

Journal of Organometallic Chemistry, 441 (1992) 185–195
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22959

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

XLVIII *. Trisilacyclobutanimine: Molekülstrukturen und lichtinduzierte Reaktionen

Manfred Weidenbruch, Jörg Hamann

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

Karl Peters, Hans Georg von Schnering

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

und Heinrich Marsmann

*Fachbereich Chemie der Universität-Gesamthochschule-Paderborn, Warburger Straße 100,
W-4790 Paderborn (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Mai 1992)

Abstract

Treatment of hexa-*t*-butylcyclotrisilane with several aryl isocyanides bearing bulky substituents on the nitrogen atoms gives the ring-enlarged trisilacyclobutanimes 5–7 which in the presence of light rearrange or decompose to sterically less crowded compounds. The X-ray structure analysis of the 2,6-diisopropylphenyl derivative 6 reveals a strictly planar four-membered ring with considerably elongated Si–Si and Si–C bonds. The plane of this ring is orientated nearly perpendicular to the plane formed by the aryl group. On the other hand, the decomposition product 10, formed from 7 by loss of isobutene on Si(3) shows markedly short Si–Si bonds within the four-membered ring, thereby causing restricted rotations about the Si(2)– and Si(4)–C(¹Bu) bonds at room temperature. The rearrangement of 4 and 7 proceeds by formal extrusion and insertion of di-*t*-butyl-silylene, followed by ring closure, to provide the tri- and tetracyclic compounds 8 and 9 whose structures were confirmed by complete NMR studies. Photolysis of 4 in the presence of methanol gives 11, the product of addition of methanol to the C=N double bond.

Zusammenfassung

Umsetzung von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan mit einigen sterisch anspruchsvoll substituierten Aryliso-
cyaniden ergibt die ringerweiterten Trisilacyclobutanimine 5–7, die sich am Licht zu sterisch weniger

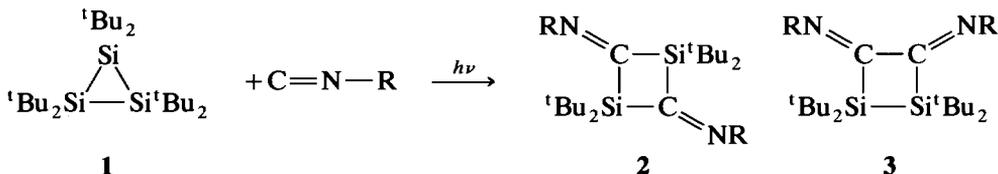
Correspondence to: Professor Dr. M. Weidenbruch.

* XLVII. Mitteilung, siehe Lit. 1.

überladenen Verbindungen umlagern oder zersetzen. Die Röntgenstrukturanalyse des 2,6-Diisopropylphenyl-Derivates **6** zeigt einen völlig planaren Vierring mit erheblich gedehnten Si-Si- und Si-C-Bindungen. Hingegen weist das Abbauprodukt **10**, das aus **7** durch Isobutenabspaltung von Si(3) entsteht, merklich verkürzte Si-Si-Bindungslängen auf, die bei Raumtemperatur zu einer Einschränkung der freien Drehbarkeit um die Si(2)- und Si(4)-C(^tBu)-Bindungen führen. Die Umlagerung von **4** und **7** verläuft formal durch Extrusion und Insertion von Di-*t*-butylsilylen sowie Ringschlußreaktionen und ergibt die tri- und tetracyclischen Verbindungen **8** und **9**, deren Konstitutionen durch vollständige NMR-Analysen gesichert wurden. Belichten von **4** in Gegenwart von Methanol führt zur Methanoladdition an die CN-Doppelbindung.

Einführung

Acyclische Di- und Oligosilane reagieren mit Arylisocyaniden Palladium-katalysiert zu *C,C*-Disilyliminen und *C,C*-Oligo(silyliminen) [2]. Andererseits ergibt die Photolyse von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan **1** [3] in Gegenwart von Alkyl- oder Arylisocyaniden bei nicht zu großer Sperrigkeit der stickstoffgebundenen Substituenten das Ringsystem **2** [4–6]. Mit dem raumerfüllenden 2,6-Diisopropylphenylisocyanid wird zusätzlich der Vierring **3** isoliert [5].



Schema 1

Diese Befunde machen folgenden Ablauf für die Bildung von **2** und **3** wahrscheinlich. Der Dreiring **1** zerfällt — wie inzwischen durch umfangreiche Untersuchungen belegt [7] — lichtinduziert in Tetra-*t*-butyldisilen, $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{Si}^t\text{Bu}_2$, und Di-*t*-butylsilylen, $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}$. Durch eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen dem Silylen und dem jeweiligen Isocyanid sollten zunächst Silaketenimine des Typs $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}=\text{NR}$ resultieren, deren Kopf-Schwanz-Dimerisation die Ringe **2** ergibt, während die Kopf-Kopf-Verknüpfung zum Ring **3** führt. Erhärtet wird diese Vermutung durch die Photolyse von **1** in Gegenwart des sehr sperrigen 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylisocyanids, aus der ein monomeres Silaketenimin-Umlagerungsprodukt erhalten wird [4].

