

Eine neue Methode zur Darstellung von Silaheterocyclen durch Cycloaddition im System Heterobutadien/ HSiCl_3 / NR_3

Hans H. Karsch*, Peter A. Schlüter, Fritz Bienlein, Martin Herker, Eva Witt, Alexander Sladek und Maximilian Heckel

München, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1997.

Inhaltsübersicht. Silicochloroform kann durch tert. Amine deprotoniert werden („Benkeser Reaktion“). Das so erzeugte Trichlorsilylanion vermag formal als SiCl_2 -Synthon zu reagieren: mit Diazabutadienen werden durch [4 + 1]-Cycloaddition die entsprechenden Silacyclopentene erhalten. 1,3-Diaza-1,3-butadiene bilden mit äquimolaren Mengen DBU und HSiCl_3 in THF nur in einem Fall das Silacyclopenten $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{tBu})-\text{SiCl}_2$ (**2a**) [6], sonst werden die Hydrosilylierungsprodukte erhalten. In $(\text{CF}_3)_2\text{CH}=\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{tBu})-\text{SiCl}_2\text{F}$ (**3a**) ist der Amidinat-

ligand zweizählig an das pentakoordinierte Siliciumzentralatom gebunden. (**3a**) bildet sich aus (**2a**) mit feuchtem Toluol. 1,4-Diazabutadiene reagieren zu den [4 + 1]-Cycloadditionsprodukten. Die Produktverteilung und die Ausbeuten sind im hohen Maße von den Substituenten, dem Lösungsmittel und der Reaktionsführung abhängig. Von allen Verbindungen werden die Ergebnisse der NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen angegeben. Die Ergebnisse sind an fünf Beispielen durch Kristallstrukturbestimmungen gesichert.

A New Method for the Generation of Silaheterocycles via [4 + 1]-Cycloaddition Reaction in the System Heterobutadiene/ HSiCl_3 / NR_3

Abstract. The reaction of trichlorosilane with tert. amines provides the anion SiCl_3^- (Benkeser type system). This system can be used as a simple accessible SiCl_2 synthon in certain cases. Thus [4 + 1]-cycloadditions of diazabutadienes in the system $\text{HSiCl}_3/\text{NR}_3$ lead to silacyclopentene derivatives. The reaction of 1,3-diaza-1,3-dienes with equimolar amounts of DBU and HSiCl_3 in THF gives the 1,4-diazasilacyclopentene $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{tBu})-\text{SiCl}_2$ (**2a**) derivative only in one case [6], whereas in other cases hydrosilylation products are obtained. In $(\text{CF}_3)_2\text{CH}=\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{tBu})-\text{SiCl}_2\text{F}$ (**3a**), which is obtained from (**2a**) with wet toluene, the amidinate is bidentate and thus coordinating in a chelating fashion to

the five-coordinate silicon atom. 1,4-diaza-1,3-dienes (DAD) give the [4 + 1]-cycloaddition products in all cases. Product distribution and yield are strongly influenced by the substituents, the nature of the solvent and the reaction conditions. All compounds have been characterized by NMR and mass spectroscopy. In five cases, the results of crystal structure determinations by X-ray diffraction are reported.

Keywords: Silacyclopentenes; Perfluoralkyl Substituted Heterocycles; [4 + 1]-Cycloadditions; 1,4-Diaza-1,3-butadiene; Trichlorosilane

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Hans Karsch
Lichtenbergstr. 4
D-85747 Garching
Telefax: +49/89/28914421;
E-mail: Hans.H.Karsch@lrz.tu-muenchen.de

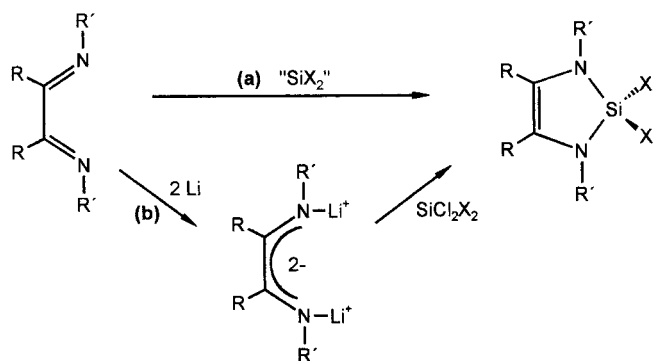
1 Einleitung

Die Chemie ungesättigter Silaheterocyclen ist seit geraumer Zeit Mittelpunkt vielfältiger Untersuchungen [1] und halogenierte Silaheterocyclen sind Ausgangsverbindungen für eine Vielzahl siliciumorganischer Verbindungen. So konnten West und Denk zeigen, daß durch Reduktion des 1,3-Diazasilacyclopenten-Deriva-

tes ${}^t\text{Bu-N-CH=CH-N}({}^t\text{Bu})\text{-SiCl}_2$ mit Kalium eine neue Klasse stabiler Si^{II} -Verbindungen zugänglich ist [2]. Für die Darstellung der 1,3-Diaza-2-silacyclopenten-Derivate existieren im wesentlichen zwei unterschiedliche Syntheserouten:

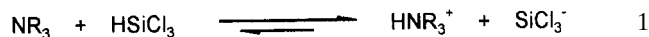
a. Formale [4 + 1]-Cycloaddition eines „in situ“ erzeugten Silylens mit Heterobutadienen (Schema 1) [3].

b. Metathesereaktion von reduzierten 1,4-Diaza-1,3-butadienen (DAD) mit Dichlorsilanen bzw. SiCl_4 (Schema 1) [4].

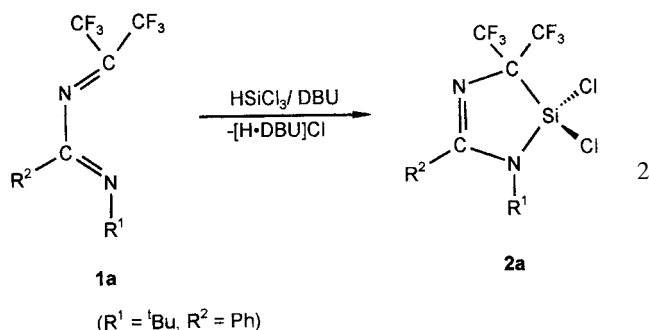


Scheme 1 Syntheserouten zur Darstellung von Silacyclopenten

Während **a.** durch drastische Reaktionsbedingungen (Gasphasenreaktion) und geringe Selektivität gekennzeichnet ist, ist **b.** nur auf eine begrenzte Anzahl von Diiminkomponenten anwendbar. Es ist bekannt, daß HSiCl_3 durch tert.-Amine deprotoniert werden kann („Benkeser-Reaktion“) (Gl. (1)) [5]:



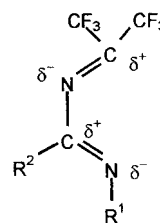
Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, fungiert das erzeugte SiCl_3^- als Silylensynthon und reagiert mit reaktiven 1,3- und 1,4-Diazabutadienen in einer formalen [4 + 1]-Cycloaddition unter Eliminierung von Ammoniumhydrochlorid zum Silacyclopenten. Über die Darstellung des Silacyclus **2a** wurde bereits in einer Kurzmitteilung berichtet (Gl. (2)) [6]:



2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Umsetzung der 4,4-Bis(trifluormethyl)-1,3-diazabutadiene **1a-c** mit $\text{HSiCl}_3/\text{DBU}$

Trifluoralkylsubstituierte Heterodiene gehören zu den reaktivsten bekannten Heterodienkomponenten. Insbesondere 4,4-Bis(trifluormethyl)substituierte 1,3-Diazabutadiene weisen ein hohes intramolekulares Dipolmoment auf, wobei das die Trifluormethylgruppen tragende C-Atom ein sehr elektrophiles Zentrum darstellt. Demgegenüber reagiert das terminale N-Atom entsprechend nukleophil (Schema 2).



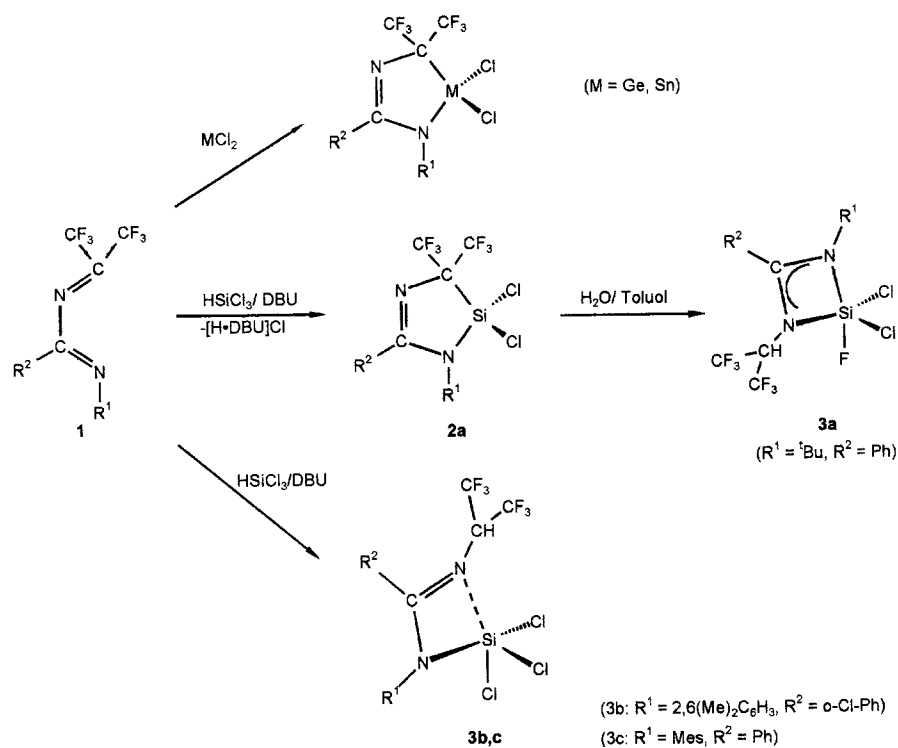
	R^1	R^2
1a	${}^t\text{Bu}$	Ph
1b	2,6(Me) ₂ C ₆ H ₃	o-Cl-Ph
1c	Mes	Ph

Scheme 2 Strukturformel für **1a-c**

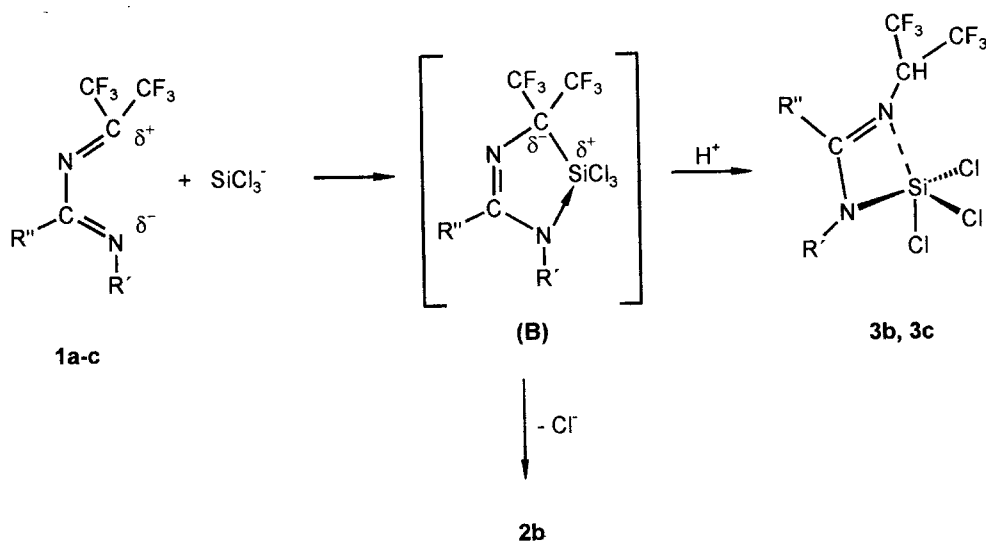
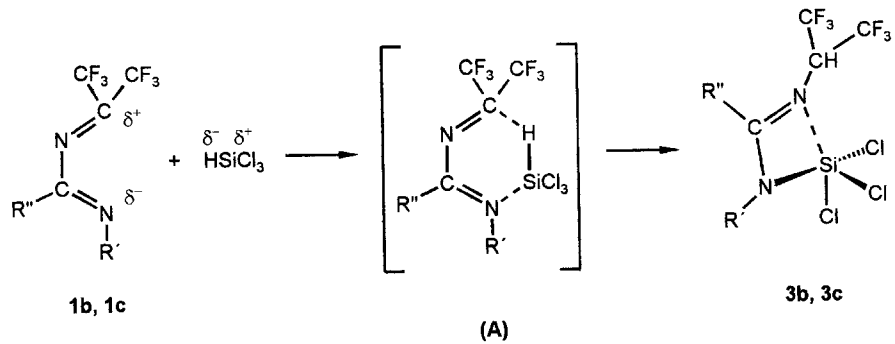
Eingehende Untersuchungen zum Cycloadditionsverhalten dieser Dienkomponenten führten zu einer Anzahl neuer Reaktionstypen, u. a. sind eine Reihe von [4 + 1]-Cycloadditionen mit Carbenanalogen der Gruppen 14 und 15 möglich (Schema 3) [7].

