

**Bildung eines Derivats  
von 1-Aza-8-sila-bicyclo[4.2.0]oktan  
unter C-H-Spaltung**

Formation of 1-Aza-8-sila-bicyclo[4.2.0]octane  
under Cleavage of a C-H Bond

U. KLINGEBIEL und A. MELLER  
Anorganisch-Chemisches Institut  
der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **31b**, 1545 [1976];  
eingegangen am 30. Juni/9. August 1976)

Bicyclic Si-N-Ring, Butyllithium

The reaction of *tert*-butylamino-fluor-phenyl-tetramethylpiperidino-silane and butyllithium takes places under LiF- and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-elimination. The proton, required for the formation of butane, is not transferred from the amino but from one of the methyl substituents of the piperidino ring under formation of a bicyclic structure.

Es ist bekannt, daß räumlich anspruchsvolle Aminofluor- und Aminochlorsilane mit *n*-Butyllithium nicht unter Substitution und Lithiumhalogenidbildung, sondern bevorzugt unter gleichzeitiger Butanabspaltung und Cyclisierung reagieren<sup>1-3</sup>. Das bei diesem Reaktionstyp intermediär auftretende positive Silicium führte sowohl zu Umlagerungsreaktionen am Silicium<sup>2,3</sup> als auch zu C-H-Spaltungen in einer polaren Trimethylsilyl-Gruppierung<sup>3</sup>. Zur Verhinderung derartiger Cyclisierungsreaktionen wurde in den Aminofluorsilanen die Trimethylsilylamino-Gruppe durch einen Tetramethylpiperidino-Substituenten ersetzt<sup>4</sup>, in dem keine derart hohe Polarität der C-H-Bindung in den Methylgruppen zu erwarten ist. Aufgrund des sterischen Aufbaus der Liganden dieses Aminofluorsilans konnte eine Dimerisierung ausgeschlossen werden.

In der Umsetzung von *tert*-Butylamino-fluorphenyl-tetramethylpiperidinosilan mit *n*-Butyllithium konnte jedoch nachgewiesen werden, daß unter Erhalt des Aminwasserstoffs die Cyclisierung über eine Methylengruppe, d.h. durch Spaltung einer relativ unpolaren C-C-H-Bindung erfolgt. Dieser in der Siliciumchemie neuartige Reaktionstyp

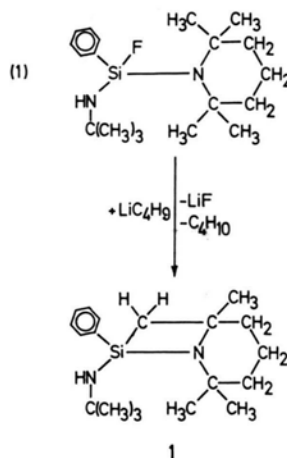
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MELLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Univ., Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen.

<sup>1</sup> U. KLINGEBIEL und A. MELLER, Chem. Ber. **109**, 2430 [1976].

<sup>2</sup> U. KLINGEBIEL und A. MELLER, Angew. Chem. **307**, 88 [1976].

<sup>3</sup> U. KLINGEBIEL und A. MELLER, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

<sup>4</sup> U. KLINGEBIEL und A. MELLER, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.



(Gl. (1)) führte zur Isolierung eines farblosen, verhältnismäßig hydrolyseunempfindlichen, vier- und sechsgliedrigen Bicyclus, der im Vakuum unzersetzt destilliert.

**Arbeitsvorschrift**

67 g (0,2 mol) *tert*-Butylamino-fluor-phenyl-tetramethylpiperidinosilan werden mit 13,5 g (0,21 mol) Li<sub>n</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (15-proz. Lösung in Hexan) versetzt und ca. 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bereits ab einer Ölbadtemperatur von 40 °C setzt eine merkliche Butanabspaltung ein. Gegen Ende der Reaktion konnte in einer angeschlossenen Kühlfalle ca. 10 g Butan ausgewogen werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das entstandene 8-*tert*-Butylamino-2.2.6-trimethyl-8-phenyl-1-aza-8-sila-bicyclo[4.2.0]oktan im Ölpumpenvakuum bei 96 °C und 0,01 Torr fraktioniert destilliert. (Ausbeute 50 g, 79%.)

C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Si (316,6)

Ber. C 72,09 H 10,19 N 8,85,

Gef. C 72,35 H 10,26 N 8,73.

MS bei 70 eV (rel. Int.%): *m/e* 316 (5) [M]<sup>+</sup>, 301 (100) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 286 (31) [M-2 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 244 (7) [M-NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und weitere Bruchstücke.

Die charakteristische (N-H)-Valenzschwingung tritt im IR-Spektrum bei 3380 cm<sup>-1</sup> auf. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (30-proz. Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.) liegen sowohl die Piperidin- als auch die Brückenmethylprotonen als komplexe Signale von -1,77 bis -0,82 ppm, so daß eine exakte Zuordnung der Signale der piperidinständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen oder deren Integration nicht möglich ist. Die *tert*-Butylamino-Gruppe weist eine chemische Verschiebung von -1,33 ppm und die Phenylgruppe von -7,5 ppm auf.