

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1992) 35–40
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22354

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

XLVI. * Neue 2,4-Disilacyclobutan-1,3-diimine **

Manfred Weidenbruch, Jörg Hamann, Harald Piel

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11,
W-2900 Oldenburg (Deutschland)*

Dieter Lentz

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34–36,
W-1000 Berlin 33 (Deutschland)*

Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)
(Eingegangen den 27. August 1991)

Abstract

Photolysis of hexa-*t*-butylcyclotrisilane in the presence of several isocyanides bearing electron-withdrawing groups on the nitrogen atoms gives the corresponding 2,4-disilacyclobutane-1,3-diimines (**10–12**). The X-ray structure analysis of the *N*-trifluoromethyl derivative **12** shows that the ring atoms as well as the nitrogen atoms and the CF₃-carbon atoms lie exactly in one plane. The two trifluoromethyl groups are arranged *trans* to each other. The colours of these and of related ring compounds are rationalized in terms of steric and electronic requirements of the *N* bonded substituents.

Zusammenfassung

Photolyse von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan in Gegenwart einiger elektronenarmer Isocyanide ergibt die entsprechenden 2,4-Disilacyclobutan-1,3-diimine (**10–12**). Die Röntgenstrukturanalyse des *N*-Trifluormethylderivates **12** zeigt, daß die Ringatome ebenso wie die Stickstoff- und die CF₃-Kohlenstoffatome genau in einer Ebene liegen. Die beiden Trifluormethylgruppen sind *trans* zueinander angeordnet. Anhand der sterischen und elektronischen Gegebenheiten der *N*-gebundenen Substituenten wird versucht, die Farben dieser und ähnlicher Ringsysteme zu systematisieren.

Correspondence to: Professor M. Weidenbruch, Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg, Deutschland.

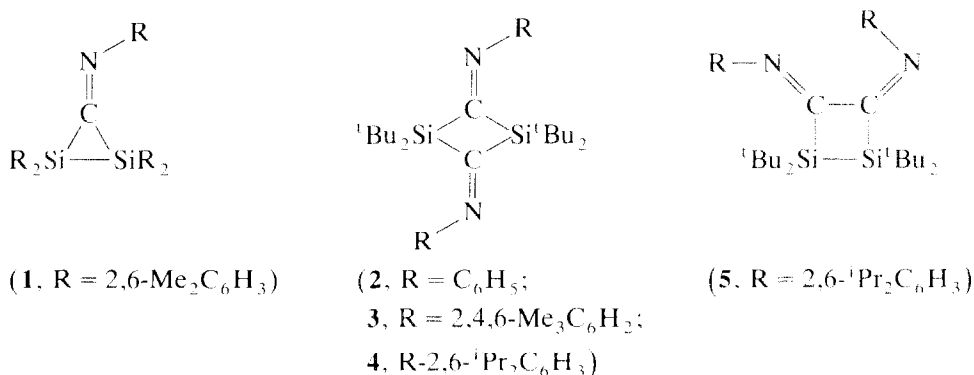
* Mitteilung XLV, siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr.h.c. M.G. Voronkov in Würdigung seiner zahlreichen Verdienste um die Organosiliciumchemie zum 70. Geburtstag am 6. Dezember 1991 gewidmet.

