

Silaheterocyclen, XVII

Synthese und Cycloadditionsreaktionen neuartiger, aminocyclischer Silaethene [1]

Silaheterocycles, XVII

Synthesis and Cycloaddition Reactions of Novel Amino Cyclic Silenes [1]

Norbert Auner* und Erika Penzenstadler

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-W-8046 Garching

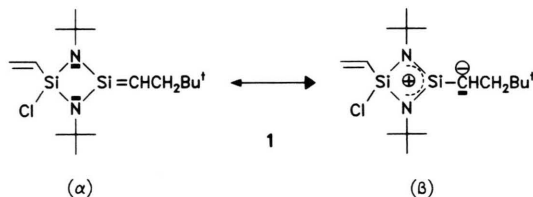
Z. Naturforsch. **47b**, 795–804 (1992); eingegangen am 25. November 1991

Silaheterocycles, Synthesis, 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-silacyclopentane,
Formation of Silenes, Cycloaddition Reactions

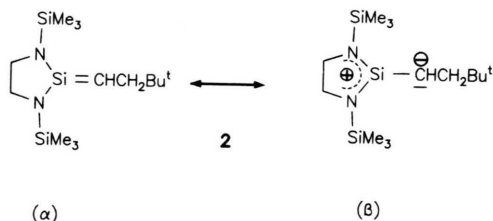
The silene **2** is formed by reacting 2-chloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-vinyl-1,3-diaza-2-silacyclopentane (**5**) with LiBu' in *n*-pentane in the temperature range from -10 to $+10$ °C. The reaction primarily leads to the corresponding α -lithio adduct **6** by addition of the Li-organyl to the vinyl group of **5**; subsequent 1,2-LiCl elimination yields **2** as an intermediate. **2** can be trapped by polar reagents Me₃SiX (X = OMe, OSO₂CF₃) as well as by organic dienes which add across the Si=C bond; in the absence of trapping agents, trisilacyclohexane **7** is isolated. The cycloaddition behaviour of **2** is best described by the two mesomeric formulae (α) and (β), with competitive [4+2] and [2+2] addition routes: While with butadienes and norborna-2,5-diene the [2+2] products are formed mainly in a multiple step reaction *via* zwitterionic intermediates (1,4 dipoles), the ratio of the [4+2]/[2+2] derivatives from **2** and cyclohexa-1,3-diene becomes nearly equivalent. **2** is thus quite comparable in its reactivity to dichloroneopentylsilene, Cl₂Si=CHCH₂Bu'.

Einleitung

Neopentylsilaethene R¹R²Si=CHCH₂Bu' werden *in situ* durch die Reaktion von Vinylchlorosilanen R¹R²Si(CH=CH₂)Cl mit LiBu' erzeugt und lassen sich als Folgeprodukte ihrer Cyclodimerisierung (zu 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen [2–4]) oder durch Cycloaddition mit Dienen indirekt nachweisen. Dabei bevorzugen die diorganosubstituierten Si=C-Verbindungen eindeutig die [4+2]-Addition [3, 5], während sich das Dichlorneopentylsilaethen [6, 7a, b] ebenso wie das 1,3-Diaza-2,4-disilacyclobutan **1** mit exocyclischer Si=C-Bindung durch eine ausgeprägte [2+2]-Cycloadditionsfähigkeit auszeichnet [8]. Dafür werden elektronische Gründe, wie z. B. die Einbindung des Silaethen-Si-Atoms von **1** in das NSiN-Gerüst, verantwortlich gemacht [9]; dies führt zu einer Erhöhung der Elektrophilie des Siliciums [10] und wird vereinfacht durch die beiden mesomeren Formeln (α) und (β) beschrieben.



Durch die Einführung von Trimethylsilylsubstituenten an die beiden N-Atome und den Austausch ViSiCl $\rightarrow$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ im 1,3-Diaza-2,4-disilacyclobutan-Ringgerüst erwarteten wir von Silaethen **2** eine im Vergleich zu **1** deutlich verringerte Polarität der Si=C-Bindung und damit eine verstärkte [4+2]-Cycloadditionsbereitschaft.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Auner.

Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichten wir in der vorliegenden Arbeit.

1. Synthese von 2-Chlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-vinyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (5) und dessen Reaktionen mit LiBu^t

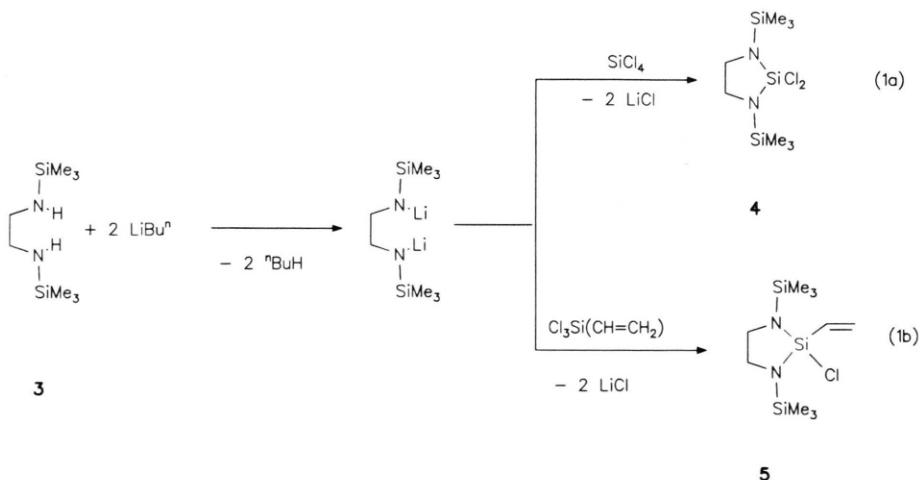
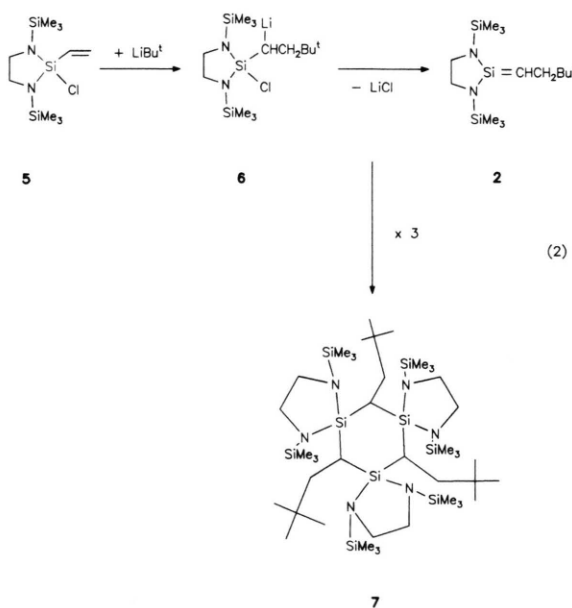
Bereits 1963 berichteten D. Kummer und E. G. Rochow über die Darstellung von 2,2-Dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-silacyclopentan (4) durch Lithiierung von 1,3-Bis(trimethylsilyl)ethylendiamin (3) mit LiBuⁿ und anschließende Zugabe von Siliciumtetrachlorid (Gl. (1a)) [11, 12]. Das dazu benötigte 3 ist durch Umsetzung von Ethylendiamin mit Chlortrimethylsilan erhältlich [13].

