

SILICIUMVERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

XXVI *. NEUARTIGE SECHSRINGE DURCH PHOTOLYSE VON HEXA-*t*-BUTYLCYCLOTRISILAN IN GEGENWART VON NITRILEN

MANFRED WEIDENBRUCH*, ANNEMARIE SCHÄFER,

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11, D-2900 Oldenburg (B.R.D.)

KARL PETERS und HANS GEORG VON SCHNERING*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, D-7000 Stuttgart (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. April 1986)

Summary

Photolysis of hexa-*t*-butylcyclotrisilane (**1**) in the presence of acetonitrile or benzonitrile yields the respective 3,6-disila-3,6-dihydropyrazines (**2**, **3**) whereas co-photolysis of **1** and pivalonitrile gives 2,2,4,5,5,6-hexa-*t*-butyl-2,5-disila-2,5-dihydropyrimidine (**5**). The X-ray structure analysis of **5** reveals a nearly planar six-membered ring with somewhat shortened Si–N, but very large Si–C bond distances within the ring. The endocyclic bond angles C–N–Si and C–Si–C display the largest deviations from 120° upwards and downwards, respectively. **2** rearranges in solution by a twofold hydrogen transfer from the methylgroups to the nitrogen atoms, to give a heterocycle with two exocyclic CC double bonds.

Zusammenfassung

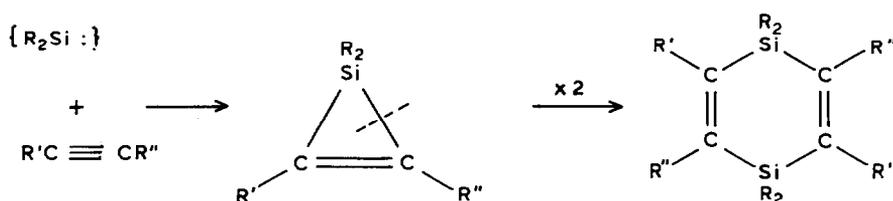
Photolyse von Hex-*t*-butylcyclotrisilan (**1**) in Gegenwart von Acetonitril oder Benzonitril liefert die entsprechenden 3,6-Disila-3,6-dihydropyrazine (**2**, **3**), während die Cophotolyse von **1** und Pivalonitril 2,2,4,5,5,6-Hexa-*t*-butyl-2,5-disila-2,5-dihydropyrimidin (**5**) ergibt. Die Röntgenstrukturanalyse von **5** zeigt einen nahezu ebenen Sechsring mit etwas verkürzten Si–N, jedoch mit erheblich verlängerten Si–C Ringbindungsabständen. Die grössten Abweichungen endocyclischer Bindungswinkel von 120° weisen C–N–Si nach oben und C–Si–C nach unten auf. Durch eine zweifache Wasserstoffübertragung von den Methylgruppen auf die

* Mitteilung XXV, siehe Ref. 1.

Stickstoffatome lagert 2 in Lösung um zu einem Heterocyclus mit zwei exocyclischen CC-Doppelbindungen.

Einführung

Die Bildung von 1,4-Disilahexadienen aus Acetylenen und Silylenen (Silandiylen) gehört zu den bestuntersuchten, aber dennoch nicht endgültig geklärten Reaktionen der Siliciumchemie [2]. Allgemein akzeptiert ist heute die primäre Bildung von Silacyclopropenen und deren σ -Dimerisation zum Disilacyclohexadienring [3,4].