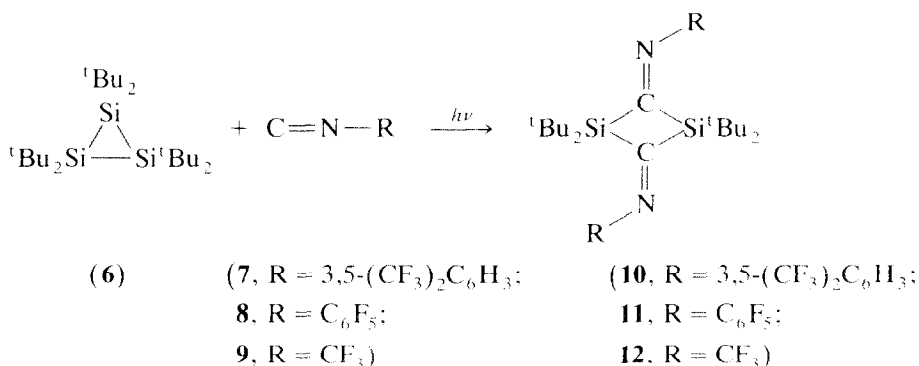
Einführung

Organylisocyanide reagieren mit Di- und Polysilanen Palladium-katalysiert unter Insertion ihrer Carben-ähnlichen Kohlenstoffatome in die Si-Si-Bindung zu Disilylimiden [2]. Formal ähnlich verläuft die Addition von 2,6-Dimethylphenylisocyanid an Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilen, bei der das Disilacyclopropanimin **1** resultiert [3]. Obgleich auch bei der Photolyse von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan (**6**) ein nahezu stabiles Disilen entsteht, scheint nicht dieses, sondern eher das mitgebildete Di-*t*-butylsilylen nach Art einer Lewis-Säure-Base-Reaktion mit den bisher getesteten Arylisocyaniden zu reagieren. Kopf-Schwanz-Dimerisation der hierbei erhaltenen Intermediate des Typs ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCN-R}$ sollte dann zu den isolierten 2,4-Disilacyclobutan-1,3-diiminen **2–4** führen [4,5]. Im Falle des sperrigen 2,6-Diisopropylphenylisocyanids wird zusätzlich das Ringsystem **5** erhalten, dessen Bildung über eine Kopf-Kopf-Dimerisation des vermuteten Intermediates gedeutet werden kann [5].

Um weitere Informationen über diese Reaktionsweisen zu erhalten und um Aussagen über die ungewöhnlich dunklen Farben (s. unten) der Ringe **1–5** machen zu können, haben wir nun einige Isocyanide mit unterschiedlich stark elektronenziehenden Substituenten an den Stickstoffatomen in die Photolysen mit **6** [6] eingesetzt und berichten hier über Art und Farben der isolierten Ringe.



Schema 1



Schema 2

Ergebnisse und Diskussion

Die stark divergierenden Stabilitäten der Isocyanide **7–9** machten für jeden Fall eine spezielle Reaktionsführung erforderlich. Während die Umsetzung von **6** mit dem thermisch stabilen 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylisocyanid (**7**) [7] unter den üblichen Bedingungen [4,5] erfolgte, wurden die thermolabilen Verbindungen Pentafluorphenylisocyanid (**8**) [8] und Trifluormethylisocyanid (**9**) [9] unmittelbar vor den Photolysen durch reduktive Bromideliminierung aus Dibrom-*N*-(pentafluorphenyl)methanimin [9] bzw. aus Dibrom-*N*-(trifluormethyl)methanimin [10] mit Magnesium erzeugt und mit **6** vereint.

Bei diesen Photolysen bilden sich glatt die 2,4-Disilacyclobutan-1,3-diimine (**10–12**) die wesentlich hellere Farben aufweisen als die bisher isolierten Ringe dieser Art (s. unten). Bemerkenswerterweise verlaufen die Umsetzungen zwischen **6** und dem jeweiligen Isocyanid umso schneller, je elektronenziehender die *N*-gebundene Gruppe ist.

