

Darstellung und Reaktionen *N*-silylierter En-diamine, II¹⁾**[2 + 2]-Cycloadditionen: Synthese von 1,4-Diamino-1,3-butadien-2,3-dicarbonsäure-Derivaten**

Heindirk tom Dieck* und Michael Zettlitzer

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 15. September 1986

Aus 1,4-Diaza-1,3-dienen **1**, Alkalimetall und entsprechenden Chlorsilanen sind 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopentene **2**, offenkettige Analoga **3**, aber auch ein Spiro-bis(en-diamin) **4** zugänglich. **2** enthält eine reaktive, elektronenreiche C=C-Doppelbindung, die rasch Tetracyanethen addiert. Endprodukt ist das metathetische Diolefin **6** mit zwei (Aminomethylen)malononitril-Funktionen. Acetylenedicarbonsäureester ergeben zunächst einen [3.2.0]-Bicyclus **9**, der thermisch leicht zum entsprechenden Diazasilacycloheptadien **10** umlagert. Solvolyse der N—Si-Bindungen führt zu 1,4-Diamino-1,3-butadien-2,3-dicarbonsäureestern **12** in verschiedenen *E/Z*-Konfigurationen, die eine langsame Äquilibrierung zeigen. Die Solvolyse kann nach der Spaltung einer N—Si-Bindung angehalten werden (**13**) oder mit Säure unter Eliminierung von Amin zum 3,4-Pyrroldicarbonsäureester **14** gelenkt werden. Basisch wird schneller vollständig verseift und ergibt je nach Bedingungen partielle Lactambildung oder Salze der Bis(alkylamino)butadienedicarbonsäure (**15**, **16**).

Synthesis and Reactions of *N*-Silylated Ene-diamines, II¹⁾. — [2 + 2] Cycloadditions: Synthesis of Derivatives of 1,4-Diamino-1,3-butadiene-2,3-dicarboxylic Acid

From 1,4-diaza-1,3-dienes **1**, alkali metals, and corresponding chlorosilanes 1,3-diaza-2-sila-4-cyclopentenes **2**, acyclic analogues **3**, and also a spiro-bis(enediamine) **4** are obtained. Compounds **2** contain a reactive, electron-rich C=C-double bond, to which tetracyanoethylene adds rapidly. Final product is the metathetic diolefin **6** with two (aminomethylene)malononitrile functions. Addition of acetylenedicarboxylic esters to **2** gives [3.2.0]-bicyclic **9**, which exhibits a very facile thermal rearrangement to the diazasilacycloheptadiene **10**. 1,4-Diamino-1,3-butadiene-2,3-dicarboxylic esters **12** result from the solvolysis of the N—Si bonds and exhibit a slow equilibration between different *E/Z* configurations. The solvolysis can be interrupted after the splitting of only one N—Si bond (**13**) or — in acidic medium — can be directed to the formation of the 3,4-pyrroledicarboxylic ester **14**. The faster hydrolysis of the esters **9** or **10** in aqueous alkali yields a partial lactam or salts of the bis(alkylamino)butadienedicarboxylic acid (**15**, **16**).

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese offenkettiger und cyclischer *N*-silylierter 1,2-Ethendiamine. Die leichte Zugänglichkeit besonders der cyclischen En-diamine vom Typ der 1,3-Diaza-2-silacyclopentene **2** hat uns veranlaßt, die Reaktivität der elektronenreichen Systeme mit 1. Ionisierungsenergien nahe 6 eV näher zu untersuchen. Schon bei der Reaktion mit Übergangsmetallverbindungen war der ungewöhnliche Charakter der C=C-Doppelbindung deutlich geworden¹⁾. Wir beschreiben im folgenden außer weiteren neuen Diazasilacyclopenten deren Reaktionen mit ungesättigten, elektrophilen Partnern.

Synthesen von α,β -Alkendiaminen

Ähnlich der früher für **2a** beschriebenen Synthese²⁾ werden Alkandiylidendiamine (1,4-Diaza-1,3-diene) **1** mit 2 mol Lithium in Tetrahydrofuran bis zur Sättigung reduziert. *N*-Alkyldiazadiene nehmen etwa 1 mol Lithium auf, *N*-Aryldiazadiene bis zu 2 mol. Unter Kühlung werden die entsprechenden Chlorsilane zugegeben.

Die sterisch besonders anspruchsvollen *N*-Substituenten wie in **2j** und **2l** lassen die intermolekulare Reaktion eines zweiten Chlorsilans zu **3** konkurrenzfähig werden, so daß hier bei der Synthese Produktgemische aus **2** und **3** gebildet werden.

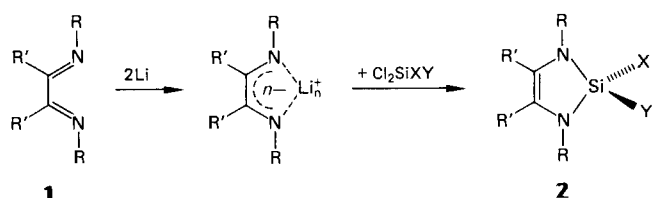
Überraschenderweise kommt es beim Versuch der Synthese eines 2,2-Dichlor-Rings aus **1d**, Lithium und Silicium-

tetrachlorid zur Bildung des Spiroprodukts **4**. Dieses ähnelt vom Typ her dem Bis(2,2'-bipyridyl)silicium, für das eine Röntgenstrukturanalyse einen Winkel zwischen den Chelatebenen von 72° ergab³⁾. Alle bisher von uns untersuchten Bis(chelate) mit dem Diazadien **1d** weisen noch deutlich kleinere Interplanarwinkel auf (Ni⁰ 44°⁴⁾; Fe⁰ 54°⁵⁾; Cu^I 59°⁶⁾). Eine Röntgenstrukturanalyse von **4** ist vorgesehen.

Die Silicium-Chlor-Bindung z. B. in **2c** ist üblichen Substitutionsreaktionen zugänglich. Mit *n*-Alkylgrignard-Reagenzien lassen sich so z. B. die Verbindungen **2f** und **2g** erhalten. Sekundäre und tertiäre Grignard-Reagenzien führen zu Produktgemischen.

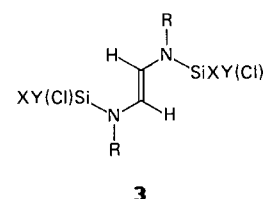
Reaktionen von 2a

Das Diazasilacyclopenten **2a** wurde als besonders gut zugängliches, destillierbares Ausgangsprodukt für eine Reihe von Reaktionen als Modellschubstanz benutzt. Reaktion mit Tetracyanethylen (TCNE) führt, vermutlich über das intermediäre Cyclobutan **5**, zum Diolefin **6**. Nach versuchter Alkoholyse mit Methanol konnte zwar gaschromatographisch Dimethoxydimethylsilan nachgewiesen werden, das Dinitril **7** konnte indes nicht gefaßt werden. In geringerer Menge wurde hingegen das cyansubstituierte Ethendiamin **8** isoliert.

