

## Zur Existenz eines Silaolefins: Synthese und Kristallstrukturen von *Wittig*- und *Diels-Alder*-Produkten in Reaktionen lithierter fluorsilylfunktioneller Diazasilacyclopentene mit Benzaldehyd und Methacrolein

William Clegg<sup>\*a</sup>, Onno Graalmann<sup>a</sup>, Martin Haase<sup>a</sup>, Uwe Klingebiel<sup>\*a</sup>, George M. Sheldrick<sup>a</sup>, Peter Werner<sup>a</sup>, Gerald Henkel<sup>b</sup> und Bernt Krebs<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>a</sup>,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen, und  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>b</sup>,  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Eingegangen am 23. April 1982

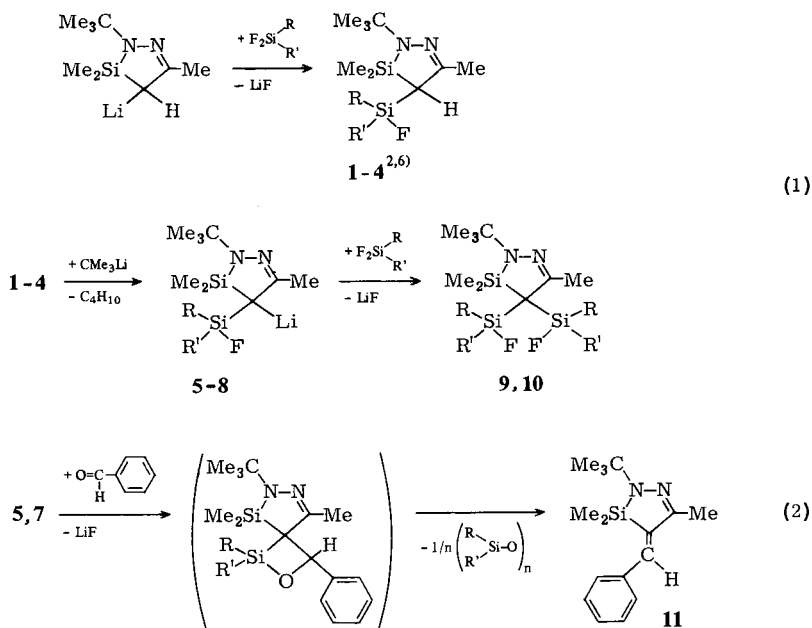
Lithiumsalze der 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene reagieren mit Fluorsilanen und Aminofluorsilanen zu den 4-(Fluorsilyl)-substituierten Verbindungen **1**–**4**. In Reaktion mit *tert*-Butyllithium bilden **1**–**4** erneut Lithiumsalze (**5**–**8**), die mit Fluorsilanen unter Zweitsubstitution zu **9** und **10** reagieren. In *Wittig*-analoger Reaktion reagieren **5** und **7** mit Benzaldehyd zum Benzyliden-Derivat **11**. Spirocyclische *Diels-Alder*-Addukte (**12**, **13**) werden aus **5** und **6** mit 2-Methyl-2-propenal erhalten. Als Nebenprodukt entsteht das Propenyliden-Derivat **14**. Mit überschüssigem Dien (2-Methyl-2-propenal) reagiert **12** als Dienophil zu den oligocyclischen *Diels-Alder*-Addukten **15** und **16**. Kristallstrukturen von **11** und **15** werden mitgeteilt.

### On the Existence of a Silaolefin: Synthesis and Crystal Structures of *Wittig* and *Diels-Alder* Products in Reactions of Lithiated (Fluorosilyl)diazasilacyclopentenes with Benzaldehyde and Methacrolein

Lithium salts of 1,2-diaza-3-sila-5-cyclopentenes react with fluorosilanes and aminofluorosilanes to give 4-(fluorosilyl)-substituted compounds **1**–**4**. By reaction with *tert*-butyllithium **1**–**4** themselves form lithium salts **5**–**8**, which react with fluorosilanes in a second substitution giving **9** and **10**. **5** and **7** undergo a *Wittig*-type reaction with benzaldehyde to form the benzylidene derivative **11**. Spirocyclic *Diels-Alder* adducts (**12**, **13**) are obtained from the reaction of **5** and **6** with 2-methyl-2-propenal. The propenylidene derivative **14** is formed as a by-product. With excess 2-methyl-2-propenal, **12** reacts as a dienophile giving the oligocyclic *Diels-Alder* adducts **15** and **16**. The crystal structures of **11** and **15** are reported.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß (Fluorsilyl)-substituierte 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene nach Lithiierung thermisch unter LiF-Eliminierung dimerisieren<sup>1,2</sup>. Als Reaktionsablauf wurde in Anlehnung an die Synthese des dimeren Silabenzols<sup>3,4</sup> und des dimeren Silafulvens<sup>5</sup> die intermediäre Bildung eines 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens diskutiert.

Wird dem 4-Lithio-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten erlaubt, mit Fluorsilanen oder Aminofluorsilanen zu reagieren, entstehen Substitutionsprodukte<sup>2,6</sup>.



