

plexes legt nahe, daß die Assoziation des Komplexes nicht diffusionskontrolliert ist. Eine Aktivierungsenergie für die Assoziation von bis zu 5.7 kcal/mol zeigt einen etwas langsameren Rekombinationsprozeß an, der vermutlich eine energieverbrauchende Konformationsänderung von 7 vor der Komplexbildung erfordert.

- [12] Der Winkel zwischen dem  $\text{N1}\cdots\text{O1}$ -Vektor und der  $\text{C30}-\text{O1}-\text{C2}$ -Ebene beträgt  $21^\circ$ . Dies ist mit einer Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen  $\text{N1}$  und einem einsamen Elektronenpaar an  $\text{O1}$  konsistent.

[13] Der Vergleich von  $K_a = 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  für [Diquat-6] $^{2+}$  (vgl. [1]) und  $K_a > 9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  für [Diquat-7] $^{2+}$  zeigt, daß die Verkürzung der Dietherbrücke in 7 zwar die Stabilität des Komplexes erhöht hat, doch die Frage der Versteifung des Wirthohrraums noch immer gestellt werden muß.

## Neue Silacycloalkine mit bis zu vier 1,4-Disila-2-alkin-Einheiten im Ring\*\*

Von Else Kloster-Jensen\* und Gudveig Aamdal Eliassen

Beim Ersatz von C durch Si in  $\alpha,\alpha'$ -Stellung zur C=C-Bindung von 3,3,n,n-Tetramethylcycloalkinen ist folgendes zu bedenken: der größere Raumanspruch der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe, die größere Länge der Si—C-Bindung und die kleinere Kraftkonstante für die Deformation des C—Si—C-Winkels. Demnach sollten solche Disilacycloalkine (Gliederzahl < 8) stabiler als die entsprechenden Cycloalkine sein. Wir haben nun niedriggliedrige Disilacycloalkine synthetisiert, um die minimal mögliche Gliederzahl zu ermitteln.

Die Synthesen von winkelgespannten Cycloalkinen<sup>[1]</sup> beruhen alle auf der Einführung der Dreifachbindung in das fertige Ringsystem und lassen sich auf 1,4-Disila-2-cycloal-

kine nicht übertragen. Als Alternative bietet sich die doppelte Kupplung eines Acetylens mit einem an beiden Enden reagierenden  $\alpha,\omega$ -Disilylalkan genügender Kettenlänge an.

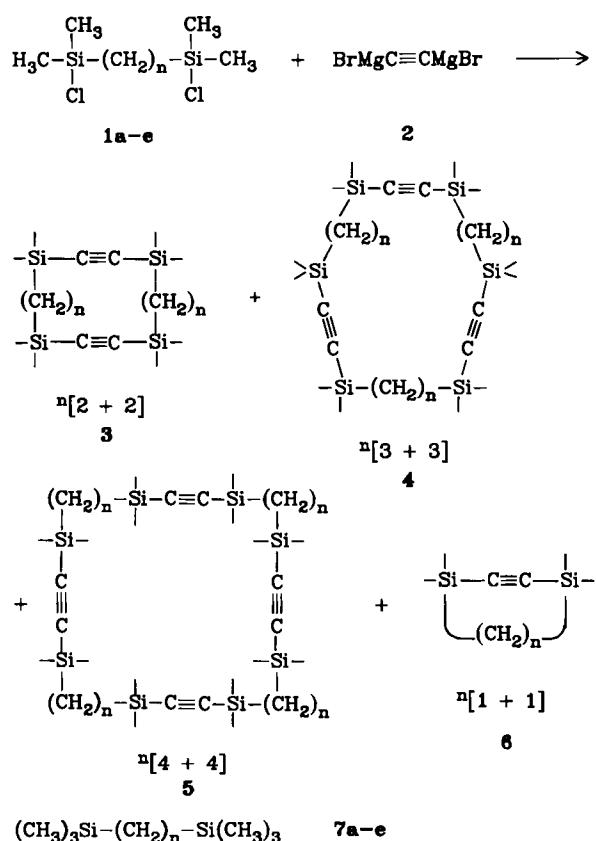
In Analogie zur Synthese von 3,3,8,8-Tetramethylcyclooctin<sup>[1,2]</sup>, dem kleinsten beständigen<sup>[3]</sup> Cycloalkin, wurde 2,7-Dichlor-2,7-dimethyl-2,7-disilaocan **1d**<sup>[4]</sup> mit Bis(brommagnesium)acetylid **2** umgesetzt (Schema 1). Das aus einem Paar von Reaktanten gebildete 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-2-cyclooctin  $[1+1]$ <sup>[5]</sup> **6d** konnte jedoch nur in sehr geringer Menge isoliert und durch sein Massenspektrum ( $m/z$  196 ( $M^+$ )) identifiziert werden. Hauptsächlich entstand das aus zwei Paar Reaktanten gebildete  $[2+2]$  **3d** (Schema 1).