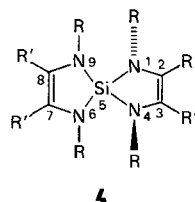


	R'	R		R'	R	X	Y
1a	H	C(CH ₃) ₃	2a	H	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	b	H	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
c	H	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	c	H	C(CH ₃) ₃	CH ₃	Cl
d	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2,6)	d	H	C(CH ₃) ₃	H	Cl
e	H	C ₆ H ₃ (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ -(2,6)	e	H	C(CH ₃) ₃	Cl	Cl
			f	H	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₂ H ₅

	R'	R	X	Y
2g	H	C(CH ₃) ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉
h	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃
i	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl
j	H	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	CH ₃	CH ₃
k	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(2,6)	CH ₃	Cl
l	H	C ₆ H ₃ (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ -(2,6)	CH ₃	CH ₃

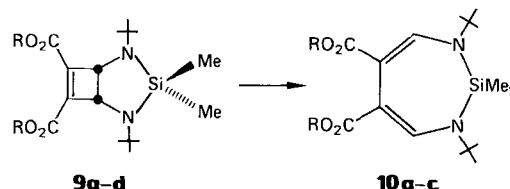
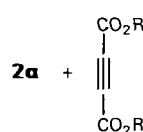
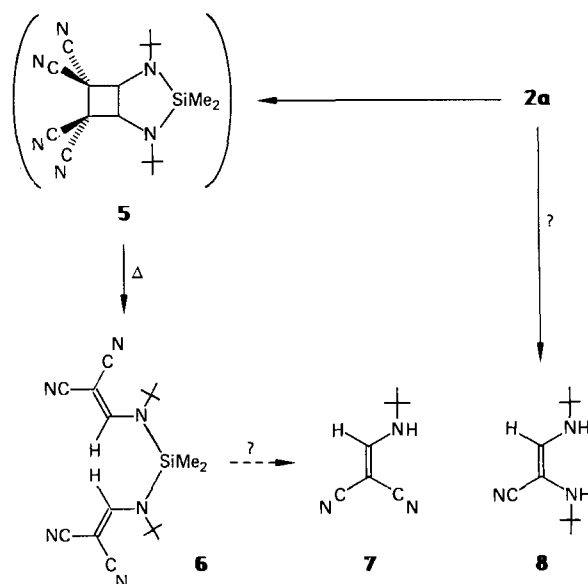


	R	X = Y
3j	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	CH ₃
l	C ₆ H ₃ (<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ -(2,6)	CH ₃

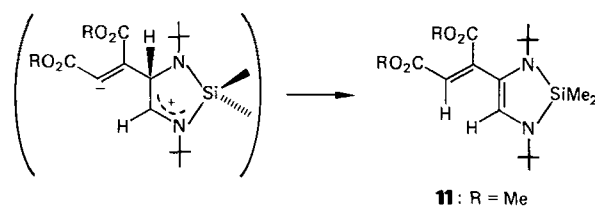


R = C₆H₃(CH₃)₂-(2,6)
R' = H

cloheptens erfordert mit 190°C wesentlich drastischere Bedingungen^{8a)}.



	R
a	Me
b	Et
c	<i>i</i> Pr
d	<i>t</i> Bu



Die Bildung von **8** erfolgt vermutlich bereits durch Oxidation von **2a** zum Radikalkation²⁾, welches dann unter Cyanid-Abstraktion mit TCNE oder TCNE^{•-} reagiert. Das intermediäre Auftreten von Radikalen wird auch durch konzentrationsabhängige Farbwechsel während der Reaktion von **2a** mit TCNE angedeutet. Mit Maleinsäureanhydrid (MSA) wird kein Addukt mit **2a** erhalten, weder thermisch noch photolytisch; Lösungen von MSA in **2a** zeigen allerdings eine orange Charge-transfer-Farbe.

Nahezu quantitativ reagiert **2a** bereits bei Raumtemperatur mit Acetylendicarbonsäureestern zu den Diazasilabicyclo[3.2.0]heptenen **9**. Das [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt läßt sich durch Kochen in Hexan, leichter noch in Chloroform bei 50°C, zum entsprechenden 1,3-Diaza-2-silacycloheptadien **10** umlagern. Die Umlagerungstemperatur ist damit viel niedriger als in anderen bisher für Bicyclo[3.2.0]heptene beschriebenen Fällen⁷⁾. Auch die von Sakurai et al. beschriebene Umlagerung eines 1,3-Dioxa-2-silabicy-

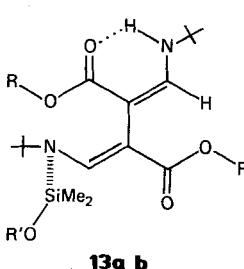
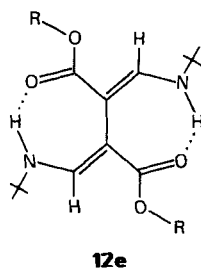
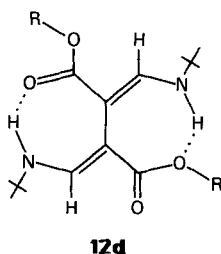
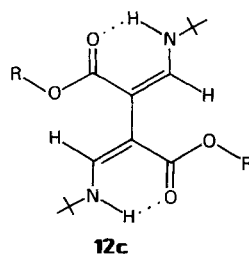
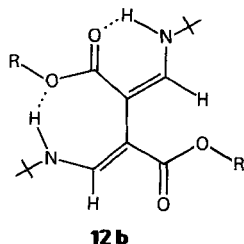
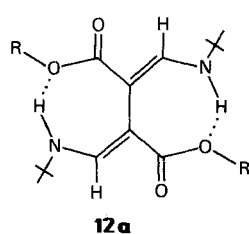
Reinhoudt et al. konnten nun zeigen, daß Enamine cyclischer Ketone mit Acetylendicarbonsäureestern zunächst zu bicyclischen 3-Aminocyclobutenen reagieren, die aber bereits bei niedrigen Temperaturen im Gleichgewicht mit den durch conrotatorische Ringöffnung gebildeten *Z,E*-Cycloalkadienen stehen und dann langsam zu den *Z,Z*-Cyclodienen isomerisieren. Nur für das Fünfring-Enamin aus Cyclopentanone und Pyrrolidin konnte das entsprechende *Z,E*-Cycloheptadien nicht bewiesen werden^{8b)}. Die thermisch erlaubte, conrotatorische Ringöffnung von **9** zum *Z,E*-Cyclodien wird trotz der relativ langen Si-N-Bindungen

sterisch immer noch extrem schwierig sein. Das Produkt **10** entspricht vielmehr einer disrotatorischen Öffnung des Vierlings. Wir favorisieren eine durch die Amino- und Esterfunktionen unterstützte, nicht-konzertierte Ringöffnung, die auch die Bildung eines Nebenprodukts **11** verstehen läßt, bei dem ein H-Atom formal eine 1,3-Verschiebung erfährt.

