

Journal of Organometallic Chemistry, 407 (1991) 31–40
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21449

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

XLIV *. [4 + 1]- versus [4 + 2]-Cycloadditionen von Di-*t*-butylsilylen und Tetra-*t*-butyldisilen an 1,4-Diazabutadiene **

Manfred Weidenbruch *, Axel Lesch

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

und Karl Peters

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 28. September 1990)

Abstract

Photolysis of hexa-*t*-butylcyclotrisilane in the presence of several 1,4-dialkyl-1,4-diaza-1,3-butadienes leads to addition of tetra-*t*-butyldisilene to the nitrogen atoms in a [2 + 4]-fashion to give the corresponding 1,4-diaza-2,3-disila-5-cyclohexenes. The X-ray structure analysis of the 1,4-dicyclohexyl derivative (**15**) reveals a very long Si–Si bond distance of 246.9(1) pm within the strained six-membered ring. 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopentenes are accessible by reaction of 1,4-diaza-1,3-butadienes with lithium and di-*t*-butyldichlorosilane or by a [4 + 1]-cycloaddition with di-*t*-butylsilylene, generated photolytically from 1,1-di-*t*-butyl-*trans*-2,3-dimethylsilirane. The X-ray structure analysis of the 1,3-dicyclohexyl derivative (**18**) shows a nearly planar five-membered ring. An interesting structural feature of **15** and **18** is the planar arrangement of carbon and silicon atoms around each nitrogen atom.

Zusammenfassung

Photolyse von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan in Gegenwart einiger 1,4-Dialkyl-1,4-diaza-1,3-butadiene führt unter [2 + 4]-Cycloaddition von Tetra-*t*-butyldisilen an die Stickstoffatome zu den entsprechend substituierten 1,4-Diaza-2,3-disila-5-cyclohexenen. Die Röntgenstrukturanalyse des 1,4-Dicyclohexyl-Derivates (**15**) zeigt einen gespannten Sechsring mit einer sehr großen Si-Si-Bindungslänge von 246.9(1) pm.

* Mitteilung XLIII, siehe Ref. 1.

** Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag am 06.07.1991 in Dankbarkeit gewidmet.

1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopentene sind entweder durch Reaction von 1,4-Diaza-1,3-butadienen mit Lithium und Di-*t*-butyldichlorsilan oder durch eine [4 + 1]-Cycloaddition mit photolytisch aus 1,1-Di-*t*-butyl-*trans*-2,3-dimethylsiliran erzeugtem Di-*t*-butylsilylen zugänglich. Die Röntgenstrukturanalyse des 1,3-Di-cyclohexyl-Derivates (**18**) zeigt einen nahezu ebenen Fünfring. Interessanterweise besitzen die Stickstoffatome in **15** und **18** eine planare Umgebung durch die Kohlenstoff- und Siliciumatome.

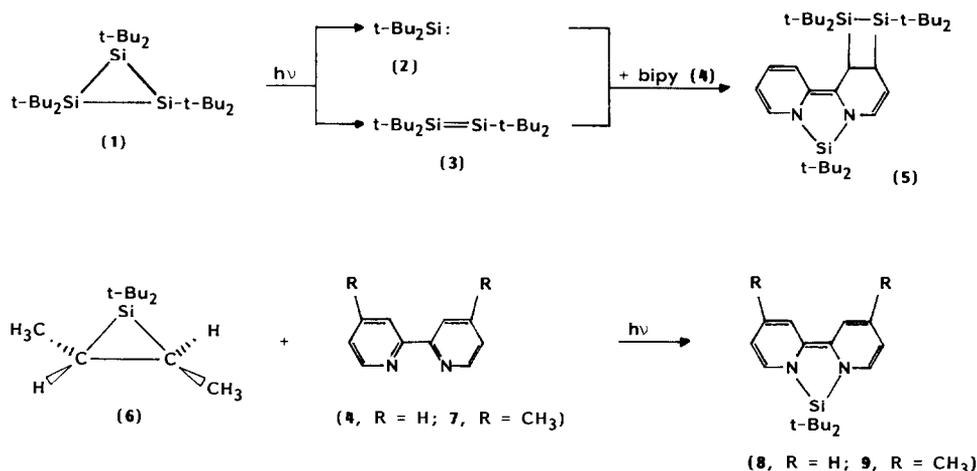
Einführung

Hexa-*t*-butylcyclotrisilan (**1**) [2] zerfällt photolytisch in Di-*t*-butylsilylen (**2**) und Tetra-*t*-butyldisilan (**3**), die beide durch Addition an eine Vielzahl ungesättigter Verbindungen abgefangen werden können [3]. Ungewöhnlich verläuft die Reaktion von **1** mit 2,2'-Bipyridyl (**4**), da hier beide Photolyseprodukte an das Eduktmolekül unter Bildung von **5** addiert werden [4] (Schema 1).