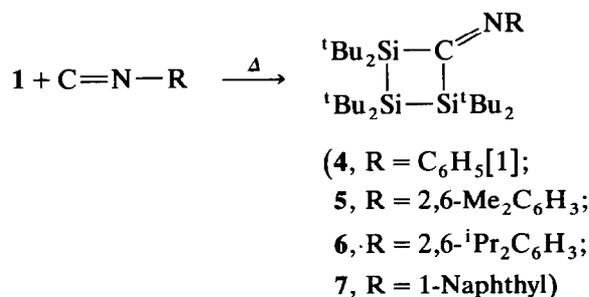
Nicht ganz auszuschließen ist die Bildung der Ringe **2** und **3** durch eine Reaktion von Tetra-*t*-butyldisilen mit den Isocyaniden, zumal West *et al.* [8] durch [2 + 1]-Cycloaddition von 2,6-Dimethylphenylisocyanid an Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilen das entsprechende Disilacyclopropanimin erhielten. Analog könnte aus Tetra-*t*-butyldisilen und den Isocyaniden zunächst ein analoger Dreiring gebildet werden, bei dem die Insertion eines zweiten Isocyanid-Moleküls in die Si-Si-Bindung **2**, eine Einschiebung in eine der Si-C-Bindungen **3** liefern würde. Allerdings sind derartige [1 + 1 + 2]-Cycloadditionen sehr selten und bisher nur bei elektronenarmen Mehrfachbindungssystemen beobachtet worden [9].

Im Gegensatz zu den photochemischen Reaktionen von **1** mit Isocyaniden führen thermische Umsetzungen der gleichen Partner zum neuen Ringsystem der

Trisilacyclobutanimine [1]. Wir berichten hier über weitere Vertreter dieses Ringsystems und über ihre lichtinduzierten Umlagerungs-, Abbau- und Abfangreaktionen.

Ergebnisse und Diskussionen

Erhitzen von **1** mit einigen Arylisocyaniden führt ohne die bei acyclischen Silicium-Silicium-Bindungen notwendige Palladiumkatalyse [2] glatt zu den Trisilacyclobutanimininen **5–7**. Ähnlich wie die Ringe mit sterisch anspruchslosen *N*-Arylgruppen, beispielsweise **4**, weisen auch die Vierringe **5–7** rote bis rotviolette Farben auf. Die Gründe für die Farbigkeit dieser und der bereits früher dargestellten Ringsysteme **2** und **3** dürften die gleichen sein, wie sie durch semiempirische Rechnungen [10] und verschiedene physikalische Meßmethoden [11] für die isoelektronischen Acylsilane (Silylketone) [12] und Disilylketone [13] ermittelt wurden.



Schema 2

Die Konstitution von **5–7** ist durch Elementaranalysen, Spektrendaten und im Falle von **6** zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 1 und Tab. 2), die einige Besonderheiten aufweist, gesichert. Die Atome des Vierringes liegen ebenso wie das exocyclische Stickstoffatom exakt in einer Ebene. Die Si-Si- und Si-C-Bindungslängen sind gegenüber den Einfachbindungsabständen von 234 und 188 pm drastisch aufgeweitet und entsprechen etwa denen, die im Dreiring **1** beobachtet wurden [3].

Innerhalb des Vierringes tritt der kleinste Winkel am mittleren Siliciumatom, der größte am Kohlenstoffatom auf. Das ist erwartungsgemäß, da ein größerer endocyclischer Si-Si-Si-Bindungswinkel zu erheblichen van-der-Waals-Abstoßungen zwischen den H-Atomen der benachbarten *t*-Butylgruppen führen würde. Die Ebenen von Vierring und der Arylgruppe sind um 88.8° gegeneinander verdreht und stehen somit nahezu senkrecht zueinander.

Im Gegensatz zu den photochemisch gebildeten und damit lichtstabilen Ringsystemen **2** und **3** zersetzen sich die Ringe **4–7** am Tageslicht sehr langsam, beim Bestrahlen jedoch innerhalb weniger Stunden oder Tage. So werden beim Belichten des Naphthyl-Derivates **7** zwei Verbindungen gebildet, die als farblose bzw. hellgelbe Kristalle isoliert werden.