Wir haben ferner die Ringbildungstendenz in Abhängigkeit von der Kettenlänge von 1 untersucht ( $n=0-3$ ). Hierbei konnten cyclische Produkte aus einer unterschiedlichen Anzahl von gekuppelten Reaktanten-Paaren isoliert werden. 2,6-Dichlor-2,6-dimethyl-2,6-disilaheptan 1c<sup>[4]</sup> er gab jedoch ähnlich wie 1d neben Spuren von massenspektroskopisch nachgewiesenem 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-2-cycloheptin  $^3[1+1]$  6c ( $m/z$  182 ( $M^+$ )) überwiegend das aus zwei Reaktanten-Paaren gebildete  $^3[2+2]$  3c. Dagegen lieferte 1b<sup>[4]</sup> sowohl  $^2[2+2]$  3b als auch  $^2[3+3]$  4b und sehr wenig  $^2[4+4]$  5b. Analog entstanden aus 1a<sup>[4]</sup> die Produkte  $^1[2+2]$  3a<sup>[6]</sup>,  $^1[3+3]$  4a und  $^1[4+4]$  5a.

Aus dem endständigen Glied der 1-Reihe, 2,3-Dichlor-2,3-dimethyl-2,3-disilabutan<sup>[4]</sup> 1e ( $n=0$ ), bildete sich erwartungsgemäß das zu 1,5-Cyclooctadiin<sup>[7]</sup> analoge Octamethyl-1,2,5,6-tetrasila-3,7-cyclooctadiin  $^9[2+2]$  3e, ferner  $^9[3+3]$  4e. Diese beiden Verbindungen wurden kürzlich von *Sakurai et al.*<sup>[8]</sup> auf anderem Wege synthetisiert. Die von uns dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die hier beschriebenen Silacycloalkine sind gut kristallisierende, durch Sublimation isolierbare Festkörper; sie wurden massenspektrometrisch rein erhalten. Sie sind luftstabil und lassen sich unzersetzt gaschromatographisch trennen. Ein öliger Rückstand, der einen beträchtlichen Anteil der Rohprodukte ausmachte, ließ sich nicht weiter analysieren<sup>[14]</sup>.

Die IR-Spektren der isolierten Silacycloalkine sind einander sehr ähnlich und zeigen die für die hochsymmetrischen Verbindungen charakteristischen Banden. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $^0[2+2]$  3a-d (Tabelle 2) sind einander ebenfalls sehr ähnlich und stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang (3e<sup>[8a]</sup>). Eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[9a]</sup> von  $^0[2+2]$  3e bestätigte den Befund von Sakurai et al.<sup>[8a]</sup>, daß der Ring wie in 1,5-Cyclooctadiin<sup>[7]</sup> planar ist. Das homologe  $^1[2+2]$  3a nimmt bei  $-133^\circ\text{C}$  eine Cyclohexan-analoge Konformation an; dabei liegen im selben Kristall sowohl „Sessel“- als auch „Boot“-Form



**Tabelle 1.** Synthetisierte Silacycloalkine vom Typ "[m + m]" [5]. Arbeitsvorschrift siehe [14].

	<sup>n</sup> [1 + 1] Fp [°C]	<sup>n</sup> [2 + 2] Fp [°C]	<sup>n</sup> [3 + 3] Fp [°C]	<sup>n</sup> [4 + 4] Fp [°C]	$\sum$ Ausb. [%]
n = 4	<b>6d</b> (Spuren)	<b>3d</b> 86–87			15
n = 3	<b>6c</b> (Spuren)	<b>3c</b> 162–162.5			35
n = 2		<b>3b</b> 122–123	<b>4b</b> 153–154	<b>5b</b> 135–137	25
n = 1		<b>3a</b> 103–104	<b>4a</b> 107–108	<b>5a</b> 118–119	15
n = 0		<b>3e</b> 139 (139 [8a])	<b>4e</b> 146–147 (146–147 [8c])		5

Schema 1: a, n=1; b, n=2; c, n=3; d, n=4; e, n=0

[\*] Lektor Dr. E. Kloster-Jensen, G. A. Eliassen  
Chemisches Institut der Universität  
Postfach 1033, Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norw.)

