Atran-analoge Verbindungen des Typs $\text{Me(R)SiSiMe (OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$

Atrane Analogous Compounds of the Type $\text{Me(R)SiSiMe (OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$

Joseph Grobe*, Gerald Henkel, Bernt Krebs und Nikolaos Voulgarakis

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf., Corrensstr. 36,
D-4400 Münster/Westf.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **39b**, 341–351 (1984); eingegangen am 30. August/26. Oktober 1983

Silatrane, Transanular N → Si-Interactions, NMR Spectra, X-Ray

Heterocyclic cage compounds of type I (compounds **8–10**) have been prepared by condensation reactions of 1,2,2-trifunctional disilanes Me(R)XSiSiMeX_2 ($\text{R} = \text{Me, Ph, OEt}$; $\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OEt}$) with triethanolamine using the "Dilution Principle". The starting compounds are obtained by Si–Me cleavage of Si_2Me_6 with acetylchloride/ AlCl_3 followed by either aminolysis with HNMe_2 or alcoholysis with EtOH . ^1H NMR spectra indicate $\text{N} \rightarrow \text{Si}(1)$ interaction with the more acidic Si atom in **8** and **9**. This result is proved by the X-ray structure analysis of **8** (monoclinic, $\text{P}2_1/\text{c}$; $a = 7,088(2)$, $b = 15,070(4)$, $c = 12,701(4)$ Å, $\beta = 104,96(2)$ at -130°C , $Z = 4$); the $\text{Si}(1) \cdots \text{N}$ distance is found to be $2,768$ Å, connected with a significant angular distortion of the tetrahedral coordination around $\text{Si}(1)$ towards a trigonal bipyramid. In compound **10**, too, $\text{N} \rightarrow \text{Si}(1)$ coordination is observed at room temperature in spite of almost equal acidity for both Si atoms. This can be explained by the preference of 5- over 6-membered chelating ring systems. At higher temperatures the ^1H NMR spectra show a fluctuation of the N-donor between the two Si centres.

In einer früheren Arbeit [1] konnten wir nachweisen, daß in Atran-analogen Ringsystemen ausreichender Flexibilität die Lewis-Acidität der Zentren M bzw. M' bestimmt, ob ein Addukt gebildet wird und wie stabil die $\text{N} \rightarrow \text{M}$ - oder $\text{N} \rightarrow \text{M}'$ -Bindung ist. Daher waren Verbindungen des Typs A bis C von Interesse, in denen eine ausreichende Zahl von –I-Substituenten für die gewünschte Acidität sorgt.

Die experimentelle Realisierung dieser Ringsysteme scheiterte für A und C mit $\text{M} = \text{Si}$ und $\text{M}' = \text{Sn}$ schon bei der Synthese der Vorstufen $\text{Me}_2(\text{X})\text{SiOSnMe}_2\text{X}$ bzw. $\text{MeX}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{X}$ oder $\text{Me}_2(\text{X})\text{SiCH}_2\text{SnMeX}_2$. Im Fall der Verbindung B mit $\text{M} = \text{M}' = \text{Si}$ sind die Vorstufen $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{SiCH}_2\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2$ oder $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiCH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ zwar auf verschiedenen Wegen in akzeptablen Ausbeuten zugänglich, doch bleibt die Cyclisierungsreaktion mit Triethanolamin erfolglos. Zur Optimierung erschien daher eine Reduzierung der Ringgröße angeraten. – Hier wird über Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen des Typs

berichtet.

1. Darstellung von 3.9.10-Trioxa-6-aza-1.2-disilabicyclo[4.3.3]-dodekan-Derivaten

Die Synthese der Ringverbindungen geht zweckmäßigerweise von Vorstufen aus, die die Si-Si-Verknüpfung schon enthalten. Dazu eignen sich die Me-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Gobe.
0340–5087/84/0300–0341/\$ 01.00/0

thyl-Chlor-Verbindungen $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SiSi}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**1**) und $\text{Cl}_2(\text{Me})\text{SiSi}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**2**), die nach Sakurai *et al.* [2] durch Ersatz von Methylgruppen durch Chlor mittels Acetylchlorid/ AlCl_3 aus Hexamethyldisilan in guter Ausbeute zugänglich sind. Me_6Si_2 wird entweder nach Sundermeyer [3] mit Natrium oder Natrium/Kalium-Legierung oder nach Gilman [4] mit Lithium

aus Trimethylchlorsilan gewonnen. Das Disilan **2** bietet die Möglichkeit zur Einführung verschiedener Substituenten an einem der beiden Si-Atome und damit zur Variation der Acidität. Davon wurde durch Synthese der Vorstufen $\text{Me}(\text{Ph})\text{ClSiSi}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**3**) und $(\text{EtO})_2\text{MeSiSiMe}(\text{OEt})_2$ (**4**) nach Gl. (1) bzw. (2) Gebrauch gemacht.

Reaktion (1) ist wenig selektiv, so daß auch mehrfach substituierte Produkte entstehen und die Ausbeute an Monosubstitutionsprodukt selbst bei -50°C nur 10% beträgt. Deshalb wurde als alterna-

tiver Weg zur Einführung der Phenylgruppe die Aminolyse nach Gl. (3) mit anschließender Grignard-Reaktion [Gl. (4)] untersucht [5].

Die Gesamtausbeute an **6** ist auf diesem Weg geringer als bei der umgekehrten Reaktionsfolge.