Die Umlagerung **9** → **10** wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besonders deutlich durch die Verschiebung des Signals der Ringprotonen von $\delta = 4.6$ nach 7.9 sowie das Zusammenfallen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Resonanzen in **10**, die im syn-Additionsprodukt **9** natürlich gut getrennt sind.

Der Bicyclus **9** läßt sich mit Methanol unter Abspaltung von Dimethoxydimethylsilan leicht in eine Verbindung **12** überführen. Bei Öffnen des Fünfrings bzw. in Gegenwart von Protonen erfolgt die Cyclobutenöffnung also, wie erwartet, leichter.

Die Konstitution von **12** kann aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erschlossen werden. Zunächst bildet sich ein symmetrisches Isomer **12a**, welches sich über ein nicht-symmetrisches **12b** mit dem gleichfalls symmetrischen **12c** über einen Zeitraum von 8 Tagen bei Raumtemperatur in Benzol ins Gleichgewicht setzt.



a: $\text{R}' = \text{Me}$ **b:** $\text{R}' = \text{Et}$

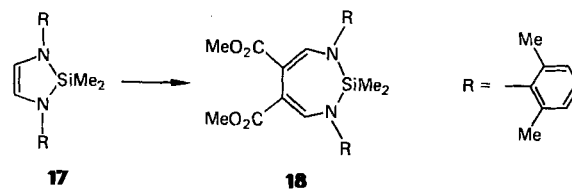
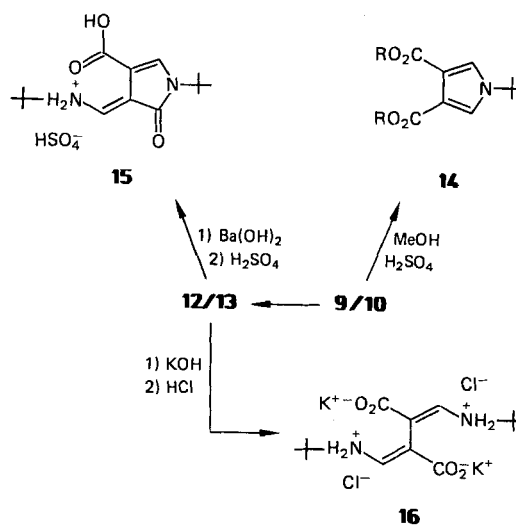
Die Resonanz der olefinischen Protonen bei $\delta = 7.9$, die mit den vicinalen NH-Protonen koppeln, belegt, daß bereits **12a** kein Cyclobuten mehr ist. Die NH-Protonen ($\delta = 4.2$) sind nicht in Wasserstoffbrücken zu Carbonylfunktionen engagiert. Im Verlaufe von Tagen beobachtet man das Auftreten neuer Signale, zunächst von **12b**: Eine NH-Resonanz findet sich nun bei $\delta = 8.9$, das benachbarte olefinische Proton erscheint nunmehr bei 6.9 ppm, da es nicht

länger in der Nähe einer entschirmenden Carbonylgruppe liegt; das zweite NH-Proton ($\delta = 4.4$) hat eine gegenüber **12a** kaum veränderte Lage, ebenso das benachbarte olefinische Proton ($\delta = 8.0$).

Kessler et al.⁹⁾ haben sehr ähnliche, langsame *E/Z*-Isomerisierungen an polaren Doppelbindungen beobachtet, die auch mit ähnlichen Änderungen der chemischen Verschiebungen einhergehen. Die chemischen Verschiebungen ließen sich wohl auch mit einer Konformationsänderung um die $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Bindung zu **12d/12e** deuten. Doch sind einmal H-Brücken in Siebenringen mit zahlreichen sp^2 -Zentren wenig wahrscheinlich, zum anderen sollte dann kaum als erstes nach der Solvolyse von **9** das ungünstige **12a** entstehen. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Umlagerung vom Bicyclus **9** zum *Z,Z*-Cyclodien **10** durch das polar-protische Solvens induziert wird, noch bevor eine N-Si-Bindung gespalten ist. Ein aus **9** und Alkohol gebildetes Bis(*tert*-butylamino)cyclobuten sollte thermisch ja direkt conrotatorisch zum unsymmetrischen Konformer **12b** reagieren.

Bei der kurzzeitigen Einwirkung von Alkohol (ROH ; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) auf **10** wird eine Vorstufe zur vollständigen Solvolyse erhalten. In **13** (nach Umlösen aus Hexan/Toluol bei 70°C) ist neben einer brückenbindenden NH-Funktion noch ein $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OR})$ -Substituent am zweiten N-Atom verblieben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnelt **12b**; das olefinische Proton neben der NSi-Gruppe tritt hier allerdings als Singulett auf ($\delta = 7.5$). Wegen des Fehlens der zweiten NH-Gruppe tritt eine weitere Konformationsänderung (analog **12b-c**) offenbar nicht mehr auf. Nochmalige Reaktion von **13** mit Alkohol führt schließlich auch zu **12**.

Verbindungen vom Typ **10**, **12** oder **13** lassen sich als Derivate des Butadiens mit elektronenanziehenden und elektronenspendenden Substituenten beschreiben. Solche Push-Pull-Diene sind bisher nicht bekannt, auch zur Chemie der 1,3-Butadien-1,4-diamine^{10a)} und der 1,3-Butadien-2,3-dicarbonsäure-Derivate^{10b)} gibt es nur wenige Beiträge.



Reaktion von **9** oder **10** mit äquimolaren Mengen Schwefelsäure in Methanol und Neutralisieren mit wäßrigem Hydrogencarbonat ergibt nach Ausethern in ausgezeichneter Ausbeute den 3,4-Pyrroldicarbonsäureester **14**. Nach erstmaliger Erwähnung als Nebenprodukt im Jahre 1980¹¹⁾ wurde erst kürzlich von Kreher et al. ein Syntheseweg für diesen Verbindungstyp beschrieben, der ihnen als Ausgangsmaterial für Heteroarensynthesen dient¹²⁾.

Bei der Verseifung der Ester **12** oder **13** mit wäßriger Bariumhydroxidlösung und nachfolgender Zugabe von Schwefelsäure wird ein Produkt erhalten, dem analytisch und spektroskopisch die Struktur **15** zugeschrieben wird. Führt man die Hydrolyse mit wäßrigem Kaliumhydroxid durch und neutralisiert mit Salzsäure, so erhält man ein wasserlösliches Salz, dem wir die Konstitution **16** zuordnen. Die zuletzt beschriebenen Verseifungsprodukte sind wohl eher zufällig aufgrund von Löslichkeit und Reaktionsbedingungen erhalten worden. Es sind zahlreiche weitere Produkte wie ein Bis(lactam) oder ein doppeltes Ammonium-carboxylat zu erwarten.