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß nach unseren Erfahrungen die Ausbeute an 3 durch Zugabe eines zweifachen Überschusses von Triethylamin zur Neutralisierung des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffes um ca. 30% erhöht werden kann. Durch Metallierung von 3 mit LiBuⁿ und anschließende Umsetzung mit Trichlorvinylsilan nach Gl. (1b) synthetisierten wir 5 in 55-proz. Ausbeute.

Die Reaktion zwischen 5 und LiBu^t führt ab ca. 20 °C unter LiCl-Eliminierung zum weißen, wachsartigen Reaktionsprodukt 7, das in 69-proz. Ausbeute aus der Reaktionsmischung isoliert wird (Gl. (2)).

Dieser Befund steht im Gegensatz zur Umsetzung von Me₂Si(CH=CH₂)Cl mit dem Li-Organyl bei R.T., da in diesem Fall neben dem Hauptprodukt 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (46%; Reaktion bei -78 °C: >80%) das entsprechende Sechsringsderivat lediglich in 30-proz. Ausbeute gebildet wird [4]. Zur

Entstehung des SiC-Vierringes wird die Cyclodimerisierung zweier Silaethene verantwortlich gemacht, während die Kopplungsreaktion lithierter Si=C-Vorstufen unter LiCl-Eliminierung zum Trisilacyclohexan führen soll [4]. Ob das SiC-Sechsringsderivat 7 in unserem Fall aus dem α-Lithioaddukt 6 oder über Silaethen 2 gebildet wird, kann nicht sicher angegeben werden. Die Entstehung von 7 kann sterische Gründe haben: Der SiC-Viererring ist nach Röntgenstrukturuntersuchungen an



verschiedenen 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen planar [3]. Die Einbindung des Si-Atoms in den sterisch anspruchsvollen Ethylendiaminrest könnte zur starken Verzerrung des resultierenden Disilacyclobutanringes führen, da dieser wesentlich stärker verdrillt werden müsste als der vermutlich gewellte SiC-Sechsring im Trisilacyclohexan **7**.

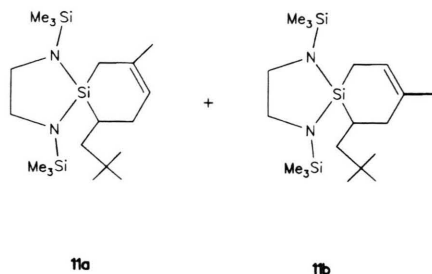
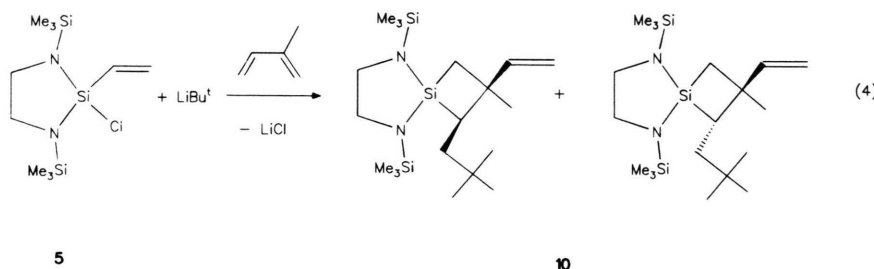
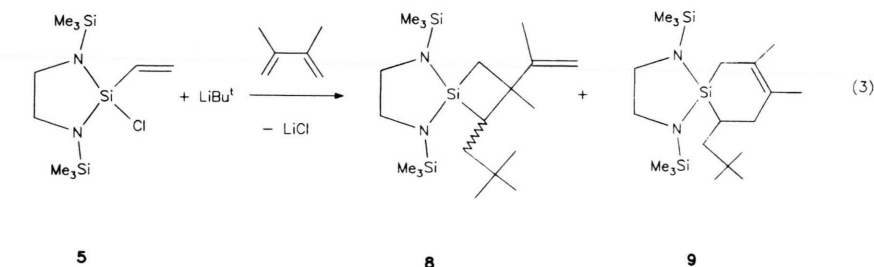
2. Additionsreaktionen von Silaethen **2**

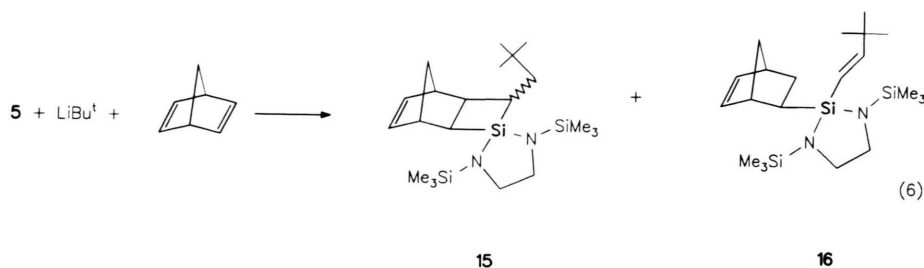
Um die intermediäre Bildung von **2** durch Umsetzung von **5** mit LiBu^t abzusichern, wurde **5** in Gegenwart einiger ausgewählter Diene bzw. mit polaren Verbindungen Me_3SiX ($\text{X} = \text{OMe}$, OSO_2CF_3) und LiBu^t umgesetzt.

