

Elektronenreiche Olefine, 3

Bildung des ersten N,N'-persilylierten 1,4-Diaminoethens über eine 1,2,3-Triazolin(4)-Zwischenstufe mit 8 cyclisch konjugierten π -Elektronen und 3 benachbarten N-Elektronenpaaren

Electron Rich Olefins, 3

Formation of the First N,N'-Persilylated 1,4-Diaminoethene *via* a 1,2,3-Triazolin(4)-Intermediate with 8 Cyclically Conjugated π Electrons and 3 Neighbouring N Electron Pairs

Christian Bessenbacher und Wolfgang Kaim*

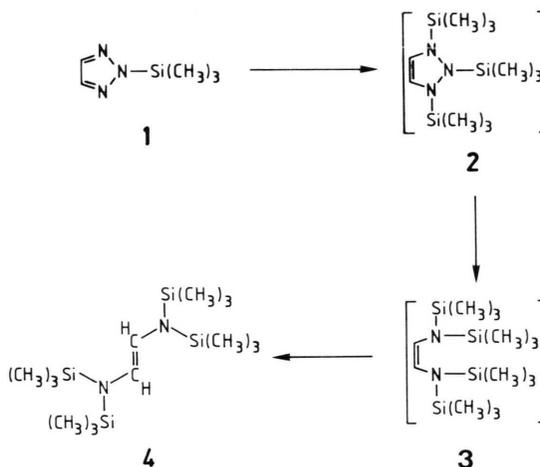
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80
Z. Naturforsch. **44b**, 511–518 (1989); eingegangen am 20. September/28. Dezember 1988

Organosilicon Compounds, Heterocycles, Molecular Conformation, PE Spectra, ESR Spectra

Exhaustive reductive silylation of 2-trimethylsilyl-1,2,3-triazole (**1**) using $\text{Me}_3\text{SiCl/K}$ yields the new E-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-diazabutene(**4**) as final product together with N(SiMe_3)₃. Initial reductive 1,4-addition to **1** leads to formation of 1,2,3-tris(trimethylsilyl)-1,2,3-triazolin(4) (**2**) as an intermediate which is rapidly reduced and silylated further to give the butene **4**. Partial π overlap within the five-membered ring **2** containing 8 π electrons and three neighbouring unshared electron pairs is evident from NMR shifts and electron transfer reaction with TCNE. Photoelectron spectroscopy of **4** and the lability of its radical cation $4^{+\cdot}$ as studied by ESR show that this system cannot adopt a planar conformation in contrast to the tetrazene(**2**) analogue.

Silylamino-substituierte Olefine gehören zu den elektronenreichsten Hauptgruppenelementverbindungen, da durch die silylbedingte Einebnung des Aminostickstoffzentrums [2] bei kaum veränderter Energie des freien Elektronenpaares [3] eine effektive Überlappung mit dem π -System möglich ist. Herausragende Beispiele sind die 2-Sila-1,3-diazacyclopentene(**4**) [4] und die 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine [5–7]; letztere sind nahezu planare Heterozyklen [8, 9] mit 8 π -Elektronen-Konjugation. Im folgenden wird beschrieben, daß die reduktive Silylierung von 2-Trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**1**) neue Verbindungen dieses Typs liefern kann.

Endprodukt der Reaktion (1) ist das noch unbekannte E-1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-diazabuten(**4**), ein einfaches, aber potentiell synthetisch wertvolles Olefin, welches über zwei, bei vorsichtiger Reaktionsführung NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufen gebildet wird (1). Dabei handelt es sich zunächst um ein 1,2,3-Triazolin(**4**) (**2**) als 1,4-Additionsprodukt – ein erster Fünfring aus Elementen der ersten Achterperiode mit 8 poten-



tiell zyklisch konjugierten π -Elektronen, einschließlich dreier benachbarter freier Stickstoff-Elektronenpaare. Maßstäbliche Darstellung des Moleküls (Abb. 1A) veranschaulicht, daß diese Verbindung im Gegensatz zu den 1,4-Dihydropyrazin-Sechsringen [8, 9] aufgrund der Abstoßung dreier vicinaler Trimethylsilylgruppen keine ebene Ringkonformation aufweisen kann [10]; dies gilt jedoch auch für das E-konfigurierte 1,4-Diazabuten(**4**), bei wel-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Kaim.