Die Reaktion von **2a** mit Acetyldicarbonsäureestern wurde auch auf das bereits früher beschriebene, *N*-aromatisch substituierte Diazasilacyclopenten **17**²⁾ übertragen. In Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur läuft die Reaktion gleich zum **10**-analogen **18**, ohne auf der bicyclischen **9**-analogen Stufe anzuhalten.

Der Hoechst AG, Frankfurt, danken wir für die Überlassung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die *N*-silylierten En-diamine erfordern bei Synthese und Handhabung den Ausschluß von Sauerstoff und Wasser. Es wurde unter Reinstickstoff in Schlenkapparaturen gearbeitet. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WP 80 SY-FT und AM 360. — MS: Varian MAT CH 7. — IR: Perkin-Elmer Spektrophotograph 457.

Die Synthese von **2a** wurde von uns bereits beschrieben²⁾. Die meisten der Verbindungen **2**, **3** und **4** wurden in Anlehnung daran dargestellt.

1,3-Di-tert-butyl-2-methyl-2-phenyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2b): Zu 16.8 g (0.10 mol) **1a**¹³⁾ in 100 ml THF werden auf einmal 1.4 g (0.20 mol) Lithiumstückchen gegeben. Zunächst wird 1 h gerührt. Unter Eiskühlung tropft man im Verlaufe von 2 h 19.1 g (0.10 mol) Dichlormethylphenylsilan zu. Über Nacht entfärbt sich die vorher rote Lösung nahezu. Sdp. 80°C/0.1 Torr, Schmp. 66°C, Ausb. 17.6 g (61%), sehr luftempfindlich, färbt sich bei Lagerung unter N₂ rot. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0.73 (SiCH₃), 1.09 (s, 18H), 5.76 (s, 2H), 7.32–7.41 (m, 3H), 7.57–7.69 (m, 2H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 8.0 (SiCH₃), 31.06 [C(CH₃)₃], 129.8 (C_{arom.}), 134.5 (C_{arom.}), 51.3 (C_{quart.}), 113.03 (=CH). — IR (KBr): 3090 cm⁻¹, 3064, 3044, 1614, 1105, 735. — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 3.58 (gegen TMS extern). — MS (70 eV): *m/z* = 288, 273, 231, 217, 185, 121, 57, 41.

C₁₇H₂₈N₂Si (288.5) Ber. C 70.77 H 9.78 N 9.71
Gef. C 68.88 H 9.78 N 9.54

1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-2-methyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2c): 40.0 g (240 mmol) **1a** werden in 500 ml THF mit 1.67 g (240 mmol) Li gerührt. Nach etwa 3 h ist das Lithium vollständig aufgelöst. Innerhalb von 90 min tropft man unter Eiskühlung 28 ml

(35.9 g, 240 mmol) Trichlormethylsilan zu; nach 6 h ist das Reaktionsgemisch nahezu farblos. Man gibt ein weiteres Äquivalent Lithium zu (1.67 g, 240 mmol), das sich binnen 4 h auflöst. Man zieht das THF ab, nimmt mit 150 ml Toluol auf, filtriert von LiCl ab, wäscht mit 2 × 10 ml Toluol nach und zieht erneut das Lösungsmittel ab. Eine Vakuumdestillation ergibt 23.6 g (41.5%) **2c** mit Sdp. 76°C/1 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (SiCH₃), 1.24 (s, 18H), 5.76 (s, 2H). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.94 (SiCH₃), 1.33 (s, 18H), 5.82 (s, 2H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.38 (SiCH₃), 30.67 [C(CH₃)₃], 51.85 (C_{quart.}), 112.75 (=CH). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 0.67 (²J_{Si-CH₃} = 7.5 Hz). — IR (Film): 3100 cm⁻¹, 1618, 1362, 1224. — MS (70 eV): *m/z* = 246, 174, 96, 57.

C₁₁H₂₃ClN₂Si (246.9) Ber. C 53.52 H 9.39 Cl 14.36 N 11.35
Gef. C 53.92 H 9.96 Cl 14.28 N 11.95

1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2d): Man gibt 1.67 g (240 mmol) Lithium zu 40.0 g (240 mmol) **1a** in 250 ml THF, wartet etwa 3 h und tropft dann die so erhaltene, tiefrote Lösung des Radikalanions langsam bei 0°C zu einer Lösung von 24.0 ml (32.2 g, 240 mmol) Trichlorsilan in 250 ml THF. An der Eintropfstelle beobachtet man sofortige Entfärbung. Nach Zugabe eines zweiten Äquivalents Lithium erfolgt die weitere Verarbeitung wie für **2c** beschrieben. Sdp. 65°C/1 Torr, Ausb. 28.8 g (52%). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.22 (s, 18H), 5.75 (d, ⁴J_{SiH-CH} = 1.3 Hz, 2H), 6.35 (t, 1H). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24, 5.74, 6.13. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 30.60 [C(CH₃)₃], 51.68 (C_{quart.}), 112.81 (=CH). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -38.39 (¹J_{SiH} = 320.6 Hz). — IR (Film): 3110 cm⁻¹, 2210 (Si-H), 1614 (C=C), 1370, 1230.

C₁₀H₂₁ClN₂Si (232.8) Ber. Cl 15.23 Gef. Cl 14.39

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2e): Ansatz wie für **2c** beschrieben mit 40.0 g (240 mmol) **1a** und 2 × 1.67 g Lithium sowie 27.5 ml (40.8 g, 240 mmol) Tetrachlorsilan. Sdp. 105°C/1 Torr, Schmp. 72°C, Ausb. 30.0 g (47%). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.25 (s, 18H), 5.75 (s, 2H); (CDCl₃): δ = 1.36, 5.87. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 30.32 [C(CH₃)₃], 52.56 (C_{quart.}), 112.64 (=CH). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -40.7 (²J_{SiH} = 9.4 Hz). — IR (KBr): 3118 cm⁻¹, 1621 (C=C), 1375, 1225, 1098, 542, 470. — MS (70 eV): *m/z* = 266, 210, 195, 158, 156, 154, 58, 57, 41.

