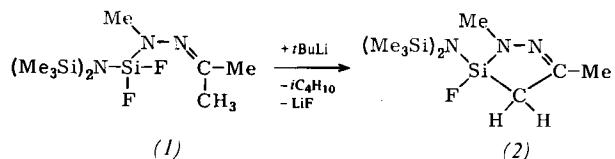


Synthese und Kristallstruktur eines dimeren 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens^[**]

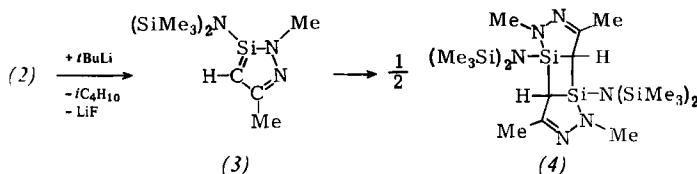
Von William Clegg, Uwe Klingebiel,
George M. Sheldrick und Peter Werner^[*]

N-lithiierte Hydrazone reagieren mit Fluorsilanen unter Substitution^[1] zu Verbindungen wie (1). Die Umsetzung von (1) mit Organolithium-Derivaten führt zum substituierten 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten (2)^[1]. Analog bilden Hydrazone mit PCl_3 1,2,3-Diazaphosphole^[2]. Wir berichten hier



über die HF-Eliminierung aus (2) durch sterisch gehinderte Basen wie *tert*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid (LDA).

(2) reagiert mit *t*BuLi nicht unter Ersatz des Fluors durch eine *tert*-Butylgruppe, sondern unter HF-Eliminierung zum farblosen, kristallinen Tricyclus (4).



Entsprechend der HCl-Eliminierung aus 1-Chlor-1-sila-2,4-cyclohexadien^[3], bei der dimeres Silabenzol entsteht, ist die Reaktion (2)→(4) über die Dimerisation des 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens (3) zu formulieren. Hinweise auf die Existenz von (3) geben Elektronenstoßionisations(EI)- und Feldionisations(FI)-Massenspektren von (4). Das EI-Spektrum von (4) zeigt als Basis-Massenlinie 271, entsprechend einem Fragment mit dem Molekulargewicht von (3). Im FI-Spektrum von (4) tritt neben M^{\oplus} ebenfalls (3)[⊕] auf. Versuche, ein 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadien durch größere Substituenten zu stabilisieren, blieben bisher erfolglos.

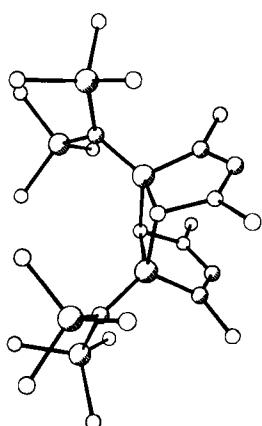


Abb. 1. Molekülstruktur von (4) im Kristall; Si- und N-Atome schraffiert, H-Atome weggelassen. Monoklin, P_2/n , $a=9.263(2)$, $b=15.960(3)$, $c=22.592(5)$ Å, $\beta=99.30(2)^{\circ}$, $Z=4$. Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach direkten Methoden. Verfeinerung (Si, N und C anisotrop, H isotrop, feste C—H-Bindungslängen) bis $R=0.051$ für 4191 Reflexe mit $I>2\sigma(I)$.

[*] Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg, Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel, 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.

Nach der Kristallstrukturanalyse von (4) (Abb. 1) sind die drei Ringe fast planar (höchste Abweichung von den berechneten Ebenen: 0.051 Å). Die SiN_2C_2 -Ringe befinden sich auf der gleichen Seite des mittleren Ringes, und die Winkel zwischen den Ebenen betragen 114.4° bzw. 114.8° .

Arbeitsvorschrift

(1): 0.1 mol Acetonmethylhydrazon werden in 100 cm³ Tetrahydrofuran (THF) mit der äquimolaren Menge *n*BuLi (15proz. Lösung in Hexan) lithiiert und anschließend zu 0.1 mol Trifluor[bis(trimethylsilyl)amino]silan in 100 cm³ Petrolether getropft. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Produkt vom LiF-Rückstand getrennt und über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute 86%, $K_p=104^{\circ}\text{C}/13$ Torr^[4].

