

Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): C1-Si2 202.2(3), Si2-O 166.2(2), O-Si3 165.6(2), Si3-N 177.4(2), N-C1 129.0(3), C1-Si1 196.7(3); C1-Si2-O 93.8(1), Si2-O-Si3 118.4(1), O-Si3-N 99.2(1), Si3-N-C1 118.5(2), N-C1-Si2 110.1(2).

lange belichtet, bis die anfänglich gelbe Lösung nahezu farblos ist. Der nach dem Abdestillieren von *n*-Hexan verbleibende Rückstand ergibt nach zweimaligem Kristallisieren aus *n*-Pentan 0.35 g (30% Ausbeute, bezogen auf **3**) kristallines **5**. Weiteres **5** verbleibt verunreinigt in der Mutterlauge (NMR-Analyse).

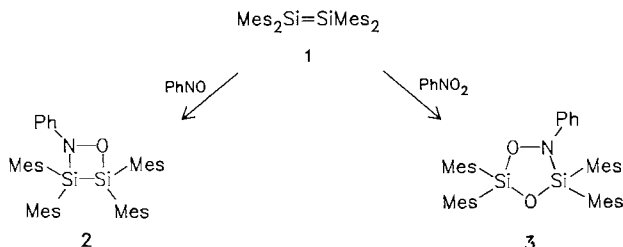
9: Analog zur Synthese von **5** liefern 0.85 g (2.0 mmol) **1** und 1.40 g (5.9 mmol) **8** in 60 mL *n*-Hexan 0.32 g (20%) kristallines **9**. Auch hier liegt nach der NMR-Analyse weiteres **9** verunreinigt in der Mutterlauge vor.

Eingegangen am 1. August 1988 [Z 2897]

Synthese der neuartigen Ringsysteme 1,2,3,4-Oxadisiletidin und 1,3,4,2,5-Dioxadisilolidin**

Von Gregory R. Gillette, Jim Maxka und Robert West*
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Umsetzungen mit Disilenen^[1] führten zu vielen neuen cyclischen Organosilanen^[2]. Wir berichten hier über die Reaktionen von Tetramesityldisilen **1** (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) mit Nitrosobenzol und Nitrobenzol zu den Titelverbindungen **2** bzw. **3**, bei denen es sich um die ersten derartigen Heterocyklen handelt (Schema 1).



Schema 1

Nach Zugabe einer blauen Lösung von Nitrosobenzol in C₆D₆ zu einer gelben Lösung von **1** im gleichen Solvens entfärbte sich die Lösung langsam. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum beobachteten wir Signale eines einzigen neuen Produktes bei δ = 27.2 und 9.75^[3]. Die spektroskopischen Daten des nach Aufarbeitung erhaltenen Feststoffs sprechen für das [2+2]-Cycloaddukt **2**^[4]. Zur weiteren Charakterisierung führten wir ein INEPT-INADEQUATE-²⁹Si-NMR-Experiment durch, um die Kopplungskonstante

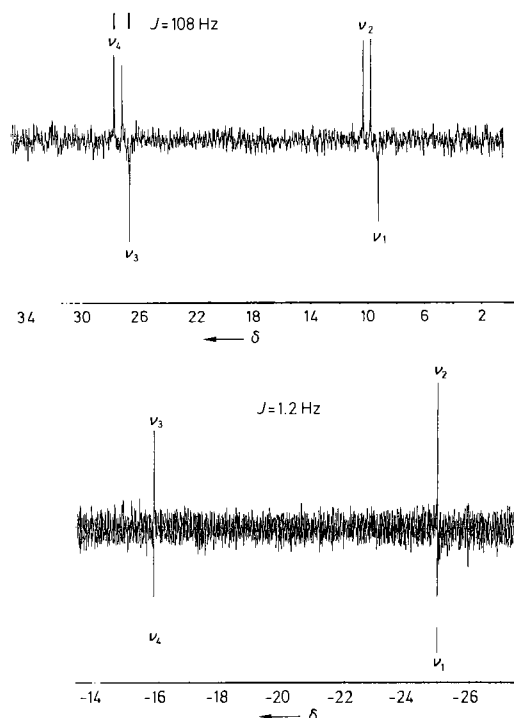


Abb. 1. Oben: INEPT-INADEQUATE-²⁹Si-NMR-Spektrum von **2**, *J* = 108 Hz; unten: INEPT-INADEQUATE-²⁹Si-NMR-Spektrum von **3**, *J* = 1.2 Hz.