	R	R'		R	R'
<b>1, 5, 9</b>	Me	Me	<b>3, 7</b>	NMe(SiMe <sub>3</sub> )	NMe(SiMe <sub>3</sub> )
<b>2, 6</b>	Me	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>4, 8, 10</b>	F	CHMe <sub>2</sub>

Verbindungen des Typs 1 – 4 verfügen mit dem aciden Wasserstoff in 4-Stellung und der benachbarten F>Si-Gruppe wieder über eine Struktureinheit, die in Reaktionen mit Basen unter HF-Abspaltung über (Silandiyl)diazasilacyclopentene Cycloaddukte bildet<sup>6,7)</sup>. Erwartungsgemäß entstehen aus 1 – 4 in Reaktionen mit CMe<sub>3</sub>Li auch Lithiumsalze, die Zweitsubstitutionen am Ring ermöglichen (9, 10). Die Bildung von 10 zeigt, daß die Ringmethylengruppe sogar neben einem F<sub>2</sub>Si-Substituenten lithiierbar ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, durch Reaktionen der Lithiumsalze (5, 7) mit Aldehyden (Benzaldehyd) in Pseudo-*Wittig*-Reaktionen sowie mit Dienen (2-Methyl-2-propenal) in *Diels-Alder*-Reaktionen den vorgeschlagenen Reaktionsablauf über die intermediäre Bildung eines Silaolefins zu untermauern.

Dem Reaktionsverhalten von kurzlebigen, thermisch erzeugten Silaolefinen<sup>5,8)</sup> vergleichbar, reagieren die Lithiumsalze der 4-(Fluorsilyl)-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopentene mit Carbonylverbindungen: In einer Pseudo-*Wittig*-Reaktion werden unter milden Bedingungen in organischen Lösungsmitteln Verbindungen mit >C=C<-Doppelbindungen gebildet. (Bei Aldehyden mit α-ständigem Wasserstoff ist die Aldolreaktion eine Konkurrenzreaktion.).

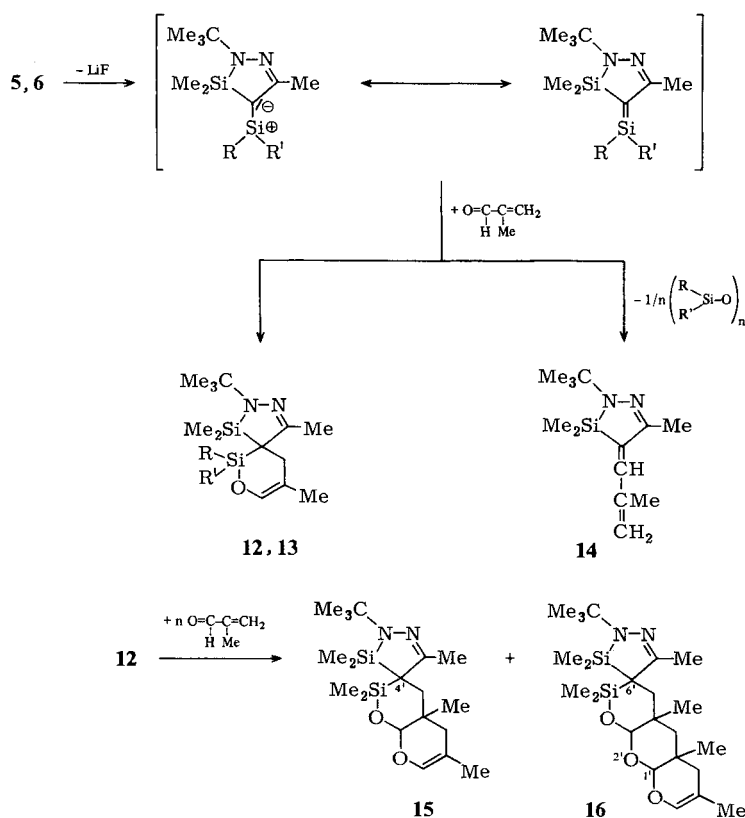
Im hier vorgestellten Fall, bei Verwendung von Benzaldehyd, entsteht eine intensiv gelbe Benzyliden-Verbindung (11) mit, wie die Kristallstruktur zeigt, durchkonjugiertem 10π-System. Die spirocyclischen [2 + 2]-Cycloaddukte, die in vergleichbaren

Systemen isoliert wurden<sup>7)</sup>, reagieren unter Abspaltung cyclischer Polysiloxane zum thermodynamisch stabileren Produkt **11**.

Spontan verlaufen den *Diels-Alder*-Additionen vergleichbare Umsetzungen von **5** und **6** mit polaren Dienen, wie am Beispiel der Reaktion von **5** und **6** mit 2-Methyl-2-propenal gezeigt werden kann. Als Hauptprodukte werden die spirocyclischen [2 + 4]-Cycloaddukte **12** und **13** erhalten. Eine Minderkomponente in diesen Reaktionen, deren quantitative Auftrennung von **12** destillativ nicht gelang, ist das Propenyliden-Derivat **14**, das Resultat einer Carbonylreaktion von **5** und **6** mit 2-Methyl-2-propenal.