Bedingt durch die erhöhte Reaktivität führt die Umsetzung des perfluoralkylsubstituierten 1,3-Diazabutadiens **1a** mit $\text{HSiCl}_3/\text{DBU}$ in THF bereits nach 3 h Reaktionszeit zum strukturell charakterisierten Silaheterocyclus **2a** [6]. Das stark hydrolyseempfindliche Produkt **2a** wird bereits durch geringe Feuchtigkeitsspuren am „umgepolten“ C2-Atom protoniert. Im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal für dieses Proton durch die H,F-Kopplung signifikant zum Septett aufgespalten (siehe Tabelle 1). Aus der Umsetzung des Silacyclopentens **2a** mit einer aliquotierten Menge H_2O in Toluol erhält man **3a** in Form farbloser Kristalle mit pentakoordiniertem Siliciumatom.

Aus den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse wurde auf das Vorliegen des Silanols ($\text{X} = \text{OH}$) geschlossen [6]. Nachuntersuchungen hierzu haben aber gezeigt, daß es sich stattdessen vermutlich um das Silylfluorid ($\text{X} = \text{F}$) handelt. Neuaufnahmen des ${}^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrums zeigen dementsprechend ein Dublettsignal bei $\delta = -91.15$ (${}^1J(\text{Si},\text{F}) = 285.0$ Hz); das Massenspektrum stimmt ebenfalls mit dieser Formu-



Schema 3 [4 + 1] Cycloadditionen von **1** an Elementzentren der Gruppe 14



3

4

lierung überein. Der Reaktionsweg hierzu, insbesondere die Herkunft des erforderlichen HF, ist allerdings noch nicht geklärt.

Setzt man die N-arylsubstituierten 1,3-Diazabutadiene **1b** und **1c** in THF mit äquimolaren Mengen HSiCl_3 und DBU um, kann kein zu **2a** analoges Silacyclopenten **2b** bzw. **2c** isoliert werden. Stattdessen erhält man die Reaktionsprodukte **3b** und **3c** (Schema 3).

Die Protonierung am die Trifluormethylgruppen tragenden C-Atom ist auf zwei Wegen denkbar:

Weg a: „Normale“ 1,4-Addition von HSiCl_3 über cyclischen Übergangszustand (Gl. (3)).

Obwohl HSiCl_3 im Gleichgewicht vorliegt [5], sollte SiCl_3^- wesentlich rascher abreagieren, so daß Weg **b** stark begünstigt sein sollte.

Weg b: Addition von H^+ (ggf. aus Hydrolyse von HSiCl_3 , besser aus HNR_3^+ : Rückprotonierung) an ein intermediäres Cycloadditionsprodukt des Diens mit SiCl_3^- („Umpolung“) (Gl. (4)).

Der zweite Weg entspricht im Prinzip dem für die Bildung von **3a** vorgeschlagenen, allerdings wird bei der Bildung von **3a** infolge der höheren Donorfähigkeit der N-*t*Bu-Gruppe zunächst, ausgehend von **B** eine Cl^- -Eliminierung unter Bildung von **2a** beobachtet, während bei **3b** und **3c** infolge des geringeren Donorcharakters der N-R-Funktion ($\text{R} = 2,6(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**3b**), $\text{R} = \text{Mes}$ (**3c**)) die Protonierung rascher erfolgt. Weitere Unterschiede bei **3a** und **3b** bzw. **3c** sind der Austausch eines Cl^- gegen einen F-Substituenten und die unterschiedliche Stellung bzw. Donorstärke der N-Atome im (idealisierten) *tbp*-Gerüst des Siliciumatoms (siehe Punkt 2.1.1.).

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal für das Proton am C2-Atom für **3a-c** charakteristisch als Septett (siehe Tabelle 1). Auffällig ist, daß die beiden Trifluormethylsubstituenten von Verbindung **3b**, in Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse (siehe Abb. 3), auch in Lösung diastereotop sind. Dies läßt auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die N- $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ -Bindung schließen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden demzufolge zwei $A_3A'_3X$ -Spinsysteme detektiert, die sich jeweils als Doppelquartett zu erkennen geben (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3a-c**: δ in [ppm]

	$d(^1\text{H})$	$\delta(^{19}\text{F})$
3a [6]	4.17 [sept, $^3J(\text{H},\text{F}) = 6.6 \text{ Hz}$]	6.23 [d, $^3J(\text{H},\text{F}) = 6.6 \text{ Hz}$]
3b	4.12 [sept, $^3J(\text{H},\text{F}) = 6.3 \text{ Hz}$]	8.15, 8.71 [2 dq, $^3J(\text{H},\text{F}) = 6.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{FF}) = 9.1 \text{ Hz}$]
3c	4.25 [sept, $^3J(\text{H},\text{F}) = 6.7 \text{ Hz}$]	7.7 [d, $^3J(\text{H},\text{F}) = 6.7 \text{ Hz}$]

Unter reduktiven Bedingungen reagiert **2a** nicht wie erwartet zum Silylen, sondern zum Imidazol [6]. Die isostrukturellen Germanium- bzw. Zinnverbindungen reagieren bereits unter weniger drastischen Reaktionsbedingungen zum Imidazol [7].

2.1.1 Molekülstrukturen von **3a** und **3b**

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen der Verbindungen **3a** und **3b**. In Tabelle 2 sind die kristallographischen Daten und in den Tabellen 3 und 4 ausgewählte Atomkoordinaten aufgeführt.

3a (Abb. 1) kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; seine Molekülstruktur zeigt das pentakoordinierte Siliciumatom in einer (verzerrt) trigonal-bipyramidalen Konformation. Die beiden N-Atome sind planar umgeben. Unseres Wissens gibt es bisher nur eine strukturell charakterisierte Verbindung in der ein pentakoordiniertes Siliciumatom in einen stickstoffhaltigen Vierring integriert ist [8]. Das chelatisierend gebundene Amidinatgerüst wirkt durch die Besetzung einer äquatorialen und einer axialen Position der Ringspannung entgegen. Der Unterschied in den C-N-Bindungslängen des Amidinatgerüsts ist kleiner als z.B. bei **3b** (s.u.) (C(1)-N(2): 1.381(4) Å und C(1)-N(2): 1.286(4) Å). Alle Silicium-Element-Bindungen sind demgegenüber, verglichen mit ähnlichen Ringsystemen, bemerkenswert kurz [8, 13]. Insbesondere ist der kurze axiale Si-N(1)-Abstand (1.971(3) Å) ungewöhnlich für Verbindungen mit pentakoordiniertem Siliciumatom [13]. Die Si-Cl-Ab-

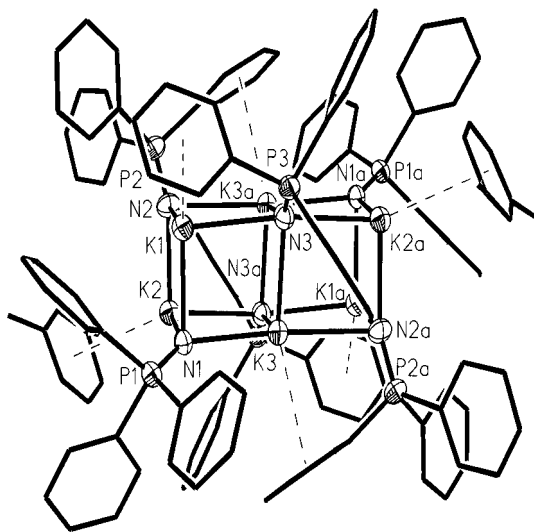


Abb. 1 Struktur von **3a**: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Si-Cl(1): 2.032(2); Si-Cl(2): 2.007(2); Si-F: 1.604(3); Si-N(1): 1.971(3); N(1)-C(1): 1.286(4); N(2)-Si: 1.781(3); N(2)-C(2): 1.431(4); C(1)-N(2): 1.381(4); Cl(1)-Si-Cl(2): 117.31(7); N(2)-Si-Cl(1): 120.64(13); F-Si-N(1): 164.38(14); F-Si-N(2): 95.91(14); N(2)-Si-N(1): 68.47(13); Si-N(1)-C(1): 90.58(2); N(1)-C(1)-N(2): 105.0(3); Winkelsumme N(1): 359.9; Winkelsumme N(2): 359.9.

stände (Si–Cl(1): 2.032(2) Å und Si–Cl(2): 2.007(2) Å) sind z. B. fast gleich lang wie die in **2a** mit tetrakoordiniertem Siliciumatom. Auch der Si–F-Abstand ist mit 1.604(3) Å vergleichsweise kurz [9].

Die im Fall von **3a** erwähnte Ringspannung führt aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs der *o*-Chlorphenylgruppe bei Verbindung **3b** (Abb. 2) zu einer sehr beträchtlichen Elongation der N(2)–Si-Bin-

Tabelle 2 Ausgewählte kristallographische Daten von **3a** und **3b**

	3a	3b
Summenformel	C ₁₄ H ₁₅ N ₂ Cl ₂ F ₇ Si	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Cl ₄ F ₆ Si
Molmasse	443.28	542.20
Kristallsystem	triklin	orthorombisch
Raumgruppe	P1	Pbca
a [Å]	9.034(1)	13.822(1)
b [Å]	9.0740(1)	18.512(2)
c [Å]	12.6630(1)	17.386(2)
α [°]	85.600(1)	90
β [°]	70.670(1)	90
γ [°]	73.570(1)	90
V [Å ³]	939.4(2)	4448.6(8)
Z	2	8
Berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	1.567	1.619
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.476	0.645
F(000)	448	2176
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 15	0 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 21
Restelektronendichte ρ _{min} , ρ _{max}	-0.38, 0.30 eÅ ⁻³	-0.615, 1.423 eÅ ⁻³
Meßtemperatur [K]	295	205(2)
gemessene Reflexe unabhängige	3662	5049
Reflexe beobachtete	3661	4366
Reflexe	2455	2978
Max. 2θ [°]	22(2)	26
R ₁ /wR ₂ [F _o > 4σ(F _o)] (endgültige R-Werte)	5.66/15.29	5.81/16.29

Tabelle 3 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² · 10³] für **3a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Si(1)	0.3839(1)	0.3741(1)	0.7522(1)	0.0057(1)
N(1)	0.3190(3)	0.6002(3)	0.7575(2)	0.0051(1)
N(2)	0.1845(3)	0.4595(3)	0.7444(3)	0.0055(1)
C(1)	0.1877(4)	0.6098(4)	0.7507(3)	0.0046(1)
C(2)	0.0485(4)	0.4165(4)	0.7352(3)	0.0052(1)
Cl(1)	0.4238(2)	0.3500(2)	0.9022(1)	0.0091(1)
Cl(2)	0.5788(2)	0.3569(2)	0.6142(1)	0.0096(1)
F	0.3801(3)	0.1996(3)	0.7449(3)	0.0103(1)

dung, wofür entscheidend auch der Cl/F-Austausch am Siliciumatom sowie die geringere Nucleophilie des N-2,6(Me)₂C₆H₃-Donors gegenüber dem N-*t*Bu-Donor beiträgt. Beide N-Atome sind planar umgeben. Der Si–N(2)-Abstand von 2.684(4) Å steht aber in Übereinstimmung mit ähnlichen Werten einiger anderer *tbp*-Strukturen mit axialem N-Donor [13]. Demgegenüber ist die Bindungslänge von Si–N(1) mit 1.735(3) Å bemerkenswert kurz. Das Siliciumatom kann näherungsweise als trigonal-bipyramidal koordiniert angesehen werden, in der N(2) und Cl(3) axial, sowie N(1), Cl(2) und Cl(1) äquatorial vorliegen. Der Winkel der axial gebundenen Atome ist mit 160.1(1)° etwas kleiner als der dementsprechende Winkel in **3a**. Ebenso läßt sich bei Nichtberücksichtigung der Si–N(2)-Koordination für das Siliciumatom auch eine leicht verzerrte Tetraederstruktur formulieren. Die für die Amidinat-Substruktur gefundenen Bindungslängen N(2)–C(1) (1.273(5) Å) und N(1)–C(1) (1.395(5) Å) entsprechen einer Doppel- und einer verkürzten Einfachbindung (vgl. hierzu **3a**). Die N(2)–C(2)-Bindung ist mit 1.446(5) Å leicht aufgeweitet, was möglicherweise auf sterische Wechselwirkungen zwischen dem *o*-Chlorphenylsubstituenten am C(1)-Atom und den beiden Trifluormethylgruppen zurückzuführen ist.

