

Reaktionen mit Radikalanionen, I

Synthese offenkettiger und cyclischer, silylierter 1,2-Ethendiamine*Heindirk tom Dieck*, Barbara Bruder und Klaus-Dieter Franz*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 7. April 1982

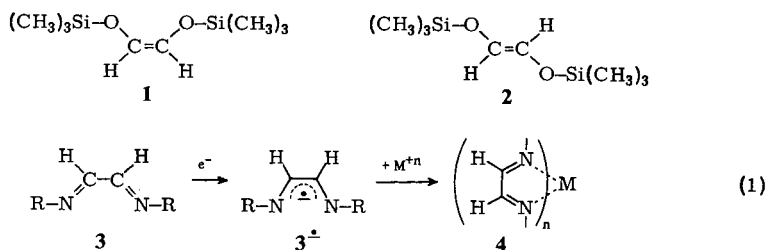
Durch Reduktion der Glyoxaldiimine $RN=CH-CH=NR$ (**3a**: $R = \textit{tert}$ -Butyl; **3b**: $R = 2,6$ -Xylyl) erhältliche Radikalanionen $3^{\cdot-}$ reagieren mit Chlortrimethylsilan, Dichlordimethylsilan und Dichlormethylsilan zu offenkettigen *N*-mono- bzw. *N,N'*-disilylierten En-diaminen **6**, **8**, **9** bzw. zu cyclischen Diazasilacyclopenten **10**, **11**, **13**. C-Silylierung wird nur als Nebenreaktion beobachtet. ^{13}C -NMR-, IR- und PE-Daten belegen eine nicht-planare *E*-Konfiguration für **8** und *Z*-Konfiguration für **6**. Die planaren Heterocyklen **10** und **13** bilden in Übereinstimmung mit den MS-Daten und der geringen 1. Ionisierungsenergie stabile, delokalisierte Radikalkationen, die ESR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Reactions with Radical Anions, I**Synthesis of Acyclic and Cyclic Silylated 1,2-Ethenediamines**

Reactions of radical anions $3^{\cdot-}$ obtained by the reduction of glyoxal diimines $RN=CH-CH=NR$ (**3a**: $R = \textit{tert}$ -butyl; **3b**: $R = 2,6$ -xylyl) with chlorotrimethylsilane, dichlorodimethylsilane, and dichloromethylsilane afford acyclic *N*-mono and *N,N'*-disilylated ene-diamines **6**, **8**, **9**, and cyclic diazasilacyclopentenes **10**, **11**, **13**, respectively. C-Silylation is a minor side-reaction. ^{13}C NMR, IR, and PE data are consistent with a non-planar *E*-configuration for **8** and *Z*-configuration for **6**. In agreement with MS data and the very low 1. ionisation potentials, the planar heterocycles **10** and **13** on oxidation yield stable, delocalized radical cations, which are characterized ESR-spectroscopically.

Während durch reduktive Kopplung von Ameisensäureestern in Gegenwart von Chlortrimethylsilan sowohl das (*Z*)-1,2-Bis(trimethylsiloxy)ethen (**1**) als auch durch Photoisomerisierung daraus das *E*-Analoge **2** erhältlich sind¹⁾, wurden entsprechende silylierte 1,2-Ethendiamine bisher nicht dargestellt.

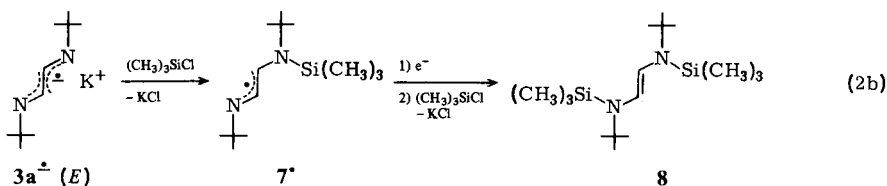
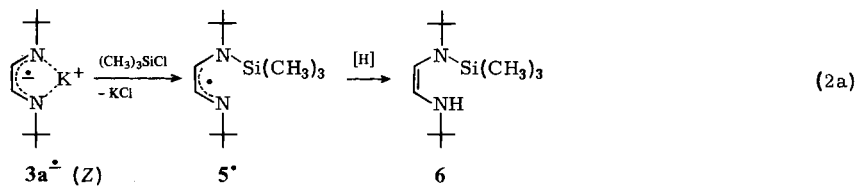
1,2-Ethandiylidendiamine $RN=CH-CH=NR$, **3**, die Kondensationsprodukte von Glyoxal mit 2 mol primärem Amin, lassen sich, wie wir gezeigt haben²⁾, zu stabilen Radikalanionen $3^{\cdot-}$ ähnlich den von Russell untersuchten Semidionen³⁾ reduzieren. Solche Anionen ermöglichen nun nicht nur eine direkte reduktive Synthese von 1,4-Diaza-1,3-dienkomplexen **4**⁴⁾, sondern können auch als Nucleophile reagieren. Im folgenden berichten wir über Reaktionen mit Chlorsilanen.