Mit überschüssigem 2-Methyl-2-propenal fungieren **12** und **13** aufgrund ihrer polaren  $\text{>C}=\text{C}<$ -Bindung ebenfalls als Dienophil. Isoliert wurden die Polycyclen **15** und **16**.

Die Bildung von **12** und **13** sowie die Isolierung von **14**, **15** und **16** und möglicher höherer Oligomerer im Reaktionsrückstand sind als starkes Indiz für einen Reaktionsablauf über die monomere Stufe eines Silaolefins zu werten.



Die Charakterisierung der Verbindungen **2**, **3**, **9** und **10** erfolgte NMR-, massen- und IR-spektroskopisch. Zur Molmassenbestimmung dienten Massenspektren. Die Reinheit von **2**, **3**, **9** und **10** wurde gaschromatographisch überprüft.

**Kristallstrukturen von 11 und 15\*)**

Die Strukturen werden in Abb. 1 und 2 dargestellt.

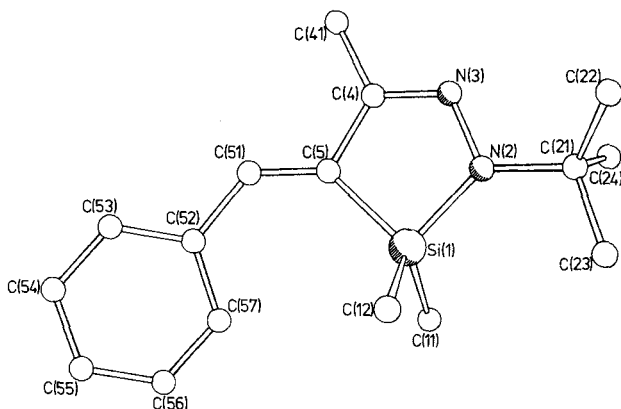


Abb. 1. Molekülstruktur von 11

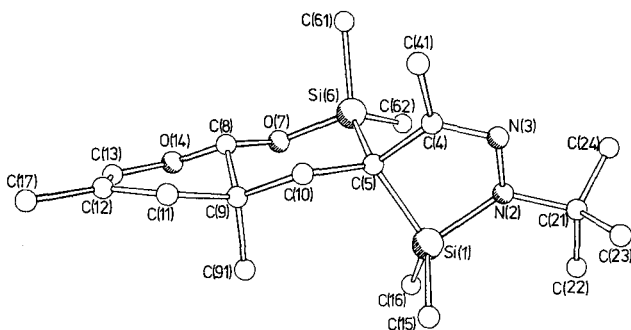


Abb. 2. Molekülstruktur von 15

Beide Moleküle enthalten nichtplanare  $\text{SiN}_2\text{C}_2$ -Ringe: das Siliciumatom Si(1) liegt 13.2(1) bzw. 70.1(1) pm außerhalb der  $\text{N}_2\text{C}_2$ -Ebene (berechnete Ebene mit durchschnittlicher Abweichung der betroffenen Atome 6(2) bzw. 11(2) pm).

Die zwei Sechsringe von 15 sind ebenfalls nicht planar. Der  $\text{C}_4\text{OSi}$ -Ring besitzt eine verzerrte Sesselkonformation<sup>9)</sup> (Torsionswinkel  $-38.5(1)/50.6(1)/-65.0(2)/61.6(2)/-57.6(2)/47.9(2)^\circ$ , für die ideale Sesselform  $\pm 60^\circ$ ), der  $\text{C}_5\text{O}$ -Ring jedoch eine mono-planare Halbsesselform (Torsionswinkel  $-63.3(2)/40.8(2)/-10.6(2)/-3.4(3)/-17.4(3)/51.7(2)^\circ$ , ideale Werte  $-62/45/-15/0/-5/45^\circ$ ).

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50229, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Experimenteller Teil

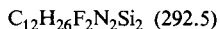
Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Der verwendete Petrolether (PE) siedete im Bereich von 40–60°C. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Kernresonanzgerät Bruker 60 E (30proz. Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS intern). –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Xl 200 der Firma Varian ( $\text{CDCl}_3$ , TMS intern). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren: Bruker HX 8-Gerät ( $\text{C}_6\text{F}_6$ , TMS intern). – Massenspektren: Spektrometer CH 5 der Firma Varian MAT (angegeben sind Peaks  $\geq 5\%$  bis zum Basispeak).

**Substituierte Diazasilacyclopentene 3 und 4:** In einem 250-ml-Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wird zu 0.1 mol der Ringverbindung in 50 ml PE/10 ml THF unter Rühren mit der äquimolaren Menge  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (20proz. Lösung in  $n$ -Hexan) lithiiert. Nach abgeschlossener Butanabspaltung wird das Lithiumsalz als Aufschlammung unter Rühren langsam zu 0.1 mol des Di- bzw. Trifluorsilans bei 0°C (Eisbad) getropft. Die Reaktionslösung wird 1 h unter Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wird fraktioniert destilliert.