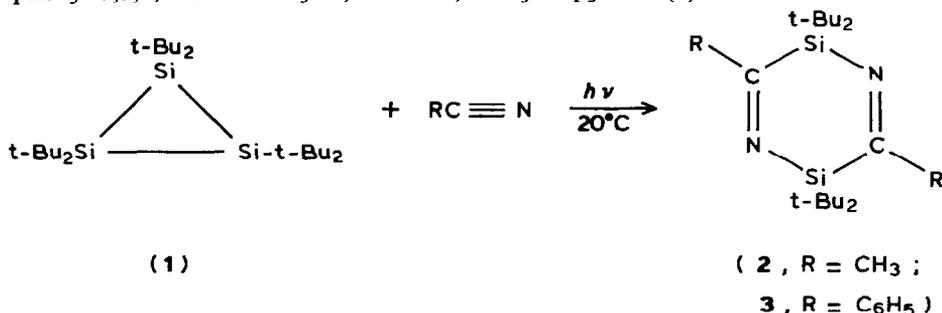
Ein alternativer Mechanismus hierzu wurde von Barton und Kilgour vorgeschlagen [5], nach dem zunächst durch Silyleninsertion in das Silacyclopropen oder durch Silylendimerisation und nachfolgende [2 + 2]Cycloaddition ein 1,2-Disilacyclobuten resultieren sollte. Umsetzung des Disilacyclobutens mit weiterem Acetylen sollte dann im Sinne einer [4 + 2]Cycloaddition das 1,4-Disilacyclohexadien ergeben. Eine Orbitalsymmetrie-Analyse der Reaktion von Silylenen mit Acetylenen macht die konzertierte Dimerisation von Silacyclopropenen wahrscheinlich [6], ohne jedoch den Alternativvorschlag [5] auszuschliessen.

Demgegenüber sind Silylenumsetzungen mit verschiedenatomigen Dreifachbindungen unseres Wissens bisher nicht untersucht worden. Wir haben deshalb die Photolyse von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von Nitrilen vorgenommen um festzustellen, ob die Polarität der CN-Dreifachbindung einen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen hat, oder ob die gleichen Produkte wie bei den analogen Acetylenumsetzungen resultieren.

Ergebnisse und Diskussion

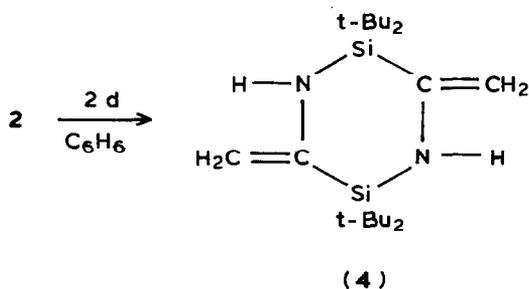
Das hochgespannte Hexa-*t*-butylcyclotrisilan (1) [7] reagiert unkatalysiert unter Öffnung einer Si-Si-Bindung zu offenkettigen Trisilanen [1] oder zu Ringinsertionsprodukten [8]. Photochemisch- oder katalytisch-induzierte Umsetzungen verlaufen dagegen offensichtlich unter gleichzeitiger Spaltung zweier Si-Si-Bindungen zum Silylen und zum Disilen, die beide als Abfangprodukte nachgewiesen werden können [7,9]. Das ist insofern bemerkenswert, als bei der Photolyse von 1 in der Matrix wohl das Disilen, nicht jedoch das Silylen zu beobachten ist [10]. Vermutlich werden zwar beide Produkte gebildet, sind allerdings nur in Anwesenheit eines Abfangreagenzes voneinander zu trennen.

Belichtung einer Lösung von 1 in n-Hexan führt in Gegenwart von Acetonitril bzw. von Benzonitril innerhalb von 2 h glatt zu 2,5-Dimethyl- (2) bzw. zu 2,5-Diphenyl-3,3,6,6-tetra-*t*-butyl-3,6-disila-3,6-dihydropyrazin (3).



Neben den gut kristallisierenden Feststoffen 2 und 3 verbleibt in der Lösung jeweils eine hochreaktive Komponente, deren versuchte Isolierung durch chromatographische Methoden oder fraktionierende Kristallisation kein Ergebnis lieferte bzw. zu einer spontanen Zersetzung führte. Es kann vermutet werden, dass es sich in Analogie zu den bisherigen Photolysen von 1 [9] dabei um instabile [2 + 2]Cycloadditionsprodukte aus dem Disilen und dem Nitril handelt. Diese Annahme ist jedoch bisher als reine Spekulation zu werten, da nicht einmal gesichert ist, ob die Ringe 2 und 3 tatsächlich aus einer (wahrscheinlichen) Silylenreaktion resultieren oder durch Cycloaddition des Nitrils mit dem Disilen und nachfolgende erneute Umsetzung mit dem Nitril gebildet werden (vgl. etwa [5]).

