

Synthese und Thermolyseverhalten von Si-funktionellen 2-Silazetidinen

Norbert Auner^{a*}, Armin W. Weingartner^a und Guy Bertrand^b

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching, F.R.G.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.^b,
205, Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

Eingegangen am 15. August 1992

Key Words: Silene, dichloroneopentyl- / Imines / Cycloaddition reactions / 2-Silazetidines / Thermolysis reactions

Silaheterocycles, XXIII^[1]. – Synthesis and Thermolysis Reactions of Si-Functionalized 2-Silazetidines

Dichloroneopentylsilene (**1**) is formed in situ by the reaction of trichlorovinylsilane with *Li*tBu. The [2 + 2] cycloaddition to imines yields Si,Si-dichloro-functionalized 2-silazetidines in a preparative scale. With aldimines as trapping agents for **1**, the resulting SiN four-membered ring compounds are isolated as *syn/anti*-isomers (e.g. *syn/anti*-**15** and **-16**; *syn/anti* ≈ 2:1). Silene **1** is not liberated from the silazetidines on heating, but the Si,Si-dichloro-substituted silanimine Cl₂Si=N*t*Bu (**24**) is formed. This can be trapped by Me₃SiOMe or Ph₂C=N*t*Bu

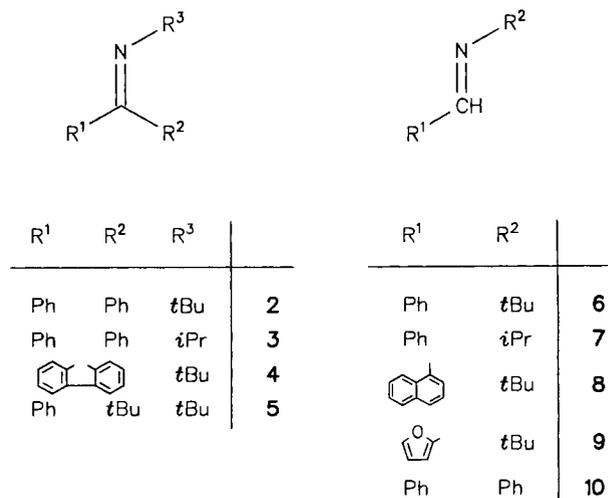
to give the addition products **25** and **26**, respectively. The pathways are discussed which lead to stereoisomeric SiN ring compounds by a multiple-step mechanism including zwitterionic intermediates (1,4-dipoles). In addition there is strong evidence for the formation of **1**, depending on the trapping reagent used. This fact may be explained by donor→silene interactions. The thermolysis products of silazetidines support the formulation of a stepwise decomposition to an alkene and Cl₂Si=NR derivatives.

Das außergewöhnliche Cycloadditionspotential des 1,1-Dichlor-2-neopentyl-1-silaethens, Cl₂Si=CHCH₂*t*Bu (**1**), das in situ aus Trichlorvinylsilan und *Li*tBu in *n*-Pentan erzeugt wird^[2], zeigt sich nicht nur in der Diels-Alder-Adduktbildung mit geeigneten Dienen^[3], sondern auch in [2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen mit CC-Dreifach- und -Doppelbindungen unter Bildung von 1,1-dichlorsubstituierten Silacyclobutenen^[4] und -butanen^[5]. Die ausgeprägte [2 + 2]-Cycloadditionsfähigkeit von **1** eröffnet die Möglichkeit, diesen Synthesebaustein durch Reaktion mit C=E-Doppelbindungsfragmenten (E = N, O) zum Aufbau auch anderer Si–C-Vierringverbindungen zu nutzen. Frühere Studien zur Umsetzung von **1** mit Aldehyden zeigten, daß die resultierenden 2-Silaoxetane zwar nicht isoliert, aber durch den Nachweis ihrer Cycloreversions- und Umlagerungsprodukte wahrscheinlich gemacht werden können^[6,7]. Dagegen zeigen Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen, daß Cycloadditionsreaktionen von Silaethenen mit den carbonylanalogen Iminen zu stabilen [4 + 2]- und [2 + 2]-Addukten führen^[8,9]. Ein alternativer Syntheseweg für 1-Aza-2-silacyclobutane beruht auf der intramolekularen Hydrosilylierung von Allylaminen^[10]. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind von großem Interesse, da sie u. a. als Edukte zur thermischen Erzeugung von Silaethenen^[8] und Silaniminen^[11] Verwendung finden.

Durch eine mehrstufig verlaufende [2 + 2]-Cycloaddition von **1** mit Iminen werden 2-Silazetidine präparativ sehr einfach zugänglich. Darüber berichten wir in der vorliegenden Arbeit.

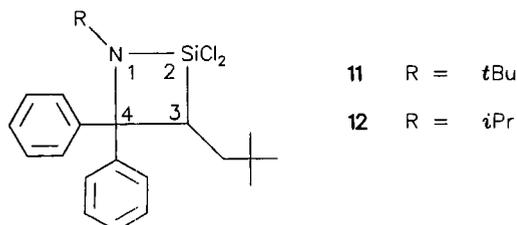
Ergebnisse

Die Synthese der Ketimine **2–5** erfolgt in literaturanalogen Verfahren durch Umsetzung von Ketonen mit primären Aminen in Toluol^[12]. Zur Darstellung der Aldimine **6–10** werden die Aldehyde R¹CHO unter Säurekatalyse mit den Aminen H₂NR² zur Reaktion gebracht^[13]. Dabei fallen die Imine in Übereinstimmung mit der Literatur^[14] isomerenrein in der *E*-Form an.



Dichloroneopentylsilan **1** wird durch Umsetzung von Trichlorvinylsilan mit *Li*tBu in *n*-Pentan bei –78 °C erzeugt^[2]. Dabei bildet sich zunächst das α-Lithioaddukt

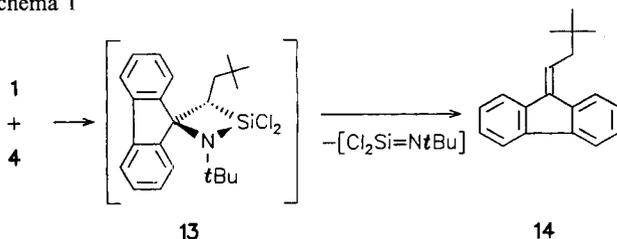
$\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{Li})\text{CH}_2\text{tBu}^{[1]}$; 1,2-LiCl-Eliminierung führt zu **1**^[15]. Zur Darstellung von 2-Silaazetidinen^[*] verwendet man Imine als Fängerreagenzien für **1**: Nach Erwärmung der Mischung $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3/\text{Li}t\text{Bu}$ auf -20°C wird eine äquimolare Menge Imin zügig zugetropft; dabei erfolgt LiCl-Ausfällung und die Cycloadditionsreaktion. Aus den Reaktionen zwischen **1** und den Ketiminen **2** und **3** wird jeweils ein $[2+2]$ -Cycloaddukt **11** bzw. **12** isoliert, d. h. die Additionsreaktionen verlaufen stereospezifisch.



Die Identität beider Produkte wird durch konstitutions-sichernde chemische Verschiebungen in den NMR-Spektren abgesichert. Die signifikante Tieffeldverschiebung $\delta(\text{C}-4)$ (74.9 für **11**, 74.37 für **12**), die auf den Einfluß der benachbarten Phenylgruppen und des Stickstoffs zurückzuführen ist, liegt im charakteristischen Bereich entsprechender C-Atome in Azetidin-2-onen (β -Lactame: $\delta = 74-75^{[16]}$). Die Signallagen $\delta(\text{C}-3)$ und der CH_2tBu -Gruppierung sind vergleichbar mit denen anderer $[2+2]$ -Cycloaddukte von **1**^[15]. Die ^{29}Si -NMR-Resonanzsignale ($\delta = -16.55$ für **11**, -17.77 für **12**) sind für Si-dichlorfunktionelle 2-Silaazetidine erwartungsgemäß. Auch die massenspektroskopischen Untersuchungen bestätigen die molekularen Zusammensetzungen der SiN-Vierringverbindungen.