C₁₀H₂₀Cl₂N₂Si (267.3) Ber. C 44.94 H 7.54 Cl 26.53 N 10.48
Gef. C 44.38 H 7.86 Cl 27.06 N 10.36

1,3-Di-tert-butyl-2-ethyl-2-methyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2f): Zur Lösung von 4.0 ml (16.6 mmol) **2c** in 25 ml Ether tropft man unter Rühren 4.9 ml Ethylmagnesiumbromidlösung (3.44 molar in Ether), verdünnt mit 10 ml Ether. Anfangs flockt ein heller Niederschlag aus, der sich im Laufe des Zutropfens wieder auflöst. Bei Raumtemp. wird noch 1 h gerührt. Nach Abziehen des Ethers wird mit 15 ml Hexan extrahiert, und man destilliert nach Entfernen des Hexans bei 58°C/2 Torr 2.37 g (60%) farbloses **2f**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.34 (3H, SiCH₃), 0.85 (m, SiCH₂, 2H), 1.24 (s, 18H), 5.63 (s, 2H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 4.91 (SiCH₃), 7.23 (CH₂-CH₃), 14.83 (CH₂), 31.16 [C(CH₃)₃], 50.89 (C_{quart.}), 113.03 (=CH). — IR (Film): 3098 cm⁻¹, 1622, 1362, 1105.

2-Butyl-1,3-di-tert-butyl-2-methyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2g): Zur Lösung von 4 ml (16.6 mmol) **2c** in 10 ml Hexan werden unter Kühlen 10.4 ml (16.6 mmol) Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) getropft. Die Lösung färbt sich schwach orange. Lithiumchlorid wird abfiltriert und mit 20 ml Hexan gewaschen. Nach Abziehen des Solvens destillieren bei 33–34°C/0.02 Torr 1.87 g (42%) **2g**. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.37 (3H, SiCH₃), 0.90 und 1.40 (m, 6H, CH₂), 1.21 (s, 18H), 5.69 (s, 2H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 5.27 (SiCH₃), 14.09 (CH₂-CH₃), 26.23 (CH₂), 26.47 (CH₂), 28.06 (CH₂),

31.13 $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 50.84 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 112.98 ($=\text{CH}$). — IR (Film): 3099 cm^{-1} , 1625, 1229, 1106.

1,3-Diisopropyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2h): 4.2 g (25 mmol) Biacetyl-bis(isopropylimin) (**1b**)¹⁴ werden in 50 ml THF gelöst und mit 0.17 g (25 mmol) Lithium 90 min gerührt. Zu der so entstandenen Lösung des Diazadien-Radikalanions tropft man über 90 min 3.2 g (3.0 ml, 25 mmol) Dichlordimethylsilan, verdünnt mit 3 ml THF. Anschließend rührt man noch 4 h; im Gegensatz zu den Versuchen mit **1a** kommt es hier jedoch nicht zur Entfärbung der Reaktionslösung. Nach Zugabe des zweiten Äquivalents Lithium wird über Nacht gerührt, die Lösungsfarbe geht nach hellgelb über. Man zieht das THF ab, nimmt mit Benzol auf, filtriert von LiCl ab, zieht das Benzol ab und destilliert bei 90°C/1 Torr 2.77 g (49%) **2h**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.30 (SiCH_3), 1.11 (d, 12H, J = 6.6 Hz), 1.76 (s, 6H), 3.56 (sept., 2H). — IR (Film): 2985 cm^{-1} , 1625, 1260, 1230, 780.

2,2-Dichlor-1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2i): 11.9 g (71 mmol) **1b** werden in 125 ml THF mit 0.49 g (71 mmol) Lithium gerührt, bis das Metall vollständig aufgelöst ist. Dann werden 9.06 ml (80 mmol) Tetrachlorsilan zuge tropft. Nach 4 h werden weitere 0.47 g (71 mmol) Lithium zugefügt. Nach Auflösung des Lithiums zieht man das Lösungsmittel ab, gibt 40 ml Benzol zu, filtriert, wäscht nach, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt mit 15 ml THF auf und fällt mit 100 ml *n*-Hexan **2i** aus. Zur weiteren Reinigung kann destilliert werden. Sdp. 55°C/1 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.26 (d, 12H, J = 7.2 Hz), 1.60 (s, 6H), 3.44 (sept., 2H).

1,3-Bis(1-isopropyl-2-methylpropyl)-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2j) und (E)-N,N'-Bis(chlordimethylsilyl)-N,N'-(1-isopropyl-2-methylpropyl)-1,2-ethendiamin (3j) entstehen nebeneinander bei der Reaktion von **1c**¹⁵ mit Me_2SiCl_2 und Lithium in THF. Die Reaktion eines 50-mmol-Ansatzes benötigt mehrere Tage. Das nach Entfernen des THF mit Hexan extrahierbare Rohprodukt enthält noch **1c**, das nach Tagen auskristallisiert. Destillation i. Vak. ergibt bei 118°C/0.1 Torr **2j** und in einer Fraktion oberhalb 140°C **3j**.

2j: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.23 (SiCH_3), 0.96 (dd, 24H), 1.84 (sept., 4H), 2.11 (t, 2H), 5.59 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 3.02 (SiCH_3), 19.4 (CH_3), 21.96 (CH_3), 30.30 [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 65.93 [$(i\text{-Pro})_2\text{CH}$]₂CHN, 114.25 ($=\text{CH}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ = 8.3. — IR (KBr): 1612 cm^{-1} , 1460, 1378, 1200. — MS (70 eV): m/z = 310, 272, 252, 211, 111, 85, 69, 57, 55.

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}$ (310.6) Ber. C 69.61 H 12.33 N 9.02
Gef. C 69.59 H 13.02 N 8.99

3j: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.49 (SiCH_3), 0.97 (dd, 24H), 2.14 (sept., 4H), 2.31 (t, 2H), 6.10 (s, 2H). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): δ = 4.85.

2-Chlor-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)-2-methyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2k): 20.0 g (76 mmol) Glyoxal-bis(2,6-dimethylphenylimin) (**1d**)⁴ werden in 300 ml THF gelöst. Man gibt 1.04 g (152 mmol) Lithium zu, rührt 3 h, tropft dann unter Eiskühlung 9.2 ml (9.6 g, 76 mmol) Trichlormethylsilan zu und rührt über Nacht. Danach ist die Lösung orangefarben; das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Benzol aufgenommen, es wird vom LiCl abfiltriert, das Filtrat mit Hexan versetzt und unter Kühlung 13.2 g (53%) **2k** auskristallisiert. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6\text{Br}$): δ = 0.40 (SiCH_3), 2.10 (CCH_3), 2.36 (CCH_3), 5.46 ($=\text{CH}$), 6.80–6.86 ($\text{H}_{\text{arom.}}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.90 (SiCH_3), 18.56 (CCH_3), 19.40 (CCH_3), 118.39 ($=\text{CH}$), 128.60 (C_{ortho}), 136.99 (C_{para}), 138.27 (C_{meta}), 140.18 (C_{ipso}).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{Si}$ (342.9)
Ber. C 66.54 H 6.76 Cl 10.34 N 8.17 Si 8.19
Gef. C 66.96 H 7.04 Cl 10.72 N 8.10 Si 7.84

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (2l) und (E)-N,N'-Bis(chlordimethylsilyl)-N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,2-ethendiamin (3l): Da bei einem Ansatz von 10 g (26.5 mmol) **1e**, der gleichen Molmenge Me_2SiCl_2 und der doppelten Molmenge Lithium in THF auch nach 3 d die Farbe der radikalischen oder anionischen Zwischenprodukte noch nicht verschwunden war, wurden weitere 5 mmol Silan zugegeben. Aufarbeitung wie bei **2k** ergibt zunächst wenig **3l**, sodann **2l** und **3l** im Gemisch.

