

- [2] Übersichten: a) M. Regitz: *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977; b) C. Wentrup, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl: Carbene und Carbone)* 4th Ed.
- [3] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem. 101* (1989) 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1673.
- [4] K. Dunker, *Dissertation*, Universität Bonn 1986.
- [5] Arbeitsvorschrift: 6. Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.2 g (3.2 mmol) 1 in 2.5 mL Toluol tropft man langsam eine Lösung von 0.8 g (3.2 mmol) Hexachlorethan in 2.5 mL Toluol. Man röhrt 2 h bei 0 °C und 4 h bei 35 °C und zieht anschließend die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab. Das verbleibende ölige Rohprodukt, das zu 95% aus 6 besteht, wird in wenig n-Pentan aufgenommen und bei – 80 °C kristallisiert. Ausbeute 0.23 g (32%) orangefarbenes Produkt. $F_p = 143\text{--}145\text{ }^\circ\text{C}$.
- [6] Übersichten: a) W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr (Hrsg.): *Pericyclic Reactions, Vol. 1*, Academic Press, New York 1977, S. 126; b) B. Halton, M. G. Banwell in Z. Zappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropenyl Group*, Wiley, New York 1987, S. 1231.
- [7] R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber. 123* (1990) 1245; R. Streubel, *Dissertation*, Universität Bonn 1990.
- [8] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Angew. Chem. 101* (1989) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 215.
- [9] P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem. 135* (1987) 88.
- [10] MS (70 eV): m/z 440 (M^+ , 15%), 425 ($M^+ - \text{Me}_2$, 2), 367 ($M^+ - \text{SiMe}_3$, 2), 221 ($M^+ / 2 + \text{H}_2$, 4), 73 (SiMe_3^+ , 100).
- [11] $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.10$ (m_c , 18 H, $J_{\text{eff}} = 0.9$ Hz; SiMe_3), 0.64 (m_c , 18 H, $J_{\text{eff}} < 0.2$ Hz; SiMe_3), $-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.2$ (m_c , $J_{\text{eff}} = 3.7$ Hz; SiC_3), 7.2 (m_c , $J_{\text{eff}} = 2.4$ Hz; SiC_3); die Signale der Ring-C-Atome konnten nicht identifiziert werden.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von 6 ($\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Si}_4\text{P}_4$): $M_r = 440.7$; gelbe Kristalle ($0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm); Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 651.6(1)$, $b = 1151.5(2)$, $c = 1695.1(3)$ pm, $\beta = 97.00(1)$; $V = 1.262 \text{ nm}^3$; $Z = 2$; $\theta_{\text{ber.}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.48 \text{ mm}^{-1}$; 2213 symmetrieeinabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max.}} = 50$), davon 1837 mit $F > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (100 Parameter) verwendet; P-, Si- und C-Atome anisotrop, H-Atome (durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert; $R = 0.040$ ($R_w = 0.044$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54796, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Ein planares P_4 -Gerüst liegt auch im [2 + 2]-Cyclodimer eines 1,2-Dihydro-1-azatrichosphats vor: E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem. 99* (1987) 1299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26* (1987) 1250.
- [14] a) R. Appel, B. Niemann, M. Nieger, *Angew. Chem. 100* (1988) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 957; b) E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 945.

Ungesättigte Zinnverbindungen: Erzeugung und Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{N}(\text{Si}t\text{Bu}_2\text{Me})^{**}$

Von Nils Wiberg* und Sham-Kumar Vasishth

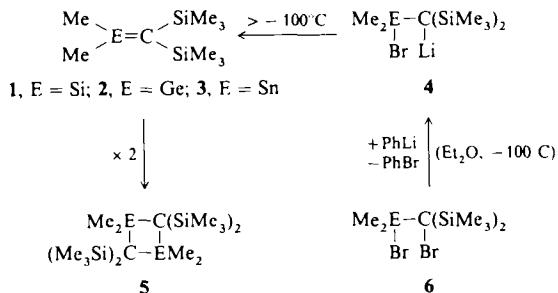
Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

Der vor mehreren Jahren von uns gefundene einfache Zugang zum thermolabilen Silaethen **1**^[1] und Germaethen **2**^[2] regte dazu an, in entsprechender Weise durch „thermische Salzliminierung“ das Stannaethen **3** als weiteres Beispiel einer ungesättigten Zinnverbindung herzustellen (das erste Stannaethen wurde durch A. Berndt et al. synthetisiert^[3]).