Umsetzung von $3a^\bullet$ und $3b^\bullet$ mit Chlortrimethylsilan

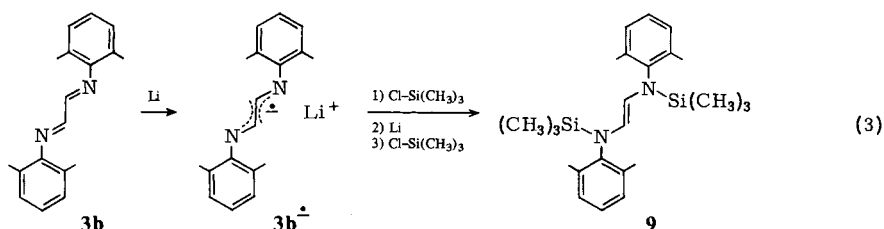
Die Ausgangsverbindungen **3a** und **b** werden leicht und in guter Ausbeute aus Glyoxal und *tert*-Butylamin bzw. 2,6-Dimethylanilin gewonnen⁴⁾.

Bei der Reduktion von **3a** mit Kalium in THF erhält man nach Ausweis des ESR-Spektrums in wechselnden Konzentrationen sowohl das *Z*-Radikalanion $3a^\bullet$ (als K-Komplex) als auch das *E*-Radikalanion²⁾. Beide reagieren mit Chlortrimethylsilan unter Abspaltung von Kaliumchlorid rasch zu den neutralen Radikalen **5**[•] bzw. **7**[•] weiter.



Ein Radikal mit einer dominierenden ^{14}N -Kopplung (Triplet, $a_N = 1.48$ mT) wird unmittelbar nach der Umsetzung von $3a^\bullet$ (*E*) ESR-spektroskopisch beobachtet. Während **5**[•] für eine weitere Silylierung zu sperrig zu sein scheint und (z. B. über eine Abstraktionsreaktion) zu **6** abreagiert, nimmt **7**[•] ein weiteres Elektron auf und reagiert alsbald zu **8** ab. Elektronendonator für die Reduktion $7^\bullet \rightarrow 7^-$ kann außer überschüssigem Kalium auch $3a^\bullet$ sein. Geht man nämlich von $3a^\bullet$ ohne zusätzliches Kalium und molaren Mengen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ aus, findet man nach Ende der Reaktion **8** und **3a** in etwa gleichen Mengen. Man erhält die Verbindungen **6** und **8** bei Destillation unter strikter Inertgasatmosphäre als praktisch farblose Flüssigkeiten, sonst sind sie oft auch schon im Kondensationsbereich strohgelb.

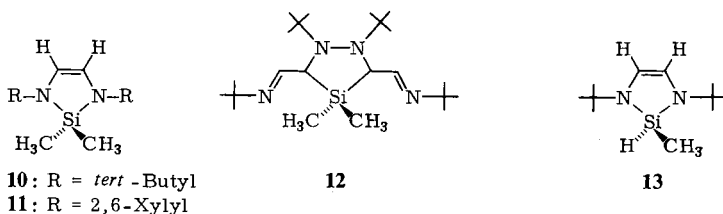
Aus **3b** wird in THF durch nacheinander erfolgende Zugabe von 1 mol Lithium, 1 mol Chlorsilan, dann wieder 1 mol Lithium und nach Abreaktion wieder 1 mol Chlorsilan **9** synthetisiert, welches in farblosen Nadeln kristallisiert.



Ein 6-analoges Monosilylprodukt wird nicht isoliert; allerdings sind *N*-aromatisch substituierte Radikalanionen $3^{\bullet-}$ auch weniger (*Z*)/(*E*)-konfigurationsstabil⁵⁾. Versuche mit anderen aliphatischen Glyoxal-diiminen **3** (z. B. R = Isopropyl; 1-Isopropyl-2-methylpropyl) führen laut NMR zwar zu ähnlichen Reaktionsrohprodukten, die allerdings bei Versuch der Destillation zerfallen^{6a,b)}.

Reaktion mit Dichlordimethylsilan

Die Radikalanionen $3a^{\bullet-}$ und $3b^{\bullet-}$ reagieren in THF mit einem zusätzlichen mol Alkalimetall und Dichlordimethylsilan zu den entsprechenden cyclischen Verbindungen **10** und **11**, *N,N'*-disubstituierten 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopenten⁷⁾.



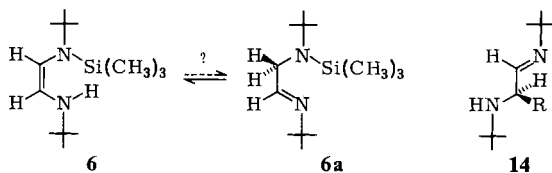
Während *Kummer* und *Rochow*⁸⁾ bereits 1963 erstmals ein aus *N*-substituierten *o*-Phenylendiaminen erhältliches 2-Silabenzimidazolin beschreiben, sind einfache Derivate des C-unsubstituierten Grundkörpers bisher nicht bekannt.

Bei den Reaktionen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurden nur *N*-silylierte Verbindungen aufgefunden (**6**, **8**, **9**), hier wird hingegen in geringer Menge neben **10** auch das C-silylierte **12** isoliert. Elektrophiler Angriff am C-Atom der Radikalanionen $3^{\bullet-}$ unter Bildung von Verbindungen vom Typ **14** ist dagegen der Hauptreaktionsweg mit Alkylhalogeniden^{6a)}. Mit Dichlormethylsilan, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, wird problemlos **10**-analoges **13** erhalten, während weder bei Verwendung von Dichlordiphenylsilan noch bei Einsatz von Diiminen **3** mit sekundären *N*-Alkylgruppen einfache Folgeprodukte isoliert werden konnten^{6a,b)}. Das überrascht insofern, als **10** thermisch ungewöhnlich stabil ist und ohne Zersetzung mehrere Stunden auf über 160°C erhitzt werden kann.