- [1] Übersicht: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201.
- [2] Siehe beispielsweise: G. Tennant in D. Barton, W. D. Ollis, I. O. Sutherland (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 385; D. E. Davies, R. C. Storr in A. R. Katritzky, C. W. Rees, W. Lwoski (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Part 5, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 237.
- [3] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.
- [4] M. Weidenbruch, H. Pesel, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1465.
- [5] M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 25.
- [6] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776.
- [7] T. J. Barton, J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7746; D. Seyferth, D. C. Annarelli, D. P. Duncon, *Organometallics* 1 (1982) 1288.
- [8] **5**: Organe-gelbe Platten, Fp = 117–119°C; ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.29 (s, 18H), 1.345 (s, 45H); (C₆D₁₂): δ = 1.297 (s, 27H), 1.322 (s, 18H), 1.335 (s, 18H); MS (CI, Isobutan): *m/z* 510 (MH⁺, 100%), korrekte C,H,N-Analyse.
- [9] **5**: Monoklin, Raumgruppe *P*_{2₁/c (Nr. 14). *a* = 1712.9(1), *b* = 1119.1(1), *c* = 1793.8(1) pm; β = 104.06(1)°, *V* = 3335.5 · 10⁶ pm³; *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.016 g cm⁻³, 4852 unabhängige Reflexe, beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 4237, Zahl der Variablen 298, empirische Absorptionskorrektur, *R* = 0.055, *R_w* = 0.054. – **9**: Triklin, Raumgruppe *P*₁ (Nr. 2). *a* = 894.3(1), *b* = 1176.1(1), *c* = 1605.2(1) pm, α = 98.06(1), β = 90.90(1), γ = 92.89(1)°, *V* = 1669.1 · 10⁶ pm³; *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.023 g cm⁻³, 5167 unabhängige Reflexe, beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 3566, Zahl der Variablen 433, *R* = 0.047; *R_w* = 0.043. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53309, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.}
- [10] **9**: Blaßgrüne Platten, Fp = 191–194°C; ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.24 (s, 18H), 1.26 (s, 18H), 1.345 (s, 27H); MS (CI, Isobutan): *m/z* 526 (MH⁺, 100%); korrekte C,H,N-Analyse.
- [11] M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, J. Martens, *J. Organomet. Chem.* 338 (1988) C 1.
- [12] R. West, persönliche Mitteilung (9. August 1988). Anmerkung der Redaktion: Siehe G. R. Gillette, J. Maxka, R. West, *Angew. Chem.* 101 (1989) 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 1.

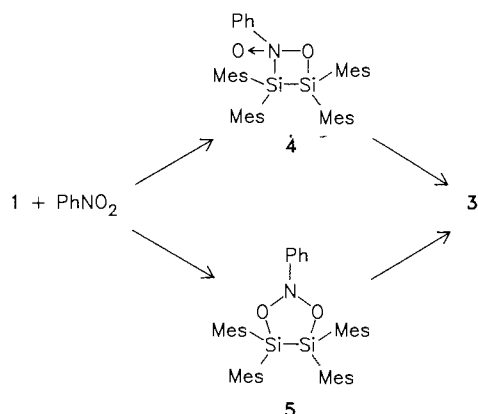
[*] Prof. Dr. R. West, Dr. G. R. Gillette, Dr. J. Maxka
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research, Air Force Systems Command, USAF (Contract No. F4920-86-0010) und von der 3M Company gefördert.