[\*\*] E. K.-J. dankt Professor W. Lüttke (Göttingen) für anregende Diskussionen und Dr. D. Grace (Oslo) für die NMR-Spektren.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Silacycloalkine vom Typ "[2+2] 3 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  (Standard),  $\delta$ -Werte). 3e:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.25$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 119.46$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 3.07 ( $\text{CH}_3$ ) [8a].

$^1\text{H}$ -NMR			$^{13}\text{C}$ -NMR			
$\text{CH}_3$	$\text{Si}-\text{CH}_2$	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{CH}_3$	$\text{Si}-\text{CH}_2$	$\text{C}-\text{C}-\text{C}$
3a	0.19 (s)	-0.14 (s, 4H)		114.95	1.13	2.60 (2C)
3b	0.15 (s)	0.67 (s, 8H)		113.62	-2.37	9.19 (4C)
3c	0.14 (s)	0.67 (m, 8H)	1.59 (m, 4H)	113.51	-1.56	21.09 (4C) 18.70 (2C)
3d	0.13 (s)	0.61 (m, 8H)	1.50 (m, 8H)	113.97	-1.56	27.54 (4C) 16.41 (4C)

vor<sup>[9b]</sup>. Tieftemperatur-NMR-Spektren von 3a zeigen Konformationsänderungen an. Die Photoelektronen-Spektren von  $^0[2+2]$  3e und  $^0[3+3]$  4e wurden von Heilbronner et al.<sup>[10]</sup> aufgenommen; sie stimmen mit den von Gleiter, Sakurai et al.<sup>[11]</sup> beschriebenen überein.

Eingegangen am 4. Februar 1985 [Z 1154]

- [1] Übersicht: A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 189.
- [2] A. Krebs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] Das niedriger homologe 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin ist isolierbar, aber unbeständig: A. Krebs, H. Kimling, *Angew. Chem.* 83 (1971) 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 509.
- [4] M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 63.
- [5] Die Bezeichnung "[m+m]" besagt, daß sich n  $\text{CH}_2$ -Glieder zwischen den  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen befinden und daß je m Reaktanten an der Ringbildung beteiligt sind.
- [6] G. Fritz, P. Schober, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 372 (1970) 21.
- [7] a) E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Angew. Chem.* 85 (1973) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 671; b) *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 162.
- [8] a) H. Sakurai, Y. Nakadaira, A. Hosomi, Y. Eriyama, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3359; b) *Chem. Lett.* 1982, 1971; c) H. Sakurai, Y. Eriyama, A. Hosomi, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *ibid.* 1984, 595.
- [9] a) C. Römming, unveröffentlichte Ergebnisse; b) 3a-d: C. Römming, G. A. Eliassen, E. Kloster-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, im Druck.
- [10] E. Heilbronner, E. Honegger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] R. Gleiter, W. Schäfer, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [12] Vgl. H. Janke, G. Engelhardt, H. Kriegsmann, L. M. Volkova, N. W. Delazari, A. Andrianov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 402 (1973) 97.
- [13] L. H. Sommer, G. M. Goldberg, J. Gold, F. S. Whitemore, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 980.
- [14] *Arbeitsvorschrift*: Die Reaktionen wurden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) unter Stickstoff im 10- bis 20-mmol-Maßstab durchgeführt. Die Ausbeuten sind Rohausbeuten und nicht optimiert. 1a-d sowie 1e wurden durch Chlormethylierung [4] von 7a [4], 7b (Fluka), 7c [12], 7d [13] bzw. 7e (Fluka) synthetisiert. Zu 2 in THF wurden bei 55-60°C äquivalente Mengen 1 während 15 min unter Röhren getropft. Nach weiteren 2 h Röhren bei dieser Temperatur wurde mit 10proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert und dreimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Extrakte wurden zehnmal mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels hinterließ einen teilweise kristallinen Rückstand, der bei ca.  $10^{-2}$  Torr fraktionierend sublimiert wurde. In einigen Fällen war zusätzliches Umkristallisieren erforderlich. Die Reinheit wurde gaschromatographisch geprüft (3% SP-2100, 190-260°C). 6c und 6d wurden durch MS (Isotopenverteilung entsprechend 2Si), die anderen Produkte durch IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

### $^{15}\text{N}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten und Einfluß des $^{15}\text{N}$ -Isotopeneffekts auf die $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung in Verbindungen mit natürlichem Isotopengehalt

Von Ēriks Kupčē, Edvards Liepiņš und Edmunds Lukevics\*

Kopplungskonstanten geben Auskunft über Struktur, Bindungsverhältnisse und dynamische Prozesse von Molekülen<sup>[1]</sup>.  $^{15}\text{N}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten wurden bisher kaum bestimmt<sup>[2]</sup>, da hierfür  $^{15}\text{N}$ -markierte Verbindungen