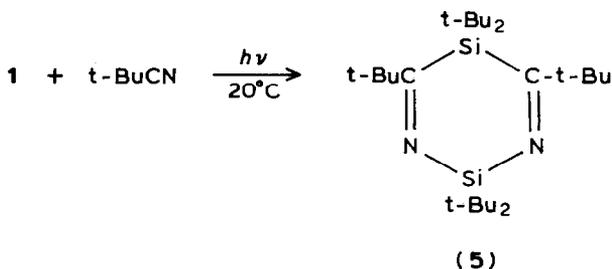
Während 3 unbegrenzt lagerfähig ist, geht 2 im festen Zustand langsam, in Lösung innerhalb von 2 d in die tautomere Form des Bis(enamins) 4 mit zwei exocyclischen CC-Doppelbindungen über.



Die Umlagerung 2 → 4 lässt sich mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren verfolgen, in denen das Singulett der Methylgruppen bei δ 2.29 ppm langsam verschwindet und durch drei neue verbreiterte Signale bei δ 3.4, 4.3 und 4.74 ppm ersetzt wird. Im Schwingungsspektrum ist 4 durch eine scharfe Bande ν(NH) bei 3330 cm⁻¹ zu erkennen. Als treibende Kraft für die Umlagerung ist die Bildung des spannungsfreien Sechsrings anzunehmen, bei dem die beiden endocyclischen CN-Doppelbindungen durch zwei exocyclische CC-Doppelbindungen ersetzt sind.

Wird 1 unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart des sterisch anspruchsvoller substituierten Pivalonitrils photolysiert, so bildet sich wiederum ein heterocyclischer Sechsring, dessen NMR-Daten allerdings nicht mit der Konstitution eines 3,6-Disila-3,6-dihydropyrazin-Derivates vereinbar sind. Vielmehr weisen die ¹H-

und ^{13}C -NMR-Spektren auf die Bildung des 2,2,4,5,5,6-Hexa-*t*-butyl-2,5-disila-2,5-dihydropyrimidins (**5**) hin.



Röntgenstrukturanalyse von **5**

Die Röntgenstrukturanalyse sichert den Konstitutionsvorschlag. In Tab. 1 sind Ortsparameter und thermische Parameter, in Tab. 2 die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Die experimentellen Daten sind in Tab. 3 (s. Experimenteller Teil) zusammengestellt. Die Konfiguration des Moleküls kann Fig. 1 entnommen werden. Die Benennung der Atome entspricht der in Tab. 1 und 2.

Das Molekül **5** besitzt die Symmetrie $2-C_2$. Die Atome des sechsgliedrigen Rings liegen praktisch in einer Ebene. Abweichungen von ± 1.5 pm rühren von einer geringfügigen gegenseitigen Verdrillung der Teile $\text{N-Si(2)-N}'$ und $\text{C-Si(1)-C}'$ längs der zweizähligen Achse her (1°). Dieses spricht, zusammen mit den vergleichsweise kurzen [11] Abständen Si-N 171.2 pm, für merkliche π -Wechselwirkungen zwischen N und Si. Im gegenüberliegenden Teil des Rings sind andererseits die Bindungen Si-C 200.5 pm durch die sterischen Einflüsse der Substituenten erheblich verlängert. Sowohl durch die ungleichmässige Verteilung

TABELLE 1

ORTSPARAMETER ($\times 10^4$); ISOTROPE TEMPERATURKOEFFIZIENTEN $U_{(\text{equiv})}$ ($\times 10^{-1}$) (pm 2)

