

# Si-C-Aktivierung

## Synthese von Aminen aus Iminen in der Koordinationssphäre von Silicium – eine überraschende Photoumlagerung von hexakoordinierten Organosilanen\*\*

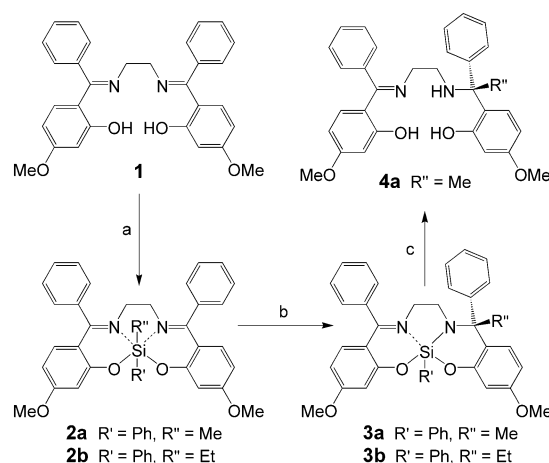
Jörg Wagler, Thomas Doert und Gerhard Roewer\*

Organosilane haben sich als Schlüsselverbindungen für neue Routen in der organischen Synthese erwiesen.<sup>[1]</sup> Die Hyperkoordination des Siliciumatoms spielt bei der Aktivierung der Synthone oft eine entscheidende Rolle.<sup>[2]</sup> Meist werden Komplexe mit einem pentakoordinierten Si-Atom eingesetzt oder als Intermediate postuliert. Die durch die höhere Koordinationszahl hervorgerufene Vergrößerung der Abstände zu allen Donoratomen bewirkt auch eine Aktivierung der sonst relativ reaktionsträgen Si-C-Bindungen. Falls in der hyperkoordinierten Siliciumverbindung außer der Si-C-Bindung nur Si-O- und Si-N-Bindungen zu Chelatliganden geknüpft sind, verkörpert sie das schwächste Glied und neigt daher prinzipiell zur Bindungsspaltung.

Siliciumkomplexe mit Salenliganden eröffnen die Möglichkeit, eine der dativen Si-N-Bindungen unter Abspaltung eines einzähnigen Liganden wie Halogenid vom Si-Atom in eine kovalente Si-N-Bindung umzuwandeln, wie wir am Beispiel pentakoordinierter Si-Komplexe mit Enaminliganden zeigen konnten (Schema 1).<sup>[3]</sup> Eine erste Antwort, inwieweit auch hexakoordinierte Si-Komplexe mit diesen Liganden zugänglich sind, und ob diese sich zur Bildung einer

kovalenten Si-N-Bindung auch unter Aktivierung einer Si-C-Bindung nutzen lassen, geben unsere hier vorgestellten Untersuchungen.

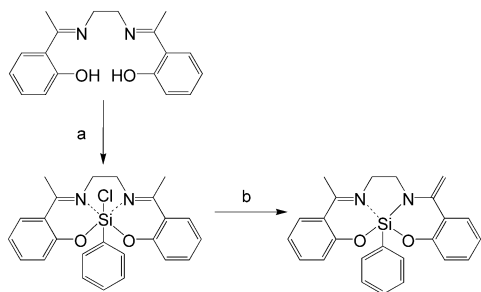
Mit dem Salenliganden **1** (Schema 2) gelang uns die Synthese der Komplexe **2**, in denen das hexakoordinierte Si-



Schema 2. a) THF/R'R''SiCl<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N, b) THF/hν, c) CHCl<sub>3</sub>/MeOH.

Atom zwei organische Substituenten trägt. Während die starren aromatischen Systeme von **1** die Kristallisation der Komplexverbindungen fördern, sollen die flexiblen Methoxygruppen sowohl eine gute Anpassung der Komplexe an eine dichte Kristallpackung garantieren als auch eine hohe Löslichkeit bewirken.

Die aus **1** synthetisierten Verbindungen **2a** und **2b** sind in Chloroform gut löslich und wurden <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Für **2a** und **2b** gelang die Bestimmung der Molekülstrukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.<sup>[4]</sup> Da die Konformationen beider Verbindungen ähnlich sind, ist nur **2b** abgebildet (Abbildung 1).