Bei Umsetzungen von Butadienen mit Neopentylsilaethenen läßt die Art der Produktbildung deutliche Rückschlüsse auf die Polarität der $\text{Si}=\text{C}$ -Bindung zu. Diorganosubstituierte Derivate

$\text{R}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ reagieren mit 1,3- und 2-Methyl-1,3-butadien (BD bzw. MBD) in Konkurrenz zur Diels-Alder-Reaktion zwar hauptsächlich zu [2+2]-Cycloadditionsverbindungen ab ($\text{R} = \text{Me}$ [4], $\text{R} = \text{Ph}$ [3]), jedoch bilden sich mit dem 2,3-dimethylsubstituierten Dien (DMB) bevorzugt die Diels-Alder-Produkte ($\text{R} = \text{Me}$ [5a], $\text{R} = \text{Ph}$ oder Bu^t [3]). Dagegen unterliegt Silaethen **1** [8] und das ebenfalls stark elektrophile $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ mit den genannten Dienen glatt der regioselektiven Bildung von Monosilacyclobutanen ([2+2]-Addition) [7b].

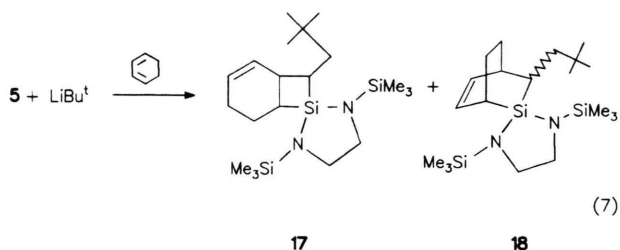
Setzt man eine äquimolare Mischung von **5**/ LiBu^t und DMB bei -78°C miteinander um, erfolgt eine Reaktion unter LiCl -Eliminierung erst nahe R.T. Als Reaktionsprodukte lassen sich zwei nicht auftrennbare isomere [2+2]- und zwei [4+2]-Additionsverbindungen **8** und **9** im relativen Verhältnis 45:29:16:11 in insgesamt 16-proz. Ausbeu-





damit im Gegensatz zum NMR-spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnis von 48:30:10:12. Durch einen NMR-Spektrenvergleich mit analog aufgebauten Cycloaddukten des $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$ [15] handelt es sich bei **15** um *anti/syn*-Isomere, d. h., es liegen Stereoisomere bzgl. der H- und $\text{CH}_2\text{Bu}'$ -Substituenten am Vierring vor. Nach Röntgenbeugungsuntersuchungen an analog aufgebauten [2+2]-Addukten des $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiCl}_2\text{OR})\text{CH}_2\text{Bu}'$ ist der Si-Vierring *exo*-ständig mit dem Norbornengerüst verknüpft [1, 16]. Eine Zuordnung der spektroskopischen Daten zu den einzelnen Stereoisomeren ist nicht möglich, jedoch kommt aus sterischen Gründen dem *anti*-[2+2]-Addukt vergleichbarer Derivate die größere Stabilität zu [6, 7a, 15].

Cyclohexa-1,3-dien (CHD) reagiert mit zahlreichen Heterodienophilen unter Entstehung von Diels-Alder-Addukten ab [17]. Nahe Raumtemperatur bildet sich aus **2** mit CHD ein [2+2]-Cycloaddukt **17** neben den *exo/endo*-isomeren Diels-Alder-Derivaten **18**, die in einer Gesamtausbeute von 13% isoliert werden (Gl. (7)).



Die Isomerenanteile des nicht trennbaren Gemisches **17/18** betragen 49:20:31 (GC/MS) bzw. 55:20:25 (^{13}C -NMR, [2+2]/*exo*-**18**/*endo*-**18**). Nach vergleichenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen handelt es sich bei **17** vermutlich um das sterisch und thermodynamisch stabilere *anti*-Isomere, bei **18** sollte der Anteil des *endo*-Iso-

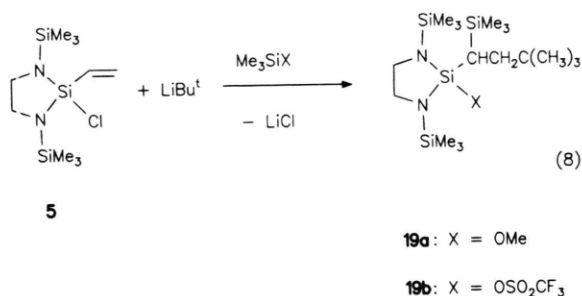
meren am Stereoisomerenpaar überwiegen [3, 6, 7a].

