

Preliminary communication

1,5,5-TRIMETHYL-1-AZA-5-SILABICYCLO[3.3.0^{1,5}]OCTAN- UND
 1-AZA-5-SILA-5-METHYLTRICYCLO[3.3.3.0^{1,5}]UNDECAN-
 PENTAKOORDINIERTE TETRAORGANOSILIZIUMVERBINDUNGEN

K. JURKSCHAT, C. MUGGE, J. SCHMIDT* and A. TZSCHACH*

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16,
 4020 Halle/S. (Deutsche Demokratische Republik)*

(Eingegangen den 30. Januar 1985)

Summary

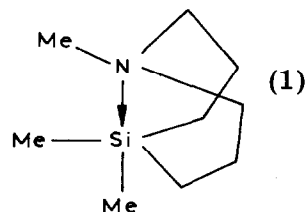
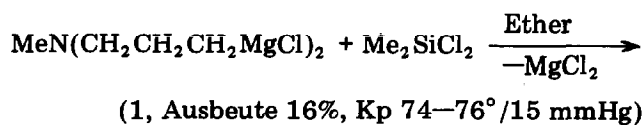
The synthesis of $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ and $\text{RSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$) is reported. Their structure is investigated by means of ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Die Fähigkeit des Siliziums zur Erhöhung seiner Koordinationszahl auf fünf oder sechs hat in der Vergangenheit zur Synthese einer Vielzahl von pentakoordinierten anorganischen [1] und organischen Siliziumverbindungen geführt [2–7]. In dieser Hinsicht besonders intensiv untersucht wurden die Substanzklassen der Silatrane [8–10] sowie der Pseudosilatrane [11–16].

Voraussetzung für die Ausbildung einer Donor–Akzeptor-Wechselwirkung und damit der Koordinationszahlerhöhung ist in allen Fällen das Vorhandensein von mindestens einem elektronegativen Haftatom am Silizium.

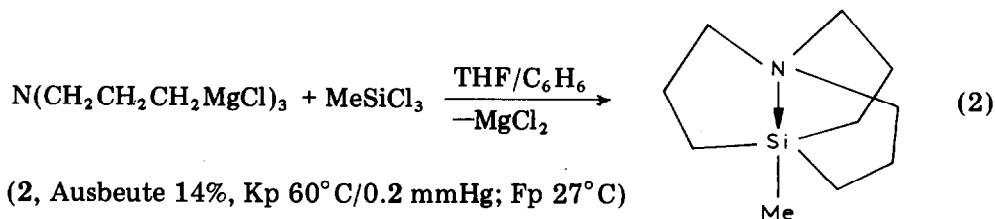
An Tetraorganosiliziumderivaten sind unseres Wissens dagegen bisher noch keine Spezies mit höherer Koordinationszahl isoliert. Kürzlich konnten wir im 1-Aza-5-stanna-5-methyltricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan, $\text{MeSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ transannulare Zinn–Stickstoff-Wechselwirkungen nachweisen [17]. Es erschien deshalb interessant, inwieweit dieses Strukturkonzept auch auf entsprechende Siliziumderivate übertragbar ist.

Die Umsetzung der γ -funktionellen Grignardverbindung $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_2$ mit Dimethyldichlorsilan führt nach Gl. 1 unter Anwendung des Verdünnungsprinzips zu 1,5,5-Trimethyl-1-aza-5-sila-bicyclo[3.3.0^{1,5}]octan (1).



*Institut für Biochemie der Pflanzen der AdW der DDR, 4020 Halle/S., Weinbergweg 3 (DDR).

Neben 1 können destillierbare oligomere Verbindungen isoliert werden, über deren Struktur später ausführlich berichtet wird. Unter analogen Bedingungen wird entsprechend Gl. 2 das 1-Aza-5-sila-5-methyl-tricyclo-[3.3.3.0^{1,5}]undecan (Tricarbasilatran) (2) aus $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_3$ erhalten.



(2, Ausbeute 14%, Kp 60°C/0.2 mmHg; Fp 27°C)

Die für 1 und 2 vorgeschlagene pentakoordinierte Struktur folgt aus den in Tab. 1 aufgeführten NMR-Daten. Das ^1H -NMR-Spektrum von 1 zeigt bei -80°C für die Methylgruppen am Si-Atom zwei Signale gleicher Intensität. In Analogie zu der entsprechenden zinnorganischen Verbindung [17] ordnen wir dem Hochfeldsignal die apical gebundene Methylgruppe zu.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum wird bei -70°C eine Aufspaltung des Si-Methylsignals beobachtet. Die Linienbreite der Signale bei dieser Temperatur erlaubt jedoch keine Bestimmung der ^{29}Si - ^{13}C -Kopplungskonstanten. Das dynamische Verhalten in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wird durch einen Dissoziations-Inversionsmechanismus interpretiert.