zwischen den nicht äquivalenten Siliciumatomen zu ermitteln^[5] (Abb. 1 oben). Die Kopplungskonstante von 108 Hz ist größer als die 80–90 Hz für $^1J_{\text{Si-Si}}$, die man gewöhnlich für Organodisilane erhält. Dies weist darauf hin, daß der s-Charakter in der Si–Si-Bindung von **2** höher als in typischen Disilanen ist. Die $^1J_{\text{Si-Si}}$ -Kopplung von **2** ähnelt der des isoelektronischen 1,2-Dioxadisiletans^[6] und spiegelt die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesen Ringssystemen wider.

Zugabe von Nitrobenzol zu einer Lösung von **1** in C_6D_6 führte zu sofortiger Entfärbung der gelben Lösung. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigte die Signale eines einzigen Produktes bei $\delta = -15.8$ und -24.9 . Die analytischen Daten des nach Aufarbeitung erhaltenen farblosen Feststoffs sprechen für die Struktur **3**^[7]. Das *N*-Oxid **4** konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden^[8]. Die Kopplungskonstante von 1.2 Hz, aus dem INEPT-INADEQUATE- ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abb. 1 unten) ermittelt, liegt im erwarteten Bereich (1–4 Hz)^[9] von $^2J_{(\text{Si-O-Si})}$ -Kopplungen und spricht für die Struktur **3**. Einen weiteren Beweis für die Struktur lieferte die Oxidation von **2** mit einem Äquivalent *m*-Chlorperbenzoesäure bei -78°C , bei der ebenfalls **3** entstand.

Nachdem wir **3** als das 1,3,4-Isomer identifiziert hatten, stellte sich die Frage nach dessen Bildungsmechanismus. Zwei Wege sind möglich (Schema 2): Durch [2+2]-Cyclo-



Schema 2.

addition von Nitrobenzol an **1** entsteht das *N*-Oxid **4**, während eine [3+2]-Cycloaddition zum 1,3,2-Dioxazolidin-Isomer **5** führt. Vorläufige Untersuchungen der Reaktion bei tiefer Temperatur deuten auf **5** als Vorläufer von **3** hin^[10]. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus sind im Gange^[11].

Eingegangen am 24. August 1988 [Z 2940]

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington, D.C.)* 214 (1981) 1343.
- [2] Übersichtsartikel über Disilene: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201; G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419; R. West, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 163.
- [3] Alle Spektren wurden an einem Bruker-AM-360-Spektrometer (71.55 MHz für ^{29}Si) mit der INEPT- oder INEPT-INADEQUATE-Pulsfolge und vollständiger Protonenentkopplung aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte) beziehen sich auf externes Tetramethylsilan.
- [4] *Arbeitsvorschrift für 2*: Eine Lösung von 50 mg (0.46 mmol) Nitrobenzol in 1 mL C_6D_6 gab man zu einer Lösung von 250 mg (0.46 mmol) **1** in 1 mL C_6D_6 . Die gelbe Lösung entfärbte sich langsam. Nach Entfernung

des Solvens im Vakuum kristallisierte man den Rückstand aus 5 mL Hexan um. Man erhielt 176 mg (59%) des farblosen Feststoffs **2**, $\text{Fp} = 280-284^\circ\text{C}$; korrekte Elementaranalyse. MS: ber. (M^+) 639.3340, gef. 639.3347 (2.45%); ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.85$ (d, 2H), 7.38 (d, 1H), 7.30 (t, 2H), 6.84 (s, 4H), 6.82 (s, 4H), 2.73 (s, 12H), 2.61 (s, 12H), 2.28 (s, 6H), 2.24 (s, 6H).