Vermutlich wird die Umsetzung durch die [4 + 1]-Cycloaddition von **2** an die beiden Stickstoffatome von **4** eingeleitet. Das im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Reaktion hierzu benötigte Elektronenpaar stammt nicht von den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome, sondern wird den heteroaromatischen Ringen in **4** entzogen, die dabei in ein System konjugierter Doppelbindungen übergeführt werden. Nachfolgende Addition von **3** an die Doppelbindung in der 3,4-Stellung sollte dann **5** ergeben [4].

Wird die Photolyse von **4** oder seinem 4,4-Dimethyl-Derivat **7** in Gegenwart von 1,1-Di-*t*-butyl-*trans*-2,3-dimethylsiliran (**6**) [5] vorgenommen, das wohl **2** jedoch kein **3** bildet, so resultieren ausschließlich die [4 + 1]-Cycloadditionsprodukte **8** und **9**, in denen die heteroaromatischen Ringe wiederum in Systeme konjugierter Doppelbindungen übergegangen sind [6].

Auffälligstes Merkmal sowohl von **5** als auch von **8** und **9** ist deren tiefviolette Farbe, die sich im Elektronenanregungsspektrum in den langwelligen Absorptionen bei ca. 560 nm widerspiegelt. Da bisher unbekannt ist, was die tiefe Farbe dieser Verbindungen verursacht, haben wir damit begonnen, Moleküle des Typs **8** schrittweise aufzubauen und berichten hier über Bildung und Strukturen einiger *t*-Butyl-

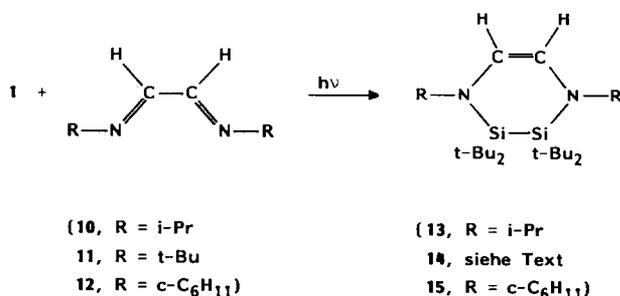


Schema 1

substituierter 1,4-Diaza-2,3-disila-5-cyclohexene und 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopentene.

Ergebnisse und Diskussion

Analog zur Bildung von **8** und **9** sollte der zentrale C_2N_2Si -Fünfring durch eine $[4 + 1]$ -Cycloaddition von **2** an die Stickstoffatome von 1,4-Diazabutadienen zugänglich sein. Die dazu vorgenommene Photolyse von **1** in Gegenwart der 1,4-Dialkyl-1,4-diaza-1,3-butadiene **10–12** erbrachte jedoch ein überraschendes Ergebnis, da beim Einsatz von **10** und **12** nicht die gewünschten Fünfringe, sondern durch $[4 + 2]$ -Cycloaddition des Disilens **3** an die Stickstoffatome die 1,4-Dialkyl-1,4-diaza-2,3-disila-5-cyclohexene **13** und **15** resultierten. Das sterisch besonders überladene **11** hingegen bildet nicht den Sechsring **14**, sondern liefert durch Silylenaddition den Fünfring **17**.



Die hier beobachteten Additionsreaktionen sind in zweierlei Hinsicht ungewöhnlich. So sind von stabilen oder nahezu stabilen Disilenen bisher keine Diels–Alder-Reaktionen bekannt geworden [4,7]. Allerdings verhalten sich Diimine des Typs **10–12** bei Hetero-Diels–Alder-Reaktionen als elektronenarme Heterodiene, die nur mit elektronenreichen und gespannten Olefinen $[4 + 2]$ -Additionen eingehen sollten [8]. Die Olefin-analogen Disilene wie etwa **3** dürften diese Bedingungen erfüllen, da die vier sperrigen Substituenten in Verbindung mit der gegenüber Alkenen kleinen HOMO → LUMO Aufspaltung [7] Hetero-Diels–Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf begünstigen sollten. Offensichtlich sind die miteinander konkurrierenden $[4 + 1]$ - und $[4 + 2]$ -Cycloadditionen eher durch die elektronischen als durch die sterischen Gegebenheiten gesteuert, da vermutet werden kann, daß wegen der Nachbarschaft von vier sperrigen t-Butylgruppen die Sechsringe **13** und **15** erheblich ringgespannter sind als mögliche Silylenaddukte.

