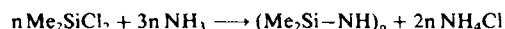


# Vom Dilithiooctamethylcyclotetrasilazan- zum 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8,9-pentasilabicyclo[3.3.1]nonan-System\*\*

Von Kerstin Dippel, Uwe Klingebiel\*, Mathias Noltemeyer, Frank Pauer und George M. Sheldrick

Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Ammonolyse von Dichlordimethylsilan führt zur Bildung des entsprechenden Cyclotri- **1a** und Cyclotetrasilazans **1b**<sup>[1-3]</sup>.



**1a**,  $n=3$

**1b**,  $n=4$

Das Reaktionsverhalten von **1a** mit dem sechsgliedrigen Ring ist inzwischen gut studiert<sup>[2]</sup>. Von **1b** mit dem achtgliedrigen Ring sind – seit der erstmaligen Synthese vor vierzig Jahren<sup>[1]</sup> – keine Reaktionen unter Erhaltung des Ringgerüstes bekannt<sup>[4]</sup>. Bei Versuchen zur Substitution von **1b** entstanden isomere Sechs- und Vierringe<sup>[4]</sup>.

Unter der Annahme, daß **1b** nach den gleichen Gesetzen isomerisiert wie **1a**<sup>[2,5]</sup>, stellten wir die Dilithiumverbindung **2**<sup>[6]</sup> her. Eine Röntgenstrukturanalyse (Einkristalle aus THF gezogen) gab Auskunft über Ringgröße und Ort der Zweitlithiierung (Abb. 1).

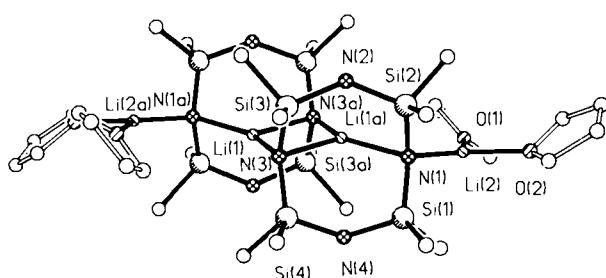
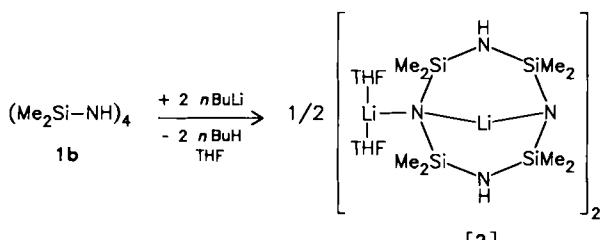
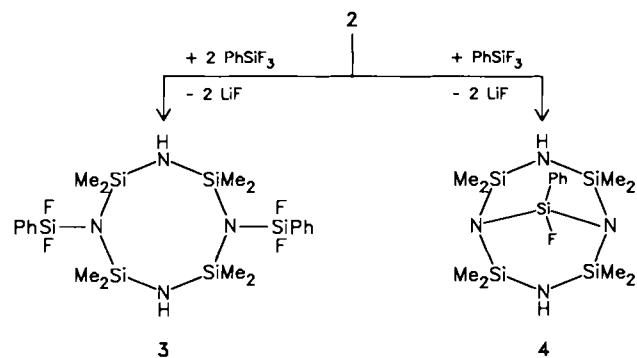


Abb. 1. Molekülstruktur des Dimers **[2]2** von **2** im Kristall (Symmetrie-unabhängige Atome bezeichnet); Symmetrie  $\bar{1}$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si1-N1 168.3(3), N1-Si2 168.6(2), Si2-N2 174.1(2), N2-Si3 175.5(3), Si3-N3 168.7(2), N3-Si4 168.6(3), Si4-N4 174.4(2), N4-Si1 173.2(3), N1-Li2 195.0(6), N3-Li1 210.8(5), N3-Li1a 215.6(6), N1-Li1a 217.3(5), Li2-O1 192.5(5), Li2-O2 193.5(6); Si1-N1-Si2 135.6(1), Si2-N2-Si3 130.6(2), Si3-N3-Si4 130.3(1), Si4-N4-Si1 132.0(2), N1-Li1a-N3 144.7(3), N3-Li1-N3a 104.9(2), Li1-N3-Li1a 75.1(2).