**2-tert-Butyl-4-[fluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silyl]-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (3):** Sdp. 118°C/0.05 Torr, Ausb. 20 g (46%). – IR:  $1590\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.13\text{ SiMe}_3$  ( $J_{\text{HF}} = 0.9\text{ Hz}$ ),  $0.23\text{ SiMe}$ ,  $0.45\text{ SiMe}$ ,  $1.21\text{ CMe}_3$ ,  $1.35\text{ CH}$ ,  $1.95\text{ CMe}$  ( $J_{\text{HF}} = 0.8\text{ Hz}$ ),  $2.48\text{ SiNMe}$  ( $J_{\text{HF}} = 2\text{ Hz}$ ). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 45.1$ . – MS (70 eV):  $m/e = 434$  (95%,  $\text{M}^+$ ), 429 (100,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ).

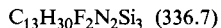


**2-tert-Butyl-4-(difluorisopropylsilyl)-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (4):** Sdp. 58°C/0.01 Torr, Ausb. 26 g (90%). – IR:  $1595\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.31\text{ SiMe}$ ,  $0.51\text{ SiMe}$ ,  $1.0\text{--}1.2\text{ SiCHMe}_2$ ,  $1.27\text{ CMe}_3$ ,  $2.03\text{ CMe}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 22.4\text{ F}_{\text{A(B)}}$ ,  $23.0\text{ F}_{\text{B(A)}}$  ( $J_{\text{FAFB}} = 22\text{ Hz}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 292$  (9%,  $\text{M}^+$ ), 277 (100,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ).

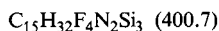


**Bis(fluorsilyl)-substituierte Diazasilacyclopentene 9 und 10:** In einem 250-ml-Kolben wird zu 0.1 mol **1**<sup>6)</sup> bzw. **4** in 50 ml PE/10 ml THF die äquimolare Menge an *tert*-Butyllithium zugetropft (bei 0°C). Danach wird etwa 2 h gerührt und die Substanz kurz mild erwärmt. Das entstandene Lithiumsalz (**5**, **8**) wird als Aufschlammung zu 0.1 mol Difluor- bzw. Trifluorsilan in 50 ml PE bei –30°C getropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, das Rohprodukt von LiF getrennt und fraktionierend destilliert.

**2-tert-Butyl-4,4-bis(fluorodimethylsilyl)-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (9):** Sdp. 59°C/0.1 Torr, Ausb. 18 g (55%). – IR:  $1570\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR (vermessen als 30proz. Lösung in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.32\text{ FSiMe}_2$  ( $J_{\text{HF}} = 7.5$ ),  $0.33\text{ SiMe}_2$  ( $J_{\text{HF}} = 0.8\text{ Hz}$ ),  $1.24\text{ NCM}_3$ ,  $2.07\text{ CMe}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 14.6$ . –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 23.96\text{ SiMe}_2$  ( $J_{\text{SiF}} = 7.0\text{ Hz}$ ),  $32.55\text{ FSiMe}_2$  ( $J_{\text{SiF}} = 360\text{ Hz}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 336$  (18.5%,  $\text{M}^+$ ), 321 (100,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ).



**2-tert-Butyl-4,4-bis(difluorisopropylsilyl)-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (10):** Sdp. 77°C/0.01 Torr, Ausb. 34 g (84%). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.56\text{ SiMe}_2$ ,  $1.0\text{--}1.2\text{ CHMe}_2$ ,  $1.29\text{ NCM}_3$ ,  $2.15\text{ CMe}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 28.1\text{ F}_{\text{A(B)}}$ ,  $29.7\text{ F}_{\text{B(A)}}$  ( $J_{\text{FAFB}} = 22\text{ Hz}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -11.06\text{ F}_2\text{Si}$  ( $J_{\text{SiF}} = 317\text{ Hz}$ ),  $22.6\text{ SiMe}_2$  ( $J_{\text{SiF}} = 6\text{ Hz}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 400$  (18%,  $\text{M}^+$ ), 385 (100,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ).



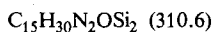
**Verbindungen 11–16:** Zu 0.1 mol Benzaldehyd (**11**) bzw. Methacrolein (**12–16**) wird bei 0°C eine Aufschlammung von 0.1 mol **5**, **7** bzw. **5**, **6** getropft. Danach wird unter Rückfluß des Lö-

sungsmittels 2 1/2 h erhitzt, abgekühlt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wird vom LiF getrennt und fraktionierend destilliert. **11** kristallisierte nach der Destillation aus und wurde aus Ligroin umkristallisiert. Im Gegensatz zu **13** konnte **12** von **14** nicht destillativ getrennt werden. **15** und **16** wurden aus dem Destillationsrückstand mit *n*-Heptan aufgenommen und durch Umkristallisieren gereinigt.

