

JOM 23633

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

L *. Reaktionen von Silylenen und Disilenen mit 2,2'-Bipyridyl, Pyridin-2-aldiminen und α -Ketoiminen: Cycloadditionen *versus* C–H-Insertion **

Manfred Weidenbruch, Harald Piel und Axel Lesch

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

Karl Peters und Hans Georg von Schnering

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

(Eingegangen den 10. Februar 1993)

Abstract

Treatment of 2,2'-bipyridyl or its 4,4'-dimethyl derivative with the sterically encumbered silylenes ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$: and Mes_2Si : gives violet, very air-sensitive 2,2'-bipyridyl(N,N')silanes in which the heteroaromatic rings are converted into conjugated double-bond systems. Reaction of these silylenes with N -*t*-butylpyridine-2-alimine proceeds also in a (4 + 1)-fashion to provide the N -*t*-butylpyridine-2-alimine-(N,N')silanes **11** and **12**. Subsequent addition of tetra-*t*-butyldisilene across the CC double bond of **12** in the 3,4-position gives the tricyclic compound **13**. Replacement of the N -*t*-butyl by the sterically more crowded N -2,6-diisopropylphenyl group leads to an unprecedented intermolecular insertion of dimesitylsilylene into the CH bond of the acyclic CN group. The structure of the insertion product (N -2,6-diisopropylphenyl)-1,1-dimesityl-2-pyridine-2-yl-1-silaethane-2-imine (**15**) was confirmed by X-ray crystallography. Photolysis of hexa-*t*-butylcyclotrisilane in the presence of α -ketoimines bearing isopropyl or cyclohexyl groups at the nitrogen atom gives the corresponding silylene cycloaddition products to the N- and O-atoms. With the N -methyl derivative, however, the (4 + 2)-cycloaddition product **21** of tetra-*t*-butyldisilene to these atoms is isolated. The X-ray structure analysis of the 1-oxa-2,3-disila-4-aza-5-cyclohexane derivative **21** shows that the unsaturated six-membered ring has the half chair conformation, which minimizes the repulsive interactions between the bulky substituents and leads to a hardly stretched Si–Si bond length (237.9 pm).

Zusammenfassung

Umsetzung von 2,2-Bipyridyl oder seinem 4,4'-Dimethylderivat mit den sterisch überfrachteten Silylenen ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$: und Mes_2Si : ergibt die violetten außerordentlich luftempfindlichen 2,2'-Bipyridyl(N,N')silane, bei denen die heteroaromatischen Ringe in Systeme konjugierter Doppelbindungen übergeführt wurden. Auch die Reaktionen dieser Silylene mit N -*t*-Butylpyridin-2-alimin verlaufen als (4 + 1)-Cycloadditionen und ergeben die Fünfringe N -*t*-Butylpyridin-2-alimin-(N,N')silane **11** und **12**. Nachfolgende Addition von Tetra-*t*-butyldisilen an die Doppelbindung in der 3,4-Stellung von **12** liefert den Tricyclus **13**. Ersatz der N -*t*-Butyl- durch die sperrigere N -2,6-Diisopropylphenylgruppe führt zu einer intermolekularen Dimesitylsilylen-Insertion in die C–H-Bindung der acyclischen CN-Gruppe. Die Konstitution des Insertionsproduktes (N -2,6-Diisopropylphenyl)-1,1-dimesityl-2-pyridin-2-

Correspondence to: Prof. Dr. M. Weidenbruch.

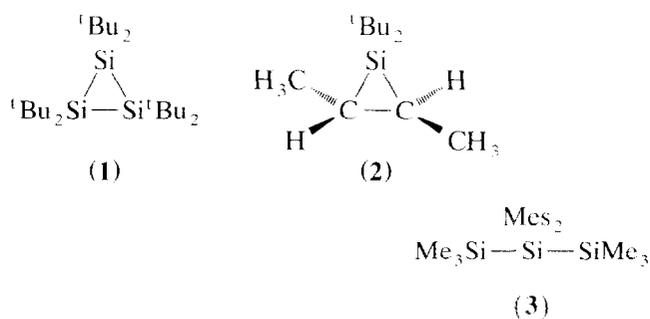
* XLIX. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr.Dr.h.c.mult. Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag am 20. Juni 1993 gewidmet.