Die Röntgenstrukturanalyse des 1,4-Dicyclohexyl-Derivates **15** (Fig. 1, Tab. 1 und Tab. 2) bestätigt die angenommene Ringspannung und macht zusätzlich einige Besonderheiten des Sechsrings deutlich.

Mit 246.9(1) pm ist die Si–Si-Bindung stark gedehnt und weist den zweitlängsten bisher in einem cyclischen Oligosilan beobachteten Abstand auf. Der Platzbedarf der vier benachbarten t-Butylgruppen äußert sich weiterhin in deutlich verlängerten SiC-Bindungsabständen und einer Aufweitung der Si–N–C(11)-Bindungswinkel. Während die Atome des C_2N_2 -Ringfragmentes erwartungsgemäß in einer Ebene liegen, sind die beiden Siliciumatome um +46.6 bzw. –46.6 pm hieraus ausgelenkt. Ihre Anordnung relativ zur C_2N_2 -Ebene ist Fig. 2 zu entnehmen. Mit einer Winkel-

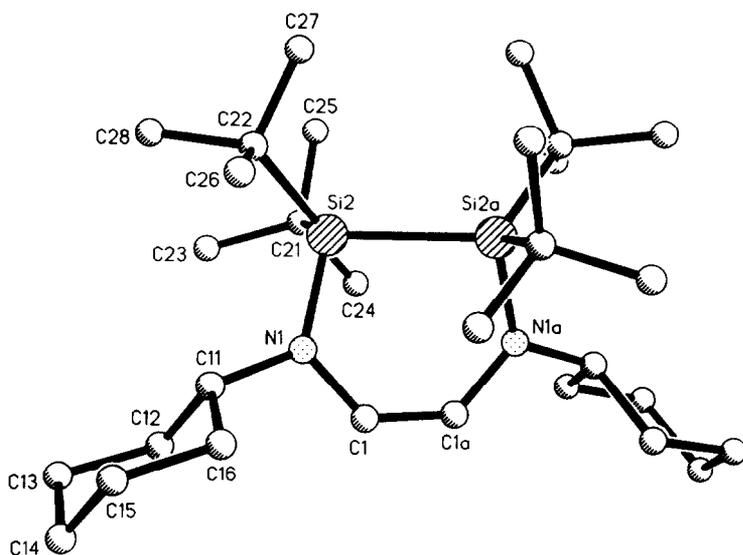


Fig. 1. Molekül von **15** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2 (ohne Wasserstoffatome).

summe von 359.8° besitzen die Stickstoffatome im Rahmen der Fehlergrenze eine planare Anordnung ihrer Liganden.

Da sich die Photolyse von **1** in Gegenwart von **10** und **12** als ungeeignet zur Bildung der Silylenaddukte erwiesen hatte, haben wir versucht, diese Fünfringe nach der Methode von tom Dieck [9,10] durch Reduktion von **10–12** mit Lithium und nachfolgende Umsetzung mit Di-*t*-butyldichlorsilan zu isolieren. Tatsächlich sind

Tabelle 1

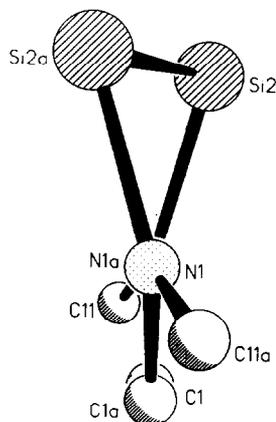
Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **15**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Si(2)	108(1)	7278(1)	1428(1)	37(1)
N(1)	475(1)	8245(1)	1478(1)	40(1)
C(1)	200(1)	8869(1)	2076(2)	50(1)
C(11)	1040(1)	8508(1)	833(2)	44(1)
C(12)	723(1)	9101(2)	-286(2)	75(1)
C(13)	1329(1)	9291(2)	-936(2)	86(1)
C(14)	2054(1)	9623(1)	26(3)	80(1)
C(15)	2372(1)	9049(2)	1151(2)	73(1)
C(16)	1769(1)	8838(1)	1804(2)	57(1)
C(21)	-858(1)	7246(1)	-7(2)	51(1)
C(22)	828(1)	6493(1)	1164(2)	50(1)
C(23)	-770(1)	7497(2)	-1326(2)	89(1)
C(24)	-1398(1)	7860(1)	271(2)	64(1)
C(25)	-1248(1)	6430(1)	-200(2)	75(1)
C(26)	1673(1)	6664(1)	1959(2)	61(1)
C(27)	635(1)	5669(1)	1598(2)	70(1)
C(28)	795(1)	6395(2)	-280(2)	73(1)