**2** kristallisiert als Dimer **[2]2**. Die achtgliedrigen Ringe sind durch einen senkrecht zu ihnen angeordneten, planaren, symmetrischen  $(\text{LiN})_2$ -Vierring verbunden. Die Atome Li1 und Li1a befinden sich jedoch nicht über den Schwer-

punkten der Achtringe: Li1a ist N2 und Li1 ist N2a angehängt; der Abstand beträgt 241 pm, während Li1a und N4 sowie Li1 und N4a 288 pm voneinander entfernt sind. Li1a und Li1 sind jeweils mit zwei sich gegenüberliegenden N-Atomen eines Achtringes verbunden, und zwar mit N1 und N3 bzw. N1a und N3a. Die Li-Atome des  $(\text{LiN})_2$ -Vierringes sind somit dreifach koordiniert. Li2 und Li2a binden jeweils zwei THF-Moleküle. Die  $(\text{H})\text{N}-\text{Si}$ -Bindungen sind systematisch 5–7 pm länger als die  $(\text{Li})\text{N}-\text{Si}$ -Bindungen; dies ist in Einklang mit ab-initio-Berechnungen<sup>[7]</sup> an  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NH}$  ( $\text{Si}-\text{N}$  ber. 176 pm) bzw.  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}^\ominus$  ( $\text{Si}-\text{N}$  ber. 165 pm).

**2** reagiert mit Fluorsilanen, z. B. mit  $\text{F}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ , im Molverhältnis 1:2 zum disubstituierten („monomeren“) Produkt **3** mit achtgliedrigem Ring<sup>[8]</sup>.



Beim Molverhältnis 1:1 entsteht ein Derivat **4** des neuen bicyclischen Systems 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8,9-pentasilabicyclo[3.3.1]nonan (Abb. 2)<sup>[9]</sup>. Die Ebenen N2-N4-Si2-Si3 und N2-N4-Si4-Si1 der beiden Sechsringe sind gegeneinander geneigt. Während N2, Si1, N1, Si4 und N4 eine Ebene bilden, neigt sich N3 des zweiten Sechsringes dem überbrückenden Atom Si5 zu, so daß N3, Si2, N4, Si5, N2 und Si3 eine Wanne ergeben.

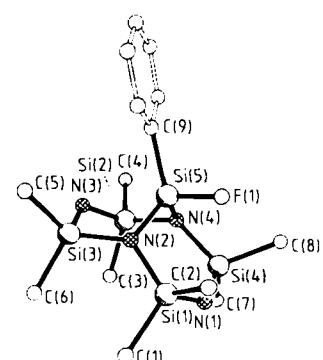


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: N1-Si1 174.7(15), Si1-N2 173.5(7), N2-Si3 175.3(7), Si3-N3 172.8(13), N3-Si2 172.8(7), Si2-N4 174.3(5), N4-Si4 175.8(8), Si4-N1 171.8(16), N2-Si5 173.2(13), Si5-N4 172.4(12), Si5-F1 160.4(5); Si1-N1-Si4 133.9(5), Si2-N3-Si3 127.1(5), Si1-N2-Si3 131.2(5), Si1-N2-Si5 111.5(6), Si3-N2-Si5 107.5(4), Si2-N4-Si4 126.4(5), Si2-N4-Si5 108.9(6), Si4-N4-Si5 110.8(4), N2-Si5-N4 106.1(5).

## Arbeitsvorschrift

0.01 mol **1b**, in 100 mL Hexan gelöst, werden in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer mit 0.02 mol  $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (15% in Hexan) versetzt. Zur vollständigen Butanabspaltung wird die Aufschämmung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird THF zugegeben, bis sich das Lithiumsalz in der Siedehitze löst. **2** kristallisiert bei Raumtemperatur aus. Zur Darstellung von **3** bzw. **4** wird die Lösung von **2** auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach langsamem Zu-

[\*] Prof. Dr. U. Klingebiel, K. Dippel, Dr. M. Noltemeyer, F. Pauer, Prof. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

tropfen von 0.02 mol bzw. 0.01 mol PhSiF<sub>3</sub> wird die Lösung innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt (<sup>19</sup>F-NMR-Kontrolle). **3** bzw. **4** kristallisieren nach Abtrennung von Lithiumfluorid aus; Ausbeuten: 4.5 g (92%) **2**, 4.8 g (84%) **3**, 2.6 g (63%) **4**.