Die farblosen Kristalle **9** sind nach Elementaranalyse und Massenspektrum offensichtlich ein Konstitutionsisomer von **7**. Da für die Röntgenstrukturanalyse

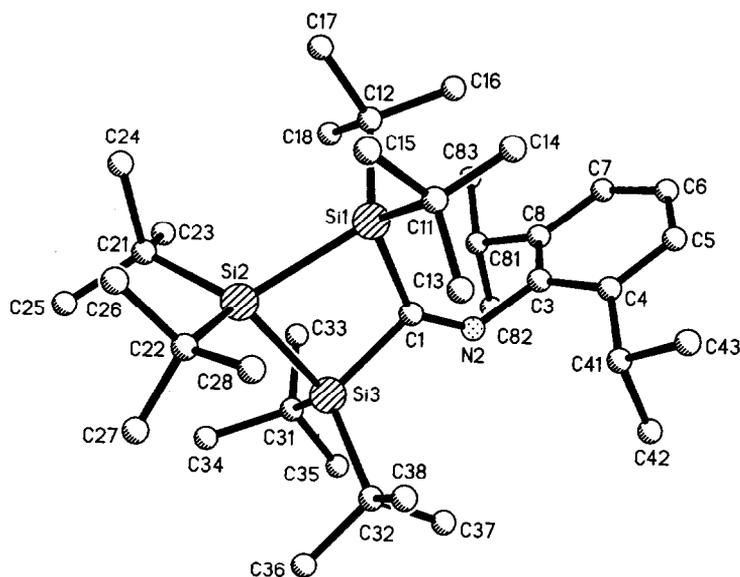
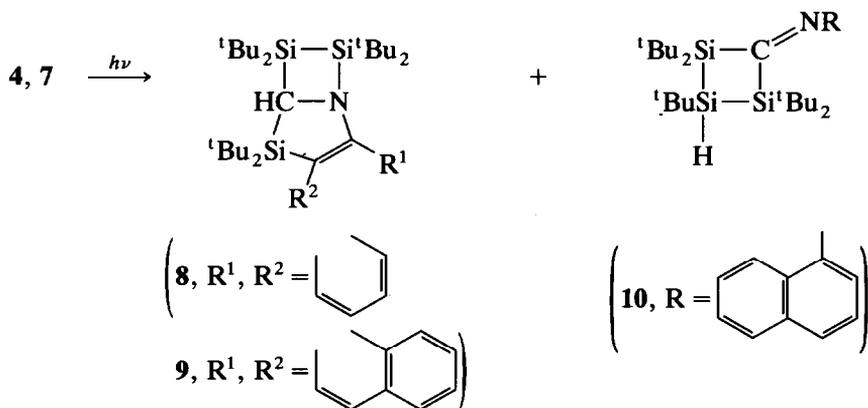


Abb. 1. Molekül von **6** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2 (ohne Wasserstoffatome).

geeignete Kristalle von **9** bisher nicht erhalten werden konnten, haben wir seine Konstitution durch eine vollständige NMR-Analyse unter Einschluß eines zweidimensionalen H,C-korrelierten NMR-Spektrums wahrscheinlich gemacht. Alle Daten sprechen eindeutig für das Vorliegen der polycyclischen Verbindung **9**. Eine weitere Konstitutionssicherung liefert die Photolyse der Phenylverbindung **4**, bei der nach den Spektrendaten der analoge Tricyclus **8** gebildet wird.



Schema 3

Ungeklärt ist bisher der Weg, auf dem die Umlagerung $4 \rightarrow 8$ bzw. $7 \rightarrow 9$ verläuft, da hierzu nicht nur die formale Verschiebung einer Silyleneinheit, sondern zusätzlich die Spaltung und Neubildung anderer Bindungen erforderlich ist. Kürzlich fanden wir, daß die [2 + 2]-Cycloaddition von Tetra-*t*-butyldisilen an