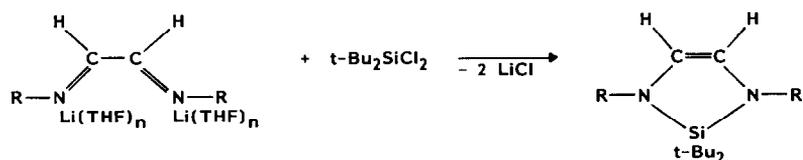
Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen von **15**

Si(2)–Si(2a)	246.9(1)	Si(2)–N(1)	175.3(2)
N(1)–C(1)	140.8(2)	C(1)–C(1a)	134.3(5)
Si(2)–C(21)	194.8(2)	Si(2)–C(22)	195.4(2)
N(1)–C(11)	148.9(2)		
N(1)–Si(2)–Si(2a)	98.4(1)	Si(2)–N(2)–C(1)	120.9(1)
Si(2)–N(1)–C(11)	125.4(1)	C(1)–N(1)–C(11)	113.5(1)
Si(2a)–Si(2)–C(21)	111.5(1)	Si(2a)–Si(2)–C(22)	117.1(1)
N(1)–Si(2)–C(21)	107.1(1)	N(1)–Si(2)–C(22)	111.0(1)

Fig. 2. Auslenkungen der Siliciumatome aus der C₂N₂-Ebene von **15**.

mit diesem Verfahren die 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopentene **16** bis **18** zugänglich (Schema 2). Im Gegensatz zu den sterisch weniger anspruchsvoll substituierten Chlorsilanen [9,10] ist hier eine mehrtägige Umsetzung in siedendem Tetrahydrofuran (THF) erforderlich.



16, R = *i*-Pr
17, R = *t*-Bu
18, R = *c*-C₆H₁₁)



Schema 2

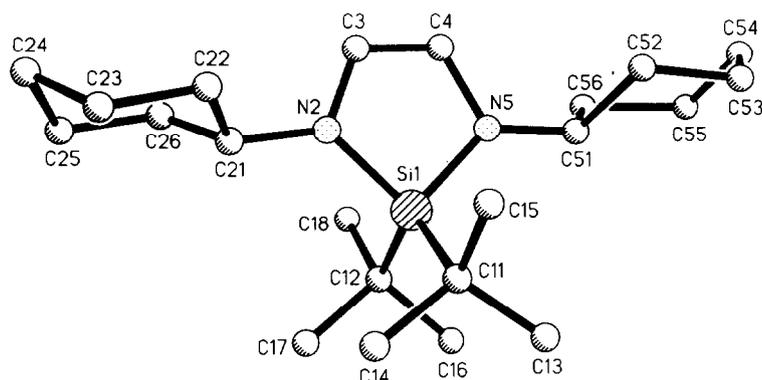


Fig. 3. Molekül von **18** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 3 und Tab. 4 (ohne Wasserstoffatome).

Zusätzlich haben wir geprüft, ob diese Verbindungen auch aus dem freien Silylen **2** und den 1,4-Diazabutadienen gebildet werden. Die hierzu getestete Photolyse von **6** in Gegenwart von **12** ergibt glatt den Fünfring **18**. Ebenfalls noch offen war die Frage, ob die Sechsringe **13** und **15** durch eine [4 + 2]-Cycloaddition von **3** an die 1,4-Diazabutadiene entstehen. Eine denkbare Alternative hierzu wäre die vorgela-