Für die Ringschlußreaktionen unter Verwendung des Verdünnungsprinzips sind die Chlorverbindungen **1** und **2** wenig geeignet, da sie mit Triethanolamin unter Abspaltung von HCl reagieren, das nur partiell durch die N-Base gebunden werden kann. Beim Zusatz einer geeigneten Base würde die Salz-

bildung die Cyclisierung stören. Daher werden die Cl-Substituenten durch Gruppen ersetzt, die sich bei der Umsetzung mit $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ als flüchtige (Me_2NH) oder lösliche (EtOH) Verbindungen nicht negativ auswirken. Die Umsetzungen von **1** und **3** mit Dimethylamin sowie von **2** mit Ethanol werden durch die Gl. (5), (6) und (2) beschrieben und liefern die Verbindungen **7**, **6** und **4**.

Der entscheidende Schritt zur Synthese der Atran-analogen Systeme ist die Umsetzung der Vorstufen **7**, **6** und **4** mit Triethanolamin unter Anwendung des Verdünnungsprinzips. Aus **7** wird so in 42-proz. Ausbeute die Verbindung **8** gewonnen. Es handelt sich um eine kristalline Substanz, die im Vakuum bei etwa 70°C sublimiert. Analog läßt sich **6** mit $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ zu **9** umsetzen (Ausbeute: 32%).

Die Umesterung von **4** mit Triethanolamin liefert das gewünschte Produkt **10**

nur in 21%-iger Ausbeute. Neben größeren Mengen polymerer Stoffe läßt sich außerdem das Methylsila-

tran $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (**11**) isolieren. Für die geringe Ausbeute von **10** sind folgende Faktoren verantwortlich:

- Die bei Silylumesterungen üblicherweise verwendeten Katalysatoren EtONa oder KOH können hier nicht eingesetzt werden, da sie zur Spaltung der Si–Si-Bindung führen. Durch die niedrige Geschwindigkeit der Umesterung wird das Verdünnungsprinzip unterlaufen, so daß der große Anteil an Polymeren nicht überrascht.
- Die für die Umesterung erforderliche Reaktionstemperatur fördert die Spaltung der Si–Si-Bindung, die für die Bildung des Methylsilatrans verantwortlich ist.

10 läßt sich durch Extraktion mit Petrolether aus dem Rohprodukt isolieren und durch Destillation als farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeit rein gewinnen.

Der alternative Syntheseweg durch Umsetzung von

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSi}-\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ führt nicht zur gewünschten Zwischenstufe $\text{Me}_2\text{N}(\text{Me})\text{Si}-\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{N}$,

da sich die SiNMe_2 -Gruppe an der Kondensation beteiligt und dadurch Polymere resultieren.

2. Spektroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der neuen Verbindungen wurden neben elementaranalytischen infrarot-, kernresonanz- und massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Protonenresonanzmessungen sind in Tab. I und II zusammengefaßt. Die Massenspektren bestätigen Zusammensetzung und Molekülgröße der Verbindungen; die Infrarotspektren ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) sind in der Dissertation von N. Voulgarakis [6] abgebildet.

Verbindung	$\delta[\text{ppm}]$ SiMe_2	SiMe	PhSiMe	SiNMe	$\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	SiPh
1	0,50	0,73				
2		0,74				
3		0,6	0,65			7,30
6		0,13	0,43	2,54	2,40	7,30
7	0,26	0,21		2,67	2,65	

Tab. I: ^1H -NMR-Daten* der Zwischenverbindungen **1** bis **3**, **6** und **7**.

* Lösungsmittel: C_6D_6 .

Tab. II: ^1H -NMR-Daten* der Verbindungen **8** bis **10** und der Vergleichssubstanzen **4**, **12** und **13**.

Nr.	Verbindung	δ [ppm] $\text{Si}(1)\text{Me}$	$\text{Si}(2)\text{Me}$	SiPh	OCH_2CH_3	NCH_2 (a)	NCH_2 (a')	OCH_2 (b)	OCH_2 (b')
8	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}(2) - \text{Si}(1)\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">b a b' a'</p>	0,21	0,32	—		2,19	2,36	3,62	3,37
9	$\begin{array}{c} \text{PhMeSi}(2) - \text{Si}(1)\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">b a b' a'</p>	0,43	0,60	7,57		2,16	2,36	3,67	3,46
10	$\begin{array}{c} (\text{EtO})\text{MeSi}(2) - \text{Si}(1)\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">b a b' a'</p>	0,32	0,39		1,20	2,24	2,40	3,67 3,70 (OCH_2CH_3)	
4	$(\text{EtO})_2\text{MeSi} - \text{SiMe}(\text{OEt})_2$		0,16		1,16			3,76	
12	$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	—0,12				2,79		3,78	
13	$(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si}(2) - \text{Si}(1)\text{Me}(\text{OEt})_2$	0,30	0,22		1,18			3,72	

* Lösungsmittel: CDCl_3

3. Untersuchungen zur Frage der Existenz von N→Si-Wechselwirkungen in den Verbindungen 8 bis 10

Für die 3.9.10-Trioxa-6-aza-1.2-disila-bicyclo[4.3.3]-dodekane kommen die in Abb. 1 dargestellten Strukturen in Frage.

Abb. 1. Strukturmöglichkeiten für 3.9.10-Trioxa-6-aza-1.2-disilabicyclo[4.3.3]-dodekane.

Eine transannulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist nur bei der Endoform möglich. Zur Klärung der Koordination der Si- bzw. N-Atome wird die ^1H -NMR-Untersuchung herangezogen. Da sich von den Verbindungen **8** und **9** Einkristalle guter Qualität gewinnen lassen, werden die spektroskopischen Befunde durch eine Röntgenbeugungsuntersuchung von **8** abgesichert.

