

Journal of Organometallic Chemistry, 379 (1989) 217–222
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20343

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

XXXVII *. Reaktionen sterisch gehinderter Silylene mit Tri-*t*-butylsilylazid

Manfred Weidenbruch *, Brigitte Brand-Roth, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9–11, D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 11. August 1989)

Abstract

Reaction of photochemically generated di-*t*-butylsilylene with tri-*t*-butylsilyl azide (**3**) gives the silanimine $t\text{-Bu}_2\text{Si}=\text{NSi-t-Bu}_3$ and its decomposition product (**6**), both of which have been previously obtained by an independent route. Analogously dimesitylsilylene reacts with **3** to give the corresponding silanimine (**7**) which, however, spontaneously rearranges to form the isomeric silacyclobutene derivative (**8**) as shown by the X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von photochemisch erzeugtem Di-*t*-butylsilylen mit Tri-*t*-butylsilylazid (**3**) ergibt das Silanimin $t\text{-Bu}_2\text{Si}=\text{NSi-t-Bu}_3$ und dessen Zersetzungsprodukt **6**, die beide bereits auf anderem Wege erhalten worden waren. Analog reagiert Dimesitylsilylen mit **3** zum entsprechend substituierten Silanimin **7**, das jedoch spontan zum isomeren Silacyclobuten-Derivat **8** umlagert. Der Aufbau von **8** ist durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Einführung

Di-*t*-butylsilylen **2** kann photolytisch aus Hexa-*t*-butylcyclotrisilan (**1**) [2], aus 1,1-Di-*t*-butyl-*trans(cis)*-2,3-dimethylsiliran [3] oder aus Diazido-di-*t*-butylsilan [4] erzeugt und durch [2 + 1]-Cycloadditionen an Mehrfachbindungen abgefangen

* Mitteilung XXXVI, siehe Ref. 1.

werden. So reagiert **2** mit Acetylenen [5], Nitrilen [6] oder Phospha-alkinen [7] glatt zu dreigliedrigen Ringen oder deren Folgeprodukten.

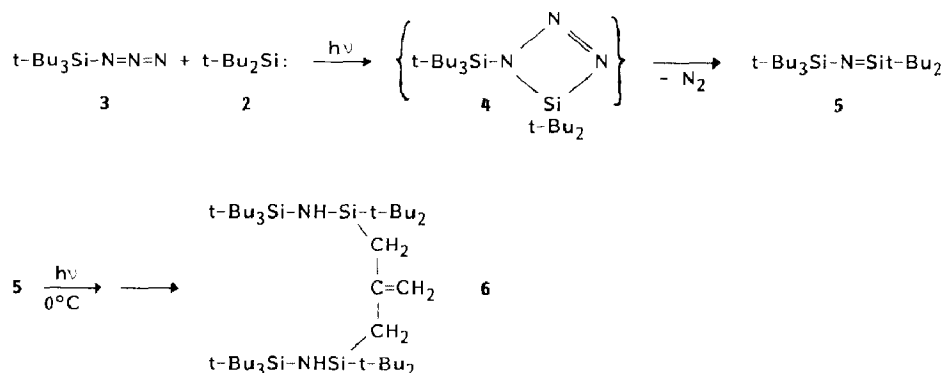
Mit kumulierten Mehrfachbindungen sollten sowohl [2 + 1]- als auch [3 + 1]-Cycloadditionen möglich sein. Um dieses zu testen, haben wir **2** und das ebenfalls raumerfüllend substituierte Dimesitylsilylen mit Tri-*t*-butylsilylazid (**3**) [8] umgesetzt, dessen extrem sperrige *t*-Bu₃Si-Gruppe Folgereaktionen erschweren sollte. Zudem konnte kürzlich gezeigt werden, dass aufgrund nahezu gleicher N–N-Bindungsabstände die Silylazide ähnlich den ionischen Aziden als Systeme mit kumulierten Doppelbindungen anzusehen sind [9].