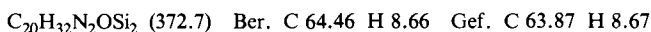
**4-Benzyliden-2-tert-butyl-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (11):** Schmp. 63 °C, Ausb. 5.5 g (20%). – IR: 1565 (C=N), 1525, 1595 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (30proz. aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.40 SiMe<sub>2</sub>, 1.38 NMe<sub>3</sub>, 2.16 CMe. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 1.17 SiC<sub>2</sub>, 15.91 CMe, 29.91 CC<sub>3</sub>, 54.35 NC, 127.85 – 138.86 C<sub>6</sub>-C=C-, 146.95 N=C. – MS (70 eV): *m/e* = 272 (26%, M<sup>+</sup>), 257 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).



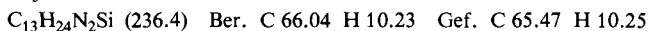
**2-tert-Butyl-2',2',3,3,5,5'-hexamethylspiro[1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4,3'-[1]oxa[2]sila[5]-cyclohexen] (12):** Siedebereich 90 – 95 °C/0.1 Torr, Ausb. 21.74 g (7%). – MS (70 eV): *m/e* = 310 (16%, M<sup>+</sup>), 295 (69, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 240 (20, [M – OCHCMeCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 225 (100, [M – OCHCMeCH<sub>2</sub>, – Me]<sup>+</sup>).



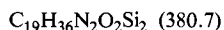
**2-tert-Butyl-2',3,3,5,5'-pentamethyl-2'-phenylspiro[1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4,3'-[1]oxa[2]sila[5]cyclohexen] (13):** Siedebereich 120 – 125 °C/0.01 Torr, Ausb. 33.54 g (9%). – MS (70 eV): *m/e* = 372 (47%, M<sup>+</sup>), 357 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).



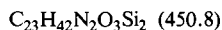
**2-tert-Butyl-3,3,5-trimethyl-4-(2-methyl-2-propenyliden)-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (14):** Siedebereich 57 – 60 °C/0.01 Torr, Ausb. 14.16 g (6%). – <sup>1</sup>H-NMR (20proz. aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.43 SiMe<sub>2</sub>, 1.28 NMe<sub>3</sub>, 1.89 CMe, 1.98 CMe, 6.82 CH, 7.35 CH<sub>2</sub>. – <sup>13</sup>C-NMR (30proz. aus CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.88 SiMe<sub>2</sub>, 16.04 C-Me, 21.35 C-Me (Ring), 30.05 CMe<sub>3</sub>, 54.48 CMe<sub>3</sub>, 118.94 – 143.87 >C=CH–C=CH<sub>2</sub>, 146.81 – N=C. – MS (70 eV): *m/e* = 236 (34%, M<sup>+</sup>), 221 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).



**2-tert-Butyl-3,3,3',3',5,5',6',8'-heptamethylspiro[1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4,4'-[2,10]di-oxa[3]silabicyclo[4.4.0]dec[8]en] (15):** Schmp. 107 °C, Ausb. 22.84 g (6%). – IR: 1575 (C=N), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>13</sup>C-NMR (30proz. aus CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 SiMe<sub>2</sub>, 2.58 SiMe<sub>2</sub>, 30.14 CMe<sub>3</sub>, 54.53 CMe<sub>3</sub>, 135.87 OC, 147.94 – N=C. – MS (70 eV): *m/e* = 380 (59%, M<sup>+</sup>), 365 (91, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 296 (50), 225 (22), 170 (100).



**2-tert-Butyl-3,3,5,5',5',8',10',12'-octamethylspiro[1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4,6'-[2,4,14]trioxa[5]silatricyclo[8.4.0.0<sup>3,8</sup>]tetradec[12]en] (16):** Schmp. 205 °C, Ausb. 22.54 g (5%). – MS (70 eV): *m/e* = 450 (6%, M<sup>+</sup>), 335 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).



#### Kristallstrukturanalyse

**11:** Gelbe Nadeln (Ligroin). Bei Raumtemp. zersetzen sich die Kristalle langsam, auch wenn sie in Glaskapillaren eingeschlossen sind. Ein 0.28 × 0.21 × 0.20 mm<sup>3</sup> großer Kristall wurde bei 158 K auf einem Nicolet P2<sub>1</sub>-Diffraktometer untersucht (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 71.069 pm). Die Raumgruppe ist P2<sub>1</sub>/c mit *a* = 1229.5(5), *b* = 779.1(4), *c* = 1715.2(8) pm, β = 100.35(4)°, *V* = 1.616 nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d*<sub>ber.</sub> = 1.12 Mg · m<sup>-3</sup>, μ = 0.13 mm<sup>-1</sup>. Ein flüssiges Zersetzungsprodukt, das den Kristall umgab, erschwerte dessen optische Zentrierung und verursachte die relativ ungenauen Zellparameter. Aus 4019 Intensitätsmessungen

( $2\Theta_{\max.} = 55^\circ$ ) ergaben sich 2684 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2121 mit  $F > 4\sigma(F)$ , die für die Strukturbestimmung benutzt wurden.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und bis auf  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.057$  verfeinert. Für alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrope thermische Parameter verfeinert; für die H-Atome galt  $C-H = 96$  pm,  $H-C-H = 109.5^\circ$ ,  $U(H) = 1.2 U(C)$ , wobei  $U(C) = 1/3$  (Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors). Das Gewichtsschema lautete  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$ .