3.1 ^1H -NMR-Untersuchungen

Um einen Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Silatranen zu ermöglichen, wurden die Protonenresonanzspektren in CDCl_3 als Lösungsmittel registriert. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Daten von Vergleichssubstanzen in Tab. II wiedergegeben.

Als Vergleichsverbindungen wurden Disilane gewählt, die hinsichtlich der direkten Bindungspartner der Si-Atome mit den Käfigverbindungen übereinstimmen, in denen aber das N-Donorsystem fehlt. Die Koordinationseffekte werden am Beispiel des

1-Methylsilatrans verdeutlicht. Ein Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **8** und $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{SiSiMe}(\text{OEt})_2$ (Tab. II) zeigt für die Methylprotonen am Si-Atom 2 nur eine geringe, für die Methylgruppen am Si(1) eine große Differenz der chemischen Verschiebungen. Der δ -Wert der Si-Methylprotonen im Silatran **11** läßt als Interpretation dieses Befundes nur die Annahme einer N→Si(1) Adduktbildung zu. Die Tatsache, daß die Koordinationseffekte geringer sind als bei **11**, spricht für eine schwächere Wechselwirkung. Daß die Adduktbildung das Si-Atom 1 betrifft, ist auf seine größere Lewis-Acidität durch zwei elektronegative Substituenten zurückzuführen. Weniger deutlich fallen die Effekte im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **9** aus. Die beobachteten Verschiebungstendenzen, vor allem die Übereinstimmung der δ -Werte für die OCH_2 - und NCH_2 -Gruppen mit denen von **8** machen jedoch eine analoge Struktur wahrscheinlich.

Trotz der annähernd gleichen Lewis-Acidität der Si-Atome 1 und 2 in Verbindung **10** zeigen die NMR-Parameter bei Raumtemperatur eindeutig eine N→Si(1)-Adduktbildung an. Diese Bevorzugung einer der beiden Koordinationsmöglichkeiten ist offenbar thermodynamisch bestimmt, da die Struktur mit zwei Fünfringen und einem Sechsring und nicht umgekehrt realisiert wird. Chelat-Fünfringe sind aber generell stabiler als Sechsringe.

Da die vorliegenden Adduktbindungen nicht sehr stark sind, interessierte die Frage, ob sich im Fall der Verbindung **10** bei höherer Temperatur eine Fluktuation des N-Donors zwischen den beiden Säurezentren nachweisen läßt. Die zwischen -60 und $+60$ °C resultierenden Änderungen $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebungen sind in Tab. III zusammengestellt. Die Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurden in d_8 -Toluol durchgeführt; ein Vergleich der δ -Werte mit den in CDCl_3 gewonnenen Daten ist daher nicht ohne weiteres möglich. Die Tabelle zeigt

Tab. III. Signalverschiebungen $\Delta\delta$ in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **8–10** als Funktion der Temperatur*.

Verbindung	SiMe	SiMe ₂	NCH ₂ (a)	$\Delta\delta$ [ppm] NCH ₂ (a')	OCH ₂ (b')	OCH ₂ (b)	SiPh
8	0,17	0,08	−0,35	−0,20	−0,20	−0,10	
9	0,20	0,09	−0,38	−0,34	−0,18	−0,11	−0,02
10	0,10	0,19	−0,36	−0,28		−0,15	

* $\Delta\delta = \delta_{\text{H}}(\text{bei } -60\text{ °C}) - \delta_{\text{H}}(\text{bei } +60\text{ °C})$;

Lösungsmittel: d_8 -Toluol.

bei den Verbindungen **8** und **9** zwischen -60 und $+60$ °C starke Hochfeldverschiebungen für die Methylgruppe am Si(1) und geringe Änderungen für die Methylgruppe am Si(2) sowie beträchtliche Tieffeldverschiebungen der NCH₂- und OCH₂-Protonenresonanzen. Die bei steigender Temperatur verzeichneten Verschiebungen erfolgen in der Richtung, die man bei Zunahme der N–Si-Wechselwirkung erwarten würde. Eine Absicherung dieser Deutung ist nur durch eine Strukturbestimmung in der Gasphase, z.B. durch Elektronenbeugung, möglich. Bei Verbindung **10** beobachtet man dagegen mit steigender Temperatur eine relativ geringe Hochfeldverschiebung der Si(1)-Methylprotonen und eine sehr große Verschiebung der Methylresonanz am Si-Atom 2. Bei 100 °C unterscheiden sich die Resonanzen der Si(1)- und Si(2)-Methylgruppen nur noch um 0,03 ppm. Da die Tieffeldverschiebungen der NCH₂-Signale denen der Verbindungen **8** und **9** entsprechen, ist von einer Wechselwirkung des N-Donors mit beiden Si-Akzeptoren im Sinne einer Fluktuation nach Abb. 2 auszugehen.

Abb. 2. Grenzstrukturen der Fluktuation in Verbindung **10**.

3.2 Röntgenbeugungsuntersuchung von **8**

In der Kristallstruktur von **8** liegen

Moleküle vor. Eine schematische Projektion mit Atombezeichnungen ist in Abb. 3 gezeigt, während Abb. 4 eine stereographische Projektion mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) wiedergibt. Die Packung der Moleküle im Kristall geht aus Abb. 5 hervor. In Tab. IV sind die Lageparameter

Abb. 3. Projektion von **8** mit Atombezeichnungen.

Tab. IV. **8**: Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^a.