| Atom | x | y | z | U |
|-------|---------|----------|---------|---------|
| Si(1) | 5000 | 3536(1) | 2500 | 37(1)* |
| Si(2) | 5000 | 519(1) | 2500 | 34(1)* |
| N | 4197(1) | 1367(2) | 2525(1) | 39(1)* |
| C | 4106(2) | 2465(2) | 2549(2) | 35(1)* |
| C(1) | 4427(2) | 4431(3) | 1357(2) | 60(1)* |
| C(11) | 4445(5) | 3722(4) | 604(3) | 106(4)* |
| C(12) | 3520(4) | 4753(10) | 1042(5) | 296(7)* |
| C(13) | 4896(5) | 5546(4) | 1373(4) | 137(4)* |
| C(2) | 5548(2) | -347(2) | 3618(2) | 45(1)* |
| C(21) | 4872(3) | -1113(3) | 3718(3) | 77(2)* |
| C(22) | 6304(3) | -1116(3) | 3709(3) | 77(2)* |
| C(23) | 5928(3) | 517(3) | 4417(2) | 70(2)* |
| C(3) | 3251(2) | 2787(2) | 2621(2) | 48(1)* |
| C(31) | 3301(3) | 2118(4) | 3439(3) | 92(3)* |
| C(32) | 2454(2) | 2307(4) | 1757(3) | 87(2)* |
| C(33) | 3081(3) | 4068(3) | 2719(3) | 84(2)* |

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) (mit Standardabweichungen)

| | | | |
|------------------|----------|------------------|----------|
| Si(1)–C | 200.5(3) | Si(1)–C(1) | 194.8(3) |
| Si(2)–N | 171.2(2) | Si(2)–C(2) | 190.0(3) |
| N–C | 127.2(3) | C–C(3) | 158.3(5) |
| C–Si(1)–C(1) | 109.3(1) | C–Si(1)–C(a) | 104.5(2) |
| C(1)–Si(1)–C(a) | 108.3(1) | C–Si(1)–C(1a) | 108.3(1) |
| C(1)–Si(1)–C(1a) | 116.4(2) | N–Si(2)–C(2) | 107.0(1) |
| N–Si(2)–N(a) | 110.8(2) | C(2)–Si(2)–N(a) | 107.5(1) |
| N–Si(2)–C(2a) | 107.5(1) | C(2)–Si(2)–C(2a) | 116.9(2) |
| Si(2)–N–C | 132.6(2) | Si(1)–C–N | 119.7(2) |
| Si(1)–C–C(3) | 128.8(2) | N–C–C(3) | 111.5(2) |

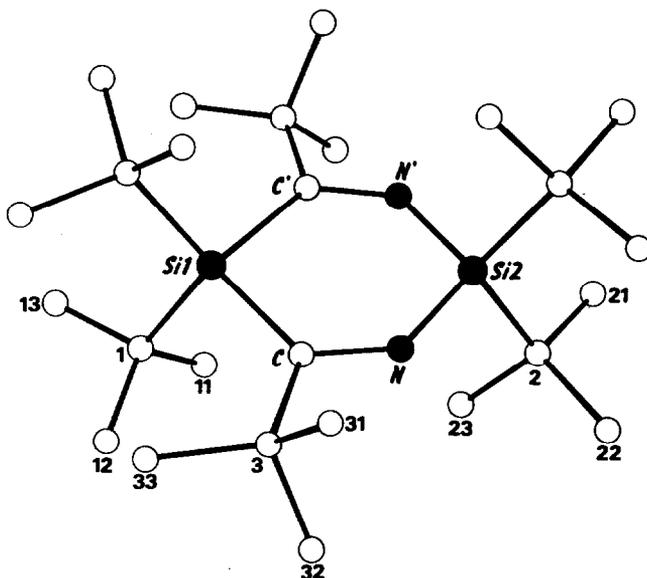


Fig. 1. Molekül 5 mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2. Die Wasserstoffatome sind weggelassen.

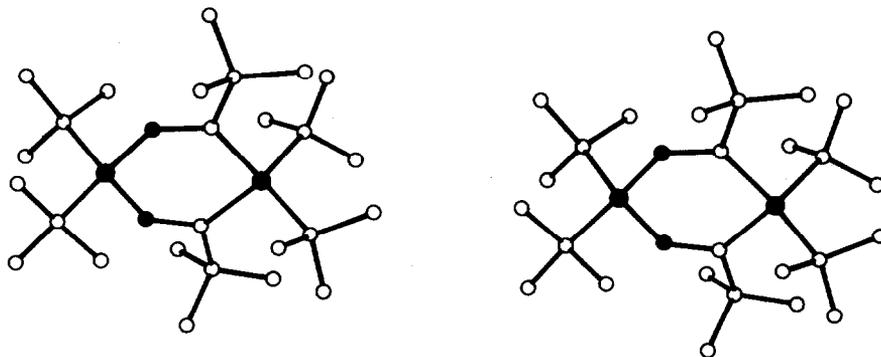


Fig. 2. Stereopaar des Moleküls 5.