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und anisotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2$ ) für 11

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si(1)	2813(1)	6321(1)	2476(1)	152(3)	292(4)	261(3)	20(3)	15(2)	8(3)
C(11)	4077(2)	5447(4)	2150(2)	214(13)	481(18)	328(15)	56(14)	52(11)	45(13)
C(12)	3237(2)	7695(4)	3367(2)	271(14)	405(18)	378(16)	-63(14)	25(12)	-32(13)
N(2)	1903(2)	7276(3)	1698(1)	180(10)	322(13)	349(12)	100(11)	-26(9)	-50(9)
C(21)	2013(2)	8716(4)	1160(2)	236(12)	318(14)	344(14)	91(14)	34(10)	3(12)
C(22)	1036(2)	9924(4)	1106(2)	421(17)	359(17)	538(20)	131(16)	164(14)	87(14)
C(23)	3061(3)	9698(5)	1514(2)	442(19)	491(22)	725(25)	305(19)	-73(17)	-205(17)
C(24)	2109(3)	8071(4)	344(2)	595(21)	420(19)	489(20)	96(16)	259(17)	42(16)
N(3)	918(1)	6338(3)	1471(1)	182(10)	253(11)	296(11)	0(10)	2(8)	8(9)
C(4)	825(2)	5037(3)	1923(1)	186(11)	261(13)	276(13)	-3(11)	39(10)	23(10)
C(41)	-213(2)	3983(4)	1751(2)	227(13)	305(15)	369(15)	25(13)	-23(11)	-33(11)
C(5)	1738(2)	4668(3)	2586(1)	162(11)	247(13)	252(13)	-17(11)	24(9)	22(10)
C(51)	1630(2)	3463(3)	3129(1)	193(11)	271(15)	310(14)	10(11)	35(10)	24(11)
C(52)	2437(2)	2913(3)	3824(2)	215(12)	250(14)	309(14)	-8(11)	25(10)	30(10)
C(53)	2054(2)	2101(3)	4445(1)	250(13)	226(13)	326(14)	-16(12)	34(11)	-18(11)
C(54)	2776(2)	1523(4)	5107(2)	352(14)	306(15)	286(14)	23(12)	51(11)	-19(13)
C(55)	3909(2)	1734(4)	5151(2)	323(14)	419(18)	304(15)	36(13)	-20(12)	72(13)
C(56)	4303(2)	2541(4)	4543(2)	221(13)	558(20)	438(17)	120(16)	39(12)	92(14)
C(57)	3583(2)	3116(4)	3881(2)	208(13)	469(19)	386(16)	141(14)	66(11)	67(12)

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und anisotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2$ ) für 15

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si(1)	4188(1)	-161(9)	2715(1)	457(3)	373(2)	405(3)	-69(2)	-4(2)	-26(2)
C(15)	5362(3)	-21.2(2)	1638(2)	798(16)	601(13)	662(14)	-215(11)	163(12)	-73(12)
C(16)	5341(3)	-23.5(2)	3964(2)	600(12)	556(12)	562(12)	-31(10)	-111(10)	-13(10)
N(2)	2296(2)	-20.1(1)	2804(1)	519(9)	351(8)	553(9)	-30(7)	-87(7)	-87(7)
C(21)	1701(3)	-33.6(2)	3053(2)	726(15)	409(11)	834(16)	-15(10)	-73(12)	-96(10)
C(22)	2798(4)	-441.3(2)	3851(2)	1025(21)	491(13)	1066(21)	125(13)	-158(7)	-208(14)
C(23)	1667(5)	-371.6(3)	2038(2)	1596(32)	578(15)	1149(24)	-261(16)	-260(23)	-397(18)
C(24)	73(3)	-311.9(3)	3517(3)	800(19)	843(20)	1563(31)	77(20)	176(20)	-364(16)
N(3)	1349(2)	-10.2(2)	2008(1)	509(9)	421(8)	566(10)	-65(7)	-93(7)	-118(7)
C(4)	1883(2)	16(0)	1708(1)	459(10)	420(10)	459(10)	-63(8)	-92(8)	-79(8)
C(41)	1021(3)	1193(2)	81.2(2)	611(13)	554(12)	658(13)	1(10)	-257(11)	-134(10)
C(5)	3345(2)	254(2)	2241(1)	392(9)	373(9)	403(9)	-64(7)	-40(7)	-81(7)
Si(6)	2681(1)	1000(1)	3385(1)	365(2)	421(3)	507(3)	-134(2)	-1(2)	-65(2)
C(61)	973(2)	2374(2)	3021(2)	501(12)	525(12)	979(18)	-286(12)	-80(12)	15(10)
C(62)	2227(3)	-184(2)	4666(2)	637(13)	665(13)	553(12)	-186(10)	133(10)	-90(11)
O(7)	4218(1)	1663(1)	3587(1)	462(7)	618(8)	510(7)	-198(6)	8(6)	-182(6)
C(8)	4874(2)	2522(2)	2725(2)	417(10)	488(10)	593(11)	-137(9)	-69(9)	-133(8)
C(9)	5602(2)	1809(2)	1905(1)	394(9)	423(10)	465(10)	-56(8)	-32(8)	-98(7)
C(91)	6952(2)	693(2)	2398(2)	455(11)	505(11)	612(12)	-103(9)	-16(9)	-85(9)
C(10)	4313(2)	1268(2)	1456(1)	496(10)	418(9)	437(10)	-36(8)	-51(8)	-126(8)
C(11)	6241(2)	2907(2)	992(2)	491(11)	520(11)	596(12)	-5(9)	-19(9)	-158(9)
C(12)	7019(2)	3842(2)	1413(2)	409(10)	437(11)	802(14)	-17(10)	-55(9)	-97(8)
C(17)	7989(3)	4756(2)	639(2)	592(13)	542(13)	1071(20)	15(13)	-12(13)	-228(11)
C(13)	6895(2)	3821(2)	2418(2)	431(10)	511(11)	918(16)	-203(11)	-80(10)	-149(9)
O(14)	6018(2)	3037(1)	3175(1)	533(8)	650(9)	729(10)	-262(7)	-47(7)	-238(7)