Die Reaktion zwischen Silaethen **1** und dem Fluorenyl-substituierten Ketimin **4** folgt offensichtlich einem anderen Weg: GC/MS-analytisch wird in der Reaktionslösung das Alken **14** neben nicht umgesetztem Imin und nicht identifizierten Produkten in größerer Menge nachgewiesen. Seine Entstehung läßt sich über eine Cycloreversionsreaktion nach Schema 1 nachvollziehen, die, begünstigt durch die hohe Stabilität des Fluorenylidensystems, schon unter vergleichsweise milden Bedingungen abläuft^[17].

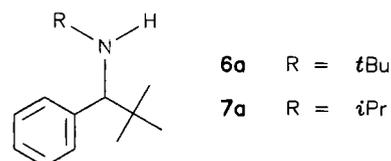
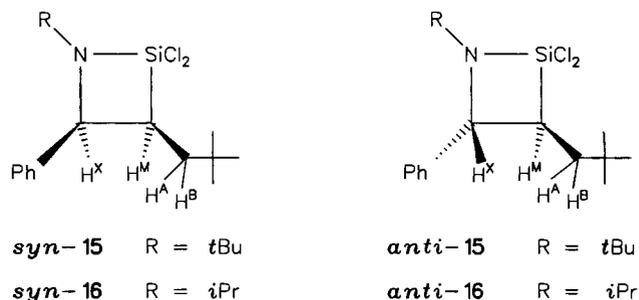
Schema 1



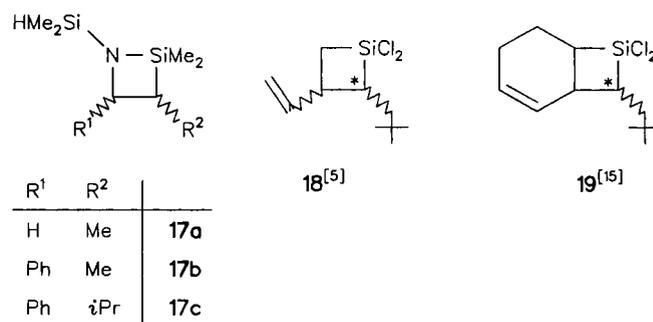
Die Grenzen der sterischen Belastbarkeit der Cycloadditionsreaktion werden im System **5/1** erreicht, denn **5** reagiert

mit **1** nicht mehr und wird durch Kristallisation aus der Reaktionsmischung vollständig zurückgewonnen. Die in Lösung verbleibenden Verbindungen sind Folgeprodukte, die auf die Reaktion von Vinyltrichlorsilan mit $\text{Li}t\text{Bu}$ zurückzuführen sind^[2].

Die Umsetzung von **1** mit den Aldiminen **6** und **7** führt zu je zwei *syn/anti*-stereoisomeren $[2+2]$ -Cycloaddukten **15** und **16** (*syn/anti*-Stellung des Phenylrestes gegenüber der Neopentylgruppe am SiN-Vierring; Isomerenverhältnisse: *syn/anti-15* 63:37; *syn/anti-16* 66:34). Als Nebenprodukte bilden sich die Additionsverbindungen der Imine mit $\text{Li}t\text{Bu}$ (**6a** und **7a**).



Eine Zuordnung der NMR-Datensätze von **15** und **16** zu einzelnen Isomeren erfolgt anhand strukturbeweisender Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum. Eine Analyse der Spinsysteme ist zwar nur für *anti/syn-15* möglich, die aussagekräftige Kopplung der ringständigen Protonen $^3J(\text{H}^X\text{H}^M)$ (vgl. Tab. 1) ist jedoch auch für **16** aufgelöst. Dabei zeigt ein Vergleich der Kopplungskonstanten mit den von Ito publizierten Werten für die Verbindungen **17a-c**^[10,11], daß dem in geringerer Menge gebildeten Isomeren von **15** die *anti*-Konfiguration zugeschrieben werden muß^[18].



Wie aus Tab. 1 hervorgeht, liegen die *J*-Werte für den ABM-Teil des Moleküls im Bereich derer von Vergleichs-

^[*] Nach dem „Erweiterten Hantzsch-Widman-System für die Nomenklatur von Heteromonocyclen“ als 1,2-Azasiletidine zu bezeichnen.

verbindungen wie z. B. *anti/syn*-**18**. Auch ein Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 2) fügt sich zwanglos in die angegebene Zuordnung ein.

Tab. 1. Vergleich von Kopplungskonstanten (J in Hz) für den $\text{Ph}-\text{CH}^{\text{X}}-\text{CH}^{\text{M}}-\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}-t\text{Bu}$ -Teil in 2-Silazetidinen und Silacyclobutanen

| | | 15 | 17a-c | | 18 |
|---|-------------|------|-------|-------|------|
| $^3J(\text{H}^{\text{X}}\text{H}^{\text{M}})$ | <i>syn</i> | 8.8 | 9.0 | - 9.4 | 10.3 |
| | <i>anti</i> | 4.4 | 5.0 | - 5.4 | [a] |
| $^3J(\text{H}^{\text{M}}\text{H}^{\text{A}})$ | <i>syn</i> | 12.7 | -- | -- | 12.2 |
| | <i>anti</i> | [a] | -- | -- | [a] |
| $^3J(\text{H}^{\text{M}}\text{H}^{\text{B}})$ | <i>syn</i> | 2.9 | -- | -- | 3.8 |
| | <i>anti</i> | [a] | -- | -- | [a] |

[a] Multipletts; eine exakte Zuordnung kann wegen der Komplexität der Signale nicht erfolgen.

Tab. 2. Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR- δ -Werte in [2 + 2]-Cycloaddukten von **1**

| | | 15 | 16 | 18 | 19 |
|---|-------------|-------|-------|-------|-------|
| C^3H bzw. $\text{C}^{\text{A}}\text{H}$ | <i>syn</i> | 37.90 | [a] | 42.76 | 39.54 |
| | <i>anti</i> | 43.90 | [a] | 45.08 | 44.58 |
| CH_2-tBu | <i>syn</i> | 39.73 | 39.41 | 40.91 | 39.97 |
| | <i>anti</i> | 41.99 | 42.11 | 42.79 | 43.14 |

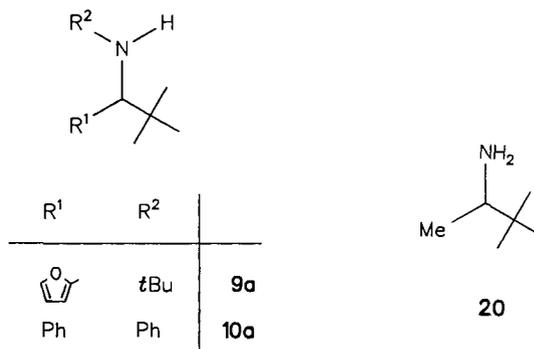
[a] Eine exakte Zuordnung kann wegen der Komplexität der Signale nicht erfolgen.

Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale von Ring-C-Atom 4 ($\delta = 61 - 66$) sowie die ^{29}Si -NMR-Resonanzen im Bereich zwischen $\delta = -17$ und -20 bestätigen die SiN-Vierring-Molekülstruktur; GC- und GC/MS-analytische Untersuchungen stehen mit den NMR-spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnissen für **15** und **16** in Einklang^[19].