Die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1, Tab. 1 und Tab. 2) von **12**, der ersten *N*-Alkylingverbindung, zeigt, daß die Ringatome ebenso wie die *N*-Atome und die CF₃-Kohlenstoffatome exakt in einer Ebene liegen. Die CF₃-Gruppen sind zueinander *trans*-ständig angeordnet. Innerhalb des Rings sind die Si–C-Bindungen deutlich verlängert. Die größeren endocyclischen Bindungswinkel treten an den Kohlenstoff-, die kleineren an den Siliciumatomen auf. Vergleicht man diese Daten mit den entsprechenden Werten der Ringe **2** und **4**, so findet man eine nahezu vollständige Übereinstimmung in den Parametern für das Ringgerüst. Offensichtlich haben ausschließlich die *Si*-gebundenen Substituenten, nicht jedoch die *N*-gebundenen Gruppen einen Einfluß auf die Ringgeometrie, unabhängig

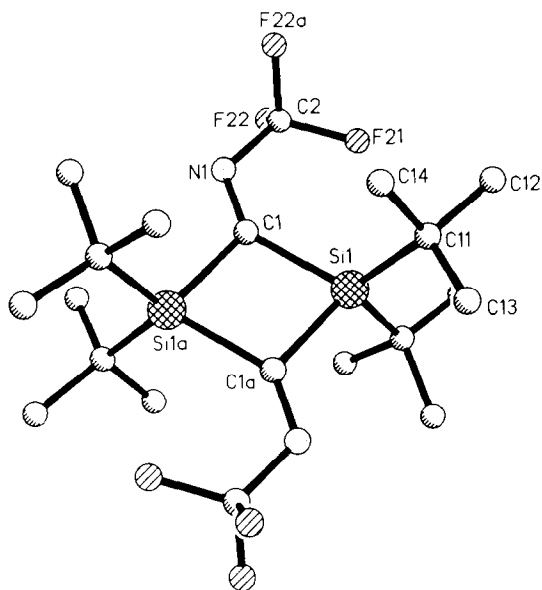


Fig. 1. Molekül von **12** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tabelle 1 und Tabelle 2 (ohne Wasserstoffatome).

Tabelle 1

Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-3}$) (Standardabweichungen) von **12**

Atom	x	y	z	U
Si(1)	1171(2)	5000	1416(2)	41(1)
N(1)	1519(6)	5000	-1857(6)	55(2)
C(1)	830(7)	5000	-857(8)	44(2)
C(2)	2952(9)	5000	-1384(10)	70(4)
C(11)	1902(6)	6086(4)	2488(7)	69(2)
C(12)	3370(7)	6193(7)	3107(12)	158(6)
C(13)	1226(13)	6287(10)	3656(19)	282(13)
C(14)	1444(22)	6895(7)	1519(17)	373(15)
F(21)	3559(5)	5000	181(6)	104(3)
F(22)	3447(4)	4296(3)	-1925(5)	119(2)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (Grad) mit Standardabweichungen von **12**

Si(1)–C(1)	195,3(7)	Si(1)–C(1a)	194,5(7)
C(1)–N(1)	127,9(10)	N(1)–C(2)	139,1(10)
Si(1)–C(11)	189,0(6)	Si(1)–C(11a)	189,0(6)
C(1)–Si(1)–C(1a)	82,5(3)	Si(1)–C(1)–Si(1a)	97,5(3)
Si(1)–C(1)–N(1)	138,7(5)	Si(1a)–C(1)–N(1)	123,9(4)
C(1)–N(1)–C(2)	121,2(6)		

davon, ob es sich wie im Falle von **12** um sterisch anspruchslose elektronenziehende Substituenten oder wie im Falle von **4** um sterisch überladene elektronreiche Liganden handelt.

Allerdings beeinflussen die *N*-gebundenen Gruppen die Farbigkeit der Ringe, die bei gleicher Geometrie von Gelb bis nach Violett reicht. Die Zusammenstellung in Tabelle 3 macht deutlich, daß mit zunehmender Verzweigung der *ortho*-Phenylsubstituenten die Übergangsenergie merklich abnimmt. Andererseits wird mit steigender Elektronegativität der Organylgruppen eine beträchtliche hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande beobachtet. Beson-