Tabelle 1

Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **6**

Atom	x	y	z	U
Si(1)	2067(1)	9607(1)	334(1)	50(1)
Si(2)	3260(1)	9126(1)	698(1)	58(1)
Si(3)	3122(1)	10702(1)	-358(1)	50(1)
C(1)	2191(2)	10766(3)	-489(2)	41(1)
N(2)	1821(1)	11474(2)	-1051(2)	49(1)
C(3)	1136(2)	11671(3)	-1254(2)	53(1)
C(4)	928(2)	12550(3)	-853(3)	66(2)
C(5)	248(3)	12716(4)	-1079(3)	90(2)
C(6)	-195(2)	12060(5)	-1711(4)	103(3)
C(7)	5(2)	11287(4)	-2168(3)	90(2)
C(8)	673(2)	11091(3)	-1962(3)	67(2)
C(11)	1901(2)	10279(3)	1303(2)	63(2)
C(12)	1384(2)	8451(3)	-208(3)	73(2)
C(13)	2282(2)	11403(3)	1562(3)	85(2)
C(14)	1179(2)	10591(4)	1123(3)	90(2)
C(15)	2132(2)	9453(4)	2073(3)	84(2)
C(16)	681(2)	8947(5)	-513(3)	105(3)
C(17)	1414(3)	7479(4)	431(4)	132(4)
C(18)	1443(3)	7873(5)	-989(3)	122(3)
C(21)	3417(2)	7518(4)	394(3)	86(2)
C(22)	3959(2)	9312(4)	1849(3)	84(2)
C(23)	3056(3)	7178(5)	-556(4)	137(4)
C(24)	3164(3)	6649(5)	926(4)	144(4)
C(25)	4138(3)	7242(6)	560(4)	151(4)
C(26)	4063(3)	8280(5)	2442(3)	118(3)
C(27)	4599(2)	9564(7)	1708(4)	164(4)
C(28)	3853(3)	10296(5)	2393(3)	131(3)
C(31)	3225(2)	10242(3)	-1420(2)	65(2)
C(32)	3532(2)	12207(3)	-16(2)	67(2)
C(33)	2683(2)	9387(4)	-1922(3)	93(2)
C(34)	3902(2)	9651(5)	-1199(3)	102(3)
C(35)	3182(3)	11214(4)	-2060(3)	114(3)
C(36)	4254(2)	12219(5)	88(4)	112(3)
C(37)	3163(2)	13120(4)	-689(3)	92(2)
C(38)	3490(3)	12653(4)	817(3)	104(3)
C(41)	1415(2)	13425(4)	-301(3)	80(2)
C(42)	1515(3)	14363(4)	-869(3)	101(3)
C(43)	1217(3)	13968(5)	410(3)	130(3)
C(81)	898(2)	10355(4)	-2543(3)	85(2)
C(82)	1069(3)	11103(5)	-3153(3)	108(3)
C(83)	406(3)	9433(5)	-3050(4)	140(3)

Dimethyl-*N*-phenylketenimin einen Tricyclus liefert [14], der eine verblüffende Ähnlichkeit mit **8** aufweist. Lediglich die ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Gruppe im Fünfring ist dort durch die Me_2C -Gruppierung ersetzt. Ob die Bildung dieser beiden verwandten Ringsysteme nach einem ähnlichen Mechanismus vonstatten geht, ist derzeit noch zweifelhaft, da hierzu bei der Umlagerung **4** \rightarrow **8** eine Silen-Zwischenstufe durchlaufen werden müsste.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen von **6**

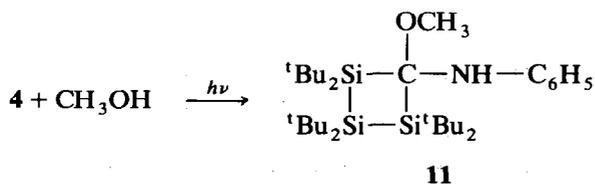
Si(1)–Si(2)	249.7(2)	Si(1)–C(1)	201.0(3)
Si(2)–Si(3)	247.7(2)	Si(3)–C(1)	195.5(3)
C(1)–N	128.0(4)	N–C(3)	141.8(5)
Si(1)–C(11)	194.4(4)	Si(1)–C(12)	195.6(4)
Si(2)–C(22)	196.8(4)	Si(2)–C(21)	199.5(5)
Si(3)–C(31)	193.9(4)	Si(3)–C(32)	194.6(4)
C(1)–Si(1)–Si(2)	85.7(1)	Si(1)–Si(2)–Si(3)	79.8(1)
Si(2)–Si(3)–C(1)	87.4(1)	Si(3)–C(1)–Si(1)	107.1(1)
Si(1)–C(1)–N	136.2(3)	Si(3)–C(1)–N	116.7(3)

Als zweites Produkt der Photolyse von **7** werden hellgelbe Kristalle von **10** isoliert, deren Konstitution auch hier durch eine vollständige NMR-Untersuchung wahrscheinlich gemacht wird. Obgleich die Isobutenabspaltung vom Siliciumatom 3 eine sterische Entlastung des viergliedrigen Ringes bedingen sollte, weist das Protonenspektrum von **10** auf erhebliche Rotationshinderungen hin. So tritt lediglich die *t*-Butylgruppe an Si(3) als scharfes Singulett in Erscheinung, während die übrigen *t*-Butylgruppen ein breites Signal liefern, das sich kaum vom Untergrund abhebt. Durch variable Temperaturmessungen läßt sich die Energiebarriere für die Rotationshinderungen um die Si(2)– und Si(4)–*t*Bu-Bindungen nach der Eyring-Gleichung zu $\Delta G^\ddagger = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$ abschätzen.