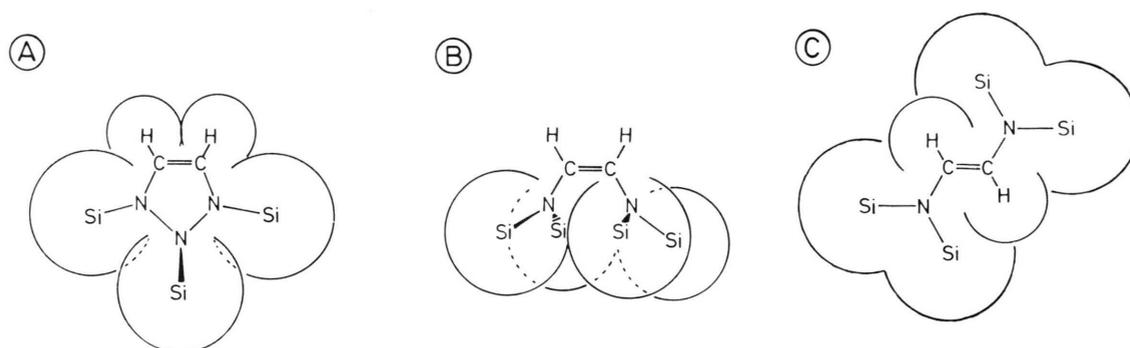
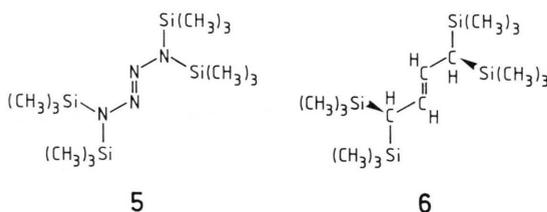


Abb. 1. Substituenten-Wechselwirkungen, illustriert durch maßstäbliche Darstellungen der Moleküle **2** (A), **3** (B) und **4** (C) auf der Grundlage von Standard-Bindungsparametern.

chem im Gegensatz zum verwandten Tetrazen(2) (**5**) [11, 12] eine Koplanarität aufgrund nicht-bindender Olefin-H/Trimethylsilyl-Wechselwirkungen nicht möglich ist (Abb. 1C).



Zwischen dem Fünfring **2** als Primärprodukt der reduktiven 1,4-Addition an das Triazol **1** und dem durch erschöpfende reduktive Silylierung entstandenen E-Buten **4** sollte ein sicher nicht planares Z-konfiguriertes Isomer **3** des 1,4-Diazabutens(2) als weiteres Zwischenprodukt auftreten können (vgl. Abb. 1B). ^1H -NMR-spektroskopisch läßt sich tatsächlich ein weiteres labiles Zwischenprodukt nachweisen.

Ergebnisse und Diskussion

E-1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-diazabuten(2) (**4**)

Verbindung **4** wird durch erschöpfende reduktive Silylierung von **1** mit Trimethylchlorsilan erhalten (1). Reinigung und Abtrennung vom Coprodukt Tris(trimethylsilyl)amin erfolgte durch Destillation; das bei Raumtemperatur flüssige **4** (Fp. $-8\text{ }^\circ\text{C}$) ist sehr luftempfindlich und nur begrenzte Zeit im Tiefkühlschrank haltbar. Die Charakterisierung der Verbin-

dung geschah NMR-, IR- und massenspektroskopisch; charakteristisch sind ein schwacher [13] Molpeak bei $m/e = 346$ sowie eine C=C-Valenzschwingung bei 1615 cm^{-1} im Infrarotspektrum [14].

Reduktiv silylierende Ringöffnung des Typs (1) wurde bereits am Beispiel des Thiophens beschrieben, das dabei entstehende 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)buten(2) (**6**) [15] ist allerdings deutlich weniger elektronenreich als **4**. Der Primärprozess einer reduktiven Metallierung besteht in der Übertragung eines Elektrons auf das ungesättigte, elektronenarme Substrat [16–18]. Ein Radikalanion **1** $^{\cdot-}$ des Triazol-Edukts konnte hier zwar nicht nachgewiesen werden, es existieren jedoch ESR-Daten für das Radikalanion von 2-Methylbenzo-1,2,3-triazol [19] und für dessen Metallkomplexe [10].

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) von frisch destilliertem **4** zeigt zwei Singulets im Verhältnis von 36:2 ($\delta = 0,15$ und $5,58$ ppm). Der Wert für die olefinischen Protonen bei relativem hohem Feld ist für die offenkettige Ethen-1,2-diamin-Gruppierung charakteristisch, die verwandten N-Alkyl- und N-Aryl-Verbindungen 1,4-Bis(*tert*-butyl)- und 1,4-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diazabuten(2) zeigen Signale bei $\delta = 5,5$ bzw. $5,3$ ppm [4]. Eine wesentlich deutlichere Hochfeldverschiebung findet man für die antiaromatischen 1,4-Dihydropyrazine [5–7].