Offensichtlich markieren die Strukturen von **3a** und **3b** die möglichen Grenzfälle einer sehr ausgeprägten (**3a**) bzw. nur andeutungsweisen (**3b**) Pentakoordination des Siliciumatoms. Immerhin ist in **3b** das „apicale“ N-Atom noch deutlich auf das Siliciumzentral-

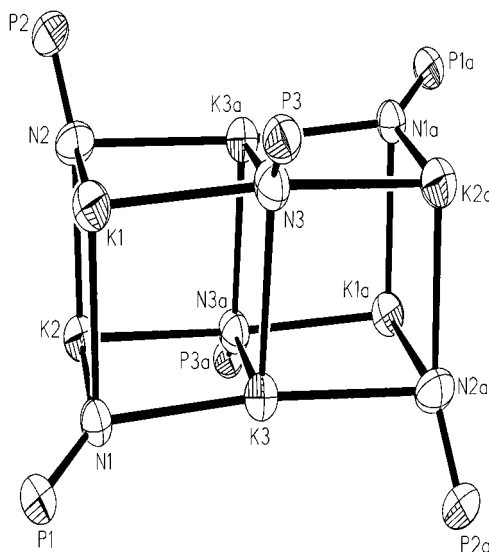


Abb. 2 Struktur von **3b**: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Si–Cl(1): 2.020(2); Si–Cl(2): 2.013(2); Si–Cl(3): 2.017(2); Si–N(1): 1.735(3); N(1)–C(1): 1.395(5); N(2)–Si: 2.684(4); N(2)–C(2): 1.448(5); C(1)–N(2): 1.273(5); Cl(1)–Si–Cl(2): 110.32(8); N(2)–Si–Cl(1): 85.9(1); N(2)–Si–Cl(2): 83.7(1); Cl(3)–Si–N(1): 104.4(1); Cl(3)–Si–N(2): 160.1(1); N(2)–Si–N(1): 56.0(1); Si–N(1)–C(1): 115.1(3); N(1)–C(1)–N(2): 114.0(3); Winkelsumme N(1): 360.0; Winkelsumme N(2): 360.0.

Tabelle 4 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] für **3b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

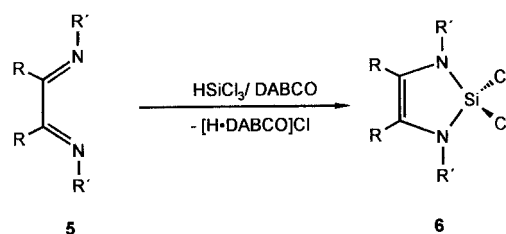
	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Si(1)	0.20539(9)	0.08787(6)	0.46972(7)	0.0322(3)
N(1)	0.2235(2)	0.1673(2)	0.4188(2)	0.0261(7)
N(2)	0.3165(3)	0.0980(2)	0.3436(2)	0.0345(8)
C(1)	0.2874(3)	0.1620(2)	0.3569(2)	0.0268(8)
C(2)	0.3795(4)	0.0834(2)	0.2789(3)	0.041(1)
Cl(1)	0.32654(9)	0.05440(6)	0.52406(7)	0.0451(3)
Cl(2)	0.1440(1)	0.00518(7)	0.41256(8)	0.0542(4)
Cl(3)	0.1097(1)	0.11499(8)	0.55241(8)	0.0577(4)

atom hin orientiert. Ein wesentlicher Unterschied in den Strukturen von **3a** und **3b** betrifft aber auch die Orientierung der Amidinatliganden. Während in **3a** die äquatoriale Position durch das die Hexafluorpropylgruppe tragende N(2)-Atom und die axiale Position durch das *t*butylsubstituierte N(1)Atom besetzt sind, verhält es sich in **3b** genau umgekehrt, d. h. das arylsubstituierte N(1)-Atom besetzt die äquatoriale Lage und das N(2)-Atom die axiale Position, was offensichtlich den Unterschied im N-Donor-Charakter und sterische Einflüsse widerspiegelt.

2.2 Umsetzung der 1,4-Diazabutadiene **5a-h** mit HSiCl_3 /Amin

Um eine Übertragbarkeit des unter Punkt 1 beschriebenen Reaktionstyps auf andere Heterodiene zu untersuchen, wurden unterschiedlich substituierte 1,4-Diazabutadiene als Heterodienkomponenten eingesetzt (Schema 4). Als *tert.*-Aminbase wurde nach einigen Vorversuchen DABCO gewählt, welches gegenüber DBU die weitaus besseren Ergebnisse liefert und zusätzlich den Vorteil hat, daß es aufgrund der schlechten Löslichkeit in unpolaren Solventien besser aus dem Reaktionsansatz entfernt werden kann. Darüberhinaus ist der (hier störende) nukleophile Charakter von DBU in jüngerer Zeit häufig diskutiert worden [10].

Die Ausgangsverbindungen **5a**, **5d**, **5e**, **5f**, **5g** und **5h** werden leicht und in guter Ausbeute als farblose bzw. hellgelbe, kristalline Feststoffe aus Glyoxal bzw. Diacetyl und zwei Äquivalenten des entsprechendenamins gewonnen [4, 11]. Die 1,4-Diazabutadiene **5b** und **5c** wurden nach einer abgewandelten Literaturvorschrift [15] dargestellt. Die Darstellung der 1,3-Diaza-2,2-dichlor-2-silacyclopent-4-ene **6a-h** erfolgt durch Umsetzung der 1,4-Diazabuta-1,3-diene (DAD) **5a-h** mit Trichlorsilan und DABCO als Hilfsbase. Die Verbindungen **6a-h** werden als farblose, kristalline und hydrolyseempfindliche Feststoffe erhalten. Die Produkt- und Nebenproduktbildung in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern sowie der Substituenteneinflüsse am 1,4-Diazabutadien wird im folgenden diskutiert.



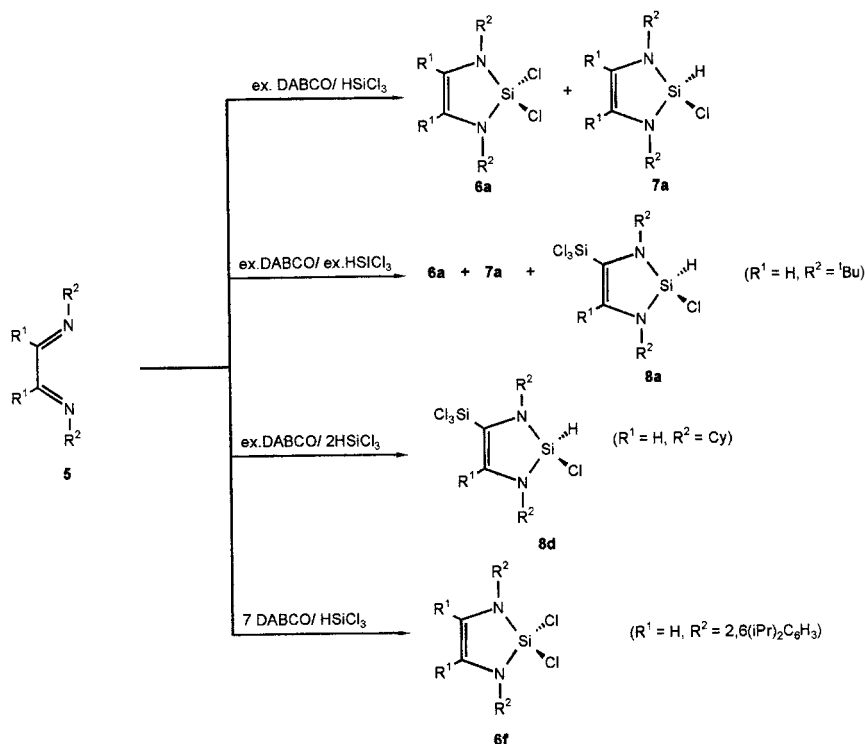
	R	R'
a	H	C(CH ₃) ₃
b	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
c	C ₁₂ H ₈	C(CH ₃) ₃
d	H	C ₆ H ₁₁
e	CH ₃	C ₆ H ₁₁
f	H	C ₆ H ₅ -(C ₃ H ₇) ₂ -(2,6)
g	CH ₃	C ₆ H ₅ -(C ₃ H ₇) ₂ -(2,6)
h	H	C ₆ H ₂ -(CH ₃) ₃ -(2,4,6)

Schema 4 Umsetzung der 1,4-Diazabutadiene **5a-h** mit HSiCl_3 /DABCO zu den Silacyclopenten **6a-h**

2.2.1 Umsetzung von *N*-alkylsubstituierten 1,4-Diazabutadienen **5a-e** mit HSiCl_3 /DABCO

Als Modellsystem zur Untersuchung der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von verschiedenen Parametern wurde die Umsetzung von 1,4-Bis(*tert.*butyl)-1,4-diazabuta-1,3-dien **5a** mit unterschiedlichen Mengen DABCO und HSiCl_3 in verschiedenen Lösungsmitteln gewählt. Die Produktbildung wurde mittels GC/MS, sowie NMR- und Massenspektroskopie verfolgt. Die Bildung des Silacyclopentens **6a** hängt stark von der Polarität des eingesetzten Lösungsmittels ab. Bei äquimolarem Einsatz aller Komponenten beobachtet man eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. der Ammoniumhydrochloridbildung, mit steigender Polarität des Solvens. In Pentan oder Toluol erhält man keine oder nur zu einem geringen Teil die Bildung des Cycloadditionsproduktes **6a**, während in THF bzw. CH_2Cl_2 nach 18 h nahezu keine Ausgangsverbindung **5a** mehr vorliegt. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit in CH_2Cl_2 wird jedoch durch die Bildung unerwünschter Neben- und Folgeprodukte begleitet. Eine nachfolgende fraktionierte Destillation wirkt stark ausbeutemindernd. Erhöht man die Menge der *tert.*-Aminkomponente DABCO, verläuft die Reaktion zunehmend schneller (6 h). Dabei wird jedoch auch die Bildung des monochlorsubstituierten Silacyclopentens **7a** bevorzugt (Schema 5).