Für die Umsetzung von **1** mit dem 1-Naphthyl-substituierten Imin **8** ergeben sich aus der GC/MS-Analyse der Reaktionslösung Hinweise auf die Entstehung einer Cycloadditionsverbindung. Ihr Anteil an der Produktmischung ist jedoch derart gering, daß sie weder isoliert noch spektroskopisch charakterisiert werden konnte.

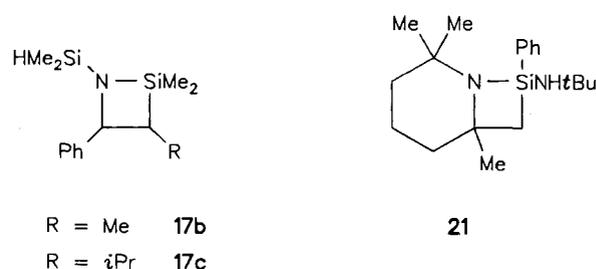
Werden die Aldimine **9** und **10** mit der Mischung $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2/\text{Li}t\text{Bu}$ umgesetzt, wird die Addition des lithiumorganischen Reagenzes an die C=N-Bindung (unter Bildung von **9a** und **10a**) zur Hauptreaktion. Offensichtlich ist dieser Reaktionsweg – im Gegensatz zum Reaktionsablauf bei erfolgreicher Cycloadditionsreaktion – bei Temperaturen wenig unterhalb 0°C einer Heteroolefin/Vinyltrichlorsilan/ $\text{Li}t\text{Bu}$ -Wechselwirkung weit überlegen. Die sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten an der C=N-Bindung erleichtern zudem einen nucleophilen Angriff des *tert*-Butyl-Anions am positivierten C-Atom; dies ist eine für Imine bekannte Reaktion^[20] und führt zu Verbindungen des Typs $\text{R}'\text{NXCH}(\text{R})t\text{Bu}$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{H}$)^[21]. Ihre ^{13}C -NMR-spek-

roskopischen Daten sind zusammen mit denen von 3-Amino-2,2-dimethylbutan (**20**^[22], als Referenzprobe) im Experimententeil angegeben.



Thermolysereaktionen von 2-Silazetidinen

Die Arbeitsgruppe Wiberg erhielt aus der Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)silaethen mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ eine Gleichgewichtsmischung aus [2 + 2]- und [4 + 2]-Addukten; diese dient als „Silaethenquelle“: sie setzt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ thermisch bei Temperaturen oberhalb von 60°C durch Cycloreversionsreaktion frei^[8]. Dimethylnopentylsilaethen reagiert mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Me}$ bevorzugt zum Silazetidin, in Konkurrenz dazu bildet sich die Diels-Alder-Verbindung; beide Cycloaddukte sind thermisch weitgehend stabil^[9]. Diese Befunde werden durch Untersuchungsergebnisse von Klingebiel^[23] und Ito^[11] über die thermische Stabilität der Vierringverbindungen **21** und **17b, c** ergänzt; während **21** thermisch bis mindestens 100°C stabil ist, bilden sich aus **17b, c** bei ca. 200°C Silanimine und Alkene durch Cycloreversion.

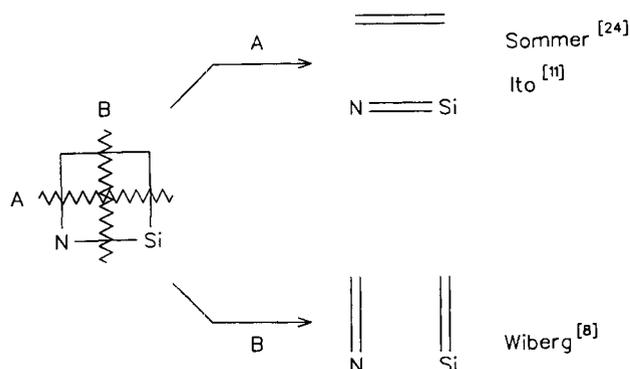


Die bisher vorliegenden Literaturinformationen über das Thermolyseverhalten von 2-Silazetidinen lassen sich demnach wie folgt zusammenfassen (Schema 2).

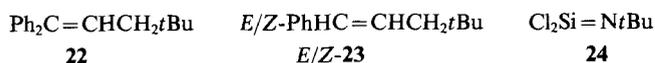
Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse untersuchten wir das Thermolyseverhalten der Si-N-Vierringverbindungen **11**, **12**, **15** und **16**. Die Azasilacyclobutane wurden wahlweise mit oder ohne Lösungsmittel und/oder „Fängerreagenzien“ im Vakuum in einer Glasampulle eingeschmolzen und bei erhöhter Temperatur aufbewahrt. Detaillierte Thermolysebedingungen sind Tab. 4 im experimentellen Teil zu entnehmen.

Die Untersuchungen zeigen, daß „Zerfallsreaktionen“ um 200°C einsetzen; lediglich **15** ist selbst unter diesen Bedingungen stabil. In allen anderen Fällen werden die Alkene $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHCH}_2t\text{Bu}$ (**22**) bzw. *E/Z*- $\text{PhHC}=\text{CHCH}_2t\text{Bu}$

Schema 2. Thermolyseverhalten von 2-Silazetidinen (1,2-Azasilolidinen)

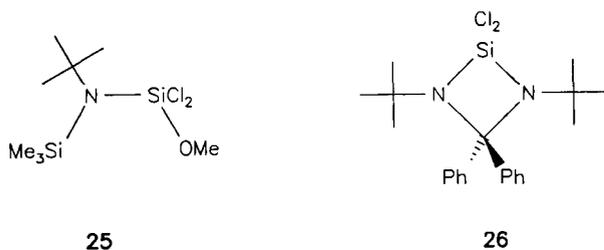


(*E/Z*-**23**) (vgl. Schema 6; Isomerenverhältnis ca. 60:40) als charakteristische Thermolyseprodukte isoliert.



In keiner Thermolysereaktion werden Folgeprodukte von Silaethen **1**, z. B. das entsprechende 1,3-Disilacyclobutan, nachgewiesen. Daraus folgt, daß die 2-Silazetidine ausschließlich der Cycloreversion unter Bildung des Silanimins $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{N}t\text{Bu}$ (**24**) unterliegen (Schema 2, Weg A).

Um **24** abzufangen, wurde der Thermolysemischung das polare Fängerreagenz Methoxytrimethylsilan (in Toluol) zugesetzt; das SiN -Additionsprodukt **25** bildet sich dabei in geringer Menge und wird durch GC/MS-Analyse nachgewiesen.



Als effizienter erweist sich die Thermolyse von **11** in Gegenwart von überschüssigem Imin **2**. Als Reaktionsprodukte werden das Alken **22** und 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dichlor-4,4-diphenyl-2-sila-1,3-diazetid (26) im Verhältnis 1:1 isoliert. Da **26** als cyclisches Aminal des Benzophenons aufgefaßt werden kann, sind Verbindungen wie z. B. 1-Methyl-2-phenyl-1,3-diazacyclohexan oder 1-Methyl-2-(*p*-nitrophenyl)-1,3-diazacyclopentan als Referenzproben für NMR-Untersuchungen geeignet^[25]. Dabei gilt besonders die chemische Verschiebung des quartären Ring C-Atoms mit $\delta = 86.47$ als konstitutionssichernd (Vergleichswerte aus Lit.^[25]: $\delta(\text{NCN}) = 83.0$ oder 83.6). Auch das ²⁹Si-NMR-spektroskopische Signal von **26** bei $\delta = -45.40$ liegt im Bereich für sterisch anspruchsvoll zweifach *N*-substituierte Halogensilane des Typs $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{SiClX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: $\delta = -36.49$; $\text{X} = \text{Br}$: $\delta = -45.02$ ^[26]); die massenspektroskopische Fragmen-

tierung des SiN_2C -Vierrings bestätigt die formale Zusammensetzung der Verbindung.