Cyclopentadien (Cp) und sein pentamethylsubstituiertes Analogon, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ (Cp*), haben sich als geeignete [4+2]-Abfangreagentien für Neopentylsilaethene $\text{R}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$ (R = Cl [18], R = Me [5], R = Ph [3] oder Bu' [19]) erwiesen; in keinem Fall wird die [2+2]-Addition beobachtet. Mischt man **5** mit LiBu' bei -78°C und setzt nach Erwärmung auf R.T. eine doppelt molare Menge Cp bzw. Cp* zu, so entstehen selbst nach 12-stündigem Rühren der Reaktionsmischung nur Spuren an Cycloadditionsverbindungen, die zwar GC/MS-analytisch nachgewiesen, nicht aber isoliert werden können. Dagegen erfolgt eine Lithiierung der Diene unter Bildung und Ausfällung von schwerlöslichem LiCp bzw. LiCp^* , die damit der Mischung als Reaktionspartner entzogen werden. Aus der Umsetzung mit Cp* wird als Hauptprodukt der Reaktion nur das Trisilacyclohexan **7** isoliert.

Methoxytrimethylsilan gilt als sehr wirksames Abfangreagenz für Silaethene; schon Anfang der 80-er Jahre wurde es durch seine Additionsfähigkeit an die $\text{Si}=\text{C}$ -Bindung zum Nachweis von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ [20, 21], später auch für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$ [22, 23] bzw. $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$ verwendet [7a].

Erzeugt man bei -78°C eine äquimolare Mischung aus **5** und LiBu' und setzt dieser nach Erwärmen auf R.T. einen doppelt molaren Überschuß Me_3SiOMe zu, so läßt sich das $\text{Si}=\text{C}$ -Additionsprodukt **19a** in 25-proz. Ausbeute isolieren (Gl. (8)); nicht umgesetztes Edukt **5** wird zu 21% zurückgewonnen. Die Bildung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OMe})\text{Me}_2$ als Folgeprodukt einer Reaktion zwischen Me_3SiOMe und LiBu' [24] läßt sich unter diesen Bedingungen nicht nachweisen.

Da NMR-Untersuchungen zum Nachweis von Silaethen **2** bei 20°C erfolglos blieben, bedeutet



dieser Befund, daß selbst bei dieser Temperatur noch beträchtliche Mengen des α -Lithioadduktes **6** vorliegen sollten, die langsam zu **2** abreagieren, um dann durch das polare Reagenz abgefangen zu werden. Zur Überprüfung dieser Aussage wurde die Mischung **5**/LiBu' mit Me₃Si-Triflat umgesetzt; mit Hilfe dieses Reagenzes konnten wir Cl₃SiCH(Li)CH₂Bu' quantitativ unter Bildung von Cl₃SiCH(SiMe₃)CH₂Bu' abfangen [7b]. Überraschenderweise läßt sich nach Zusatz von Me₃SiTf zur Reaktionsmischung bei –15 und bei +20 °C ausschließlich das Si=C-Additionsprodukt **19b** in Ausbeuten von 8% isolieren (Gl. (8)). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Reaktion von Silaethen **1** mit Me₃SiX [8]. Eine zusammenfassende Deutung dieser Ergebnisse erscheint erst dann angebracht, wenn eine breitere Basis experimentellen Materials verfügbar ist.

3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus offensichtlich sterischen Gründen erfolgt die Addition von LiBu' an die Vinylgruppe von **5** erst bei vergleichsweise hohen Reaktionstemperaturen (> –20 °C), so daß diese Reaktion unter Bildung von **6** auch bei Raumtemperatur noch nicht abgeschlossen erscheint. Trotzdem läßt sich **6** mit Me₃Si-Triflat nicht abfangen. In einer raschen Folgereaktion bildet sich das Silaethen **2** durch intramolekulare 1,2-LiCl-Eliminierung. Dieses reagiert mit polaren Verbindungen Me₃SiX zu den erwarteten Additionsprodukten und zeigt diesbezüglich die gleiche Reaktivität wie **1**. In Abwesenheit weiterer Reaktionspartner bildet sich aus **2** oder **6** das Trisilacyclohexan **7**, während das entsprechende Dimere nicht nachweisbar ist. Die einleitend beschriebene Erwartung über das Cycloadditionsverhalten des Silaethens **2** wird insoweit bestätigt, daß – im Unterschied zur Reaktivität von **1**, das die

mehrstufig über 1,4-Dipole verlaufende [2+2]-Addition mit Dienen bevorzugt – **2** zwar überwiegend noch dieser Additionsrichtung folgt, jedoch in Konkurrenz dazu die isomeren Diels-Alder-Produkte in nennenswerten Anteilen gebildet werden. Immerhin beträgt das relative Verhältnis der [2+2]/[4+2]-Addukte mit CHD bereits 55:45. Die Einbindung des Silaethen-Si-Atoms von **2** in das Silazangerüst bewirkt offensichtlich eine geringere Stabilisierung des elektrophilen Zentrums als in **1** (trotz der regiospezifischen [2+2]-Addition von **2** an BD, MBD und DMB); darüber hinaus wird die Polarität der Si=C-Bindung durch die Me₃Si-Substituenten an den beiden N-Atomen im Vergleich zu **1** reduziert.

Insgesamt können die Additionsprodukte von **2** nur in mäßigen Ausbeuten erhalten werden, obwohl sie nach gaschromatographischer Analyse in der Reaktionslösung zu 40 bis 60% vorliegen. Bedingt durch die bei 10^{–2} mbar zur Isolierung benötigten hohen Destillationstemperaturen kommt es jedoch beim Isolierungsversuch zur Zersetzung der Produkte unter Polymerenbildung; häufig tritt eine deutlich erkennbare Verfärbung des Destillationsrückstandes oberhalb von 130 °C auf. Dadurch wird die Ausbeute an isolierbaren Produkten z. T. beträchtlich abgesenkt.

4. Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden in trockenen, entgastem Lösungsmitteln und unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt. LiBu' (1,7-molare Lösung in *n*-Pentan), LiBu'' (1,7-molare Lösung in *n*-Hexan), Vinyltrichlorsilan, Ethylendiamin sowie Methoxytrimethylsilan und Trimethylsilyltriflat sind, ebenso wie die eingesetzten Diene, im Handel erhältlich. 1,3-Bis(trimethylsilyl)-ethylen-diamin (**3**) wurde nach Literaturvorschrift [13] synthetisiert.