Das monochlorsubstituierte Silacyclopenten **7a** wird überwiegend gebildet, wenn man HSiCl_3 zusammen mit dem DAD **5a** in THF vorlegt und bei -30°C die äquimolare Menge DABCO in THF gelöst zu-



Schema 5 Umsetzung von **5** mit HSiCl₃/DABCO

tröpfelt. Die Umsetzung erfolgt allerdings nicht vollständig; im GC gekoppelten Massenspektrum detektiert man ca. 30% unumgesetztes Edukt **5a** und 15% dichlorsubstituiertes Silacyclopenten **6a**. Setzt man demgegenüber HSiCl₃ im Überschuß ein, erhält man neben **6a** und **7a** ein weiteres Produkt, welches im GC-gekoppelten Massenspektrum eine um 98 Masseneinheiten (SiCl₂) höhere Masse aufweist als das Silacyclopenten **6a** und sich **8a** zuordnen läßt (Schema 5). Ähnliche Beobachtungen werden auch bei der Umsetzung von 1,4-Di(cyclohexyl)-1,4-diazabuta-1,3-dien **5d** mit HSiCl₃/DABCO gemacht. Es zeigt sich, daß bei der Umsetzung dieses 1,4-Diazabutadiens die Reihenfolge der Komponentenzugabe deutliche Auswirkungen auf die Produktbildung bzw. ihre Verteilung hat. Werden äquimolare Mengen HSiCl₃ und DABCO in CH₂Cl₂ vorgelegt und bei -78 °C die äquimolare Menge des 1,4-Diazabutadiens **5d** in CH₂Cl₂ gelöst zugetropft, wird überwiegend das Dichlorsilacyclopenten **6d** erhalten. Ändert man die Reihenfolge, d. h. man legt das 1,4-Diazabutadien **5d** mit DABCO in CH₂Cl₂ vor und tropft bei -78 °C HSiCl₃ zu, entsteht ausschließlich das Cycloadditionsprodukt **8d** gem. Schema 5. Blockiert man die Positionen am C1- und C2-Atom des 1,4-Diazabutadiens **5d** durch Einführung von Methylsubstituenten (**5e**), und setzt dieses mit äquimolaren Mengen HSiCl₃ und DABCO in THF um, so erhält man ausschließlich das Silacyclopenten **6e** in nahezu quantitativer Ausbeute (siehe Schema 4). Eine einheitliche Umsetzung zu den

Dichlorsilacyclopenten **6b** und **6c**, unabhängig von der Reihenfolge der zugegebenen Komponenten, wird auch bei den C-substituierten 1,4-Diazabutadienen **5b** und **5c** beobachtet. Allerdings sind durch die Einführung der Phenyl (**5b**) – bzw. des Biphenylsubstituenten (**5c**) am C-Atom deutlich längere Reaktionszeiten erforderlich. Methylchlorid ist hier als Lösungsmittel vorzuziehen: In beiden Fällen führen die Umsetzungen in CH₂Cl₂ mit einem Überschuß DABCO in z. T. guter Ausbeute zum gewünschten Silacyclopenten **6b** bzw. **6c** (siehe Schema 4).

2.2.2 Umsetzung von N-arylsubstituierten 1,4-Diazabutadienen **5f-h** mit HSiCl₃/DABCO

Auch für die N-arylsubstituierten 1,4-Diazabutadiene **5f-h** ist CH₂Cl₂ das Lösungsmittel der Wahl: während die Umsetzung der N-alkylsubstituierten 1,4-Diazabutadiene **5a**, **5d** und **5e** in THF zu den jeweiligen Silacyclopenten verläuft, beobachtet man bei N-arylsubstituierten 1,4-Diazabutadienen in THF keine Reaktion, dagegen werden in CH₂Cl₂ ausschließlich die Silacyclopentene **6f-h** erhalten.

Die Ausbeuten an Cycloadditionsprodukt sind allerdings bei äquimolarem Einsatz aller Reaktionskomponenten sehr gering. Eine Erhöhung der Ausbeute wird durch einen Überschuß an DABCO erreicht, vermutlich weil dadurch das Gleichgewicht auf die Seite des gebildeten Trichlorsilylanions verschoben wird. Dementsprechend reagiert das 1,4-Bis(2,6-diisopropylphe-

nyl)-1,4-diazabuta-1,3-dien **5f** mit einem siebenfachen Überschuß DABCO nahezu quantitativ zum entsprechenden Silaheterocyclus (Abb. 5). Die Bildung eines monochlorsubstituierten Silaheterocyclus **7**, bzw. die Bildung eines C-trichlorsilylsubstituierten Silacyclopentens **8** wird dagegen, unabhängig von der Reihenfolge der zugegebenen Komponenten, nicht beobachtet.

2.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

Die Konstitution der Silacyclopentene wird durch NMR- und Massenspektroskopie belegt. Die Resonanzen der C-ständigen H-Atome der ursprünglichen Glyoxaldiimine werden charakteristisch um ca. 2 ppm zu hohem Feld verschoben. Im Massenspektrum (CI) wird jeweils das Mutterion detektiert. Die Verbindungen **6b**, **6f** und **8d** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen weiter charakterisiert.

2.2.4 Kristallstrukturen von **6b**, **6f** und **8d**

Die Abb. 3, 4 und 5 zeigen Darstellungen der Strukturen von **6b**, **6f** und **8d**. In Tabelle 5 sind die kristallographischen Daten aufgeführt.

Ausgewählte Atomkoordinaten sind in den Tabellen 6, 7 und 8 zusammengefaßt.

Im 1,3-Diaza-2-sila-2,2-dichlorocyclopent-4-en **6b** (Abb. 3) liegen die planar umgebenen Ringatome

C(1), C(2), N(1) und N(2) zusammen mit dem nahezu tetraedisch koordinierten Siliciumatom in einer Ebene. Somit liegt das Molekül (Raumgruppe: C2/c) als planarer Fünfring mit angenäherter (nicht kristallographischer) C_{2v} Symmetrie vor.

Bedingt durch den Raumanspruch der Substituenten ist der N(1)–Si–N(2)-Winkel von 97.17(7)° etwas größer als bei ähnlichen Ringsystemen. Die neugeknüpften Si–N-Bindungen (Si–N(1): 1.697(2) Å, Si–N(2): 1.704(1) Å) zeigen keinen Unterschied zu analogen Bindungen in ähnlichen Ringsystemen [2, 14, 16]. Die Silicium-Chlor-Abstände (Si–Cl(1): 2.053(1) Å, Si–Cl(2): 2.056(1) Å) sind nahezu identisch. Im Vergleich zu Verbindung **2a** [6] sind sie leicht elongiert, was möglicherweise auf den stark elektronenziehen-

Tabelle 6 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] für **6b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Si(1)	0.1252(1)	0.8095(1)	0.3019(1)	0.0024(1)
N(1)	0.1616(1)	0.9402(2)	0.2952(1)	0.0024(1)
N(2)	0.0962(1)	0.7295(2)	0.2038(1)	0.0025(1)
C(1)	0.1466(1)	0.9286(2)	0.2096(1)	0.0024(1)
C(2)	0.1119(1)	0.8176(2)	0.1609(1)	0.0024(1)
Cl(1)	0.1686(1)	0.6629(1)	0.4038(1)	0.0038(1)
Cl(2)	0.0720(1)	0.8996(1)	0.3174(1)	0.0042(1)

Tabelle 5 Ausgewählte kristallographische Daten von **6b**, **6f** und **8d**

	6b	6f	8d
Summenformel	C ₂₂ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ Si	C ₂₆ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ Si	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₄ N ₂ Si ₂
Molmasse	419.45	475.56	418.33
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c	P1
a [Å]	31.860(7)	19.502(1)	8.803(1)
b [Å]	8.890(2)	9.312(1)	8.891(1)
c [Å]	19.552(3)	16.160(1)	12.916(1)
α [°]	90	90	84.39(1)
β [°]	127.59(1)	113.42	81.11(1)
γ [°]	90	90	82.82(1)
V [Å ³]	4388(2)	2692.9(4)	987.7(2)
Z	8	4	2
berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	1.270	1.173	1.407
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.360	0.301	0.718
F(000)	1776	1016	436
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 39, 0 ≤ k ≤ 10, -24 ≤ l ≤ 18	0 ≤ h ≤ 24, 0 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15
Restelektronendichte σ _{min} , σ _{max}	-0.330, 0.275 eÅ ⁻³	-0.313, 0.251 eÅ ⁻³	-0.257, 0.438 eÅ ⁻³
Meßtemperatur [K]	211(2)	205(2)	205(2)
gemessene Reflexe	4777	5937	3845
unabhängige Reflexe	4285	5246	3845
beobachtete Reflexe	3457	4123	3415
Max. 2θ [°]	23	23	23
R ₁ /wR ₂ [F ₀ > 4σ(F _o)]	3.30/7.92	3.48/8.83	2.86/7.45
(endgültige R-Werte)			

den Effekt der Trifluormethylgruppen in Verbindung **2a** zurückzuführen ist.

Analog dazu verhalten sich die Bindungslängen und Winkel im Heterocyclen **6f**, das in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert (Abb. 4). Der entstandene Fünfring ist planar. Bedingt durch die elektronische und sterische Natur der Ligandensphäre ist der C(1)–C(2)-Abstand in **6f** mit 1.328(3) Å kürzer als der analoge Abstand in **6b**. Darüber hinaus sind die Si–Cl-Bindungen

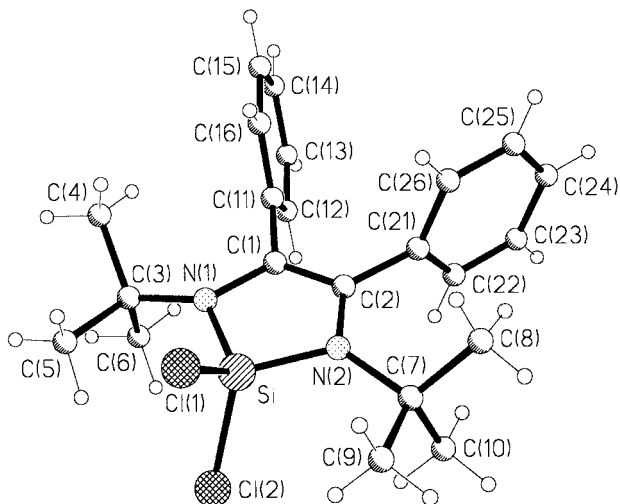


Abb. 3 Struktur von **6b**: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Si–Cl(1): 2.053(1); Si–Cl(2): 2.056(1); Si–N(1): 1.704(1); N(1)–C(1): 1.436(1); N(2)–Si: 1.697(2); N(2)–C(2): 1.440(2); C(1)–C(2): 1.384(2); Cl(1)–Si–Cl(2): 103.5(3); N(2)–Si–N(1): 97.17(7); Si–N(1)–C(1): 106.4(1); N(1)–C(1)–C(2): 115.0(2); C(1)–C(2)–N(2): 114.4(2); C(2)–N(2)–Si: 106.7(1); Winkelsumme N(1): 356.7; Winkelsumme N(2): 358.1.

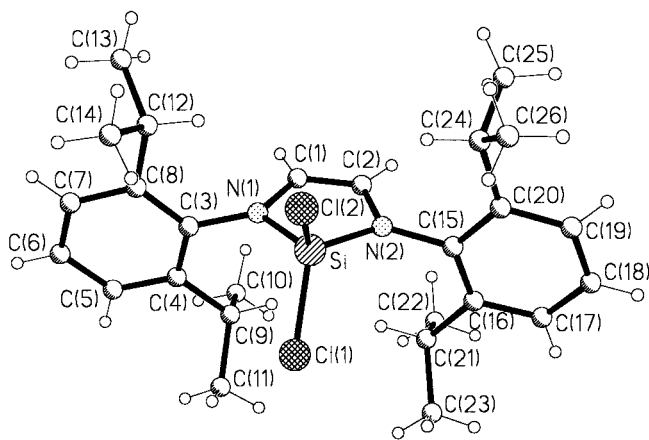


Abb. 4 Struktur von **6f**: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Si–Cl(1): 2.0292(7); Si–Cl(2): 2.0429(6); Si–N(1): 1.701(1); N(1)–C(1): 1.416(2); N(2)–Si: 1.703(1); N(2)–C(2): 1.416(2); C(1)–C(2): 1.328(3); Cl(1)–Si–Cl(2): 102.95(1); N(2)–Si–N(1): 94.33(7); Si–N(1)–C(1): 108.4(1); N(1)–C(1)–C(2): 114.1(2); C(1)–C(2)–N(2): 114.6(2); C(2)–N(2)–Si: 108.0(1); Winkelsumme N(1): 358.2; Winkelsumme N(2): 359.8.

im Vergleich zu **6b** leicht verkürzt, was dem $-I$ -Effekt der 2,6-Diisopropylphenylgruppen (im Vgl. zum $+I$ -Effekt der *tert*-Butylsubstituenten in **6b**) am Stickstoff zugeschrieben werden kann.

