

Preliminary communication

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

XXXII *. [2 + 2]Cycloaddition von Tetra-t-butyldisilen an ein Imin

Manfred Weidenbruch*, Bolko Flintjer, Siegfried Pohl, Detlev Haase und Jürgen Martens

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

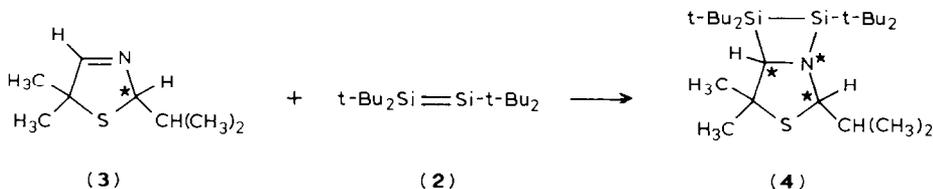
(Eingegangen den 21. Oktober 1987)

Abstract

The azadisilacyclobutane (**4**) is formed by diastereospecific addition of tetra-t-butylidisilene to the CN double bond of *rac*-2,5-dihydro-2-isopropyl-5,5-dimethylthiazole. The structure of **4** is confirmed by X-ray crystallography.

Seit der ersten Isolierung thermisch stabiler Disilene in den Jahren 1981/82 [2,3] hat die Chemie dieser Moleküle eine stürmische Entwicklung genommen [4]. So gelangen Cycloadditionen an CC-Doppelbindungen [5] und -Dreifachbindungen [6,7] ebenso, wie die Addition der SiSi-Doppelbindung an die CO-Gruppe von Aldehyden und Ketonen [7,8]. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über die erste [2 + 2]Cycloaddition eines Disilens an ein Imin.

Das bei Raumtemperatur langlebige Tetra-t-butyldisilen (**2**) ist bequem photolytisch aus Hexa-t-butylcyclotrisilan (**1**) [9] neben Di-t-butylsilylen zugänglich. Belichten von **1** in Gegenwart eines racemischen Gemisches an 3-Thiazolin (**3**) [10] führt zu dem Azadisilacyclobutan-Derivat (**4**).



* Mitteilung XXXI, siehe Ref. 1.

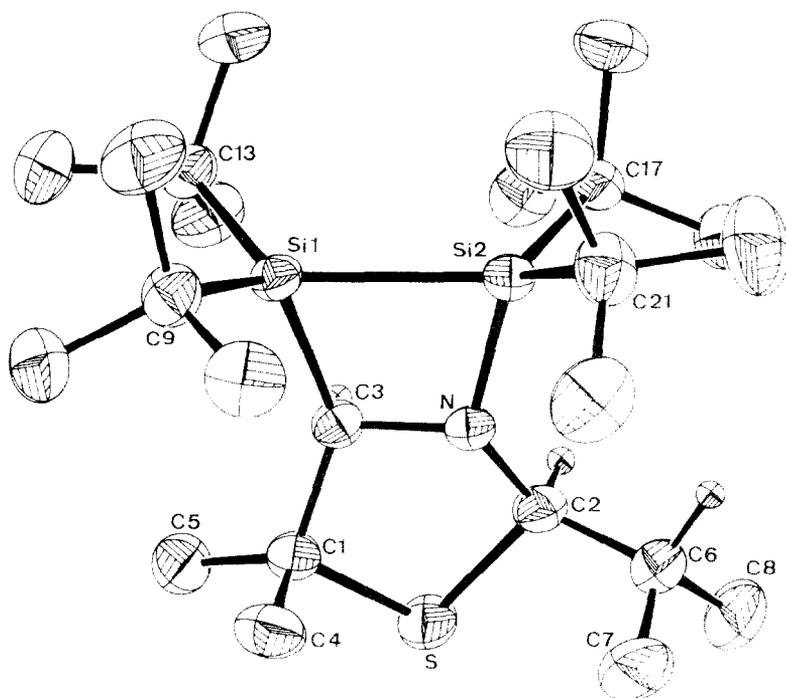


Fig. 1. Molekül von **4** im Kristall (ohne C(Methyl)-H-Atome). Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) (Standardabweichungen): Si(1)–Si(2) 244.5(1); Si(1)–C(3) 194.4(2); Si(2)–N 177.1(1); C(3)–N 148.7(2); C(9)–Si(1) 193.5(2); C(13)–Si(1) 196.7(2); C(17)–Si(2) 194.2(2); C(21)–Si(2) 194.8(2); Si(1)–Si(2)–N 76.1(0); C(3)–N–Si(2) 107.0(1); N–C(3)–Si(1) 100.4(1); C(3)–Si(1)–Si(2) 72.5(1); Si(2)–N–C(2) 130.4(1); C(2)–N–C(3) 109.4(1).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** belegt den diastereospezifischen Ablauf der $[2 + 2]$ Cycloaddition (vgl. experimentellen Teil). Bemerkenswert ist die Umsetzung auch insofern, als typische Alkene keine $[2 + 2]$ Cycloadditionen an Imine ergeben [11]. Diese Addition kann somit als weiterer Beleg dafür gelten, dass Disilene trotz der hohen sterischen Abschirmung in vielen Fällen reaktiver als Olefine sind [4].