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** enthält Signale bei $2,28$ ppm für CH_3 und bei $127,70$ ppm für C=C. Auch die bereits erwähnten 1,4-Diazabutene(2) mit

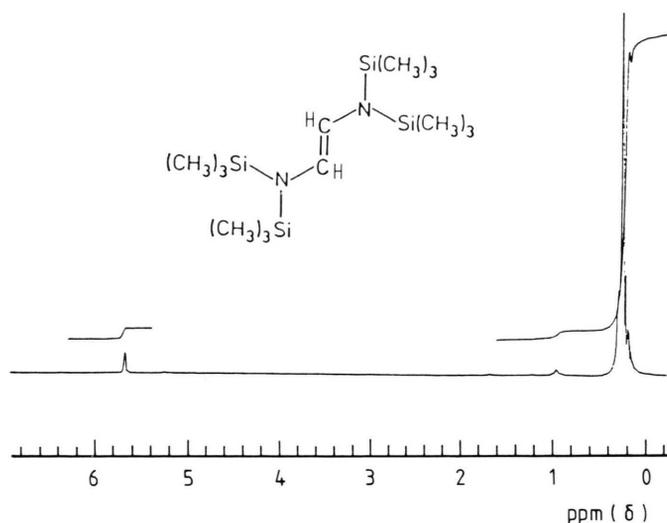
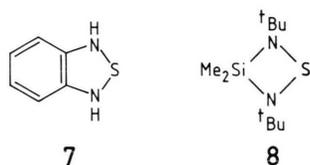


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-diazabut-2-en(2) in CDCl_3 .

organischen N-Substituenten zeigen $\delta(\text{C}=\text{C})$ in diesem Bereich [4], die Resonanz der olefinischen Kohlenstoffatome in den Dihydropyrazinen (**9**) liegt auch hier deutlich niedriger, bei *ca.* 115 ppm [18]. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen in ungesättigten Systemen hängen wesentlich von der Ladung und der π -Elektronendichte am betreffenden Kohlenstoffatom ab [20].

Bei kürzeren Reaktionszeiten und Unterschluß an Silylierungsreagenz sowie Alkalimetall ist als Zwischenstufe unter anderem das 1,2,3-Tri(trimethylsilyl)-1,2,3-triazolin(4) (**2**) NMR-spektroskopisch nachweisbar. Hier handelt es sich um ein erstes fünfgliedriges Ringsystem aus Elementen der ersten Achterperiode mit 8 potentiell zyklisch konjugierten π -Elektronen; vergleichbare Verbindungen sind das kürzlich als metastabil beschriebene benzannelierte System 1,2,5-Benzothiadiazolin (**7**) [21] sowie das in Form seines Einelektronenoxidations-Produktes nachgewiesene 1-Thia-3-sila-2,4-diazetid-Derivat (**8**) [22]. Zur Untersuchung des Mechanismus (**1**) wurde die Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 3).



Zunächst wurden 2-Trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**1**) und Trimethylchlorosilan im Verhältnis 1:1 in THF

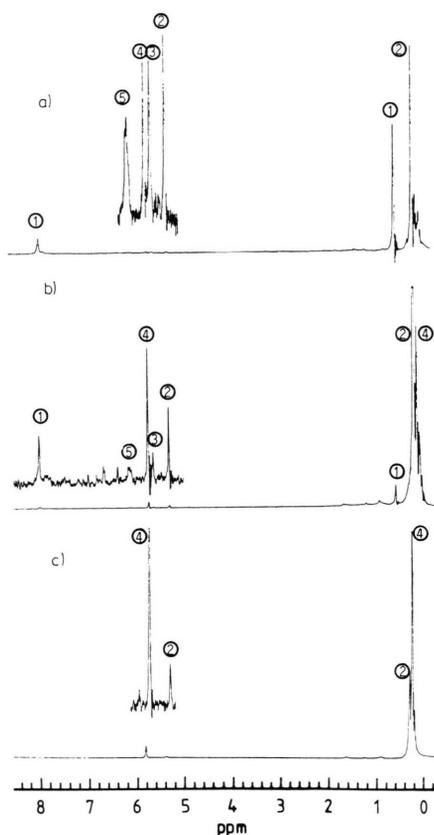


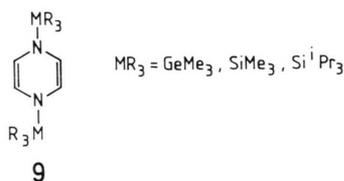
Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von: a) Rohprodukt aus der Reaktion von 2-Trimethylsilyl-1,2,3-triazol, Trimethylchlorosilan und Kalium im Verhältnis 1:1:1; b) Rohprodukt nach Zugabe eines weiteren Äquivalents Trimethylchlorosilan/Kalium; c) Rohprodukt nach Zugabe eines dritten Äquivalents Trimethylchlorosilan/Kalium. Alle Spektren in CDCl_3 ; zur Zuordnung der Signale vgl. Text.

vorgelegt und ein Äquivalent Kalium-Metall unter Eiskühlung zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels THF beobachtet man für das Rohprodukt im $^1\text{H-NMR}$ (Abb. 3A) als Hauptkomponente unverändertes **1** ($\delta = 7,71$ und $0,50$ ppm, Peaks Nr. 1). Im Bereich zwischen 4 bis 7 ppm, in dem $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen von elektronenreichen Olefinen erwartet werden [4, 5], treten mehrere Resonanzlinien auf. Peak Nr. 4 bei $5,58$ ppm ist dem Endprodukt **4** zuzuordnen, während die potentiell zyklisch konjugierte und damit elektronenreicher erwartete Verbindung **2** eine Resonanz bei höherem Feld zeigen sollte (Peak Nr. 2, $5,15$ ppm). Weitere Absorptionen bei $5,45$ ppm (Peak Nr. 3) und $6,20$ ppm (Peak Nr. 5) werden unter anderem dem Z-konfigurierten Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-diazabuten(2) (**3**) zugeordnet.