- [5] Zur Anwendung des INEPT-INADEQUATE-Experiments in der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie siehe: H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4116.
- [6] M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 2525. Die $^1J_{\text{Si-Si}}$ -Kopplungskonstanten der 1,2-Dioxadisiletane liegen zwischen 96 und 98 Hz.
- [7] *Arbeitsvorschrift für 3*: Zu einer Lösung von 400 mg (0.75 mmol) **1** in C_6D_6 gab man bei Raumtemperatur 76 μL (0.75 mmol) Nitrobenzol, wobei sich die gelbe Lösung sofort entfärbte. Man entfernte das Benzol im Vakuum und kristallisierte den Rückstand aus Hexan um. Man erhielt 310 mg (63%) **3** als farblosen Feststoff. $\text{Fp} = 257-260^\circ\text{C}$; korrekte Elementaranalyse. MS: ber. (M^+) 655.3289, gef. 655.3322 (100%). ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): $\delta = 7.08$ (t, 2H), 6.86 (d, 2H), 6.72 (t, 1H), 6.69 (s, 4H), 6.68 (s, 4H), 2.28 (s, 12H), 2.23 (s, 6H), 2.20 (s, 6H), 2.06 (s, 12H).
- [8] Aufgrund des IR-Spektrums konnte nicht zweifelsfrei zwischen **3** und **4** unterschieden werden.
- [9] a) G. Pfisterer, H. Dreeskamp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 654; b) R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Magn. Reson.* 17 (1975) 174.
- [10] Reaktion von **1** mit 1 Äquiv. PhNO_2 bei -50°C lieferte ein neues Produkt mit einem ^{29}Si -NMR-Signal bei $\delta = 0.64$ (C_7D_8). Das Signal verschwindet beim Erwärmen auf Raumtemperatur, und es entstehen zwei neue Signale bei $\delta = -15.88$ und -24.9 , den Werten von **3**.
- [11] Prof. Dr. M. Weidenbruch teilte uns kürzlich mit, daß die Addition eines Isocyanats an Tetra-*tert*-butyldisilan nach einem ähnlichen Mechanismus eine analoge Fünfringverbindung ergibt. Anmerkung der Redaktion: Siehe M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 101 (1989) 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 1.

Eine *trans*- $\text{Me}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindung mit oktaedrisch koordiniertem Ti-Atom: Alkylierungen und Arylierungen von Ti^{IV} -Komplexen mit Schiff-Basen**

Von Carlo Floriani*, Euro Solari, Fabio Corazza, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Die Chemie der Titan-Kohlenstoff-Bindung ist von großer Bedeutung sowohl im Hinblick auf metallinduzierte stöchiometrische^[1,2] als auch auf katalytische Umsetzungen^[3b]. Viele ihrer charakteristischen Eigenschaften sind jedoch an die Anwesenheit von Cyclopentadienyl-Liganden am tetraedrisch koordinierten Metallatom gebunden^[3c]. Da die Reaktivität der Ti–C-Bindung stark durch sterische und elektronische Effekte von Hilfsliganden beeinflusst wird, untersuchten wir die Auswirkungen eines starren Liganden wie Salen (Salen = *N,N'*-Ethylenbis(salicylideniminato)-Dianion), welcher bisher fast ausschließlich in der metallorganischen Chemie von Cobalt(III)-Verbindungen Anwendung fand^[4]. Einige wenige metallorganische Verbindungen früher Übergangsmetalle mit vierzähligen Liganden wurden kürzlich beschrieben^[5,6]. $[\text{Ti}(\text{salen})\text{Cl}_2]$ **1**^[7] schien ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für metallorganische Derivate zu sein.

Alkylierung und Arylierung verliefen jedoch aufgrund der Anwesenheit des Salen-Liganden und der dadurch vorhandenen unterschiedlichen elektrophilen Zentren kom-

[*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. E. Solari, Dr. F. Corazza I.C.M.A., Université de Lausanne Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Schweiz)
Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Prof. Dr. C. Guastini Istituto di Strutturistica Chimica Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR Università di Parma, I-43 100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (S.N.F. 2.131-0.86) unterstützt.