Im Gegensatz zu den nahezu C_2 -symmetrischen 1,3-Diaza-2-silacyclopent-4-enen **6b** und **6f** steht die

Tabelle 7 Ausgewählte Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] für **6f**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq})$
Si(1)	0.2991(1)	0.0962(1)	-0.0071(1)	0.0025(1)
N(1)	0.2594(1)	-0.0682(2)	-0.0135(1)	0.0027
N(2)	0.2817(1)	0.1501(2)	0.0834(1)	0.0027(1)
C(1)	0.2404(1)	-0.0849(2)	0.0619(1)	0.0035(1)
C(2)	0.2525(1)	0.0313(2)	0.1134(1)	0.0033(1)
Cl(1)	0.2539(1)	0.2170(1)	-0.1206(1)	0.0041(1)
Cl(2)	0.4099(1)	0.0912(1)	0.0156(1)	0.0041(1)

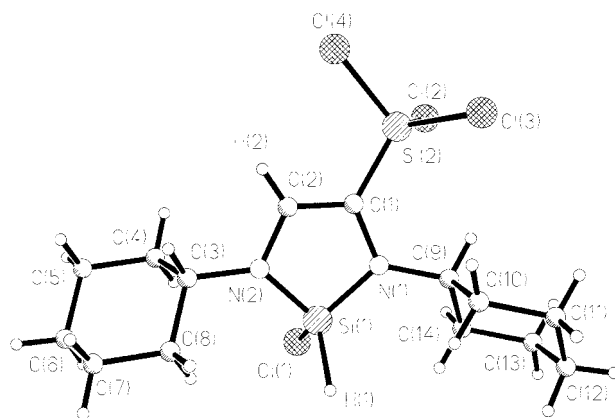


Abb. 5 Struktur von **8d**: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Si–Cl(1): 2.0683(7); Si–H: 1.62(2); Si–N(1): 1.708(1); N(1)–C(1): 1.427(2); N(2)–Si: 1.722(1); N(2)–C(2): 1.384(2); C(1)–C(2): 1.355(2); Cl(1)–Si–H: 107.3(7); N(2)–Si–N(1): 93.36(7); Si–N(1)–C(1): 109.5(1); N(1)–C(1)–C(2): 112.2(1); C(1)–C(2)–N(2): 115.7(1); C(2)–N(2)–Si: 108.8(1); Winkelsumme N(1): 358.1; Winkelsumme N(2): 359.2.

Tabelle 8 Ausgewählte Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] für **8d**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq})$
Si(1)	0.40227(5)	0.57528(5)	1.32338(4)	0.0252(1)
N(1)	0.2976(2)	0.5600(2)	1.2248(1)	0.0249(3)
N(2)	0.5129(2)	0.7048(2)	1.2494(1)	0.0245(3)
C(1)	0.3402(2)	0.6666(2)	1.1384(1)	0.0233(3)
C(2)	0.4555(2)	0.7448(2)	1.1554(1)	0.0243(3)
Cl(1)	0.27431(6)	0.66397(6)	1.45618(4)	0.0420(1)
H(1)	0.497(2)	0.417(2)	1.361(2)	0.033(5)

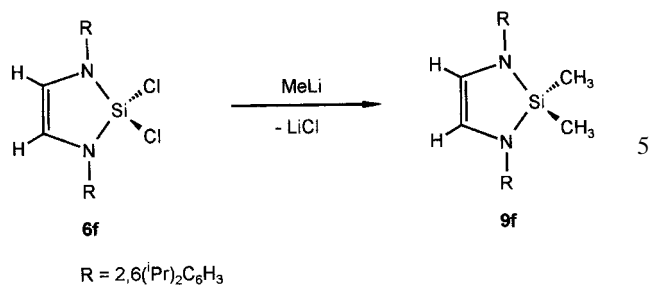
Struktur von Verbindung **8d** (Abb. 5), die in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Auch hier liegt ein nahezu ebener Fünfring mit ebenfalls planar umgebenen Ringatomen C(1), C(2), N(1) und N(2) und dem nahezu tetraedisch koordiniertem Siliciumatom vor.

Während sowohl die C(1)–C(2)-Bindung mit 1.355(2) Å als auch die N(1)–C(1)-Bindung mit 1.427(2) Å erwartungsgemäß zwischen den Bindungsabständen der C-phenyl-substituierten Verbindung **6b** und der C–H-substituierten Verbindung **6f** liegen, erfährt die N(2)–C(2)-Bindung eine deutliche Verkürzung auf 1.384(2) Å.

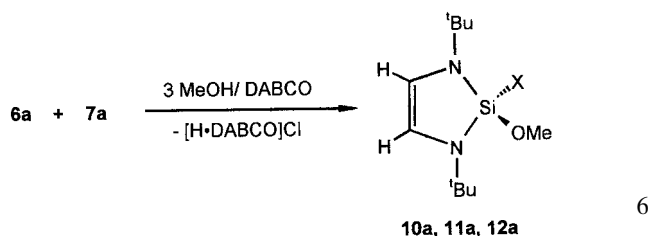
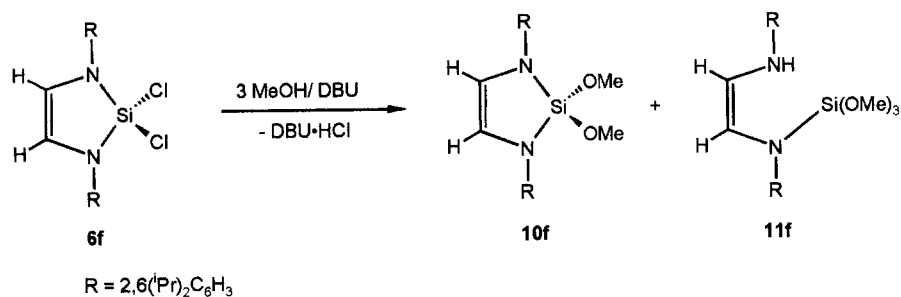
Auffällig ist die Si–H-Bindungslänge von 1.62(2) Å. In vergleichbaren Verbindungen liegen die Werte für eine Si–H-Bindung zwischen 1.35 Å und 1.47 Å [12, 14, 17], jedoch sollte dieser Befund angesichts der Unsicherheit in der Bestimmung der H-Position nicht überbewertet werden.

2.2.5 Reaktionen von $(R')N-CR=CR-N(R')-SiCl_2$ (**6**)

Die Silicium-Chlor-Bindung z. B. in **6a** und **6f** ist den üblichen Substitutionsreaktionen zugänglich, z. B. ist durch die Umsetzung von **6f** mit MeLi unter Salzeliminierung darstellbar (Gl. (5)).



Das hydrolyseempfindliche Produkt wird als farblos-kristalliner Feststoff aus Pentan erhalten. Die NMR- und massenspektroskopischen Daten belegen eindeutig die Bildung von **9f**. Die Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. Die Methoxylierung der Si–Cl-Bindung ist ebenfalls möglich. So reagiert ein nach Schema 5 erhaltenes Gemisch aus **6a** und **7a** entsprechend Gl. ((6)).

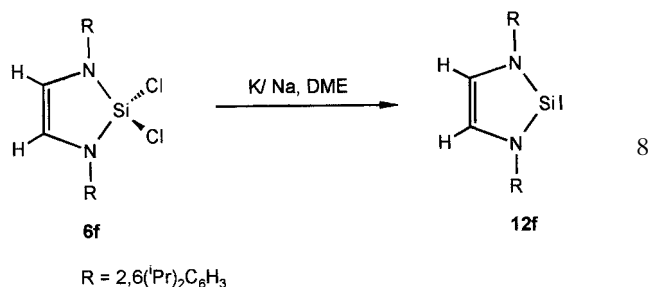


	X
10a	OMe
11a	Cl
12a	H

Bei der entsprechenden Reaktion von **6f** mit drei Äquivalenten MeOH kann neben der dimethoxylierten Verbindung **10f** die Bildung eines trimethoxysubstituierten 1,4-Diaza-2-butens **11f** massenspektroskopisch nachgewiesen werden (Gl. (7)).

Der erleichterte Si–N-Bindungsbruch wird in diesem Fall vermutlich durch die schwächere Si–N-Bindung (im Vergleich zu **6a**) begünstigt, wie es auch in den entsprechenden Bindungslängen zum Ausdruck kommt.

Die Reduktion des Silacyclus **6f** zum Silylenderivat **12f** gelingt mit K/Na in DME (Gl. (8)):



Das Produkt kristallisiert in langen nadelförmigen Kristallen aus dem Pentanextrakt aus. Ein ebenfalls bei der Reaktion entstehendes, in Pentan gut lösliches braunes Öl erschwert die spektroskopische Charakterisierung. Durch mehrfaches Umkristallisieren erhält man das Silylen **12f** schließlich nahezu rein. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Signal für die olefinischen Protonen bei $\delta = 6.43$ und damit um 0.61 ppm bei tieferem Feld als bei der Ausgangsverbindung **6f**.

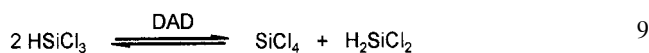
Das Signal ist im Vergleich zu der von West et al. dargestellten *N-tert*-butylsubstituierten Si(II)-Verbindung leicht zu hohem Feld verschoben [2]. Die Siliciumresonanz bei $\delta = 76.21$ liegt ebenfalls im erwarteten Bereich für vergleichbare Verbindungen [2]. Im Massenspektrum belegt der Basispeak bei $m/z = 404$ (100%) die Bildung der zweiwertigen Siliciumverbindung.

2.2.6 Diskussion des Reaktionsverlaufs bei der Bildung der Silaheterocyclen

Die Variabilität der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von Solvens, Base und spezifischen Substitutionsmuster der Edukte gemäß Schema 5, sollte einen Aufschluß über den Reaktionsablauf ermöglichen. Dabei sind die Reaktionen steuerbar: z. B. führt die Reaktion von **5d** mit HSiCl_3 /DABCO abhängig von der Reihenfolge der zugegebenen Komponenten, entweder zu **6d** oder zum Silacyclus **8d**. Für die Bildung von **6** kommen zwei Wege in Frage (Schema 6).

Dabei sieht Weg **a** eine (hier nicht nachgewiesene) Zwischenstufe (**A**) vor, wie sie aber analog im System SiCl_4 /DAD auftritt [18] und vermeidet eine Zwischenstufe (**B**), die wenig günstige Wechselwirkungen von nucleophilen bzw. elektronenreichen Zentren verlangt. Weg **b** erscheint aber bei einer Reaktionsführung, die die SiCl_3^- -Bildung begünstigt, gegenüber Weg **a** bevorzugt zu sein. Donorlösungsmittel wie THF erschweren die Bildung der Zwischenstufe (**A**) und verlangsamen dadurch die Reaktion. Für die Bildung von **7a** kann eine Disproportionierung verantwortlich gemacht werden, die ebenfalls von (**A**) aus-

geht. Es ist bekannt, daß SiCl_4 mit HSnBu_3 in Gegenwart von **5a** zu einem Gemisch von Hydrierprodukten (HSiCl_3 , H_2SiCl_2 usw.) abreagiert [18]. Als einleitender Schritt wird die Koordination von **5a** an SiCl_4 , analog zu (**A**), angenommen. Die Rolle von HSnBu_3 kann offensichtlich auch von HSiCl_3 übernommen werden: die reduzierende Wirkung von HSiCl_3 ist hinreichend bekannt [19]. Im vorliegenden Fall sollte die Reaktion zu H_2SiCl_2 und SiCl_4 führen, wobei ersteres analog zu Schema 3 mit DABCO zu **7a** umgesetzt wird. Tatsächlich reagiert HSiCl_3 in Gegenwart von DAD **5a** (ohne weitere Base) gemäß Gl. 9 zu SiCl_4 und H_2SiCl_2 .