Synthese von 2-Chlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-vinyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (**5**)

40,87 g (0,2 mol) **3** werden in einem 1000 cm³ Zweihalskolben mit 250 cm³ Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer in 400 ml *n*-Pentan vorgelegt. Dazu werden unter Rühren langsam 235,29 ml (0,4 mol) LiBu'' bei R.T. eingetropft und anschließend für 12 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf R.T. werden 0,2 mol (32,00 g) Vinyltrichlorsilan zugetropft und die Mischung anschließend 6 h zum Rückfluß er-

hitzt. Das dabei entstandene LiCl wird über eine D4-Schutzgasfritte abgetrennt und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Dadurch wird **5** als farblose Flüssigkeit bei 82 °C/10⁻² mbar in 55-proz. Ausbeute (32,22 g; 0,11 mol) isoliert.

NMR-spektroskopische Daten (MS- und Elementaranalysenwerte siehe Tab. II und IV):

¹H-NMR: 0,08, 0,09 (je s, 18H, SiMe₃); 3,11 (t, 4H, NCH₂CH₂N); 6,05 (m, 3H, CH=CH₂). ¹³C-NMR: -0,21 (2×) (SiMe₃); 45,97 (2×) (NCH₂); 135,53 (=CH); 136,53 (=CH₂). ²⁹Si-NMR: -11,82 (NSiN); 1,77 (SiMe₃).

Umsetzung von **5** mit LiBu'

Da sowohl der Versuchsaufbau als auch die Durchführung für alle beschriebenen Umsetzungen von **5** mit LiBu' in Abwesenheit und in Gegenwart der Diene bzw. mit Methoxytrimethylsilan oder Triflat den Reaktionen zur Cycloadduktbildung von **1** sehr ähnlich sind, wird auf die allgemeine Arbeitsvorschrift in der Literatur [8] verwiesen. Detaillierte Angaben über eingesetzte Mengen an Reaktionspartnern, Ausbeuten und Siedepunkte der Reaktionsprodukte sind der Tab. I zu entnehmen.

5. Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionsprodukte wurden verbrennungsanalytisch und durch die Aufnahmen von Massen- und NMR (¹H, ¹³C, ²⁹Si)-Spektren identifiziert und charakterisiert. Dabei erfolgte die Registrierung der Massenspektren – auch zur Absicherung der gaschromatographischen Untersuchungen zur Ermittlung der Anzahl und relativen Verhältnisse isomerer Reaktionsprodukte – mit Hilfe der GC/MS-Analysentechnik. Zu NMR-Untersuchungen wurden

die Proben in CDCl₃ als Lösungsmittel und internem Standard vermessen. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Resonanzsignale erfolgte unter Nutzung des DEPT-Meßverfahrens (¹H-entkoppelt), auf eine Zuordnung zu einzelnen *syn*- oder *anti*-isomeren Cycloaddukten auf der Basis von Intensitätsunterschieden wurde verzichtet, da diese in einigen Fällen sehr gering sind und deshalb nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können.

In Tab. II sind die berechneten C,H-Analysenwerte den experimentell ermittelten Daten gegenübergestellt. Die gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch bestimmten Isomerenverhältnisse der Cycloadditionsprodukte werden in Tab. III angegeben. Tab. IV enthält die massenspektroskopischen Daten der neuen Verbindungen (Molekülionenpeak M⁺, Basision und die drei oder vier intensivsten Fragmentationen in einer Reihe abnehmender Intensitäten). Für die Auftrennung und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte standen Geräte zur Verfügung, die in einer früheren Arbeit detailliert beschrieben wurden [25]. Nachfolgend werden die chemischen Verschiebungen der ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-Kerne (δ in ppm) angegeben.

7: ¹H-NMR: 0,04, 0,13 (je s, 54H, SiMe₃); 0,87 (m, 3H, CH); 0,89, 0,96 (je s, 27H, C(CH₃)₃); 1,78 (m, 6H); 3,00 (m, 12H, NCH₂CH₂N). ¹³C-NMR: 0,78, 1,04 (SiMe₃); 24,83 (CH); 28,99 (C(CH₃)₃); 30,75 (C(CH₃)₃); 37,87 (CH₂Bu'); 47,49 (NCH₂). ²⁹Si-NMR: 1,03, 2,95 (SiMe₃).

anti/syn-8: ¹H-NMR: 0,20, 0,21 (je s, 36H, SiMe₃); 0,90, 0,91 (je s, 18H, C(CH₃)₃); 1,2–2,1 (m, 22H); 2,9–3,2 (m, 8H, NCH₂CH₂N); 4,64–4,87 (m, 4H, =CH₂). ¹³C-NMR: 0,69, 2,25 (SiMe₃); 19,48, 20,61, 26,12 (2×) (CH₃); 30,05, 30,57 (C(CH₃)₃); 30,85, 30,98 (C(CH₃)₃); 39,07 (2×) (C); 42,88 (2×) (CH); 35,66 (2×) (CH₂); 41,18 (2×) (CH₂Bu'); 47,56, 47,63 (NCH₂); 106,86,

Tab. I. Umsetzung von 2-Chlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-vinyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (**5**) mit LiBu' und in Anwesenheit geeigneter Abfangreagentien.

