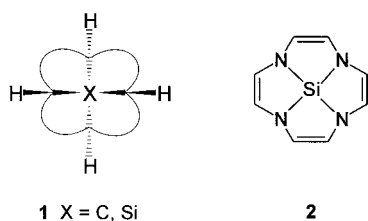


Synthese und Struktur des ersten Tetraazasilafenestrans**

Bangwei Ding, Reinhart Keese* und Helen Stoeckli-Evans

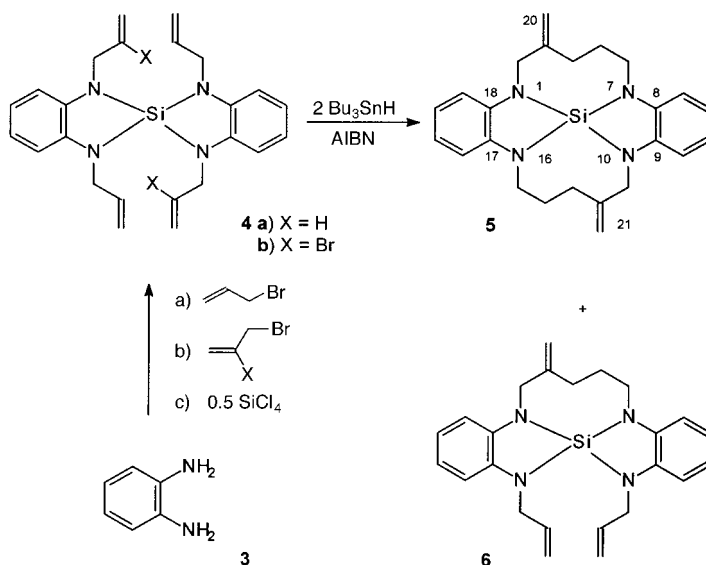
Quantenchemischen Berechnungen zufolge sollten Verbindungen mit tetragonal-planar koordinierten Siliciumatomen leichter erhältlich sein als entsprechende Kohlenstoffverbindungen. Diese Schlußfolgerungen ergeben sich zum einen aus den Resultaten für die von Hoffmann, Alder und Wilcox diskutierte Strukturen der Fenestrane vom Typ **1** mit $X = C$,^[1] zum anderen aus unseren rechnerischen Resultaten für Silafenestrane vom Typ **1** mit $X = Si$.^[2] Allerdings wurden



trotz erheblichen Rechenaufwands bis heute keine elektro-neutralen Strukturen mit einer planaren $C(C)_4$ -Einheit als stationäre Punkte entdeckt.^[3] Schleyer et al. haben quantenchemisch untersucht, unter welchen Bedingungen tetragonal-planar koordinierte Siliciumatome in Verbindungen des Typs **1** ($X = Si$) vorliegen können, und postuliert, daß dies mit elektronegativen Substituenten mit π -Donoreigenschaften möglich sein sollte.^[4] 1992 haben Boldyrev, Schleyer und Keese Resultate von Ab-initio-HF/3-21G*-Rechnungen mitgeteilt, nach denen **2** planar ist und einem Energieminimum entspricht.^[5]

Während Fenestrane nach mehreren Verfahren hergestellt worden sind,^[7] wurden bis heute weder Silafenestrane noch Tetraazasilafenestrane beschrieben. Bei unseren Untersuchungen dieser strukturell ungewöhnlichen Moleküle haben wir mehrere Ringschlußreaktionen von geeignet funktionalisierten Spirotetraazasilanen durchgeführt. Obwohl Si-N-Bindungen kinetisch labil und feuchtigkeitsempfindlich sind, konnten aus *o*-Phenylendiamin **3** die Spirotetraazasilane **4a** und **4b** leicht hergestellt werden. Da ringbildende Metathesen bei **4a** mit dem Grubbs-Katalysator^[8] erfolglos verliefen und radikalinduzierte Reaktionen mit einem Dialkylboran nur zu

Hydroborierung führten, haben wir Cyclisierungen von **4b** in Betracht gezogen. Während mit Pd^0 und Pd^{II} ebenfalls keine Cyclisierungen induziert werden konnten, gelang die Cyclisierung von **4b** mit Bu_3SnH und Azobisisobutyronitril (AIBN) unter sorgfältig eingestellten Bedingungen (Schema 1).^[9]



Schema 1. Synthese von **5** und **6** aus **4**.