Die Röntgenstrukturanalyse von **10** (Abb. 2, Tab. 3 und Tab. 4) sichert nicht nur den Konstitutionsvorschlag, sondern verdeutlicht auch, warum in **10** im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **7** Rotationshinderungen um die Si–C-Bindungen auftreten. Während die endocyclischen Winkel im Vierring von **10** sich nicht wesentlich von denen in **6** unterscheiden, sind die Si–Si-Bindungsängen in **10** erheblich kürzer als in **6**. Offensichtlich werden hier eher Wechselwirkungen zwischen den *t*-Butylgruppen in Kauf genommen als die extremen Bindungsdehnungen, die in **6** und auch in **1** beobachtet werden.

Die Verdrehung der Ebenen von Vierring und Arylgruppe ist mit 66.6° deutlich geringer als in **6**.

Um Hinweise darauf zu erhalten, an welcher Stelle in den Molekülen **4**–**7** die photochemische Aktivierung einsetzt, haben wir zusätzlich die Photolyse von **4** in Gegenwart von Methanol als Abfangreagenz durchgeführt. Isoliert werden farblose Kristalle von **11**, in denen eine Addition des Methanols an die C=N-Doppelbindung stattgefunden hat. Die Konstitution von **11** ist wiederum durch eine vollständige NMR-Analyse unter Einschluß eines zweidimensionalen H,C-korrelierten NMR-Spektrums gesichert.



Schema 4

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Bruker AM 300 und AMX 300; $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): Bruker AMX 300; Massenspektren: Varian-MAT 212; IR-Spektren: Perkin-Elmer 1430; Elektronenspektren: Shimadzu UV-260. Die Photolysen wurden mit den Quecksilberhochdrucklampen TQ 150 und TQ 15 der Firma Heraeus vorgenommen. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, W-5250 Engelskirchen, durch. Die Arylisocyanide wurden nach Literaturangaben hergestellt [15].

2,2,3,3,4,4-Hexa-*t*-butyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (5)

Eine Lösung von 0.60 g (1.4 mmol) **1** und 0.41 g (3.1 mmol) 2,6-Dimethylphenylisocyanid in 40 ml *n*-Hexan wurde 43 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte die DC-Analyse der dunkelroten Lösung neben **1** und **5** die beginnende Bildung einer weiteren Komponente an. *n*-Hexan wurde abdestilliert und der Rückstand auf einer Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C und Toluol (10/1) aufgetrennt. Als erste Fraktion wurden 0.34 g **1** zurückgewonnen. Die zweite Fraktion ergab nach der Kristallisation aus wenig *n*-Hexan bei –50°C 0.14 g (18%) kirschrote Kristalle von **5**, Fp. 163–164°C. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.30 (s, 36H, ^tBu); 1.55 (s, 18H, ^tBu); 2.30 (s, 6H, *o*-Me); 6.80–7.00 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 21.20 (*o*-Me); 25.76 (C_q); 26.15 (C_q); 33.32 (C_p); 36.01 (C_p); 123.13; 123.86; 128.50; 156.38; 229.73 (C=N) IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1595 (vw); 1565 (m). UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ) 524 (195). MS (CI, Isobutan): m/z 559 (MH^+ , 38%). Gef.: C, 70.78; H, 11.20; N, 2.48. $\text{C}_{33}\text{H}_{63}\text{NSi}_3$ (558.13) ber.: C, 71.02; H, 11.38; N, 2.51%.

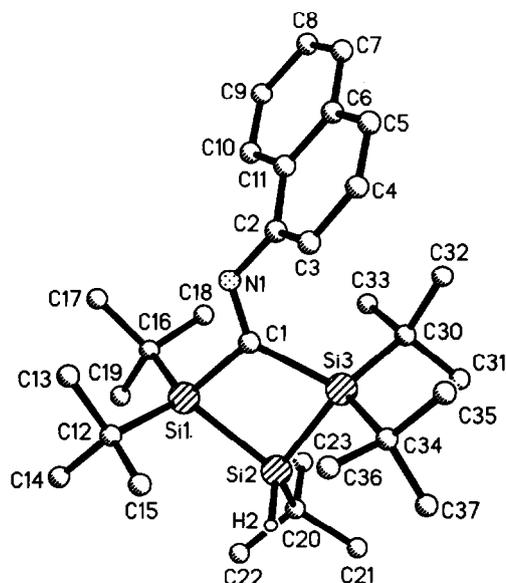


Abb. 2. Molekül von **10** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 3 und Tab. 4 (ohne C-Wasserstoffatome).