Schema 1. a) THF/(PhSiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N, b) THF/Et<sub>3</sub>N.

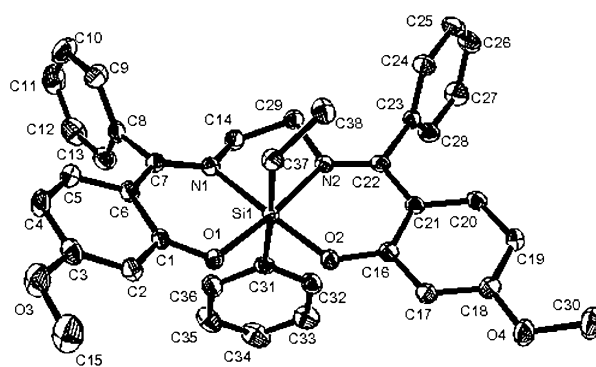


Abbildung 1. Molekülstruktur von Verbindung **2b** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-O1 1.782(1), Si1-O2 1.7667(1), Si1-N1 1.995(2), Si1-N2 1.981(2), Si1-C31 1.971(2), Si1-C37 1.952(2), C7-N1 1.295(3), C22-N2 1.299(3), C1-O1 1.328(2), C16-O2 1.325(2); C31-Si1-C(37) 176.78(9), N1-Si1-O2 174.11(7), N2-Si1-O1 173.86(7), O1-Si1-N1 90.98(7), N1-Si1-N2 82.92(7), O2-Si1-N2 92.86(7), O1-Si1-O2 93.19(7).

[\*] Dipl.-Chem. J. Wagler, Prof. Dr. G. Roewer  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Leipziger Straße 29, 09596 Freiberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 3731-39-4058  
E-mail: gerhard.roewer@chemie.tu-freiberg.de

Dr. T. Doert  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Dresden  
Mommensenstraße 13, 01069 Dresden (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für die Bestimmung der Kristallstrukturen von **2a** und **2b** danken wir Sigrid Goutal, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Dresden (Deutschland).

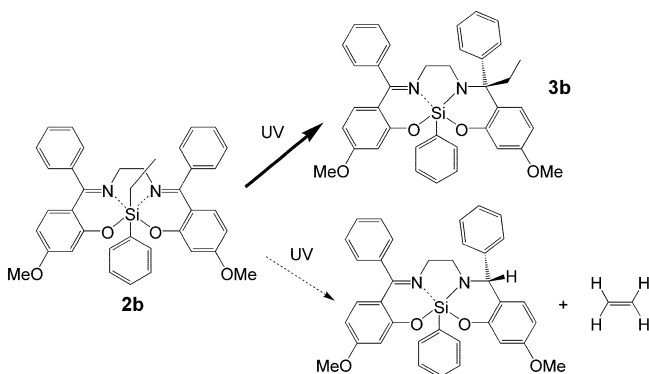
Das Si-Atom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei sich die Donoratome des Salenliganden in äquatorialer Stellung befinden und die beiden organischen Substituenten *trans*-Stellung einnehmen. Die Phenylgruppen des vierzähligen Liganden sind aus sterischen Gründen um fast 90° aus der Äquatorebene herausgedreht.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren bestätigen die Hexakoordination des Siliciums in beiden Fällen. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2a** und **2b** treten jeweils zwei zusätzliche Signale im Bereich für aromatische C-Atome auf. Dies deutet darauf hin, dass die Phenylsubstituenten des Liganden nicht frei drehbar sind, sondern diastereotop *o*- und *m*-Positionen aufweisen.

Durch die Hexakoordination des Si-Atoms wird eine Verlängerung der Si-C-Bindung bewirkt ( $d(\text{Si}-\text{CH}_3) = 1.94 \text{ \AA}$  in **2a**,  $d(\text{Si}-\text{CH}_3) = 1.86 \text{ \AA}$  am pentakoordinierten Si-Atom mit vergleichbaren Donoratomen<sup>[3]</sup>), die in diesem Fall zu einer bemerkenswerten Aktivierung dieser sonst inerten Bindung führt.