der π -Bindungen über den Teil C–N–Si(2)–N'–C' als auch durch die Anhäufung der sperrigen Substituenten im Teil C–Si(1)–C' beziehungsweise deren Fehlen an den N-Atomen weichen die Bindungswinkel teilweise erheblich von 120° ab, nämlich N/Si(2)/N' 110.8, Si(2)/N/C 132.6, N/C/Si(1) 119.7 und C/Si(1)/C' 116.4°. Starke Verzerrungen finden sich auch, ebenfalls bedingt durch sterische Einflüsse, bei den beiden Exowinkeln (111.5 und 128.8°) an den C-Atomen.

In den letzten Jahren sind mehrere Beispiele dafür bekannt geworden, dass in Heterocyclen mit Silicium als Ringglied bei sterischer Überladung die SiC-Ringbindung am leichtesten aufgeweitet werden kann. So wurden etwa in 1,2-Disilacyclobutanen SiC-Bindungsabstände von 200 pm [12] ermittelt, in einem 1,2-Disilaoxetan wies dieser Abstand gar 203 pm auf [9]. Die leichte Dehnbarkeit von Si–C-Ringbindungen mag vielleicht auch die zunächst schwer zu verstehende Tatsache begründen, dass im Falle der Reaktion von **1** mit Acetonitril bzw. Benzonitril die Pyrazin-Derivate **2** und **3** gebildet werden, während im Falle der Umsetzung mit Pivalonitril trotz der Nachbarschaft von vier sperrigen *t*-Butylgruppen das Pyrimidin-Derivat **5** resultiert.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. ¹H-NMR und ¹³C-NMR (in C₆D₆): Bruker WP80; Massenspektren: Varian-MAT 212; IR-Spektren: Beckman 4220. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, Engelskirchen, durch. Die Belichtungen wurden mit der Heraeus Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 vorgenommen.

*3,3,6,6-Tetra-*t*-butyl-2,5-dimethyl-3,6-disila-3,6-dihydropyrazin (2)*

Eine Lösung von 1.0 g (2.3 mmol) **1** und 0.2 g (4.9 mmol) Acetonitril in 80 ml *n*-Hexan wurde 2 h bei Raumtemperatur belichtet. Nach dem Abtrennen des *n*-Hexans ergab Kristallisation des Rückstandes aus wenig Pentan 0.32 g (74% Ausbeute bezogen auf Di-*t*-butylsilylen) gelbe Kristalle von **2**; Fp. 120–128°C (bei dieser Temperatur tritt bereits langsame Umlagerung in **4** auf). ¹H-NMR; δ 1.15 (s, 18H); 2.29 (s, 3H). IR (cm⁻¹): 1600vs; 1565w. MS: $m/z = 366$ (M^+ , 10%); 351 (15), 309 (100), 283 (80), 253 (50), 241 (47). Gef.: C, 65.37; H, 11.55; N, 7.51. C₂₀H₄₂N₂Si₂ (366.74) ber.: C, 65.50; H, 11.54; N, 7.64%.

Umlagerung 2 → 4

Zweitägiges Stehen einer gesättigten Lösung von **2** in Benzol ergab farblose Kristalle von **4** (100%), Fp. 143–145°C. ¹H-NMR: δ 1.1 (s, 18H); 3.4 (1H, sehr verbreitert, NH); 4.3 (1H, breit); 4.74 (1H, breit). ¹³C-NMR: δ 21.4 (C_q), 28.7 (C_p); 100.4 (=CH₂). Aufgrund der geringen Löslichkeit waren die C(-Ring)Kerne nicht zu beobachten. IR (cm⁻¹): 3300 (ν (NH)), 1605s, 1565vs. MS: $m/z = 366$ (M^+ , 9), 351 (2), 309 (100), 283 (62), 253 (26), 241 (24).