Tabelle 3

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

Atom	x	y	z	U
Si(1)	740(1)	2634(1)	7973(1)	36(1)
Si(2)	1616(1)	4184(1)	8082(1)	40(1)
Si(3)	547(1)	5458(1)	7823(1)	35(1)
C(1)	13(1)	3916(2)	7789(1)	34(1)
N(1)	-684(1)	3618(1)	7540(1)	40(1)
C(2)	-1262(1)	4472(2)	7353(1)	40(1)
C(3)	-1292(1)	5268(2)	7971(1)	51(1)
C(4)	-1887(1)	6091(2)	7770(2)	64(1)
C(5)	-2441(1)	6112(2)	6951(2)	62(1)
C(6)	-2445(1)	5289(2)	6303(2)	48(1)
C(7)	-3018(1)	5269(2)	5456(2)	60(1)
C(8)	-3023(1)	4445(2)	4858(2)	69(1)
C(9)	-2459(1)	3570(2)	5066(2)	67(1)
C(10)	-1887(1)	3569(2)	5874(2)	54(1)
C(11)	-1859(1)	4426(2)	6513(1)	42(1)
C(12)	898(1)	1788(2)	9048(1)	48(1)
C(13)	161(1)	1276(3)	9057(2)	84(1)
C(14)	1454(2)	752(2)	9195(2)	89(1)
C(15)	1202(2)	2627(2)	9834(2)	73(1)
C(16)	453(1)	1579(2)	6973(1)	46(1)
C(17)	-187(1)	727(2)	6915(2)	70(1)
C(18)	189(1)	2310(2)	6128(1)	63(1)
C(19)	1126(1)	822(2)	6993(2)	71(1)
C(20)	2369(1)	4209(2)	7588(2)	55(1)
C(21)	2787(1)	5409(2)	7825(2)	83(1)
C(22)	2921(2)	3190(2)	8031(2)	86(1)
C(23)	2077(1)	4043(3)	6605(2)	85(1)
C(30)	136(1)	6324(2)	6730(1)	44(1)
C(31)	712(1)	7225(2)	6671(2)	75(1)
C(32)	-597(1)	7013(2)	6556(2)	65(1)
C(33)	-32(2)	5436(2)	5979(1)	71(1)
C(34)	780(1)	6520(2)	8831(1)	47(1)
C(35)	200(1)	7503(2)	8724(2)	64(1)
C(36)	870(1)	5796(2)	9653(2)	66(1)
C(37)	1539(1)	7144(2)	9006(2)	67(1)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen von **10**

Si(1)–Si(2)	237.3(1)	Si(1)–C(1)	194.2(2)
Si(2)–Si(3)	240.5(1)	Si(3)–C(1)	199.2(2)
C(1)–N	129.2(2)	N–C(2)	140.7(2)
Si(1)–C(12)	193.0(2)	Si(1)–C(16)	192.7(2)
Si(2)–C(20)	192.2(3)	Si(2)–H(2)	144.0(17)
Si(3)–C(30)	192.9(2)	Si(3)–C(34)	194.9(2)
C(1)–Si(1)–Si(2)	86.0(1)	Si(1)–Si(2)–Si(3)	82.9(1)
Si(2)–Si(3)–C(1)	84.1(1)	Si(3)–C(1)–Si(1)	107.0(1)
Si(1)–C(1)–N	117.7(1)	Si(3)–C(1)–N	134.1(1)

2,2,3,3,4,4-Hexa-*t*-butyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (6)

0.70 g (1.64 mmol) **1** und 0.90 g (4.86 mmol) 2,6-Diisopropylphenylisocyanid in 30 ml *n*-Hexan wurden 18 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der dunkelroten Lösung wurde *n*-Hexan abdestilliert und der Rückstand an einer Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C als Laufmittel aufgetrennt. Kristallisation aus 20 ml *n*-Pentan bei –50°C ergab 0.28 g (30%) rotviolette Nadeln von **6**, Fp. 179°C. ¹H-NMR: δ 1.28 (d, 12H, ³J 6.8 Hz); 1.30 (s, 36H, ¹Bu); 1.56 (s, 18H, ¹Bu); 3.29 (sept, 2H); 6.98–7.16 (m, 3H). ¹³C-NMR: δ 23.15; 25.77; 26.24; 29.07; 33.16; 36.09; 122.27; 123.96; 134.58; 153.62; 230.55 (C=N). IR (cm⁻¹): ν(C=N) 1580 (vw), 1550 (vw). UV-Vis: λ_{max} (nm) (ε) 520 (120). MS (Plasmadesorption) *m/z* 614 (*M*⁺). Gef.: C, 72.11; H, 11.46; N, 2.27. C₃₇H₇₁NSi₃ (614.23) ber.: C, 72.34; H, 11.65; N, 2.28%.