Ergebnisse und Diskussion

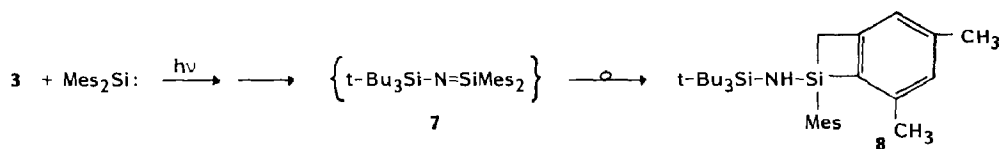
Das durch lichtinduzierte Si–Si-Bindungsspaltung aus **1** gebildete Silylen **2** reagiert bei Temperaturen zwischen 0 und 20 °C glatt zu dem Silanimin **5** und zu dessen Zersetzungsprodukt **6**, das als dominierende Komponente im Reaktionsgemisch anfällt. Die extrem empfindliche Verbindung **5** war bereits von Wiberg et al. [10,11] aus Tri-*t*-butylsilylnatrium und Di-*t*-butylsilylazidchlorid erhalten worden. Als Bildungsweg für **5** waren die Addition der Silylnatrium-Verbindung an das Silylazid zu einem Triazen-Derivat, N₂-Abspaltung zum Amid und schliesslich die Eliminierung von Natriumchlorid vorgeschlagen worden [12]. Der hier gefundene Zugang zu **5** lässt auch eine Umkehrung dieses Weges, bei dem im ersten Schritt unter NaCl-Abspaltung der Ring **4** entsteht, der unter N₂-Verlust die ungesättigte Verbindung ergibt, als denkbar erscheinen.

Obgleich die Bildung des Vierrings **4** nicht nachgewiesen werden konnte, lassen analoge Umsetzungen von **2** mit Schwefeldiimiden, bei denen 1-Thia-3-sila-2,4-diazetidine als [3 + 1]-Cycloadditionsprodukte nachweisbar oder isolierbar sind [13], sein intermediäres Auftreten als durchaus plausibel erscheinen.

Auch **6** war bereits von Wiberg und Schurz [12] beim wochenlangen Erhitzen von **5** auf 80 °C nachgewiesen bzw. durch Umsetzung von **5** mit Isobuten als Produkt einer zweimaligen En-Reaktion isoliert werden. Offensichtlich bewirkt die hier unter photochemischen Bedingungen vorgenommene Umsetzung von **1** mit **3** eine schon bei 0 °C ablaufende Weiterreaktion von **5** zu **6**.