Spektroskopische Eigenschaften und Struktur

Die disilylierte Verbindung **8** muß aus sterischen Gründen in der *E*-Konfiguration vorliegen; entsprechend der zunächst angenommenen C_{2h} -Symmetrie sind die NMR-Spektren erwartungsgemäß einfach (¹H-NMR: $\delta = 0.15, 1.2$ und 5.5 (9:9:1) in CDCl_3). Das Signal für die olefinischen Protonen bei relativ hohem Feld ist für die *trans*-planare 1,2-Ethendiamin-Gruppe charakteristisch (**9**: $\delta(=\text{CH}) = 5.3$).

Im monosilylierten Produkt **6** sind die *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.1$ und 1.2) und die olefinischen Protonen ($\delta = 4.7$, $J_{vic} = 6$ Hz; 5.7 , zusätzlich $J_{(HN-CH)} = 13$ Hz) nicht mehr äquivalent. Die vicinale Kopplung deutet auf eine *Z*-Konfiguration von **6**, das Tautomere **6a** wird im ^1H -NMR nicht gefunden. Einen charakteristischen Unterschied zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren von **6**, **8** und **10**. Der Iminkohlenstoff in **8** zeigt ein olefinisches C-Signal bei $\delta = 126.9$; in **6** tritt neben einem Signal bei $\delta = 130.0$ ein stark hochfeldverschobenes Signal bei $\delta = 106.3$ auf, was auf eine veränderte Geometrie an einem der beiden N-Atome hindeutet. Im cyclischen, planaren **10** findet man schließlich ein Signal bei $\delta = 112.7$. δ -Werte um 100 sind für die β -C-Atome in Enaminen typisch, die α -C-Werte liegen bei $140 - 150^9$.



Eine strukturelle Besonderheit wird für **6** auch durch das IR-Spektrum nahegelegt, das neben Banden bei 1642 (m) und 1628 (m) eine sehr breite N–H-Valenzbande um 3320 cm^{-1} zeigt. Für **8** wird im Raman-Spektrum die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Frequenz bei 1656 cm^{-1} gefunden, im IR allerdings auch schwache Banden bei 1649 , 1642 , 1629 , 1623 und 1617 cm^{-1} (Oberschwingungen Si–CH₃ und $\nu(\text{C}=\text{C})$). Verbindungen vom Typ **14** zeigen übrigens immer eine scharfe $\nu(\text{N} - \text{H})$ -Bande um 3300 cm^{-1} ^{6a}. Die Möglichkeit nicht coplanarer Konformationen der *N*(*t*-Bu)(SiMe₃)-Gruppen in **6** und **8** wird auch durch die UV-Photoelektronenspektren erhärtet (s. u.). Die Struktur der Verbindungen **10**, **11** und **13** als cyclische, hochsymmetrische silylierte Endiamine geht aus den NMR-Spektren klar hervor, die charakteristische Verschiebung der olefinischen Protonen (δ ca. 5.7) wird wieder beobachtet. $\delta(\text{Si} - \text{H})$ in **13** beträgt 5.9 (CDCl₃); eine long-range-Kopplung $\text{H} - \text{Si} - \text{N} - \text{CH} =$ von ca. 1 Hz wird gleichfalls gefunden.

Das als Nebenprodukt auftretende C-silylierte **12** zeigt ^1H -NMR-spektroskopisch weitgehende Ähnlichkeit mit **14**. In **12** erscheinen die beiden C-ständigen H-Atome der ursprünglichen Glyoxaleinheit aus **3a** jetzt als Dublettstruktur ($\delta(=\text{CH}) = 7.6$, $\delta(-\text{CH}-\text{Si}) = 3.8$, $J_{vic} = 5.5$ Hz; entsprechend für **14** mit R = *tert*-Butyl: $\delta = 7.7$ und 2.9 , $J_{vic} = 6.0$ Hz). In den IR-Spektren der cyclischen Produkte tritt neben der charakteristischen $\nu(\text{C} - \text{H})$ -Bande bei 3100 cm^{-1} nun auch deutlicher die intensive Bande der C=C-Schwingung bei $1610 - 1630\text{ cm}^{-1}$ in Erscheinung, die an gleicher Stelle im Raman-Spektrum zu finden ist. Für **12** wird die vorgeschlagene Konstitution als 1,2-Diaza-4-silacyclopentan auch durch das Fehlen der für **14** charakteristischen NH-Bande erhärtet.

