

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

William Clegg*^a, Onno Graalmann^a, Martin Haase^a, Uwe Klingebiel*^a, George M. Sheldrick^a, Peter Werner^a, Gerald Henkel^b und Bernt Krebs^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^a,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^b,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Eingegangen am 23. April 1982

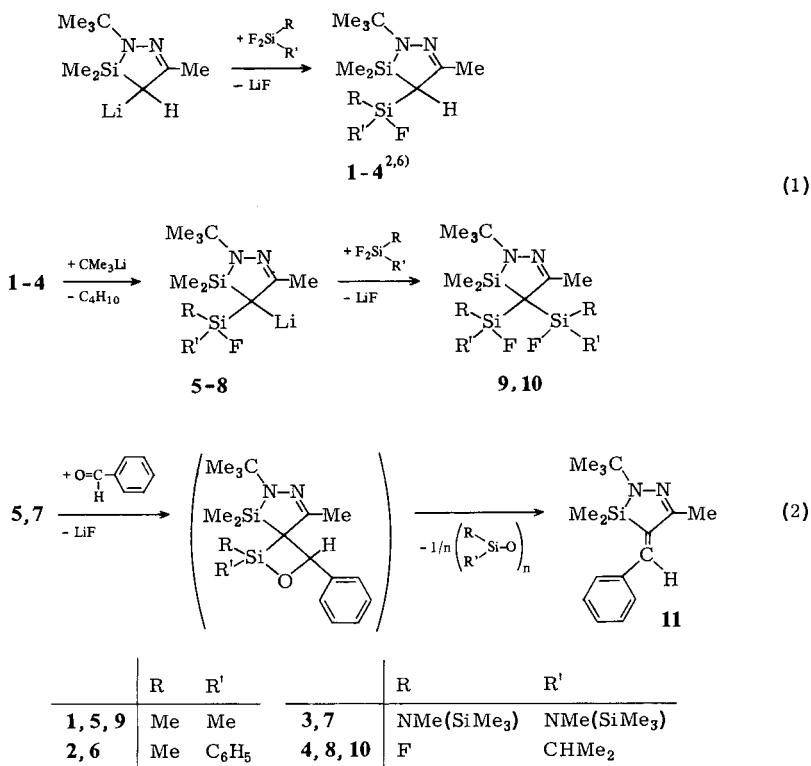
Lithiumsalze der 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene reagieren mit Fluorsilanen und Aminofluorsilanen zu den 4-(Fluorsilyl)-substituierten Verbindungen **1 – 4**. In Reaktion mit *tert*-Butyllithium bilden **1 – 4** erneut Lithiumsalze (**5 – 8**), die mit Fluorsilanen unter Zweitsubstitution zu **9** und **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 Propenyldien-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 propenyldiene 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^{1,2)}. Als Reaktionsablauf wurde in Anlehnung an die Synthese des dimeren Silabenzols^{3,4)} und des dimeren Silafulvens⁵⁾ 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^{2,6)}.



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 (Silandiyld)diazasilacyclopentene Cycloaddukte bildet^{6,7)}. Erwartungsgemäß entstehen aus **1 – 4** in Reaktionen mit CMe₃Li auch Lithiumsalze, die Zweitsubstitutionen am Ring ermöglichen (**9, 10**). Die Bildung von **10** zeigt, daß die Ringmethylengruppe sogar neben einem F₂Si-Substituenten lithierbar 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^{5,8)} 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.).