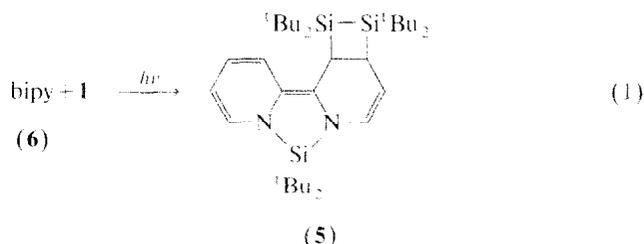
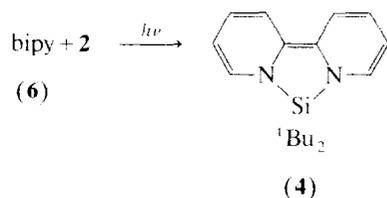
yl-1-silaethan-2-imin (**15**) ist durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert. Photolyse von Hexa-*t*-butylecyclotrisilan in Gegenwart von α -Ketoiminen führt im Falle der *N*-Isopropyl- und *N*-Cyclohexylderivate zu den Silylencycloadditionsprodukten an die *N*- und *O*-Atome. Im Falle des *N*-Methylderivates wird hingegen das (4 + 2)-Cycloadditionsprodukt **21** von Tetra-*t*-butyldisilan an diese Atome isoliert. Die Röntgenstrukturanalyse des 1-Oxa-2,3-disila-4-aza-5-cyclohexan-Derivatives **21** zeigt, daß der ungesättigte Sechsering die Halbsessel-Konformation besitzt, wodurch die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den sperrigen Substituenten stark reduziert werden und deshalb auch die Si-Si-Bindung kaum gedehnt wird (237,9 pm).

1. Einführung

Die Addition sterisch anspruchslos substituierter Silylene an Mehrfachbindungen führt meist zu instabilen Produkten, die nur durch Abfangreaktionen oder als umgelagerte Verbindungen isolierbar sind [2]. Sterisch überfrachtete Silylene wie Di-*t*-butylsilylen oder Dimesitylsilylen hingegen ergeben bei solchen Reaktionen häufig thermisch stabile Moleküle, deren Aufbau in vielen Fällen durch Röntgenstrukturanalysen gesichert ist. Zugänglich sind diese Silylene durch Photolyse oder Thermolyse des Cyclotrisilans **1** [3], des Silirans **2** [4] oder des acyclischen Trisilans **3**. Ein in dieser Hinsicht ebenfalls vielversprechendes Molekül ist das kürzlich beschriebene Diadamantylsilylen, das photolytisch oder thermolytisch aus einem Siliran vom Typ **2** zugänglich ist [5].



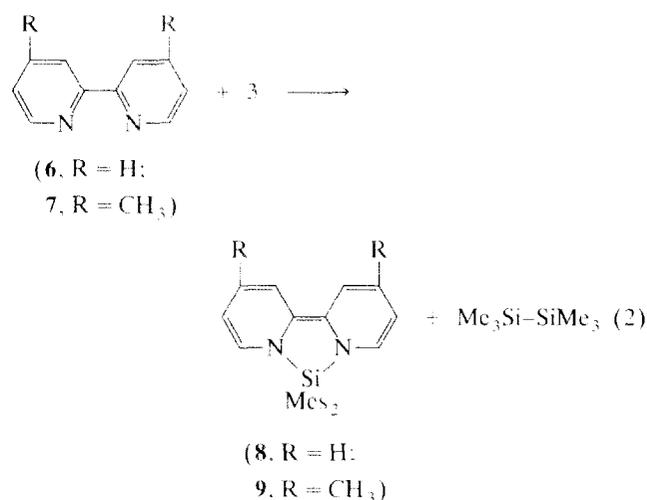
Ungewöhnlich verläuft die Umsetzung von Siliran **2** mit 2,2'-Bipyridyl (**6**), die in einer [4 + 2]-cheletropen Reaktion von Di-*t*-butylsilylen mit **6** das violette Bipyridyl(*N,N'*)silan **4** ergibt [6]. Wird **1** als Silylenquelle eingesetzt, so resultiert der gleichfalls violette Polycycclus **5**, in dem beide Fragmente von **1** Cycloadditionen eingegangen sind [7]. Wegen der unterschiedlichen Lebensdauer der Spaltungsprodukte von **1**, Di-*t*-butylsilylen (einige ms) [8] und Tetra-*t*-butyldisilan (mehrere h) [9], ist anzunehmen, daß zunächst die (4 + 1)-Cycloaddition abläuft, an die sich die (2 + 2)-Cycloaddition des Disilens anschließt (Gl. (1)).