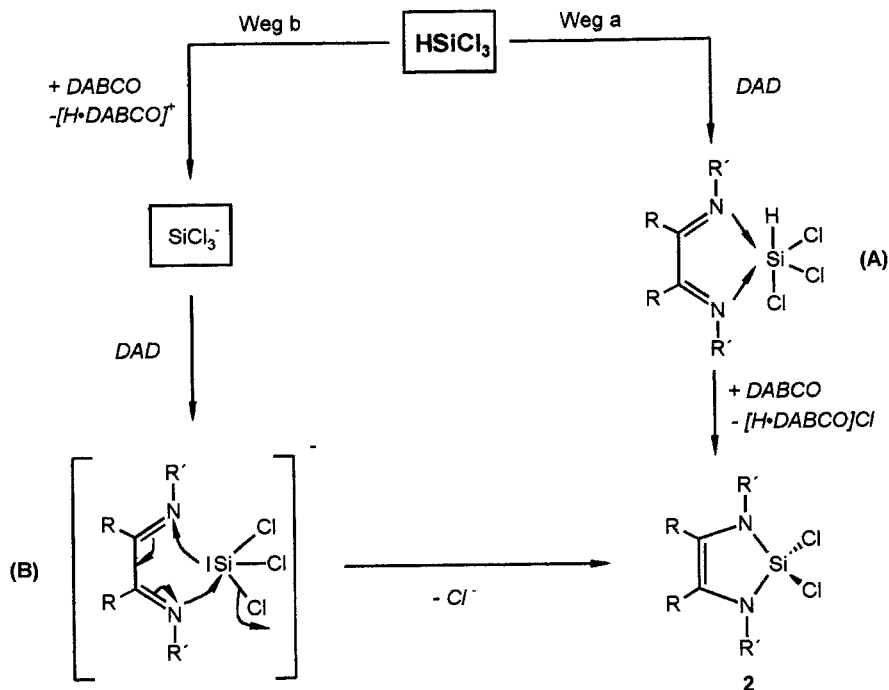


Untermauert wird dies auch durch den experimentellen Befund, daß der Silacyclus **7a** dann als Hauptprodukt entsteht, wenn zuerst Trichlorsilan mit DAD bei -78°C unter anschließender Erwärmung zur Reaktion gebracht wird und die Zugabe von DABCO erst bei -30°C erfolgt.

2.3 Zusammenfassung

Das System HSiCl_3 /Base/1,3- bzw. 1,4-Diazabutadien erweist sich als eine wichtige neue Quelle für ungesättigte Silaheterocyclen. Das facettenreiche Reaktionsgeschehen läßt sich in Richtung auf einen eindeutigen Reaktionsablauf steuern.

Somit werden z. T. hohe Ausbeuten an Silaheterocyclen mit neuem Substituentenmuster erhalten und



Schema 6 Möglicher Reaktionsverlauf der Bildung der Silacyclopentene **6a-h**

dadurch andere Methoden für diese interessante Verbindungsklasse deutlich übertroffen. Die hiermit eröffnete leichte Zugänglichkeit und Variierbarkeit dieser Heterocyclen bietet eine Ausgangsbasis für eine reiche Folgechemie und damit ein neues Feld in der Organosiliciumchemie.

3 Experimenteller Teil

Allgemeines: Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch ausgeheizt, mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden getrocknet. Die verwendeten perfluoralkylsubstituierten Heterodiene wurden von Prof. Dr. Burger (Leipzig) zur Verfügung gestellt [20]. Die übrigen eingesetzten Heterodiene wurden nach Literaturvorschrift [4, 15] dargestellt. Die Darstellung von **2a** erfolgte nach Literaturvorschrift [6]. Trichlorsilan wurde jeweils vor der Umsetzung über K_2CO_3 frisch destilliert. Die *tert*-Aminbasen DBU bzw. DABCO wurden durch Destillation über Molsieb bzw. durch Sublimation getrocknet. – NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL GX 270 und 400 (1H , ^{13}C , ^{29}Si), Bruker AM 250 (^{19}F -NMR). Die chemischen Verschiebungen verstehen sich nach der δ -Konvention, die Kopplungskonstanten J in Hz. Die Heterokerne ^{13}C und ^{29}Si sind stets 1H -breitbandenkoppelt vermessen. Bei den ^{19}F -NMR-Spektren wurden Trifluoressigsäure als externer Standard verwendet. Die Meßtemperatur beträgt 20 °C.

–MS: Varian Modell MAT 311 A, CI. – GC/MS: Hewlett-Packard Gaschromatograph 5890 Series II mit massenselektivem Detektor 5971 A (EI, 70 eV), Kapillarsäule Fa. Hewlett Packard: HP1, vernetztes Methylsiliconharz, 12 m/0.2 mm/0.33 μ m. Die Angabe der Massenpeaks bezieht sich bei chlorhaltigen Verbindungen auf den Peak mit dem ^{35}Cl -Isotop. – Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der TU München (Leitung: M. Barth).

*Kristallstrukturbestimmung*¹⁾: Die Reflexe wurden auf einen Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4-Turbo) unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Nachfolgende Differenz-Fouriersynthesen vervollständigen das Strukturmodell. Die H-Atompositionen wurden in idealen Lagen berechnet (riding model) und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur (**6b**, **6f**) wurde mit DIFABS [21, 22] durchgeführt. Die Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome ergaben in Tabelle 2 bzw. Tabelle 5 aufgeführten R-Werte.

Verwendete Rechenprogramme: SIR92 [22], SHELXL-86 [23], SHELXTL-PLUS [24], SHELXL-93 [25].

1,3-Diaza-1-tert-butyl-4-phenyl-3-(bistrifluormethylmethan)-2,2-dichlor-2-fluor-2-silacyclobut-3-en (3a) [6]. 1.96 mmol (0.83 g) **2a** werden in 30 ml feuchtem Toluol gelöst und 3 d bei 5 °C gerührt. Man erhält nach langsamen Abkondensieren des Lösungsmittels nadelförmige Kristalle. – Ausbeute: 0.51 g (59.2%) mit Schmp. 103–106 °C. – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.89$ [s, 9H, C(CH $_3$) $_3$], 4.17 [sept, $^3J(H,F) = 6.6$, 1H, CH(CF $_3$) $_2$], 6.73–6.95 [m, 5H, Ph]. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 28.35$ [s, C(CH $_3$) $_3$], 56.95 [s, C(CH $_3$) $_3$], 58.16 [sept, $^2J(C,F) = 34.6$, C(CF $_3$) $_2$], 123.63 [q, $^1J(C,F) = 283.0$, CF $_3$], 127.00–129.00 [m, Ph], 164.62 [s, NCN]. – ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.23$ [d, $^3J(H,F) = 6.6$]. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -91.15$ [d, $^1J(Si,F) = 285.0$]. – MS (CI): m/z (%): 442 [M], 423 [M–F], 407 [M–Cl]. $C_{14}H_{15}Cl_2F_7N_2Si$ (443.27): ber. C 37.94, H 3.41, N 6.32, Cl 16.00, F 30.00; gef. C 38.17, H 3.76, N 6.29, Cl 15.98, F 25.71.

[N-(2,6-dimethylphenyl)-N'-(bistrifluormethylmethan)-(o-chlorphenylamidinato)]-trichlorsilan (3b). 3.2 mmol (1.29 g) **1b** werden in 40 ml THF gelöst und bei –78 °C 3.2 mmol (0.47 ml) DBU zupipettiert. Nach 15 min werden 3.2 mmol (0.32 ml) HSiCl $_3$ zugegeben und der Reaktionsansatz langsam auf 20 °C erwärmt. Nach 3 h wird das Reaktionsmedium durch Pentan ersetzt und der Rückstand mehrmals extrahiert. Aus dem Pentanextrakt erhält man nach langsamen Einengen einen hellgelben, kristallinen Feststoff. – Ausbeute: 1.16 g (67.1%). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.27$, 2.30 [2 s, 6H, CH $_3$], 4.12 [sept, $^3J(H,F) = 6.3$, 1H, HC(CF $_3$) $_2$], 6.36–6.81 [mehrere m, Aromaten H]. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.58$, 19.76 [CH $_3$], 63.2 [sept $^2J(C,F) = 34.2$, C(CF $_3$) $_2$], 128.30 [q, CF $_3$, überlagert von Lösungsmittelsignalen], 126.10–138.60 [Aromaten C]. – ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.15$ [dq, $^3J(H,F) = 6.3$, $^4J(F,F) = 9.1$, CF $_3$], 8.71 [dq, $^3J(H,F) = 6.3$, $^4J(F,F) = 9.1$, CF $_3$]. – MS (CI): m/z (%): 540(53) [M], 505(100) [M–Cl], 408(12) [M + 1 – SiCl $_3$]. – $C_{18}H_{14}Cl_4F_6N_2Si$ (542.21): ber. C 39.88, H 2.60, N 5.17, Cl 26.15; gef. C 41.64, H 2.94, N 5.21, Cl 23.68.

[N-(2,4,6-trimethylphenyl)-N'-(bistrifluormethylmethan)-(benzamidinato)]-trichlorsilan (3c). 3.5 mmol (1.35 g) **1c** werden in 30 ml THF gelöst und bei –78 °C 3.5 mmol (0.52 ml) DBU zugegeben. Nach 5 min werden 3.5 mmol (0.35 ml) HSiCl $_3$ zupipettiert, der Reaktionsansatz langsam auf 20 °C erwärmt und weitere 3 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsmedium durch Pentan ersetzt, der Rückstand mehrmals extrahiert und der erhaltene Extrakt im HV eingeeengt. Man erhält einen gelben Feststoff, der bei 20 °C schmilzt. – Ausbeute: 1.4 g (54.9%). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.78$ [s, 3H, *p*-CH $_3$], 2.20 [s, 6H, *o*-CH $_3$], 4.25 [sept, $^3J(H,F) = 6.7$, 1H, CH(CF $_3$) $_2$], 6.42 [s, 2H, *m*-H], 6.72, 6.92 [2m, 5H, Ph]. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.35$ [s, *o*-Me], 20.67 [s, *p*-Me], 63.53 [sept, $^2J(C,F) = 30.0$, HC(CF $_3$) $_2$], 126.00–129.00 [m, Ph und CF $_3$], 162.04 [s, N–C–N]. – ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.7$ [d, $^3J(H,F) = 6.7$]. – MS (CI): m/z (%): 520(32) [M], 387(100) [M–SiCl $_3$].

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en (6a). 16.9 mmol (1.9 g) DABCO werden mit 14.1 mmol (2.36 g) **5a** in 50 ml CH $_2$ Cl $_2$ gelöst und bei –78 °C 16.9 mmol (1.7 ml) HSiCl $_3$ zupipettiert. Man erwärmt langsam auf 20 °C. Nach 3 d hat der Reaktionsansatz eine braune Färbung angenommen. Das Lösungsmittel wird durch Pentan ersetzt und der Rückstand mehrmals extrahiert. Nach Entfernen des Solvens lassen sich aus dem Pentanextrakt 2.78 g

¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406534 (**3a**), CSD-406295 (**3b**), CSD-404982 (**6b**), CSD-406390 (**6f**) und CSD-406294 (**8d**) angefordert werden.

eines braunen Feststoffes isolieren. Nach erfolgter Destillation bei 80–85 °C (10⁻² mbar) erhält man einen weißen Feststoff. – Ausbeute: 1.1 g (29.5%) – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 [s, 18H, C(CH₃)₃], 5.91 [s, 2H, HC=CH]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.29 [C(CH₃)₃], 52.56 [C(CH₃)₃], 112.64 [C=C]. – MS (GC-gekoppelt): (t_R = 5 min): m/z (%): 266 [M], 231 [M–Cl], 210 [M–Isobuten], 154(100) [M–2 Isobuten]. – C₁₀H₂₀Cl₂N₂Si (267.27): ber. C 44.94, H 7.54, N 10.48; gef. C 44.40, H 7.73, N 10.32.

Umsetzung von 5a mit HSiCl₃/DABCO. 3.86 mmol **5a** (0.65 g) werden mit 3.86 mmol HSiCl₃ (0.52 g) bei –78 °C in 40 ml THF vorgelegt. Man erwärmt langsam auf ca. –30 °C und tropft anschließend 4.72 mmol DABCO (0.53 g) in 30 ml THF zu, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 18 h wird das Lösungsmittel durch Pentan ersetzt und mehrmals extrahiert. Man erhält ein hellgelbes Öl.