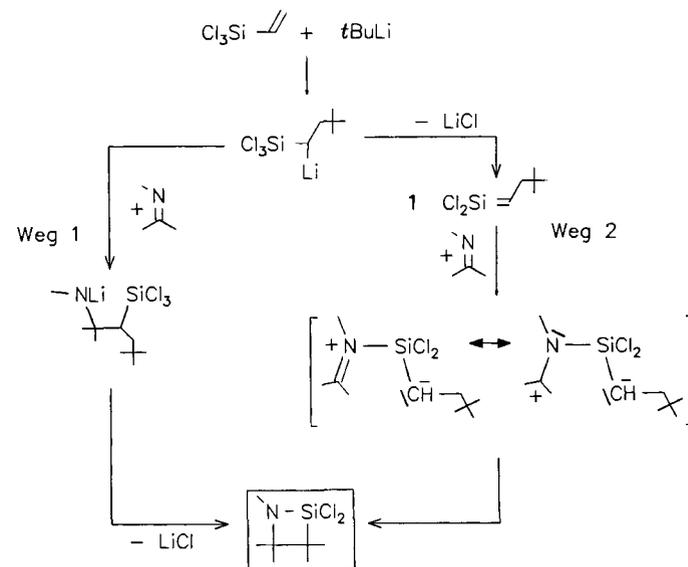
Diskussion der Ergebnisse

Zur Bildung von 2-Silazetidinen aus Vinyltrichlorsilan, $\text{Li}t\text{Bu}$ und Iminen können zwei Reaktionswege diskutiert werden: Es kann sich um „echte“ $[2 + 2]$ -Addukte von Silaethen **1** mit dem $\text{C}=\text{N}$ -Bindungspartner handeln, oder aber um Kopplungsprodukte der α -Lithio- $\text{Si}=\text{C}$ -Vorstufe $\text{Cl}_2\text{SiCH}(\text{Li})\text{CH}_2t\text{Bu}$ mit dem Imin. Für beide Reaktionspfade sind Präzedenzfälle publiziert: Die $[2 + 2]$ -Cycloaddition eines Imins mit Ketenen ist seit langem bekannt^[27] und dient der Darstellung von β -Lactamen. Der Reaktionsverlauf über die Ausbildung zwitterionischer Intermediate wurde durch IR-spektroskopische Reaktionskontrolle an besonders geeigneten Edukten belegt^[28]. Selbst bei Verwendung α,β -ungesättigter Imine wird vorzugsweise die Vier-ringbildung nachgewiesen^[16]. β -Lactame werden auch durch Umsetzung carbanionischer Verbindungen mit Iminen in einer Reformatsky-analogen Reaktion erhalten^[29].

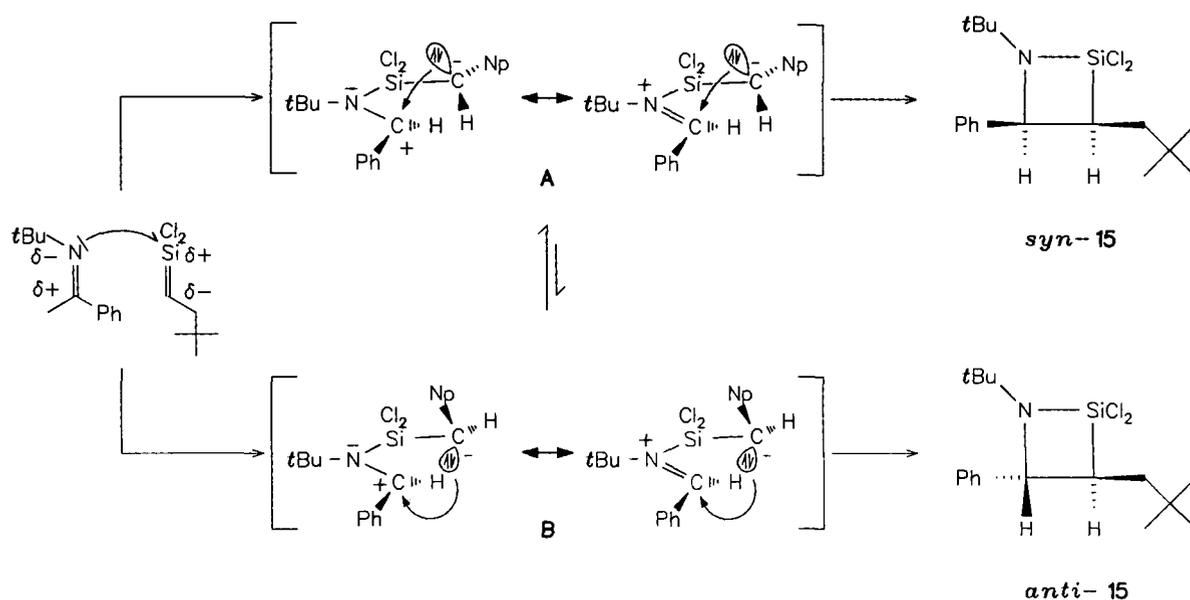
Der Angriff α -Silyl-stabilsierter Carbanionen auf Carbonylgruppen wird in der Peterson-Olefinierung^[30] realisiert. Diese der Wittig-Reaktion analoge Umsetzung läßt sich auch mit Iminen durchführen. Dabei wird durch eine geeignete Wahl der Substituenten am Imin-N-Atom die Stereoselektivität der Alkenbildung wesentlich beeinflusst^[31].

Eine Übertragung dieser Konzepte führt zu einer schematischen Darstellung der beiden alternativen Reaktionswege zur Darstellung von 2-Silazetidinen (Schema 3).

Schema 3. Alternative Bildungswege für 2-Silazetidine



Aus folgenden Gründen favorisieren wir zur Bildung der $\text{Si}-\text{N}$ -Vierringverbindungen den Reaktionsweg 2: Ein nucleophiler Angriff des Iminstickstoffs am elektrophilen Silaethen-Si-Atom entspricht den Polaritäten der beteiligten Reaktionspartner. Die sich dabei ausbildende zwitterionische Spezies wird durch vornehmlich zwei Effekte begün-

Schema 4. Bildungswege für stereoisomere 2-Silazetidine am Beispiel von **15**

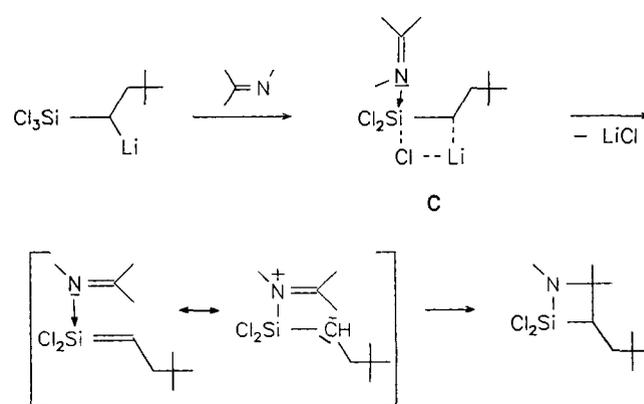
stigt: Der carbanionische Kohlenstoff wird durch den α -ständigen Silylsubstituenten („Silicium- α -Effekt“), das Carbokation durch den β -ständigen Silylrest („Silicium- β -Effekt“) stabilisiert^[32].