Edukt 5 [g/mmol]	LiBu' [mmol]	Abfangreagenz [g/mmol]	Produkte [g/mmol/%]	K.p. [°C/mbar]	Eigenschaften der Produkte	zurückgewonnenes Edukt 5 [%]
3,90/13,30	13,30	–	7 ; 8,67/9,17/69	Smp.: 146 °C	weißer, wachsartiger Feststoff	–
3,27/11,16	11,16	DMB/1,83/22,32	8/9 ; 0,69/1,74/16	129/10 ⁻²	viskose Flüssigkeit	–
3,68/12,56	12,56	MBD/2,56/37,68	10 ; 0,84/2,18/17	122/10 ⁻²	farblose Flüssigkeit	–
			11 ; 0,56/1,46/12		farblose Flüssigkeit	
3,58/12,22	12,22	BD/1,98/36,66	13/14 ; 0,20/0,54/5	196/10 ⁻²	viskose Flüssigkeit	28
3,23/11,02	11,02	NBD/3,05/33,06	15/16 ; 0,93/2,29/21	148/10 ⁻²	viskose Flüssigkeit	–
3,19/10,89	10,89	CHD/1,75/21,78	17/18 ; 0,55/1,39/13	150/10 ⁻²	viskose Flüssigkeit	–
2,43/ 8,30	8,30	MTS*/2,60/24,90	19a ; 0,87/2,08/25	119/10 ⁻²	farblose Flüssigkeit	21
3,84/13,10	13,10	Tf**/2,44/13,10	19b ; 0,56/1,05/8	130/10 ⁻²	hochviskose Flüssigkeit	82

* MTS: = Methoxytrimethylsilan

** Tf: = Trimethylsilyltrifluormethansulfonat

Tab. II. C, H-Analysenwerte für **5** und einige Cycloadditionsverbindungen von Silaethen **2**.

Verbindungsnummer	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Gef. (ber.) [%] C	H	N	Si	Cl
5	C ₁₀ H ₂₅ N ₂ Si ₃ Cl	293,035	41,81 (40,99)	8,65 (8,60)	9,53 (9,56)	27,77 (28,75)	11,04 (12,10)
7	C ₄₂ H ₁₀₂ N ₂ Si ₉	944,094	53,60 (53,43)	9,04 (10,89)	7,36 (8,90)	26,19 (26,77)	–
8/9	C ₂₀ H ₄₄ N ₂ Si ₃	396,844	61,03 (60,53)	11,79 (11,18)	6,89 (7,06)	20,58 (21,23)	–
10/11	C ₁₉ H ₄₃ N ₂ Si ₃	382,817	61,46 (59,61)	11,08 (11,06)	6,34 (7,32)	21,51 (22,01)	–
13/14	C ₁₈ H ₄₀ N ₂ Si ₃	368,790	58,42 (58,62)	10,69 (10,93)	7,68 (7,60)	23,72 (22,85)	–
15/16	C ₂₁ H ₄₂ N ₂ Si ₃	406,839	61,54 (62,00)	10,02 (10,41)	6,93 (6,89)	21,59 (20,71)	–
17/18	C ₂₀ H ₄₂ N ₂ Si ₃	394,828	61,18 (60,84)	10,71 (10,72)	7,02 (7,10)	21,46 (21,34)	–
19a	C ₁₈ H ₄₆ N ₂ Si ₄ O	418,923	50,86 (51,61)	10,97 (11,07)	6,55 (6,69)	27,21 (26,82)	–

Dien (doppelt molar)	Gesamtausbeute an Cycloaddukten (Isomerenverhältnis)	Verhältnis isomerer [2+2]-Addukte; Gesamtanteile in [%] Verbindungs-Nr.	Verhältnis isomerer [4+2]-Addukte; Gesamtanteile in [%] Verbindungs-Nr.
BD	5% 3 Isomere; GC: 6/45/49	2 Isomere: 58/42 (NMR) 4,7%; 13	1 Isomer 0,3%; 14
MBD	29% 4 Isomere; NMR: 40/33/10/17	2 Isomere: 55/45 (NMR) 17%; 10	2 Isomere: 37/63 (NMR) 12%; 11
DMB	16% 4 Isomere; GC: 11/29/45/16	2 Isomere: 40/60; (NMR) 12%; 8	2 Isomere: 52/48 (NMR) 4%; 9
NBD	21% 4 Isomere; NMR: 48/30/10/12	2 Isomere: 62/38 (NMR) 16%; 15	En-Produkt 2 Isomere 45/55 (NMR) 5%; 16
CHD	13% 3 Isomere; NMR: 55/25/20	1 Isomer: 7%; 17	2 Isomere: 56/44 (NMR) 6%; 18

Tab. III. Übersicht über die durchgeführten Cycloadditionsreaktionen von Neopentylsilaethen **2**.

Verbindungsnummer	M ⁺ [%]	Basis 100%	<i>m/e</i> [%]	<i>m/e</i> [%]	<i>m/e</i> [%]	<i>m/e</i> [%]
5	292/ 9	277	257/10	73/29	–	–
7	944/13	571	928/17	886/23	627/43	299/65
8/9	396/ 4	339	381/ 8	325/41	73/50	–
10/11/12	382/21	325	367/15	311/ 6	257/58	73/91
13/14	368/ 8	57	311/10	73/39	–	–
15/16	406/13	73	391/ 8	349/ 7	325/54	283/89
17/18	394/ 2	323	379/12	289/22	263/35	105/30
19a	418/ 2	261	403/28	361/ 5	345/17	73/82
19b	536/ 1	522	521/56	463/18	387/20	73/29

Tab. IV. Massenspektroskopische Fragmentierung der Reaktionsprodukte: Molekulationpeak, Basision sowie vier weitere charakteristische Fragmentionen.

110,82 (=CH₂); 150,42, 155,46 (=CHMe). ²⁹Si-NMR (zusammen mit **9**): 0,57, 0,86, 1,09, 2,41, 2,94, 3,42 (SiMe₃); 6,09, 6,90 (NSiN).