Tabelle 3

Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **18**

Atom	x	y	z	U
Si(1)	2790(1)	3784(1)	1869(1)	52(1)
N(2)	3011(2)	4429(1)	651(2)	57(1)
C(3)	3251(2)	4133(2)	-676(3)	71(1)
C(4)	3302(2)	3468(2)	-662(3)	69(1)
N(5)	3119(2)	3159(1)	682(2)	57(1)
C(11)	3688(2)	3812(1)	3862(3)	62(1)
C(12)	1392(2)	3738(1)	1882(3)	62(1)
C(13)	3632(3)	3175(2)	4822(3)	109(1)
C(14)	3509(3)	4429(2)	4801(3)	100(2)
C(15)	4759(2)	3857(2)	3620(3)	90(1)
C(16)	1116(2)	3111(2)	2692(4)	96(2)
C(17)	1022(2)	4369(2)	2608(4)	93(2)
C(18)	819(2)	3704(2)	189(3)	88(1)
C(21)	2976(2)	5167(1)	789(3)	56(1)
C(22)	3997(2)	5498(1)	897(3)	70(1)
C(23)	3957(2)	6266(1)	1061(3)	79(1)
C(24)	3187(2)	6573(2)	-255(3)	78(1)
C(25)	2170(2)	6264(2)	-318(3)	78(1)
C(26)	2191(2)	5500(1)	-497(3)	73(1)
C(51)	3242(2)	2431(1)	874(3)	62(1)
C(52)	4310(2)	2193(2)	925(4)	84(1)
C(53)	4437(3)	1433(2)	1125(4)	96(2)
C(54)	3702(3)	1051(2)	-89(3)	89(2)
C(55)	2642(3)	1269(2)	-119(3)	87(1)
C(56)	2510(2)	2025(1)	-338(3)	73(1)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen von **18**

Si(1)–N(2)	174.0(2)	Si(1)–N(5)	174.4(2)
N(2)–C(3)	141.7(4)	C(3)–C(4)	131.7(4)
N(5)–C(4)	141.0(4)	N(2)–C(21)	146.6(3)
N(5)–C(51)	145.6(3)	Si(1)–C(11)	191.6(3)
Si(1)–C(12)	190.9(3)		
N(2)–Si(1)–N(5)	92.4(1)	Si(1)–N(2)–C(3)	108.4(2)
Si(1)–N(5)–C(4)	108.7(2)	Si(1)–N(2)–C(21)	131.7(2)
Si(1)–N(5)–C(51)	132.0(2)	C(3)–N(2)–C(21)	119.9(2)
C(4)–N(5)–C(51)	119.3(2)	N(2)–Si(1)–C(11)	112.9(1)
N(5)–Si(1)–C(11)	112.4(1)	N(2)–Si(1)–C(12)	110.4(1)
N(5)–Si(1)–C(12)	111.0(1)	C(11)–Si(1)–C(12)	115.5(1)

gerte Bildung der Fünfringe, die dann durch erneute Insertion von **2** in eine der Si–N-Bindungen die Sechsringe ergeben könnten. Dazu wurden **18** und **6** mehrere Stunden auf 250 °C erhitzt, eine Temperatur, bei der **6** glatt in **2** und *trans*-2-Buten zerfällt [5]. Auch unter diesen drastischen Bedingungen konnte keine Bildung von **15** nachgewiesen werden, vielmehr wurde der Fünfring **18** zurückgewonnen. Diese Thermolyse macht gleichzeitig die hohe thermische Stabilität der Ringe **16** bis **18** deutlich.

Um auch strukturell einen Vergleich der Fünfringe mit den entsprechenden Sechsringen zu erhalten, haben wir an dem 1,3-Dicyclohexyl-Derivat **18** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 3, Tab. 3 und Tab. 4). Der zentrale Fünfring ist nahezu planar und zeigt nur eine geringfügige Auslenkung des Siliciumatoms um 10 pm aus der C₂N₂-Ebene. Die im Vergleich zu **15** deutlich kürzeren Si–C-Bindungsabstände zeigen ebenso wie die Ringbindungswinkel, daß dieses Molekül erheblich weniger Ringspannung aufweist als der entsprechende Sechsring **15**. Mit Winkelsummen von exakt jeweils 360.0° weisen auch hier beide Stickstoffatome eine planare Umgebung durch die Silicium- und Kohlenstoffliganden auf.