Die Formulierung des Ringschlusses zu 2-Silazetidinen muß dem Befund gerecht werden, daß die Aldimin-Cycloaddukte bevorzugt in der sterisch ungünstigeren *syn*-Form entstehen (Schema 4). Unter der Voraussetzung einer coplanaren Anordnung des C–N–Si–C-Gerüsts zeigt die Phenylgruppe in der sterisch günstigsten Konfiguration an der C–N-Bindung nach außen. Die Cyclisierung erfolgt dann aus den beiden Konformationen **A** und **B**, von denen **A** deshalb bevorzugt ist, weil der C-terminale Neopentylrest den größtmöglichen Abstand vom anderen C-Ende des Systems aufweist. So entsteht aus **A** das *syn*-, aus **B** das *anti*-Isomere^[33].

Der für Reaktionsweg 1 (Schema 3) erforderliche Angriff des α -Silyl-stabilisierten Carbanions am Imin-Kohlenstoff ist unwahrscheinlich, da nach Literaturinformationen für eine derartige Reaktionsfolge *N*-Aryl-substituierte Imine im Vergleich zu ihren *N*-Alkyl-substituierten Analoga bevorzugt in Frage kommen^[31]. Unsere Untersuchungen zeigen jedoch, daß Cycloadditionsprodukte von **1** nur mit **6** und **7** erhalten werden; das *N*-phenylierte Imin **10** reagiert dagegen nicht.

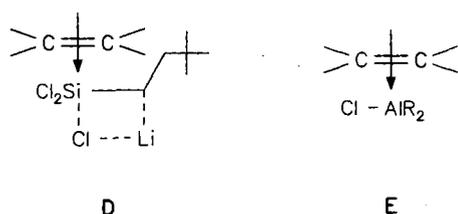
Unsere Studien über Cycloadditionsreaktionen von Silaethen **1** mit C=N-Bausteinen beweisen die ausgeprägte Sensibilität dieser Systeme gegenüber der Substituenten-größe an der C=N-Bindung. Zu kleine Reste begünstigen die Addition von *Li*tBu an das Imin, während zu große Substituenten die mehrstufig verlaufende Cycloaddition aus sterischen Gründen behindern. Eine erfolgreiche Synthese von 1-Aza-2-silacyclobutanen über Silaethen **1** setzt die „passende Größe“ des C=N-Bindungspartners zwingend voraus.

So konsistent unsere Ergebnisse über die Bildung von 2-Silazetidinen den Reaktionsweg 2 (Schema 3) stützen, so belegt insbesondere dieser letzte Befund darüber hinaus aber auch, daß die Mischung $\text{Cl}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2/\text{Li}$ tBu nicht einfach schrittweise – wie angedeutet – reagiert. Überschüssiges, d.h. noch nicht umgesetztes *Li*tBu, ist immer dann in den Mischungen enthalten – und greift dementsprechend in das Reaktionsgeschehen ein –, wenn das resultierende Silaethen **1** (Weg 2) nicht anderweitig soweit stabilisiert ist, daß es in nennenswerter Konzentration vorliegen und somit mit dem Substrat effektiver als dieses mit *Li*tBu reagieren kann. Tatsächlich zeigt sich bei allen Cycloadditionsreaktionen mit **1** eine ausgeprägte Substratabhängigkeit, d.h. die (irreversible) *Li*Cl-Bildung, die nach Weg 2 substratunabhängig sein sollte, erfolgt bei unterschiedlichen Temperaturen^[34]. Es erscheint deshalb plausibel, daß das Substrat selbst in einem vorgelagerten Schritt zur Bildung des Silaethens beiträgt. In Übereinstimmung mit dem Befund, daß Donoren Dialkyl-

Schema 5. Donorstabilisierte Cycloaddition am Beispiel $\text{Cl}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2/\text{tBuLi}/\text{Imin}$ 

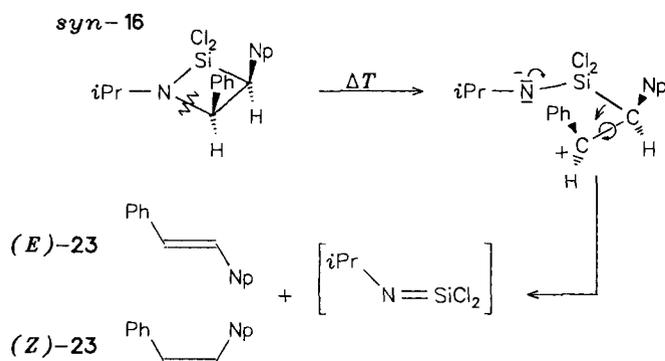
silaethene stabilisieren^[35], nehmen wir an, daß nicht „freies“ **1**, sondern ein Donorkomplex **C** (Schema 5) die LiCl-Abspaltung sowie die Weiterreaktion über die zwitterionische Zwischenstufe begünstigt. Dieser kann in Anlehnung an die Literatur auch hier als σ -Donorkomplex beschrieben werden, doch sind mit nicht heteroatomsubstituierten Alkenen, Alkinen und Dienen entsprechende π -Donorkomplexe **D** anzunehmen^[36].

Die hier postulierten π -Donorkomplexe **D** stellen für die Hauptgruppenchemie ein Novum dar, doch kann das Beispiel eines ersten isolierten Alken/Aluminiumchlorid-Komplexes **E**^[38] als wichtiger Hinweis auf derartige Wechselwirkungen verstanden werden.



Die Identifizierung der Thermolyseprodukte von Si-dimethylsubstituierten 2-Silazetidinen durch Ito zeigt die vollständige Retention der Konfiguration an der C–C-Einheit der SiNCC-Vierringe an. Demnach bilden sich aus den *anti*- die *E*-, aus den *syn*-Isomeren die *Z*-Alkene. Ito erklärt dies als Folge einer konzertiert verlaufenden $[2_s + 2_a]$ -Cycloreversionsreaktion^[11] (Schema 2, Weg A). Unsere Ergebnisse sind dazu unterschiedlich, denn die Isomerenmischung *syn/anti*-**16** (Verhältnis $\approx 2:1$) führt zur Bildung des Alkens **23** im Verhältnis *Z*:*E* = 40:60; d.h. die Cycloreversion verläuft *nicht* unter Retention der Konfiguration. Eine Erklärung hierfür liegt möglicherweise in der SiCl₂-Funktionalität der Si–N-Vierringe begründet, da diese die Ausbildung zwitterionischer oder diradikalischer Intermediate als Silanimin/Alken-Vorstufe begünstigt^[15,32]; diese werden wiederum durch den Einfluß von Silicium- α - und - β -Effekt stabilisiert, so daß eine Äquilibrierung der Konfigurationen an der CC-Bindung erfolgen kann (Schema 6, am Beispiel von *syn*-**16**).

Schema 6. Mehrstufig verlaufende Cycloreversionsreaktion von 2-Silazetidin *syn*-**16** in Silanimin und Alken (Np = Neopentyl)



Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in trockenen, entgasten Lösungsmitteln und unter Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Die Reaktionsprodukte wurden durch ihre Massen- und NMR-Spektren (¹H, ¹³C, ²⁹Si) identifiziert. 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-Analysetechnik. Zu NMR-Untersuchungen wurden die Proben in CDCl₃ als Lösungsmittel und internen Standard (²⁹Si: TMS) vermessen. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Resonanzsignale erfolgte unter Nutzung des DEPT-Meßverfahrens (¹H-entkoppelt). – Für die Auftrennung und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte standen Geräte zur Verfügung, die in früheren Arbeiten detailliert beschrieben wurden^[6].