Nach Umsetzung dieses Gemisches mit einem weiteren Äquivalent $\text{Me}_3\text{SiCl/K}$ zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3B), daß sich das Intensitätsverhältnis der Signale bei $\delta = 5,15$, $5,45$ und $5,55$ ppm zugunsten von **4** geändert hat, es sind auch größere Mengen des Fünfrings **2** entstanden (Peak Nr. 2). Nochmalige Umsetzung (Abb. 3C) führt zur Verkleinerung des Signals bei $5,15$ ppm (Peak Nr. 2) und zum Verschwinden des Peaks Nr. 3 bei $5,45$ ppm. Als reaktives Zwischenprodukt bildet sich im Sinne von (1) der fünfgliedrige Heterozyklus **2**, der zum sterisch ungünstigen offenkettigen Z-Ethen **3** weiterreagieren kann, welches seinerseits *rasch* zum E-Isomeren **4** umlagert. Eine Reindarstellung von **2** gelang wie im Falle von **8** [22] nicht, da aufgrund der raschen Folgereaktionen immer größere Mengen des durchreduzierten Produkts **4** vorhanden sind; allerdings ist **2** auch nach fraktionierter Destillation des Rohproduktes noch in Spuren nachweisbar.

Konformation

Da das Triazolol **2** weniger hochfeldverschobene olefinische Protonen aufweist als unsubstituierte 1,4-Dihydropyrazine **9**, kann eine völlige Planarisierung mit maximaler 8π -Elektronen-Konjugation ausgeschlossen werden [7–10]. Ursache hierfür sind



die räumlichen Wechselwirkungen der drei vicinalen Trimethylsilylreste (Abb. 1A); ein Fünfring kann im Gegensatz zu einem Vierring wie **8** noch relativ große Intraring-Torsionswinkel tolerieren.

Noch weniger elektronenreich als **2** sind jedoch die offenkettigen 1,2-Diaminoethene **3** und **4** (Abb. 1B,C); für **4** sollten die Kontakte von weitgehend coplanaren [2] NSi_2 -Einheiten mit Olefin-CH-Gruppen an der Längsseite der Doppelbindung eine Drehung um die $(\text{C}=\text{C})\text{-N}$ -Bindung und damit eine verringerte π -Wechselwirkung hervorrufen (Abb. 1C). Röntgenkristallographisch findet man den Ladungsschwerpunkt bei CH *ca.* 95 pm vom Kohlenstoffkern entfernt [8], während der Ladungsschwerpunkt des freien Elektronenpaares eines Stickstoffzentrums nur *ca.* 39 pm Abstand von diesem Zentrum aufweist [12]. Daher findet Veith für das E-1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen(2) (**5**) eine planare Molekülgeometrie im Kristall mit maximal möglicher π -Konjugation [12], während das 1,4-Diaminoethen-Analoge zwei unterschiedlich verdrillte Rotamere aufweisen sollte (Abb. 4A,B). Für die Protonen der Trimethylsilylgruppen wird jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal beobachtet, die Energiebarriere für die Rotation um die C–N-Bindung ist offensichtlich klein.

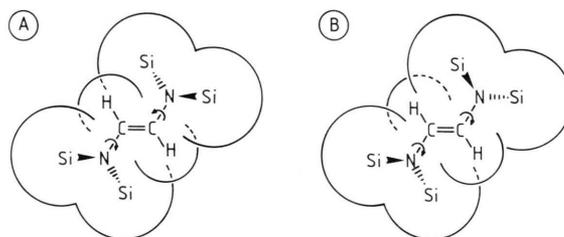


Abb. 4. Maßstäbliche Skizzierung zweier Torsionsisomere von **4** auf der Basis von Standard-Bindungsparametern.

Weitere Hinweise auf eine Situation wie in Abb. 4 dargestellt ergeben sich aus dem Auftreten einer deutlichen C=C-Streckschwingungsbande im Infrarotspektrum (Film) sowie aus dem niedrigen Festpunkt (-8 °C) von **4**; das direkt vergleichbare Tetrazen **5** zeigt aufgrund der Coplanarität des Moleküls eine wohlgeordnete Packung im Kristall und schmilzt deutlich höher bei $+46$ °C [12]. Die im folgenden diskutierten PE- und ESR-spektroskopischen Ergebnisse sind ebenfalls nur mit einem verdrillten $\text{Si}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{NSi}_2$ -Gerüst vereinbar.