Die Sechsringe **13** und **15** sind ebenso wie die Fünfringe **16**–**18** und die bereits früher dargestellten Verbindungen dieser Art [9,10] ausnahmslos farblos. Sie können demnach nicht allein für die intensiven Farben der Verbindungen **5**, **8** and **9** verantwortlich sein. Dieses ist nicht selbstverständlich, da andere gespannte Ringssysteme mit Silicium als Ringglied teilweise intensive Farben aufweisen. So sind etwa Disilacyclopropanimine [11] rot, 2,4-Disilacyclobutan-1,3-diimine [1,12] rot bis violett und 3,4-Disilacyclobutan-1,2-diimine [1] sogar grün gefärbt. Mit weiteren Versuchen zum schrittweisen Aufbau des Ringsystems **8** sind wir derzeit beschäftigt.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. ¹H-NMR und ¹³C-NMR (C₆D₆): Bruker AM 300; Massenspektren: Varian-MAT 212; IR-Spektren: Perkin-Elmer 1430. Die Photolysen wurden mit den Quecksilberhochdrucklampen TQ 150 und TQ 718 der Firma Heraeus vorgenommen. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, D-5250 Engelskirchen, durch.

Die 1,4-Diaza-1,3-butadiene **10–12** wurden nach Literaturangaben [13,14] dargestellt.

*2,2,3,3-Tetra-*t*-butyl-1,4-diisopropyl-1,4-diaza-2,3-disila-5-cyclohexen (13)*

Die gelbe Lösung von 0.28 g (2.0 mmol) **10** und 0.43 g (1.0 mmol) **1** in 100 ml *n*-Hexan wurde 2 h belichtet. Aus der nunmehr farblosen Lösung wurden *n*-Hexan und nicht umgesetztes **10** durch Destillation bzw. Sublimation abgetrennt. Fraktionierende Destillation bei 100 °C/0.01 mbar ergab 0.35 g gelbes Öl, das bei der Kristallisation aus *n*-Pentan 0.19 g (45%) farbloses **13**, Fp. 320 °C (Subl.) lieferte. ¹H-NMR: δ 1.22 (d, 12H, *J* 6.41 Hz); 1.32 (s, 36H); 3.53 (sept., 2H); 4.98 (s, 2H). ¹³C-NMR: δ 23.20 (ⁱPr-CH₃); 32.13 (^tBu-CH₃, sehr breit); 48.61 (ⁱPr-CH); 110.01 (=CH); C_q wird nicht beobachtet. MS (EI, 70 eV): *m/z* 424 (*M*⁺, 15%); 367 (*M*⁺ – 57; 100). IR (cm⁻¹): ν(C=C) 1640(s). Gef.: C, 67.66; H, 12.22; N, 6.52. C₂₄H₅₂N₂Si₂ (424.87) ber.: C, 67.85; H, 12.34; N, 6.59%.

*2,2,3,3-Tetra-*t*-butyl-1,4-dicyclohexyl-1,4-diaza-2,3-disila-5-cyclohexen (15)*

Analog zur Bildung von **13** ergab die Photolyse (2 h) von 0.44 g (2.0 mmol) **12** und 0.43 g (1.0 mmol) **1** in 100 ml *n*-Hexan nach der Abtrennung von *n*-Hexan und von überschüssigem **12** 0.46 g eines gelben Öls (Kp. 193 °C/0.01 mbar), das bei der Kristallisation aus *n*-Pentan 0.21 g (42%) farblose Kristalle, Fp. 246–247 °C, von **15** lieferte. ¹H-NMR: δ 0.84 bis 2.05 (m, 20H); 1.36 (s, 36H); 3.04 (tt, 2H, ³*J* 11.1; ³*J* 3.2 Hz – Kopplung von 1-H der Cyclohexylgruppe mit den benachbarten axialen bzw. äquatorialen H-Atomen); 5.01 (s, 2H). ¹³C-NMR: δ 26.26 (C-4); 27.12 (C-3,5); 32.09 (C_p, sehr breit); 33.86 (C-2,6); 58.50 (C-1); 110.72 (=CH). C_q wird nicht beobachtet. MS (EI, 70 eV): *m/z* 504 (*M*⁺, 20%); 447 (*M*⁺ – 57; 100). IR (cm⁻¹): ν(C=C) 1635(m). Gef.: C, 71.19; H, 11.84; N, 5.44. C₃₀H₆₀N₂Si₂ (505.00) ber.: C, 71.35; H, 11.98; N, 5.55%.