In 2 wird die transannulare Si-N-Wechselwirkung durch die Hochfeldverschiebung des Methylsignals im ^1H -NMR-Spektrum, die Tieffeldverschiebung dieses Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum und besonders durch die Verringerung der $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{CH}_3)$ -Kopplungskonstante im Vergleich zu der im Tetramethylsilan ($^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C})$ 50.3 Hz) [18] nachgewiesen. Die $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{CH}_2)$ -Kopplungskonstante ist im Vergleich zum Me_4Si erhöht. Diese Ergebnisse entsprechen der für eine trigonal-bipyramidale Anordnung erwartenden unter-

TABELLE 1

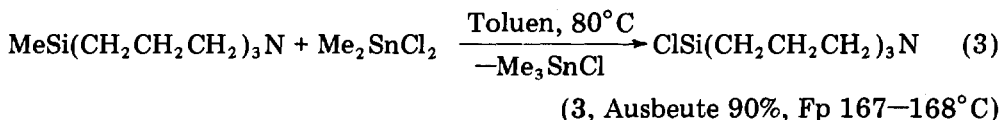
^1H -, ^{13}C - UND ^{29}Si -NMR-DATEN VON 1 UND 2 (bezogen auf TMS als externer Standard)

Verbindung	Kern	Lösungsmittel	T (°C)	Chemische Verschiebungen (ppm)					Kopplungskonstanten J (Hz)	
				CH_3Si	CH_2Si	CH_2	CH_2N	CH_3N	$^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{CH}_3)$	$^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{CH}_2)$
1	^1H	CDCl_3	32	-0.13	0.50	1.49	2.24	2.22		
			32	-0.10	0.53	1.52	2.27	2.25		
			-80	-0.31/-0.10	0.40	1.41	2.12	2.15		
	^{13}C	Tol.- d_8	32	1.26	15.80	24.02	57.54	45.11		55.8
			-70	-0.5 ^a /5.0 ^a	15.85	24.18	57.32	45.57		
^{29}Si	Tol.- d_8	32		-2.31						
2	^1H	CDCl_3	32	-0.35	0.46	1.49	2.39			
			32	-0.05	0.53	1.44	2.17			
	^{13}C	Tol.- d_8	32	6.26	13.73	23.13	53.81	39.4	58.2	
			^{29}Si	Tol.- d_8	32		-12.67			
3	^1H	C_6D_6	32		1.16	1.16	1.78			
			^{29}Si b	Tol.- d_8	32		-21.87			

^a Sehr breit. ^b In Gegenwart äquimolarer Mengen Me_3SnCl .

schiedlichen Verteilung der s-Elektronendichte in äquatorialer und apicaler Bindungsrichtung.

Die Methylgruppe in **2** zeigt eine erhöhte Reaktivität, wie die Umsetzung mit Dimethyl-dichlorstannan verdeutlicht. Nach Gl. 3 wird nahezu quantitativ die Methylgruppe substituiert.



Die unterschiedliche Stärke der transannularen Silizium–Stickstoff-Wechselwirkung kommt besonders in der verschiedenen ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebung von **1–3** im Vergleich mit entsprechenden Modellsubstanzen zum Ausdruck. Während die Differenz von **1** im Vergleich zu SiMe_2Et_2 ($\delta(^{29}\text{Si})$ 4.60 ppm [18]) 6.91 ppm beträgt, wird für **2**, verglichen mit MeSiEt_3 ($\delta(^{29}\text{Si})$ 6.50 ppm [18]) bereits eine Differenz von 19.17 ppm gefunden. Für **3** beträgt diese Differenz sogar 57.77 ppm, verglichen mit Et_3SiCl ($\delta(^{29}\text{Si})$ 35.9 ppm [18]). Weitere Arbeiten zu dieser Problematik werden gegenwärtig durchgeführt

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas ausgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker, ^1H bei 200.13 MHz, ^{13}C bei 50.39 MHz und ^{29}Si bei 39.76 MHz. Die Massenspektren (10–16 eV) wurden an einem Elektronenanlagerungsmassenspektrographen des Forschungsinstitutes "Manfred von Ardenne", Dresden, aufgenommen (Direkteinlasssystem; Duoplasmatronionenquelle, Entladungsgas: Argon).

