

**Polymorphie und C=N—N=C-Konformationsisomerie in Azinen: Strukturen zweier Rotationsisomere von Methyl(*para*-tolyl)ketonazin im Kristall und mit ab-initio-Methoden berechnet \*\***

Grace Shiahuy Chen, Mitchell Anthamatten, Charles L. Barnes und Rainer Glaser \*

Azine sind wichtige Substrate für Criss-cross-Additionen und verwandte metallorganische Varianten<sup>[2, 3]</sup>, sie reagieren als En-Komponenten in [3 + 2]-Additionen<sup>[4]</sup>, und sie gewinnen an Bedeutung für C-C-Verknüpfungsreaktionen<sup>[5]</sup>. Außerdem finden sie zunehmend Beachtung wegen ihrer biologischen<sup>[6]</sup>, chemischen<sup>[7]</sup> und physikalischen Eigenschaften<sup>[8]</sup>. Die Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in Azinen ist von grundsätzlicher Bedeutung, um ihre Chemie besser zu verstehen und voranzutreiben. Im Rahmen unserer systematischen Studien zur Stereochemie und zu stereoelektronischen Effekten bei Azinen<sup>[1]</sup> berichten wir nun über Rotationsisomere von Methyl(*para*-tolyl)ketonazin I.

I wurde aus Methyl(*para*-tolyl)keton und Hydrazinhydrat in angesäuertem Ethanol erhalten<sup>[9]</sup>. Gelbe Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> erhielt man durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanlösung von I. I cokristallisiert in zwei monoklinen racemischen Modifikationen<sup>[11]</sup>, Raumgruppen  $P_{2_1}/n$  und  $P_{2_1}/c$ . Die unabhängigen Moleküle A und B sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Beide sind (*E,E*)-konfiguriert,

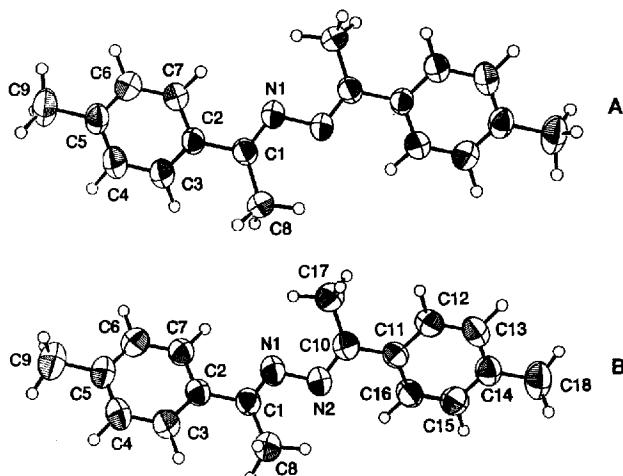


Abb. 1. ORTEPII-Darstellung der Strukturen der Azinmoleküle A (oben) und B (unten) mit Numerierung der Atome.

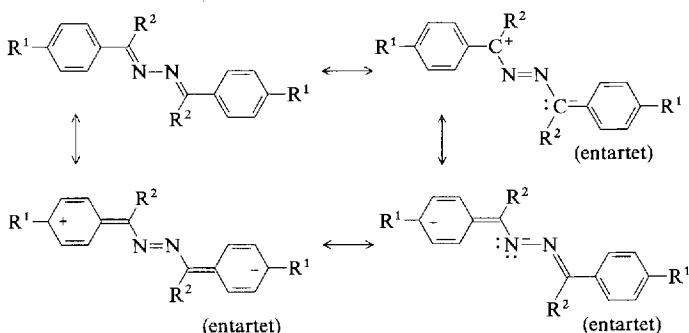
so daß die großen, an die C-N-Bindungen gebundenen Gruppen *trans* orientiert sind. Im allgemeinen werden die Konfigurationen von Azinen durch sterische Faktoren bestimmt, und „*trans-trans*-Strukturen“ resultieren, die je nach den Prioritäten der gebundenen Gruppen (*E,E*)-<sup>[12]</sup> oder (*Z,Z*)-Konfigurationen<sup>[1a, 13]</sup> haben.