Um Einblicke in diese ungewöhnlichen Reaktionsweisen zu gewinnen und um Anhaltspunkte dafür zu erhalten, was die intensiven Farben von **4** und **5** bedingt, berichten wir hier über weitere Bipyridyl(*N,N'*)silane und über Silylen- sowie Disilenreaktionen mit verwandten 1,4-Diheterodienen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Belichten einer *n*-Hexanlösung von **3** in Gegenwart von **6** bzw. **7** ergibt die violetten Bipyridyl(*N,N'*)silane **8** und **9**, deren Bildung wiederum auf eine [4 + 2]-cheletrope Reaktion von **6** und **7** mit Dimesitylsilylen zurückzuführen ist (Gl. (2)). Da **9** nicht ganz so luftempfindlich ist wie die übrigen Verbindungen dieser Art, bezieht sich die folgende Diskussion vornehmlich auf dieses Molekül.

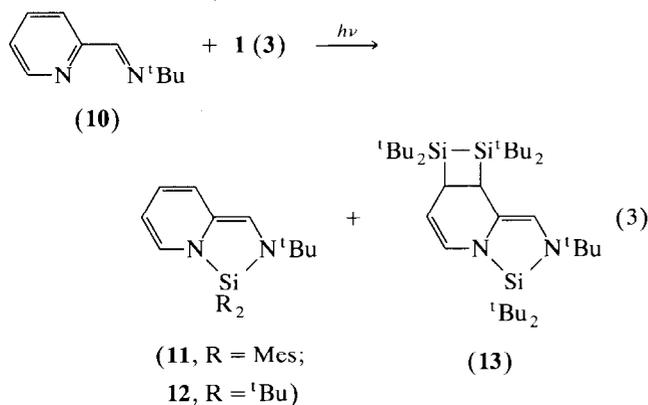


9 bildet thermisch stabile Kristalle, die sich allerdings für eine Röntgenstrukturanalyse bisher als ungeeignet erwiesen. Die Konstitutionssicherung bezieht sich daher auf die NMR-Daten, die deutlich machen, daß die heteroaromatischen Ringe in **6** und **7** unter Abgabe von zwei Elektronen in ein System kon-

jugierter Doppelbindungen übergeführt wurden. Ein analoges System alternierender Einfach- und Doppelbindungen liegt auch im Bis(2,2'-bipyridyl)silan vor, das durch die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde [10].

Auffälligstes Merkmal von **9** ist seine an Kaliumpermanganat erinnernde violette Farbe, die sich im Elektronenspektrum in der längstwelligsten Bande bei 546 nm ($\epsilon = 1660$) widerspiegelt. Um mehr Informationen über diese für Siliciumverbindungen ungewöhnliche bathochrome Verschiebung dieser Bande zu erhalten, haben wir einige dem Bipyridyl verwandte 1,4-Heterodiene mit den aus **1** bzw. **3** zugänglichen Silylenen umgesetzt.

Photolyse von **1** und **3** in Gegenwart des Pyridin-2-aldimins **10**, in dem nur noch ein Stickstoffatom Teil eines heteroaromatischen Rings ist, führt ebenfalls über eine [4 + 2]-cheletrope Reaktion des jeweiligen Silylens mit dem Heterodienstrukturfragment zu den Bicyclen **11** und **12**. Bei der Umsetzung von **10** mit **1** wird zusätzlich ein Produkt **13** isoliert, bei dem sich—wie bei **5**—das photolytisch aus **1** mitgebildete Tetra-*t*-butyldisilan an die CC-Doppelbindung in der 3,4-Position des Sechsrings addiert hat (Gl. (3)).