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Si(1)	0,36956(5)	0,16769(2)	0,24776(3)	1,36(1)	1,55(1)	1,21(1)	−0,02(1)	0,28(1)	−0,07(1)
Si(2)	0,23156(6)	0,03080(2)	0,27438(3)	2,09(2)	1,33(1)	1,54(1)	0,19(1)	0,61(1)	0,14(1)
O(1)	0,25648(13)	0,25641(6)	0,27758(7)	2,10(4)	1,62(4)	1,49(4)	0,20(3)	0,19(3)	−0,35(3)
O(2)	0,43407(13)	0,17588(6)	0,13208(7)	1,40(4)	2,46(4)	1,42(3)	−0,23(3)	0,42(3)	−0,02(3)
O(3)	0,03242(14)	0,00099(6)	0,18059(8)	2,15(4)	1,31(3)	2,22(4)	−0,18(3)	0,70(3)	−0,11(3)
N	0,02271(15)	0,18182(7)	0,08712(8)	1,38(4)	1,44(4)	1,34(4)	0,05(3)	0,42(3)	−0,12(3)
C(1)	−0,04378(20)	0,26053(9)	0,13400(11)	1,73(5)	1,57(5)	1,99(5)	0,46(4)	0,34(4)	−0,05(3)
C(2)	0,12840(22)	0,31203(9)	0,20109(12)	2,37(6)	1,36(5)	2,08(5)	0,19(4)	0,40(5)	−0,15(4)
C(3)	0,12319(20)	0,20030(10)	0,00181(11)	1,81(5)	2,24(6)	1,23(5)	0,05(4)	0,40(4)	0,26(4)
C(4)	0,31355(20)	0,14976(10)	0,02846(11)	1,66(5)	2,47(6)	1,32(5)	−0,02(4)	0,54(4)	−0,13(4)
C(5)	−0,13002(19)	0,11402(9)	0,05536(11)	1,34(5)	2,00(5)	1,75(5)	−0,11(4)	0,21(4)	−0,42(4)
C(6)	−0,13833(20)	0,05554(9)	0,15046(12)	1,58(5)	1,96(5)	2,35(5)	−0,43(4)	0,74(4)	−0,41(4)
C(7)	0,60518(23)	0,17452(12)	0,35538(12)	1,79(6)	3,26(7)	1,71(6)	0,02(5)	0,02(5)	−0,16(5)
C(8)	0,17663(29)	0,03396(12)	0,41097(13)	4,05(8)	2,50(7)	1,93(6)	−0,22(6)	1,29(6)	0,20(5)
C(9)	0,40710(28)	−0,06072(11)	0,27187(16)	3,32(8)	2,08(6)	3,45(8)	1,01(6)	0,88(6)	0,13(6)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

der Atome und die Koeffizienten der Temperaturfaktoren aufgeführt, Tab. V enthält eine Liste der wichtigsten intramolekularen Abstände und Winkel.

Die Si–Si-Bindungslänge entspricht mit 2,345(1) Å fast exakt den vergleichbaren Si–Si-Abständen in phenyl-substituierten Disilanen [7]. Die beiden

Abb. 4. Stereographische Projektion von **8** mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit, $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, H-Atome willkürlich).

Abb. 5. Packung der Moleküle in der Elementarzelle von **8**.

Abstände [Å]			
Si(1)–Si(2)	2,345(1)	N–C(1)	1,459(2)
Si(1)–O(1)	1,652(1)	N–C(3)	1,469(2)
Si(1)–O(2)	1,652(1)	N–C(5)	1,467(2)
Si(1)–C(7)	1,868(2)		
		C(1)–C(2)	1,510(2)
Si(2)–O(3)	1,657(1)	C(2)–O(1)	1,420(2)
Si(2)–C(8)	1,874(2)	C(3)–C(4)	1,510(2)
Si(2)–C(9)	1,863(2)	C(4)–O(2)	1,427(2)
		C(5)–C(6)	1,509(2)
Si(1)···N	2,768(1)	C(6)–O(3)	1,431(2)
Winkel [°]			
Si(2)–Si(1)–O(1)	115,71(4)	Si(1)–O(1)–C(2)	125,7(1)
Si(2)–Si(1)–O(2)	114,54(4)	Si(1)–O(2)–C(4)	124,2(1)
Si(2)–Si(1)–C(7)	105,69(5)	Si(2)–O(3)–C(6)	122,8(1)
O(1)–Si(1)–O(2)	113,91(5)	N–C(1)–C(2)	110,4(1)
O(1)–Si(1)–C(7)	100,53(6)	C(1)–C(2)–O(1)	111,3(1)
O(2)–Si(1)–C(7)	104,25(6)	N–C(3)–C(4)	108,3(1)
Si(1)–Si(2)–O(3)	116,40(4)	C(3)–C(4)–O(2)	110,8(1)
Si(1)–Si(2)–C(8)	107,77(6)	N–C(5)–C(6)	111,4(1)
Si(1)–Si(2)–C(9)	110,09(6)	C(5)–C(6)–O(3)	110,2(1)
O(3)–Si(2)–C(8)	109,29(7)	Si(2)–Si(1)···N	81,36(3)
O(3)–Si(2)–C(9)	103,63(7)	O(1)–Si(1)···N	73,48(4)
C(8)–Si(2)–C(9)	109,50(8)	O(2)–Si(1)···N	74,68(4)
C(1)–N–C(3)	114,6(1)	C(7)–Si(1)···N	172,42(6)
C(1)–N–C(5)	112,7(1)		
C(3)–N–C(5)	113,1(1)		

Tab. V. **8**: Intramolekulare Abstände und Winkel.