\* Prof. Dr. R. Glaser, G. S. Chen, M. Anthamatten, Dr. C. L. Barnes  
Department of Chemistry, University of Missouri  
Columbia, MO 65211 (USA)  
Telefax: Int. + 314/882-2754

\*\* Stereochemistry and Stereoelectronics of Azines, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society, vom Research Board der University of Missouri und von der National Science Foundation gefördert und ist Teil der geplanten Dissertation von G. S. Chen.  
1. und 2. Mitteilung: [1].

Die Stereochemie der Azine hinsichtlich der N-N-Einfachbindung steht im Mittelpunkt dieser Studie. Alle bislang röntgenographisch charakterisierten Azine wiesen entweder eine N-N-*s-trans*- oder eine -*gauche*-Konformation auf, und nur zwei Fälle sind bekannt, in denen *beide* Konformationen in polymorphen Kristallen auftreten<sup>[14]</sup>. Im Fall von I nimmt Molekül A eine *trans*-Konformation mit einem C-N-N-C-Torsionswinkel  $\tau$  von  $180^\circ$  ein, während in B die *gauche*-Konformation mit  $\tau = 142.8^\circ$  realisiert ist. Beim Azin von 3-Acetyl-4-(2-chlorphenyl)-4-hydroxy-2-methoxycrotonsäurelacton, II<sup>[15]</sup>, kristallisieren die *trans*- und *gauche*-Konformere ebenfalls in verschiedenen Modifikationen. Unsere Studie ist von besonderer Bedeutung, weil I Phenylsubstituenten enthält und damit zum ersten Mal eine experimentelle Untersuchung von Konjugationseffekten in Azinen in Abhängigkeit von der N-N-Konformation ermöglicht. Die Relevanz solcher Festkörperstudien wird durch die neueren Ergebnisse aus den Arbeitsgruppen von Brock, Grützmacher und Gompper<sup>[16]</sup> unterstrichen.

Molekül A weist ein Inversionszentrum auf, und die Phenylringe sind um  $\theta_1 = \theta_2 = 23.7^\circ$  (zur Definition der Winkel siehe Tabelle 1) aus der besten Molekülebene herausgedreht. Bei dieser Phenylkonformation ist nur eine verminderte Konjugation mit der Azineinheit möglich, obwohl die N-N-*s-trans*-Konformation für eine Konjugation über das gesamte Azinsystem hinweg am besten geeignet wäre (Schema 1). Die C-N-Bindungs-



Schema 1. Ist Konjugation innerhalb der Azingruppe (oben) oder innerhalb des Ar-C-N-Fragments (unten) von Bedeutung? Nicht alle möglichen Grenzstrukturen von I sind gezeigt, und nur eine Grenzstruktur ist im Falle entarteter Strukturen dargestellt.  $R^1 = R^2 = CH_3$ .

längen betragen  $1.279 \text{ \AA}$  und ähneln damit der Bindungslänge in Formaldoxim ( $1.276 \text{ \AA}$ )<sup>[17]</sup>. Die N-N-Bindungslängen in A sind mit  $1.405 \text{ \AA}$  kleiner als die allgemein akzeptierte N-N-Einfachbindungslänge von  $1.47 \text{ \AA}$ <sup>[18]</sup>, aber diese Verkürzung ist für N-N-Bindungen zwischen  $sp^2$ -hybridisierten N-Atomen zu erwarten und kann nicht als Hinweis auf das tatsächliche Auftreten von Konjugation interpretiert werden. Solche Hybridisierungseffekte findet man auch für die C-C-Bindungen zwischen dem Azin-C- und dem aromatischen C-Atom; die Bindungslängen von  $1.482 \text{ \AA}$  stimmen mit der normalen  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Einfachbindungslänge von  $1.48 \text{ \AA}$ <sup>[19]</sup> überein. Demnach können weder die C-N- und N-N-Bindungslängen noch die C-C-*ipso*-Bindungslängen als klare Strukturindizien für Phenylkonjugation angesehen werden. Dieses Ergebnis stützt unsere nach vergleichender Analyse verwandter phenylsubstituierter Azine gezogene Schlußfolgerung<sup>[1a, 20]</sup>.