*Photoelektronenspektrum und
Charge-Transfer-Komplexe mit TCNE*

Im PE-Spektrum von **4** finden sich die Bandenbereiche der niederenergetischen π -Ionisierungen (< 10 eV) sowie der C–Si-Ionisierungen zwischen 10 und 11 eV [5, 23–25]. Insbesondere die ersten beiden Banden, welche Ionisierungen aus den n_+/n_- -Kombinationen zumindest teilweise konjugativ verknüpfter N-Zentren zugeordnet werden können [4, 5], lassen sich in Beziehung zu PE-Daten vergleichbarer 4-Zentren-6 π -Elektronensysteme setzen. Hierzu gehören andere offenkettige und zyklische 1,4-Diaminoethene(2) [4, 25], aber auch Tetrazenderivate $R_2N-N=N-NR_2$ [26]. Tab. I enthält die jeweils ersten drei PE-Bandenmaxima solcher Verbindungen, geordnet nach ansteigender erster Ionisierungsenergie. MO-Rechnungen entsprechend erfolgen sowohl bei den offenkettigen wie auch bei den cyclischen Verbindungen die drei ersten vertikalen Ionisierungsenergien (IE_n) aus den „Butadien“- π -Orbitalen π_3 (a_u), π_2 (b_g) und π_1 (a_u) [4], letztere fällt bereits mit Ionisierungen aus σ_{Si-C} -Orbitalen bei ca. 10,5 eV zusammen [5].

Ein Vergleich der jeweils ersten Ionisierungsenergien zeigt die beachtliche Stabilisierung aller offenkettigen Systeme im Vergleich zu den cyclischen Siladiazabutenen mit ihrer erzwungenen Coplanarität [4]. Gleichzeitig ist die zweite Ionisierungsenergie bei den offenkettigen Verbindungen deutlich abgesenkt. Die Differenz $IE_2 - IE_1$ entspricht in erster Näherung der n_+/n_- -Separation der freien Elektronenpaare in 1,4-Position [4, 26], diese Wechselwirkung ist um so größer, je effektiver diese Stickstoff-Elektronenpaare durch Konjugation verbunden sind.

Die Annäherung der beiden ersten Ionisierungsenergien ist also ein Problem der Winkelgeometrie des N–X=X–N-Grundkörpers: **4** ist – wie zuvor erläutert – sicher nicht coplanar (Abb. 1C), im Gegensatz zum entsprechenden Tetrazen **5** [12]. Dies erklärt, warum **5** trotz eines sicher niedriger liegenden $\pi_{N=N}$ -Orbitals [26] *leichter* ionisiert wird [27] als das Olefin **4** mit eher destabilisiertem $\pi_{C=C}$ -Orbital. Eine zusätzliche Ursache für die Nichteinhaltung der Coplanarität ist die hohe π -Elektronendichte in diesen 4-Zentren-6 π -Elektronensystemen; durch Verringerung der π -Wechselwirkungen erfolgt eine Stabilisierung des HOMO. Während bei den Verbindungen mit N-^tButyl-Gruppierung [4] die mittlere n_N -Ionisierungsenergie $(IE_1 + IE_2)/2$ mit ca. 7,5 eV konstant bleibt und nur die Aufspaltung variiert, zeigt die hier beschriebene Disilylamino-Verbindung **4** einen etwas höheren Mittelwert bei 7,9 eV. Dies ist eine Konsequenz aus der Akzeptor-Funktion von R_3Si -Gruppen gegenüber Amin–N-Zentren [3]; zum Vergleich läßt sich ein Mittelwert von 7,83 eV für die ersten beiden vertikalen Ionisierungsenergien von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (**9**) bestimmen [5].

Komplementär zur PE-spektroskopischen Messung von Ionisationspotentialen ist die Bestimmung der Absorptionsenergie von Charge-Transfer-Komplexen zwischen Donoren und Tetracyanoethen (TCNE) [24]. Mit TCNE reagiert **4** in Dichlormethan zu einem blauen Charge-Transfer-Komplex mit $\tilde{\nu}_{max(CT)} = 15900$ cm^{-1} . Dieser Wert korreliert nicht völlig mit einer für sterisch ungehinderte Organosilicium-Verbindungen abgeleiteten Geraden (4) [24]; vermutlich ist dies, wie etwa beim vergleich-

Tab. I. Photoelektronenspektroskopisch ermittelte vertikale Ionisierungsenergien (IE) von 4-Zentren-6 π -Elektronensystemen.

| Verbindung | IE_1 | $\Delta IE_{1,2}$ | IE_2 | $\Delta IE_{2,3}$ | IE_3 | $(IE_1 + IE_2)/2$ | Literatur |
|--|--------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| $tBu\overline{N}-CH=CH-N\overline{t}Bu-SiMe_2$ | 6,30 | | 8,75 | | 10,30 | | [4] |
| (E) $Me_3Si-tBuN-CH=CH-N^tBu-SiMe_3$ | 7,00 | 2,45 | 7,90 | 1,55 | 9,15 | 7,53 | [4] |
| (Z) $Me_3Si-tBuN-CH=CH-N^tBuH$ | 7,20 | 0,90 | 8,0 | 1,25 | 9,20 | 7,45 | [4] |
| (E) $(Me_3Si)_2N-N=N-N(SiMe_3)_2$ | 7,37 | 0,81 | ^a | 1,20 | ^a | ^a 7,60 | [26, 27] |
| (E) $(Me_3Si)_2N-CH=CH-N(SiMe_3)_2$ | 7,46 | | 8,38 | | 10,4 | | diese Arbeit |
| (E) $Me_2N-N=N-NMe_2$ | 7,56 | 0,92 | ^a | 2,02 | ^a | ^a 7,92 | [27] |

