

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Silacycloalkine vom Typ  $^9[2+2]$  **3** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  (Standard),  $\delta$ -Werte). **3e**:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.25$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 119.46$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), 3.07 ( $\text{CH}_3$ ) [8a].

	<sup>1</sup> H-NMR			<sup>13</sup> C-NMR			
	CH <sub>3</sub>	Si-CH <sub>2</sub>	C-CH <sub>2</sub> -C	C≡C	CH <sub>3</sub>	Si-CH <sub>2</sub>	C-C-C
<b>3a</b>	0.19 (s)	-0.14 (s, 4H)		114.95	1.13	2.60 (2C)	
<b>3b</b>	0.15 (s)	0.67 (s, 8H)		113.62	-2.37	9.19 (4C)	
<b>3c</b>	0.14 (s)	0.67 (m, 8H)	1.59 (m, 4H)	113.51	-1.56	21.09 (4C)	18.70 (2C)
<b>3d</b>	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  $^9[2+2]$  **3e** und  $^9[3+3]$  **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. 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 Chlordemethylierung [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.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -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 2 Si), 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 Kupče, 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

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

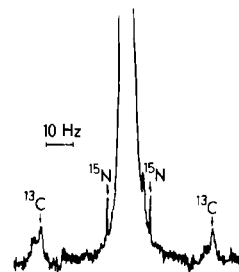


Abb. 1.  $^{15}\text{N}$ -Satelliten im 71.55 MHz- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **1**. Im Gegensatz zum  $^{15}\text{N}$ -Satelliten sind Zentralsignal und  $^{13}\text{C}$ -Satelliten verbreitert [5]. Spektrometer: Bruker WM-360; 80proz. Lösung in  $\text{CDCl}_3$  bei 303 K in 10 mL-Ampulle;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

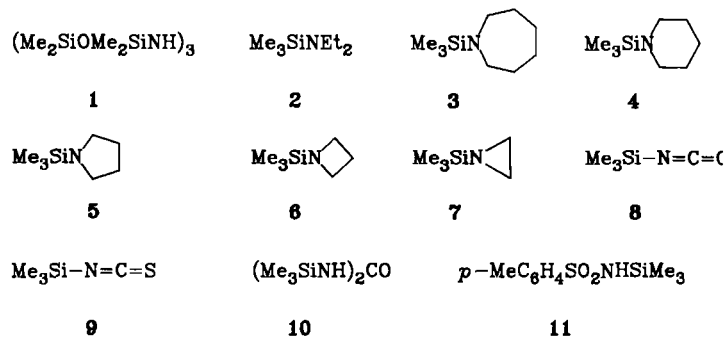


Tabelle 1. NMR-Daten der SiN-Verbindungen **1–9** aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren [a].

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]
<b>1</b>	17.2	0.0061	-12.27	1.9
<b>2</b>	19.2	0.0110	3.81	1.5
<b>3</b>	19.6	0.0112	3.53	1.6
<b>4</b>	17.8	0.0120	3.89	1.6
<b>5</b>	16.5	0.0118	2.51	1.3
<b>6</b> [f]	13.6	0.0115	1.81	1.7
<b>7</b>	<5	—	14.16	0.3
<b>8</b>	14.5	0.0155	3.90	6.5
<b>9</b> [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.

[\*] 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)

$^{29}\text{Si}$ ) mit der Verkleinerung des Rings stark ab. Ähnliches wurde für  $^1J(^{15}\text{N}-^{31}\text{P})$  bei analogen Phosphorverbindungen beobachtet und mit der Zunahme der Pyramidalität des Stickstoffatoms erklärt<sup>[6]</sup>. Relativ kleine  $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ -Werte sind für die Verbindungen 8 und 9, die eine C=N-Bindung enthalten, gefunden worden; dieser Befund ist entweder mit einer deutlichen Vergrößerung des Nichtkontakt-Anteils an  $^1J^{(1)}$  oder mit einer längeren N-Si-Bindung in 8 und 9<sup>[7]</sup> zu erklären.

Wir konnten keine  $^{15}\text{N}$ -Satelliten in  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von Trimethylsilylamiden wie 10 und 11 entdecken; in derartigen Verbindungen findet ein schneller intra- und intermolekularer Austausch der Trimethylsilylgruppen statt<sup>[8]</sup>.

Wir haben zum ersten Mal den Einfluß des Isotopeneffekts von  $^{15}\text{N}$  auf die  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung (Tabelle 1) gemessen. Der Isotopeneffekt hängt von Bindungslänge, -ordnung und -energie ab<sup>[9, 10]</sup>. Die Hochfeldverschiebung ( $\Delta\delta = 0.006\text{--}0.015$  ppm) des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals von  $^{15}\text{N}$ -markierten Verbindungen gegenüber dem der  $^{14}\text{N}$ -Isotopomeren ist nur etwa halb so groß wie bei  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 7. Januar,  
in veränderter Fassung am 23. April 1985 [Z 1127]