Ausbeute: 0.89 g. – MS (GC-gekoppelt): **5a** (t_R = 1.65 min, 23%): m/z (%): 168 [M], 112 [M–Isobuten]. **6a** (t_R = 5 min, 60%): m/z (%): 266 [M], 231 [M–Cl], 210 [M–Isobuten], 154(100) [M–2 Isobuten]. **7a** (t_R = 4.07 min, 57%): 232 [M], 197 [M–Cl]; 176 [M–Isobuten]. – ¹H-NMR (C₆D₆): **5a**: δ = 1.10 [s, 18H, C(CH₃)₃], 8.01 [s, 2H, Imin-H]. **6a**: δ = 1.23 [s, 18H, C(CH₃)₃], 5.75 [s, 2H, olef.-H]. **7a**: δ = 1.20 [s, 18H, C(CH₃)₃], 5.75 [s, 2H, olef.-H], 6.4 [s, 1H, Si-H]. Verhältnis der Integralintensitäten der tert.-Butylprotonen: 3 : 1 : 5.

Umsetzung von 5a mit HSiCl₃ (NMR-Rohr Versuch). HSiCl₃ und **5a** werden im NMR-Rohr in C₆D₆ im Verhältnis 3 : 1 gelöst und zeitabhängig vermessen. – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): 30 min: δ = –9.58 (100%, HSiCl₃); 180 min: δ = –9.58 (95%, HSiCl₃), –18.79 (5%, SiCl₄); 16 h: δ = –9.58 (90%, HSiCl₃), –18.79 (8%, SiCl₄); –11.40 [2%, H₂SiCl₂].

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en (6a) und 1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-1,3-diaza-2-silapent-4-en (7a). 12.2 mmol (2.05 g) **5a** und 17.8 mmol (1.95 g) DABCO werden in CH₂Cl₂ gelöst und bei –78 °C 17.08 mmol (1.72 ml) HSiCl₃ zupipettiert. Man erwärmt langsam auf 20 °C und läßt 3 d rühren. Das Lösungsmittel wird anschließend im HV abkondensiert und durch Pentan ersetzt. Man extrahiert den Rückstand mehrmals und erhält nach dem Entfernen des Solvens einen braunen Feststoff der laut ¹H-NMR-Spektroskopie aus **2a** und **3a** im Verhältnis 3 : 1 besteht. – ¹H-NMR (CDCl₃): **7a**: δ = 1.23 [s, 18H, C(CH₃)₃], 5.76 [s, 2H, HC=CH], 6.13 [s, 1H, SiH].

0.7 g des obigen Produktgemisches aus **6a** und **7a** werden in CH₂Cl₂ gelöst, 13.2 mmol DABCO zugegeben und anschließend bei –78 °C 13.1 mmol MeOH (0.54 ml) zugetropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach 14 h wird das Solvens durch Pentan ersetzt, der Rückstand mehrmals extrahiert und der Extrakt vom unlöslichen Rückstand abgetrennt. Nach Entfernen des Extraktionsmediums verbleibt ein braunes Öl. Eine anschließende fraktionierte Destillation liefert eine farblose, viskose Flüssigkeit die laut GC/MS-Analyse ein 5 : 2 : 1 Gemisch aus **10a**, **11a** und **12a** darstellt (Sdp: 72–74 °C/10⁻² mbar). – Ausbeute: 0.3 g. – ¹H-NMR (CDCl₃): **10a**: δ = 1.31 [s, 18H, C(CH₃)₃], 3.46 [s, 6H, MeO], 5.90 [s, 2H, HC=CH]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –42.99, –53.05. – MS (GC-gekoppelt): **10a** (t_R = 4.9 min): m/z (%): 258 [M], 243 [M–CH₃], 227 [M–OCH₃], 146(100) [M–2 Isobuten]. – **11a** (t_R = 5.2 min.): m/z (%): 262 [M], 247 [M–CH₃], 227 [M–Cl], 150(100) [M–2 Isobuten]. – **12a**

(t_R = 3.7 min): m/z (%): 228 [M], 213 [M–CH₃], 197 [M–OCH₃], 172 [M–Isobuten], 116(100) [M–2 Isobuten].

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dichlor-4,5-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en (6b). Zu einer Lösung von 1.65 mmol (0.53 g) **5b** in 40 ml Methylenchlorid werden unter Rühren bei –50 °C 4.1 mmol (0.47 g) DABCO zugesetzt. Man erwärmt auf –20 °C, pipettiert 1.65 mmol (0.17 ml) HSiCl₃ zu und erwärmt anschließend langsam auf 20 °C. Nach 11 d Rühren bei 20 °C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit 30 ml Pentan extrahiert. Langsames Abkondensieren des Lösungsmittel ergibt nach 18 h nadelförmige, farblose Kristalle, die durch violettes, anhaftendes Öl verunreinigt sind und laut GC/MS-Analyse und dem ¹H-NMR-Spektrum aus einem 3 : 2 Gemisch von **6b** und nicht umgesetzten Edukt **5b** bestehen. – Ausbeute: 0.7 g. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 [s, 18H, C(CH₃)₃], 6.96–6.98 [m, 6H, o-, p-H], 7.06–7.08 [m, 4H, m-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 32.88 [C(CH₃)₃], 55.40 [C(CH₃)₃], 126.34 [C=C], 126.97–137.11 [Ph-C]. – MS (CI): m/z (%): 418(100) [M]; 306(3) [M–2 Isobuten]. – MS (GC-gekoppelt): (t_R = 15 min): m/z (%): 418 [M], 383 [M–Cl], 362 [M–Isobuten], 306(100) [M–2 Isobuten].

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dichlor-4,5-(2',7'biphenyl)-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en (6c). 0.89 mmol (1 g) DABCO werden in 40 ml Methylenchlorid gelöst und bei –78 °C 8.6 mmol (0.87 ml) HSiCl₃ zupipettiert. Man erwärmt im Laufe 1 h auf 20 °C, kühlt wiederum auf –78 °C ab und gibt unter Rühren 8.6 mmol (2.74 g) **5c** zu. Nach 12 h setzt die Bildung eines weißen Niederschlages ein. Nach 3 d wird das Lösungsmittel durch Pentan ersetzt und der Rückstand mehrmals extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abkondensiert, woraufhin man einen hellgelben, kristallinen Feststoff erhält, der laut GC/MS-Analyse und ¹H-NMR-Spektrum ein 9 : 1-Gemisch aus unumgesetzten Edukt und **6c** darstellt. Eine Auftrennung durch Destillation war nicht möglich. – Ausbeute: 2.8 g. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 [s, 18H, C(CH₃)₃], 7.50–7.64 [m, von Edukt signalen überlagert, Aromaten-H], 8.14, 8.40, 8.51 [mehrere m, Aromaten-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 33.31 [C(CH₃)₃], 56.13 [C(CH₃)₃], 122.00–135.11 [olef.-C]. – MS (GC-gekoppelt): (t_R = 18.6 min): m/z (%): 416 [M], 359 [M–C(CH₃)₃], 304(100) [M–2 Isobuten].

1,3-Dicyclohexyl-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-silacyclopent-4-en (6d) und 1,3-Dicyclohexyl-2-chlor-1,3-diaza-2-sila-4-trichlor-silylcyclopent-4-en (8d). 6.8 mmol (0.77 g) DABCO und 6.8 mmol (0.7 ml) HSiCl₃ werden bei –78 °C in 40 ml CH₂Cl₂ gelöst und langsam auf 20 °C erwärmt. Anschließend kühlt man wiederum auf –78 °C ab und tropft langsam 5.9 mmol **5d** (1.3 g) in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst dem Reaktionsansatz zu. Dabei tritt eine Niederschlagsbildung und Braunfärbung des Reaktionsgemisches ein. Man erwärmt langsam auf 20 °C, läßt weitere 18 h Rühren und ersetzt anschließend das Reaktionsmedium durch Pentan. Nach mehrmaliger Extraktion und Abkondensieren des Extraktionsmittels erhält man ein gelbes Öl, welches laut GC/MS-Analyse ein 3 : 1-Gemisch aus **6d** und **8d** darstellt. – Ausbeute: 1.7 g. – MS (GC-gekoppelt): **6d** (t_R = 12.4 min, 60.8%): m/z (%): 318 [M], 236 [M–Cyclohexen], 154(100) [M–2 Cyclohexen]. – **8d** (t_R = 15.7 min, 22.1%): m/z (%): 416 [M], 334 [M–Cyclohexen], 252 [M–2 Cyclohexen]. – ¹H-NMR (CDCl₃): **6d**: δ = 0.84–3.50 [mehrere m, Cyclohexyl-H], 5.76 [s, 2H, HC=CH].

Eine Auftrennung der Verbindungen **6d** und **8d** durch fraktionierte Destillation im HV war nicht möglich.

1,3-Dicyclohexyl-2-chlor-1,3-diaza-2-sila-4-trichlorsilylcyclopent-4-en (8d). 1.38 g DABCO (12.3 mmol) werden zusammen mit 0.78 g **5d** (3.54 mmol) in 40 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei -78 °C 0.72 ml (7.2 mmol) HSiCl₃ zugegeben. Man erwärmt langsam auf 20 °C, wobei die Farbe mit zunehmender Temperatur von braun nach kirschrot und schließlich beige wechselt. Darüber hinaus setzt bei ca. 0 °C die Bildung eines weißen Niederschlages ein. Nach 4 h wird das Lösungsmittel durch Pentan ersetzt und der Rückstand mehrmals extrahiert. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhält man farblose, nadelförmige und stark hydrolyseempfindliche Kristalle. – Ausbeute: 1.42 g (95.9%). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.74–2.38 [m, 20 H, Cy–H], 2.56 [m, 1 H, *ipso*-H], 3.52 [m, 1 H, *ipso*-H], 6.39 [s, 1 H, HC=C], 6.53 [s, 1 H, SiH]. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 25.72, 25.76, 25.85, 26.27, 36.00, 36.88, 57.44, 58.08 [Cy–C], 117.88 [=C–N], 134.39 [Cl₃Si–C]. – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -11.03 [s, SiCl₃], -29.81 [SiHCl]. – MS (CI): *m/z* (%): 416(100) [M], 381(9) [M–Cl], 334(6) [M–Cy], 284(25) [M + 1 – SiCl₃], 252(4) [M–2 Cy]. – MS (GC-gekoppelt): **8d**: *t_R* = 15.3 min, 97.9%. – C₁₄H₂₄Cl₄N₂Si₂ (418.34): ber. C 40.20, H 5.78, N 6.70; gef. C 41.43, H 6.09, N 7.48.

1,3-Bis(cyclohexyl)-1,3-diaza-2,2-dichlor-4,5-dimethyl-2-silacyclopent-4-en (6e). 10.34 mmol DABCO (1.13 g) werden mit 7.97 mmol (1.98 g) Diazabutadien **5e** in 50 ml THF gelöst und bei -78 °C 7.97 mmol (0.8 ml) HSiCl₃ zupipettiert. Anschließend erwärmt man langsam auf 20 °C, wobei eine starke Niederschlagsbildung beobachtet wird. Nach 18 h wird das Solvens durch Pentan ersetzt, der Rückstand mehrmals extrahiert und abschließend das Lösungsmittel im HV entfernt. Man erhält einen farblos-kristallinen Feststoff, der durch Spuren eines roten Öls verunreinigt ist. Dieses kann durch Waschen mit kaltem DME entfernt werden. – Ausbeute: 2.4 g (87%). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.05–2.01 [m, 10 H, Cyclohexyl], 1.69 [s, 6 H, CH₃–C], 3.13 [m, 2 H, *ipso*-H]. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 11.63 [Me], 25.92, 26.39, 35.16, 54.37 [Cyclohexyl–C], 117.05 [C=C]. – MS (CI): *m/z* (%): 346(100) [M], 312 [M + 1 – Cl], 263 [M–C₆H₁₁], 181 [M–2 C₆H₁₁]. – C₁₆H₂₈Cl₂N₂Si (347.40): ber. C 55.32, H 8.12, N 8.06; gef. C 54.96, H 8.94, N 7.59.