*2,2-Di-*t*-butyl-1,3-diisopropyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (16)*

Zu 2.1 g (15 mmol) **10** in 50 ml THF wurden 0.21 g (30 mmol) Lithium gegeben, das sich nach 9 h vollständig gelöst hatte. Unter Eiskühlung wurden zu der Lösung 3.2 g (15 mmol) Di-*t*-butyldichlorsilan getropft und das Gemisch 4 d unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat ein Farbwechsel von Rot nach Braun auf. THF wurde durch *n*-Pentan ersetzt, Lithiumchlorid abfiltriert und das *n*-Pentan wurde abgetrennt. Fraktionierende Destillation ergab bei 100 °C/0.01 mbar 1.7 g gelbes Öl, das bei der Kristallisation aus *n*-Pentan 1.4 g (33%) farblose Kristalle, Fp. 79 °C, von **16** lieferte. ¹H-NMR: δ 1.12 (s, 18H); 1.19 (d, 12H, *J* 6.5 Hz); 3.40 (sept., 2H); 5.73 (s, 2H). ¹³C-NMR: δ 23.97 (ⁱPr-CH₃); 24.69 (C_q); 28.50 (^tBu-CH₃); 45.92 (ⁱPr-CH); 111.53 (=CH). MS (EI, 70 eV): *m/z* 282 (*M*⁺; 26%); 225 (*M*⁺ – 57; 73). IR (cm⁻¹): ν(C=C) 1610(m). Gef.: C, 67.75; H, 11.86; N, 9.87. C₁₆H₃₄N₂Si (282.55) ber.: C, 68.02; H, 12.13; N, 9.91%.

*1,2,2,3-Tetra-*t*-butyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (17)*

Zu 2.52 g (15 mmol) **11** in 50 ml THF wurden 0.21 g (30 mmol) Lithium gegeben, das sich nach 6 h gelöst hatte. Die Lösung wurde mit 3.2 g (15 mmol) D-*t*-butyldichlorsilan versetzt und das Gemisch 10 d unter Rückfluß erhitzt, wobei ein Farbwechsel nach braun eintrat. THF wurde gegen *n*-Pentan ausgetauscht, Lithiumchlorid abfiltriert und *n*-Pentan abgetrennt. Fraktionierende Destillation

des Rückstands ergab bei 105 °C/0.01 mbar 1.6 g bräunliches Öl, das aus n-Pentan 1.5 g (32%) farblose Plättchen, Fp. 78 °C, lieferte. ¹H-NMR: δ 1.19 (s, 18H); 1.34 (s, 18H); 5.79 (s, 2H). ¹³C-NMR: δ 24.33 (C_q); 30.23 (C_p); 32.26 (C_p); 114.86 (=CH). MS (EI, 70 eV): *m/z* 310 (M⁺; 22%); 253 (M⁺ - 57; 40). IR (cm⁻¹): ν(C=C) 1645(m). Gef.: C, 69.35; H, 12.09; N, 8.96. C₁₈H₃₈N₂Si (310.60) ber.: C, 69.61; H, 12.33; N, 9.02%.

2,2-Di-*t*-butyl-1,3-dicyclohexyl-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopenten (18)

(a) Zu 3.3 g (15 mmol) **12** in 100 ml THF wurden 0.21 g (30 mmol) Lithium gegeben, das innerhalb von 6 h vollständig gelöst war. Unter Eiskühlung wurden zu der dunkelroten Lösung 3.2 g (15 mmol) Di-*t*-butyldichlorsilan getropft und das Gemisch anschließend 80 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein Farbwechsel von Rot nach Braun auftrat. THF wurde gegen n-Pentan ausgetauscht, Lithiumchlorid abgetrennt und n-Pentan abdestilliert. Fraktionierende Destillation des Rückstands lieferte 2.2 g gelbes Öl, Kp. 160 °C/0.05 mbar, das bei der Kristallisation aus n-Pentan 2.0 g (37%) farblose Kristalle von **18**, Fp. 111–112 °C, ergab. ¹H-NMR: δ 0.90 bis 2.02 (m, 20H); 1.19 (s, 18H); 3.00 (tt, 2H, ³J 11.34; ³J 3.62 Hz – Kopplung von 1-H der Cyclohexylgruppe mit den benachbarten axialen bzw. äquatorialen H-Atomen); 5.77 (s, 2H). ¹³C-NMR: δ 24.85 (C_q); 26.05 (C-4); 26.80 (C-3,5); 28.66