Schema 1



Schema 2

Tabelle 1

Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **8**^a

| Atom | x | y | z | U |
|--------|-----------|----------|----------|--------|
| Si(1) | 5451(3) | 1487(2) | 1648(2) | 45(2) |
| Si(2) | 8746(3) | 1381(2) | 1598(2) | 44(1) |
| N(1) | 7060(8) | 1711(4) | 1519(2) | 46(4) |
| C(1) | 4408(10) | 416(7) | 2094(6) | 41(5) |
| C(2) | 3785(10) | -153(7) | 2433(8) | 52(6) |
| C(3) | 3939(11) | -160(7) | 3255(8) | 55(6) |
| C(4) | 4697(11) | 381(7) | 3693(7) | 52(6) |
| C(5) | 5370(11) | 960(7) | 3387(7) | 49(6) |
| C(6) | 5186(10) | 999(6) | 2578(8) | 44(5) |
| C(7) | 6247(12) | 1496(7) | 3968(6) | 65(6) |
| C(8) | 4438(11) | 584(6) | 1228(7) | 59(6) |
| C(9) | 3221(13) | -786(7) | 3644(7) | 80(6) |
| C(10) | 4120(11) | 2945(7) | 1768(7) | 51(6) |
| C(11) | 3358(11) | 3570(8) | 1456(8) | 60(6) |
| C(12) | 2848(12) | 3638(8) | 642(9) | 68(7) |
| C(13) | 3129(13) | 3090(8) | 145(8) | 63(7) |
| C(14) | 3895(12) | 2453(7) | 434(7) | 56(6) |
| C(15) | 4413(10) | 2345(6) | 1276(7) | 42(5) |
| C(16) | 4682(13) | 2921(6) | 2660(7) | 67(7) |
| C(17) | 4163(12) | 1854(7) | -147(7) | 72(4) |
| C(18) | 1992(15) | 4306(8) | 305(9) | 99(9) |
| C(19A) | 8787(26) | 312(14) | 1535(16) | 53(7) |
| C(19B) | 8933(27) | 337(15) | 2023(18) | 63(8) |
| C(20A) | 10189(32) | -62(18) | 1605(19) | 67(10) |
| C(20B) | 10364(26) | 25(15) | 1934(16) | 40(8) |
| C(21A) | 8095(29) | 46(16) | 646(17) | 94(9) |
| C(21B) | 7667(29) | -185(16) | 1591(19) | 83(9) |
| C(22A) | 8008(26) | -96(15) | 2159(16) | 63(8) |
| C(22B) | 8940(25) | 259(14) | 2924(16) | 73(8) |
| C(23A) | 9895(38) | 2066(22) | 2286(22) | 90(14) |
| C(23B) | 9881(31) | 1859(18) | 2563(21) | 63(10) |
| C(24A) | 11441(30) | 1642(17) | 2668(17) | 57(10) |
| C(24B) | 11422(31) | 1924(17) | 2513(18) | 60(10) |
| C(25A) | 9347(30) | 2173(18) | 3122(19) | 88(10) |
| C(25B) | 9604(27) | 1335(15) | 3323(16) | 80(8) |
| C(26A) | 9991(27) | 2863(16) | 1890(17) | 82(9) |
| C(26B) | 9239(26) | 2638(15) | 2740(16) | 68(8) |
| C(27A) | 9033(23) | 1455(16) | 545(14) | 49(6) |
| C(27B) | 9253(28) | 1913(18) | 653(16) | 69(9) |
| C(28A) | 10478(31) | 1337(16) | 419(18) | 54(10) |
| C(28B) | 10671(31) | 1605(17) | 566(18) | 60(10) |
| C(29A) | 8177(28) | 815(16) | -14(17) | 86(9) |
| C(29B) | 8091(25) | 1718(15) | -112(15) | 60(8) |
| C(30A) | 8390(27) | 2201(16) | 94(17) | 68(8) |
| C(30B) | 9360(25) | 2752(14) | 733(15) | 70(8) |

^a Die C-Atome C(19) bis C(30) sind zweifach fehlgeordnet. Die zwei verschiedenen Positionen sind je zur Hälfte besetzt.

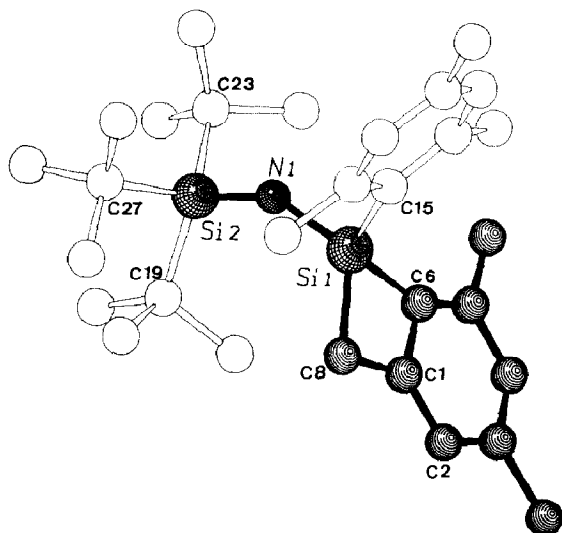


Fig. 1. Molekül von **8** im Kristall (ohne H-Atome).