2,2,3,3,4,4-Hexa-*t*-butyl-N-(1-naphthyl)-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (7)

In 30 ml *n*-Hexan wurden 0.50 g (1.2 mmol) **1** und 0.72 g (4.7 mmol) 1-Naphthylisocyanid 15 h unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde über wenig Kieselgel 60 filtriert, eingengt und zweimal aus 20 ml *n*-Hexan bei –50°C kristallisiert. Es resultierten 0.54 g (78%) rotviolette Kristalle von **7**, Fp. 165°C. ¹H-NMR: δ 1.22 (s, 36H); 1.55 (s, 18H); 6.75 (m, 1H); 7.30 (m, 2H); 7.45 (m, 2H); 7.65 (m, 1H); 8.60 (m, 1H). ¹³C-NMR: δ 26.22 (C_q); 26.28 (C_q); 33.12 (C_p); 35.57 (C_p); 108.44; 123.20; 125.12; 126.00; 126.35; 126.65; 129.40; 134.37; 154.63; 228.03 (C=N). IR (cm⁻¹): ν(C=N) 1580 (vw); 1560 (m). UV-Vis: λ_{max} (nm) (ε) 514 (1070). MS (CI, Isobutan): *m/z* 581 (*MH*⁺, 14%). Gef.: C, 72.21; H, 10.38; N, 2.37. C₃₅H₆₁NSi₃ (580.13) ber.: C, 72.46; H, 10.60; N, 2.41%.

Photolyse von 4: Bildung der konstitutionsisomeren Verbindung 8

Die tiefrote Lösung von 0.90 g (1.7 mmol) **4** in 70 ml *n*-Pentan wurde in einem Photoreaktor (TQ 15, 15 Watt) 11 h belichtet, wobei die Farbe nach hellgelb wechselte. Auftrennung des Reaktionsgemisches an einer Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C als Laufmittel und Kristallisation der unpolaren Fraktion bei –50°C aus 10 ml *n*-Hexan ergab 0.20 g (24%) farblose Nadeln von **8**, Fp. 257–258°C. ¹H-NMR: δ 1.19 (s, 9H); 1.21 (s, 9H); 1.35 (s, 9H); 1.37 (s, 9H); 1.39 (s, 9H); 2.10 (s, 9H); 3.70 (s, 1H); 6.75–7.55 (m, 4H). ¹³C-NMR: δ 21.05 (C_q); 21.32 (C_q); 22.32 (C_q); 23.28 (C_q); 24.77 (C_q); 26.40 (C_q); 29.69 (C_p); 30.49 (C_p); 31.72 (C_p); 32.16 (C_p); 32.62 (C_p); 32.70 (C_p); 46.90 (CH); 113.17; 116.79; 123.42; 129.92; 134.81; 159.60. UV-Vis: λ_{max} (nm) (ε) 284 (11600); 329 (3220). MS (CI, Isobutan); *m/z* 530 (*M*⁺, 100%). Gef.: C, 70.09; H, 11.18; N, 2.57. C₃₁H₅₉NSi₃ (530.07) ber.: C, 70.24; H, 11.22; N, 2.64%.

Photolyse von 7: Bildung von 9 und von 2,2,3,4,4-Penta-*t*-butyl-N-(1-naphthyl)-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (10)

In einem Schlenk Kolben wurden 0.50 g (0.86 mmol) **7** in 35 ml *n*-Hexan von außen mit einer 75 Watt-Lampe 4 d belichtet, wobei die Farbe der Lösung von Dunkelrot nach Gelb wechselte. Auftrennung des Reaktionsgemisches an einer Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C und Toluol (10/1) als Laufmittel lieferte zunächst eine wenig polare Fraktion, deren Kristallisation aus 10 ml *n*-Hexan bei –30°C 0.13 g (26%) farblose Nadeln von **9**, Fp. 180–181°C, ergab. ¹H-NMR: δ 1.19 (s, 9H); 1.21 (s, 9H); 1.26 (s, 9H); 1.31 (s, 9H); 1.36 (s, 9H); 1.45 (s,

9H); 3.90 (s, 1H, CH); 7.20–8.10 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 21.31 (C_q); 21.82 (C_q); 22.52 (C_q); 23.45 (C_q); 25.58 (C_q); 26.03 (C_q); 29.90 (C_p); 30.68 (C_p); 31.59 (C_p); 32.46 (C_p); 32.58 (C_p); 49.41 (CH); 117.55; 117.83; 123.27; 123.68; 124.87; 126.49; 128.70; 131.85; 136.26; 158.98. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 16.98; 27.70; 47.03. MS (CI, Isobutan): m/z 580 (M^+ , 100%). Gef.: C, 71.72; H, 10.39; N, 2.39. $\text{C}_{35}\text{H}_{61}\text{NSi}_3$ (580.13) ber.: C, 72.46; H, 10.60; N, 2.41%.