Photoelektronenspektren und Radikalkationen

Wie erwartet zeigen die Verbindungen **6**, **8**, **10** und **13** im He(I)-Photoelektronenspektrum als 1,2-Ethendiamine niedrige erste Ionisierungsenergien. Nach CNDO-Rechnungen ¹⁰ entsprechen sowohl bei den offenkettigen (**6**, **8**) als auch bei den cyclischen Verbindungen (**10**, **13**) die drei höchsten besetzten Orbitale den π -Orbitalen π_3 , π_2 und

π_1 , letzteres fällt allerdings bereits mit Si–C, Si–N- σ -Orbitalen zusammen. In Tab. 1 sind die ersten vier PE-Banden der Verbindungen zusammengestellt, die einen charakteristischen Unterschied zwischen offenkettigen und cyclischen Vertretern deutlich machen. Die Differenz der ersten Ionisierungsenergien $\Delta 1 = |IE_1 - IE_2|$ ist für cyclische Verbindungen etwa dreimal so groß wie für **8** bzw. **6**; ebenso ist $\Delta 2 = |IE_2 - IE_3|$ für letztere kleiner.

Tab. 1. Photoelektronenspektroskopische Daten der 1,2-Ethendiamine (eV)

Nr.	IE_1	$\Delta 1$	IE_2	$\Delta 2$	IE_3	IE_4
6	7.00	0.9	7.90	1.25	9.15	10.0
8	7.20	0.8	8.0	1.2	9.2	10.2
10	6.30	2.45	8.75	1.55	10.3	11.1
13	6.40	2.35	8.75	1.70	10.45	10.85

Es ist zwar nicht zulässig, das π -System auf die N–C–C–N-Einheit zu beschränken, da ESR-spektroskopisch in den Radikalkationen **10**⁺ und **13**⁺ hyperkonjugative Wechselwirkungen sehr deutlich sind (s. u.). Doch kann weder der Grad der Silylierung des Systems, vergleicht man **6** mit **10**, noch die *Z*- bzw. *E*-Konfiguration an der Doppelbindung für die unterschiedlichen Δ -Werte verantwortlich sein (vgl. z. B. die annähernd gleiche n_+/n_- -Aufspaltung in *Z*- und *E*-1,2-Dionen¹¹⁾). Vielmehr muß es sich um eine unterschiedliche Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Aminosubstituenten über die C=C-Bindung handeln, m. a. W. um eine unterschiedliche Konformation. Da die Fünfringverbindungen **10**, **13** aus sterischen Gründen praktisch planar sein müssen, liegt es daher nahe, bei **8** eine Verdrillung der N(sp²)-Substituenten aus der NCCN-Ebene anzunehmen. Diese müßte beim als *Z*-konfiguriert angenommenen **6** zumindest für die NR(SiMe₃)-Gruppe schon aus sterischen Gründen postuliert werden. Diese aus den PE-Spektren (s. Abb. 1) geschlossene Annahme wird durch die IR- und ¹³C-NMR-Befunde gestützt.

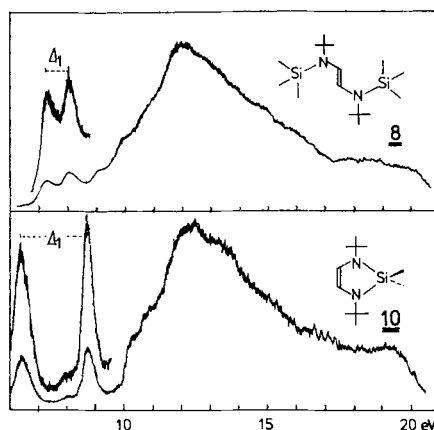


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektren von **8** und **10**

Die ungewöhnlich niedrigen ersten Ionisierungsenergien von 6.3 – 6.4 eV für **10** bzw. **13** legen nahe, daß diese Verbindungen stabile Radikalkationen bilden können¹²⁾. Hierzu werden die Verbindungen mit einer Lösung von Aluminiumchlorid in absolutem Dichlormethan, mit der im allgemeinen Systeme mit Ionisierungsenergien < 8.0 eV oxidierbar sind¹²⁾, im ESR-Rohr zur Reaktion gebracht. Es lassen sich so mühelos Kationen $10^{+\bullet}$ und $13^{+\bullet}$ erzeugen, die bei Raumtemperatur unter Argon auch nach 1 Tag unverändert sind. In Tab. 2 werden die gefundenen Kopplungskonstanten der hochaufgelösten Spektren mit ähnlichen Systemen verglichen. Im Prinzip müssen die Kationenspektren der Verbindungen **10** und **13** denen der Anionen von Diazadienkomplexen^{2,13)} ähneln, da in beiden das π_3 -Orbital des Vierzentren- π -Systems N – C – C – N einfach besetzt ist. In Abb. 2 ist das gemessene und berechnete ESR-Spektrum von $13^{+\bullet}$ wiedergegeben, dessen Erscheinungsbild durch die dominante H-Kopplungskonstante a_{H-Si} geprägt ist (1.75 mT). Diese zeigt unter Berücksichtigung der Kopplungskonstanten $a_{29Si^{+\bullet}}$, die durch Randverstärkung gefunden werden, starke hyperkonjugative Wechselwirkung an.

