

- [2] Übersichten: a) M. Regitz: *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977; b) C. Wentrup, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl; Carbene und Carbine)* 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 rührt 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 %) orangerotes Produkt. Fp = 143–145 °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), 367 ($M^+ - \text{SiMe}_3$, 2), 221 ($M^+/2 + \text{H}$, 4), 73 (SiMe_3^+ , 100).
- [11] ^1H -NMR (80 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ = 0.10 (m_c , 18 H, J_{eff} = 0.9 Hz; SiMe_3), 0.64 (m_c , 18 H, J_{eff} = < 0.2 Hz; SiMe_3). – ^{13}C [^1H]-NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ = 0.2 (m_c , J_{eff} = 3.7 Hz; SiC_3), 7.2 (m_c , J_{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 × 0.3 × 0.4 mm); Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); a = 651.6(1), b = 1151.5(2), c = 1695.1(3) pm, β = 97.00(1); V = 1.262 nm³; Z = 2; ρ_{ber} = 1.16 g cm^{–3}; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.48 mm^{–1}; 2213 symmetrieunabhängige 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-azatriphosphats 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 $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{N}(\text{Si}^i\text{Bu}_2\text{Me})^{**}$

Von Nils Wiberg* und Sham-Kumar Vasisht

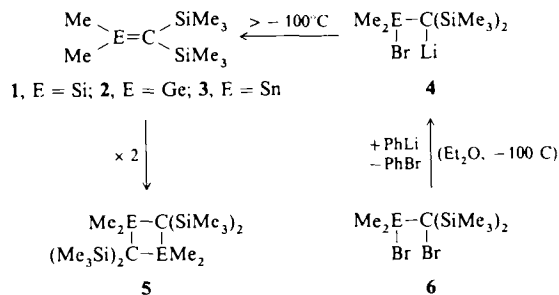
Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

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 Salzeliminierung“ 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.

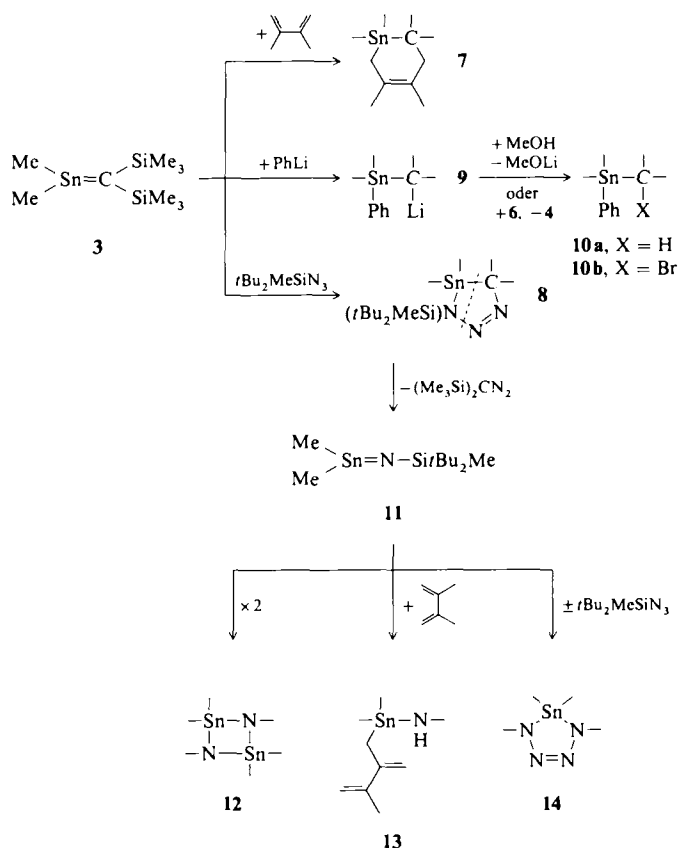
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Prof. Dr. S.-K. Vasisht
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[**] 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 Abfangreaktionen der ungesättigten Verbindung nachgewiesen werden: Gibt man PhLi in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien (DMB) oder Azido-di-*tert*-butylmethylsilan 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 Abfangreagens 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 SiMe^iBu_2 -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 Abfangreaktionen: In Gegenwart von DMB im Überschuß 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 Abfangen mit $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ das Stannanimin **11** „speichern“.

Die aus **6** mit PhLi gemäß Schema 1 erzeugbaren Sila- und Germaethene **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 $\text{Me}_2\text{E}=\text{N}(\text{SiMe}/\text{Bu}_2)^{[5]}$ 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 $\text{Me}_2\text{E}=\text{N}(\text{SiMe}/\text{Bu}_2)$ 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, ¹³C 22.49 und 67.936 MHz, ²⁹Si 33.35 und 53.674 MHz, ¹¹⁹Sn 33.35 und 100.682 MHz.