2l: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.19 (SiCH_3), 1.11, 1.20 (2 d, 24H), 3.48 (sept., 4H), 5.51 (s, $=\text{CH}$), 7.13 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

3l: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.19 (SiCH_3), 1.07, 1.19 (2 d, 24H), 3.19 (sept., 4H), 5.24 ($=\text{CH}$), 7.28 ($\text{H}_{\text{arom.}}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.24 (SiCH_3), 1.27, 1.47 (2 d, 24H, J = 6.9 Hz), 3.45 (sept., 4H), 5.55 ($=\text{CH}$), 7.21 (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$). — IR (KBr): 3060 cm^{-1} , 1465, 1262, 815, 491.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ (563.8) Ber. Cl 12.58 Gef. Cl 11.82

1,4,6,9-Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-1,4,6,9-tetraaza-5-silaspiron[4.4]nonan (4): 10.0 g (38 mmol) **1d** in 150 ml THF wurden mit 0.52 g (76 mmol) Lithium in Stückchen versetzt und nach deren Auflösung (4 h bei Raumtemp.) langsam 4.3 ml (6.2 g, 38 mmol) Tetrachlorsilan zuge tropft. Nach weiterem Rühren (1 h), Abziehen des THF, Aufnehmen mit Benzol und Abfiltrieren des Lithiumchlorids wurde auch das Benzol entfernt. Der braune, ölige Rückstand wurde mit 20 ml Pentan versetzt, was zur Kristallisation eines bräunlichen Produkts führte. Zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol/Hexan ergab 3.1 g (30%) **4**. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.05 (s, 24H), 5.33 (s, 4H), 6.92 (m, 12H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.72 (CH_3), 117.20 ($=\text{CH}$), 125.15 (C_{ortho}), 128.61 (C_{para}), 136.80 (C_{meta}), 142.51 (C_{ipso}). — IR (KBr): 3105 cm^{-1} , 3060, 3017, 2958, 2917, 1619, 1470, 1230, 770. — MS (70 eV): m/z = 556, 354, 352, 274, 259, 216, 138.

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}$ (556.8) Ber. C 77.65 H 7.24 N 10.06 Si 5.04
Gef. C 77.30 H 7.46 N 9.81 Si 4.09

Bis(tert-butyl(2,2-dicyanvinyl)amino)dimethylsilan (6): 1.28 g (10 mmol) Tetracyanethylen werden in 30 ml THF gelöst und 2.26 g (2.54 ml, 10 mmol) **2a** zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung sofort sehr dunkel, es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, so daß für weiteres Rühren nochmal 30 ml THF zugegeben werden. Vor dem Filtrieren wird auf –50°C gekühlt. Ausb. 2.51 g (71%). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.46 (SiCH_3), 1.20 (s, 18H), 7.88 (s, 2H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Si}$ (354.5) Ber. C 60.98 H 7.39 N 23.78
Gef. C 58.68 H 7.77 N 22.94

2,3-Bis(tert-butylamino)acrylonitril (8): Eine rohe Fraktion von **6** (0.50 g) wurde in 20 ml Methanol gelöst. Im Gaschromatogramm der Reaktionslösung traten neben Dimethoxydimethylsilan zwei weitere Produkte auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Silans und Aufnehmen des Rückstands in Hexan scheiterten mehrere Versuche, **7** zu isolieren. Beim Kühlen werden vielmehr 30 mg **8** in Form langer Nadeln erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.16 (s, 9H), 1.22 (s, 9H), 1.28 (s, NH), 5.20 (d, NH), 6.82 (d, 1H, J = 13.5 Hz). — IR (KBr): 3303 cm^{-1} , 3056, 2173, 1620, 1303, 1235, 778. — MS (70 eV): m/z = 195, 138, 123, 111, 107, 96, 82, 56, 41.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (195.3) Ber. C 67.65 H 10.84 N 21.52
Gef. C 67.38 H 10.95 N 21.16

2,4-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-2,4-diaza-3-silabicyclo[3.2.0]hept-6-en-6,7-dicarbonsäureester 9: Die Ester **9a–d** werden aus 2.26 g (2.54 ml, 10 mmol) **2a** in 30 ml THF unter langsamer Zugabe des Acetyldicarbonsäureesters bei Temperaturen <20°C nach einstündigem Rühren nahezu quantitativ erhalten.

Methylester 9a: — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.31$ (s, 3H), 0.38 (s, 3H), 1.21 (s, 18H), 3.39 (s, 6H), 4.60 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.77$ (SiCH_3), 8.17 (SiCH_3), 31.09 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.07 (OCH_3), 51.33 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 61.07 (NCH), 149.36 ($\text{C}=\text{C}$), 164.05 (CO_2R). — IR (KBr): 2980 cm^{-1} , 1700, 1610, 1432, 1368, 1255, 1103, 1070, 829. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.7$. — MS (70 eV): $m/z = 368, 353, 338, 308, 284, 253, 226, 197, 99, 57$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (368.6) Ber. C 58.66 H 8.75 N 7.60
Gef. C 58.78 H 8.56 N 7.50

Ethylester 9b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s, 6H), 1.22 (s, 18H), 1.28 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz), 4.21 (q, 4H), 4.60 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.74$ (SiCH_3), 8.18 (SiCH_3), 14.20 (CH_2-CH_3), 31.10 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.27 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 60.43 (OCH_2), 60.88 ($\text{CH}_{\text{Brücke}}$), 149.41 ($\text{C}=\text{C}$), 163.72 ($\text{C}=\text{O}$). — IR (Nujol): 2960 cm^{-1} , 1720, 1630, 1460, 1368, 1248, 1099, 1070, 778.

Isopropylester 9c: Dieser Ester wird nur als Öl erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s, 6H), 1.21 (s, 18H), 1.28 (t, 12H, $J = 7.0$ Hz), 4.60 (s, 2H), 5.08 (sept., 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.65$ (SiCH_3), 8.16 (SiCH_3), 21.86 [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 31.12 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.24 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 60.78 ($\text{CH}_{\text{Brücke}}$), 68.16 (OCH), 144.24 ($\text{C}=\text{C}$), 163.30 ($\text{C}=\text{O}$). — IR (Nujol): 2965 cm^{-1} , 2858, 1710, 1632, 1460, 1365, 1246, 1112, 1070.

tert-Butylester 9d: Dieser Ester wird gleichfalls nur als Öl erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.30$ (SiCH_3), 0.34 (SiCH_3), 1.28 (s, 18H), 1.46 (s, 18H), 4.62 (s, 2H). — IR (Nujol): 1710 cm^{-1} , 1245, 1148, 845, 785.