15: Blaßgelbe Kristalle (Hexan). Ein  $0.55 \times 0.38 \times 0.31$  mm<sup>3</sup> großer, in einer Glaskapillare eingeschlossener Kristall wurde bei Raumtemp. auf einem Stoe-Siemens AED-Diffraktometer vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung wie 11). Die Raumgruppe ist  $P\bar{1}$  mit  $a = 863.8(2)$ ,  $b = 1044.3(2)$ ,  $c = 1312.0(3)$  pm,  $\alpha = 73.16(2)$ ,  $\beta = 87.22(2)$ ,  $\gamma = 80.54(2)^\circ$ ,  $V = 1.117$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.13$  Mg  $\cdot$  m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.14$  mm<sup>-1</sup>. Intensitätsdaten wurden bis  $2\Theta_{\max} = 50^\circ$  nach einem „Profile-fitting“-Verfahren<sup>10</sup> gemessen: aus 4228 Meßdaten ergaben sich 3921 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 3404 mit  $F > 4\sigma(F)$ . Die Struktur wurde wie für 11 ermittelt. Endgültige  $R$ -Werte waren  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.060$ , wobei  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00046 F^2$ .

Verfeinerte Parameter sind in Tab. 1 und 2, Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 und 4 enthalten. Alle Programme außer des Nicolet P2<sub>1</sub>-Steuerprogramms wurden von W. C.<sup>10)</sup> und G. M. S. (SHELXTL-System) geschrieben.

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) für 11

Si(1)-C(11)	187.3(3)	C(21)-C(23)	152.7(4)	C(52)-C(53)	139.1(4)
Si(1)-C(12)	186.2(3)	C(21)-C(24)	151.1(4)	C(52)-C(57)	140.3(4)
Si(1)-N(2)	174.7(2)	N(3)-C(4)	129.4(4)	C(53)-C(54)	138.6(4)
Si(1)-C(5)	187.9(3)	C(4)-C(41)	150.1(4)	C(54)-C(55)	139.0(4)
N(2)-C(21)	147.4(4)	C(4)-C(5)	147.5(3)	C(55)-C(56)	137.8(5)
N(2)-N(3)	140.8(3)	C(5)-C(51)	134.6(4)	C(56)-C(57)	138.4(4)
C(21)-C(22)	151.5(4)	C(51)-C(52)	147.1(3)		
C(11)-Si(1)-C(12)	109.2(1)	C(22)-C(21)-C(23)	108.4(3)	C(5)-C(51)-C(52)	128.9(2)
C(11)-Si(1)-N(2)	112.2(1)	N(2)-C(21)-C(24)	110.9(2)	C(51)-C(52)-C(53)	118.7(2)
C(12)-Si(1)-N(2)	115.4(1)	C(22)-C(21)-C(24)	110.0(2)	C(51)-C(52)-C(57)	123.1(3)
C(11)-Si(1)-C(5)	114.6(1)	C(23)-C(21)-C(24)	109.5(3)	C(53)-C(52)-C(57)	118.2(2)
C(12)-Si(1)-C(5)	114.2(1)	N(2)-N(3)-C(4)	113.9(2)	C(52)-C(53)-C(54)	121.3(2)
N(2)-Si(1)-C(5)	90.1(1)	N(3)-C(4)-C(41)	118.3(2)	C(53)-C(54)-C(55)	119.6(3)
Si(1)-N(2)-C(21)	133.2(2)	N(3)-C(4)-C(5)	118.5(2)	C(54)-C(55)-C(56)	119.9(3)
Si(1)-N(2)-N(3)	113.0(2)	C(41)-C(4)-C(5)	123.2(2)	C(55)-C(56)-C(57)	120.6(3)
C(21)-N(2)-N(3)	113.2(2)	Si(1)-C(5)-C(4)	104.0(2)	C(52)-C(57)-C(56)	120.4(3)
N(2)-C(21)-C(22)	110.5(2)	Si(1)-C(5)-C(51)	134.9(2)		
N(2)-C(21)-C(23)	107.4(2)	C(4)-C(5)-C(51)	120.9(2)		