Das Tetraazasilafenestran **5**, das durch zweifache radikalische 8-*endo*-Cyclisierung gebildet wird, konnte vom tricyclischen Produkt **6** chromatographisch abgetrennt werden, und NMR-Spektren von **5** wiesen die erwartete Zahl an Signalen auf.^[10] Das ^{29}Si -NMR-Signal liegt bei **5** bei tieferem Feld als bei **4a,b** und **6**. Das Siliciumatom befindet sich somit in einer anderen Umgebung. In Abbildung 1 ist die röntgenographisch bestimmte tetracyclische Struktur von **5** gezeigt.^[11] Bei

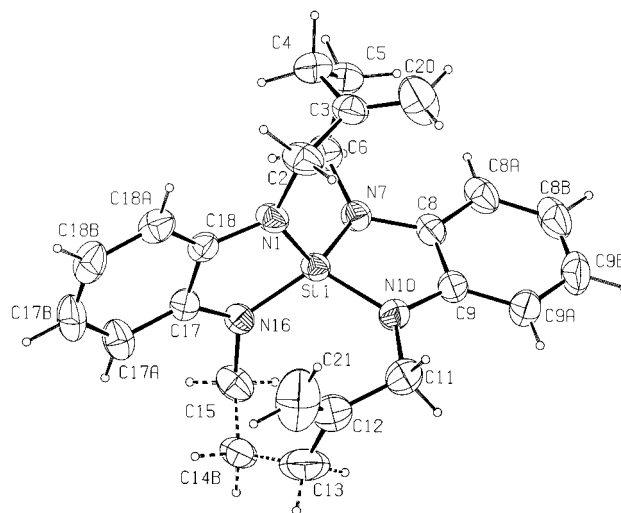


Abbildung 1. Struktur von **5** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°]: N-Si 1.7132(15)–1.7182(13); N1-Si-N16 91.81(7), N1-Si-N7 115.46(7), N1-Si-N10 121.96(7), N7-Si-N10 92.08(7); N16-Si-N1-C2 179.68(15), N16-Si-N1-C18 7.26(11), N1-Si-N16-C15 –171.47(13), N1-Si-N16-C17 –6.97, N10-Si-N7-C6 –173.26(14), N10-Si-N7-C8 –5.92(12), N7-Si-N10-C11 –175.09(15), N7-Si-N10-C9 5.92(12).

[*] Prof. Dr. R. Keese, Dipl.-Chem. B. Ding
Departement für Chemie und Biochemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3423
E-mail: reinhart.keese@ioc.unibe.ch

Prof. H. Stoeckli-Evans
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt-Nr. 20-43565.95). B.D. dankt der schweizerischen Stipendienkommission für ausländische Studenten für ein Stipendium (1996/1997).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

der zentralen SiN_4 -Struktureinheit ist vor allem bemerkenswert, daß der Winkel zwischen den beiden Diazasilacyclopentenringen 84.7° beträgt. Da die Ebenen in unverbrückten Tetraazasilaspiro[4.4]nonanen beinahe senkrecht aufeinander stehen,^[12] muß die Verdrillung auf die Alkylenbrücken zwischen den Spiroeinheiten zurückzuführen sein. Drei der vier Stickstoffatome sind pyramidal umgeben, was bei zwei Diazasilacyclopentenringen zu Pseudo-Briefumschlag-Konformationen führt.^[13] Um die zentrale SiN_4 -Einheit weiter einzuebennen, sind kleinere Ringe erforderlich. Unsere bisherigen Experimente, Tetraazasilafenestrane durch Silylierung von Tetraazacycloalkanen herzustellen, haben noch keine reinen Produkte ergeben.^[14]

Experimentelles

Eine Lösung von **4b** (61 mg, 0.11 mmol) in 50 mL entgastem Benzol wurde unter Rückfluß mit einem Gemisch aus Bu_3SnH (64 mg, 0.22 mmol) und AIBN (10 mg) in 10 mL entgastem Benzol versetzt. Nach 5 h wurde die gleiche Menge an Bu_3SnH -Lösung zugefügt und die Reaktionsmischung ca. 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der chromatographischen Reinigung des Rohproduktes wurde das Gemisch aus **5** und **6** durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt und ergab 10 mg (22%) **5** sowie 20 mg (45%) **6**.

5: Schmp. $180-182^\circ\text{C}$; R_f (Hexan:Diethylether = 40:1) 0.60; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DCCl_3 , TMS; zur Numerierung siehe Schema 1): $\delta = 6.76-6.82$ (m, 4H), $6.64-6.71$ (m, 4H), 4.66 (s, $\text{C20-H}_b + \text{C21-H}_b$, 2H), 4.46 (s, $\text{C20-H}_a + \text{C21-H}_a$, 2H), 3.95 (d, $J = 12.2$ Hz, $\text{C2-H}_a + \text{C11-H}_a$, 2H), 3.71 (dt, $J = 14.3, 3.7$ Hz, $\text{C6-H}_b + \text{C15-H}_b$, 2H), 3.64 (d, $J = 12.5$ Hz, $\text{C2-H}_b + \text{C11-H}_b$, 2H), 3.31 (ddd, $J = 14.5, 12.7, 2.6$ Hz, $\text{C6-H}_b + \text{C15-H}_b$, 2H), 2.40 (dd, $\text{C4-H}_b + \text{C13-H}_b$, $J = 14.34, 5.56$ Hz, 2H), 2.16 (etwa dtt, $\text{C5-H}_b + \text{C14-H}_b$, $J = 13.97, 11.40, 2.57$ Hz, 2H), 1.82 (m, $\text{C4-H}_a + \text{C13-H}_a$, 2H), 1.60 (m, $\text{C5-H}_a + \text{C14-H}_a$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 145.29, 136.51, 135.64, 117.56, 117.49, 112.58, 108.03, 106.91, 50.19, 43.07, 32.47, 26.61$; $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -21.39$; MS(EI): m/z (%): $400(100)$ [M^+], $385(9)$, $371(8)$, $200(12)$, $149(9)$, $137(8)$, $109(9)$, $97(10)$, $81(9)$, $69(8)$, $56(10)$; IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 1480$ (s), 1262 (s), 1228 (vs), 1100 cm^{-1} (vs). C, H, N-Analyse: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}$: C 71.96, H 7.05, N 13.99; gef.: C 71.70, H 7.12, N 13.84.