LitBu (1.7 M Lösung in *n*-Pentan) und Trichlorvinylsilan sind im Handel erhältlich. Die Iminen **2–5**^[12] und **6–10**^[13] wurden in Anlehnung an Literaturverfahren dargestellt. Als Lösungsmittel wird zur Synthese von **2–5** Toluol statt Benzol verwendet. Zur Darstellung von **5** wird die Reaktionsmischung in Ergänzung zur Originalvorschrift 10 Tage unter Rückfluß erhitzt.

Cycloadditionsreaktionen von 1 mit Ket- und Aldiminen: Zu einer Lösung von Trichlorvinylsilan in Pentan wird bei -78°C eine 1.7 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan getropft und eine weitere Stunde bei dieser Temp. gerührt. Danach läßt man die Mischung langsam erwärmen und gibt das Imin, gelöst in wenig Pentan, bei der in Tab. 3 angegebenen Temperatur zu. Die Mischung wird nach Erwärmung auf Raumtemp. weitere 16 h gerührt und das ausgefallene Lithiumchlorid über eine D4-Schutzgasfritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat abdestilliert, **15** und **16** werden im Ölpumpenvakuum destilliert. **11** und **12** werden ohne weitere Reinigung spektroskopisch charakterisiert. Die Synthesebedingungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Synthese von 2-Silazetidinen

| H ₂ C=CHSiCl ₃ [mL/mmol] | <i>t</i> BuLi [mL/mmol] | Pentan [mL] | Imin [g/mmol] | Zugabe- temperatur [°C] | Produkte [Ausbeute in g/%] |
|---|----------------------------|----------------|------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 3.9/30.7 | 18.0/30.6 | 500 | 2/7.3/30.5 | -20 | 11/11.6/90 |
| 1.2/9.4 | 5.5/9.4 | 200 | 3/2.1/9.4 | -20 | 12/2.5/65 |
| 1.2/9.4 | 5.5/9.4 | 200 | 4/2.2/9.4 | -20 | 4/0.5/23 |
| | | | | | 14/0.7/30 |
| 0.6/4.7 | 2.7/4.6 | 200 | 5/1.0/4.6 | -10 | 5/0.8/80 |
| 4.6/36.2 | 21.3/36.2 | 200 | 6/5.8/36.0 | -20 | 6/0.9/16 |
| | | | | | 6a/0.6/8 |
| | | | | | 15/8.8/71 |
| 3.2/25.2 | 14.8/25.2 | 200 | 7/4.6/31.2 | -20 | 7/0.1/2 |
| | | | | | 7a/0.5/8 |
| | | | | | 16/4.2/51 |
| 2.2/17.3 | 10.0/17.0 | 250 | 8/3.8/17.7 | -10 | 8/2.0/53 |
| 2.9/22.8 | 13.2/22.4 | 250 | 9/3.4/22.5 | -10 | 9/1.0/29 |
| | | | | | 9a/0.5/11 |
| 2.2/17.3 | 10.0/17.0 | 200 | 10/3.1/17.1 | -20 | 10/0.6/19 |
| | | | | | 10a/1.4/34 |

Spektroskopische Charakterisierung

1-tert-Butyl-2,2-dichlor-3-neopentyl-4,4-diphenyl-2-silazetidid (**11**): ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.7–7.1$ (m, 10H, Ph); 2.84

(1 H) [dd, 1 H, 3-H, $^3J(\text{H-H}) = 11.7, 3.4 \text{ Hz}$]; 1.6–1.1 (m, 2 H, CH_2); 0.87 (s, 9 H, CH_2-tBu); 0.67 (s, 9 H, $\text{N}-t\text{Bu}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.14 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.00, 141.47$ (Ph, *i-C*); 130.41, 129.12, 128.38, 127.74, 127.12, 126.77 (Ph, CH); 74.99 (C-4); 54.14 [N–C(CH_3) $_3$]; 48.83 (C-3); 40.42 (CH_2); 31.00 [NC(CH_3) $_3$]; 30.22 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 29.40 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (53.64 MHz, CDCl_3): $\delta = -16.55$. – MS (EI), *m/z* (%): 419 [M^+] (0.7); 404 [$\text{M} - \text{CH}_3$] (3); 362 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (39); 308 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (100); 306 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{HC}(\text{CH}_3)_2$] (63); 222 [$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (79); 180 [Ph_2CN^+] (51); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (59).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NSi}$ (420.5)

Ber. C 65.70 H 7.43 Cl 16.86 N 3.33 Si 6.68

Gef. C 66.07 H 7.86 Cl 16.39 N 3.43 Si 6.84

2,2-Dichlor-1-isopropyl-3-neopentyl-4,4-diphenyl-2-silaazetidindin (12): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5-7.2$ (m, 10H, Ph); 3.09 [dd, 1 H, 3-H, $^3J(\text{H-H}) = 10.7, 4.4 \text{ Hz}$]; 2.94 [sept, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{H-H}) = 6.4 \text{ Hz}$]; 1.8–1.2 (m, 2 H, CH_2); 1.15 [d, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{H-H}) = 6.8 \text{ Hz}$]; 0.83 (s, 9 H, CH_2-tBu); 0.54 [d, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{H-H}) = 6.8 \text{ Hz}$]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.14 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.20, 141.98$ (Ph, *i-C*); 129.41, 128.08, 127.76, 127.33, 127.11, 126.80 (Ph, CH); 74.37 (C-4); 45.24, 45.02 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, C-3]; 40.46 (CH_2); 30.33 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 29.39 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 24.31, 23.64 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (53.64 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.77$. – MS (EI), *m/z* (%): 405 [M^+] (34); 390 [$\text{M} - \text{CH}_3$] (13); 362 [$\text{M} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$] (100); 348 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (40); 306 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$] (81); 222 [$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (51); 167 [Ph_2CH^+] (67); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (93).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NSi}$ (406.5)

Ber. C 65.01 H 7.19 Cl 17.44 N 3.45 Si 6.91

Gef. C 65.51 H 7.02 Cl 17.60 N 3.18 Si 6.00

9-(3,3-Dimethylbutyliden)fluoren (14): MS (EI), *m/z* (%): 248 [M^+] (42); 191 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (82); 165 [C_9H_9] (35); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (100).

anti/syn-1-tert-Butyl-2,2-dichlor-3-neopentyl-4-phenyl-2-silaazetidindin (anti/syn-15): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5-7.0$ (m, 10H, Ph); 4.74 [d, 1 H, 4-H, $^3J(\text{H-H}) = 8.8 \text{ Hz}$, *syn-15*]; 3.96 [d, 1 H, 4-H, $^3J(\text{H-H}) = 4.4 \text{ Hz}$, *anti-15*]; 2.52 [ddd, 1 H, 3-H, $^3J(\text{H-H}) = 12.7, 8.8, 2.9 \text{ Hz}$, *syn-15*]; 1.9–1.1 [m, 5H, CH_2 (*syn-15*), $\text{C}^3\text{H}-\text{CH}_2$ (*anti-15*)]; 1.02 (s, 9 H, CH_2-tBu , *syn-15*); 0.96 (s, 9 H, CH_2-tBu , *anti-15*); 0.74 (s, 9 H, $\text{N}-t\text{Bu}$, *syn-15*); 0.76 (s, 9 H, $\text{N}-t\text{Bu}$, *anti-15*). – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.14 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.37$ (Ph, *i-C*, *anti-15*); 142.55 (Ph, *i-C*, *syn-15*); 128.30, 127.98, 127.70, 127.23, 127.13, 126.46 (Ph, CH); 65.10 (C-4, *anti-15*); 61.97 (C-4, *syn-15*); 52.32 [N–C(CH_3) $_3$]; 43.90 (C-3, *anti-15*); 41.99 (CH_2 , *anti-15*); 39.73 (CH_2 , *syn-15*); 37.60 (C-3, *syn-15*); 30.40 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 30.21 [N–C(CH_3) $_3$, *anti-15*]; 30.13 [N–C(CH_3) $_3$, *syn-15*]; 29.82 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *anti-15*]; 29.42 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *syn-15*]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (53.64 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.76$ (*anti-15*); -18.61 (*syn-15*). – MS (EI), *m/z* (%): 343 [M^+] (6); 328 [$\text{M} - \text{CH}_3$] (100); 286 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (6); 272 [$\text{M} - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (11); 230 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (38); 154 [$\text{C}_3\text{H}_6\text{NSiCl}_2$] (30); 91 [C_7H_7] (11); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (90).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{NSi}$ (344.4)

