4174	1,4174	0,48	0					
227	1,4012	1,4012	0,48	0					
036	1,3656	1,3657	2,63	4,4					
275	1,3656	1,3657	2,02	4,66					
137	1,3704	1,3704	1,60	3,5					
444	1,3416	1,3416	0,38	0					
236	1,3270	1,3275	0,79	1,08					
007	1,3270	1,3270	0,30	1,1					
057	1,3145	1,3145	0,03	0					
345	1,3145	1,3143	0,12	0,7					
017	1,3145	1,3145	0,44	0					
135	1,3015	1,3014	0,30	1,12					
117	1,3015	1,3015	0,53	1,5					
016	1,2983	1,2991	1,35	1,5					
027	1,2767	1,2767	0,27	0,74					
146	1,2767	1,2767	0,47	0					
255	1,2549	1,2549	0,78	0					
336	1,2549	1,2550	1,48	3,05					
127	1,2549	1,2549	0,79	0					
266	1,2421	1,2421	0,69	0					
227	1,2311	1,2309	0,44	0,69					
445	1,2311	1,2311	0,46	1,0					
037	1,2203	1,2204	0,57	0,6					
337	1,2101	1,2109	0,14	0,62					
137	1,2101	1,2109	0,49	0,6					
085	1,1901	1,1903	0,09	0,9					
346	1,1901	1,1903	0,27	0,9					
136	1,1804	1,1804	0,11	0,56					
237	1,1804	1,1804	0,25	0					
008	1,1619	1,1621	0,00	0,2					
266	1,1520	1,1520	0,09	0,2					
018	1,1520	1,1520	0,01	0,24					
047	1,1520	1,1520	0,19	1,3					
015	1,1443	1,1443	0,23	0,9					
118	1,1443	1,1444	0,31	1,0					
147	1,1443	1,1443	0,31	0,9					
337	1,1355	1,1355	0,50	0,5					

Sauerstoffatome alternierend die Ecken eines nur geringfügig verzerrten Würfels. Dieser ist in Richtung der verlängerten Raumdiagonalen von den Trimethylsilylgruppen umgeben (vgl. Abbild. 2); dabei stehen die CH<sub>3</sub>-Gruppen „auf Lücke“ zu den drei benachbarten Metallatomen.

Für die K- und Rb-Verbindung ergaben sich die Atomabstände und Valenzwinkel der Tab. 4.

Wie bei den anschließend beschriebenen massenspektrometrischen Untersuchungen gezeigt wird, liegen die Trimethylsilanolate von K, Rb und Cs auch im Dampfzustand als Tetramere vor.



Abbild. 1. Fourier-Synthese von Kaliumtrimethylsilanolat (Projektion einer halben tetrameren Struktureinheit auf (001), kombiniert aus vier Schnitten durch die Atome)

Abbild. 2. Struktur des Kaliumtrimethylsilanolats (ohne H-Atome)

Tab. 4. Atomabstände und Valenzwinkel

	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOK}]_4$	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiORb}]_4$
M-O <sup>a)</sup>	$2.61 \pm 0.04 \text{ \AA}$	$2.74 \pm 0.06 \text{ \AA}$
Si-O <sup>a)</sup>	$1.60 \pm 0.06 \text{ \AA}$	$1.61^{\text{b)}$
Si-CH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	$1.81 \pm 0.08 \text{ \AA}$	$1.83 \pm 0.08 \text{ \AA}$
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	$3.87 \pm 0.08 \text{ \AA}$	$3.92 \pm 0.08 \text{ \AA}$
	$4.29 \pm 0.08 \text{ \AA}$	$4.40 \pm 0.08 \text{ \AA}$
M-O-M	$92 \pm 2^\circ$	$93 \pm 3^\circ$
O-M-O	$88 \pm 2^\circ$	$87 \pm 3^\circ$
M-O-Si	$123 \pm 2^\circ$	$123 \pm 3^\circ$
O-Si-CH <sub>3</sub>	$110 \pm 2^\circ$	$109 \pm 3^\circ$
CH <sub>3</sub> -Si-CH <sub>3</sub>	$109 \pm 2^\circ$	$110 \pm 3^\circ$

a) Kürzester Abstand innerhalb eines Tetrameren.

b) Als normaler Si-O-Abstand festgelegt.

c) Kürzester Abstand zwischen benachbarten Tetrameren.