Bestrahlung der Komplexe **2a** und **2b** in THF mit UV-Licht führte zur 1,3-Umlagerung jeweils eines Si-gebundenen Organosubstituenten. (Schema 2) Als Hauptprodukte entstanden die racemische Gemische der (*R,S*)/(*S,R*)-Diastereomere von **3a** und **3b**.<sup>[5]</sup> Die resultierende Diastereomerenmische wiesen [(*R,S*),(*S,R*)]:[(*R,R*),(*S,S*)]-Verhältnisse von 15:1 (**3a**) und 6:1 (**3b**) auf. Bemerkenswert hierbei ist die bevorzugte Umlagerung der Alkylgruppen R'.

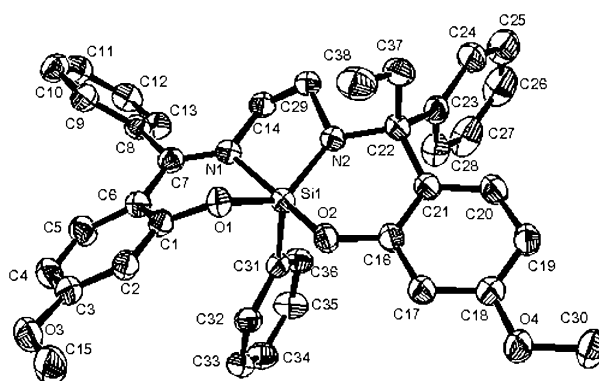
Mit der Umlagerung von **2b** zu **3b** konnte außerdem belegt werden, dass nicht nur Methyl-, sondern auch andere Alkylgruppen in dieser Weise umlagern, ohne dass die  $\beta$ -Hydridübertragung zum Imin-Kohlenstoffatom unter Eliminierung des Olefins dominant wird (Schema 3).<sup>[5]</sup> Die Spal-



Schema 3.

tung einer zweiten Si-C-Bindung wurde nicht beobachtet, was den Schluss zulässt, dass eine kritische Aktivierung der Si-C-Bindung erst am hexakoordinierten Si-Atom erreicht wird.

Die Komplexe **3a** und **3b** wurden durch Umkristallisation gereinigt. Von **3b** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abbildung 2).<sup>[4]</sup> Die Koordinationssphäre um das Si-Atom ist in **3b** verzerrt trigonal bipyramidal. Die dative Si-N-Bindung zum N-Atom in axialer Position ist deutlich länger als die kovalente Si-N-Bindung. Die neue C-N-Einfachbindung ist erheblich länger als in vergleichbare Bindungen in Enamin-Komplexen,<sup>[3]</sup> da das Stickstoffatom in



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von Verbindung **3b** im Kristall (Schwinge- ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-O1 1.701(1), Si1-O2 1.718(1), Si1-N1 2.036(1), Si1-N2 1.733(1), Si1-C31 1.876(2), O1-C1 1.363(2), O2-C16 1.356(2), N1-C7 1.299(2), C7-C6 1.457(2), C7-C8 1.490(2), N2-C22 1.492(2), C37-C22 1.550(2), C23-C22 1.549(2), C22-C21 1.529(2); N1-Si1-O2 171.49(6), O1-Si1-N2 126.61(6), N1-Si1-N2 82.69(6), O1-Si1-C31 109.83(6), N2-Si1-C31 121.64(7), O2-Si1-O1 87.56(5), O2-Si1-N2 97.58(6), O2-Si1-C31 98.46(6).

**3b** nicht in Konjugation mit einem  $\pi$ -Elektronensystem steht. Die Umgebung von N2 ist dennoch annähernd planar (Summe der Bindungswinkel: 358.84°). Bei **3b** handelt es sich um das Racemat des (*S,R*)/(*R,S*)-Enantiomerenpaares, das durch die Wanderung der Ethylgruppe auf der Seite des vierzähligen Liganden entsteht, die im oktaedrischen Komplex **2b** vorbestimmt ist.

Die UV/Vis-Spektren von **2** und **3** zeigen intensive Absorptionen für aromatische Systeme und C=N-Einheiten in den erwarteten Wellenlängenbereichen ( $\lambda = 200\text{--}450 \text{ nm}$ ), in Bezug auf die Photoreaktivität von Reaktant und Produkt sind sie allerdings wenig aussagekräftig. Anzeichen für eine Reversibilität dieser Umlagerung, ob photochemisch oder thermochemisch, wurden nicht beobachtet.