Während **11** und **12** dunkelrote Farben mit längstwelligsten Absorptionen im Elektronenspektrum um 570 nm aufweisen, ist der Tricyclus **13** farblos, was sich in der längstwelligsten Absorption bei 301 nm widerspiegelt. Dieser Befund liefert zumindest Hinweise auf den Chromophor in **11** und **12** und ebenso in den Bipyridyl(*N,N'*)silanen. Offensichtlich bedingt die durch die Silylenadditionen erzwungene *ortho*-chinoide Anordnung der Doppelbindungen in den Sechsringen zusammen mit der Silasubstitution die Farbigkeit dieser Moleküle. Wird das *ortho*-chinoide System in **12** durch die zusätzliche Disilenaddition unterbrochen, so kommt es, wie beim Übergang von **12** nach **13** nachgewiesen, zu einer drastischen Erhöhung der Übergangsenergie. Hingegen bewirkt die Disilenaddition an **4** unter Bildung von **5** kaum eine Farbänderung, da in **5** immer noch ein *ortho*-chinoides Ringsystem verbleibt.

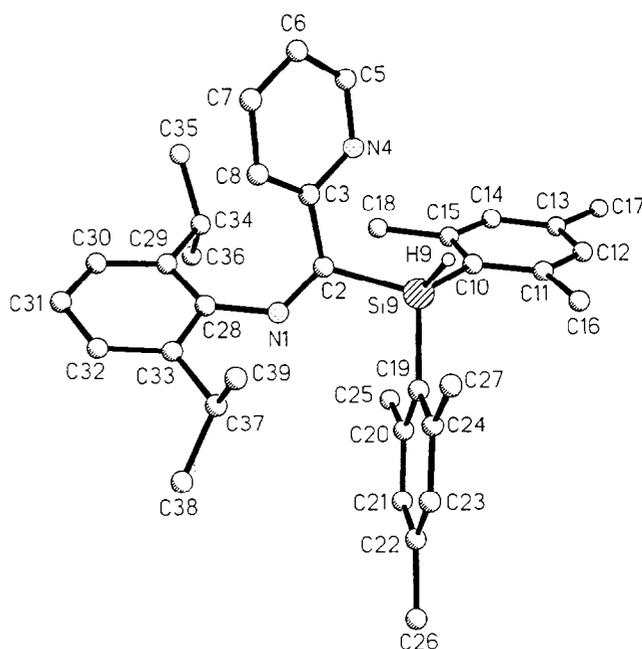


Abb. 1. Molekül von **15** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2 (ohne (C)-Wasserstoffatome).

Die Konstitution der sehr luftempfindlichen Verbindungen **11–13** ist durch die NMR-Daten gesichert. Um Kristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, haben wir die *N*-*t*-Butylgruppen in **10** durch die noch sperrigere *N*-2,6-Diisopropylphenylgruppe ersetzt und das neue Molekül **14** in die Photolyse mit **3** eingesetzt. Auch hier wird ein Produkt isoliert, das nach den Analysendaten aus **14** und Dimethylsilylen im Verhältnis 1/1 zusammengesetzt ist. Allerdings weisen die hellgelbe Farbe der erhaltenen Kristalle und ebenso das Schwingungs- sowie das ^1H -NMR-Spektrum, die beide das Vorliegen einer SiH-Bindung anzeigen, darauf hin, daß hier eine andere Reaktionsweise abgelaufen sein muß. Wegen der durch Rotationshinderungen verursachten Linienverbreiterungen helfen die NMR-Daten nur wenig bei der Konstitutionsaufklärung. Der Aufbau des Umsetzungsproduktes ergibt sich jedoch eindeutig aus der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 1 und Tab. 2), die deutlich macht, daß durch intermolekulare Silyleninsertion in die CH-Bindung der acyclischen CN-Gruppe das Molekül **15** erhalten wurde (Gl. (4)).

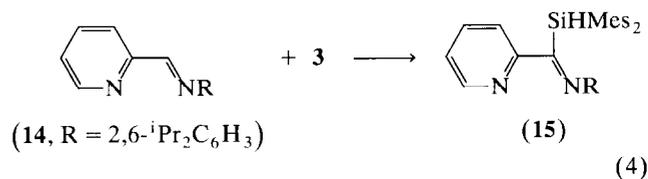


TABELLE 1. Ortsparameter ($\times 10^4$); Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **15**