Tabelle 5

Kristall- und Meßdaten von **15** und **18**

	15	18
Empirische Formel	C ₃₀ H ₆₀ N ₂ Si ₂	C ₂₂ H ₄₂ N ₂ Si
Molare Masse (g mol ⁻¹)	504.99	362.68
<i>a</i> (pm)	1838.1(4)	1362.1(6)
<i>b</i> (pm)	1681.2(4)	1978.3(7)
<i>c</i> (pm)	1778.9(2)	887.0(4)
β (°)	108.60(1)	102.68(3)
<i>V</i> (×10 ⁶ pm ³)	3159(1)	2329(1)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.062	1.034
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n
Diffraktometer	Nicolet R3m/V	Nicolet R3m/V
Mo – K _α -Strahlung, λ (pm)	71.069	71.069
Monochromator	Graphit	Graphit
Kristallgröße (mm)	0.4 × 0.5 × 0.1	0.7 × 1.0 × 0.3
Datensammlung	Wyckoff-scan	Wyckoff-scan
2θ _{max} (°)	55	55
Unabhängige Reflexe	3645	5393
Beobachtet (<i>F</i> > 3σ (<i>F</i>))	3110	3523
<i>F</i> _o /Parameter-Verhältnis	20.06	15.52
Lösungsmethode SHELXTL PLUS ^{a, b}	Direktes Verfahren	Direktes Verfahren
<i>R</i> (<i>R</i> _w)	0.046 (0.043)	0.066 (0.054)

^a Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop mit konstanten Parametern bei den Verfeinerungen berücksichtigt. ^b Weitere Informationen zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54898, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(C_p); 35.09 (C-2,6); 55.15 (C-1); 112.35 (=CH). MS (EI, 70 eV): *m/z* 362 (*M*⁺, 66%); 305 (*M*⁺ - 57, 100). IR (cm⁻¹): ν (C=C) 1610(m). Gef.: C, 72.73; H, 11.52; N, 7.74. C₂₂H₄₂N₂Si (362.68) ber.: C, 72.86; H, 11.67; N, 7.72%.

(b) Belichten einer Lösung von 0.66 g (3.0 mmol) **12** und 0.60 g (3.0 mmol) **6** in 200 ml n-Hexan führte nach 14 h zu einer nahezu quantitativen Umsetzung zu **18** (NMR-Analyse).

Versuchte Umsetzung von 18 mit 6

0.18 g (0.50 mmol) **18** wurden mit 0.20 g (1.0 mmol) **6** zunächst 4 h auf 200 °C erhitzt. Da keine Umsetzung eingetreten war, wurden weitere 0.50 g (2.5 mmol) **6** zugegeben und das Gemisch 3 h auf 250 °C erhitzt. Danach war kein **6** mehr nachweisbar. **18** konnte unzersetzt zurückgewonnen werden.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl und W. Saak, Polyhedron, im Druck.
- 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 Übersichten: M. Weidenbruch, Comments Inorg. Chem., 5 (1986) 247; M. Weidenbruch, in A. Bassindale und P.P. Gaspar (Hrsg.), Frontiers of Organosilicon Chemistry, The Royal Society of Chemistry, London, im Druck.
- 4 M. Weidenbruch, A. Schäfer und H. Marsmann, J. Organomet. Chem., 354 (1988) C12.
- 5 P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrisciel und K.R. Anderson, Angew. Chem., 100 (1988) 1406, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1355.
- 6 M. Weidenbruch, A. Lesch und H. Marsmann, J. Organomet. Chem., 385 (1990) C47.
- 7 Übersicht: R. West, Angew. Chem., 99 (1987) 1231; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 26 (1987) 1201.
- 8 D.L. Boger und S.M. Weinreb, Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis, Vol. 47 der Reihe Organic Chemistry, H.H. Wasserman (Hrsg.), Academic Press, San Diego, 1987; J. Sauer, Angew. Chem., 79 (1967) 76; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6 (1967) 16.
- 9 H. tom Dieck, B. Bruder und K.-D. Franz, Chem. Ber., 116 (1983) 136.
- 10 H. tom Dieck und M. Zettlitzer, Chem. Ber., 120 (1987) 795.
- 11 H.B. Yokelson, A.J. Millevolte, K.J. Haller und R. West, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 1605.
- 12 M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl und W. Saak, Angew. Chem., 102 (1990) 93; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 90.
- 13 J.M. Kliegman und R.K. Barnes, Tetrahedron, 26 (1970) 2555.
- 14 H. tom Dieck und J.W. Renk, Chem. Ber., 104 (1971) 92.