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen von **8**

| | | | |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| Si(1)–N | 172.9(8) | Si(2)–N | 177.0(8) |
| Si(1)–C(6) | 188.5(12) | Si(1)–C(8) | 193.8(11) |
| Si(1)–C(15) | 186.7(11) | Si(1)–N–Si(2) | 145.5(5) |
| N–Si(1)–C(8) | 124.7(5) | N–Si(1)–C(15) | 103.8(4) |
| C(6)–Si(1)–C(8) | 77.3(5) | Si(1)–C(6)–C(1) | 89.9(8) |
| C(6)–C(1)–C(8) | 107.3(10) | C(1)–C(8)–Si(1) | 85.4(7) |

Photolytisch bei Raumtemperatur aus 2,2-Dimesitylhexamethyltrisilan [14] gebildetes Dimesitylsilylen scheint mit **3** ebenfalls zunächst zum Silanimin **7** zu reagieren, das jedoch spontan zum Silacyclobuten-Derivat **8** isomerisiert. Die Bildung von **8** kann über eine [1,5]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung von einer der *ortho*-Methylgruppen zum Stickstoff in **7**, gefolgt von einem konrotatorischen electrocyclischen Ringschluss interpretiert werden. Tetramesityldisilan zeigt eine ähnlich verlaufende Umlagerung, allerdings erst beim Erhitzen auf über 180°C [15].

Gesichert wird der Aufbau von **8** durch die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1, Tab. 1 und Tab. 2).

Auffällig an der Struktur von **8** sind die unterschiedlichen Si–N-Bindungslängen und der extrem aufgeweitete Si–N–Si-Bindungswinkel (vgl. Tab. 2). Innerhalb des Silacyclobutenfragments tritt der kleinste Ringwinkel am Silicium, der grösste am C(1)-Atom auf.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: ^1H -NMR und ^{13}C -NMR (in C_6D_6): Bruker AM 300. Massenspektren: Varian MAT 212. IR-Spektren: Perkin–Elmer 1430. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, D-5250 Engelskirchen, aus.

N-(Tri-*t*-butylsilyl)di-*t*-butylsilanimin (**5**) und 2,2,6,6-Tetra-*t*-butyl-4-methylen-1,7-bis(tri-*t*-butylsilyl)-1,7-diaza-2,6-disilaheptan (**6**)

Anmerkung: Die Cophotolyse von **1** und **3** liefert stets **6** als Hauptprodukt neben variierenden Mengen an **5**. Weder durch Änderung der Belichtungsdauer noch durch die Reaktionstemperatur ist das Verhältnis beider Komponenten signifikant zu beeinflussen.

In einem typischen Experiment dieser Art wurden 0.42 g (1.00 mmol) **1** und 0.73 g (3.00 mmol) **3** in 60 ml Petrolether 40–60 °C 3 h bei Raumtemperatur mit einer Mitteldrucklampe bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ergab die fraktionierende Kristallisation aus *n*-Pentan 0.23 g (60% Ausbeute bezogen auf **1**) farblose Kristalle von **6**, Fp. 223–225 °C. MS (CI, Isobutan): *m/z* 769 (MH⁺, 1% rel. Intensität), 356 (5 · H⁺, 100). ¹H-NMR (C₆D₆; vgl. auch Ref. 12): δ 1.24 (s, 54H); 1.31 (s, 36H); 2.31 (breit, 4H); 5.17 (breit, 2H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 23.7; 23.9; 27.7; 30.9; 31.4; 111.9; 144.7. IR (fest in Nujol): ν(NH) 3310 cm⁻¹. Gef.: C, 67.99; H, 12.46; N, 3.66. C₄₄H₉₈N₂Si₄ (767.64) ber.: C, 68.84; H, 12.88; N, 3.65%. Daneben wurden hellgelbe Nadeln von **5** isoliert, zu den Daten siehe Ref. 12.