Si(1)–O-Bindungen sind mit 1,652(1) Å genau gleich lang und nur ganz geringfügig kürzer als die Si(2)–O-Bindung mit 1,657(1) Å. Ähnlich lange Si–O-Bindungen wurden im γ -1-Phenylsilatran [8] beobachtet. Die O–C-, C–C- und C–N-Abstände entsprechen ebenso wie die O–C–C- und C–C–N-Valenzwinkel den Erwartungen.

Die beiden Si-Atome im Molekül **8** sind verzerrt tetraedrisch von vier nächsten Nachbarn umgeben, zu denen neben dem benachbarten Si-Atom jeweils ein C-Atom einer Methylgruppe und ein O-Atom des Triethanolamin-Restes gehören. Die vierte Koordinationsstelle von Si(2) wird von einem weiteren Methyl-C-Atom besetzt, während Si(1) an ein zweites Triethanolamin-O-Atom gebunden ist.

Im Kristall weist das Molekül eine Konformation auf, in der eine sehr schwache transannulare Si–N-Wechselwirkung vorliegt. Der Si(1)–N-Abstand ist mit 2,768(1) Å gegenüber den Si–N-Abständen in Silatranen [8] um ca. 0,5 Å verlängert und damit den Si–N-Abständen einiger 1,3-Dioxa-6-aza-2-silacyclooctan-Derivate [9] vergleichbar, während der zweite Si–N-Abstand mit 3,348(1) Å etwa der Summe der van der Waals-Radien von Si und N ent-

spricht und damit für einen reinen Nichtbindungskontakt spricht. Trotz der im Vergleich zu den Silatranen aufgeweiteten Si(1)–N-Bindung deuten die C–N–C-Valenzwinkel (Mittelwert: 113,5°) keine signifikanten Unterschiede in den Lewis-Basizitäten der N-Atome in **8** und den Silatranen an. Wird N in die Koordinationssphäre von Si(1) einbezogen, ergibt sich als Koordinationspolyeder eine verzerrte trigonale Bipyramide, deren Basis durch O(1), O(2) und Si(2) gebildet wird und deren Spitzen durch C(1) und N besetzt sind. Si(1) ist dabei um 0,43 Å aus der Basis in Richtung auf C(1) verschoben. Die Röntgenstruktur gibt die Bindungsverhältnisse im Kristall bei –130° wieder und bestätigt in vollem Umfang die durch NMR-Untersuchungen wahrscheinlich gemachte N→Si(1)-Wechselwirkung.

4. Versuch zur Synthese von 3-Alkoxy-2,4,10,11-tetraoxa-7-aza-1,3-disila-bicyclo[5.3.3]-tridekan

Nach der erfolgreichen Darstellung der Verbindungen **8** bis **10** galt unser Bemühen der Synthese des „idealen“ Disilatrans **12** (Abb. 6).

Abb. 6. Strukturformel eines „idealen“ Disilatrans.

In dieser Verbindung besitzt jedes Si-Atom wie in den Monosilatrane drei Sauerstoffs substituenten und somit in etwa die gleiche Lewis-Acidität.

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung eines Vertreters dieser Stoffklasse bietet sich für $R = Ph$ das 1.1.3.3-Tetrachlor-1.3-diphenyldisiloxan **13** an, das nach Gluskow [10] gemäß Gl. (7) aus Benzaldehyd und Phenyltrichlorsilan zugänglich ist.

Die Literatursausbeute von 15% konnte durch gleichzeitiges Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120 °C um 7% erhöht werden. Die zur Darstellung von **12** notwendige Zwischenstufe $(\text{MeO})_2\text{PhSiOSiPh}(\text{OMe})_2$ (**14**) läßt sich aus **13** durch Methanolyse in Gegenwart von Pyridin in guter Ausbeute gewinnen. Die Umsetzung von **14** mit Triethanolamin unter Nutzung des Verdünnungsprinzips liefert jedoch nicht das gewünschte Produkt **12**, sondern führt unter Spaltung der Siloxanbrücke zu 1-Phenylsilatran und Polymeren.

5. Experimentelles

Hinsichtlich der allgemeinen Untersuchungsmethoden wird auf eine frühere Publikation [1] verwiesen. Die Analysendaten der neuen Verbindungen sind bei den Synthesevorschriften angegeben.

5.1 Strukturbestimmung

8 wird durch Sublimation aus dem Rohprodukt isoliert und ist durch nochmalige Sublimation im Vakuum in Form gut ausgebildeter Einkristalle zugänglich. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen

Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden auf einem SYNTEX $P2_1$ Vierkreisdiffraktometer durch Kleinste-Quadrat-Anpassung der Winkelkoordinaten von 15 Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ bei $T = -130^\circ \text{C}$ zu $a = 7,088(2)$, $b = 15,070(4)$, $c = 12,701(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104,96(2)^\circ$ bestimmt. Mit $Z = 4$ und $V = 1310,7 \text{ \AA}^3$ berechnet sich eine Dichte von $D_x = 1,254 \text{ g cm}^{-3}$. Zur Kristallstrukturbestimmung wurde bei -130°C ein Quadrant der Ewaldkugel mit 2872 symmetrieeunabhängigen Reflexen im Bereich $(\sin\theta)/\lambda \leq 0,64 \text{ \AA}^{-1}$ vermessen (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ - θ -scan, intensitätsabhängige Meßgeschwindigkeit zwischen 4 und $30^\circ/\text{min}$) und durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu relativen Strukturamplituden $|F_o|$ reduziert. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen minimaler Effekte ($\mu = 2,6 \text{ cm}^{-1}$) verzichtet werden.