9: (zwei Stereoisomere) ¹H-NMR: 0,13, 0,14 (je s, 36H, SiMe₃); 0,84 (s, 18H, C(CH₃)₃); 1,2–2,1 (m, 26H); 2,9–3,2 (m, 8H, NCH₂CH₂N). ¹³C-NMR: 1,43, 1,73, 3,03 (2×) (SiMe₃); 21,23, 21,45

(je 2×) (CH₃); 28,05, 40,62 (je 2×) (CH₂); 29,59 (2×) (C(CH₃)₃); 33,52 (2×) (C(CH₃)₃); 32,44 (2×) (CH); 41,20 (2×) (CH₂Bu^t); 46,61, 48,16 (je 2×) (NCH₂); 123,79, 126,71, 127,94, 131,58 (C).

anti/syn-10: ¹H-NMR 0,19, 0,20, 0,22, 0,23 (je s, 36H, SiMe₃); 0,87, 0,90 (je s, 18H, C(CH₃)₃); 1,1–2,1 (m, 16H); 3,0–3,5 (m, 8H, NCH₂CH₂N);

4,6–5,5 (m, 4H, =CH₂); 5,7–6,5 (m, 2H, =CH). ¹³C-NMR (*anti*-**10**): 0,81, 2,20 (SiMe₃); 24,64 (CH₃); 30,04 (C(CH₃)₃); 30,43 (C(CH₃)₃); 35,48 (CH₂); 40,48 (CH₂Bu^t); 47,68, 48,00 (NCH₂); 46,68 (CH); 44,92 (C); 107,35 (=CH₂); 150,34 (=CH).

²⁹Si-NMR (*anti*-**10**): 4,74 (SiMe₃); 9,64 (NSiN). ¹³C-NMR (*syn*-**10**): 0,94, 2,34 (SiMe₃); 28,65 (CH₃); 29,93 (C(CH₃)₃); 30,18 (C(CH₃)₃); 36,24 (CH₂); 41,74 (CH₂Bu^t); 47,68, 48,00 (NCH₂); 46,87 (CH); 44,92 (C); 109,43 (=CH₂); 146,89 (=CH). ²⁹Si-NMR (*syn*-**10**): 5,99 (SiMe₃); 8,04 (NSiN).

11a/b: ¹H-NMR: 0,15, 0,21 (je s, 36H, SiMe₃); 0,93, 0,94 (je s, 18H, C(CH₃)₃); 1,7–2,1 (m, 20H); 3,02 (t, 8H, NCH₂CH₂N); 5,18–5,70 (m, 2H). ¹³C-NMR: 0,29, 0,38, 0,75, 0,93 (SiMe₃); 26,55, 26,78 (CH₃); 29,43 (2×) (C(CH₃)₃); 29,90, 30,00 (C(CH₃)₃); 23,51, 23,77 (CH); 26,55, 26,70, 32,05, 32,31 (CH₂); 41,79 (2×) (CH₂Bu^t); 46,67, 46,87 (je 2×) (NCH₂); 122,39, 125,29 (=CH); 134,93, 135,97 (C). ²⁹Si-NMR: –2,90, –2,83, –1,02, –0,99 (SiMe₃); 8,23, 10,15 (NSiN).

12: (zwei Stereoisomere) ¹³C-NMR: 1,03, 1,38 (je 2×) (SiMe₃); 20,03, 20,40, 25,71, 27,73 (CH₃); 28,83, 29,77 (C(CH₃)₃); 36,17 (2×) (C(CH₃)₃); 22,23 (2×) (CH₂); 46,71, 47,41 (je 2×) (NCH₂); 116,21, 116,76, 125,18 (2×) (=CH); 159,48, 159,69 (=CHBu^t); 123,24, 123,84 (C).

anti/syn-**13**: ¹H-NMR (δ(SiMe₃), δ(CH), δ(CH₂) und δ(NCH₂) nicht separierbar): 0,06, 0,10, 0,13, 0,14, 0,16, 0,19 (je s, 36H, SiMe₃); 0,88, 0,89 (je s, 18H, C(CH₃)₃); 1,0–2,9 (m, 13H); 3,03 (t, 12H, NCH₂CH₂N); 5,73–6,12 (m, 6H, CH=CH₂). ¹³C-NMR: 0,29, 0,38, 0,58, 0,70 (SiMe₃); 29,37 (2×) (C(CH₃)₃); 30,89 (2×) (C(CH₃)₃); 33,58, 33,66 (CH₂); 38,14 (2×), 47,29, 47,08 (CH); 44,05, 46,43 (CH₂Bu^t); 47,30 (4×) (NCH₂); 110,15, 112,58 (=CH₂); 142,55, 145,25 (=CH). ²⁹Si-NMR: –0,27, –1,55 (SiMe₃).

14: ¹H-NMR (δ(SiMe₃), δ(CH), δ(CH₂) und δ(NCH₂) nicht separierbar): 0,86 (s, 9H, C(CH₃)₃); 4,78–5,38 (m, 2H). ¹³C-NMR: –0,08, 1,02 (SiMe₃); 22,80 (CH); 27,56, 30,61 (CH₂); 29,79 (C(CH₃)₃); 30,31 (C(CH₃)₃); 47,30 (2×) (NCH₂); 47,74 (CH₂Bu^t); 127,22, 132,87 (=CH). ²⁹Si-NMR: 0,08, 2,89 (SiMe₃).

15: (zwei Stereoisomere) ¹³C-NMR: 0,60, 0,97, 1,86, 2,44 (SiMe₃); 29,85, 29,91 (C(CH₃)₃); 31,14,

31,27 (C(CH₃)₃); 33,86, 37,52, 38,12, 38,22, 41,53 (2×), 43,63, 44,68, 48,90, 49,22 (CH); 38,75, 43,15, 46,10, 46,57 (CH₂); 45,02, 45,89, 46,89, 48,26 (NCH₂); 135,11, 135,59, 139,35, 139,37 (=CH). ²⁹Si-NMR: 2,62 (SiMe₃).

16: (zwei Stereoisomere), strukturbeweisende ¹³C-NMR-Resonanzen: 29,30, 29,53 (C(CH₃)₃); 119,75, 122,86, 134,05, 134,53 (CH=CH); 138,21, 138,93 (SiCH=CH); 160,11, 161,23 (SiCH=CH).