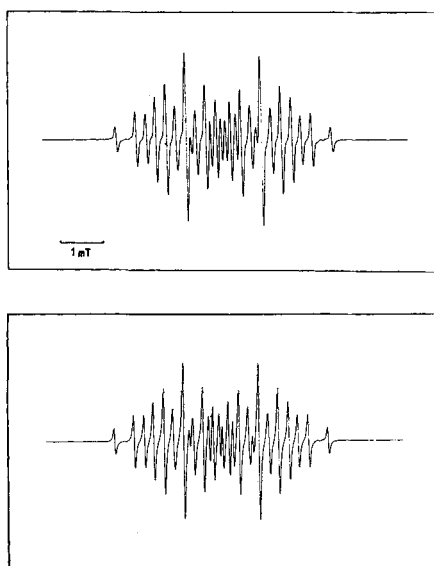
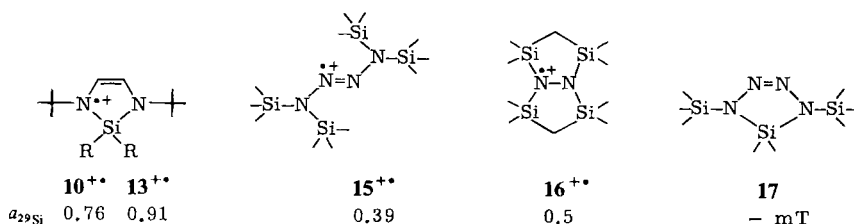


Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikalkations $13^{+\bullet}$. Oben: experimentell in CH_2Cl_2 bei 20°C; unten: berechnet mit den Parametern aus Tab. 2



a_{Si} ist deutlich größer als im Radikalkation des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens **15**¹⁴⁾ oder in dem planaren Kation eines Tetrasilylhydrazins **16**¹⁵⁾. Das **10**-analoge Tetraazasilacyclopenten **17** zersetzt sich unter den Bedingungen der Oxidation leider¹⁴⁾, andererseits konnten wir aus **8** nur Kationenspektren von Folgeprodukten erhalten^{6a)}.

Tab. 2. Vergleich der ESR-Kopplungskonstanten von 5 π -Elektronen-Diaza-Systemen (in mT)

Verbindung	a_{N}	$a_{\text{H}} (= \text{CH})$	a_{M}	Lit.
3a [•] (E) K ⁺	0.56	0.44	—	2) a)
3a [•] (Z) K ⁺	0.56	0.44	0.15	2) a)
3a [•] (Z) Li ⁺	0.52	0.52	0.134	5) a)
[(3a)Mo(CO) ₄] [•] K ⁺	0.71	0.42	0.29	5) a)
[(3a)Cr(CO) ₄] [•] K ⁺	0.745	0.405	0.390	5) a)
10 ⁺⁺	0.460	0.695	0.755	b)
13 ⁺⁺	0.455	0.703	0.910	b)

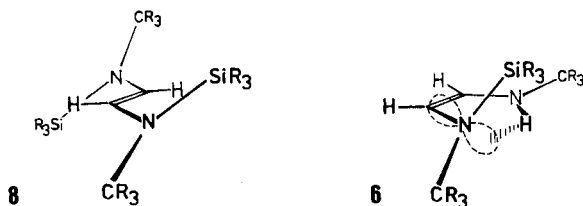
a) In 1,2-Dimethoxyethan, 25 °C. — b) In Dichlormethan, Oxidation mit AlCl₃, nicht bekanntes Gegenion, 25 °C.

Benutzt man den für Radikalkationen bewährten Wert $Q^{\text{H}}(\text{M}^{++}) = 3.5 \text{ mT}^{16)}$ in der McConnell-Beziehung¹⁷⁾ zur Errechnung der Spindichte, ergibt sich für $\rho_{\pi}(\text{C})$ ein Wert von 0.2 bzw. ein Restwert von $\rho_{\pi} = 0.3$ für die $-\text{NR}(\frac{\text{Si}}{2})$ -Einheit.

Benutzt man umgekehrt den von Gerson, Bock et al. angegebenen Wert von $Q^{\text{Si}}(\text{M}^{\bullet})$ von 2.3 mT in einer McConnell-ähnlichen Beziehung, kommt man — bei zwei benachbarten, gleichwertigen π -Zentren — auf einen $\rho_{\pi}(\text{N})$ -Wert von nur 0.16 (für **10**) bzw. 0.20 (für **13**). Allerdings gilt dieser Wert für C(π)–Si-Systeme. Der große Wert $a_{\text{H-Si}}$ in **13** kann jedenfalls nur über eine hyperkonjugierte Wechselwirkung im Sinne einer Heller-McConnell-Beziehung¹⁸⁾ gedeutet werden, doch fehlen hier für einen Si-ständigen Wasserstoff entsprechende Vergleichsdaten.

Schlußfolgerungen

Bei den leicht in einer Eintopfreaktion aus **3**, Alkalimetall und Chlorsilanen erhältlichen 1,2-Ethendiaminen handelt es sich um sehr elektronenreiche, leicht oxidierbare Verbindungen, die nur im Falle ihrer cyclischen Vertreter **10**, **11** und **13** planare 4-Zentren-6 π -Elektronensysteme darstellen. PE-, ¹³C-NMR- und IR-Daten legen für die offenkettigen Verbindungen eine deutliche Verdrillung um die =C–N-Bindung und damit eine deutlich reduzierte n(N)– $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Wechselwirkung nahe. Während für das E-konfigurierte **8** mehrere Konformere ähnlicher oder gleicher Energie denkbar sind, die für die geringe IR-Aktivität der C=C-Valenzschwingung verantwortlich sein können, postulieren wir für das monosilylierte **6** eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung. Nach Ausweis der ¹³C-NMR-Spektren sollte in **6** die NHR-Gruppe etwa coplanar mit dem C=C-System sein und eine H-Brückenbindung zum Stickstoff der C–N-verdrillten N(R)Si-Gruppe ausbilden, während in **8** beide N(R)Si-Gruppen aus der Ebene gedreht sein sollten, wodurch sich die Abschirmung der sp²-C-Atome vom Bereich des Enamin- β -C in Richtung auf normalen olefinischen Charakter verändert (Abb. 3).