[\*] Prof. Dr. E. Lukevics, Dr. E. Liepiņš, Dr. Ē. Kupčē  
Institut für organische Synthese der Akademie der Wissenschaften der Lettischen SSR  
Aizkraukles 21, 226006 Riga (UdSSR)

notwendig wären. Kürzlich berichteten wir<sup>[3]</sup>, daß  $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$  auch bei natürlicher Isotopenhäufigkeit gemessen werden kann, wenn man in  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten auswertet und mit der Pulsfolge INEPT arbeitet. Diese Methode ist jedoch nur eingeschränkt verwendbar, da  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -Fernkopplungen sehr klein sind und so nur Verbindungen mit einer NH-Gruppe untersucht werden können.

Hier zeigen wir, daß  $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstanten wesentlich leichter an den  $^{15}\text{N}$ -Satelliten in  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren bestimmt werden können<sup>[4]</sup>. Die Empfindlichkeit ist bei dieser Technik fast hundertmal größer als bei der früher verwendeten. So wurden für die Verbindung 1 nur acht Akkumulationen gebraucht (25 s statt 1 h Meßzeit) (Abb. 1). Da der Polarisationstransfer über die Methylgruppen am Siliciumatom stattfindet, ist die Anwesenheit einer NH-Gruppe nicht mehr nötig. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren liefern zugleich  $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si})$  und die  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung sowie Information über den Isotopeneffekt von  $^{15}\text{N}$  auf die  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung und die Quadrupolrelaxation der  $^{14}\text{N}$ -Kerne<sup>[5]</sup>.

Die Ergebnisse zeigen, daß  $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ -Werte sowohl von den Eigenschaften der N-Si-Bindung als auch von der Hybridisierung des Stickstoffs stark abhängen (siehe Tabelle 1). Bei den cyclischen Aminen 3-7 nimmt  $^1J(^{15}\text{N}-$

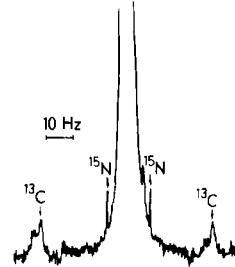


Abb. 1.  $^{15}\text{N}$ -Satelliten im 71.55 MHz- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von 1. Im Gegensatz zum  $^{15}\text{N}$ -Satelliten sind Zentralsignal und  $^{13}\text{C}$ -Satelliten verbreitert [5]. Spektrometer: Bruker WM-360; 80proz. Lösung in  $\text{CDCl}_3$ , bei 303 K in 10 mL-Ampulle; Meßzeit: 2 s; Pulsfolge: INEPT [4]; Akkumulationszahl: 8.

$(\text{Me}_2\text{SiOMe}_2\text{SiNH})_3$	$\text{Me}_3\text{SiNET}_2$	$\text{Me}_3\text{SiN}$	$\text{Me}_3\text{SiN}$
1	2	3	4
$\text{Me}_3\text{SiN}$	$\text{Me}_3\text{SiN}$	$\text{Me}_3\text{SiN}$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$
5	6	7	8
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	$(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{CO}$	$p-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSiMe}_3$	
9	10		11

Tabelle 1. NMR-Daten der SiN-Verbindungen 1-9 aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren [a].

Verbind- lung	$^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ [Hz] [b]	$\Delta\delta(^{29}\text{Si}, ^{15}\text{N}/^{14}\text{N})$ [ppm] [c]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [d]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz] [e]
1	17.2	0.0061	-12.27	1.9
2	19.2	0.0110	3.81	1.5
3	19.6	0.0112	3.53	1.6
4	17.8	0.0120	3.89	1.6
5	16.5	0.0118	2.51	1.3
6 [f]	13.6	0.0115	1.81	1.7
7	<5	-	14.16	0.3
8	14.5	0.0155	3.90	6.5
9 [g]	12.2	-	5.31	-

[a] Spektrometer: Bruker WM-360 (71.55 MHz); 50proz. (Vol-%) Lösung in  $\text{CDCl}_3$  bei 303 K, Pulsfolge INEPT [4], Meßzeit: 2 s, 100-200 Akkumulationen. [b]  $\pm 0.1$  Hz. [c]  $\pm 0.0005$ . [d] Bezogen auf TMS ( $\pm 0.1$ ). [e] Linienhalbwertsbreite ( $\pm 0.2$  Hz). [f] In  $\text{C}_6\text{D}_6$ . [g] Dem  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum entnommen.