Tatsächlich lässt sich **3** ähnlich wie **1** und **2** gemäß Schema 1 über die Vorstufe **4** ($\text{E} = \text{Sn}$) bei tiefen Temperaturen als kurzlebige, zu **5** ($\text{E} = \text{Sn}$) dimerisierende Reaktionszwischenstufe erzeugen, wenn man zur Lösung der Dibromverbindung **6** ($\text{E} = \text{Sn}$) in Diethylether bei – 100 °C eine Lösung von Phenyllithium tropft.

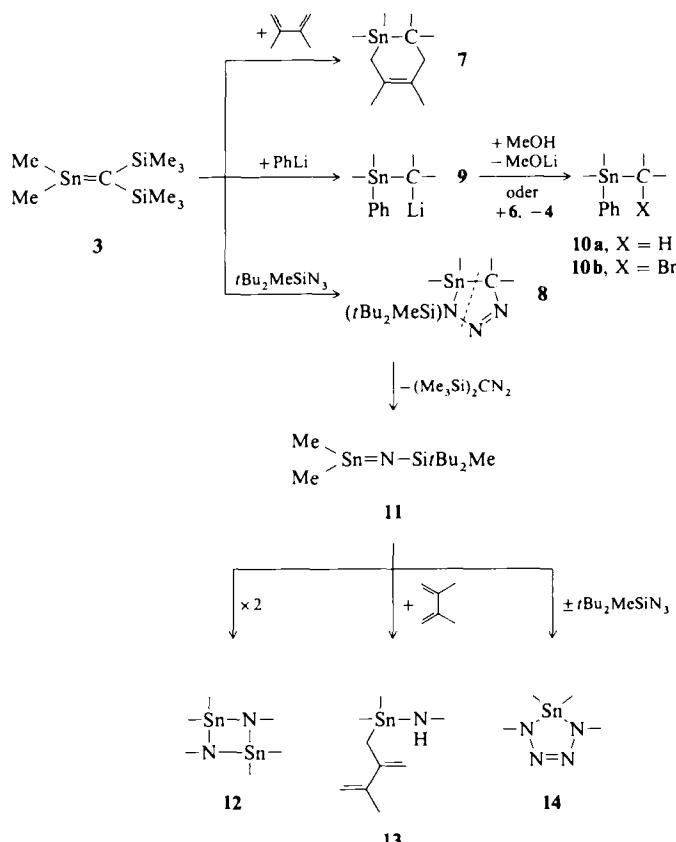
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Prof. Dr. S.-K. Vasishth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[**] Ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 37. Mitteilung. – 36. Mitteilung: N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber. 124* (1991), Nr. 1.



Schema 1. Erzeugung der Sila-, Germa- und Stannaethene 1-3.

Die intermediäre Existenz des Stannaethens **3** konnte durch Abspaltreaktionen der ungesättigten Verbindung nachgewiesen werden: Gibt man PhLi in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien (DMB) oder Azido-di-*tert*-butylmethyilsilan zu einer Lösung von **6** ($\text{E} = \text{Sn}$) in Ether, so bildet sich das [2 + 4]-Cycloaddukt **7** bzw. das [2 + 3]-Cycloaddukt **8** des Stannaethens **3** (Schema 2). Hierbei ist das Silylazid wie schon bei **1** und **2** ein besseres Abspaltreagens als DMB. Dies belegen folgende Beobachtungen: 1. Selbst bei 20fachem Überschuss an DMB entsteht neben **7** das Dimer **5**, während die [2 + 3]-Cycloaddition mit dem Azid quantitativ ist^[4]. 2. Beim Zutropfen von PhLi zur Lösung von **6** ($\text{E} = \text{Sn}$) bildet sich mit und ohne DMB (jedoch nicht in Gegenwart von $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$) zusätzlich das Additionsprodukt **9** (Schema 2) aus PhLi und **3**. Dies bedeutet zugleich, daß **4** (Schema 1) offensichtlich bereits bei – 100 °C langsam in das durch PhLi abfangbare – Stannaethen **3** zerfällt (**9** wurde nach Protolyse in Form von **10a** und nach Bromierung in Form von **10b** identifiziert).



