

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

^1H -NMR			^{13}C -NMR			
CH_3	$\text{Si}-\text{CH}_2$	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	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^[9b]. 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.^[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. 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. 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 2Si), 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 Kupčē, 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

[*] 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^[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 $^1J(^{15}\text{N}-$

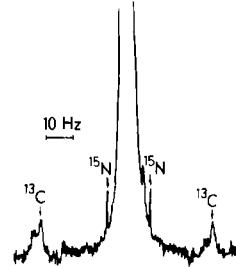


Abb. 1. ^{15}N -Satelliten im 71.55 MHz- ^{29}Si -NMR-Spektrum von 1. Im Gegensatz zum ^{15}N -Satelliten sind Zentralsignal und ^{13}C -Satelliten verbreitert [5]. Spektrometer: Bruker WM-360; 80proz. Lösung in CDCl_3 , bei 303 K in 10 mL-Ampulle; Meßzeit: 2 s; Pulsfolge: INEPT [4]; Akkumulationszahl: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

$(\text{Me}_2\text{SiOMe}_2\text{SiNH})_3$	$\text{Me}_3\text{SiNET}_2$	Me_3SiN	Me_3SiN
1	2	3	4
Me_3SiN	Me_3SiN	Me_3SiN	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$
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}Si -NMR-Spektren [a].

Verbin- dung	$^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ [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.

²⁹Si) mit der Verkleinerung des Rings stark ab. Ähnliches wurde für ¹J(¹⁵N-³¹P) bei analogen Phosphorverbindungen beobachtet und mit der Zunahme der Pyramidalität des Stickstoffatoms erklärt^[6]. Relativ kleine ¹J(¹⁵N-²⁹Si)-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^[11] oder mit einer längeren N-Si-Bindung in **8** und **9**^[7] zu erklären.

Wir konnten keine ¹⁵N-Satelliten in ²⁹Si-NMR-Spektren von Trimethylsilylamiden wie **10** und **11** entdecken; in derartigen Verbindungen findet ein schneller intra- und intermolekularer Austausch der Trimethylsilylgruppen statt^[8].

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

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: *¹⁵N-NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin 1981, S. 309.
- [3] Ě. Kupčík, 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 ²⁹Si-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 ¹⁴N-²⁹Si-Spin-Spin-Wechselwirkung und der schnellen Quadrupolrelaxation der ¹⁴N-Kerne mit dem Spin $I=1$ (natürliche Häufigkeit 99.6%) breiter. Da man ¹J(¹⁴N-²⁹Si) mit Hilfe der gyromagnetischen Beziehung (γ) der Kerne ¹⁴N und ¹⁵N aus ¹J(¹⁵N-²⁹Si) errechnen kann, ermöglicht die Linienformanalyse der ²⁹Si-NMR-Spektren die Bestimmung der Quadrupolrelaxationszeit der ¹⁴N-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; NSi-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. Gombler, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6616; J. M. Risley, S. A. DeFrees, R. L. VanEten, *Org. Magn. Reson.* **21** (1983) 28.
- [11] Y. Kuroda, Y. Fujiwara, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 4913; C. Bremard, B. Mouchel, S. Sueur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 300; R. E. Walslyshen, 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^[1]. Wir berichten hier über Synthese und spektroskopische Eigen-

schaften des doppelschichtigen Triphenylamins **9,18-Dihydro-9,18-[2,2']biphenyo-tetrabenz[b,d,g,i][1,6]diazecin 1**.

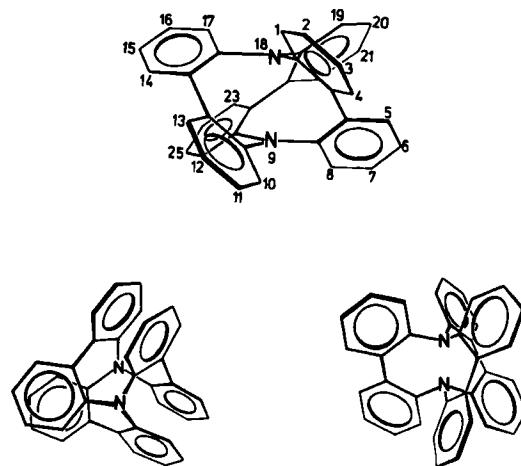
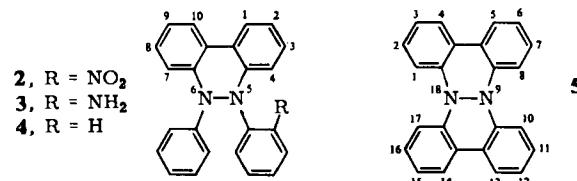


Abb. 1. Konformationen des Triphenylamins **1**. Oben: planar; links unten: *out, out*; rechts unten: *in, in*.

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%, $F_p = 241^\circ\text{C}$), das durch katalytische Hydrierung (Raney-Nickel, 3 Äquivalente H_2) in das entsprechende Amin **3** (84%, $F_p = 201\text{--}202^\circ\text{C}$) umgewandelt wurde. Diazotierung von **3** und anschließende thermische Zersetzung ergab überraschend glatt Benzo[c]benzo[3,4]cinnolin-*o*[1,2-*a*]cinnolin **5** (53%, gelbe Nadeln, $F_p = 194\text{--}195^\circ\text{C}$)^[2]. Die unmittelbare Reduktion des Diazoniumsalzes von **3** in Phosphinsäure^[3] lieferte 5,6-Dihydro-5,6-diphenyl-benzo[c]cinnolin **4** (80%, $F_p = 160\text{--}161^\circ\text{C}$). **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, H_2) zu 9,18-Dihydro-tetrabenz[b,d,g,i][1,6]diazecin **6** öffnen (60%, farblose Nadeln, $F_p = 268\text{--}269^\circ\text{C}$)^[4]. **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'-Difluor biphenyl **7** führte zum 19,21,24,26-Tetranitro-Derivat der Zielverbindung **1** [17%, orange Kristalle, $F_p > 330^\circ\text{C}$; MS: m/z 664 (M^+ , 100%)]. Katalytische Hydrierung (Raney-Nickel, 12 Äquivalente H_2) lieferte die entsprechende äußerst oxidationsempfindliche Tetraamino-Verbindung [MS: m/z 544 (M^+ , 100%)],

[*] 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.