*3,3,6,6-Tetra-*t*-butyl-2,5-diphenyl-3,6-disila-3,6-dihydropyrazin (3)*

Belichtung von 0.50 g (1.2 mmol) **1** und 0.24 g (1.4 mmol) Benzonitril in 80 ml *n*-Hexan ergab nach 2 h bei 20°C und einer Aufarbeitung wie bei **2** 0.13 g hellgelbe Kristalle von **3** (45%), Fp. 259–263°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.075 (s, 18H); 7.625 (m, 5H). IR (cm⁻¹): 1605s, 1585s, 1570vs. MS: $m/z = 490$ (M^+ , 10), 433 (31),

TABELLE 3
KRISTALL- UND MESSDATEN VON 5

| | |
|--|---------------------------------|
| Kristallgröße (mm) | 0.25 × 0.25 × 0.75 |
| Anzahl gemessener Intensitäten | 3191 |
| Anzahl beobachteter Reflexe $F > 3\sigma(F)$ | 2836 |
| Anzahl der Struktur- faktoren deren Phasen- beziehungen zur Strukturaufklärung führten | 426 |
| R_{aniso} | 0.062 |
| Summenformel | $C_{26}H_{54}N_2Si_2$ |
| Kristallklasse | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | $C2/c$ (15) |
| Gitterkonstanten | |
| a, b, c (pm) | 1727.5(7), 1146.8(4), 1663.6(7) |
| β (°) | 119.48(3) |
| (Standardabweichungen) | |
| Moleküle/Elementarzelle | 4 |
| $d_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3}) | 1.044 |

387 (100). Gef.: C, 73.15; H, 9.25; N, 5.61. $C_{30}H_{46}N_2Si_2$ (490.88) ber.: C, 73.40; H, 9.45; N, 5.71%.

*2,2,4,5,5,6-Hexa-*t*-butyl-2,5-disila-2,5-dihydropyrimidin (5)*

1.0 g (2.3 mmol) **1** und 0.4 g (4.7 mmol) Pivalonitril in 80 ml n-Hexan lieferten nach 2 h Belichtung, Abdestillieren des n-Hexans und mehrfachem Umkristallisieren aus Pentan 0.35 g (63%) gelbe Kristalle von **5**, Fp. 272°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$: δ 1.062 (s, 18H); 1.237 (s, 18H); 1.262 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 28.9 (C_p); 31.6 (C_p); 33.0 (C_p). IR (cm^{-1}): 1590vs, ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1560m. MS: m/z 393 ($M^+ - 57$; 100%). Gef.: C, 69.06; H, 11.89; N, 6.35. $C_{26}H_{54}N_2Si_2$ (450.92) ber.: C, 69.26; H, 12.07; N, 6.21%.

Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse von 5 [13,14]

Die Verbindung **5** lag in farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scangebereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3° min^{-1} in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\theta_{\text{max}}$ 55° wurde die angegebene Anzahl beobachteter Reflexe hkl ($F > 3\sigma(F)$) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendete wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Exlipse S/250. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R -Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 Übersichten: P.P. Gaspar, in M. Jones und R.A. Moss Hrsg., *Reactive Intermediates*, John Wiley, New York, 1 (1978) 229; 2 (1981) 335; 3 (1985) 333.
- 3 W.H. Atwell und D.R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3438.
- 4 M. Ishikawa, T. Fuchikami und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) C45.
- 5 T.J. Barton und J.A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7150.
- 6 E.A. Halevi und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 129.
- 7 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 8 M. Weidenbruch und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 231.
- 9 A. Schäfer, M. Weidenbruch und S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 305.
- 10 J. Michl, persönliche Mitteilung.
- 11 Übersicht: D.A. Armitage in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982, Vol. 2, p. 1.
- 12 A.G. Brook, J.W. Harris, J. Lennon und M.E. Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 83.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51888, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 14 G.M. Sheldrick (1983) SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Univ. of Göttingen (B.R.D.).