Atom	x	y	z	U
Si(9)	9119(1)	1702(1)	9223(1)	50(1)
N(1)	8132(2)	2631(2)	7532(3)	52(1)
C(2)	8575(2)	2078(2)	7531(4)	50(1)
C(3)	8793(2)	1768(2)	6343(3)	53(1)
N(4)	8860(2)	1028(2)	6405(3)	70(2)
C(5)	9039(3)	695(3)	5400(5)	84(2)
C(6)	9199(3)	1038(3)	4330(5)	87(2)
C(7)	9159(3)	1790(3)	4291(5)	87(2)
C(8)	8952(2)	2159(2)	5312(4)	69(2)
C(10)	8859(2)	794(2)	9852(4)	53(1)
C(11)	9416(2)	483(2)	10919(4)	55(2)
C(12)	9271(3)	-182(2)	11451(4)	68(2)
C(13)	8596(3)	-562(2)	10964(5)	72(2)
C(14)	8057(3)	-269(3)	9907(5)	75(2)
C(15)	8172(2)	398(2)	9350(4)	63(2)
C(16)	10178(2)	856(2)	11528(4)	64(2)
C(17)	8470(3)	-1290(3)	11578(6)	106(3)
C(18)	7536(3)	683(3)	8216(5)	87(2)
C(19)	9150(2)	2477(2)	10439(3)	51(1)
C(20)	8517(2)	2616(2)	11000(4)	56(2)
C(21)	8542(3)	3197(2)	11865(4)	66(2)
C(22)	9174(3)	3649(2)	12228(4)	69(2)
C(23)	9783(3)	3523(2)	11663(4)	68(2)
C(24)	9789(2)	2941(2)	10801(4)	59(2)
C(25)	7798(2)	2147(3)	10677(4)	76(2)
C(26)	9208(3)	4267(3)	13206(5)	103(3)
C(27)	10495(3)	2853(3)	10258(5)	90(2)
C(28)	7785(2)	3059(2)	6397(4)	55(2)
C(29)	7177(2)	2798(2)	5372(4)	66(2)
C(30)	6864(3)	3271(3)	4341(5)	85(2)
C(31)	7111(3)	3961(3)	4317(6)	97(3)
C(32)	7681(3)	4228(3)	5360(5)	87(2)
C(33)	8022(3)	3783(2)	6433(5)	68(2)
C(34)	6855(3)	2038(3)	5410(5)	82(2)
C(35)	6782(4)	1621(3)	4146(6)	162(4)
C(36)	6118(4)	2040(3)	5805(9)	180(5)
C(37)	8635(3)	4075(3)	7599(5)	89(2)
C(38)	8458(4)	4830(3)	8057(6)	131(3)
C(39)	9416(3)	4045(4)	7349(6)	144(4)

Die Si-C-Bindungsängen in **15** sind nur geringfügig gegenüber dem Normalabstand von *ca.* 188 pm verlängert. Durch eine propellerartige Anordnung der vier Arylgruppen werden die Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen Alkylsubstituenten minimiert und so die in starren Molekülen, beispielsweise in **1** [3], auftretenden erheblichen Bindungsdehnungen ver-

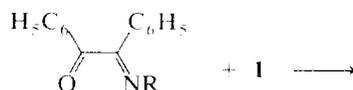
TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen von **15**

Si-C(2)	191.4(4)	Si-C(10)	188.4(4)
Si-C(19)	189.1(4)	C(2)-N(1)	128.4(5)
C(2)-Si-C(10)	121.5(2)	C(2)-Si-C(19)	105.5(2)
C(10)-Si-C(19)	113.5(2)	Si-C(2)-N(1)	117.1(3)

mieden. Besonders deutlich wird dieses an der Orientierung der beiden siliciumgebundenen Mesitylgruppen, deren Ebenen um 85.5° gegeneinander geneigt sind. Diese in festem Zustand beobachtete Konformation scheint nach der Linienverbreiterung in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei Raumtemperatur auch in der Lösung beibehalten zu werden. Erst oberhalb von 80°C ist eine weitgehend freie Drehbarkeit um die verschiedenen Einfachbindungen nachzuweisen.

Während intramolekulare Silyleninsertionen in C-H-Bindungen häufiger zur Interpretation von Reaktionsabläufen diskutiert [2] oder wie am Beispiel der photolytisch induzierten Umlagerung von Di-*t*-butylsilylen in ein Siliran nachgewiesen wurden [11], sind intermolekulare Silyleneinschiebungen in C-H-Bindungen bisher kaum beobachtet worden. Auch in diesem Falle ist eine einleitende (2 + 1)-Cycloaddition an die acyclische CN-Doppelbindung, gefolgt von einer Umlagerung zu **15**, nicht auszuschließen. Offensichtlich verhindert jedoch die sperrige 2,6-Diisopropylphenylgruppe den Übergang in ein Addukt vom Typ **11**.

