

Preliminary communication

[2 + 1]-Cycloaddition von Tetramesityldisilen mit Phenyl Diazomethan unter Bildung neuartiger Disilaziridin-Derivate

Hermann Piana und Ulrich Schubert *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. April 1988)

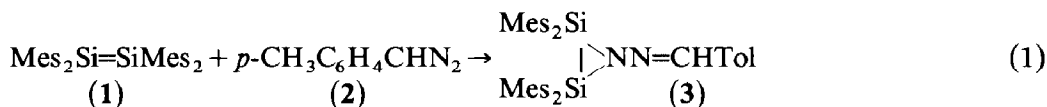
Abstract

Tetramesityldisilene (**1**) reacts with *p*-tolyl diazomethan (**2**) without losing N₂ to give a 1/1 adduct (**3**). The product was identified as a disilaziridine derivative, in which the terminal nitrogen atom of the diazo compound bridges both silicon atoms.

Disilene zeigen eine Reihe ungewöhnlicher Reaktionen, die von homologen Alkenen unbekannt sind und zu neuartigen Silicium-Verbindungen führen. Besonderes Interesse galt in den letzten Jahren der Bildung siliciumhaltiger Ringsysteme durch Cycloadditionen [1–3] und vor allem der Bindungs-Situation bei kleinen, von Disilenen abgeleiteten Ringen [4].

Von Dreiringen mit je zwei Siliciumatomen und einem Heteroatom sind Disilacyclopropane [5–7], Disilaoxirane [8,9] und Disilathirane [10] gut untersucht. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist besonders die Bildung eines Disilacyclopropanimins bei der Umsetzung von Tetra(2,6-dimethylphenyl)disilen mit (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid [7] sowie die Addition von Methylen an die Si=Si-Bindung bei der Umsetzung des gleichen Disilens mit Diazomethan [5] zu erwähnen. Über Disilaziridine ist bisher nur wenig bekannt. Phenylazid reagiert mit Tetramesityldisilen zu einem instabilen [2 + 3] Cycloaddukt, das unter Abspaltung von N₂ ein Disilaziridin ergibt [1,2].

Wir erhielten das farblose Disilaziridin-Derivat **3** überraschend bei der Umsetzung von Tetramesityldisilen [11] (**1**) mit *p*-Tolyldiazomethan (**2**) (Gl. 1) als einziges Produkt. Es ist luftempfindlich, thermisch erstaunlich stabil (Schmp. 162°C) und zeigt keinerlei Tendenz zur Abspaltung von N₂ oder zur Umlagerung in ein [2 + 3] Cycloaddukt.



Die Struktur von **3** ergibt sich eindeutig aus NMR-spektroskopischen Daten: Durch das Auftreten nur eines ^{29}Si -Signals (-54.04 ppm) kann ausgeschlossen werden, dass bei der Umsetzung von **1** mit **2** ein [2 + 3] Cycloaddukt entsteht. Die ^{29}Si -chemische Verschiebung von **3** entspricht etwa der von Tetramesityldisilathiran (-59.03 ppm) [10]. Beweisend für die Struktur von **3** ist ausserdem die Lage des Imin-Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum (150.46 ppm) bzw. des Imin-Wasserstoffatoms im ^1H -NMR-Spektrum (8.46 ppm), die beide mit einer Fünfring-Struktur nicht vereinbar wären. *N,N*-Disilylsubstituierte Hydrazone sind bekannt und haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften (z.B. $\delta(\text{CH})$ in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{CHPh}$ bei 7.85 ppm) [12]. Das Auftreten nur eines Signals für das Imin-Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatom bei Raumtemperatur deutet darauf hin, dass entweder aus sterischen Gründen nur ein Isomeres vorliegt oder die Energiebarriere für eine *cis-trans*-Isomerisierung sehr klein ist.

Während sich Tetra(2,6-dimethylphenyl)disilen mit Diazomethan unter N_2 -Abspaltung zum Disilacyclopropan umsetzt [5] und als Primärschritt der Reaktion ein 1,3-dipolarer Angriff der Diazoverbindung an die Si=Si-Bindung denkbar ist [1], scheint die sterisch anspruchsvollere Diazoverbindung **2** eine "normale" [2 + 3]-Cycloaddition zu verhindern. Wie erste weiterführende Untersuchungen gezeigt haben, reagieren Diaryldiazoverbindungen und sogar Diazosessigsäureester wie **2** (Gl. 1).