Ein erstes noch unvollständiges Strukturmodell, das aus den beiden Si-Atomen und ihrer direkten C- und O-Umgebung bestand, konnte mit Hilfe direkter Methoden (Programm Multan) unter Verwendung von 189 Reflexen mit $|E| \geq 1,8$ aus einer E-Map abgeleitet werden. Die noch fehlenden C- und N-Atome gingen aus Differenz-Fourier-Synthesen hervor, die im Anschluß an Kleinste-Quadrat-Verfeinerungszyklen (volle Matrix) berechnet wurden. Die weitere Verfeinerung aller Si-, O- und N-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zur Lokalisierung aller H-Atome der Struktur.

Die abschließende Verfeinerung der Ortsparameter und der Koeffizienten der Temperaturfaktoren (Si, O, C und N anisotrop, H isotrop) aller Atome sowie eines Skalierungsfaktors konvergierte unter Verwendung aller 2582 Reflexe mit $|F_o| \geq 3,92 \sigma(F_o)$ zu $R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0,028$ und $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,037$. Minimalisiert wurde die Funktion $R = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = (\sigma^2(F_o) + 0,01 \cdot F_o^2)^{-1}$ und $\sigma(F_o) = \sigma(I)/2 \cdot |F_o| \cdot L_p$.

Die Atomformfaktoren wurden den International Tables [11] entnommen. Alle Rechnungen wurden auf einem Rechner Eclipse S/200 der Fa. Data General unter Benutzung der Programmsysteme EXTL und SHELXTL durchgeführt.

5.2 Ausgangsverbindungen

Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , SnCl_4 , Me_2NH und $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ sind im Handel erhältlich. Die Verbindungen $\text{Cl}_2(\text{Me})\text{SiCH}_2\text{Cl}$, $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ [12, 13], SnMe_4 [14], Me_2SnCl_2 [15], MeSnCl_3 [15], Si_2Me_6 [3, 4], $\text{ClMe}_2\text{SiSiMeCl}_2$ [2] und $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ [2] können aus käuflichen Vorstufen nach Literaturverfahren dargestellt werden.

5.3 Arbeitsvorschriften (Mengen, Bedingungen, Ausbeuten)

5.3.1 Versuche zur Synthese von 4.10.11-Trioxa-7-aza-1.3-disila-(bzw. silastanna-)bicyclo[5.3.3]tridekanen $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2$ (Verfahren A)

In einem 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 13,16 g (0,54 mol) Magnesiumspäne in 150 ml absolutem Diethylether vorgelegt und unter starkem Rühren 82 g (0,54 mol) $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ zugefropt. Die vollständige Umsetzung des Magnesiums beansprucht etwa 12 h. Ein 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wird evakuiert, mit trockenem Stickstoff gespült, mit 80,9 g (0,54 mol) MeSiCl_3 in 1 l absolutem Diethylether beschickt und mit einem Methanol/Trockeneis-Kältebad auf -50°C abgekühlt. Die Grignard-Verbindung wird durch den Tropftrichter unter starkem Rühren so zugegeben, daß die Innentemperatur der Mischung nicht wesentlich ansteigt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Mischung langsam auf Raumtemperatur gebracht und anschließend noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Mittels einer Schutzgasfritte trennt man das gebildete MgCl_2 ab und wäscht dreimal mit je 100 ml Ether. Nach destillativer Abtrennung des Ethers wird der Rückstand über eine 50 cm-Vigreux-Kolonne im Vakuum fraktioniert. Ausbeute an $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2$: 30 g (24,2% d. Th.); Sdp. $62^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. 30 g (0,13 mol) $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2$ werden mit 23,5 g (0,52 mol) Me_2NH zu $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2$ [5] umgesetzt. Ausbeute 11,4 g (35,4% d. Th.); Sdp.: $59^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}_2$: M = 247 (247,53)

Gef. C 48,4 H 11,6 N 16,9.

Ber. C 48,58 H 11,7 N 17,0.

$(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2$ (Verfahren B)

Im ersten Schritt wird aus 70 g (0,42 mol) $\text{Cl}_2(\text{Me})\text{SiCH}_2\text{Cl}$ und 77,0 g (1,71 mol) HNMe_2 das hydrolyseempfindliche $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiCH}_2\text{Cl}$ gewonnen [5]. Ausbeute: 58,0 g (75% d. Th.); Sdp.: $170^\circ\text{C}/760$ Torr. Alsdann werden 37,5 g (0,2 mol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiCH}_2\text{Cl}$ in 150 ml absolutem THF gelöst und mit 2,8 g (0,4 mol) Lithium-Granulat in einen Dreihalskolben mit Tieftemperaturthermometer und Rührer gegeben. Unter N_2 -Atmosphäre wird bei -30°C 5 h lang gerührt. Als Kühlmittel dient ein Gemisch aus Methanol und Trockeneis. Sobald die Reaktion einsetzt, färbt sich die Lösung grünlich-gelb, schlägt aber gegen Ende der Umsetzung nach

rot um. Nach Entfernung des überschüssigen Lithiums werden tropfenweise 27,0 g (0,2 mol) $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiCl}$ zugesetzt. Das abgeschiedene LiCl wird mittels einer Schutzgasfritte von der Lösung abgetrennt. Bei der destillativen Aufarbeitung fallen 10,1 g (32% d. Th. bei 1,9 g umgesetztem Li) der gewünschten Verbindung an.

$(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$

Aus 5 g (20 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2$ werden durch Methanolyse mit 2,79 g (60 mmol) MeOH 3,53 g (84% d. Th.) $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ erhalten. Sdp. $67^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}_2$: M = 208 (208,41)

Gef. C 39,87 H 9,52,

Ber. C 40,35 H 9,61.