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4,6-cycloheptadien-5,6-dicarbonsäureester 10: Die Ester **10a–c** werden durch Erhitzen einer Hexanlösung der Ester **9** erhalten. Nur mit **9a** wurde ein größerer Ansatz durchgeführt (19 g, 52 mmol in 150 ml Hexan), aus dem nach 4 h bei 65 °C beim Abkühlen **10a** zu 86% (16.5 g) in großen, nahezu farblosen Kristallen erhalten wird. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.31$ (SiCH_3), 1.06 (s, 18H), 3.53 (s, 6H), 7.81 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.03$ (SiCH_3), 31.09 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 50.93 (OCH_3), 55.96 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 114.42 ($=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$), 148.43 ($=\text{CH}$), 168.18 ($\text{C}=\text{O}$). — IR (KBr): 1700 cm^{-1} , 1610, 1432, 1371, 1254, 1105, 1070, 763, 722. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.9$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (368.6) Ber. C 58.66 H 8.75 N 7.60
Gef. C 58.80 H 8.94 N 7.58

Ethylester 10b: Aus 0.50 g **9b** wird überwiegend ein öliges Produkt erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.46$ (SiCH_3), 1.24 (s, 18H), 1.35 (t, 6H), 4.32 (q, 4H), 8.05 (s, 2H).

Isopropylester 10c: Aus 0.50 g **9c** wird ein Öl erhalten, das neben **10c** geringe Mengen des **11**-Analogens enthält. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.45$ (SiCH_3), 1.20 (d, 12H), 1.30 (s, 18H), 5.07 (sept., 2H), 7.84 (s, 2H).

2-[(1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten-4-yl)-2-butendisäure-dimethylester (11): Bei der thermischen Darstellung von **10a** wird aus der Hexanmutterlauge neben weiterem Produkt als farblose, kristalline Verbindung **11** erhalten, das spektroskopisch identifiziert wurde. Die Konfiguration an der Doppelbindung wurde nicht bestimmt. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$ (SiCH_3), 0.37 (SiCH_3), 0.85 (s, 9H), 1.16 (s, 9H), 3.46 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 7.82 (s, 1H), 8.56 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.47$ (SiCH_3), 1.79 (SiCH_3), 29.77 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.61 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 50.14 (OCH_3), 51.27 (OCH_3), 52.99 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 57.13 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 107.21 ($\text{N}-\text{C}=\text{C}$), 152.17 (NCH), 158.44 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}$), 173.30 ($\text{C}=\text{O}$), 173.37 ($\text{C}=\text{O}$).

2,3-Bis[(tert-butylamino)methylen]butendisäure-dimethylester (12): 7.4 g (20 mmol) **9a** werden in 150 ml Methanol gelöst und

über Nacht stehengelassen. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, mit Toluol aufgenommen, kurz auf etwa 70 °C erwärmt und die doppelte Menge Hexan zugegeben. Beim langsamen Abkühlen fällt **12a** in farblosen Kristallen aus. Kühlen der Mutterlauge ergibt eine zweite Fällung von **12a**. Ausb. insgesamt 4.89 g (78%). In Lösung wird sodann das langsame Auftreten von **12b** und **12c** beobachtet.

12a (E,E-Isomer): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.81$ (s, 18H), 3.64 (s, 6H), 4.21 (d, 2H), 7.88 (d, 2H, $J = 14.4$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 30.02$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 50.59 (OCH_3), 51.17 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 93.79 ($\text{HC}=\text{C}$), 142.29 ($\text{C}=\text{CH}$), 169.00 ($\text{C}=\text{O}$). — IR (KBr): 3305 cm^{-1} , 2980, 1672, 1570, 1210, 1120, 818. — MS (70 eV): $m/z = 312, 281, 280, 225, 224, 168, 141, 57, 41$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (312.4) Ber. C 61.51 H 9.03 N 8.97
Gef. C 61.55 H 9.28 N 8.86

12b (E/Z-Isomer): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.83$ (s, 9H), 0.91 (s, 9H), 3.55 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 4.40 (d, 1H, $J = 14.3$ Hz), 6.88 (d, 1H, $J = 14.6$ Hz), 7.98 (d, 1H, $J = 14.3$ Hz), 8.90 (d, 1H, $J = 14.6$ Hz).

12c (Z/Z-Isomer): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.94$ (s, 18H), 3.58 (s, 6H), 6.84 (d, 2H, $J = 14.4$ Hz), 8.67 (d, 2H).

2-[(tert-Butylamino)methylen]-3-[(tert-butyl(alkoxydimethylsilyl)amino)methylen]butendisäure-dimethylester (13): Die Solvolyse von 2.0 g (5.4 mmol) **10a** in 40 ml Methanol ergab nach 6 h nur ein öliges Produkt, welches nicht wie **12** aus Toluol/Hexan zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Öl wurde bei 50 °C i. Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit und spektroskopisch charakterisiert. — **13a:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.22$ (s, 6H, SiCH_3), 1.03 (s, 9H), 1.28 (s, 9H), 3.23 (s, 3H, SiOCH_3), 3.53 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 6.98 [d, 1H, $\text{HNC}(\text{H})=$, $J = 13.6$ Hz], 7.49 [s, 1H, $\text{SiNC}(\text{H})=$], 8.79 (d, 1H, $J = 13.6$ Hz, NH). — Bei der Solvolyse mit Ethanol wurde entsprechend **13b** erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.21$ (s, 6H, SiCH_3), 0.95 (s, 9H), 1.03 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz), 1.07 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 1.25 (s, 9H), 3.43 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz), 4.09 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 6.99 (d, 1H, 13.6 Hz), 7.44 (s, 1H), 8.79 (d, 1H, $J = 13.6$ Hz).