17: ¹H-NMR: 0,17, 0,18 (je s, 18H, SiMe₃); 0,87 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,5–1,9 (m, 9H); 2,9–3,1 (m, 4H, NCH₂CH₂N); 5,7–5,9 (m, 2H). ¹³C-NMR: 0,84, 1,01 (SiMe₃); 32,75, 33,36, 41,48 (CH); 24,41, 20,96 (CH₂); 45,14 (CH₂Bu^t); 29,93 (C(CH₃)₃); 30,62 (C(CH₃)₃); 46,84, 47,27 (NCH₂); 126,11, 130,64 (=CH). ²⁹Si-NMR: 2,60 (SiMe₃); 5,04 (NSiN).

endo/exo-**18**: ¹H-NMR: 0,15, 0,21 (je s, 36H, SiMe₃); 0,88, 0,89 (je s, 18H, C(CH₃)₃); 1,5–1,9 (m, 18H); 2,9–3,1 (m, 8H, NCH₂CH₂N); 6,2–6,3 (m, 4H). ¹³C-NMR: 0,67, 1,31, 1,45, 1,60 (SiMe₃); 20,75, 21,56, 21,90, 22,66 (CH₂); 40,41, 43,46 (CH₂Bu^t); 25,86, 25,88, 27,29, 27,31, 35,72, 37,89 (CH); 29,62, 29,80 (C(CH₃)₃); 30,54, 30,93 (C(CH₃)₃); 46,56, 47,03, 48,24, 48,64 (NCH₂); 129,78, 129,99, 133,98, 135,65 (=CH). ²⁹Si-NMR: 2,73 (SiMe₃); 10,89 (NSiN).

19a: ¹H-NMR: 0,00, 0,08, 0,09 (je s, 27H, SiMe₃); 0,81 (je s, 9H, C(CH₃)₃); 1,28 (dd, 1H, ³J(¹H,¹H) = 2,44 Hz); 1,69 (dd, 2H, ³J(¹H,¹H) = 5,86 Hz, ²J(¹H,¹H) = 6,35 Hz); 3,0 (m, 4H, NCH₂CH₂N); 3,3 (s, 3H, OCH₃). ¹³C-NMR: 0,36, 0,54, 0,87 (SiMe₃); 8,68 (SiCHSi); 30,04 (C(CH₃)₃); 31,88 (C(CH₃)₃); 38,21 (CH₂); 46,16, 46,30 (NCH₂); 49,05 (OCH₃). ²⁹Si-NMR: –12,41 (NSiN); –2,75, –1,04, 0,26 (SiMe₃).

19b: ¹H-NMR: 0,08, 0,12, 0,13 (je s, 27H, SiMe₃); 0,87 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,0–1,4 (m, 3H); 3,11 (t, 4H, NCH₂CH₂N). ¹³C-NMR: 0,81 (CSiMe₃); 0,98 (2×) (NSiMe₃); 8,64 (SiCHSi); 38,70 (CH₂); 29,55 (C(CH₃)₃); 31,84 (C(CH₃)₃); 45,73 (2×) (NCH₂); 116,73 (CF₃).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten insbesondere für die Förderung von E. Penzenstadler durch ein Stipendium.

- [1] Silaheterocyclen XVI: N. Auner, W. Ziche und P. Kiprof, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [2] N. Auner und R. Gleixner, *J. Organomet. Chem.* **393**, 33 (1990).
- [3] N. Auner, W. Ziche und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **426**, 1 (1992).
- [4] P. R. Jones und T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2013 (1977); P. R. Jones und T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8447 (1977).
- [5] a) P. R. Jones, T. F. O. Lim und R. A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4970 (1980);
b) P. R. Jones, M. E. Lee und L. T. Lim, *Organometallics* **2**, 1039 (1983).
- [6] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck und N. Sewald, *Angew. Chem.* **103**, 425 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 444 (1991).
- [7] a) N. Auner, C. Seidenschwarz und N. Sewald, *Organometallics* **11**, 1137 (1992).
b) A. Wolff, Dissertation, TU München (1991).
- [8] N. Auner und E. Penzenstadler, *Z. Naturforsch.* **47b**, 217 (1992).
- [9] M. Veith, *Angew. Chem.* **99**, 1 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 1 (1987).
- [10] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **273**, 141 (1984).
- [11] D. Kummer und E. G. Rochow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 21 (1963).
- [12] D. Kummer und J. D. Baldeschwieler, *J. Phys. Chem.* **67**, 98 (1963).
- [13] F. A. Henglein und K. Lienhard, *Makromol. Chem.* **32**, 218 (1959).
- [14] N. Auner, A. Wolff und N. Sewald, in Vorbereitung.
- [15] N. Auner und A. Wolf, in Vorbereitung.
- [16] N. Auner, W. Ziche und E. Herdtweck, in Vorbereitung.
- [17] U. Annen und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **29**, 1681 (1988); J. Grobe und J. Szameitat, *Z. Naturforsch.* **43b**, 427 (1988); C. Larson und D. N. Hopp, *J. Org. Chem.* **45**, 3713 (1980); E. Kessler, *J. Heterocycl. Chem.* **17**, 113 (1980); K. Friedrich und H.-J. Gallmeier, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2971 (1981).
- [18] N. Auner, *J. Organomet. Chem.* **353**, 275 (1988).
- [19] N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **558**, 87 (1988).
- [20] I. M. T. Davidson und I. T. Wood, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 550.
- [21] P. John, B. G. Gowenlock und P. J. Groome, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 806.
- [22] P. R. Jones und M. E. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6726 (1983).
- [23] P. R. Jones, A. H.-B. Cheng und T. E. Albanesi, *J. Organomet. Chem.* **3**, 78 (1984).
- [24] H. Ziemer, Dissertation, Münster (1990).
- [25] N. Auner und C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch.* **45b**, 909 (1990).