^a Nicht berichtet.

baren Hexakis(trimethylsilyl)benzol (IP = 7,40 eV, $\tilde{\nu}_{\max(\text{CT})} = 15900 \text{ cm}^{-1}$ [24]), eine Folge von sterisch behinderter Charge-Transfer-Komplexbildung [24, 28, 29].

$$\tilde{\nu}_{1,2(\text{CT})} = -30782 \text{ cm}^{-1} + 6133 \text{ cm}^{-1}/\text{eV} \cdot \text{IE}_{1,2}(\text{D}) \quad (4)$$

Das mit Verbindung **4** verwandte 1,4-Buten(2) (**6**) [15] bildet wegen des noch stärkeren sterischen Anspruchs aufgrund zusätzlicher Wasserstoffatome und annähernd tetraedrischer ($-\text{CHSi}_2$)- gegenüber planarer ($-\text{NSi}_2$)-Konformation [2, 3, 32] trotz eines Ionisationspotentials von 8,0 eV keinen Charge-Transfer-Komplex mehr mit TCNE.

Eine weitere Möglichkeit der Reaktion zwischen TCNE und elektronenreichen Organosilicium-Verbindungen [1, 9, 30] ist die vollständige Elektronenübertragung. Tatsächlich ist für Lösungen, welche den 8π -Elektronen-Heterocyclus **2** enthalten, die Bildung von $\text{TCNE}^{\cdot-}$ ESR-spektroskopisch nachweisbar [1, 31]; **2** ist den NMR-Daten zufolge deutlich elektronenreicher als **4** und sollte daher schon im Grundzustand ein Elektron auf den Akzeptor TCNE übertragen können [1, 9, 33].

Während PE-Spektren und andere Ergebnisse klar auf einen nicht planaren Grundzustand (Abb. 1C) für **4** hindeuten, sollte nach Entfernen eines Elektrons die lone-pair-Destabilisierung geringer, die Tendenz zur Delokalisierung im resultierenden Radikalkation dagegen stärker ausgeprägt sein (4-Zentren- 5π -Elektronensystem [26]). Daher wurde das Radikalkation $\mathbf{4}^{+\cdot}$ chemisch erzeugt und ESR-spektroskopisch charakterisiert.

ESR-Spektren von Radikalkationen

Die niedrige erste Ionisierungsenergie von 7,46 eV für **4** legt nahe [4, 14, 24, 34], daß die Verbindung ein in Lösung stabiles Radikalkation bilden kann. Hierzu wurde **4** mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan in der ESR-Küvette zur Reaktion gebracht. Durch dieses Reagenz sind generell Systeme mit ersten Ionisierungsenergien von weniger als ca. 8 eV oxidierbar [34]. Es konnte jedoch kein „reines“ ESR-Spektrum für das Radikalkation $\mathbf{4}^{+\cdot}$ erhalten werden, mit zunehmender Zeit traten ESR-Spektren von unsymmetrischen, vermutlich partiell hydrolysierten Folgeprodukten auf (Abb. 5).

Auch diese Labilität von $\mathbf{4}^{+\cdot}$ kann als Folge der sterisch ungünstigen Situation (Abb. 1C) angesehen werden. Während die Neutralverbindung der sterisch und elektronisch ungünstigen koplanaren An-

ordnung durch Verdrillung der C–N-Bindung entgegen kann (Abb. 4), reagiert das eine ebene Anordnung und damit maximale Spindelokalisation anstrebende Radikalkation dissoziativ, d. h. unter Abspaltung [1] und Substitution von Trialkylsilylgruppen auf diese Situation. Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß unter den Bedingungen der Einelektronenoxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Wasserstoffatome verfügbar sind [25]. Aus dem Spektrum (Abb. 5) lassen sich der g-Faktor (2,0024) und die „entarteten“ Kopplungen $a_N = a_H$ entnehmen; eine Bestimmung der ^{29}Si -Kopplungskonstante gelang wegen des bereits störenden Folgeradikals nicht. In Tab. II sind die ESR-Werte mit den Daten für analoge 4-Zentren- 5π -Elektronen-Systeme [4, 25, 26] verglichen.