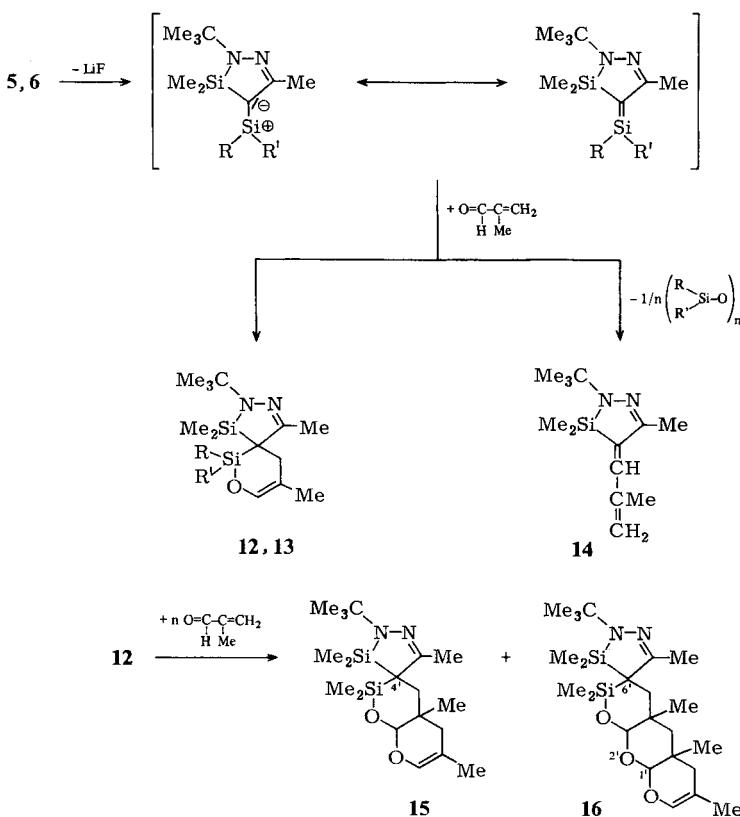
Im hier vorgestellten Fall, bei Verwendung von Benzaldehyd, entsteht eine intensiv gelbe Benzyliden-Verbindung (**11**) mit, wie die Kristallstruktur zeigt, durchkonjugiertem 10 π -System. Die spirocyclischen [2 + 2]-Cycloaddukte, die in vergleichbaren

Systemen isoliert wurden⁷⁾, 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 Auf trennung 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 $\text{>C=C<} \text{-Bindung}$ 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.

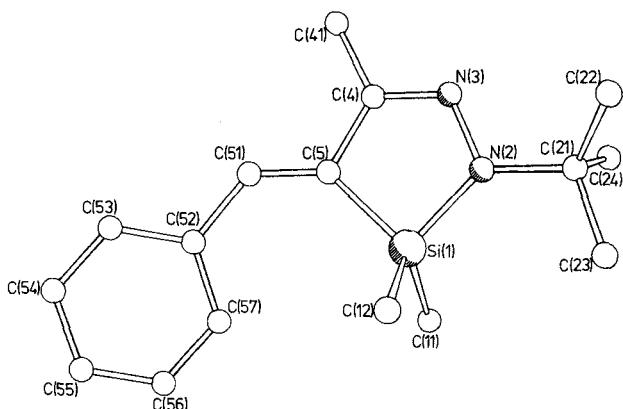


Abb. 1. Molekülstruktur von 11

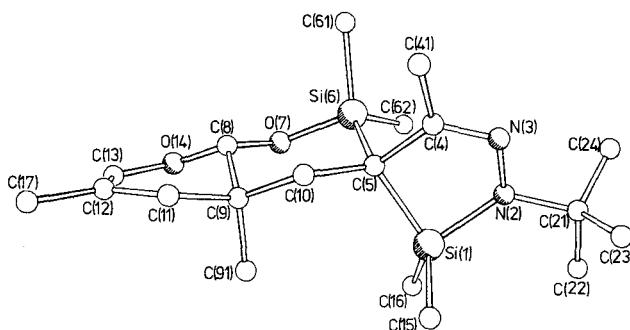


Abb. 2. Molekülstruktur von 15

Beide Moleküle enthalten nichtplanare SiN_2C_2 -Ringe; das Siliciumatom Si(1) liegt $13.2(1)$ bzw. $70.1(1)$ pm außerhalb der N_2C_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 C_4OSi -Ring besitzt eine verzerrte Sesselkonformation⁹⁾ (Torsionswinkel $-38.5(1)/50.6(1)/-65.0(2)/61.6(2)/-57.6(2)/47.9(2)$ °, für die ideale Sesselform ± 60 °), der C_5O -Ring jedoch eine monoplanare Halbsesselform (Torsionswinkel $-63.3(2)/40.8(2)/-10.6(2)/-3.4(3)/-17.4(3)/51.7(2)$ °, ideale Werte $-62/45/-15/0/-5/45$ °).