Die N-N- und C-N-Bindungslängen in A und B unterscheiden sich lediglich um  $0.002 \text{ \AA}$ , woraus sich folgern läßt, daß sie im wesentlichen von der Konformation unabhängig sind. Konjugation innerhalb der Azingruppe von I kann daher nicht von großer Bedeutung sein.

Ein Phenylring in **B** ist nur geringfügig verdreht ( $\theta_1 = 0.5^\circ$ ), während der Torsionswinkel des anderen Phenylrings beachtlich ist ( $\theta_2 = 19.9^\circ$ ). Struktur **B** bietet daher die einzigartige Gelegenheit, die Möglichkeit partieller Konjugation innerhalb des Fragments Ar-C-N (Schema 1, unten) anhand experimenteller Daten zu prüfen. Überraschenderweise findet man, daß die C-N-Bindung im Fragment mit dem N-C-C<sub>ipso</sub>-C<sub>ortho</sub>-Drehwinkel von  $0.5^\circ$  sogar  $0.005 \text{ \AA}$  kürzer ist als in dem Fragment mit der stärkeren Verdrillung ( $19.9^\circ$ ). Weiterhin ist die C-C<sub>ipso</sub>-Bindung im ersten Fragment  $0.012 \text{ \AA}$  länger als die entsprechende Bindung im zweiten Fragment. Die letztere C-C<sub>ipso</sub>-Bindung ist nahezu identisch mit den C-C<sub>ipso</sub>-Bindungen in **A**. Diese Strukturdaten sind überzeugende Beweise gegen bedeutende konjugative Wechselwirkungen im Fragment Ar-C-N. Es konnte für PhC(COOH)=N—N=CH<sub>2</sub><sup>[1a]</sup> gezeigt werden, daß die Barriere für die Rotation um die Ph-C-Bindung  $< 5 \text{ kcal mol}^{-1}$  ist, und die hier durchgeführte Analyse erhärtet die Schlußfolgerung der theoretischen Studie.

Auf der Grundlage der *gauche*-Präferenz von Formaldazin nach CNDO/2-Rechnungen zogen Ishida et al. den Schluß, daß *gauche*-**II** thermodynamisch gegenüber *trans*-**II** bevorzugt ist<sup>[15]</sup>. Ab-initio-Studien des N-N-Rotationsprofils von Formaldazin auf höherem Niveau<sup>[21]</sup> zeigten jedoch, daß *gauche*-**II** über  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  weniger stabil ist als *trans*-**II**. Ishidas Schlußfolgerung muß daher revidiert werden. Wir untersuchten die energetische Präferenz von **I** mit ab-initio-Rechnungen auf dem RHF/6-31G\*-Niveau unter Berücksichtigung aller Elektronen<sup>[22]</sup>, optimierten die Struktur von **I** vollständig ( $C_1$ ) auf dem RHF/3-21G-Niveau und erhielten die de facto  $D_{2h}$ -symmetrische N-N-s-*trans*-Struktur **1** (Abb. 2 und Tabelle 1). Kein *gauche*-Konfor-

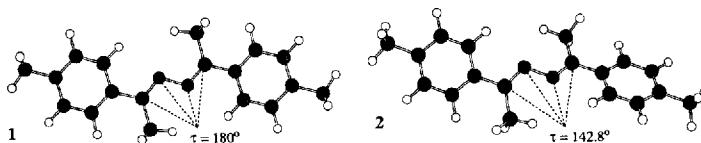


Abb. 2. RHF/3-21G-optimierte Strukturen von Methyl(*para*-methylphenyl)ketonazin **I**. Die planare N-N-s-*trans*-Struktur **1** entspricht dem Minimum. Die *gauche*-Struktur **2** wurde unter der Bedingung C-N-N-C =  $142.8^\circ$  erhalten.