Tab. 4. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) für 15

Si(1)-C(15)	186.1(3)	N(3)-C(4)	127.9(3)	C(8)-C(9)	153.3(3)
Si(1)-C(16)	185.4(2)	C(4)-C(41)	150.6(3)	C(8)-C(14)	142.5(3)
Si(1)-N(2)	175.2(2)	C(4)-C(5)	153.0(3)	C(9)-C(91)	152.5(2)
Si(1)-C(5)	190.1(2)	C(5)-Si(6)	190.0(2)	C(9)-C(10)	154.0(3)
N(2)-C(21)	147.9(3)	C(5)-C(10)	156.1(3)	C(9)-C(11)	155.0(3)
N(2)-N(3)	142.5(2)	Si(6)-C(61)	185.5(2)	C(11)-C(12)	150.8(4)
C(21)-C(22)	152.0(3)	Si(6)-C(62)	184.4(2)	C(12)-C(17)	150.5(3)
C(21)-C(23)	153.7(5)	Si(6)-C(7)	166.0(2)	C(12)-C(13)	131.2(4)
C(21)-C(24)	150.8(4)	C(7)-C(8)	138.7(2)	C(13)-C(14)	137.6(3)
C(15)-Si(1)-C(16)	107.8(1)	N(3)-C(4)-C(41)	116.5(2)	C(7)-C(8)-C(9)	113.0(2)
C(15)-Si(1)-N(2)	112.0(1)	N(3)-C(4)-C(5)	119.9(1)	C(7)-C(8)-C(14)	104.9(2)
C(16)-Si(1)-N(2)	114.4(1)	C(41)-C(4)-C(5)	123.6(2)	C(9)-C(8)-C(14)	111.7(2)
C(15)-Si(1)-C(5)	110.5(1)	Si(1)-C(5)-C(4)	96.5(1)	C(8)-C(9)-C(91)	110.6(2)
C(16)-Si(1)-C(5)	120.8(1)	Si(1)-C(5)-Si(6)	112.6(1)	C(8)-C(9)-C(10)	109.2(2)
N(2)-Si(1)-C(5)	90.5(1)	C(4)-C(5)-Si(6)	108.1(1)	C(91)-C(9)-C(10)	112.3(2)
Si(1)-N(2)-C(21)	133.0(1)	Si(1)-C(5)-C(10)	119.6(1)	C(8)-C(9)-C(11)	106.4(2)
Si(1)-N(2)-N(3)	108.1(1)	C(4)-C(5)-C(10)	111.7(1)	C(91)-C(9)-C(11)	109.4(2)
C(21)-N(2)-N(3)	110.5(2)	Si(6)-C(5)-C(10)	107.6(1)	C(10)-C(9)-C(11)	108.8(2)
N(2)-C(21)-C(22)	108.8(2)	C(5)-Si(6)-C(61)	112.3(1)	C(5)-C(10)-C(9)	119.0(2)
N(2)-C(21)-C(23)	110.1(2)	C(5)-Si(6)-C(62)	117.7(1)	C(9)-C(11)-C(12)	111.7(2)
C(22)-C(21)-C(23)	108.5(2)	C(61)-Si(6)-C(62)	107.6(1)	C(11)-C(12)-C(17)	116.9(2)
N(2)-C(21)-C(24)	108.9(2)	C(5)-Si(6)-C(7)	103.2(1)	C(11)-C(12)-C(13)	121.3(2)
C(22)-C(21)-C(24)	110.2(2)	C(61)-Si(6)-C(7)	108.6(1)	C(17)-C(12)-C(13)	121.8(2)
C(23)-C(21)-C(24)	110.3(3)	C(62)-Si(6)-C(7)	107.1(1)	C(12)-C(13)-C(14)	125.7(2)
N(2)-N(3)-C(4)	112.9(2)	Si(6)-C(7)-C(8)	118.8(1)	C(8)-C(14)-C(13)	112.9(2)

- W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick und P. Werner, *Angew. Chem.* **93**, 391 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 384 (1981).
- W. Clegg, U. Klingebiel, S. Pohlmann, G. M. Sheldrick und P. Werner, *Angew. Chem.* **93**, 390 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 383 (1981).
- G. Märkl und P. Hofmeister, *Angew. Chem.* **91**, 863 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 789 (1979).
- Th. J. Barton und D. S. Banasiak, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5199 (1977).
- Th. J. Barton und G. T. Burns, *Tetrahedron Lett.* **22**, 7 (1981).
- U. Klingebiel, S. Pohlmann und P. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482**, 88 (1981).
- N. Wiberg und G. Preiner, *Angew. Chem.* **89**, 343 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 328 (1977); N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, *Chem. Ber.* **114**, 3518 (1981).
- L. E. Guseltnikov und N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **79**, 529 (1979).
- R. Bocourt und D. Hainaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1366.
- W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A* **37**, 22 (1981).

[128/82]