Darstellung von **1**: 0.1 mol $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_2$ in 250 ml THF und 0.1 mol Dimethyldichlorsilan in 250 ml Ether werden synchron unter kräftigem Rühren in 3 l Ether getropft. Es wird 2 h auf dem Wasserbad erwärmt, 2 l Lösungsmittel abdestilliert und filtriert. Nach Entfernung des restlichen Lösungsmittels wird im Vakuum fraktioniert. Gef.: C, 62.89; H, 12.14; N, 8.08. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NSi}$ ber.: C, 63.16; H, 12.28; N, 8.18%. MS: m/z , rel. Intensität (%), (Ion). 171, 63 ($M^{+\bullet}$); 156, 100 ($[M - \text{CH}_3]^+$); 142, 62 ($[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$); 128, 82 ($[M - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_4]^+$); 114, 68 ($[M - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_6]^+$); 100, 51 ($[M - \text{CH}_3 - 2\text{C}_2\text{H}_4]^+$).

Darstellung von **2**: 0.12 mol $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_3$ in 250 ml THF und 0.12 mol Methyltrichlorsilan in 250 ml Benzen werden synchron unter kräftigem Rühren in 4 l Benzen getropft. Die Aufarbeitung erfolgt analog **1**. Gef.: C, 65.49; H, 11.30; N, 7.59. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NSi}$ ber.: C, 65.55; H, 11.47; N, 7.65%. MS: m/z , rel. Intensität (%), (Ion) 184, 12 ($[M + \text{H}]^+$); 183, 13 ($M^{+\bullet}$); 168, 100 ($[M - \text{CH}_3]^+$); 154, 33 ($[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$); 141, 29 ($[M - \text{C}_3\text{H}_6]^{+\bullet}$); 140, 36 ($[M - \text{C}_3\text{H}_7]^+$); 126, 52 ($[M - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_6]^+$); 113, 40 ($[M - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_4]^{+\bullet}$).

Darstellung von **3**: Äquimolare Mengen $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ und Dimethyldichlorstannan werden in Toluol 2 h auf 80°C erwärmt. Anschliessend wird auf -10°C gekühlt. Die anfallenden Kristalle werden abfiltriert und aus Benzen umkristallisiert. Gef.: C, 52.85; H, 8.76; Cl, 17.21; N, 6.76.

C₉H₁₈ClNSi ber.: C, 53.09; H, 8.85; Cl, 17.42; N, 6.88%. MS: *m/z*, rel. Intensität (%), (Ion) 203, 54 (*M*⁺ bez. ³⁵Cl); 174, 72 (*[M - C₂H₅]*⁺); 168, 100 (*[M - Cl]*⁺); 161, 58 (*[M - C₃H₆]*⁺); 160, 65 (*[M - C₃H₇]*⁺); 147, 54; 133, 50 (*[M - C₃H₆ - C₂H₄]*⁺); 126, 52 (*[M - Cl - C₃H₆]*⁺); 119, 39; 106, 38.

Literatur

- 1 F. Liebau, *Inorgan. Chim. Acta*, 89 (1984) 1.
- 2 B.J. Helmer, R. West, R.J.P. Corriu, M. Poirier, G. Royo und A. De Saxe, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 295.
- 3 G. Klebe, K. Hensen und J. von Jouanne, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 137.
- 4 G. Klebe, J.W. Bats und H. Fuess, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5202.
- 5 A.J. Albanov, L.J. Gubanova, M.F. Larin, V.A. Pestunovich und M.G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 5.
- 6 G. Klebe, M. Nix, K. Hensen, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 797.
- 7 R.R. Holmes, R.O. Day, J.J. Harland, A.C. Sau und J.M. Holmes, *Organometallics*, 3 (1984) 341.
- 8 M.G. Voronkov, V.M. Dyakov und S.V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 1.
- 9 E. Kupče, E. Liepiņš, A. Lapsina und E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 15.
- 10 L. Parkonyi, P. Hencsel, L. Bihatsi und T. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 1.
- 11 E. Liepiņš, J. Popelis, J. Birgele, J. Urtane, G. Zelchan und E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 113.
- 12 D. Schomburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 493 (1982) 53.
- 13 E.A. Tschernischev, N.G. Komalenkova, S.A. Baschkirova, A.G. Popov und V.V. Antipova, *Zh. Obshch. khim.*, 53 (1983) 2725.
- 14 P. Hegyes, S. Földeak, P. Hencsel, G. Zsombok und J. Nagy, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 289.
- 15 A.A. Kemme, J.J. Bleidellis, J.P. Urtane, G.J. Zelchan und E. Lukevics, *Zh. Strukt. Khim.*, 25 (1984) 165.
- 16 J. Grobe, G. Henkel, B. Krebs und N. Voulgarakis, *Z. Naturforsch.*, 39b (1984) 341.
- 17 K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C13.
- 18 R.K. Harris und B.E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press 1978.