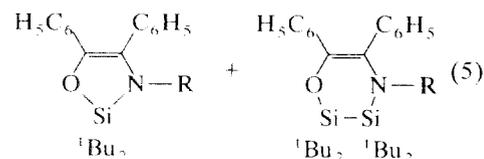
Um den Einfluß anderer Heteroatome in 1,4-Diheterobutadienen auf die Art der ablaufenden Cycloaddition feststellen zu können, haben wir die α -Ketoimine **16**–**18** in Gegenwart von **1** der Photolyse unterworfen und finden ein überraschendes Ergebnis. Bei Substituenten mittlerer Sperrigkeit am Stickstoffatom, wie der Isopropyl- oder Cyclohexylgruppe, resultieren die durch Silylenaddition gebildeten Fünfringe **19** und **20**. Wird hingegen das sterisch anspruchslose *N*-Methylderivat **16** in die gleiche Umsetzung eingesetzt, so wird glatt der durch eine (4 + 2)-Cycloaddition von Tetra-*t*-butyldisilan an die beiden Heteroatome resultierende Sechsring isoliert (Gl. (5)).



(**16**, R = CH₃;

17, R = ^{*i*}Pr;

18, R = *c*-C₆H₁₁)



(**19**, R = ^{*i*}Pr;

20, R = *c*-C₆H₁₁)

(**21**, R = CH₃)

Während stabile oder nahezu stabile Disilene keine "normalen" Diels-Alder-Reaktionen eingehen, sollte die im Vergleich zu den Alkenen kleine HOMO →

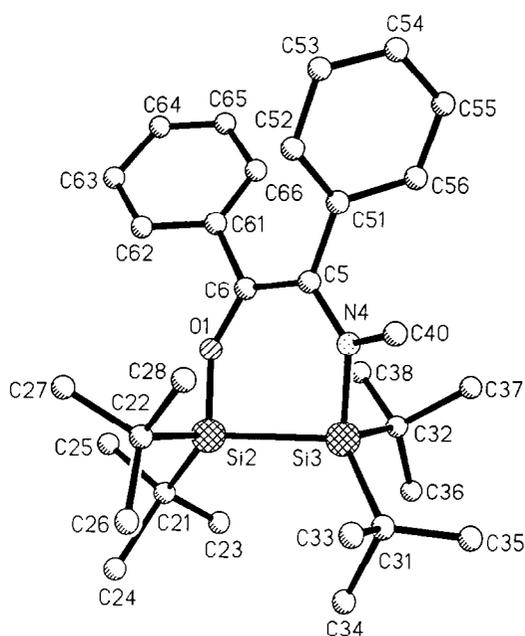


Abb. 2. Molekül von **21** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 3 und Tab. 4 (ohne Wasserstoffatome).

LUMO Aufspaltung bei solchen Disilenen [12] Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf begünstigen. So konnten wir kürzlich zeigen, daß Tetra-*t*-butyldisilen mit elektronenarmen 1,4-Diazabutadienen tatsächlich (4 + 2)-Cycloadditionen eingeht [13]. Erstaunlich ist an den hier beschriebenen Beispielen, daß marginale Unterschiede in der Raumerfüllung des stickstoffgebundenen Substituenten ausreichen, die Reaktionen in Richtung der Fünfringe **19** und **20** bzw. des Sechsrings **21** zu lenken.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **21** (Abb. 2, Tab. 3, Tab. 4) zeigt sehr deutlich den Einfluß der *N*-gebundenen Substituenten auf den Reaktionsablauf. Der Cyclohexen-Ring zeigt eine ausgeprägte Halbsessel-Konformation, die sich in der Folge der Diederwinkel -42.9° , $+47.2^\circ$, -47.1° für die Bindungen O1–Si2, Si2–Si3 und Si3–N4 im gesättigten Teil widerspiegelt. Aber auch der ungesättigte Teil des Cyclohexens bleibt von der Anfügung der Si₂-Einheit nicht unberührt. Die Diederwinkel $+22.3^\circ$, $+6.9^\circ$, -15.7° an den Bindungen N4–C5, C5–C6, C6–O1 zeugen von erheblichen Abweichungen von der Planarität in diesem Teil.