3,5-Dimethyl-7-tri-*t*-butylsilylamino-7-(2,4,6-trimethylphenyl)-7-silabicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**8**)

Bei Raumtemperatur wurden 0.40 g (1.00 mmol) 2,2-Dimesitylhexamethyltrisilan [14] und 0.24 g (1.00 mmol) **3** in 60 ml Petrolether 40–60 °C 4 h mit einem Hg-Niederdruckbrenner belichtet und anschliessend das Lösungsmittel abdestilliert. Kristallisation des Rückstandes aus *n*-Pentan ergab 0.35 g (73%) farblose, rautenförmige Kristalle von **8**, Fp. 204–206 °C. MS (CI, Isobutan): *m/z* 480 (MH⁺, 100). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 1.10 (s, 27H); 2.10 (s, 3H); 2.15 (s, 3H); 2.52 (s, 3H); 2.67 (d, 1H, CH_AH_B); 2.69 (s, 6H); 2.87 (d, 1H, CH_AC_B); ²*J*(HH) 16.8 Hz; 6.73 (s, 2H); 6.85 (s, 1H); 6.87 (s, 1H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 21.1; 21.7; 22.8; 22.9; 24.6; 29.3 (>CH₂); 30.5; 124.9; 128.8; 130.0; 135.1; 139.2; 140.7; 141.5; 143.3; 150.1. IR (KBr; cm⁻¹): ν(NH) 3310. Gef.: C, 74.91; H, 10.26; N, 2.87. C₃₀H₄₉NSi₂ (479.90) ber.: C, 75.08; H, 10.29; N, 2.92%.

Tabelle 3

Kristall- und Messdaten von **8**

Formel: C₃₀H₄₉NSi₂; Molare Masse: 479.9
 Kristallgrösse: 0.4 × 0.3 × 0.06 mm, farblose Plättchen
 Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: *P*2₁/*c* (Nr. 14)
a = 1006.4(1), *b* = 1761.8(2), *c* = 1718.0(1) pm.; β = 102.94(1) °
V = 2968.8 × 10⁶ pm³; *Z* = 4; *d*_{ber.} = 1.074 g cm⁻³
 Wellenlänge (Mo-*K*_α) = 71.069 pm; Zähltechnik ω-2θ-scan
 Unabhängige Reflexe: 3458, davon beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 2024
 2θ_{max}: 46 °; Verfeinerte Parameter: 286; *R* (*R*_w): 0.109 (0.095)
 Diffraktometer: Siemens AED 2; Lösungsmethode ^{a, b, c}; SHELX 86
 Direktes Verfahren

^a Die Ortsparameter der H-Atome wurden an berechneten Positionen mit konstanten *B*-Werten festgehalten. ^b Die fehlgeordneten Atome C(19) bis C(30) wurden isotrop verfeinert. ^c Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationsdienst Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Loepoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54059, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, Y. Pan, K. Peters und H.G. von Schnering, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 885.
- 2 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 3 P. Boudjouk, U. Sameraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrisciel und K.R. Anderson, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1355.
- 4 K.M. Welsh, J. Michl und R. West, *J. Am. Chem.Soc.*, 100 (1988) 6689.
- 5 A. Schäfer, M. Weidenbruch und S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 305.
- 6 M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 25.
- 7 A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak und S. Pohl, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 776.
- 8 M. Weidenbruch und H. Pesel, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1465.
- 9 S.S. Zigler, K.J. Haller, R. West und M.S. Gordon, *Organometallics*, 8 (1989) 1656.
- 10 N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1053.
- 11 N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 591.
- 12 N. Wiberg und K. Schurz, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 581.
- 13 A. Schäfer und M. Weidenbruch, unveröffentlicht.
- 14 M.J. Fink, M.J. Michalczyk, K.J. Haller, R. West und J. Michl, *Organometallics*, 3 (1984) 793.
- 15 M.J. Fink, D.J. De Young, R. West und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1071; siehe auch G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 419.