6 (E = Sn): Zu einer Lösung von 17.27 g (54.3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ [**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 $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CBr}$; ¹H-NMR: $\delta = 0.201$ (2SiMe₃), 0.271 (SnMe₃)). 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 (28.0 mL) Br_2 in 20 mL CH_2Cl_2 . Nach 12stündigem Stehen und Abkondensieren von CH_2Cl_2 und MeBr führt die Sublimation bei $60\text{--}70^\circ\text{C}/10^{-4}$ mbar zu 22.4 g (47.9 mmol; 89%) farblosem, kristallinem **6** (E = Sn). Fp -144°C ; korrekte Elementaranalyse (C,H). ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.248$ (2SiMe₃), 0.651 (SnMe₃); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.506$ (2SiMe₃), 1.923 (SnMe₃), 33.31 (CBr); ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = 7.45$; ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): $\delta = 58.82$; MS (70 eV): m/z 468 (M^+).

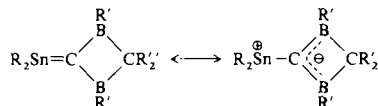
5 (E = Sn), **7**, **10**: Zu einer Lösung von 1.50 g (3.20 mmol) **6** (E = Sn) in 25 mL Et_2O (-100°C) (**A**) oder 1.50 g (3.20 mmol) **6** (E = Sn) und 32.0 mmol (3.6 mL) DMB in 10 mL Et_2O (-78°C) (**B**) tropft man im Laufe von 3 h 3.30 mmol PhLi in 1 mL C_6D_6 /6 mL Et_2O . Nach Erwärmung auf 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): $\delta = 0.125$ (2SiMe₃), 0.234 (SnMe₂), 1.400 (CH_2Sn), 1.696 (2CH_3), 2.453 (CH_2); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = -5.780$ (SnMe₂), 2.015 (2SiMe₃), 9.719 (CSi₂), 17.11 (CH_2Sn), 22.83 (2CH_3), 36.09 (CH_2), 127.2/129.2 (C–C); ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = 3.358$; ¹¹⁹Sn-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 (2SiMe₃), 0.364 (SnMe₂). Phenylmultipl.; ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = -6.064$ (SnMe₂), 0.215 (CH), 3.349 (2SiMe₃), 136.2/143.8 (Ph); ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.575$; ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): $\delta = -23.67$; MS (70 eV): m/z 371 (M^+ – Me). **10b**: Farblose Flüssigkeit, korrekte Elementaranalyse (C,H); ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.137$ (2SiMe₃), 0.459 (SnMe₂). Phenylmultipl.; ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = -5.485$ (SnMe₂), 1.587 (2SiMe₃), 30.58 (CBr), 136.8/142.8 (Ph); ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = 5.909$; ¹¹⁹Sn-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**. Fp -116°C . Korrekte Elementaranalyse (C,H,N); ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.068$ (SiMe), 0.112 (2SiMe₃), 0.359 (SnMe₂), 1.142 (SiR₂); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = -5.78$ (SnMe₂), -0.843 (SiMe), 1.140 (2SiMe₃), 15.54 (CSi₂), 21.11 (2CMe_3), 28.80 (2CMe_3); ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.012$ (2SiMe₃), 12.77 (SiMeR₂); ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): $\delta = 64.88$; MS (70 eV): m/z 450 (M^+ – tBu). **12, 13, 14**: Man erhitzt 0.25 g (0.50 mmol) **8** in 0.5 mL C_6D_6 (**A**), 0.25 g (0.50 mmol) **8** und 5 mmol (0.6 mL) DMB in 0.5 mL C_6D_6 (**B**) oder 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 (**C**) 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), 0.545 (2SnMe₂), 1.040 ($2\text{SiR}_2\text{Bu}_2$); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = -3.141$ (2SiMe), 5.018 (2SnMe₂), 21.01 (4CMe_3), 29.12 (4CMe_3); ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = 5.113$; ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): $\delta = 140.1$; MS (70 eV): m/z 583 (M^+ – tBu). **13**: Farbloses Öl. ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.011$ (SiMe), 0.199 (SnMe₂), 1.055 (SiR₂), 1.823 (CH_3), 2.054 (CH_2Sn), 4.900 ($2\text{H}_2\text{C}=\text{}$); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = -5.969$ (SiMe), -4.824 (SnMe₂), 20.74 (CH_3), 22.94 (CMe_2), 28.53 (CH_2Sn), 28.60 (CMe_3), 109.7/113.4 ($2\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 143.7/146.4 ($2\text{C}=\text{}$); ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = 10.71$; ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): $\delta = 42.60$; MS (70 eV): m/z 503 (M^+). **14**: Farblose Kristalle, 160°C Zersetzung. ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = -0.021$ (2SiMe), 0.337 (SnMe₂), 1.121 ($2\text{SiR}_2\text{Bu}_2$); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = -4.938$ (2SiMe), 0.001 (SnMe₂), 21.05 (4CMe_3), 28.70 (4CMe_3); ²⁹Si-NMR (C_6D_6): $\delta = 11.75$; ¹¹⁹Sn-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:



- A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 1011, zit. Lit. Die $\text{C}_2\text{Sn}-\text{CB}_2$ -Einheit weicht stark von der für ein „echtes“ Stannaethen zu fordernden Planarität ab (Twistwinkel ca. 60°).
- [4] $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, 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).