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diaza-2,2-dichlor-2-silacyclopent-4-en (6f). 2.34 mmol (0.88 g) **5f** werden mit 16.76 mmol (1.88 g) DABCO in 40 ml Methylenchlorid bei -78 °C gelöst und 2.88 mmol (0.29 ml) HSiCl₃ zupipettiert. Man erwärmt den Reaktionsansatz langsam auf 20 °C, wobei nach 4 h eine zunehmende Niederschlagsbildung zu beobachten ist. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt nach 18 h analog zu **6a**. Man erhält einen kristallinen, hellgelben Feststoff. – Ausbeute: 1.11 g (99.7%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 [d, ³J(H,H) = 7.1, 12 H, CH₃–CH], 1.34 [d, ³J(H,H) = 7.1, 12 H, CH₃–CH], 3.52 [sept, ³J(H,H) = 7.1, 4 H, CH₃–CH], 5.82 [s, 2 H, HC=CH], 7.20–7.38 [m, 6 H, Aromaten-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.64 und 25.86 [CH₃–CH], 28.25 [CH₃–CH], 119.41 [HC=CH], 124.07 [C-*para*], 127.77 [C-*meta*], 134.94 [C-*ortho*], 148.30 [C-*ipso*]. ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -38.07. – MS (CI): *m/z* (%): 474(100) [M], 453(3) [M–CH₃], 439(35) [M–Cl], 377(14) [M + 1 – SiCl₂]. – C₂₆H₃₆Cl₂N₂Si (475.57): ber. C 65.67, H 7.64, N 5.89; gef. C 65.58, H 7.82, N 6.00.

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diaza-2,2-dichlor-4,5-dimethyl-2-silacyclopent-4-en (6g). 2.46 mmol (1.00 g) **5g** werden mit 6 mmol (0.67 g) DABCO bei -78 °C in 40 ml Methylenchlorid gelöst und 3 mmol (0.3 ml) HSiCl₃ zupipettiert. Man erwärmt langsam auf 20 °C, läßt 18 h Rühren, entfernt das Reaktionsmedium und extrahiert anschließend mehrmals mit 30 ml Pentan. Nach dem Abdampfen erhält man einen, mit orangen Öl verunreinigten, kristallinen Feststoff. – Ausbeute: 0.92 g. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 [d, ³J(H,H) = 6.8, 12 H, CH₃–CH], 1.34 [d, ³J(H,H) = 6.8, 12 H, CH₃–CH], 2.19 [s, 6 H, CH₃], 3.64 [sept, ³J(H,H) = 6.8, CH₃–CH], 7.09–7.25 [m, Aromaten-H]. – MS (CI): *m/z* (%): 502(19) [M], 468(4) [M + 1 – Cl], 404(100) [M + 1 – SiCl₂].

1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-diaza-2,2-dichlor-2-silacyclopent-4-en (6h). 2.6 mmol (0.76 g) **5h** werden zusammen mit 18 mmol (2.02 g) DABCO in 40 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei -78 °C 0.26 mmol (0.26 ml) HSiCl₃ zugegeben. Man erwärmt langsam auf 20 °C. Nach 3 d Reaktionszeit wird das Reaktionsmedium durch Pentan ersetzt, mehrmals extrahiert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Man erhält einen gelben, kristallinen Feststoff. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.09 [s, 6 H, *p*-CH₃], 2.42 [s, 12 H, *o*-CH₃], 5.51 [s, 2 H, olef. H], 6.75 [s, 4 H, Aromaten H]. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 18.83 [*p*-CH₃], 20.85 [*o*-CH₃], 118.69 [HC=CH], 129.75, 135.59, 135.78, 137.26 [Aromaten-C]. – MS (CI): *m/z* (%): 390(100) [M], 356(4) [M + 1 – Cl], 135(8) [(NH₂–Mes)⁺].

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diaza-2,2-dimethyl-2-silacyclopent-4-en (9f). 1.95 mmol (0.93 g) **6f** werden in 30 ml Ether gelöst. Bei -78 °C werden 6.3 mmol MeLi (2.9 ml einer 1.645 molaren Lösung) zupipettiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt nach 18 h analog zu **6a**. Beim Einengen des Extrakts erhält man **9f** als gelben, kristallinen Feststoff. – Ausbeute: 0.79 g (93.2%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35 [s, 6 H, CH₃–Si], 1.28 [d, ³J(H,H) = 7.3, 12 H, CH₃–CH], 1.33 [d, ³J(H,H) = 7.3, 12 H, CH₃–CH], 3.63 [sept, ³J(H,H) = 7.3, 4 H, CH₃–CH], 5.63 [s, 2 H, HC=CH], 7.22–7.32 [m, 6 H, Aromaten-H]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.55 [CH₃–Si], 23.74, 27.90 [CH₃–CH], 26.00 [CH₃–CH], 119.78 [C=C], 123.67 [C-*ortho*], 126.26 [C-*para*], 138.81 [C-*meta*], 148.60 [C-*ipso*]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 5.56 [s]. – MS (CI): *m/z* (%): 434(100) [M], 419(3) [M–Me], 391(1) [M-*i*Pr]. – C₂₈H₄₂N₂Si (434.74): ber. C 77.36, H 9.74, N 6.44; gef. C 75.67, H 9.45, N 5.96.

Methanolyse von (6f). 1.9 mmol (0.9 g) **6f** werden in Pentan mit 3.78 mmol DBU (zum Abfangen von entstehendem HCl) gelöst. Bei -78 °C werden 5.67 mmol (0.23 ml) MeOH zupipettiert und der Reaktionsansatz anschließend unter Rühren auf 20 °C erwärmt. Nach 4 h wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und das erhaltene Filtrat im HV eingeeengt. Man erhält einen gelben, mit Resten von DBU verunreinigten Feststoff. Eine fraktionierte Destillation im HV führt zu keiner Trennung des Produktgemisches, das aus **10f** und **11f** besteht. – Ausbeute: nicht bestimmt. – ¹H-NMR (CDCl₃): **10f**: δ = 1.25 [d, ³J(H,H) = 7.3, 12 H, CH₃–CH], 1.33 [d, ³J(H,H) = 7.3, 12 H, CH₃–CH], 3.53 [s, 6 H, MeO–Si], 3.65 [sept, ³J(H,H) = 7.3, 4 H, CH₃–CH], 5.60 [s, 2 H, HC=CH], 7.12–7.28 [m, 6 H, Aromaten-H]. **11f**: δ = 1.09 [d, ³J(H,H) = 7.0, 12 H, CH₃–CH], 1.22 [d, ³J(H,H) = 7.0, CH₃–CH], 3.56 [s, 9 H, MeO], 3.65 [m, 2 H, CH₃–CH], 5.60 [s, 2 H, HC=CH], 7.12–7.28 [m, 6 H, Aromaten-H]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): **10f**: δ = -60.71 [s]. **11f**: δ = -70.68 [s]. –

MS (CI): **10f**: m/z (%): 466(100) [M], 451(3) [M + 1 - CH₃], 435(3) [M - OMe], 376(2) [M - Si(OMe)₂]. **11f**: m/z (%): 498(78) [M], 377(2) [M - Si(OMe)₃], 216(1) [377 - 2,6(iPr)₂C₆H₃].

Reduktion von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diaza-2,2-dichlor-2-silacyclopent-4-en (6f). 0.37 g Kalium und 0.22 g Natrium werden in 40 ml DME gelöst und bei -78 °C 3.15 mmol (1.5 g) **6f** in 20 ml DME zugegeben. Man erwärmt auf 20 °C. Nach 4 d wird das Solvens im HV entfernt und durch Pentan ersetzt. Durch mehrmaliges Extrahieren und anschließendes mehrfaches Umkristallisieren lassen sich 0.3 g eines kristallinen Feststoffes (**12f**) erhalten. - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.17 [d, ³J(H,H) = 6.7, 12H, CH₃-CH], 1.24 [d, 12H, CH₃-C, ³J(H,H) = 6.7], 3.24 [sept, 4H, CH-CH₃, ³J(H,H) = 6.7], 6.43 [s, 2H, H-C], 7.12-7.22 [m, 6H, Aryl-H]. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 24.38 und 28.78 [CH₃-CH], 25.61 [CH₃-CH], 123.69 [HC=CH], 124.11, 125.46, 139.30, 146.03 [Ph-C], ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 76.21. - MS (CI): m/z (%): 404(100) [M], 388 [M-Me], 361 [M-iPr].

Dank: Diese Arbeit wurde in Teilen (1,3-Diazabutadiene) von der VW-Stiftung unterstützt. Für diesen Teil der Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. K. Burger für wertvolle Diskussionen und die zur Verfügungstellung der 1,3-Diazabutadiene. Ebenso danken wir Herrn Prof. Dr. W. Hiller für wertvolle Diskussionen zu kristallographischen Fragen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] N. Auner, J. Weis, *Organosilicon. Chemistry*, **1996**, S. 133, 1. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim.
- [2] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. Haaland, H. Belyakov, P. Verne, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [3] P. P. Gaspar, *Reactive Intermediates*, Vol. 1, Wiley, New York, **1978**, 335-385.
- [4] H. tom Dieck, M. Zettlitzer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 795.
- [5] R. A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 94.
- [6] H. H. Karsch, F. Bienlein, A. Sladek, M. Heckel, K. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5160. - Die Raumgruppe von **3a** wird in dieser Arbeit irrtümlich als P1 bezeichnet, es muß jedoch P1 heißen.
- [7] H. H. Karsch, F. Bienlein, M. Heckel, O. Steigelmann, K. Burger, J. Cyrener, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 289.
- [8] [8a] T. van den Anker, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, B. W. Skelton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1006. - [8b] Eine Siliciumamidinatverbindung mit pentakoordiniertem Siliciumatom ist bekannt, jedoch nicht strukturell charakterisiert: H. W. Roesky, B. Müller, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1403.
- [9] M. G. Voronkov, Y. L. Frolov, V. M. D'Yakov, N. N. Chipanina, L. I. Gugenova, G. A. Garvilova, L. V. Klyba, T. N. Aksamentova, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 165.
- [10] [10a] L. L. McCoy, D. Mal, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1016. - [10b] H. H. Karsch, T. Rupprich, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 959. - [10c] R. Reed, R. Reau, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 464.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 399.
- [11] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch.* **1981**, *86b*, 823.
- [12] T. Schlosser, A. Sladek, W. Hiller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1247.
- [13] [13a] C. Chuit, R. P. J. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371-1448. - [13b] C. Breliere, F. Carre, R. Corriu, M. Wong Chi Man, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2333. - [13c] C. Breliere, F. Carre, R. Corriu, M. Poirerer, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics* **1989**, *8*, 1831. - [13d] R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybilla, N. Auner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1132.
- [14] [14a] T. Schlosser, *Dissertation*, TU-München **1995**. - [14b] D. G. Anderson, A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, A. J. Welch, *Angew. Chem.* **1986**, *97*, 98; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 107.
- [15] [15a] J. Morretti, G. Torre, *Synthesis* **1971**, 141. - [15b] A. Weingartner, *Dissertation*, TU-München **1992**.
- [16] M. Weidenbruch, A. Lesch, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 31.
- [17] A. Zschunke, *Molekülstruktur: Form, Dynamik, Funktion*, **1993**, Spekt. Akad. Verlag GmbH.
- [18] U. Pätzold, G. Roewer, U. Herzog, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 147.
- [19] R. Benkeser, G. S. Li, E. Mozdezen, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *178*, 21.
- [20] K. Burger, U. Wassmuth, S. Penninger, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *20*, 813.
- [21] N. Walker, D. Stuart, *D. Acta Crystallogr.* **1983**, *A 39*, 158.
- [22] [22a] N. Walker, *DIFABS*, Version 9.0, **1993**, BASF AG. - [22b] A. Altomare, G. Gasparano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Programm SIR92, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- [23] G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Oxford Univ. Press **1985**, 175-189.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Release 4.2 for R3 Crystallographic Research Systems, **1990**, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, **1993**, Universität Göttingen.