Schema 2. Erzeugung des Stannanimins **11** sowie Reaktionen von **3** und **11** (die Me-, SiMe_3 - und $\text{Si}t\text{Bu}_2\text{Me}$ -Gruppen an Sn, C und N wurden der Übersichtlichkeit halber zum Teil weggelassen).

Das aus **3** und $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ zugängliche [2 + 3]-Cycloaddukt **8** zersetzt sich bei leicht erhöhter Temperatur unter [2 + 3]-Cycloreversion in das Stannanimin **11** und Bis(trimethylsilyl)diazomethan. Die intermediäre Existenz des Imins **11**, das ohne weitere Reaktanten zu **12** dimerisiert, folgt wiederum aus Afsangreaktionen: In Gegenwart von DMB im Überschüß oder von $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ bildet sich das En-Reaktionsprodukt **13** bzw. das [2 + 3]-Cycloaddukt **14**. Verbindung **14** wirkt ihrerseits als Quelle für **11** und zerfällt beim Erwärmen in Gegenwart von DMB unter Bildung von **12** und **13**. Somit lässt sich durch das Afsangen mit $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ das Stannanimin **11** „speichern“.

Die aus **6** mit PhLi gemäß Schema 1 erzeugbaren Sila- und Germanethene **1**^[1] bzw. **2**^[2] sowie die aus **1** und **2** mit $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ über ein [2 + 3]-Cycloaddukt gewinnbaren Silan- und Germanimine $\text{Me}_2\text{E}=\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)$ ^[5] setzen sich mit DMB und $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ prinzipiell analog **3** bzw. **11** um^[6-8]. Man beobachtet nur graduelle Unterschiede. So reagieren die Ethene **1-3** mit DMB außer in [2 + 4]-Cycloadditionen auch in En-Reaktionen, der Anteil an Diels-Alder-Reaktionsprodukt geht aber in der Reihe **1, 2, 3**, von ca. 80 % auf praktisch 0 %^[9] zurück (im Falle der Imine $\text{Me}_2\text{E}=\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)$ reagiert DMB ausschließlich in einer En-Reaktion). Darüber hinaus erhöht sich die Metastabilität der [2 + 3]-Cycloaddukte von **1-3** mit $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ hinsichtlich der nach 1. Ordnung erfolgenden [2 + 3]-Cycloreversion in der Reihe **1-, 2-, 3-Cycloaddukt**. Dieser Sachverhalt ließe sich etwa mit einem wachsenden Energiegehalt der Imine in Richtung auf die höheren Homologen erklären. Die Tatsache, daß sich die ungesättigten Zinnverbindungen **3** und **11** chemisch analog verhalten wie die entsprechenden Silicium- und Germaniumverbindungen, lässt einen ähnlichen Bindungszustand dieser Systeme vermuten^[10, 11].

Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden bei folgenden Meßfrequenzen aufgenommen: ^1H 89.55 und 270.166 MHz, ^{13}C 22.49 und 67.936 MHz, ^{29}Si 33.35 und 53.674 MHz, ^{11}Sn 33.35 und 100.682 MHz.