Die beiden Siliciumatome liegen 45.3 oberhalb bzw. 67.7 pm unterhalb der mittleren Ebene des OC₂N-Fragments (Abb. 3). Bis auf den Si–Si-Abstand (237.9 pm) sind alle anderen Bindungslängen im Ring gegenüber den Normalabständen vergrößert, ganz offensichtlich durch den Einfluß der Substituenten und der hier vorliegenden Folge von Heteroatomen. Ein Struktur-

TABELLE 3. Ortsparameter ($\times 10^4$); Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **21**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
O(1)	927(1)	1579(1)	6727(2)	49(1)
Si(2)	465(1)	2456(1)	6120(1)	48(1)
Si(3)	-45(1)	2583(1)	7959(1)	42(1)
N(4)	751(1)	2462(2)	9128(2)	44(1)
C(5)	1252(1)	1807(2)	9081(3)	41(1)
C(6)	1310(1)	1372(2)	7978(3)	43(1)
C(21)	-58(2)	2056(3)	4451(3)	69(1)
C(22)	1142(2)	3333(2)	5980(4)	68(2)
C(23)	-671(3)	1606(5)	4540(5)	266(6)
C(24)	-308(4)	2777(4)	3471(5)	206(4)
C(25)	344(3)	1468(4)	3785(4)	140(3)
C(26)	851(2)	4175(3)	5254(5)	111(2)
C(27)	1656(2)	2936(3)	5236(5)	105(2)
C(28)	1570(2)	3600(3)	7336(4)	86(2)
C(31)	-509(2)	3685(2)	8036(3)	58(1)
C(32)	-599(2)	1614(2)	8326(3)	57(1)
C(33)	-51(2)	4495(2)	8108(4)	80(2)
C(34)	-1048(2)	3751(3)	6703(4)	83(2)
C(35)	-908(2)	3776(3)	9136(4)	89(2)
C(36)	-1368(2)	1613(3)	7594(4)	83(2)
C(37)	-567(2)	1623(3)	9824(4)	83(2)
C(38)	-277(2)	740(2)	8056(4)	78(2)
C(40)	925(2)	3078(2)	10255(3)	67(1)
C(51)	1758(2)	1591(2)	10346(3)	47(1)
C(52)	2454(2)	1708(2)	10462(3)	62(1)
C(53)	2927(2)	1489(3)	11608(4)	85(2)
C(54)	2706(2)	1163(3)	12663(4)	83(2)
C(55)	2016(2)	1041(3)	12570(3)	76(2)
C(56)	1537(2)	1264(2)	11423(3)	59(1)
C(61)	1728(1)	583(2)	7895(3)	45(1)
C(62)	1986(2)	442(2)	6781(3)	62(1)
C(63)	2345(2)	-302(3)	6626(4)	74(2)
C(64)	2461(2)	-938(3)	7572(4)	75(2)
C(65)	2203(2)	-827(3)	8672(4)	80(2)
C(66)	1841(2)	-79(2)	8834(3)	62(1)

modell macht deutlich, daß ein unsubstituiertes Cyclohexen mit der Atomabfolge C₂NSi₂O wegen des planaren OC₂N-Fragments die Wannenform einnehmen sollte. In dieser gäbe es nur eine kleine sterische Hinderung zwischen der *N*-gebundenen Gruppe und den benachbarten Si-Substituenten, jedoch eine maxi-

TABELLE 4. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen von **21**

Si(1)–Si(2)	237.9(1)	Si(3)–N(4)	176.7(2)
N(4)–C(5)	142.2(4)	C(5)–C(6)	135.7(4)
C(6)–O(1)	138.6(3)	O(1)–Si(2)	166.6(2)
Si(2)–C(21)	190.9(3)	Si(2)–C(22)	193.0(4)
Si(3)–C(31)	193.2(4)	Si(3)–C(32)	193.6(4)
O(1)–Si(2)–Si(3)	93.4(1)	Si(2)–Si(3)–N(4)	93.9(1)
Si(3)–N(4)–C(5)	124.8(2)	N(4)–C(5)–C(6)	124.9(2)
C(5)–C(6)–O(1)	123.5(3)	C(6)–O(1)–Si(2)	132.5(2)
C(21)–Si(2)–C(22)	113.2(2)	C(31)–Si(3)–C(32)	111.1(2)