Abb. 3. Nichtplanare Konformationen von **8** und **6**

Geht man vereinfachend davon aus, daß die Wechselwirkung zwischen den NRR' -Substituenten über das $\text{C}=\text{C}-\pi$ -System durch die Differenz von 1. und 2. Ionisierungsenergie (nach Rechnung überwiegend n_+ und n_- -Charakter) oder durch die Differenz von 1. Ionisierungsenergie und Schwerpunkt der drei obersten π -Orbitale beschreibbar ist, müßte der Verdrehungswinkel (zwischen einer NRR' -Gruppe und dem $\text{C}=\text{C}-\pi$ -System) in **8** zwischen 22° (erste Annahme) und 35° (zweite Annahme) liegen. Das legt nahe, daß das sterisch vergleichbare, im festen Zustand planare Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen¹⁹ in der Gasphase oder in Lösung gleichfalls nicht planar sein muß.

Der *BASF Aktiengesellschaft* und der *BAYER AG* sei für die Überlassung von Chemikalien, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen und Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre vorgenommen. — ^1H -NMR-Spektren: Varian T 60 Spektrometer; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker XH 90 Spektrometer; IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrograph 325; Massenspektren: CH 7 Varian MAT; Photoelektronenspektren: Perkin-Elmer PS 15; ESR-Spektren: Varian E 9 ESR-Spektrometer.

Die Darstellung von 1,2-Ethandiylidendiaminen (Diazadienen) **3**, ihre Reduktion zu Radikalanionen $3^{\cdot-}$ und die Synthese von Komplexen **4** wurden bereits beschrieben^{2,4,13}.

2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-3,6-diaza-4-octen (**8**) und 2,2,7,7-Tetramethyl-3-(trimethylsilyl)-3,6-diaza-4-octen (**6**): 55.1 g (0.33 mol) Glyoxal-bis(*tert*-butylimin) werden in 500 ml absol. THF mit 12.8 g (0.33 mol) Kalium in Stückchen versetzt, bis alles zum rotbraunen $3a^{\cdot-}$ abreagiert hat. Dann tropft man unter Kühlung zunächst 41.8 ml (0.33 mol) Chlortrimethylsilan zu. Nach 6 h gibt man zur hellgelben Reaktionslösung ein zweites Äquivalent Kalium (12.8 g) und nach 1 h erneut 1 Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Gebildetes Kaliumchlorid wird nach Abreaktion durch Zentrifugieren entfernt; nach Abziehen des THF wird i. Vak. destilliert. **6**: Sdp. $55^\circ\text{C}/0.1$ Torr; **8**: Sdp. $75 - 80^\circ\text{C}/0.1$ Torr. Die Ausbeute an **6** schwankt zwischen 5 – 15%, Hauptfraktion ist **8** mit ca. 52 – 62 g (50 – 60%).

6: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.1 (Si-CH₃), 1.1 und 1.2 (C-CH₃), 4.7 (d, J = 6 Hz, SiN-CH=), 5.7 (dd, J = 6, J' = 13 Hz, HN-CH=). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 3.7 (Si-CH₃), 30.1 und 32.4 (C-CH₃), 49.9 (HN-C(CH₃)₃), 54.7 (Si-N-C(CH₃)₃), 106.3 (HN-C=), 130.0 (SiN-C=). — IR (Film): 3320, w, br. (N-H), 3015 (=C-H), 1642, 1628 cm^{-1} (C=C). — MS (70 eV): m/e = 242 (28%, M^+), 185 (57%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$), 128 (51%, $\text{M} - 2\text{C}_4\text{H}_9$), 57 (100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}$ (242.5) Ber. C 64.39 H 12.47 N 11.55 Gef. C 64.0 H 12.4 N 11.4

8: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.15 (Si-CH₃), 1.2 (C-CH₃), 5.5 (=CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.8 (Si-CH₃), 30.9 (C-CH₃), 54.6 (C(CH₃)₃), 126.9 (=CH). – IR (Film): 3015 (=C-H), 1649, 1642, 1629, 1623 und 1617, w (C=C?), 957 cm⁻¹ (E-HC=CH-). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (3.95), 327 nm (2.55, evtl. gelbes Zers.-Produkt). – MS (70 eV): m/e = 314 (50%, M⁺), 257 (44%, M - C₄H₉), 200 (48%, M - 2 C₄H₉), 102 (98%, CH₂=NHSi(CH₃)₃⁺), 73 (100%), Si(CH₃)₃.