Tabelle 3

Farben einiger siliciumhaltiger Ringsysteme

Verbindung	Farbe	Langwellige Absorptionen, λ_{max} (nm) (ϵ)	Literatur
1	hellrot	510(176)	3
2	rubinrot	456(1060), 520(530)	4
4	violett	480(530), 560(230)	5
5	grün	417(360), 610(170)	5
10	hellrot	463(660), 507(450)	diese Arbeit
11	orangerot	457(540)	diese Arbeit
12	gelb	425(160)	diese Arbeit

ders deutlich zeigen dieses die *N*-Phenyl- und *N*-Pentafluorphenyl-substituierten Ringe **2** und **11**, die eine erhebliche Zunahme der Übergangsenergie in Richtung auf die fluorierte Verbindung erkennen lassen.

Auffällig ist weiterhin, daß die isomeren Disilacyclobutandiimine **4** und **5** verschiedene Farben aufweisen. Bedingt durch das Vorliegen einer Si–Si-Bindung in **5** und die damit verbundene Nachbarschaft von vier sperrigen *t*-Butylgruppen sollte **5** eine höhere Ringspannung als **4** aufweisen, die zu einer Erniedrigung der Übergangsenergie führen könnte. Allerdings kann für **5** auch ein intramolekularer Si–Si $\sigma \rightarrow \pi^*$ Charge-Transfer-Übergang in Betracht gezogen werden, der bereits früher für die formal ähnliche Verbindung **1** diskutiert worden war [3].

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Bruker AM 300; Massenspektren: Varian-MAT 212; IR-Spektren: Perkin–Elmer 1430; UV-Vis-Spektren: Shimadzu UV-260. Die Photolysen wurden mit der Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Firma Heraeus vorgenommen. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, W-5250 Engelskirchen, durch.

N,N'-Bis[bis(3,5-trifluormethyl(phenyl))-2,2,4,4-tetra-*t*-butyl-2,4-disilacyclobutan-1,3-diimin (**10**)]

Eine Lösung von 0.42 g (1.00 mmol) **6** und 0.72 g (3.00 mmol) **7** in 200 ml Petrolether 40–60°C wurde 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand aus *n*-Pentan kristallisiert. Bei –30°C resultierten 0.15 g (59%) hellrote Kristalle von **10**, Fp. 269–272°C. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.04 (s, 36H); 7.32 (s, 4H); 7.68 (s, 2H), $^{13}\text{C-NMR}$: δ 23.5; 30.1; 117.9; 123.1 (q, CF_3 , $^1J(\text{C},\text{F})$ 258 Hz); 129.0; 132.5 (q, $^2J(\text{C},\text{F})$ 33.5 Hz); 160.1; 229.9 (C=N). MS (EI, 70 eV): m/z 762 (M^+ , 4%); 523 ($M^+ - 239.52$). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1600m; 1565w. UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ) 223 (5500); 264 (7900); 463 (660); 507 (450). Gef.: C, 53.72; H, 5.50; N, 3.60. $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{Si}_2$ (762.87) ber.: C, 53.53; H, 5.55; N, 3.67%.

N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-2,2,4,4-tetra-*t*-butyl-2,4-disilacyclobutan-1,3-diimin (**11**)

Aus 2.2 g (6.2 mmol) Dibrom-*N*-(pentafluorphenyl)methanimin und einem Überschuß an Magnesium wurden ca. 2 mmol **8** [8] gebildet. Bei –196°C wurden hierauf 70 ml *n*-Pentan kondensiert und das Gemisch gerade so weit erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war. Unter Luftausschluß wurde die kalte Lösung zu 0.42 g (1.00 mmol) **6** gegeben und das Gemisch 3 h bei 0°C belichtet. Nach der Filtration und Einengen auf 40 ml resultierten bei –50°C 0.32 g (50% Ausbeute) orangerote Kristalle von **11**, Fp. 238–241°C. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.06 (s). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 24.0; 29.9; 243.0 (C=N). Die C-Atome der C_6F_5 -Gruppe treten mit geringer Intensität als Multipletts zwischen 132 und 148 ppm auf. IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1630w; 1590w. UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ) 457 (539). Gef.: C, 53.63; H, 5.52; N, 4.05; F, 28.18. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{Si}_2$ (670.78) ber.: C, 53.73; H, 5.41; N, 4.17; F, 28.32%.

