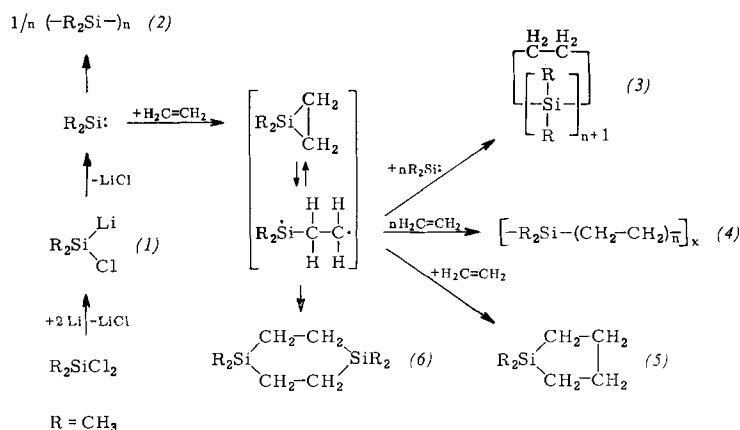


Entstehung und Reaktionen des Dimethylsilylens, eines Siliciumanalogons der Carbene

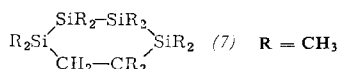
Von Dr. O. M. Nefedow und cand. chem. M. N. Manakow

N. D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

Bei der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Li in Tetrahydrofuran (0–10 °C) unter gleichzeitigem Durchleiten von Äthylen bilden sich neben festen und flüssigen hochmolekularen Siliciumkohlenwasserstoffen – (3) und (4) – in geringer Ausbeute (2–5 %) 1.1-Dimethyl-1-silacyclopentan (5) sowie 1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-disilacyclohexan (6). (5) und (6) entstehen auch aus R_2SiCl_2 ($R=CH_3$), Na in Benzol und C_2H_4 bei 105–120 °C im Autoklaven, ferner bei der thermischen Zersetzung (300 °C) des Polydimethylsilylens (2) [1] in Anwesenheit von C_2H_4 . Die Bildung der Si-haltigen Heterocyclen (5) und (6), der Telomeren (3) und der Polymeren (4) läßt sich nur über das intermediäre Auftreten eines Dimethylsilylens deuten, da unter den angewendeten Bedingungen Li nicht an die C=C-Bindung von Monoolefinen angelagert wird [2], und Äthylen bei 105–120 °C nicht mit Si–Li-Bindungen wie in (1) reagiert [3].



Mit Isobutylen an Stelle von Äthylen scheidet sich 1.1.2.2.-3.3.4.4.5.5-Dekamethyl-1.2.3.4-tetrasilacyclohexan, (7), $F_p = 44-45$ °C, aus, während die Anwesenheit von Cyclohexen oder von n-1-Hepten zu flüssigen, sauerstoffhaltigen Telomeren wie $C_6H_{10}[Si(CH_3)_2]_4O_2$, $K_p = 74$ °C/0,3 Torr oder $C_7H_{14}[Si(CH_3)_2]_4O_2$, $K_p = 96$ °C/2 Torr, führt.



Die intermediäre Bildung von Silylenen ist überall dort zu erwarten, wo Diorganyl-dichlorsilane mit Alkalimetallen umgesetzt werden [1, 4]. In gleicher Weise läßt sich über $(CH_3)_2GeCl_2$ mit Li entstandenes Dimethylgermen an Olefine addieren.

Eingegangen am 9. Dezember 1963 [Z 633]

[1] M. E. Volpin, Yu. D. Koreshkov, V. G. Dulova u. D. N. Kursanov, Tetrahedron 18, 107 (1962).

[2] P. Vaculik: Chemie der Monomeren. Bd. I, Verlag der Tschechoslowakischen Akademie, Prag 1956.

[3] V. Franzen, Chem. Ber. 95, 1964 (1962); K. Ziegler u. H. G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 195 (1950).

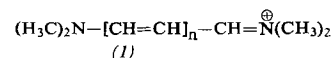
[4] O. M. Nefedow, M. N. Manakow u. A. D. Petrow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1961, 1717; 1962, 1228; H. Gilman, Angew. Chem. 74, 950 (1962).

