

*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.

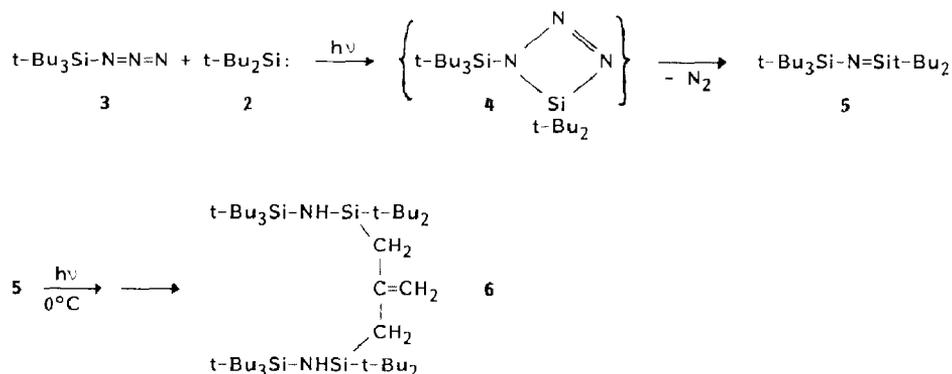
Mit kumulierten Mehrfachbindungen sollten sowohl [2 + 1]- als auch [3 + 1]-Cycloadditionen möglich sein. Um dieses zu testen, haben wir **2** und das ebenfalls raumerfüllend substituierte Dimesitylsilylen mit Tri-*t*-butylsilylazid (**3**) [8] umgesetzt, dessen extrem sperrige *t*-Bu<sub>3</sub>Si-Gruppe 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

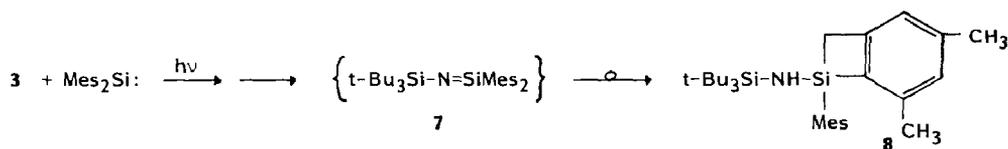
Das durch lichtinduzierte Si–Si-Bindungsspaltung aus **1** gebildete Silylen **2** reagiert bei Temperaturen zwischen 0 und 20 °C glatt zu dem Silanimin **5** und zu dessen Zersetzungsprodukt **6**, das als dominierende Komponente im Reaktionsgemisch anfällt. Die extrem empfindliche Verbindung **5** 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, N<sub>2</sub>-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 N<sub>2</sub>-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  $U_{\text{equiv}}$  ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) (Standardabweichungen) von **8**<sup>a</sup>

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)

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

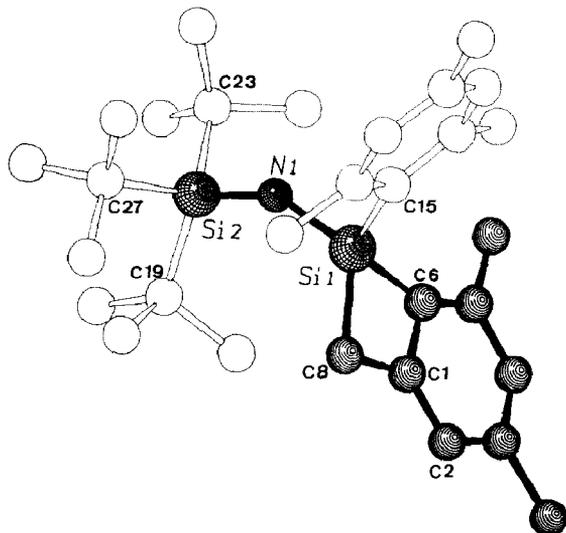


Fig. 1. Molekül von **8** im Kristall (ohne H-Atome).

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  $180^{\circ}\text{C}$  [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:  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 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<sup>+</sup>, 1% rel. Intensität), 356 (5 · H<sup>+</sup>, 100). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; vgl. auch Ref. 12): δ 1.24 (s, 54H); 1.31 (s, 36H); 2.31 (breit, 4H); 5.17 (breit, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 23.7; 23.9; 27.7; 30.9; 31.4; 111.9; 144.7. IR (fest in Nujol): ν(NH) 3310 cm<sup>-1</sup>. Gef.: C, 67.99; H, 12.46; N, 3.66. C<sub>44</sub>H<sub>98</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (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<sup>+</sup>, 100). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1.10 (s, 27H); 2.10 (s, 3H); 2.15 (s, 3H); 2.52 (s, 3H); 2.67 (d, 1H, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 2.69 (s, 6H); 2.87 (d, 1H, CH<sub>A</sub>C<sub>B</sub>); <sup>2</sup>*J*(HH) 16.8 Hz; 6.73 (s, 2H); 6.85 (s, 1H); 6.87 (s, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 21.1; 21.7; 22.8; 22.9; 24.6; 29.3 (>CH<sub>2</sub>); 30.5; 124.9; 128.8; 130.0; 135.1; 139.2; 140.7; 141.5; 143.3; 150.1. IR (KBr; cm<sup>-1</sup>): ν(NH) 3310. Gef.: C, 74.91; H, 10.26; N, 2.87. C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>NSi<sub>2</sub> (479.90) ber.: C, 75.08; H, 10.29; N, 2.92%.

Tabelle 3

Kristall- und Messdaten von **8**

Formel: C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>NSi<sub>2</sub>; Molare Masse: 479.9  
 Kristallgröße: 0.4 × 0.3 × 0.06 mm, farblose Plättchen  
 Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: *P*2<sub>1</sub>/*c* (Nr. 14)  
*a* = 1006.4(1), *b* = 1761.8(2), *c* = 1718.0(1) pm.; β = 102.94(1)°  
*V* = 2968.8 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 4; *d*<sub>ber.</sub> = 1.074 g cm<sup>-3</sup>  
 Wellenlänge (Mo-*K*<sub>α</sub>) = 71.069 pm; Zähltechnik ω-2θ-scan  
 Unabhängige Reflexe: 3458, davon beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 2024  
 2θ<sub>max</sub>: 46°; Verfeinerte Parameter: 286; *R* (*R*<sub>w</sub>): 0.109 (0.095)  
 Diffraktometer: Siemens AED 2; Lösungsmethode <sup>a, b, c</sup>; SHELX 86  
 Direktes Verfahren

<sup>a</sup> Die Ortsparameter der H-Atome wurden an berechneten Positionen mit konstanten *B*-Werten festgehalten. <sup>b</sup> Die fehlgeordneten Atome C(19) bis C(30) wurden isotrop verfeinert. <sup>c</sup> 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.