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiCH}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$

30 g (0,16 mol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiCH}_2\text{Cl}$ werden, wie oben beschrieben, mit 2,24 g (0,32 mol) Li zur Lithiumverbindung umgesetzt. Eine Lösung von 36,7 g (0,16 mol) Me_2SnCl_2 in 500 ml absolutem Ether wird in einem trockenen und mit Stickstoff gespülten 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler auf -50°C (Methanol/Trockeneis-Bad) abgekühlt. Die THF-Lösung der Li-Verbindung wird unter starkem Rühren so zugefropt, daß die Innentemperatur nicht wesentlich ansteigt. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt und schließlich 2 h unter Rückfluß erhitzt. Mittels einer Schutzgasfritte trennt man das gebildete LiCl , durch Destillation die Lösungsmittel ab. Bei der Fraktionierung des Rückstandes fallen lediglich 7,1 g (9,6% d. Th.) des unerwünschten Nebenproduktes $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2]_2$ an. Sdp.: $122^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sn}$: M = 440 (439,36)

Gef. C 35,29 H 9,07 N 10,85,

Ber. C 34,95 H 9,00 N 10,90.

5.3.2 Synthese der 3.9.10-Trioxa-6-aza-1.2-disila-bicyclo[4.3.3]-dodekane

$\text{Cl}_2(\text{Me})\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ (1)

1 wird in Anlehnung an eine Vorschrift von Sakurai [2] gewonnen. Schwierigkeiten bereitet bei diesem Verfahren die Trennung des gleichzeitig entstehenden $\text{Cl}_2(\text{Me})\text{SiSi}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (2) vom Hauptprodukt. Als günstig erwies sich folgendes Verfahren: In einem 500 ml-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Intensivkühler und Thermometer werden unter starkem Rühren 96 ml (1,36 mol) Acetylchlorid langsam zu einem Gemisch aus 58 g

(0,39 mol) Hexamethyldisilan und 160 g (1,2 mol) wasserfreiem AlCl_3 getropft. Die Temperatur im Kolben soll dabei nicht höher als 100 °C steigen. Gegen Ende der Reaktion liegt ein homogenes Gemisch vor, das weitere 20 h bei 70–80 °C gerührt wird. Anschließend wird der Kühler durch eine Destillationsbrücke ausgetauscht und die flüssigen Komponenten werden (bis 160 °C) unter Rühren destillativ abgetrennt. Durch Fraktionierung über eine 50 cm-Vigreux-Kolonne, werden 60 g einer Fraktion (144–149 °C) mit einem ca. 10-proz. Anteil an $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ erhalten.

$\text{Cl}_2(\text{Me})\text{SiSi}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**2**)

Die Darstellung von **2** erfolgt analog zu der von **1**, nur in anderer Stöchiometrie. Ausbeute: 60% d. Th.; Sdp. 153 °C/760 Torr.

$\text{Me}(\text{Ph})\text{ClSiSi}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**3**)

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wird aus 7,3 g (0,3 mol) Magnesium und 45 g (0,3 mol) Brombenzol in Diethylether das Grignard-Reagenz bereitet. Dieses wird anschließend unter Rühren und Kühlung mit Methanol/Trockeneis (–50 °C) zu einer Lösung von 66 g (0,3 mol) **2** in 1 l Ether getropft (2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter). Nach vollständiger Zugabe bringt man die Mischung langsam auf Raumtemperatur und erhitzt etwa 10 h unter Rückfluß. Reaktionsprodukt und Lösungsmittel werden durch Kondensation im Hochvakuum vom Magnesiumsalz abgetrennt und destillativ aufgearbeitet (50 cm-Vigreux-Kolonne). Ausbeute: 10,1 g (13% d. Th.); Sdp.: 51 °C/10^{–2} Torr.

$(\text{EtO})_2\text{MeSiSiMe}(\text{OEt})_2$ (**4**)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 71,5 g (1,55 mol) Ethanol und 122,6 g (1,55 mol) Pyridin in 1 l Diethylether vorgelegt. 87,7 g (0,38 mol) $\text{Cl}_2(\text{Me})\text{SiSi}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**2**) in 300 ml Ether werden bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß gerührt. Der Niederschlag aus Pyridiniumchlorid wird mit Hilfe einer Inertgasfritte abgesaugt, das Filtrat im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausbeute an **4**: 81 g (80% d. Th.); Sdp.: 64 °C/10^{–2} Torr.

$\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{SiSiMe}(\text{NMe}_2)_2$ (**7**), $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiSi}(\text{Cl})\text{Me}(\text{NMe}_2)$ (**5**), $\text{Me}(\text{Ph})(\text{Me}_2\text{N})\text{SiSiMe}(\text{NMe}_2)_2$ (**6**)

Diese Verbindungen werden durch Aminolyse mit HNMe_2 aus **1**, **2** bzw. **3** nach einem Literaturverfah-

ren gewonnen [5]. So erhält man z. B. aus 22,0 g (106 mmol) **1** und 29 g (644 mmol) HNMe_2 16,8 g (68% d. Th.) **7**. Sdp.: 63 °C/10^{–2} Torr. **6** ist auch durch Umsetzung von **5** mit PhMgBr zugänglich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}_2$: M = 295 (295,58)

Gef. C 56,87 H 9,69 N 14,13,

Ber. C 56,90 H 9,83 N 14,20.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Si}_2$: M = 233 (233,51)

Gef. C 43,65 H 11,47 N 17,98,

Ber. C 43,54 H 11,58 N 18,00.