Ber. C 59.29 H 7.90 Cl 20.59 N 4.07 Si 8.15

Gef. C 59.07 H 7.82 Cl 20.46 N 4.01 Si 8.10

anti/syn-2,2-Dichlor-1-isopropyl-3-neopentyl-4-phenyl-2-silaazetidindin (anti/syn-16)^[19]: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.7-7.1$ (m, 5H, Ph); 4.0–3.8 (m, 1H, 4-H); 3.4–3.0 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 1.5–0.6 [m, 18H, $\text{C}^3\text{H}-\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, *tBu*]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.14 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.2, 141.94, 139.61, 117.28, 115.61$ (quartäre C); 128.62, 128.54, 128.17, 127.88, 127.64, 127.39, 127.32, 127.06,

126.56, 126.10, 125.27 ($\text{CH}_{\text{aromat}}$); 65.32 (C-4, *anti-16*); 62.53 (C-4, *syn-16*); 47.96, 46.59, 38.23, 37.48 (C-3, *anti-16*, *syn-16*); 44.80, 44.52, 44.00 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 42.11 (CH_2 , *anti-16*); 39.41 (CH_2 , *syn-16*); 29.63 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *anti-16*]; 29.37 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *syn-16*]; 23.23, 22.84, 22.22, 21.59, 21.44, 20.78 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (53.64 MHz, CDCl_3): $\delta = -19.86$ (*syn-16*), -19.60 (*anti-16*). – MS (EI), *m/z* (%): 329 [M^+] (35); 314 [$\text{M} - \text{CH}_3$] (79); 286 [$\text{M} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$] (10); 272 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (99); 230 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$] (36); 148 [$\text{PhCH}=\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$] (27); 91 [C_7H_7] (100); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (32).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NSi}$ (330.4)

Ber. C 58.17 H 7.63 Cl 21.46 N 4.24 Si 8.50

Gef. C 58.04 H 7.70 Cl 21.52 N 4.13 Si 8.54

tert-Butyl(2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)amin (6a): $^{13}\text{C-NMR}$ (25.14, CDCl_3): $\delta = 145.84, 127.73, 127.03, 125.91$ (Ph); 65.98 (N–CH); 50.90 [N–C(CH_3) $_3$]; 35.01 [$\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 30.25 [N–C(CH_3) $_3$]; 27.26 [$\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$]. – MS (CI), *m/z* (%): 220 [$\text{M} + \text{H}^+$] (22); 162 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (58); 106 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (100).

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyl)isopropylamin (7a): $^{13}\text{C-NMR}$ (25.14 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.53, 128.86, 127.27, 126.37$ (Ph); 69.54 (N–CH); 45.88 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 34.52 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 27.14 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 24.58, 21.80 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. – MS (CI), *m/z* (%): 206 [$\text{M} + \text{H}^+$] (30); 148 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (100).

tert-Butyl[1-(2-furyl)-2,2-dimethylpropyl]amin (9a): $^{13}\text{C-NMR}$ (25.14 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.19, 109.25, 105.17$ (Furyl, ein Signal überlagert); 58.79 (N–CH); 49.83 [N–C(CH_3) $_3$]; 34.66 [$\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 29.06 [N–C(CH_3) $_3$]; 26.24 [$\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – MS (CI), *m/z* (%): 210 [$\text{M} + \text{H}^+$] (1); 152 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (32); 96 [$(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{CHNH}_2$] (100).

N-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyl)anilin (10a): $^{13}\text{C-NMR}$ (25.14 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.23, 140.66, 128.76, 128.20, 127.44, 126.58, 116.98, 113.29$ (2 Ph); 67.19 (N–CH); 34.56 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 26.80 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – MS (CI), *m/z* (%): 240 [$\text{M} + \text{H}^+$] (28); 224 [$\text{M} - \text{CH}_3$] (3); 182 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (100).

3-Amino-2,2-dimethylbutan (20)^[22]: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 55.62$ (N–CH); 34.62 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 25.67 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 18.71 (NCH– CH_3).

Durchführung von Thermolysereaktionen mit 2-Silaazetidinen: 0.5–3 g des Silaazetidins werden in Substanz oder mit Fängerrea-

Tab. 4. Thermolyse von 2-Silaazetidinen

| Cycloaddukte | Temperatur [°C] | Lösungsmittel | Fänger ^[a] | Produkte |
|--------------|-----------------|---------------|-----------------------|----------|
| 11 | 100 | -- | -- | -- |
| | 150 | -- | -- | -- |
| | 200 | -- | Anthracen | 22,26 |
| | 200 | -- | MTS | 22 |
| | 200 | Toluol | -- | 22,26 |
| 12 | 100 | -- | -- | -- |
| | 200 | -- | -- | 22 |
| 15 | 100 | -- | -- | -- |
| | 200 | -- | -- | -- |
| 16 | 100 | -- | -- | -- |
| | 200 | Toluol | -- | 23 |

^[a] MTS = Methoxytrimethylsilan.

genzien und Toluol als Lösungsmittel i. Vak. in einer Glasampulle eingeschmolzen und 48 h auf die in Tab. 4 angegebene Temp. erwärmt. Danach kühlt man langsam ab, öffnet die Ampulle und analysiert die Produktmischung GC/MS-analytisch. Nach Destillation unter reduziertem Druck werden die einzelnen Fraktionen NMR-spektroskopisch untersucht. In Tab. 4 sind die Thermolysebedingungen und die Reaktionsprodukte zusammengestellt.

Spektroskopische Charakterisierung der Thermolyseprodukte

4,4-Dimethyl-1,1-diphenyl-1-penten (22): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.7-7.1$ (m, 10H, Ph); 6.24 [t, 1H, =CH-CH₂, $^3J(\text{H-H}) = 7.8$ Hz]; 2.07 [d, 2H, =CH-CH₂, $^3J(\text{H-H}) = 7.8$ Hz]; 0.95 (s, 9H, *t*Bu). - $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.09, 142.82, 140.40$ (Ph, *i-C* + *Pb_2C*=); 130.05, 128.09, 128.06, 127.15, 126.76, 126.75 ($\text{CH}_{\text{aromat}}$); 128.39 (=CH-); 43.31 (CH_2); 31.36 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 29.56 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. - MS (EI), *m/z* (%): 250 [M^+] (11); 193 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (86); 115 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{C}_6\text{H}_6$] (100); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (10).

(E/Z)-4,4-Dimethyl-1-phenyl-1-penten (E/Z-23): $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 138-125$ (div. C_{aromat}); 47.55 (CH_2 , *E-23*); 41.95 (CH_2 , *Z-23*); 31.32 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *E-23*]; 31.00 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *Z-23*]; 29.36 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *E-23*]; 29.25 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *Z-23*]. - MS (EI), *m/z* (%): 174 [M^+] (16); 159 [$\text{M} - \text{CH}_3$] (3); 117 [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (58); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (100).

[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]dichlormethoxysilan (25): MS (EI), *m/z* (%): 258 [$\text{M} - \text{CH}_3$] (58); 238 [$\text{M} - \text{Cl}$] (100); 202 [$\text{M} - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] (15); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (14).