Gehinderte innere Rotation an Cyaninfarbstoffen

Von Prof. Dr. G. Scheibe, Doz. Dr. C. Jutz, Dr. W. Seiffert und Dipl.-Chem. D. Grosse

Physikalisch-Chemisches Institut und Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Die Protonenresonanz der Kettenchromophore des Dimethylamino-propylen- (1a), Dimethylamino-pentadienyliden- (1b) und Dimethylamino-heptatrienyliden-dimethylammoniumperchlorats (1c) entspricht dem AX_2 -, A_2X_2Y - bzw. $AB_2X_2Y_2$ -Typ. Im Grundzustand liegt all-trans-Konfiguration vor [1].

(1a), (1b), (1c): $n = 1, 2, 3$

Bei Normaltemperatur liefern die Methylgruppen der Auxochrome von (1a) und (1b) in neutralem Medium jeweils zwei gleichstarke Signale (siehe Tabelle 1). Diese Aufspaltung der Methyl-Signale ist temperaturabhängig und geht etwa linear mit der Feldstärke (bei (1a) in $CHCl_3$: 11,75 Hz bei 60 MHz; 4,4 Hz bei 25 MHz). In neutralem Medium ist sie weitgehend lösungsmittel-unabhängig. Zugesezte Fremdionen bleiben ohne Einfluß auf die Aufspaltung.

Die experimentellen Befunde weisen auf eine gehinderte innere Rotation der $N(CH_3)_2$ -Gruppen um die $N \cdots C_\alpha$ -Bindung hin [2, 3], wie sie für Carbonyl-Verbindungen des Typs $R-CO-N(CH_3)_2$ von Gutowsky u. a. [4] beschrieben worden ist. Wie alle cis-trans-Umlagerungen ist die innere Rotation säure-katalysiert. Solange die Rotation der Dimethylamino-Gruppen eingefroren ist, befinden sich die Protonen der beiden frei drehbaren CH_3 -Gruppen in verschiedenen effektiven Feldstärken.

Die Höhe der Energiebarriere E_a für die Drehung um die $N \cdots C_\alpha$ -Bindung wurde nach Gutowsky [4] abgeschätzt (siehe Tabelle 1). Mit wachsender Kettenlänge nehmen E_a und T_{Koll} (Temperatur, bei der beide Methyl-Signale zusammenfallen) ab. (1c) zeigt bei Normaltemperatur nur noch ein Methyl-Signal (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Protonen-Resonanzsignale ($\delta \equiv$ Chemical shift), Kopplungskonstanten (J) und Aktivierungsenergien (E_a) von Dimethylamino-polyenyliden-dimethylammoniumperchloraten.

Standard: Tetramethylsilan, extern.

	(1a)	(1b)	(1c)
δ_α [ppm] [*]	–7,4 ₉ ; Dublett	–7,1 ₇ ; Dublett	–7,1 ₆ ; Dublett
Konz./Lösungsm.	0,5 M/D ₂ O	0,1 M/CD ₃ COCD ₃	0,05 M/CD ₃ COCD ₃
$J_{\alpha\beta}$ [Hz]	11,8	11,8	11,8
δ_β [ppm]	–5,1 ₉ ; Triplet	–5,3 ₃ ; Quartett	–5,3 ₁ ; Quartett
Konz./Lösungsm.	0,5 M/D ₂ O	0,1 M/CD ₃ COCD ₃	0,05 M/CD ₃ COCD ₃
$J_{\beta\gamma}$ [Hz]		12,7	12,7
δ_γ [ppm]		–7,0; Triplet	–6,8 ₈ ; Quartett
Konz./Lösungsm.		0,1 M/CD ₃ COCD ₃	0,05 M/CD ₃ COCD ₃
$J_{\gamma\delta}$ [Hz]			12,6
δ_δ [ppm]			–5,6 ₉ ; Triplet
Konz./Lösungsm.			0,05 M/CD ₃ COCD ₃
δ_{CH_3} [ppm]	–3,2 ₃ u. –3,0 ₃	–2,7 ₉ u. –2,5 ₉	–2,7
Konz./Lösungsm.	0,5 M/D ₂ O	0,1 M/CD ₃ COCD ₃	0,05 M/CD ₃ COCD ₃
E_a [kcal/Mol]	17	10	7
Lösungsm.	OC(C ₆ H ₅) ₂	OC(C ₆ H ₅) ₂	CH ₃ CN/CCl ₄
T_2 [sec/rad] [**]	0,227	0,274	0,227

[*] Die Kohlenstoffatome der Kette werden vom quartären Stickstoffatom aus mit $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ usw. bezeichnet.

[**] T_2 ist die transversale Relaxationszeit in Sekunden/radian und wird aus der Linienbreite $\Delta\omega_{1/2}$ abgeschätzt.