mer existiert auf der Potentialhyperfläche, ein Modell der *gauche*-Struktur, **2**, wurde durch Optimierung von **I** unter der Bedingung  $\tau = 142.8^\circ$  ( $\tau$ -Winkel in **B**) erhalten. Rechnungen auf dem RHF/6-31G\*/RHF/3-21G-Niveau zeigten, daß die s-*trans*-Struktur **1**  $0.36 \text{ kcal mol}^{-1}$  günstiger als die Struktur **2** ist. Dieses theoretische Ergebnis belegt in überzeugender Weise, daß die Aktivierungsenergie für  $\tau$ -Variationen im Bereich zwischen den N-N-s-*trans*- und -*gauche*-Strukturen sehr gering ist. Kleine Unterschiede in den Packungsenergien polymorpher Kristalle genügen folglich, um die grundsätzliche *trans*-Präferenz zu überwinden, so daß Festkörperstrukturen mit *gauche*-Molekülen ebenfalls realisiert werden können.

Molekül **1** ist inversionssymmetrisch und planar, und **2** ist  $C_2$ -symmetrisch mit Azin-Phenyl- und Azin-Methylgruppen-Drehwinkeln von  $9.7$  bzw.  $2.2^\circ$ . Die N-N-Bindungen sind etwa  $0.025 \text{ \AA}$  länger als im Festkörper für das *trans*- und das *gauche*-Konformer, während die C-N-Bindungen  $0.011 \text{ \AA}$  kürzer sind<sup>[23]</sup>. Die C-C<sub>ipso</sub>-Bindungslängen in der Gasphase sind identisch mit der entsprechenden Bindungslänge des Fragments mit  $\theta_1 = 0.5^\circ$  in **B** und geringfügig größer als die anderen. Wie bei den Festkörperstrukturen zeigt sich auch hier, daß die Konformationsabhängigkeit der wesentlichsten Strukturparameter äußerst gering ist: Alle Bindungslängen in **1** und **2** sind nahezu

Tabelle 1. Ausgewählte wichtige Strukturparameter von **A**, **B** [a], **I** und **2** [b].

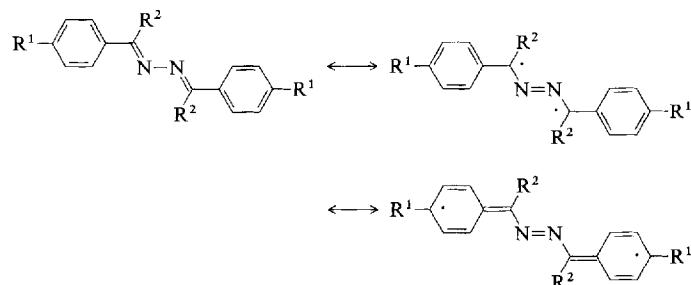
Parameter [c, d]	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>I</b>	<b>2</b>
N1-N2	1.405(5)	1.407(3)	1.431	1.430
N1-C1	1.279(4)	1.277(4)	1.268	1.267
C1-C2	1.482(4)	1.493(4)	1.491	1.490
C1-C8	1.493(5)	1.494(4)	1.511	1.511
C5-C9	1.509(5)	1.511(4)	1.516	1.516
N2-C10	[e]	1.282(4)	[e]	[e]
C10-C11	[e]	1.481(4)	[e]	[e]
C10-C17	[e]	1.496(4)	[e]	[e]
C14-C18	[e]	1.520(4)	[e]	[e]
N1-N2-C10 = $\tau$	116.0(3)	116.1(3)	117.1	117.2
N1-C1-C8	124.9(3)	123.9(3)	125.3	124.9
N2-N1-C1	114.1(3)	114.97(24)	115.7	116.5
N2-C10-C11	[e]	116.6(3)	[e]	[e]
N2-C10-C17	[e]	123.5(3)	[e]	[e]
C1-N1-N2-C10 = $\tau$	180.0	142.8(3)	180.0	142.8
N2-N1-C1-C8 = $\phi_1$	0.5	2.5(2)	0.0	2.2
N1-C1-C2-C7 = $\theta_1$	23.7(2)	0.5(2)	0.0	9.7
N1-N2-C10-C17 = $\phi_2$	[e]	3.6(2)	[e]	[e]
N2-C10-C11-C16 = $\theta_2$	[e]	19.9(2)	[e]	[e]
$E/E_{\text{rel}}(\text{RHF}/3-21\text{G})$ : <b>1</b> : -797.673044/0.00			<b>2</b> : -797.670982/1.29	
$E/E_{\text{rel}}(\text{RHF}/6-31\text{G}^*)$ : <b>1</b> : -802.148751/0.00			<b>2</b> : -802.148182/0.36	