N,N'-Bis(trifluormethyl)-2,2,4,4-tetra-*t*-butyl-2,4-disilacyclobutan-1,3-diimin (**12**)

Bei –196°C wurden auf eine Lösung von 0.50 g (1.17 mmol) **6** in 70 ml *n*-Pentan ca. 4 mmol **9**, gebildet aus 1.5 g (5.8 mmol) Dibrom-*N*-

(trifluormethyl)methanimin und überschüssigem Magnesium, kondensiert. Das Gemisch wurde im Vakuum auf Raumtemperatur gebracht und 3 h belichtet. Nach dem Einengen auf ca. 25 ml ergab die Kristallisation bei -50°C 0,40 g (72%) hellgelbe Kristalle von **12**, Fp. 182–183°C. $^1\text{H-NMR}$: δ 1,05 (s). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 24,2; 29,7; 120,4; 123,9 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ 263 Hz, CF_3); 242,1 (d, $^3\text{J}(\text{C},\text{F})$ 11 Hz, $\text{C}=\text{N}$). $^{19}\text{F-NMR}$: δ $-66,1$ (s). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1590 m. UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ) 287 (4425); 425 (151). Gef.: C, 50,49; H, 7,63; N, 5,81; F, 24,03. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_2\text{Si}_2$ (474,68) ber.: C, 50,61; H, 7,66; N, 5,90; F, 24,00%.

Röntgenstrukturanalyse von **12**

Empirische Formel: $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_2\text{Si}_2$, molare Masse: 474,68; a 1013,0(2), b 1460,3(6), c 890,4(4) pm; β 106,54(3)°; V 1262,8(8) $\times 10^6$ pm³, Z 2, d_{ber} 1,248. Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe $C2/m$ (Prinzipiell sind Beschreibungen dieser Struktur auch in den Raumgruppen Cm (Nr. 8) und $C2$ (Nr. 5) möglich. Sie ergaben jedoch ebenso wenig wie die Splittung der fehlgeordneten Atomlagen für die *t*-Butylgruppen eine Verbesserung der Strukturbestimmung). Diffraktometer: Siemens R3m/V, Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße 0,25 \times 0,3 \times 0,03 mm. Daten-Sammlung: Wyckoff-scan, $2\theta_{\text{max}}$ 55°. Unabhängige Reflexe 1509, davon beobachtet ($F > 3\sigma(F)$) 1043. $F_o/\text{Parameter-Verhältnis}$ 12,27. Lösungsmethode: Direktes Verfahren, SHELXD, PLUS. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop mit konstanten Parametern bei den Verfeinerungen berücksichtigt. R 0,103, R_w 0,090.

Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55650, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 329.
- 2 Übersicht: Y. Ito, in A.R. Bassindale und P.P. Gaspar (Hrsg.), *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, S. 391.
- 3 H.B. Yokelson, A.J. Millevolte, K.J. Haller und R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1605 und hierin zitierte Literatur.
- 4 M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl und W. Saak, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 93; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 90.
- 5 M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl und W. Saak, *Polyhedron*, 10 (1991) 1147.
- 6 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 7 Bayer AG (I. Ugi, U. Fetzer, G. Unterstenhoefer, W. Behrenz, P.E. Fröhberger und H. Scheinpflug, Erf.), *French. Pat.* 1 384 209 (30.09.1963); [*Chem. Abstr.* 63 (1965) 6924 b].
- 8 D. Lentz, K. Graske und D. Preugschat, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1445.
- 9 D. Lentz, *J. Fluorine Chem.*, 24 (1984) 523.
- 10 N.N. Greenwood und K.A. Hooton, *J. Chem. Soc. A.* (1966) 751.