Die ESR-Spektren der Folgeprodukte sind breiter als dasjenige des Ausgangsradikalkations (Abb. 5), was durch zusätzliche NH-Protonenkopplung erklärbar ist. Die Bildung von N–H-Verbindungen als Folge der Einelektronenoxidation von **4** steht im

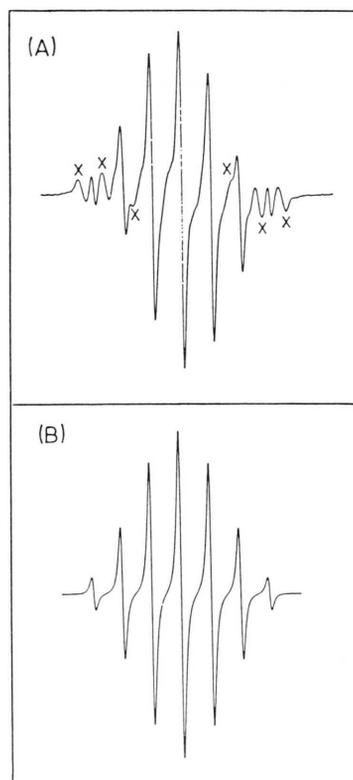


Abb. 5. ESR-Spektrum (A) einer Lösung des Radikalkations von **4** in CH_2Cl_2 ; Computer-Simulation (B) mit den Daten aus Tab. II. X bezeichnet Signale des Folgeproduktes.

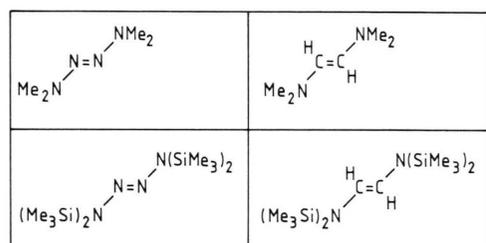
| Verbindung | $a_{N_{1,2}}$ | $a_{2,3}$ | a_{29Si} | Literatur |
|-------------------------------------|---------------|--------------------|--------------|--------------|
| $Me_2N-CH=CH-NMe_2^{+}$ | 0,813 | 0,425 ^b | / | [25] |
| $(Me_3Si)_2N-CH=CH-N(SiMe_3)_2^{+}$ | 0,463 | 0,463 ^b | ^a | diese Arbeit |
| $(Me_3Si)_2N-N=N-N(SiMe_3)_2^{+}$ | 0,69 | 0,24 | 0,385 | [26] |
| $Me_2N-N=N-NMe_2^{+}$ | 1,093 | 0,107 | / | [36] |
| $N^tBu-CH=CH-N^tBu-SiMe_2^{+}$ | 0,460 | 0,695 | 0,755 | [4] |

Tab. II. ESR-Kopplungskonstanten (in mT) von 1,4-Diaza-4-Zentren-5 π -Elektronensystemen.^a Nicht bestimmt, ^b a_H , sonst a_{14N} .

Einklang mit ähnlichen Beobachtungen an N-Butyl-N-trimethylsilyl- und N,N'-bis(trimethylsilyl)-substituierten Systemen [4, 35]. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten (Tab. II) des Tetramethyltetrazen-Radikalkations mit dem Kation 5^{+} zeigt, daß Trimethylsilyl-Substituenten in den 1,4-Positionen von 5-Elektronen-4-Zentren- π -Systemen die Spindichte delokalisieren helfen und dadurch eine ausgeglichene Spinverteilung bewirken [26]. Noch bessere Delokalisation wird prinzipiell über den Austausch der Stickstoffzentren N-2 und N-3 durch CH-Zentren in 4^{+} erreicht, allerdings ist die Radikalstabilität nun durch sterische Spannung vermindert.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit Reaktion (1) konnte das erste N,N'-persilylierte 1,2-Diaminoethen synthetisiert und damit eine Lücke (5) im Bereich elektronenreicher Doppelbindungssysteme geschlossen werden [4, 11, 25, 27].



(5)

¹H- und ¹³C-NMR-, IR- und PE-spektroskopische Ergebnisse wie auch der niedrige Festpunkt bestätigen die Vermutung aus Modell-Betrachtungen (Abb. 1C und 4), daß **4** kein coplanares Si₂N-C=C-NSi₂-Grundgerüst besitzen kann; in Einklang damit ist auch die Labilität des Radikalkations 4^{+} gegenüber N-Si-Bindungsspaltung. Auf dem Weg von **1** zu **4** kann als erwartetes Zwischenprodukt der neue Heterozyklus **2** nachgewiesen werden, welcher in Einklang mit seiner potentiell zyklisch konjugierten 8 π -Elektronen-Struktur [7] und der Präsenz von drei benachbarten freien Silylamin-

Elektronenpaaren elektronenreicher ist als **4**. Rasche Weitersilylierung von **2** mit seinen drei vicinalen Trimethylsilyl-Substituenten verhinderte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Isolierung dieses theoretisch interessanten Systems [7], hierzu sind vermutlich neue Reaktionswege erforderlich. Für Verbindung **4**, ein erstmals vollständig N,N'-funktionalisiertes 1,4-Diazabuten(2), bieten sich interessante Folgereaktionen an; zu denken ist dabei an Hydrolysen und Me₃Si-Substitution sowie an Cycloadditionen [36] und Komplexbildung [37].