(2): 0.05 mol (1) werden in 50 cm³ THF mit der äquimolaren Menge *t*BuLi (15proz. Lösung in *n*-Pantan) versetzt; das abgespaltene Isobutan wird in einer Kühlzelle kondensiert. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß und Abtrennen vom LiF-Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne wird fraktionierend destilliert. (4) entsteht bereits als Nebenprodukt, nicht umgesetztes (1) wird zurückgewonnen. (1) und (2) (Ausbeute 24%, $K_p=40^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr)^[5] wurden gaschromatographisch getrennt (SE 30, V2A Stahlsäule, 4 m, 3/8", 195°C , Helium).

(4): 0.05 mol (2) werden in 50 cm³ THF mit der äquimolaren Menge *t*BuLi (15proz. Lösung in *n*-Pantan) versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute ca. 30%, $F_p=146^{\circ}\text{C}$ ^[6].

Eingegangen am 10. April 1980 [Z 726c]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 77080-36-5 / (2): 77080-37-6 / (4): 77080-38-7 / Acetonmethylhydrazon: 5771-02-8 / Trifluor[bis(trimethylsilyl)amino]silan: 2251-47-0.

[1] a) U. Klingebiel, P. Werner, Liebigs Ann. Chem. 1979, 457; J. Organomet. Chem. 178, 409 (1979); b) W. Clegg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. B 35, 2243 (1979).

[2] a) A. F. Vasilev, L. V. Volkov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebetskii, N. J. Shvetsov-Shilovskii, L. S. Khaikin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 183, 945 (1968); b) N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, N. J. Shvetsov-Shilovskii, Geotrotskl. Soedin. 4, 753 (1967).

[3] G. Märkl, P. Hofmeister, Angew. Chem. 91, 863 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 789 (1979), zit. Lit.

[4] (1): MS (70 eV): $m/e=311$ (M^{\oplus} , 85%); ¹H-NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=0.25$ (SiMe_3 , $J_{\text{HF}}=0.95$), 1.91 (CMe, $J_{\text{HF}}=0.75$), 1.96 (CMe), 2.95 (NMe, $J_{\text{HF}}=1.3$); ¹⁹F-NMR (C_6F_6 int.): $\delta=29.88$; ²⁹Si-NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, TMS int.): $\delta=-67.2$ (SiF_2 , $J_{\text{SiF}_2}=226.3$), 6.8 (SiMe_3 , $J_{\text{SiF}}=1.1$ Hz).

[5] (2): MS (70 eV): $m/e=291$ (M^{\oplus} , 100%); ¹H-NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=0.20$ (SiMe_3 , $J_{\text{HF}}=1.3$), 1.39 (CH_2 , $J_{\text{HF}}=10.5$), 1.91 (CMe), 2.97 (NMe, $J_{\text{HF}}=1.9$); ¹⁹F-NMR (C_6F_6 int.): $\delta=42.28$; ²⁹Si-NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, TMS int.): $\delta=-13.23$ (SiF , $J_{\text{SiF}}=279.88$), 5.64 (SiMe_3 , $J_{\text{SiF}}=4.22$ Hz).

[6] (4): MS (70 eV): $m/e=542$ (M^{\oplus} , 66%), 271 (1/2 M^{\oplus} , 100); ¹H-NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=0.25$ (SiMe_3), 1.92 (CMe), 2.19 (CH), 2.90 (NMe); ²⁹Si-NMR (CH_2Cl_2 , C_6F_6 , TMS int.): $\delta=-9.48$ (C_2SiN_2), 5.83 (SiMe_3).

Photochemische Hydroformylierung^[**]

Von Manfred J. Mirbach, Nicholaos Topalsavoglu,
Tuyet Nhu Phu, Marlis F. Mirbach und Alfons Saus^[*]

Die Hydroformylierung von Olefinen mit molekularem Wasserstoff und Carbonmonoxid zu Aldehyden ist eine technisch wichtige Reaktion. Wir berichten hier zum ersten Mal

[*] Dr. M. J. Mirbach [*], Dipl.-Chem. N. Topalsavoglu,
Dipl.-Chem. T. N. Phu, Dr. M. F. Mirbach, Prof. Dr. A. Saus
Fachbereich 6, Angewandte Chemie der Universität – GHS
Lotharstraße 55, D-4100 Duisburg

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde teilweise in der Abteilung Strahlenchemie der Technischen Hochschule Aachen durchgeführt und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.