

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 N1...O1-Vektor und der C30-O1-C2-Ebene beträgt 21°. Dies ist mit einer Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen N1 und einem einsamen Elektronenpaar an 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 Wirthohlraums 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 α, α' -Stellung zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung von 3,3,n,n-Tetramethylcycloalkinen ist folgendes zu bedenken: der größere Raumanpruch der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -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^[1] 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 Acetyls mit einem an beiden Enden reagierenden α, ω -Disilylalkan genügender Kettenlänge an.

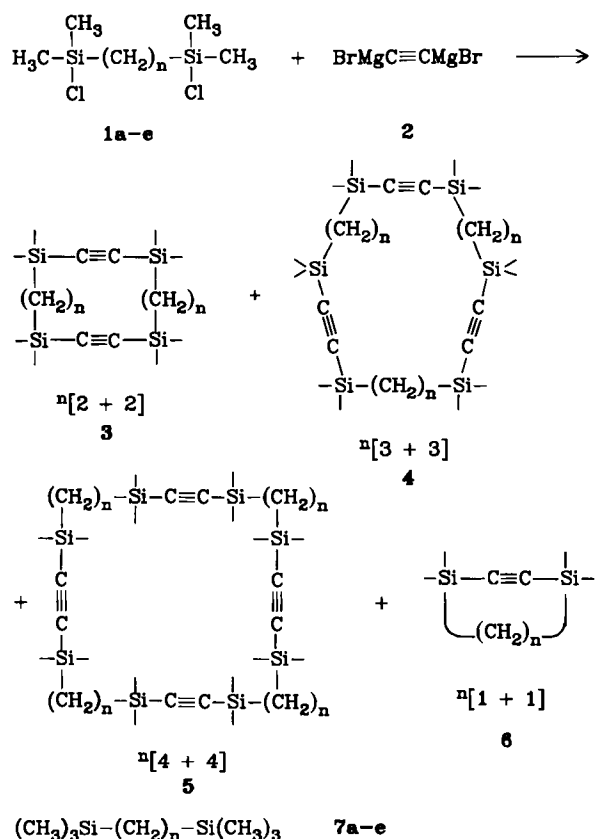
In Analogie zur Synthese von 3,3,8,8-Tetramethylcyclooctin^[1,2], dem kleinsten beständigen^[3] Cycloalkin, wurde 2,7-Dichlor-2,7-dimethyl-2,7-disila-octan **1d**^[4] mit Bis(brommagnesium)acetylid **2** umgesetzt (Schema 1). Das aus einem Paar von Reaktanten gebildete 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-2-cyclooctin ⁴[1+1]^[5] **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 ⁴[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**^[4] ergab 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**^[4] sowohl ²[2+2] **3b** als auch ²[3+3] **4b** und sehr wenig ²[4+4] **5b**. Analog entstanden aus **1a**^[4] die Produkte ¹[2+2] **3a**^[6], 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^[4] **1e** ($n=0$), bildete sich erwartungsgemäß das zu 1,5-Cyclooctadiin^[7] analoge Octamethyl-1,2,5,6-tetrasila-3,7-cyclooctadiin ⁰[2+2] **3e**, ferner ⁰[3+3] **4e**. Diese beiden Verbindungen wurden kürzlich von Sakurai et al.^[8] 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 öliges Rückstand, der einen beträchtlichen Anteil der Rohprodukte ausmachte, ließ sich nicht weiter analysieren^[14].

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



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 (Norwegen)

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

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

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

Tabelle 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Silacycloalkine vom Typ $^{\circ}[2+2]$ **3** (300 MHz, CDCl_3 (Standard), δ -Werte). **3e**: ^1H -NMR: $\delta = 0.25$; ^{13}C -NMR: $\delta = 119.46$ ($-\text{C}=\text{C}-$), 3.07 (CH_3) [8a].