1-tert-Butyl-3,4-pyrroldicarbonsäure-dimethylester (14): 3.1 g (8.4 mmol) **9a** werden in 45 ml Methanol gelöst und mit 0.5 ml (8.4 mmol) konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird der Alkohol abgezogen, der Rückstand mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung alkalisch gemacht und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der Extrakte mit Natriumsulfat und Abziehen des Ethers verbleiben 1.75 g (87%) zunächst als Öl, das alsbald kristallisiert, Schmp. 69 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.86$ (s, 9H), 3.64 (s, 6H), 7.26 (s, 2H). — (CDCl_3): $\delta = 1.52$ (s, 9H), 3.67 (s, 6H), 7.40 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.10$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.07 (OCH_3), 56.30 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 77.00 (CDCl_3 , interner Standard), 114.98 ($\text{HC}=\text{C}$), 125.08 ($=\text{CH}$), 163.90 ($\text{C}=\text{O}$). — IR (KBr): 3160 cm^{-1} , 3135, 1724, 1692, 1280, 1075, 778. — MS (70 eV): $m/z = 239, 209, 184, 169, 154, 153, 152, 123, 121, 58$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (239.3) Ber. C 60.24 H 7.16 N 5.85
Gef. C 60.66 H 7.48 N 5.86

4-[(tert-Butylammonio)methylen]-1-tert-butyl-4,5-dihydro-5-oxo-1H-pyrrol-3-carbonsäure-hydrogensulfat (15): 320 mg (1.00 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ werden in 25 ml Wasser gelöst und zu einer Lösung von 625 mg (2.00 mmol) **12** in je 25 ml Methanol und Wasser gegeben. Man rührt 1 h unter Erwärmen auf etwa 50 °C und gibt dann 1.1 ml (1.0 mmol) Schwefelsäure [bereitet aus 0.53 ml (0.98 g) konz. H_2SO_4 in 10 g Wasser] zu. Man filtriert vom gebildeten Bariumsulfat ab und säuert mit wenig Schwefelsäure an, bis **15** als weißer, flockiger Niederschlag ausfällt. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.33$ (s, 9H), 1.49 (s, 9H), 7.24 (s, 1H, 2-H), 7.99 (d, 1H, $J =$

14.0 Hz), 10.00 (d, 1H, $J = 14$ Hz), 10.60 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 27.95$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.41 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.30 (C_{quart}), 54.51 (C_{quart}), 97.95, 104.72, 167.00. — MS (70 eV): $m/z = 266, 210, 195, 154, 136, 57, 41$. — IR (KBr): 3300–2300 cm^{-1} (breit, NH und CO_2H), 2460 (Schulter), 1680, 1660, 1580, 1340, 1205, 1177, 1080, 709.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ (364.4) Ber. C 46.15 H 6.63 N 7.69
Gef. C 47.98 H 6.76 N 7.34

Dikalium-2,3-bis[(tert-butylamino)methylen]butandicarboxylat-dihydrochlorid (16): Zur Hydrolyse von 12 mit der zweifachen Molmenge Kaliumhydroxid in Wasser/Methanol (3:1) wird 8 h auf 60°C erwärmt und dann mit Salzsäure neutralisiert. Beim Umkristallisieren aus Wasser wird wenig Produkt der Zusammensetzung 16 erhalten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (433.5) Ber. C 38.79 H 5.58 N 6.46
Gef. C 38.81 H 5.79 N 5.74

1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4,6-cycloheptadien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (18): Zu 0.84 g (2.6 mmol) 17²⁾ in 20 ml THF werden bei Raumtemp. 0.32 ml (0.37 g, 2.6 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester getropft. Nach 1 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Hexan/Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.92 g (76%). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.04$ (SiCH_3 , s, 6H), 2.16 (s, 12H, $=\text{CCH}_3$), 3.52 (s, 6H, OCH_3), 6.88 (CH_{arom} , m, 6H), 7.45 (s, 2H, 4,7-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (464.6) Ber. C 67.21 H 6.94 N 6.02
Gef. C 67.79 H 6.70 N 6.02

CAS-Registry-Nummern

1a: 30834-74-3 / 1b: 58279-48-4 / 1c: 59725-31-4 / 1d: 49673-43-0 / 1e: 74663-75-5 / 2a: 84814-09-5 / 2b: 107495-70-5 / 2c: 107495-71-6 / 2d: 107495-72-7 / 2e: 107495-73-8 / 2f: 107495-74-9 / 2g: 107495-75-0 / 2h: 107495-76-1 / 2i: 107495-77-2 / 2j: 107495-78-3 / 2k: 107495-79-4 / 2l: 107495-80-7 / 3j: 107495-81-8 / 3l: 107495-82-9 / 4: 107495-83-0 / 6: 107495-84-1 / 7: 53630-83-4 / 8: 107495-85-2 / 9a: 107495-86-3 / 9b: 107495-87-4 / 9c: 107495-88-5 / 9d: 107495-89-6 / 10a: 107495-90-9 / 10b: 107495-

91-0 / 10c: 107495-92-1 / 11: 107495-93-2 / 12a: 107495-94-3 / 12b: 107495-95-4 / 12c: 107495-96-5 / 13a: 107495-97-6 / 13b: 107495-98-7 / 14: 74986-19-9 / 15: 107496-00-4 / 16: 107496-01-5 / 17: 84814-10-8 / 18: 107496-02-6 / Cl_2SiMePh : 149-74-6 / Cl_3SiMe : 75-79-6 / Cl_3SiH : 10025-78-2 / Cl_4Si : 10026-04-7 / Cl_3SiMe_2 : 75-78-5 / $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$: 1112-39-6 / $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$: 762-42-5 / $\text{EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$: 762-21-0 / $i\text{PrO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Pri}$: 14447-03-1 / $t\text{BuO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Bu}$: 66086-33-7 / Tetracyanethylen: 670-54-2

- ¹⁾ M. Zettlitzer, H. tom Dieck, L. Stamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1230.
- ²⁾ H. tom Dieck, B. Bruder, K.-D. Franz, *Chem. Ber.* **116** (1983) 136.
- ³⁾ R. Morancho, P. Pouvreau, G. Constant, J. Jaud, J. Galy, *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) 329.
- ⁴⁾ H. tom Dieck, M. Svoboda, Th. Greiser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 823.
- ⁵⁾ R. Dierks, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1984.
- ⁶⁾ L. Stamp, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1985.
- ⁷⁾ R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2339.
- ^{8a)} Y. Nakadaira, T. Nomura, S. Kanouchi, R. Sato, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1983**, 209. — ^{8b)} D. N. Reinhoudt, W. Verboom, G. M. Visser, W. P. Trompenaars, S. Harkema, G. J. van Hummel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1341.
- ⁹⁾ H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **95** (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1053.
- ^{10a)} Z. B. M. Fegley, N. M. Bortnick, C. H. McKeever, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4143; M. Hanke, C. Jutz, *Angew. Chem.* **91** (1979) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 214. — ^{10b)} Z. B. W. J. Bailey, R. L. Hudson, E. T. Yates, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 828; R. L. Cobb, J. E. Mahan, *ibid.* **42** (1977) 2829; D. Bellus, K. von Bredow, H. Sauter, C. D. Weis, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 3004; M. F. Semmelhack, P. Helquist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. S. Ryon, J. G. Smith, R. D. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6460.
- ¹¹⁾ W. E. Noland, C. K. Lee, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4575.
- ¹²⁾ R. P. Kreher, J. Pfister, *Angew. Chem.* **96** (1984) 906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 914.
- ¹³⁾ H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **104** (1971) 92.
- ¹⁴⁾ M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 814.
- ¹⁵⁾ H. tom Dieck, M. Svoboda, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1657.

[219/86]