Bei der Solvolyse in wasserfreiem Methanol setzen die neuartigen Komplexe **3** die modifizierten Liganden **4** frei (Schema 2). Dies wurde präparativ durch die Umwandlung von **3a** in **4a** bestätigt. Das bei dieser Solvolyse entstehende Organotrimethoxysilan kann zur  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Bestimmung des nicht umgelagerten Substituenten R' genutzt werden. Bisherige Untersuchungen zu Photoreaktionen von Komplexen mit hyperkoordinierten Si-Atomen zeigten die Photoschaltbarkeit der Koordinationszahl über UV-induzierte *trans-cis*-Isomerisierung von Diazobenzol-liganden.<sup>[6]</sup>

Die hier vorgestellte Photoreaktion eröffnet einen neuen Syntheseweg für Amine. Diese Umlagerung verkörpert eine neuartige Organilyierung mit siliciumorganischen Verbindungen. Sie verläuft in den untersuchten Beispielen erstaunlich effizient und mit bemerkenswerter Stereoselektivität.

## Experimentelles

**1** wurde gemäß Lit. [7] durch Kondensation von 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und Ethylendiamin erhalten.

**2a**·2CHCl<sub>3</sub>: (analog **2b**·2CHCl<sub>3</sub>) Ausbeute: 85.6% **2a**·2CHCl<sub>3</sub>. <sup>29</sup>Si-NMR (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = −171.1 ppm; (60 MHz, CP/MAS): δ<sub>iso</sub> = −169.6 ppm. C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SiCl<sub>6</sub>: C 55.93, H 4.33, N 3.34; gef.: C 56.14, H 4.20, N 3.18.

**2b**·2CHCl<sub>3</sub>: **1** (9.0 g, 18.8 mmol) und Triethylamin (6.0 g, 59.4 mmol) wurden in THF (150 mL) bei 20°C unter Rühren tropfenweise mit Phenylethylchlorosilan (3.95 g, 19.3 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei 0°C wurde das Triethylammoniumchlorid durch Schlenk-Filtration abgetrennt und mit THF gewaschen. Das gelbe Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene eingeeengt, der Rückstand wurde in 30 mL Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur gelagert. Dabei bildeten sich Kristalle, die nach 1 Woche durch Filtration isoliert, mit 15 mL Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 10.2 g (12.0 mol, 63.8%) **2b**·2CHCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.01 (s, 5H, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.0–3.2 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 6H, -O-CH<sub>3</sub>), 6.1–7.8 ppm (m, 21H, Aryl). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.2 (-CH<sub>3</sub>), 23.0 (Si-CH<sub>2</sub>), 48.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.3 (-O-CH<sub>3</sub>), 16 Signale für aromatische C-Atome, 170.2 ppm (C=N). <sup>29</sup>Si-NMR (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = −169.6 ppm. C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SiCl<sub>6</sub>: C 56.42, H 4.50, N 3.29; gef.: C 57.03, H 4.57, N 3.55.

**2b**·**2b**·2CHCl<sub>3</sub> (4.15 g) wurden 1 h in 50 mL siedendem *n*-Hexan gerührt, wobei die kompakten gelben Kristalle zu einem hellgelben Pulver zerfielen. Dieses Pulver wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. (3.05 g, 4.98 mmol). Schmp. 181°C. C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si: C 74.48, H 5.92, N 4.57; gef.: C 73.81, H 6.13, N 4.52.

**2a**: (analog **2b**) Schmp. 218°C. C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si: C 74.22, H 5.72, N 4.68; gef.: C 73.73, H 5.77, N 4.62.

**3a**, **3b**: Die Photoreaktion wurde mit einer Quecksilber-Mitteldruck-Tauchlampe (λ<sub>max</sub> = 365–436 nm) in einem 150-mL-Reaktor bei ca. 15°C durchgeführt. Die Lösungen/Suspensionen der Reaktanten in je 130 mL THF wurden wie folgt bestrahlt: **3a**: 6.07 g **2b**·2CHCl<sub>3</sub>, 5 h; **3b**: 4.17 g **2b**·2CHCl<sub>3</sub>, 5 h. Die Produktlösungen wurden im Vakuum eingeeengt.