Die Röntgenstrukturanalyse [12*, 13] von **4** (Fig. 1) sichert die Konstitution und Konfiguration des Additionsproduktes. In der Elementarzelle treten die zueinander enantiomeren $(2(C)R, (N)S, 3(C)R)$ - und $(2(C)S, (N)R, 3(C)S)$ -Formen auf (zur Benennung der Atome s. Fig. 1), die als racemisches (\pm) -Paar beobachtet werden. Auffällig ist der grosse Si–Si-Bindungsabstand, der mit 244.5 pm zu den längsten in einem Vierring beobachteten Abständen dieser Art gehört. Auch die Si–C(Ring)- und Si–C(*t*-Bu)-Abstände sind mit 194 bis 197 pm beträchtlich gegenüber dem Si–C-Normalabstand (d 187 pm) aufgeweitet, allerdings sind derartige Bindungsdehnungen in sterisch überladenen Molekülen nicht ungewöhnlich. Erwartungsgemäss treten die kleinsten Ringwinkel an den beiden Siliciumatomen, der grösste am Stickstoffatom auf. Der Stickstoff weist eine pyramidale Umgebung mit einer Winkelsumme von ca. 347° auf, und folgt nicht ganz der Einebnungstendenz offenkettiger Silylamine.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Präparative Vorschrift

Eine Lösung von 0.426 g (1.00 mmol) **1** und 1 ml (Überschuss) **3** in 60 ml n-Hexan wird so lange mit einer Mitteldrucklampe bestrahlt, bis keine Färbung mehr zu beobachten ist. Lösungsmittel und überschüssiges **3** werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Pentan kristallisiert. Es resultieren 80 mg (12% Ausbeute) farblose Kristalle von **4**, Fp. 170–172 °C. MS (CI, Isobutan): m/z 442 (MH⁺, 100% rel. Intensität); 410(20); 354(22). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.94 (d, 3H), J 7 Hz; 1.22 (s, 9H); 1.24 (s, 9H); 1.26 (s, 9H); 1.29 (s, 9H); 1.30 (d, 3H), J 7 Hz; 1.49 (s, 3H); 1.76 (s, 3H); 1.9 (m, 1H); 3.93 (s, 1H); 5.15 (d, 1H), J 1 Hz. Gef. C, 65.13; H, 11.72; N, 3.14; S, 7.14. C₂₄H₅₁NSSi₂ (441.92) ber. C, 65.20; H, 11.56; N, 3.17; S, 7.25%.

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Kramer, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 R. West, M.J. Fink und J. Michl, *Science*, 214 (1981) 1343.
- 3 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- 4 Übersichten: G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 419; R. West, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 5 M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.-L. Thom, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1695.
- 6 D.J. DeYoung und R. West, *Chem. Lett.*, (1986) 883; D.J. DeYoung, M.J. Fink, J. Michl und R. West, *Main Group Metal Chem.*, im Druck.
- 7 A. Schäfer, M. Weidenbruch und S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 305.
- 8 M.J. Fink, D.J. DeYoung, R. West und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1070.
- 9 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.-G. Von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302; Übersicht: M. Weidenbruch, *Comments Inorg. Chem.*, 5 (1986) 247.
- 10 F. Asinger und H. Offermanns, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 907.
- 11 Übersicht: J.S. Sandhu und B. Sain, *Heterocycles*, 26 (1987) 777.
- 12 Bei 297 ± 2 K wurde ein farbloser Kristall mit den Abmessungen 0.6 × 0.5 × 0.1 mm untersucht. Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). a 876.7(2), b 1138.6(3), c 1508.8(4) pm. α 96.97(1), β 103.79(2), γ 107.53(2)°. V 1364 × 10⁶ pm³. $d_{\text{röntg}}$ 1.076. Zahl der unabhängigen Reflexe 4499, davon beobachtet 3725 ($I > 1.5\sigma(I)$). Verfeinerte Parameter 408. R_1 0.0325, R_2 0.0330. Siemens AED 2 Diffraktometer. Lösung mit direkten Methoden, SHELX-Programmsystem [13]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52747, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 13 G.M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England 1976.