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 Hinlegungsnummer CSD 50229, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Experimenteller Teil

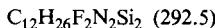
Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Der verwendete Petrolether (PE) siedete im Bereich von 40–60 °C. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Kernresonanzgerät Bruker 60 E (30proz. Lösungen in CH_2Cl_2 , TMS intern). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: XI 200 der Firma Varian (CDCl_3 , TMS intern). – $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 8-Gerät (C_6F_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 Röhren mit der äquimolaren Menge $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (20proz. Lösung in $n\text{-Hexan}$) lithiiert. Nach abgeschlossener Butanabspaltung wird das Lithiumsalz als Aufschlämung unter Röhren 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-[fluorobis[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 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.13 \text{ SiMe}_3$ ($J_{\text{HF}} = 0.9 \text{ Hz}$), 0.23 SiMe, 0.45 SiMe, 1.21 CMe₃, 1.35 CH, 1.95 CMe ($J_{\text{HF}} = 0.8 \text{ Hz}$), 2.48 SiNMe ($J_{\text{HF}} = 2 \text{ Hz}$). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 45.1$. – MS (70 eV): $m/e = 434$ (95%, M⁺), 429 (100, [M – CH_3]⁺).

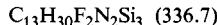


2-tert-Butyl-4-(difluorisopropylsilyl)-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (4): Sdp. 58 °C/0.01 Torr, Ausb. 26 g (90%). – IR: 1595 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.31 \text{ SiMe}$, 0.51 SiMe, 1.0–1.2 SiCHMe₂, 1.27 CMe₃, 2.03 CMe. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 22.4 \text{ F}_{\text{A(B)}}$, 23.0 F_{B(A}) ($J_{\text{FAFB}} = 22 \text{ Hz}$). – MS (70 eV): $m/e = 292$ (9%, M⁺), 277 (100, [M – CH_3]⁺).

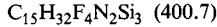


Bis(fluorsilyl)-substituierte Diazasilacyclopentene 9 und 10: In einem 250-ml-Kolben wird zu 0.1 mol **1⁶** bzw. **4** in 50 ml PE/10 ml THF die äquimolare Menge an *tert*-Butyllithium zugetropft (bei 0 °C). Danach wird etwa 2 h gerührt und die Substanz kurz mild erwärmt. Das entstandene Lithiumsalz (**5, 8**) wird als Aufschlämung 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(fluordimethylsilyl)-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (9): Sdp. 59 °C/0.1 Torr, Ausb. 18 g (55%). – IR: 1570 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (vermessene als 30proz. Lösung in C_6H_6): $\delta = 0.32 \text{ FSiMe}_2$ ($J_{\text{HF}} = 7.5$), 0.33 SiMe₂ ($J_{\text{HF}} = 0.8 \text{ Hz}$), 1.24 NCMe₃, 2.07 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 FSiMe₂ ($J_{\text{SiF}} = 360 \text{ Hz}$). – MS (70 eV): $m/e = 336$ (18.5%, M⁺), 321 (100, [M – 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%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.56 \text{ SiMe}_2$, 1.0–1.2 CHMe₂, 1.29 NCMe₃, 2.15 CMe. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 28.1 \text{ F}_{\text{A(B)}}$, 29.7 F_{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 SiMe₂ ($J_{\text{SiF}} = 6 \text{ Hz}$). – MS (70 eV): $m/e = 400$ (18%, M⁺), 385 (100, [M – CH_3]⁺).