[a] Abstände in Å und Winkel in Grad. Experimentelle Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n). [b] RHF/3-21G-berechnete Strukturen **I** (optimiert in  $C_1$ -Symmetrie hat de facto  $D_{2h}$ -Symmetrie) und **2** (optimiert in  $C_1$ -Symmetrie mit C-N-N-C =  $142.8^\circ$ ). [c] Zur Nummerierung der Atome siehe Abb. 1. [d] Gesamtenergien in Hartree und relative Energien in  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Die Nullpunktenergie des Minimums **1** ist  $227.21 \text{ kcal mol}^{-1}$  (RHF/3-21G). [e] Symmetriekomplement zu einem anderen Strukturparameter.

identisch, und die Winkel unterscheiden sich um weniger als  $1^\circ$ .

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von **I** deuten auf das Vorliegen nur eines Isomers in Lösung hin. Auch bei **II** geben beide Modifikationen das gleiche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. In Lösung liegt also entweder ein zentrosymmetrisches Isomer oder ein schnelles Gleichgewicht zwischen *gauche*-Enantiomeren vor. Unsere ab-initio-Ergebnisse legen die erste Alternative nahe.

Sinha behauptete, „there is thus no doubt that ... an excited [diradical] structure ... must also contribute ...“ zum Grundzustand von Benzaldazin<sup>[24]</sup>. Falls diese diradikalische mesomere Grenzstruktur (Schema 2) in der Tat zum Grundzustand phe-



Schema 2. Von Sinha vorgeschlagene diradikalische Grenzstrukturen für arylsubstituierte Azine.

nylsubstituierter Azine beitragen würde, müßte man erwarten, daß ihr Gewicht zunimmt, wenn Radikal-stabilisierende Gruppen in der *para*-Position eingeführt werden. Wir überprüften diese These durch Vergleich von **I** mit dem *trans*-Konformer des unsubstituierten Methylphenylketonazins<sup>[1b]</sup> und fanden, daß die C-N-, N-N- und C-C<sub>ipso</sub>-Bindungen der beiden  $D_{2h}$ -Strukturen *identisch* sind. Unsere Analyse demonstriert daher, daß die

von Sinha vorgeschlagene mesomere Grenzstruktur für die Beschreibung des Grundzustandes nicht wesentlich sein kann, während solche mesomeren Grenzstrukturen zur Beschreibung elektronisch angeregter Zustände und für Diskussionen UV/VIS-spektroskopischer Eigenschaften von Azinen von Bedeutung sein können.

## Experimentelles

Hydrazinhydrat (8 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Methyl(*para*-tolyl)keton (10 mmol) in 5 mL Ethanol gegeben. Nach Zugabe eines Tropfens konzentrierter HCl wurde die Lösung 40 min unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen bildeten sich gelbe Kristalle. Schmp. 134–135 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.29 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 7.21 (d, J = 8.1 Hz, 4H; ArH), 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 4H; ArH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8, 21.3, 126.6, 129.0, 135.7, 139.6, 157.6; <sup>15</sup>N-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 29.6 [25].