C₁₆H₃₈N₂Si₂ (314.6) Ber. C 61.07 H 12.17 N 8.90 Gef. C 60.9 H 12.2 N 9.2

3,6-Bis(2,6-dimethylphenyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,6-diaza-2,7-disila-4-octen (9): Aus 5.0 g (24 mmol) Glyoxal-bis(2,6-dimethylanil) (**3b**) und 0.17 g (24.0 mmol) Lithium in 100 ml absol. THF entsteht zunächst das Anion **3b**⁻ (ESR in DME, 20°C, a_{N} = 0.55, a_{H} (=CH) = 0.43 mT; bei 0°C Hyperfeinstruktur durch CH₃- sowie *m*- und *p*-Protonen). Unter Kühlung werden 2.75 ml (24.0 mmol) (CH₃)₃SiCl und nach Abreaktion nochmals gleich viel Lithium und wieder (CH₃)₃SiCl zugegeben. Nach Abziehen des THF wird zur Trennung vom Lithiumchlorid mit Benzol (50 ml) und mit Petrolether (40–80°C) (50 ml) versetzt. Im Kühlschrank kristallisiert **9** in farblosen Kristallen, Ausb. 2.8 g (27%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): δ = 0.0 (Si-CH₃), 2.3 (CH₃ am arom. Ring), 5.3 (=CH), 7.0 (aromat. H). – IR (Nujol): 3050 (=C-H), 3010–3040 (C-H, arom.), 1080 und 1020 (CH, arom., Def.), 763 und 680 (CH wagging, arom.), 960 cm⁻¹ (*trans*-HC=CH). – Raman: 1656 cm⁻¹ (C=C). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 220 (sh), 235, 251, 291 nm (sh). – MS (70 eV): m/e = 410 (M⁺, 98%), 337 (11%, M - Si(CH₃)₃), 73 (100%, Si(CH₃)₃).

C₂₄H₃₈N₂Si₂ (410.7) Ber. C 70.18 H 9.33 N 6.82 Gef. C 70.3 H 9.0 N 6.8

1,3-Di(tert-butyl)-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (10): 40.0 g (0.24 mol) **3a** werden in 500 ml absol. THF mit 1.67 g (0.24 mol) Lithium gerührt. Der rotbraunen Lösung von **3a**⁻ werden 28.8 ml (0.24 mol) Dichlordimethylsilan unter Kühlung zugesetzt; nach ca. 6 h ist die Lösung praktisch farblos. Über Nacht wird mit einem zweiten Äquivalent Lithium gerührt. Nach Abziehen des THF ergibt die Vakuumdestillation ein strohgelbes Öl neben einem rotorangen, viskosen Rückstand. Nochmalige Destillation liefert praktisch farbloses **10**, Sdp. 52°C/0.5 Torr. Ausb. 30.3 g (54%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 0.4 (Si-CH₃), 1.3 (C-CH₃) und 5.7 (=CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆/CDCl₃): δ = 6.7 (Si-CH₃), 31.2 (C-CH₃), 51.0/51.1 (C-CH₃), 112.7 (=CH). – IR (Film): 3100 (C-H), 1628 cm⁻¹ (C=C). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 232 (4.21), 255 (3.98), 392 sh (3.25), 330 nm sh (2.8; evtl. gelbe Verunreinigung). – MS (70 eV): m/e = 226 (M⁺, 93%), 211 (68%, M - CH₃), 169 (49%, M - C₄H₉), 112 (100%, M - 2 C₄H₉).

C₁₂H₂₆N₂Si (226.4) Ber. C 63.65 H 11.57 N 12.37 Gef. C 63.2 H 11.8 N 12.6

Aus weiteres Produkt erhält man aus dem Destillat bei Temperaturen oberhalb 90°C/0.5 Torr (aus Benzol/Petrolether (40–80°C)) in großen, farblosen Kristallen das (vermutliche) **1,2-Di(tert-butyl)-3,5-bis[(tert-butylimino)methyl]-4,4-dimethyl-1,2-diaza-4-silacyclopentan (12)** (Ausb. < 10%). – $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): δ = 0.4 (Si-CH₃), 1.1 und 1.2 (C-CH₃), 3.8 (d, Si-CH-, *J* = 5.5 Hz), 7.6 (d, -CH=N, *J* = 5.5 Hz). – IR (Nujol): 3100 (=C-H), 1665 cm⁻¹ (C=N). – MS (70 eV): m/e = 394 (M⁺, 12%), 337 (24%, M - C₄H₉), 310 (46%, M - C₄H₉NCH), 226 (93%, M - 2 C₄H₉NCH), 169 (100%, 226 - C₄H₉).

C₂₂H₄₆N₄Si (394.7) Ber. C 66.94 H 11.75 N 14.19 Gef. C 66.5 H 12.2 N 14.1

1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (11): Zu 10.0 g (37.9 mmol) **3b** in 150 ml absol. THF werden 0.75 g (107 mmol) Lithium gegeben; es bleiben ca. 0.25 g (36 mmol) Lithium ungelöst. Unter Eiskühlung wird Dichlordimethylsilan zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **9**. Ausb. 3.9 g (32%) weißliche Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 0.2 (Si-CH₃), 2.4 (CH₃ am arom. Ring), 5.5 (=CH), 7.3 (aromat. H). – IR (Nujol): 1608

(C=C), 1588 und 1573 cm^{-1} (Aromat). – MS (70 eV): m/e = 322 (M^+ , 100%) sowie 161 (M^{2+} , 5%), 190 (24%, $\text{RNCH}(\text{SiMe}_2)$), 105 (18%, Dimethylphenyl).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$ (322.5) Ber. C 74.48 H 8.13 N 8.69 Gef. C 73.9 H 8.2 N 8.7