Unter Verwendung der „Verdünnungsprinzip-Apparatur“ nach Vögtle [11] werden 10 g (42,9 mmol) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ in 100 ml Acetonitril getrennt voneinander und möglichst gleichmäßig aus den Feindosiertrichtern innerhalb von 15 h in die Verdünnungsknie eingetropft, werden dort mit kondensiertem Lösungsmittel weiter verdünnt und laufen in den Reaktionskolben mit ca. 500 ml siedendem Benzol ein. Die Reaktionslösung wird schließlich noch weitere 10 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in einen Sublimator überführt. Die Sublimation bei 70 °C/10^{–2} Torr liefert 4,48 g (42,3% d. Th.) **8**.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}_2$: M = 247 (247,44)

Gef. C 43,3 H 8,46 N 7,53,

Ber. C 43,70 H 8,50 N 5,66.

Die Umsetzung von 3,4 g (11,5 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiSiMe}(\text{Ph})\text{NMe}_2$ (**6**) mit 1,72 g (11,5 mmol) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ liefert in Analogie zur Darstellung von **8** 1,15 g (32,4% d. Th.) **9**.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}_2$: M = 309 (309,52)

Gef. C 53,93 H 7,53 N 4,60,

Ber. C 54,30 H 7,44 N 4,53.

Bei der Umsetzung von 15 g (56 mmol) $(\text{EtO})_2\text{MeSiSiMe}(\text{OEt})_2$ **4** mit 8,4 g (56 mmol) Triethanolamin nach dem Verdünnungsprinzip [17 h Eintropfzeit, Xylol als Verdünnungsmedium, Acetonitril als Lösungsmittel für $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$] analog zur Darstellung von **8** erhält man bei der fraktionierten Destillation des Rohproduktes bei 95 °C im

Hochvakuum ein Gemisch, aus dem bei Raumtemperatur 1-Methylsilatran (**11**) auskristallisiert. Bei Zugabe von 20 ml Petrolether fällt **11** fast vollständig aus und wird abfiltriert. Fraktionierte Destillation des Filtrats ergibt 3,4 g (21,7% d.Th.) **10**. Sdp.: 92 °C/10⁻² Torr.

C₁₀H₂₃NO₄Si₂: M = 277 (277,47)

Gef. C 42,92 H 8,31 N 4,96,

Ber. C 43,30 H 8,30 N 5,04.

Cl₂(Ph)SiOSi(Ph)Cl₂ (**13**) [10]

In einem 500 ml-Einhalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler werden 150 g (0,7 mol) PhSiCl₃ und 37,6 g (0,35 mol) PhCHO eingebracht. Als Katalysatoren werden je eine Spatelspitze NiCl₂ und SnCl₂ zugefügt. Dann wird das Reaktionsgemisch 12 h auf 120 °C erhitzt und gleichzeitig mit UV-Licht bestrahlt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum über eine 50 cm-Vigreux-Kolonne erhält man **13** in reiner Form. Ausbeute: 28,7 g (22% d.Th.); Sdp.: 125 °C/10⁻² Torr.

(MeO)₂PhSiOSiPh(OMe)₂ (**14**)

In Analogie zur Darstellung von **4** erhält man aus 30 g (81,5 mmol) **13**, 10,45 g (326 mmol) Methanol

und 26 g (326 mmol) Pyridin 23,11 g (81% d.Th.) **14**; Sdp.: 135 °C/10⁻² Torr.

Versuch zur Synthese von **12**

Bei der analog zur Darstellung von **10** durchgeführten Umsetzung von 10,0 g (28,5 mmol) **14** und 4,26 g (28,5 mmol) N(CH₂CH₂OH)₃ nach dem Verdünnungsprinzip entsteht nicht **12**, sondern 1-Phenylsilatran PhSi(OCH₂CH₂)₃N (2,95 g; 42% d.Th.) neben polymeren Kondensationsprodukten.

Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse von **8** können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7515 Eggenstein, Leopoldshafen 2, angefordert werden unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50564, der Autoren und des Zeitschriftenzitats.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Bayer AG und Metallgesellschaft AG danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

-
- [1] J. Grobe und N. Voulgarakis, Z. Naturforsch. **38b**, 269 (1983).
 - [2] H. Sakurai, T. Watanabe und M. Kumada, J. Organomet. Chem. **7**, P15 (1967).
 - [3] W. Sundermeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 50 (1961).
 - [4] H. Gilman, K. Shiina, D. Aoki, D. Wittenberg und T. Brennan, J. Organomet. Chem. **13**, 323 (1968).
 - [5] J. Grobe und G. Heyer, J. Organomet. Chem. **61**, 133 (1973).
 - [6] N. Voulgarakis, Dissertation Technische Hochschule Darmstadt, 1981.
 - [7] S. G. Baxter, K. Mislow und J. F. Blount, Tetrahedron **36**, 605 (1980).
 - [8] L. Párkányi, J. Nagy und K. Simon, J. Organomet. Chem. **101**, 11 (1975).
 - [9] A. Kemme, J. Bleidelis, I. Urtane, G. Zelchan und E. Lukevics, J. Organomet. Chem. **202**, 115 (1980).
 - [10] N. E. Gluskov und N. P. Kharitonov, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. **1966**, 564.
 - [11] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, p. 99ff., Kynoch Press, Birmingham 1974.
 - [12] M. Wieber, C. D. Frohning und G. Schwarzmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 79 (1967).
 - [13] U. Möller, Dissertation Technische Universität Karlsruhe, 1970.
 - [14] W. Sundermeyer und W. Verbeek, Angew. Chem. **78**, 107 (1966).
 - [15] K. A. Kozeschkov, Ber. **66**, 1661 (1933).