Eingegangen am 7. März,  
veränderte Fassung am 13. April 1988 [Z 2651]

- [1] S. D. Brewer, C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3888.
- [2] U. Klingebiel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1042.
- [3] J. Haiduc, D. B. Sowerby: *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Academic Press, London 1987.
- [4] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2261.
- [5] W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, L. Skoda, N. Vater, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1503. Zur Disubstitution wird **1a** am besten zunächst dilithiiert. Bei stufenweiser Disubstitution wird zum Teil Kontraktion des sechsgliedrigen Rings beobachtet.
- [6] **2**: *Fp* = 130°C; <sup>13</sup>C-NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.58, 9.17 (Koaleszenz bei +50°C,  $\delta$  = 7.62); <sup>29</sup>Si-NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -21.19; Raumgruppe *P*1,  $a$  = 1089.6(2),  $b$  = 1115.1(2),  $c$  = 1242.1(1) pm,  $\alpha$  = 79.02(1),  $\beta$  = 64.10(1),  $\gamma$  = 81.65(1) $^\circ$ ,  $Z$  = 2 (die beiden Moleküle bilden ein Dimer [2], über ein Inversionszentrum), 2878 unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  und  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ , gemessen bei -80°C mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung,  $R$  = 0.046 [10].
- [7] C. Glidewell, C. Thomson, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 495.
- [8] **3**: *Fp* = 125°C; MS (70 eV): *m/z* 561 (100, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 0.25 (<sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 1.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.35, 7.68 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 4.93 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.9 Hz, SiC<sub>2</sub>), 128.54, 130.94 (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 28.4 Hz), 131.71, 134.57 (<sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 1.2 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int.):  $\delta$  = 36.6; <sup>29</sup>Si-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.):  $\delta$  = -47.42 (<sup>4</sup>J<sub>SiF</sub> = 268.8 Hz, SiPh), -5.72 (SiMe<sub>2</sub>).
- [9] **4**: *Fp* = 150°C; MS (FI-Messung): *m/z* 414 (100, M<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 0.020, 0.022, 0.223, 0.225, 0.284, 0.286 (6 CH<sub>3</sub>), 0.470 (<sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.472 (<sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 4.09, 6.34 (C-3, C-4, C-5, C-6), 6.46 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 6.1 Hz, C-2, C-8), 7.83 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.0 Hz, C-1, C-7), 127.64, 129.86, 134.31 (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.1 Hz), 137.94 (<sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = -31.91 (<sup>4</sup>J<sub>SiF</sub> = 263.7 Hz, Si-5), -3.00 (<sup>4</sup>J<sub>SiF</sub> = 4.7 Hz, Si-1, Si-4), -1.65 (<sup>4</sup>J<sub>SiF</sub> = 1.7 Hz, Si-2, Si-3); Raumgruppe *P*c,  $a$  = 909.6(2),  $b$  = 1110.1(2),  $c$  = 1659.8(3) pm,  $\beta$  = 137.96(2) $^\circ$ ,  $Z$  = 2, 1033 unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  und  $2\theta_{\max} = 45^\circ$  (+21°C, MoK<sub>α</sub>),  $R$  = 0.060 [10].
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52963, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

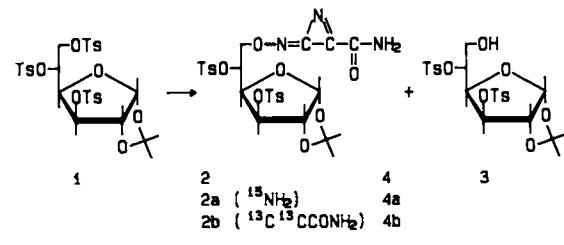
## Azirinimin als Strukturelement in der Seitenkette einer Hexofuranose\*\*

Von Wolfgang Meyer zu Reckendorf\* und Norbert Schultz

Eine Reihe von theoretischen Arbeiten zur Entstehung des Lebens im Universum befaßt sich mit Reaktionen von Cyanwasserstoff und seinen Dimeren. Als ein mögliches stabiles Zwischenprodukt bei der Entstehung von Peptiden aus Cyanwasserstoff wird Azirinimin diskutiert<sup>[1]</sup>. Ein Derivat dieser bisher unbekannten Verbindung erhielten wir auf einem völlig überraschenden Weg.