**3a**·2CHCl<sub>3</sub>: Das Rohprodukt wurde aus Chloroform/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 1.9 g (2.27 mmol, 31.3%). Schmp. 198°C (Umkristallisation unter CHCl<sub>3</sub>-Abgabe ab 70°C). <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten ähnlich **3b**. <sup>29</sup>Si-NMR (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = −113.3 ppm. C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SiCl<sub>6</sub>: C 55.93, H 4.33, N 3.34; gef.: C 57.68, H 4.63, N 3.46.

**3b**·2CHCl<sub>3</sub>: Das Rohprodukt wurde aus Chloroform/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2.40 g (2.82 mmol, 57.6%).

**3b**: **3b**·2CHCl<sub>3</sub> wurde aus 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on umkristallisiert. Schmp. 239°C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.05–2.15 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.4–2.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.8–2.95 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.1–3.2 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.45–3.55 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.66 (s, 3H, -O-CH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, -O-CH<sub>3</sub>), 6.05–7.75 ppm (m, 21H, Aryl). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.3 (CH<sub>3</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 43.3, 52.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.0, 55.8 (-O-CH<sub>3</sub>), 69.5 (N-C-(Ar, Ar, Me)), 26 Signale für aromatische C-Atome, 170.0 ppm (C=N). <sup>29</sup>Si-NMR (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = −114.5 ppm. C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si: C 74.48, H 5.92, N 4.57; gef.: C 74.18, H 5.45, N 5.00.

**4a**: **3a**·2CHCl<sub>3</sub> (0.51 g, 0.609 mmol) wurde in Chloroform (5 mL) gelöst und mit Methanol (0.3 mL) versetzt. Nach 1 Tag wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand aus Methanol (2 mL) umkristallisiert, filtriert, mit 0.5 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.20 g (0.403 mmol, 66.2%). Schmp.: 235°C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.4–2.5 (m, 1H, NH), 2.65–2.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.35–3.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3H, -O-CH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3H, -O-CH<sub>3</sub>), 6.15–7.50 (m, 16H, Aryl), 11.98 (s, 1H, OH), 15.74 ppm (s, 1H, OH). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.4 (CH<sub>3</sub>), 42.9, 50.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.2, 55.3 (-O-CH<sub>3</sub>), 63.8 (N-C(Ar, Ar, Me)), 20 Signale für aromatische C-Atome, 175.2 ppm (C=N). C,H,N-

Analyse (%): ber. für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C 74.98, H 6.49, N 5.64; gef.: C 74.78, H 6.56, N 5.68.

Eingegangen am 5. November 2003 [Z53267]