Für die von uns gefundene, ungewöhnliche [2 + 1]-Addition von Diazoverbindungen an die Si=Si-Bindung gibt es in der Chemie von Übergangsmetall-Komplexen mit M-M-Mehrfachbindungen Präzedenzfälle [13]. Für Alkene ist eine derartige Reaktionsweise mit Diazoverbindungen unbekannt.

Formal kann die Reaktion nach Gl. 1 als Addition des Nitren-artigen Stickstoffatoms von **2** an die Doppelbindung von **1** aufgefasst werden. Eine entsprechende Addition wird als Primärschritt der Umsetzung von **1** mit Phenylazid postuliert. Das dabei entstehende Disiladiazin-Derivat ist jedoch nicht stabil und lagert zum [2 + 3]-Cycloaddukt um [14]. Analog verläuft auch die Umsetzung von Tetra(2,6-dimethylphenyl)disilen mit (2,6-dimethylphenyl)isocyanid, bei der das Carben-artige Kohlenstoffatom des Isocyanids an die Si=Si-Bindung addiert wird.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem und Sauerstofffreiem Argon durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und mit Argon gesättigt.

Zu einer Lösung von 390 mg (0.73 mmol) Disilen **1** in 20 ml Pentan wird bei 0°C eine Lösung von 96 mg (0.73 mmol) Diazoverbindung **2** getropft. Man beobachtet augenblicklich einen Farbumschlag von tieforange nach hellrosa. Beim Abkühlen auf -78°C fällt ein farbloser Feststoff aus, der bei -78°C abfiltriert und mehrmals mit eiskaltem Pentan gewaschen wird, bis die Waschlösung farblos ist. Ausb. 110 mg **3** (23%), Schmp. 162°C (Zers.). Gef.: C, 79.46 ; H, 8.14 ; N, 3.72 . $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Si}_2$ (665.1) ber.: C, 79.46 ; H, 7.88 ; N, 4.21% . ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.06 (s, 15 H, *p*- CH_3), 2.49 (s, 24 H, *o*- CH_3), 6.67 (s, 8 H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 6.9 – 7.8 (m, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 8.46 (s, 1 H, CH). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 200 MHz) δ 21.09 (q, *p*- CH_3 , Mesityl), 21.28 (q, *p*- CH_3 , Toly), 24.23 (q, *o*- CH_3), 129.3 , 134.3 , 139.1 , 144.1 (C_6R_5), 150.46 (d, CH). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 90 MHz) δ -54.04 (s). MS (70 eV) *m/e* (I_{rel}) 665 (M^+ , 1), 650 ($M - \text{CH}_3$, 10), 547 ($M - \text{Mes}$, 67). UV (Pentan) λ_{max} (ϵ) 211 (52.080), 233 (sh, 26.060), 273 (14.580), 320 (sh, 5990).

Dank. Wir danken Frl. Johanna Kron für die Aufnahme des ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektrums.

Literatur

- 1 R. West, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1201.
- 2 G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 419.
- 3 M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, D. Haase und J. Martens, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) C1.
- 4 R.S. Grev und H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6577.
- 5 S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7776.
- 6 M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, T. Higuchi, K. Matsui, K. Hirotsu und J. Iyoda, *Organometallics*, 2 (1983) 174.
- 7 H.B. Yokelson, A.J. Millevolte, K.J. Haller und R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1987) 1605.
- 8 M.J. Michalczyk, R. West und J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 1525.
- 9 H.B. Yokelson, A.J. Millevolte, G.R. Gillette und R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6865.
- 10 R. West, D.J. De Young und K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4942.
- 11 M.J. Fink, M.J. Michalczyk, K.J. Haller, R. West und J. Michl, *Organometallics*, 3 (1984) 793.
- 12 Dissertation W. Schneid, Universität München, 1977. N. Wiberg, *Adv. Organomet. Chem.*, 23 (1984) 131.
- 13 M.D. Curtis, L. Messerle, J.J. D'Errico, W.M. Butler und M.S. Hay, *Organometallics*, 5 (1986) 2283.
- 14 G.R. Gillette, R. West, vorgetragen auf dem 19. Organosilicon Symposium, Baton Rouge, LA, USA, 26.-27.04.1985; zitiert in [2], Ref. 122.