Verbindungen 11–16: Zu 0.1 mol Benzaldehyd (**11**) bzw. Methacrolein (**12–16**) wird bei 0 °C eine Aufschlämung 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.

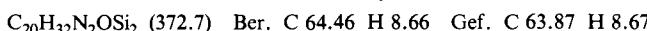
4-Benzyliden-2-tert-butyl-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (**11**): Schmp. 63 °C, Ausb. 5.5 g (20%). – IR: 1565 (C=N), 1525, 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (30proz. aus C₆H₆): δ = 0.40 SiMe₂, 1.38 NCMe₃, 2.16 CMe. – ¹³C-NMR: δ = 1.17 SiC₂, 15.91 CMe, 29.91 CC₃, 54.35 NC, 127.85 – 138.86 C₆-C = C-, 146.95 N = C. – MS (70 eV): *m/e* = 272 (26%, M⁺), 257 (100, [M – CH₃]⁺).



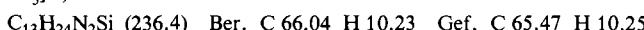
2-tert-Butyl-2',2',3,3,5,5'-hexamethylspiro[1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4,3'-[1]oxa[2]sila[5]-cyclohexen] (**12**): Siedebereich 90 – 95 °C/0.1 Torr, Ausb. 21.74 g (7%). – MS (70 eV): *m/e* = 310 (16%, M⁺), 295 (69, [M – CH₃]⁺), 240 (20, [M – OCHCMeCH₂]⁺), 225 (100, [M – OCHCMeCH₂, – Me]⁺).



2-tert-Butyl-2',3,3,5,5'-pentamethyl-2'-phenylspiro[1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4,3'-[1]oxa-1/2]sila[5]cyclohexen] (**13**): Siedebereich 120 – 125 °C/0.01 Torr, Ausb. 33.54 g (9%). – MS (70 eV): *m/e* = 372 (47%, M⁺), 357 (100, [M – CH₃]⁺).



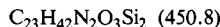
2-tert-Butyl-3,3,5-trimethyl-4-(2-methyl-2-propenyliden)-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (**14**): Siedebereich 57 – 60 °C/0.01 Torr, Ausb. 14.16 g (6%). – ¹H-NMR (20proz. aus CH₂Cl₂): δ = 0.43 SiMe₂, 1.28 NCMe₃, 1.89 CMe, 1.98 CMe, 6.82 CH, 7.35 CH₂. – ¹³C-NMR (30proz. aus CDCl₃): δ = 2.88 SiMe₂, 16.04 C-Me, 21.35 C-Me (Ring), 30.05 CMe₃, 54.48 CMe₃, 118.94 – 143.87 >C=CH – C = CH₂, 146.81 – N = C. – MS (70 eV): *m/e* = 236 (34%, M⁺), 221 (100, [M – CH₃]⁺).



2-tert-Butyl-3,3,3',3',5,6',8'-heptamethylspiro[1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4,4'-2,10]di-oxa[3]silabicyclo[4.4.0]dec[8]jen (**15**): Schmp. 107 °C, Ausb. 22.84 g (6%). – IR: 1575 (C=N), 1670 cm⁻¹ (C=C). – ¹³C-NMR (30proz. aus CDCl₃): δ = 0.82 SiMe₂, 2.58 SiMe₂, 30.14 CMe₃, 54.53 CMe₃, 135.87 OC, 147.94 – N = C. – MS (70 eV): *m/e* = 380 (59%, M⁺), 365 (91, [M – CH₃]⁺), 296 (50), 225 (22), 170 (100).



2-tert-Butyl-3,3,5,5',8',10',12'-octamethylspiro[1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4,6'-2,4,14]trioxo[5]silatricyclo[8.4.0.0^{3,8}]tetradec[12]jen (**16**): Schmp. 205 °C, Ausb. 22.54 g (5%). – MS (70 eV): *m/e* = 450 (6%, M⁺), 335 (100, [M – CH₃]⁺).