Eingegangen am 13. August 1998 [Z12285]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 375–376

Stichwörter: Cyclisierungen • Fenestrane • Silicium • Spiroverbindungen • Stickstoff

- [1] a) R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4992–4993; b) R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 181–194.
- [2] W. Luef, R. Keese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. von R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, R. Janoscheck, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 207–225; W. Luef, R. Keese in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: B. Halton), JAI Press, Greenwich, CT, **1993**, S. 229–267; D. Kuck, *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 4, JAI Press, Greenwich, CT, **1998**, S. 81–155. In „Alkaplanen“, einer Familie gespannter polycyclischer Kohlenwasserstoffe, kommen nach Ab-initio-Berechnungen die $\text{C}(\text{C})_4$ -Substrukturen der Planarität am nächsten: J. E. Lyons, D. R. Rasmussen, M. P. McGrath, R. H. Nobes, L. Radom, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1722–1724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1667–1668.
- [4] a) J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron* **1981**, 37, 921–927; b) E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 588–589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 553; c) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**, S. 84; d) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R.

- Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5419–5427; e) M.-B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, J. B. Collins, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2263–2268; f) J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 260–261.
- [5] A. I. Boldyrev, P. von R. Schleyer, R. Keese, *Mendeleev Commun.* **1992**, 93–95. Nach der Röntgenstrukturanalyse enthält das in Lit. [6] beschriebene Silaphthalocyanin tetragonal-planar koordiniertes Silicium. Allerdings ist der Si-N-Abstand mit 1.93 \AA viel größer als in **5** oder für **2** berechnet. Zudem ist die formale Valenz des Siliciumatoms in diesem Silaphthalocyanin zwei und nicht vier.
- [6] M. Aldoshin, O. A. D'yachenko, L. O. Atovmyan, A. N. Chekhlov, M. I. Al'yanyov, *Koord. Khim.* **1980**, 6, 936–944.
- [7] M. Thommen, R. Keese, *Synlett* **1997**, 3, 231–240.
- [8] G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9856–9857.
- [9] K. J. Shea, R. O'Dell, D. Y. Sasaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4699–4702.
- [10] Z. Teng, R. Keese, H. Stoeckli-Evans, *Tetrahedron* **1998**, 54, 10699–10702.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5**: Kristalle von **5** wurden über 6–8 h aus einer CH_2Cl_2 -Lösung bei 500 mbar und $19-21^\circ\text{C}$ erhalten. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}$, $M_r = 400.59$, farblose Blöcke, Kristallabmessungen: $0.6 \times 0.4 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.1412(9)$, $b = 9.8408(6)$, $c = 21.5219(19) \text{ \AA}$, $\beta = 97.513(11)^\circ$, $V = 2129.4(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.250 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 856$, $\mu = 0.128 \text{ mm}^{-1}$. Diffraktometer: Imaging Plate Diffraction System (STOE), 16247 gemessene Reflexe, davon sind 4046 unabhängig. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-90^[15] gelöst und mit SHELXL-97^[16] gegen F^2 verfeinert. $R1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|]$, $wR2 = \{[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/\sum wF_o^4]\}^{1/2}$ – für alle Daten $R1 = 0.0579$, $wR2 = 0.0931$ –, GOF = 0.922, max./min. Restelektronendichte $0.210/-0.276 \text{ e \AA}^{-3}$. Das Atom C15 in einem der SiN_2C_5 -Ringe ist fehlgeordnet (Verhältnis A:B = 0.556:0.444). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102562“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] G. Rong, R. Keese, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1967–1973.
- [13] Die N-Atome weichen von den Ebenen, die jeweils durch die benachbarten zwei C-Atome und das Si-Atom definiert sind, um -0.058 \AA (N1), -0.096 \AA (N7), 0.008 \AA (N10) und -0.118 \AA (N16) ab.
- [14] Die Silylierung von 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan ergab ein Produktgemisch mit einem intensiven MS-Signal bei m/z 224: M. Wollenweber, R. Keese, noch unveröffentlicht.
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467 („SHELXS-90 Program for Crystal Structure Determination“).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.