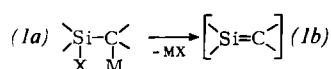


Ein 2,3,9,10-Tetraaza-1,6,8,12-tetrasiladisp[4.1.4.1]dodeca-3,10-dien durch Dimerisierung eines Heterocyclus mit exocyclischer Si=C-Doppelbindung^[**]

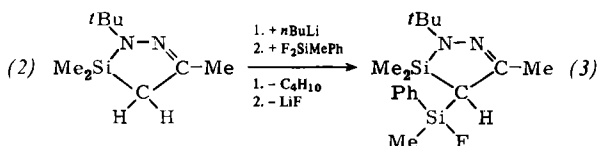
Von William Clegg, Uwe Klingebiel, Sabine Pohlmann, George M. Sheldrick und Peter Werner^[*]

Silaethene lassen sich in Lösung durch Eliminierungsreaktionen vom Typ (1a) → (1b) erzeugen und als [2+2]-Cycloaddukte nachweisen^[1].

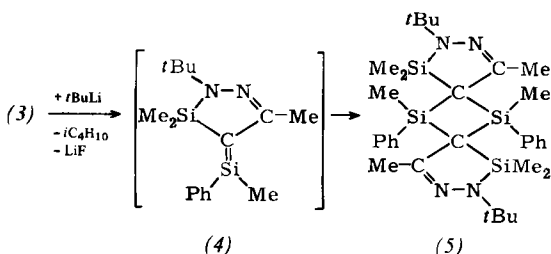


X = elektronegativer Substituent, M = Alkalimetall

Wir erhielten jetzt einen weiteren Verbindungstyp mit dem Strukturelement (1b), und zwar durch Lithiierung der aciden Methylengruppe des 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentens (2)^[2] mit *n*-Butyllithium, nachfolgende Reaktion mit Difluor(methyl)phenylsilan zu (3), dessen Lithiierung und anschließende LiF-Abspaltung.



Bei der Umsetzung fluorsubstituierter 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene mit Organolithium-Verbindungen werden [2+2]-Cycloaddukte eines intermediären 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens erhalten^[3a]. (3) reagiert dagegen mit *tert*-Butyllithium zum Spirocyclus (5). In Analogie zur Bildung ähnlicher Cycloaddukte^[3] sollte (5) über das Silandiyl-diaza-silacyclopenten (4) entstanden sein.

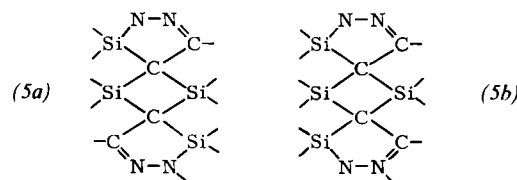


Hinweise auf die Existenz von (4) ergaben die Elektronenstoßionisations(EI)- und Feldionisations(FI)-Massenspektren von (5)^[3a]. Neben der Molekül-Massenlinie tritt die Massenslinie von (4) auf.

[*] Prof. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg, Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Nur durch eine Kristallstrukturuntersuchung ließ sich klären, ob das Dimer die Struktur (5a) oder (5b) hat, und wie die Substituenten am Vierring angeordnet sind (Abb. 1). Die beiden Doppelbindungen sind wie in (5a) *trans*-, die Phenyl-



gruppen an den mittleren Si-Atomen jedoch *cis*-ständig. Der mittlere Ring ist nicht planar (der Winkel zwischen den zwei Si₂C-Ebenen beträgt 22.3°). In den beiden SiN₂C₂-Ringen befindet sich das Si-Atom 0.63 bzw. 0.52 Å oberhalb der Ebene der anderen vier Atome.

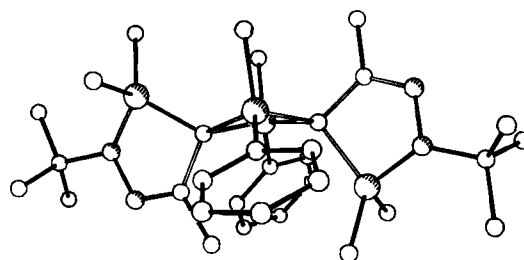


Abb. 1. Molekülstruktur von (5) im Kristall; Si- und N-Atome schraffiert, H-Atome weggelassen. Monoklin, P2₁/n, *a* = 11.101(2), *b* = 11.442(2), *c* = 27.806(6) Å, β = 97.56(2)°, *Z* = 4. Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach direkten Methoden. Verfeinerung (Si, N und C anisotrop, H isotrop, feste C—H-Bindungslängen) bis *R* = 0.051 für 3962 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*).

Arbeitsvorschrift

(3): 0.1 mol (2)^[2b] in 100 cm³ Tetrahydrofuran (THF) werden mit 0.1 mol *n*BuLi (15proz. Lösung in Hexan) versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt; abgespaltenes Butan kondensiert in einer Kühlfalle. Anschließend wird die Lösung zu 0.1 mol Difluor(methyl)phenylsilan in 100 cm³ THF getropft. (3) wird nach Abziehen der Lösungsmittel durch Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne gereinigt; Ausbeute 74%, *K_p* = 112°C/0.01 Torr. Eine Trennung der NMR-spektroskopisch gefundenen Diastereoisomere gelang nicht^[4].

(5): 0.1 mol (3) werden in 50 cm³ Petrolether mit 0.1 mol *t*BuLi (15proz. Lösung in Pentan) versetzt. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wird (5) vom Lösungsmittel und LiF getrennt und aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute 28%, *F_p* = 197°C^[5].

Eingegangen am 10. April 1980 [Z 726b]

[1] N. Wiberg, G. Preiner, Angew. Chem. 89, 343 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 328 (1977).

[2] a) U. Klingebiel, P. Werner, Liebigs Ann. Chem. 1979, 457; J. Organomet. Chem. 178, 409 (1979); b) U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] a) W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, P. Werner, Angew. Chem. 93, 391 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 4 (1981); b) G. Märkl, P. Hofmeister, ibid. 91, 863 (1979) bzw. 18, 789 (1979).

[4] (3): MS (70 eV): *m/e* = 322 (*M*⁺, 18%); ¹H-NMR (30proz. in C₆H₆, TMS int.): δ = 0.07 (SiMe₂), 0.14 (SiMe), 0.29 (SiMe), 0.40 (FSiMe, *J_{HF}* = 7.1 Hz), 0.41 (FSiMe, *J_{HF}* = 7.6 Hz, *J_{HH}* = 0.4 Hz), 1.26 (*t*Bu), 1.28 (*t*Bu), 1.67 (CH), 1.88 (CMe), 2.04 (CMe); ¹⁹F-NMR (30proz. in CH₂Cl₂, C₆F₆ int.): δ = 8.3, 9.4.

[5] (5): MS (70 eV): *m/e* = 604 (*M*⁺, 72%), 302 (1/2 *M*⁺, 48), 287 (1/2 *M*⁺ - CH₃, 100); ¹H-NMR (30proz. Lösung in C₆H₆, TMS int.): δ = 0.06, 0.12 (SiMe₂), 0.37, 0.55 (SiMe), 1.43, 1.48 (*t*Bu), 2.22, 2.30 (CMe).