6 (E = Sn): Zu einer Lösung von 17.27 g (54.3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CB}_2$ [12] in 80 mL Et_2O tropft man zunächst bei -100°C im Laufe von 4 h 55.0 mmol BuLi in 30 mL Hexan, anschließend bei -78°C im Laufe von 1 h 11.00 g (55.0 mmol) Me_3SnCl in 20 mL Et_2O (quantitative Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CB}_2$; ^1H -NMR: $\delta = 0.201$ (2SiMe_3), 0.271 (SnMe_3)). LiBr wird abfiltriert und Et_2O sowie Hexan durch 60 mL CH_2Cl_2 ersetzt. Nun gibt man zur Reaktionslösung bei Raumtemperatur tropfenweise 54.0 mmol (2.80 mL) Br_2 in 20 mL CH_2Cl_2 . Nach 12stündigem Stehen und Abkondensieren von CH_2Cl_2 und MeBr führt die Sublimation bei $60-70^\circ\text{C}/10^{-4}$ mbar zu 22.4 g (47.9 mmol; 89 %) farblosem, kristallinem **6** (E = Sn), $\text{Fp} = 144^\circ\text{C}$; korrekte Elementaranalyse (C,H). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.248$ (2SiMe_3), 0.651 (SnMe_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta \sim 1.506$ (2SiMe_3), 1.923 (SnMe_3), 33.31 (CBr); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.45$; ^{11}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = 58.82$; MS (70 eV): m/z 468 (M^+).

5 (E = Sn), **7, 10**: Zu einer Lösung von 1.50 g (3.20 mmol) **6** (E = Sn) in 25 mL Et_2O (-100°C) (A) oder 1.50 g (3.20 mmol) **6** (E = Sn) und 32.0 mmol (3.6 mL) DMB in 10 mL Et_2O (-78°C) (B) tropft man im Laufe von 3 h 3.30 mmol PhLi in 1 mL C_6D_6 /6 mL Et_2O . Nach Erwärmung auf Raumtemperatur enthält die Lösung nach Zugabe von MeOH - laut ^1H -NMR-Spektrum - im Falle von (A) 90 % **5** (E = Sn), 5 % **10a**, 5 % **10b**, im Falle von (B) 60 % **5** (E = Sn), 10 % **7**, 5 % **10a**, 25 % **10b**. Die Produkttrennung erfolgte durch präparative HPLC (Retentionszeiten: **10a** < **10b** < **7** < **5**).

5 (E = Sn): Farblose Kristalle, charakterisiert durch Vergleich mit authentischer Probe [13]. **7**: Farblose Kristalle, korrekte Elementaranalyse (C,H); ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 0.125$ (2SiMe_3), 0.234 (SnMe_3), 1.400 (CH_2Sn), 1.696 (2CH_3), 2.453 (CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.780$ (SnMe_3), 2.015 (2SiMe_3), 9.719 (CSi_2), 17.11 (CH_2Sn), 22.83 (2CH_3), 36.09 (CH_2), 127.2/129.2 ($\text{C}=\text{C}$); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.358$; ^{11}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.271$; MS (70 eV): m/z 390 (M^+). **10a**: Farblose Flüssigkeit. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.458$ (CH), 0.084 (2SiMe_3), 0.364 (SnMe_3). Phenylmultiplett; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -6.064$ (SnMe_3), 0.215 (CH), 3.349 (2SiMe_3), 136.2/143.8 (Ph); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.575$; ^{11}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta \sim -23.67$; MS (70 eV): m/z 371 ($M^+ - \text{Me}$). **10b**: Farblose Flüssigkeit, korrekte Elementaranalyse (C,H); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.137$ (2SiMe_3), 0.459 (SnMe_3). Phenylmultiplett; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.485$ (SnMe_3), 1.587 (2SiMe_3), 30.58 (CBr), 136.8/142.8 (Ph); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.909$; ^{11}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = -21.46$; MS (70 eV): m/z 464 (M^+).