### Massenspektrometrische Untersuchungen <sup>\*)</sup>

Massenspektrometrisch konnten für das Li-<sup>6)</sup> und das K-tert.-Butylat<sup>1)</sup> in der Gasphase hexamere bzw. tetramere Einheiten nachgewiesen werden. Nach der gleichen Methode wurde jetzt der Assoziationsgrad der Alkalitrimethylsilanolate untersucht.

Die Proben wurden in einem offenen Goldtiegel in der Ionenquelle eines SM-1-Massenspektrometers (Varian MAT) so weit erhitzt, daß bei einer Elektronenenergie von 70 eV hinreichend intensive Massenspektren erhalten wurden. Die Verdampfungstemperaturen betragen für die Li-Verbindung 50–60°, die Na-Verbindung 60–70°, die K-Verbindung 70–80° und die Rb-Verbindung sowie Cs-Verbindung 80–100°. Trotz dieser thermisch schonenden Behandlung konnte eine geringfügige Zersetzung zu Polysiloxanen nicht vermieden werden.

<sup>\*)</sup> Durchgeführt von H.-F. Grützmaier.

<sup>6)</sup> G. E. Hartođt und T. L. Brown, Inorg. Chem. 5, 1257 (1966).

Wegen der Isotopenzusammensetzung von Si sowie von Li, K und Rb weisen die Massenspektren für jeden Ionentyp Peakgruppen auf. Für einen Vergleich der verschiedenen Alkalisilanolate müssen die Intensitäten der einzelnen Gruppen addiert werden. Der auf diese Weise berechnete Prozentanteil der verschiedenen Ionentypen am Gesamtionenstrom ist in Tab. 5 aufgeführt.

Tab. 5. Intensität der Ionentypen in den Massenspektren der Alkalitrimethylsilanolate ( $R = (CH_3)_3SiO$ ), bezogen auf den Gesamtionenstrom

Ionentyp	LiR	NaR	KR	RbR	CsR
M	—	—	13.8	19.8	19.5
RM — CH <sub>3</sub>	0.1	2.0	2.9	0.7	3.1
RM <sub>2</sub>	3.1	31.4	40.0	36.8	41.2
R <sub>2</sub> M <sub>2</sub> — CH <sub>3</sub>	11.9	36.4	37.3	32.2	27.8
R <sub>2</sub> M <sub>3</sub>	0.2	1.0	0.3	1.0	1.3
R <sub>3</sub> M <sub>3</sub> — CH <sub>3</sub>	0.4	0.8	0.3	1.4	—
R <sub>3</sub> M <sub>4</sub>	5.2	4.2	5.0	7.7	7.1
R <sub>4</sub> M <sub>4</sub> — CH <sub>3</sub>	34.7	21.6	0.4	1.3	0.1
R <sub>4</sub> M <sub>5</sub>	0	0	0	0	0
R <sub>5</sub> M <sub>5</sub> — CH <sub>3</sub>	1.3	0.4	0	0	0
R <sub>5</sub> M <sub>6</sub>	0.1	0.3	0	0	0
R <sub>6</sub> M <sub>6</sub> — CH <sub>3</sub>	43.2	1.9	0	0	0