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dichlor-4,4-diphenyl-2-sila-1,3-diazetid (26): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.8-7.2$ (m, Ph); 0.86 (s, *t*Bu). - $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.84$ (Ph, *i-C*); 130.68, 127.77, 127.24 (Ph, CH); 86.47 ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}_2$); 52.94 [$\text{N} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 30.80 [$\text{N} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$]. - $^{29}\text{Si-NMR}$ (53.64 MHz, CDCl_3): $\delta = -45.40$. - MS (EI), *m/z* (%): 406 [M^+] (1); 391 [$\text{M} - \text{CH}_3$] (1); 348 [$\text{M} - \text{HC}(\text{CH}_3)_3$] (9); 334 [$\text{M} - \text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (32); 182 [$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}_2$] (100); 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (38).

^[1] XXII. Mitteilung: N. Auner, A. Wolff, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 575-580, voransteht.

^[2] N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *558*, 55-86.

^[3] N. Auner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 275-296; N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, N. Sewald, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 425-426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 444-445.

^[4] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1172-1173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1151-1152.

^[5] A. Wolff, Dissertation, Technische Universität München, **1991**.

^[6] N. Auner, C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 909-920. Dieser Befund ist nicht überraschend, da auch für andere analog aufgebaute Si-O-Vierringverbindungen nur über eine geringe thermische Stabilität berichtet wird^[7].

^[7] G. Märkl, M. Horn, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1477-1480; W. Ando, A. Sekiguchi, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6830-6831; N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 141-177; N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1468-1474; A. G. Brook, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, D. W. Hughes, K. Vorspohl, *Organometallics* **1987**, *6*, 1246-1256; D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 167-168; C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 29-41; M. Ishikawa, T. Fuchikami, M. Kumada, *ibid.* **1978**, *149*, 37-48.

^[8] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3505-3517; N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *ibid.* **1981**, *114*, 3518-3532; N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 1055-1061; N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *ibid.* **1987**, *42*, 1062-1074; N. Wiberg, H. Köpf, *Chem. Ber.* **1987**, *120*,

653-655; N. Wiberg, S. Wagner, G. Fischer, *ibid.* **1991**, *124*, 1981-1983.

^[9] $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{tBu}$ reagiert mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NMe}$ zum [4+2]- (20%) und [2+2]-Cycloaddukt (35%): P. R. Jones, persönliche Mitteilung; P. R. Jones, S. N. Uang, XXII. Organosilicon Symposium, Abstract F 5.

^[10] K. Tamao, Y. Nakagawa, Y. Ito, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3438-3439.

^[11] K. Tamao, Y. Nakagawa, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 218-221.

^[12] I. Moretti, G. Torre, *Synthesis* **1970**, 141.

^[13] S. Dayagi, Y. Degani in *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (Hrsg.: S. Patai), Interscience Publishers, London-New York-Sydney-Toronto, **1970**, S. 64; N. H. Cromwell, R. D. Brown, C. E. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 312-315; A. Hantzsch, O. Schwab, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 822-839.

^[14] C. G. McCarty in *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (Hrsg.: S. Patai), Interscience Publishers, London-New York-Sydney-Toronto, **1970**, S. 371f.

^[15] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, *Organometallics* **1992**, *11*, 1137-1146.

^[16] W. T. Brady, C. H. Shieh, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2499-2502.

^[17] Anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen an der Reaktionslösung vor und nach der Aufarbeitung wird nachgewiesen, daß 13 thermolabil ist und bereits vor der Destillation der „Zersetzung“ nach Schema 1 unterliegt. Versuche zur schonenden Erzeugung von $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{NtBu}$ werden derzeit von uns durchgeführt.

^[18] Die bevorzugte Entstehung der sterisch und thermodynamisch weniger günstigen *syn*-Isomeren steht im Gegensatz zu den Stereoisomerenverhältnissen in den [2+2]-Cycloaddukten von 1 mit 1,3-Cyclohexadien^[15] und mit Butadien^[5].

^[19] Das *syn/anti*-Isomergemisch 16 ist nach spektroskopischen Untersuchungen geringfügig durch zwei weitere, zu 16 nicht isomere Verbindungen verunreinigt, die nicht abgetrennt und auch nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnten. Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen folgt, daß beide Verbindungen Si-haltig sind; eine Verunreinigung enthält das Strukturelement $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [$\delta(\text{Si}-\text{CH}=\text{CH})$ 115.56, $\delta(\text{Si}-\text{CH}=\text{CH})$ 165.39, $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 35.4, $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 28.40]. Die zweite Verunreinigung wird durch je zwei aliphatische CH- und CH_2 -Gruppen charakterisiert.

^[20] H. Gilman, R. H. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1265-1270; F. A. Davis, P. A. Mancinelli, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 398-399.

^[21] Die Art der Reaktionsführung erlaubt primär nur die Bildung der Lithiumamide. Die CI-Massenspektren zeigen jedoch Molekül-Ionen-Peaks für X = H. Offensichtlich schließen sich in einem raschen Folgeschritt Ummetallierungs- oder Hydrolysereaktionen an.

^[22] H. Eggert, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3710-3718; J. G. Batchelor, *J. Magn. Reson.* **1977**, *28*, 123-132.

^[23] U. Klingebiel, A. Meller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1976**, *31*, 1545.

^[24] C. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 614-615.

^[25] G. Parrinello, R. Mülhaupt, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1772-1779.

^[26] A. W. Weingartner, Dissertation, Technische Universität München, **1992**.

^[27] H. Staudinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *356*, 51-123; H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 1035-1041.

^[28] J. Pacansky, J. S. Chang, D. W. Brown, W. Schwarz, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2233-2234.

^[29] J. L. Luche, H. B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *38*, 2260-2261.

^[30] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780-784; D. J. Ager, *Synthesis* **1984**, 384-398; H. Sakurai, K. I. Nishiwaki, M. Kira, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4193-4196.

^[31] T. Konakahara, Y. Takagi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2073-2076.

^[32] Vergleichbare zwitterionische Intermediate werden im Verlauf von Umlagerungsreaktionen von Monosilacyclobutanen in Silacyclohexene bzw. offenkettige Produkte diskutiert^[15]; unter günstigen Voraussetzungen lassen sich die 1,4-Dipole sogar mit Thiophenol abfangen: W. Ziche, N. Auner, J. Behm, *Organometallics* **1992**, *11*, 2494-2499.

^[33] Der Weg zur Bildung stereoisomerer 2-Silaazetidine wird mit einer der möglichen Konfigurationen des carbanionischen Kohlenstoffs dargestellt; für die zweite ist die Argumentation analog und führt zum gleichen Ergebnis.

- ^[34] Eine zusammenfassende Deutung unserer experimentellen Ergebnisse ist derzeit in Vorbereitung.
- ^[35] N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 35–41.
- ^[36] In Einklang hiermit steht der experimentelle Befund, daß die substratfreie Bildung von Dichlorneopentylsilaethen aus $\text{Cl}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2/\text{Li}t\text{Bu}$ (d.h. die LiCl-Abspaltung) und dessen definierte Weiterreaktion zu Tetrachlor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan in *n*-Pentan praktisch nicht erfolgt^[2]. Erst durch Zusatz von Triethylamin zur Reaktionsmischung wird die Si=C-Dimerisierung (Disilacyclobutanbildung) alleiniger Reaktionsweg^[37].
- ^[37] N. Auner, R. Gleixner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 33–56.
- ^[38] H. Schnöckel, M. Leimkühler, R. Lotz, R. Mattes, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 929–930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 921–922; C. Dohmeier, R. Mattes, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 358–359.

[323/92]