Eingegangen am 30. November 1993 [Z 6527]

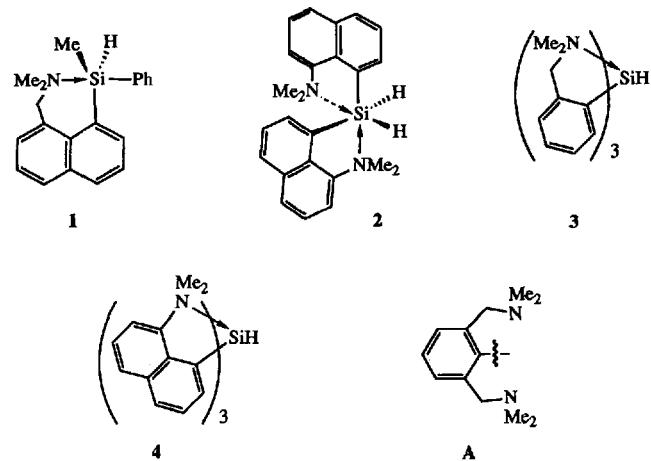
- [1] a) R. Glaser, G. S. Chen, C. L. Barnes, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7446; b) G. S. Chen, M. Anthamatten, C. L. Barnes, R. Glaser, *J. Org. Chem.*, eingereicht.
- [2] a) Übersichten: R. Grashey in *Azomethine Imines, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. Pawda) (*Gen. Heterocycl. Chem. Ser.* **1984**, 733); b) T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1976**, 349.
- [3] C. Kelley, L. A. Mercando, M. R. Terry, N. Lugar, G. L. Geoffrey, Z. Xu, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1053.
- [4] a) D. Prajapati, J. S. Sandu, *Heterocycles* **1985**, *23*, 1123; b) E. E. Schweizer, Z. Cao, A. L. Rheingold, M. Bruch, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4339.
- [5] J. Barluenga, M. J. Iglesias, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 582, zit. Lit.; I. Ikeda, Y. Kogame, M. Okahara, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3640.
- [6] V. M. Kolb, A. C. Kuffel, H. O. Spiwek, T. E. Janota, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2771.
- [7] T. W. Bell, A. T. Papouli, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 749.
- [8] D. S. Dudas, A. T. Yeates, D. Kost, D. A. Smith, J. Medrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8770; P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1065.
- [9] E. Flemming, J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5560.
- [10] Die Röntgenstrukturdaten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen. A: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, *M* = 264.37, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 5.6140(20), *b* = 8.7700(20), *c* = 15.736(5) Å, β = 98.060(2)°, *V* = 767.1(4) Å<sup>3</sup>, Kristalldimensionen 0.28 × 0.40 × 0.45 mm, *T* = 298 K, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.145 g cm<sup>-3</sup>, 1113 gemessene Reflexe, μ(MoK<sub>α</sub>) = 0.06 mm<sup>-1</sup>, 0/2θ-Scan, λ = 0.70930 Å, 766 beobachtet (*I* > 2.0σ(*I*)), 92 Parameter; *R* = 0.065, *R*<sub>w</sub> = 0.085. – B: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, *M* = 264.37, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*, *a* = 11.4392(10), *b* = 7.6147(4), *c* = 17.7270(20) Å, β = 92.289(4)°, *V* = 1542.90(23) Å<sup>3</sup>; Kristalldimensionen 0.16 × 0.18 × 0.33 mm, *T* = 298 K, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.138 g cm<sup>-3</sup>, 2416 gemessene Reflexe, μ(MoK<sub>α</sub>) = 0.48 mm<sup>-1</sup>, 0/2θ-Scan, λ = 1.54056 Å, 1794 beobachtet (*I* > 2.0σ(*I*)), 182 Parameter; *R* = 0.060, *R*<sub>w</sub> = 0.095. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] J. Jacques, A. Collet, S. H. Willen, *Enantiomers, Racemates, and Resolution*, Wiley, New York, **1981**, S. 8ff.
- [12] M. C. Garcia-Mina, M. Arrese, M. Martinez-Ripoll, S. Garcia-Blanco, J. L. Serrano, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2726; M. R. Ciajolo, A. Sirigu, A. Tuzi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 483; L.-Y. Hsu, C. E. Nordman, D. H. Kenny, *ibid.* **1993**, *49*, 394; B. Mom, G. De With, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2785; S. V. Sereda, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, Y. T. Struchkov, *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **1988**, *33*, 66.
- [13] E. C. K. Lai, D. Mackay, N. J. Taylor, K. N. Watson, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2839.
- [14] Es ist nicht ungewöhnlich, mehr als ein unabhängiges Molekül in der Elementarzelle zu finden. In den meisten Fällen haben solche Symmetrie-unabhängigen Moleküle dieselbe Konformation (für einige neuere Beispiele aus unserer Arbeitsgruppe siehe R. Glaser, G. S. Chen, C. L. Barnes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 740; G. S. Chen, R. Glaser, C. L. Barnes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1530; R. Glaser, C. L. Mumford, C. J. Horan, C. L. Barnes, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 201); Rotationsisomere werden nur sehr selten beobachtet.
- [15] T. Ishida, M. Inoue, K. Nasu, T. Kurihara, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 470. In dieser Mitteilung wird berichtet, daß die Isomere von **II** das gleiche NMR-Spektrum ergeben, was im Widerspruch zu einem früheren Bericht der gleichen Gruppe steht (T. Kurihara, Y. Sakamoto, M. Mori, T. Sakaki, *Heterocycles* **1978**, *9*, 1041).
- [16] C. P. Brock, G. L. Morelan, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5631; H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**,