Ältere Versuche zur Kettenverlängerung von Kohlenhydraten oder zur Synthese verzweigtkettiger Verbindungen durch Umsetzung von Sulfonsäureestern mit Cyaniden führten bekanntlich nicht zum Erfolg, weil die Nucleophilie des Cyanid-Ions zu gering ist. Lediglich Grawe und Rockstroh<sup>[2]</sup> gelang die Synthese eines D-Glucose-6-carbonitrils aus 1,2-O-Isopropyliden-6-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-glucofuranose und KCN. Da diese Reaktion jedoch über das 5,6-Epoxid verläuft und damit nicht auf Verbindungen ohne benachbarte Hydroxygruppe anwendbar erscheint,

wählten wir 1,2-O-Isopropyliden-3,5,6-tri-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-glucofuranose **1**<sup>[3]</sup> für Versuche, um die Reaktionsfähigkeit der Sulfonsäureester genauer zu untersuchen. Bei der Umsetzung von **1** mit KCN und Tetrabutylammoniumchlorid in Nitromethan/Wasser unter Phasentransferbedingungen<sup>[4]</sup> (2 d bei 50°C) erhielten wir nach chromatographischer Aufarbeitung neben einem Rest Ausgangsmaterial, dem Hydrolyseprodukt **3**<sup>[5]</sup> und schwierig isolierbaren Nebenprodukten als Hauptprodukt (15%) eine kristalline Verbindung mit der Summenformel C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>, die sich als Azirinimin-Derivat **2** herausstellte.

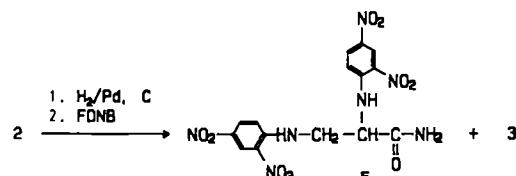


Ts = *p*-Toluolsulfonyl

Die Verknüpfung der neuen Seitenkette an C-6 ergab sich aus der katalytischen Hydrierung von **2** (Pd/Kohle/MeOH, 10 h), die zu **3** führte, und den NMR-spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 1). Den endgültigen Strukturbeweis lieferten Isotopenmarkierungsversuche. Bei der Synthese mit KC<sup>15</sup>N entstand wider Erwarten ein Produkt, dessen Molekulmasse nur um eine Einheit vergrößert war. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **2a** zeigt die beiden für Amidgruppen charakteristischen H/<sup>15</sup>N-Kopplungen, die im <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum bestätigt werden, sowie die im Protonenspektrum der nicht markierten Substanz **2** unsichtbare H/H'-Kopplung<sup>[6]</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind, wie von [<sup>15</sup>N]Acetamid bekannt<sup>[7]</sup>, eine <sup>13</sup>C/<sup>15</sup>N-Kopplung mit dem Amidkohlenstoffatom und eine <sup>13</sup>C/<sup>15</sup>N-Kopplung mit dem benachbarten C-Atom erkennbar. Offen bleibt jedoch, wie die restliche [CN<sub>2</sub>]-Gruppe aufgebaut ist.

Das Produkt **2b**, welches durch Synthese mit <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und KCN erhalten wird, weist eine um zwei Einheiten erhöhte Molekulmasse auf. Zwei durch erheblich verstärkte Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gekennzeichnete C-Atome koppeln untereinander mit der ungewöhnlich großen Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J<sub>13C-13C</sub> = 100.8 Hz. Sie bilden demnach zusammen mit dem Amidkohlenstoff eine Kette. Die Absorption bei relativ hohem Feld wird somit durch den Azirinring verursacht.

Um einen chemischen Strukturbeweis zu führen, untersuchten wir die katalytische Hydrierung von **2** genauer und konnten nach Umsetzung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) in 5proz. Ausbeute 2,3-Bis(2,4-dinitrophenylamino)propionsäureamid **5** isolieren.



Wurde **2** in Aceton mit NaHCO<sub>3</sub> umgesetzt, entstand in 70proz. Ausbeute die isomere Verbindung **4**. Diese auch im Nitromethan-Wasser-Reaktionsgemisch in geringen Anteilen enthaltene Substanz unterscheidet sich im Chromatogramm sowie im Schmelzpunkt und der optischen

[\*] Prof. Dr. W. Meyer zu Reckendorf, Apotheker N. Schultz  
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität  
Hittorfstraße 58-62, D-4400 Münster

[\*\*] Herrn Dr. I. Lauterwein, Organisch-chemisches Institut der Universität Münster, danken wir für die Unterstützung bei der Interpretation der Kernresonanzspektren; der NMR-Abteilung danken wir für die Durchführung der Messungen.