Die zweite, polarere Fraktion lieferte bei der Kristallisation aus 10 ml n-Hexan bei -30°C 0.15 g (34%) gelbe Kristalle von **10**, Fp. 143–145°C. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.8–1.6 (breite, nicht aufgelöste Signalgruppe, ca. 45H); 1.36 (s, 9H); 4.40 (s, 1H, SiH); 6.7–8.5 (m, 7H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 23.38 (C_q); 24.19 (C_q); 24.76 (C_q); 25.95 (C_q); 27.05 (C_q); 31.25 (C_p); 32.05 (C_p); 32.31 (C_p); 32.45 (C_p); 32.67 (C_p); 109.59; 124.69; 125.75; 126.06; 126.34; 126.84; 126.85; 134.15; 155.51; 224.98 (C=N). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -21.42 (Si2, Si4); -34.80 (Si3). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1580 (w); 1560 (w). UV-Vis: λ_{max} (nm) (ϵ) 318 (5340). 478 (930). MS (CI, Isobutan): m/z 524 (M^+ , 20%). Gef.: C, 71.19; H, 9.76; N, 2.64. $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{NSi}_3$ (524.01) ber.: C, 71.05; H, 10.19; N, 2.67%.

Tabelle 5

Kristall- und Meßdaten von **6** und **10**

	6	10
Empirische Formel	$\text{C}_{37}\text{H}_{71}\text{NSi}_3$	$\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{NSi}_3$
Molare Masse (g mol^{-1})	614.25	500.03
a (pm)	2174.9(3)	1932.1(3)
b (pm)	1160.0(2)	1112.3(2)
c (pm)	1666.0(3)	1653.2(3)
β ($^\circ$)	111.81(1)	112.54(1)
V ($\times 10^6 \text{ pm}^3$)	3902(1)	3282(1)
Z	4	4
$d_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	1.045	1.012
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/a$
Diffraktometer	Siemens R3m/V	Siemens R3m/V
Mo- K_α -Strahlung, λ (pm)	71.069	71.069
Monochromator	Graphit	Graphit
Kristallgröße (mm)	$0.4 \times 0.55 \times 0.3$	$0.5 \times 0.55 \times 0.4$
Datensammlung	Wyckoff-scan	Wyckoff-scan
$2\theta_{\text{max}}$ ($^\circ$)	55	55
Unabhängige Reflexe	8966	7534
Beobachtet ($F > 3\sigma(F)$)	6243	6013
F_o /Parameter-Verhältnis	14.29	18.73
Lösungsmethode		
SHELXTL PLUS ^{a,b}	Direktes Verfahren	Direktes Verfahren
R, R_w	0.077, 0.067	0.048, 0.041

^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-56337, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*2,2,3,3,4,4-Hexa-*t*-butyl-1-methoxy-1-(*N*-phenylamino)-2,3,4-trisilacyclobutan (11)*

In einem Photoreaktor wurden 0.63 g (1.19 mmol) **4**, gelöst in 50 ml *n*-Pentan, 3 h in Gegenwart von 18 ml Methanol belichtet (TQ 150). Von der nunmehr gelben Lösung wurden *n*-Pentan und überschüssiges Methanol abgetrennt und der Rückstand an einer Kieselgel-60-Säule mit *n*-Hexan als Laufmittel aufgetrennt. Kristallisation der farblosen Fraktion ergab 0.35 g (52%) farblose Kristalle von **11**, Fp. 271–272°C. ¹H-NMR: δ 1.03 (s, 1H, NH); 1.25 (s, 18H); 1.35 (s, 18H); 1.40 (s, 18H); 3.44 (s, 3H, OCH₃); 6.90–7.50 (m, 5H). ¹³C-NMR: δ 23.65 (C_q); 25.70 (C_q); 26.22 (C_q); 30.55 (C_p); 31.36 (C_p); 31.90 (C_p); 52.28 (OCH₃); 122.38; 127.77; 128.48; 129 (breit, Vierring-C); 148.39. ²⁹Si-NMR: δ 12.9 (Si3); 16.3 (Si2, Si4). MS (CI, Isobutan): *m/z* 563 (M⁺, 10%); 505 (M⁺-^tBu, 100). Gef.: C, 68.13; H, 11.12; N, 2.50. C₃₂H₆₃NOSi₃ (562.11) ber.: C, 68.38; H, 11.30; N, 2.49%.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, J. Hamann, S. Pohl und W. Saak, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1043.
- 2 Y. Ito, M. Sugimoto, T. Matsuura und M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8899.
- 3 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 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 M. Weidenbruch, J. Hamann, H. Piel, D. Lentz, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 35.
- 7 Übersicht: M. Weidenbruch, in A.R. Bassindale und P.P. Gaspar (Hrsg.), *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, p. 122.
- 8 H.B. Yokelson, A.J. Millevolte, K.J. Haller und R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1605.
- 9 Übersicht: D. Moderhack, *Synthesis*, (1985) 1083.
- 10 B.G. Ramsey, A.G. Brook, A.R. Bassindale und H. Bock, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) C41.
- 11 H. Bock, H. Alt und H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 355.
- 12 Übersicht: A.G. Brook, *Adv. Organomet. Chem.*, 7 (1968) 95.
- 13 A.G. Brook und G.J.D. Peddle, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 106.
- 14 M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 329.
- 15 I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 492; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 432.