- 31, 99; A. Beck, R. Gompper, K. Polborn, H.-U. Wagner, *ibid.* **1993**, *105*, 1424 bzw. **1993**, *32*, 1352.
- [17] I. N. Levine, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2326.
- [18] C. Standorf in *General and Theoretical Aspects in the Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley Interscience, New York, **1970**, S. 2.
- [19] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, S. 644; *Introduction to Organic Chemistry*, 3. Aufl., Macmillan, New York, **1985**, S. 527.
- [20] Konjugation kann in heterosubstituierten Azinen von Bedeutung sein: a) Siehe Verweise in Lit. [1a]; b) K. Hagen, K. Hedberg, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7976; c) G. Kober, P. Rademacher, R. Boese, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 761; d) *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, 42, 571.
- [21] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, M. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8654, sowie Literaturverweise in Lit. [1a].
- [22] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [23] Dieses Ergebnis lieferten alle von uns untersuchten Azine. Die Ursache hierfür versuchen wir im Moment aufzuklären.
- [24] U. C. Sinha, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 889.
- [25] a) Positive chemische Verschiebungen entsprechen stärkere magnetische Abschirmung; sie beziehen sich auf den externen Standard Nitromethan (rein). b) M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Nitrogen NMR Spectroscopy (Annu. Rep. NMR Spectrosc.)* **1981**, *11* B).

## Struktur eines Vorläufermoleküls mit (4 + 4)fach koordiniertem Silicium für hyperkoordinierte Silylmono- und -dikationen

Francis Carré, Claude Chuit, Robert J. P. Corriu\*, Ahmad Mehdi und Catherine Reyé

Das Siliciumatom in H-substituierten Silanen kann seine Koordinationsphäre erweitern und über Donor-Acceptor-Wechselwirkungen fünf- oder sechsfach koordiniert sein (wie in Verbindung **1**) oder sechsfach koordiniert sein (wie in Verbindung **2**)<sup>[2]</sup>. Aus den röntgenographisch ermittelten Molekülstrukturen der Silane **3** und **4** wurde sogar gefolgert, daß in diesen Verbindungen die Siliciumatome „siebenfach“ koordiniert sind<sup>[3]</sup>. In **3** und **4** treten jeweils drei schwache Si ← N-Wechselwirkungen auf, was zu einem dreifach überdachten Tetraeder als Koordinationspolyeder führt. Wir haben nun die Geometrie von Organosilanen mit dem potentiellen Bis(chelat)-Liganden **A**<sup>[4, 5]</sup> untersucht und berichten



[\*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. F. Carré, Dr. C. Chuit, A. Mehdi, Dr. C. Reyé  
Université de Montpellier II  
Sciences et Techniques du Languedoc, URA 1097  
Place Eugène Bataillon, case 007, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)  
Telefax: Int. + 67143888.