1,3-Di(tert-butyl)-2-methyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (13): Analog **10** wird hier mit Dichloromonomethylsilan (24.1 ml, 0.24 mol) gearbeitet. Sdp. 65 °C/10 Torr, Ausb. 27 g (53%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.4 (d, Si-CH₃, $J_{\text{CH-SiH}}$ = 2 Hz), 1.3 (C-CH₃), 5.7 (d, =CH, $J_{\text{CH-Si}}$ \approx 1 Hz), 5.9 (m, Si-H). – IR (Film): 3095 (C-H), 2065 (Si-H), 1611 (C=C), 735 (Si-H, Def.). – MS (70 eV): m/e = 212 (M^+ , 91%), 197 (69%, M - CH₃), 155 (41%, M - C₄H₉), 141 (54%, 155 - CH₃), 99 (100%, SiNC_4H_9).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$ (212.4) Ber. C 62.20 H 11.39 N 13.19 Gef. C 62.3 H 11.7 N 13.4

5-tert-Butyl-2,2,7,7-tetramethyl-3,6-diaza-3-octen (14, R = tert-Butyl): In 100 ml absol. THF werden 8.7 g (51.7 mmol) **3a** mit 2.4 g (ca. 60 mmol) Kalium und danach mit 7 ml (ca. 62 mmol) tert-Butylbromid umgesetzt. Nach Filtration vom Kaliumbromid und Abziehen des Lösungsmittels ergibt die Destillation i. Vak. neben einem höher siedenden, gelben Produkt 6.2 g (53%) farbloses **14**, Sdp. 55 °C/0.5 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9, 1.0 und 1.2 (C-CH₃), 1.8 (N-H), 2.9 (dd, N-CH(*t*-Bu), J = 6 Hz, J' = 9 Hz), 7.7 (d, =CH, J = 6 Hz). – IR (Film): 3305 (N-H), 1665 cm^{-1} (C=N). – UV-PE: 8.0, 8.9 und 9.7 eV. – MS (70 eV): m/e = 226 (M^+ , 4%), 211 (4%, M - CH₃), 169 (100%, M - C₄H₉), 142 (91%, M - HCN - C₄H₉), 112 (31%, M - 2 C₄H₉), 84 (78%, HCN - C₄H₉⁺), 57 (85%, C₄H₉⁺).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (226.4) Ber. C 74.26 H 13.36 N 12.37 Gef. C 73.9 H 13.4 N 12.4

- ¹⁾ I. Schröpfer und K. Rühlmann, Chem. Ber. **97**, 1383 (1964); H. Teichmann und V. Prey, Liebigs Ann. Chem. **732**, 121 (1970); H. D. Scharf und J. Mattay, Tetrahedron **39**, 3509 (1976).
- ²⁾ H. tom Dieck und K. D. Franz, Angew. Chem. **87**, 244 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 249 (1975); K. D. Franz, H. tom Dieck, K. A. Ostojka Starzewski und F. Hohmann, Tetrahedron **31**, 1465 (1975).
- ³⁾ G. A. Russell, in Radical Ions (E. T. Kaiser und L. Kevan), J. Wiley, New York 1968.
- ⁴⁾ H. tom Dieck und H. Bruder, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 24; H. tom Dieck und A. Kinzel, Angew. Chem. **91**, 344 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 324 (1979); H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 823 (1981).
- ⁵⁾ Dissertation K. D. Franz, Univ. Frankfurt 1975.
- ^{6a)} Dissertation B. Bruder, Univ. Frankfurt 1979. – ^{6b)} Dissertation A. Kinzel, Univ. Hamburg 1979.
- ⁷⁾ Isomere 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene wurden ausgehend von silylierten Hydrazonen von U. Klingebiel und P. Werner dargestellt, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 457.
- ⁸⁾ D. Kummer und E. G. Rochow, Angew. Chem. **75**, 207 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 152 (1963).
- ⁹⁾ D. Tourwe, G. van Binst, S. A. G. De Graaf und U. K. Pandit, Org. Magn. Reson. **7**, 433 (1975).
- ¹⁰⁾ J. Kroner, D. Proch, W. Fuss und H. Bock, Tetrahedron **28**, 1585 (1972).
- ¹¹⁾ D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Horning, Angew. Chem. **83**, 405 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 401 (1971).
- ¹²⁾ H. Bock und W. Kaim, Acc. Chem. Res. **15**, 9 (1982).
- ¹³⁾ K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz und I. W. Renk, J. Organomet. Chem. **64**, 361 (1974).
- ¹⁴⁾ H. Bock, W. Kaim, N. Wiberg und G. Ziegler, Chem. Ber. **111**, 3150 (1978).
- ¹⁵⁾ H. Bock, W. Kaim, H. Nöth und A. Semkow, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4421 (1980).
- ¹⁶⁾ I. C. Lewis und L. S. Singer, J. Chem. Phys. **43**, 2712 (1965).
- ¹⁷⁾ H. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 632 (1956).
- ¹⁸⁾ C. Heller und H. McConnell, J. Chem. Phys. **32**, 1535 (1960).
- ¹⁹⁾ M. Veith, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 678 (1975).

[108/82]