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 mm³ großer Kristall wurde bei 158 K auf einem Nicolet P2₁-Diffraktometer untersucht (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 71.069 pm). Die Raumgruppe ist P2₁/c mit *a* = 1229.5(5), *b* = 779.1(4), *c* = 1715.2(8) pm, β = 100.35(4)[°], *V* = 1.616 nm³, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.12 Mg · m⁻³, μ = 0.13 mm⁻¹. 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°, $U(H) = 1.2 U(C)$, 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 (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 (pm^2) für 15

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(1)	4188(1)	-1619(1)	2715(1)	457(3)	373(2)	405(3)	-69(2)	-4(2)	-26(2)
C(15)	5362(3)	-212(2)	1638(2)	798(16)	601(13)	662(14)	-215(11)	163(12)	-73(12)
C(16)	5341(3)	-235(2)	3964(2)	600(12)	556(12)	562(12)	-31(10)	-111(10)	-13(10)
N(2)	2296(2)	-201(1)	2804(1)	519(9)	351(8)	553(9)	-30(7)	-50(7)	-87(7)
C(21)	1701(3)	-336(2)	3053(2)	726(15)	409(11)	834(16)	-15(10)	-73(12)	-206(10)
C(22)	2798(4)	-443(2)	3851(2)	1025(21)	491(13)	1066(21)	125(13)	-158(17)	-208(14)
C(23)	1667(5)	-3716(3)	2038(2)	1596(32)	578(15)	1149(24)	-261(16)	-260(23)	-397(18)
C(24)	73(3)	-319(9)	3517(3)	800(19)	843(20)	1563(31)	77(20)	176(20)	-364(16)
N(3)	1349(2)	-102(2)	2008(1)	509(9)	421(8)	566(10)	-65(7)	-93(7)	-118(7)
C(4)	1883(2)	10(02)	1708(1)	459(10)	420(10)	459(10)	-63(8)	-92(8)	-79(8)
C(41)	1021(3)	1193(2)	812(2)	611(13)	554(12)	658(13)	1(10)	-257(11)	-134(10)
C(5)	3345(2)	264(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: Blaugelbe Kristalle (Hexan). Ein $0.55 \times 0.38 \times 0.31 \text{ mm}^3$ großer, in einer Glaskapillare eingeschlossener Kristall wurde bei Raumtemp. auf einem Stoe-Siemens AED-Diffraktometer vermessen (Mo-K α -Strahlung wie 11). Die Raumgruppe ist $P\bar{1}$ mit $a = 863.8(2)$, $b = 1044.3(2)$, $c = 1312.0(3) \text{ pm}$, $\alpha = 73.16(2)$, $\beta = 87.22(2)$, $\gamma = 80.54(2)^\circ$, $V = 1.117 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.13 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 0.14 \text{ mm}^{-1}$. Intensitätsdaten wurden bis $2\Theta_{\max.} = 50^\circ$ nach einem „Profile-fitting“-Verfahren¹⁰⁾ 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 P2₁-Steuerprogramms wurden von W. C.¹⁰⁾ 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(4)-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)-O(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)-O(7)	166.0(2)	C(12)-C(13)	131.2(4)
C(21)-C(24)	150.8(4)	O(7)-C(8)	138.7(2)	C(13)-O(14)	137.6(3)
C(15)-Si(1)-C(16)	107.8(1)	N(3)-C(4)-C(41)	116.5(2)	O(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)	O(7)-C(8)-O(14)	104.9(2)
C(16)-Si(1)-N(2)	114.4(1)	C(4)-C(4)-C(5)	123.6(2)	C(9)-C(8)-O(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)-Si(6)-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)-O(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)-O(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)-O(7)	107.1(1)	C(12)-C(13)-O(14)	125.7(2)
N(2)-N(3)-C(4)	112.9(2)	Si(6)-O(7)-C(8)	118.8(1)	C(8)-O(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. Guselnikov 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]