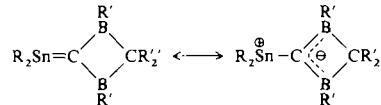
8: Zu einer Lösung von 2.04 g (4.36 mmol) **6** (E = Sn) und 3.60 g (17.6 mmol) $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in 15 mL Et_2O (-78°C) tropft man im Laufe von 3 h 4.36 mmol PhLi in 2 mL C_6H_6 /10 mL Et_2O . Man erwärmt auf Raumtemperatur, trennt LiBr und die Lösungsmittel ab. Umkristallisation des Reaktionsgemisches aus Pentan liefert 1.80 g (3.50 mmol; 80 %) farbloses, kristallines **8**. $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$. Korrekte Elementaranalyse (C,H,N); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.068$ (SiMe_3), 0.112 (2SiMe_3), 0.359 (SnMe_2), 1.142 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.78$ (SnMe_2), -0.843 (SiMe_3), 1.140 (2SiMe_3), 15.54 (CSi_2), 21.11 (2CMe_3), 28.80 (2CMe_3); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.012$ (2SiMe_3), 12.77 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$); ^{11}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = 64.88$; MS (70 eV): m/z 450 ($M^+ - t\text{Bu}$). **12, 13, 14**: Man erwärmt 0.25 g (0.50 mmol) **8** in 0.5 mL C_6D_6 (A), 0.25 g (0.50 mmol) **8** und 0.63 g (3.36 mmol) $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in 0.5 mL C_6D_6 (B) 20 h auf 60°C . Laut ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bildet sich hierbei neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ (^1H -NMR: $\delta = 0.074$) [14] 100 % **12** (A), 100 % **13** (B) bzw. 60 % **14/40** % **12** (C). **12**, **13** und **14/12** bleiben nach Abkondensieren von Lösungsmittel und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ im Hochvakuum als Rückstand. **14** und **12** lassen sich durch fraktionierende Kristallisation aus Et_2O trennen (1. Fraktion: **14**). **12**: Farblose Festsubstanz. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.100$ (2SiMe_3), 0.545 (2SnMe_2), 1.040 ($2\text{Si}t\text{Bu}_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -3.141$ (2SiMe_3), 5.018 (2SnMe_2), 21.01 (4 CMe_3), 29.12 (4 CMe_3); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.113$; ^{11}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = 140.1$; MS (70 eV): m/z 583 ($M^+ - t\text{Bu}$). **13**: Farbloses Öl. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.011$ (SiMe_3), 0.199 (SnMe_2), 1.055 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.823 (CH_3), 2.054 (CH_2Sn), 4.900 (2 $\text{H}_2\text{C}=\text{}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.969$ (SiMe_3), -4.824 (SnMe_2), 20.74 (CH_3), 22.94 (CMe_3), 28.53 (CH_2Sn), 28.60 (CMe_3), 109.7/113.4 (2 $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 143.7/146.4 (2 $\text{C}=\text{}$); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 10.71$; ^{11}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta \sim 42.60$; MS (70 eV): m/z 503 (M^+). **14**: Farblose Kristalle, 160 °C Zersetzung. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.021$ (2SiMe_3), 0.337 (SnMe_2), 1.121 ($2\text{Si}t\text{Bu}_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -4.938$ (2SiMe_3), 0.001 (SnMe_2), 21.05 (4 CMe_3), 28.70 (4 CMe_3); ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 11.75$; ^{11}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = 41.50$; MS (70 eV): m/z 520 (M^+).

Eingegangen am 16. August 1990 [Z. 4139]

[1] N. Wiberg, G. Preiner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 328; N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3505.

[2] N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2966.

[3] Nachfolgende Strukturformeln zeigen das erste Stannaethen:



[4] $t\text{Bu}_2\text{SiN}_3$, das wesentlich sperriger ist als $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$, vermag dagegen **3**, das aus **6** und PhLi erzeugt wurde, nicht abzufangen.

[5] N. Wiberg, P. Karampatses, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1203, 1213.

[6] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3518.

[7] N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2980.

[8] N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1357.

[9] Isobuten kann **3**, das aus **6** und PhLi erzeugt wurde, ebenfalls nicht abfangen.

[10] N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 6 (1987) 32.

[11] G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 786.

[12] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2087.

[13] D. Seyferth, J. L. Lefferts, *J. Organomet. Chem.* 116 (1976) 257.

[14] D. Seyferth, T. J. Flood, *J. Organomet. Chem.* 29 (1971) 5.

Thermisch irreversible Photochromie flüssigkristalliner Polymere **

Von Ivan Cabrera, Achim Dittrich und Helmut Ringsdorf*

Photochromie wird auch heute noch meist als eine Art Kuriosität angesehen, während Flüssigkristalle, obwohl sie

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dr. I. Cabrera, Dipl.-Chem. A. Dittrich
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung mit einem Stipendium (I. C.) und durch das NEDO-Projekt (A. D.) gefördert (NEDO = New Energy and Industrial Technology Development Organization).