**Stichwörter:** Hypervalente Verbindungen · Photochemie · Schiff-Basen · Silicium · Umlagerungen

- [1] T. Hiyama in *Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. 10, S. 421–453; J.-Y. Lee, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5616–5617; S. E. Denmark, R. F. Sweis, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 835–846.
- [2] R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448; R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1432–1455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1376–1398; D. Kost, B. Gostevskii, N. Kocher, D. Stalke, I. Kalikhman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1053–1056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1023–1026; K. Peveling, M. Schürmann, R. Ludwig, K. Jurkschat, *Organometallics* **2001**, *20*, 4654–4663; U. Pätzold, G. Roewer, U. Herzog, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 147–152; U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 221; C. Strohmman, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63–71.
- [3] J. Wagler, U. Böhme, G. Roewer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1825–1827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1732–1734.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: Die Messungen wurde mit einem ENRAF-NONIUS-Kappa-CCD-Diffraktometer (**2a**·2CHCl<sub>3</sub> und **2b**·2CHCl<sub>3</sub>) bzw. STOE IPDS2 (**3b**) mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Direkten Methoden, die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als reitend isotrop verfeinert. Zur Lösung und Verfeinerung der Strukturen gegen F<sup>2</sup> wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 eingesetzt (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1986–1997**). a) **2a**·2CHCl<sub>3</sub>: C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SiCl<sub>6</sub>, M<sub>r</sub> = 837.49, gelbe Kristalle, 0.53 × 0.34 × 0.24 mm, a = 9.804(1), b = 10.851(1), c = 19.372(2) Å, α = 98.20(1), β = 102.44(1), γ = 96.00(1)°, V = 1972.3(3) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.410 g cm<sup>−3</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 50°, F(000) = 864, μ = 0.509 mm<sup>−1</sup>, Absorptionskorrektur: Multi-Scan-Methode (MULABS), Z = 2, triklin, P1̄, λ = 0.71073 Å, T = 198(2) K, 50747 gemessene Reflexe (−11 ≤ h ≤ 11, −12 ≤ k ≤ 12, −23 ≤ l ≤ 23), 6887 unabhängige und 5652 beobachtete Reflexe mit F<sub>o</sub> = 2σ(F<sub>o</sub>), 578 Parameter, R = 0.0512, wR<sub>2</sub> = 0.0998 (alle Reflexe), min./max. Restelektronendichte = 0.312/−0.327 e Å<sup>−3</sup>. b) **2b**·2CHCl<sub>3</sub>: C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SiCl<sub>6</sub>, M<sub>r</sub> = 851.51, gelbe Quader, 0.65 × 0.44 × 0.40 mm, a = 9.853(1), b = 10.758(1), c = 19.626(3) Å, α = 96.73(1), β = 102.73(1), γ = 94.70(1)°, V = 2002.7(4) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.412 g cm<sup>−3</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 50°, F(000) = 880, μ = 0.502 mm<sup>−1</sup>, Absorptionskorrektur: Multi-Scan-Methode (SADABS), Z = 2, triklin, P1̄, λ = 0.71073 Å, T = 198(2) K, 52203 gemessene Reflexe (−11 ≤ h ≤ 11, −12 ≤ k ≤ 12, −23 ≤ l ≤ 23), 7032 unabhängige und 5571 beobachtete Reflexe mit F<sub>o</sub> = 4σ(F<sub>o</sub>), 523 Parameter, R = 0.0578, wR<sub>2</sub> = 0.1052 (alle Reflexe), min./max. Restelektronendichte = 0.637/−0.644 e Å<sup>−3</sup>. c) **3b**: C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si, M<sub>r</sub> = 612.78, gelbe Kristalle, 0.244 × 0.111 × 0.049 mm, a = 15.575(1), b = 12.499(1), c = 17.312(1) Å, β = 110.798(3)°, V = 3150.4(3) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.292 g cm<sup>−3</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 50°, F(000) = 1296, μ = 0.119 mm<sup>−1</sup>, Absorptionskorrektur: Integration (STOE X-RED), Z = 4, monoklin, P2<sub>1</sub>/c, λ = 0.71069 Å, T = 200(1) K, 30607 gemessene Reflexe (−18 ≤ h ≤ 18, −14 ≤ k ≤ 14, −19 ≤ l ≤ 20), 5524 unabhängige und 3922 beobachtete Reflexe mit F<sub>o</sub> = 4σ(F<sub>o</sub>), 413 Parameter, R = 0.0542, wR<sub>2</sub> = 0.0847 (alle Reflexe), min./max. Restelektronendichte = 0.256/−0.211 e Å<sup>−3</sup>. CCDC-220950 (**2a**·2CHCl<sub>3</sub>), CCDC-220949 (**2b**·2CHCl<sub>3</sub>) und

CCDC-220951 (**3b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

- [5] Nach der Bestrahlung wurden bereits von den Rohprodukten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Diese bestätigen den vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung. Der Anteil der Signale für das Hauptprodukt der Umlagerung (das Diastereomerenmisch) liegt in beiden Fällen bei  $> 95\%$ . Eine  $\beta$ -Hydrid-Übertragung unter Ethen-Eliminierung tritt bei der Bestrahlung von **2b** als untergeordnete Nebenreaktion auf. Das siliciumhaltige Produkt dieser Reaktion konnte durch ein drittes Signal im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = -114.8$  ppm) sowie ein Signal bei  $\delta = 4.9$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (übertragenes H-Atom) des Rohproduktes in Spuren ( $< 5\%$ ) detektiert werden.
- [6] N. Kano, F. Komatsu, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10778–10779.
- [7] U. Dinjus, H. Stahl, E. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464*, 37–44.