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian A 60. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WH270. – ESR: Varian E9 im X-Band. – IR: Jasco A 100. – UV/VIS: Shimadzu UV 160. – PE: Perkin Elmer PS 16. – MS: Varian CH 7.

Alle Operationen wurden unter Schutzgas (Argon) in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. 2-Trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**1**) wurde von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,4-diazabuten(2) (**4**)

1,6 g (11,3 mmol) 2-Trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**1**), 2,5 g (66 mmol) Kalium sowie 8 ml Trimethylchlorsilan werden in 50 ml absolutem THF 24 h bei R.T. gerührt. Anschließend werden noch einmal 5 ml Trimethylchlorsilan zugegeben, und es wird nochmals 24 h gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl bei 10⁻³ Torr destilliert. Erste Fraktionen (32–42 °C) sind farblos und enthalten vorwiegend Tris(trimethylsilyl)amin. Die zweite blaßgelbe Hauptfraktion (90–94 °C) enthält das gewünschte Produkt **4** in einer Ausbeute von 1,03 g (27%). Fp. –8 °C; IR (Film): $\nu_{C=C} = 1615 \text{ cm}^{-1}$; Massenspektrum $m/e = 346 (M^+)$. Wegen hoher Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Flüssigkeit war eine Elementaranalyse nicht möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für großzügige Förderung. Herrn Dipl.-Chem. B. Berkner und Herrn Prof. Dr. H. Bock (Universität Frankfurt) danken wir für Aufnahme des PE-Spektrums.

- [1] H.-D. Hausen, C. Bessenbacher und W. Kaim, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1087 (1988).
- [2] C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **7**, 69 (1973).
- [3] K. H. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck und H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **65**, 311 (1973). Vgl. hierzu auch P. Livant, M. L. McKee und S. D. Worley, *Inorg. Chem.* **22**, 895 (1983).
- [4] H. tom Dieck, B. Bruder und K. D. Franz, *Chem. Ber.* **116**, 136 (1983).
- [5] W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 707 (1987).
- [6] W. Kaim, *Angew. Chem.* **95**, 201 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 171 (1983).
- [7] W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.* **8**, 247 (1987).
- [8] H.-D. Hausen, O. Mundt und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **296**, 321 (1985).
- [9] J. Baumgarten, C. Bessenbacher, W. Kaim und T. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [10] Vgl. hierzu das Koordinationsverhalten von 2-Methyl-1,2,3-benzotriazol im Neutralzustand und als Radikalanion: W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **76**, 187 (1987); S. Kohlmann, Dissertation, Universität Frankfurt/Main (1988), oder W. Kaim, S. Kohlmann, A. J. Lees und M. M. Zulu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [11] N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **82**, 47 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 70 (1970); *J. Organomet. Chem.* **70**, 239 (1974).
- [12] M. Veith, *Acta Crystallogr.* **B31**, 678 (1975).
- [13] U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 27 (1977).
- [14] H. Bock und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4429 (1980).
- [15] M. Laguerre, J. Dunogues, N. Duffant und R. Calas, *J. Organomet. Chem.* **193**, C17 (1980).
- [16] H. Alt, E. R. Franke und H. Bock, *Angew. Chem.* **81**, 538 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 525 (1969).
- [17] H. Bock und W. Kaim, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2343.
- [18] C. Bessenbacher und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **362**, 37 (1989).
- [19] M. Kamiya und Y. Akahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 268 (1970).
- [20] Vgl. C. G. van Schagen und F. Müller, *Helv. Chim. Acta* **63**, 2187 (1980).
- [21] M. R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 2591.
- [22] C. Bessenbacher und W. Kaim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [23] H. Bock, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); H. Bock und D. Mollere, *J. Chem. Educ.* **51**, 506 (1974).
- [24] H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3552 (1978).
- [25] H. Bock, W. Kaim, M. Kira, L. Rene und H. G. Viehe, *Z. Naturforsch.* **39b**, 763 (1984).
- [26] H. Bock, W. Kaim, N. Wiberg und G. Ziegleder, *Chem. Ber.* **111**, 3150 (1978).
- [27] J. Kroner, N. Wiberg und H. Bayer, *Angew. Chem.* **87**, 203 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 178 (1975).
- [28] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, New York (1969).
- [29] H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer, *Chem. Ber.* **111**, 3573 (1978).
- [30] W. Kaim, *Angew. Chem.*, **96**, 609 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 613 (1984).
- [31] J. S. Miller, A. J. Epstein und W. M. Reiff, *Acc. Chem. Res.* **21**, 114 (1988).
- [32] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland und B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [33] W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **18**, 160 (1985).
- [34] H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1**, 9 (1982).
- [35] F. Gerson, U. Krynitz und H. Bock, *Helv. Chim. Acta* **52**, 2512 (1969).
- [36] W. M. Tolles, D. W. Moore und W. E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3476 (1966).