Wie in den Massenspektren der Alkali-tert.-butylate<sup>1)</sup> werden auch bei den Alkalitrimethylsilanolaten keine Ionen der Zusammensetzung  $R_nM_n$  ( $R = (CH_3)_3SiO$ ,  $M = Li, Na, K, Rb$  oder  $Cs$ ) beobachtet, die den „Molekül-Ionen“ von Polymeren zugeordnet werden können. Wegen der leichten Abspaltung eines Silanolat-Anions treten nur  $[R_{n-1}M_n]^+$ -Ionen auf. Ein zweiter Ionentyp  $[R_nM_n - CH_3]^+$  entsteht durch Abspaltung eines Methyl-Radikals aus den Molekül-Ionen. Diese Fragmentierung erfolgt bei den Trimethylsilanolaten deutlich häufiger als bei den entsprechenden tert.-Butylaten. Die leichte Abspaltung einer  $CH_3$ -Gruppe des Trimethylsilylrestes ist aus den Massenspektren organischer Trimethylsilylderivate bekannt<sup>7)</sup>.

Das Massenspektrum beweist für die *Li*- und die *Na*-Verbindung das Vorliegen von *Hexameren* in der Gasphase. Die  $[R_6Li_6 - CH_3]^+$ -Ionen liefern den stärksten Anteil am Gesamt-Ionenstrom. Daneben werden auch  $[R_4Li_4 - CH_3]^+$ - und  $[R_2Li_2 - CH_3]^+$ -Ionen mit großen Intensitäten beobachtet. Es ist jedoch nicht bekannt, ob diese Ionen durch Elektronenstoß aus dem Hexameren entstehen, oder ob bereits beim Verdampfen eine thermische Dissoziation in Tetramere und Dimere und anschließende Ionisation erfolgt. Im Massenspektrum der *Na*-Verbindung sind  $[R_6Na_6 - CH_3]^+$ -Ionen ebenfalls deutlich, aber mit erheblich geringerer Intensität nachzuweisen als beim *Li*-Derivat. Dafür ist die Intensität der Ionen  $[R_2Na_2 - CH_3]^+$  und besonders  $[RNa_2]^+$  erhöht.

Ionen, die sich formal von einem Dimeren ableiten, geben auch in den Massenspektren der *K*-, *Rb*- und *Cs*-Verbindung die größten Peaks. Dies stimmt mit dem Verhalten des *K*-tert.-Butylats überein. Die Ionen mit den höchsten *m/e*-Werten

<sup>7)</sup> A. G. Sharkey, R. A. Friedel und S. H. Langer, *Analyt. Chem.* **29**, 770 (1957).

entstehen bei diesen Silanolaten aus den *Tetrameren*, Hexamere lassen sich nicht nachweisen. Dieser Befund stimmt mit der röntgenographischen Untersuchung überein, bei der für die Trimethylsilanolate von K, Rb und Cs ein aus tetrameren Einheiten aufgebautes Gitter gefunden wurde, während die entsprechende Li- und Na-Verbindung in einem anderen Gitter kristallisiert.

Bemerkenswert und möglicherweise charakteristisch für die Struktur der Alkalisilanolate im Gaszustand ist die Beobachtung, daß in den Massenspektren Ionen, die sich von  $R_nM_n$  mit ungeraden  $n$  ableiten, nur mit sehr geringer Intensität auftreten. Trimere und Pentamere sind offenbar unter diesen Bedingungen nicht stabil. Dies gilt auch für Li-Trimethylsilanolat, bei dem eine Aufspaltung des Hexameren in zwei Trimere denkbar wäre. In den Massenspektren der beiden hexameren Li- und Na-Trimethylsilanolate übertrifft die Intensität der Ionen  $[R_nM_n - CH_3]^+$  stets die der Ionen  $[R_{n-1}M_n]^+$ , während bei den tetrameren Silanolaten leichter ein R-Anion als eine Methylgruppe abgegeben wird. Dieser Unterschied läßt sich besonders gut an den Ionen mit  $n = 4$  erkennen. Die Assoziate der Alkalitrimethylsilanolate werden demnach auch in der Gasphase durch die kleinen und stark polarisierenden Li- und Na-Ionen viel stärker zusammengehalten als durch die großen K-, Rb- und Cs-Ionen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Forschungsmitteln sowie der *Hans-Heinrich-Hütte*, Langelsheim/Harz, für die Überlassung von Alkalimetallen.

[431/69]

---