- [1] J. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 11 (1977) 1.
- [2] G. J. Martin, M. L. Martin, J. P. Gouesnard:  *$^{15}\text{N}$ -NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin 1981, S. 309.
- [3] E. Kupče, E. Liepiņš, O. Pudova, E. Lukevics, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 581.
- [4] Näheres über die Anwendung der Pulsfolge INEPT für die Akkumulation von  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren siehe: J. Schraml, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 48 (1983) 3402; D. M. Dodrell, D. T. Pegg, W. Brodoks, M. R. Bendall, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 727.
- [5] Signale der Siliciumkerne, die an ein Stickstoffatom gebunden sind, sind wegen der  $^{14}\text{N}$ - $^{29}\text{Si}$ -Spin-Spin-Wechselwirkung und der schnellen Quadrupolrelaxation der  $^{14}\text{N}$ -Kerne mit dem Spin  $I = 1$  (natürliche Häufigkeit 99.6%) breiter. Da man  $^1J(^{14}\text{N}-^{29}\text{Si})$  mit Hilfe der gyromagnetischen Beziehung ( $\gamma$ ) der Kerne  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  aus  $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$  errechnen kann, ermöglicht die Linienformanalyse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren die Bestimmung der Quadrupolrelaxationszeit der  $^{14}\text{N}$ -Kerne. Siehe beispielsweise: A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London 1961.
- [6] G. A. Gray, G. W. Buchanan, F. G. Morin, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1768.
- [7] Die N-Si-Abstände betragen nach Elektronenbeugungsmessungen für 8 und 9 1.76 bzw. 1.78 Å; N-Si-Einfachbindungen sind in der Regel 1.72 Å lang.
- [8] J. Iley, A. R. Bassindale, P. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 77; A. R. Bassindale, T. B. Posner, *J. Organomet. Chem.* 175 (1979) 273, zit. Lit.
- [9] C. J. Jameson, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4983.
- [10] W. Gomblér, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6616; J. M. Risley, S. A. DeFrees, R. L. VanEtten, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 28.
- [11] Y. Kuroda, Y. Fujiwara, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4913; C. Bremard, B. Mouchel, S. Sœur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 300; R. E. Wasylshen, D. H. Muldrew, K. J. Friesen, *J. Magn. Reson.* 41 (1980) 341.

## Ein Triphenylamin-Doppeldecker\*\*

Von Franz A. Neugebauer\* und Sigrid Kuhnhäuser

Bicyclische Diamine sind Paradebeispiele für intramolekulare  $n(\sigma)$ -Elektronen-Wechselwirkungen<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über Synthese und spektroskopische Eigen-

[\*] Prof. Dr. F. A. Neugebauer, Dipl.-Chem. S. Kuhnhäuser  
Abteilung Organische Chemie,  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

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

schaften des doppelschichtigen Triphenylamins 9,18-Dihydro-9,18-[2,2']biphenyl-o-tetrazabenzobenzodiazecin 1.

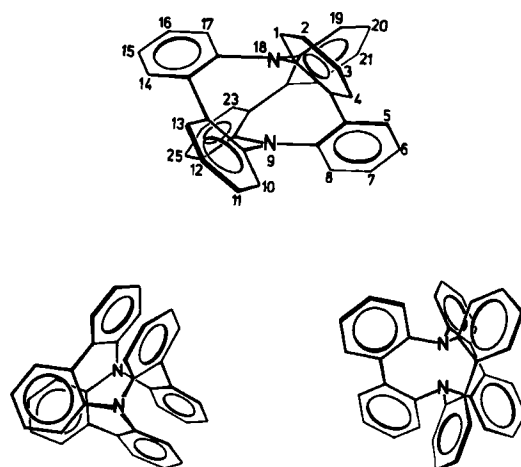
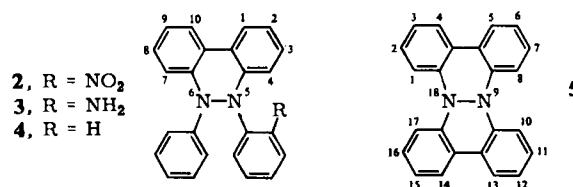


Abb. 1. Konformationen des Triphenylamins 1. Oben: planar; links unten: out, out; rechts unten: in, in.

Addition von Phenyllithium an Benzo[c]cinnolin und weitere Umsetzung mit 1-Fluor-2-nitrobenzol führte zu 5,6-Dihydro-5-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-benzo[c]cinnolin 2 (35%, Fp = 241°C), das durch katalytische Hydrierung (Raney-Nickel, 3 Äquivalente  $\text{H}_2$ ) in das entsprechende Amin 3 (84%, Fp = 201–202°C) umgewandelt wurde. Diazotierung von 3 und anschließende thermische Zersetzung ergab überraschend glatt Benzo[c]benzo[3,4]cinnolino[1,2-a]cinnolin 5 (53%, gelbe Nadeln, Fp = 194–195°C)<sup>[2]</sup>. Die unmittelbare Reduktion des Diazoniumsalzes von 3 in Phosphinsäure<sup>[3]</sup> lieferte 5,6-Dihydro-5,6-diphenyl-benzo[c]cinnolin 4 (80%, Fp = 160–161°C). 4 und 5



sind Derivate von Tetraphenylhydrazin, in denen  $N,N'$ -Phenyl-Reste auf einer oder auf beiden Seiten in *o*-Position verknüpft sind.

In 5 ließ sich die zentrale N–N-Bindung durch katalytische Hydrierung (Raney-Nickel,  $\text{H}_2$ ) zu 9,18-Dihydro-tetrazabenzobenzodiazecin 6 öffnen (60%, farblose Nadeln, Fp = 268–269°C<sup>[4]</sup>). 6 ist oxidationsempfindlich und wird in Gegenwart von Basen durch Sauerstoff unter anderem wieder zum Edukt 5 dehydriert.

Doppelte Umsetzung der Dilithiumverbindung von 6 mit dem aktivierten 2,2'-Difluorbiphenyl 7 führte zum 19,21,24,26-Tetranitro-Derivat der Zielverbindung 1 [17%, orange Kristalle, Fp > 330°C; MS:  $m/z$  664 ( $M^+$ , 100%)]. Katalytische Hydrierung (Raney-Nickel, 12 Äquivalente  $\text{H}_2$ ) lieferte die entsprechende äußerst oxidationsempfindliche Tetraamino-Verbindung [MS:  $m/z$  544 ( $M^+$ , 100%)],