	¹ H-NMR			¹³ C-NMR			
	CH ₃	Si-CH ₂	C-CH ₂ -C	C≡C	CH ₃	Si-CH ₂	C-C-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^[9b]. Tieftemperatur-NMR-Spektren von **3a** zeigen Konformationsänderungen an. Die Photoelektronen-Spektren von $^{\circ}[2+2]$ **3e** und $^{\circ}[3+3]$ **4e** wurden von Heilbronner et al.^[10] aufgenommen; sie stimmen mit den von Gleiter, Sakurai et al.^[11] 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 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. Schöber, *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. Römmling, unveröffentlichte Ergebnisse; b) **3a-d**: C. Römmling, 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. Whitmore, *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 Rühren getropft. Nach weiteren 2 h Rühren bei dieser Temperatur wurde mit 10proz. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und dreimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Extrakte wurden zehnmal mit gesättigter NH_4Cl -Lösung gewaschen und über 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 2 Si), die anderen Produkte durch IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

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

Von Ēriks Kupče, Edvards Liepiņš und Edmunds Lukevics*

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

notwendig waren. Kürzlich berichteten wir^[3], daß $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ auch bei natürlicher Isotopenhäufigkeit gemessen werden kann, wenn man in ^{15}N -NMR-Spektren die ^{29}Si -Satelliten auswertet und mit der Pulsfolge INEPT arbeitet. Diese Methode ist jedoch nur eingeschränkt verwendbar, da ^{15}N - ^1H -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}N -Satelliten in ^{29}Si -NMR-Spektren bestimmt werden können^[4]. 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}Si -NMR-Spektren liefern zugleich $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si})$ und die ^{29}Si -chemische Verschiebung sowie Information über den Isotopeneffekt von ^{15}N auf die ^{29}Si -chemische Verschiebung und die Quadrupolrelaxation der ^{14}N -Kerne^[5].

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 $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$

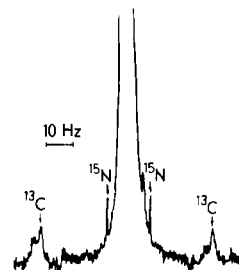


Abb. 1. ^{15}N -Satelliten im 71.55 MHz- ^{29}Si -NMR-Spektrum von **1**. Im Gegensatz zum ^{15}N -Satelliten sind Zentralsignal und ^{13}C -Satelliten verbreitert [5]. Spektrometer: Bruker WM-360; 80proz. Lösung in CDCl_3 bei 303 K in 10 mL-Ampulle; Meßzeit: 2 s; Pulsfolge: INEPT [4]; Akkumulationszahl: 8.

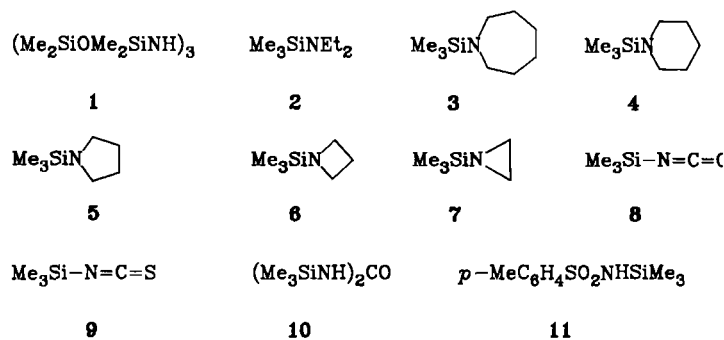


Tabelle 1. NMR-Daten der SiN-Verbindungen **1–9** aus ^{29}Si -NMR-Spektren [a].

Verbindung	$^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ [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 CDCl_3 bei 303 K, Pulsfolge INEPT [4], Meßzeit: 2 s. 100–200 Akkumulationen. [b] ± 0.1 Hz. [c] ± 0.0005 . [d] Bezogen auf TMS (± 0.1). [e] Linienhalbwertsbreite (± 0.2 Hz). [f] In C_6D_6 . [g] Dem ^{15}N -NMR-Spektrum entnommen.

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