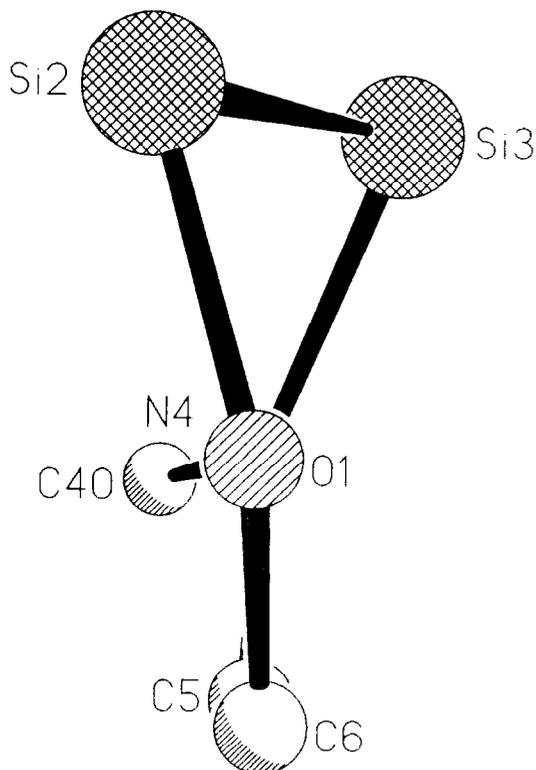


Abb. 3. Auslenkungen der Siliciumatome aus der C_2NO -Ebene von **21**.

male Behinderung zwischen allen vier Substituenten an den Si-Atomen, die in der ekliptischen Form angeordnet wären. In der für **21** beobachteten Konformation ist die sterische Behinderung zwischen den Si-gebundenen Substituenten nahezu eliminiert, dafür aber die zwischen einem der Si-Substituenten und der N-gebundenen Gruppe maximal, da diese eine ekliptische Konformation zueinander einnehmen müssen. Damit wird verständlich, daß der Si-Si-Abstand trotz der vier sperrigen *t*-Butylgruppen kaum gedehnt ist und zum anderen der N-gebundene Substituent klein sein muß.

In einem vergleichbaren Sechsring, in welchem das O-Atom durch ein weiteres N-Atom ersetzt ist und beide N-Atome Cyclohexylsubstituenten tragen [13] ist der Si-Si-Abstand wegen der größeren endocyclischen Abstände hingegen auf 246,3 pm gedehnt.

Die beobachteten Strukturparameter machen deutlich, daß das Ketoimin **16** gerade noch zur Disilenaddition unter Bildung des Sechsrings **21** befähigt ist. Ein vergrößerter Platzbedarf des stickstoffgebundenen Substituenten, der die endocyclischen Winkel sowie die Auslenkung der Si_2 -Einheit aus der Ringebene geringfügig ändern würde, macht den möglichen Sechsring offensichtlich so labil, daß bei der Konkurrenz von Disilen- versus Silylen-Addition an die Ketoimine **17** und **18** die Fünfringe **19** und **20** bevorzugt entstehen.

3. Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: 1H -NMR und ^{13}C -NMR (C_6D_6): Bruker AM 300; Massenspektren: Varian-MAT 212; IR-Spektren: Perkin-Elmer 1430; Elektronenspektren: Shimadzu UV-260. Die Photolysen wurden mit den Quecksilberhochdrucklampen TQ 150 und TQ 718 der Firma Heraeus vorgenommen. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, W-5250 Engelskirchen, durch. Wegen der großen Luftempfindlichkeit waren von **11**–**13** keine verwertbaren Analysen zu erhalten.

Ausgangsverbindungen: Nach Literaturvorschrift wurden hergestellt: **3** [14], **10** [15], **16**–**18** [16].

N-2,6-Diisopropylphenylpyridin-2-aldimin (14): In Anlehnung an die Darstellung des entsprechenden *N*-2,6-Dimethylphenylderivats [17] wurden 5,4 g (50 mmol) Pyridin-2-aldehyd und 8,9 g (50 mmol) 2,6-Diisopropylanilin 15 min auf 140°C erhitzt. Fraktionierende Destillation des Gemisches bei 121°C/0,1 mbar ergab 11,0 g (82%) gelbe Kristalle von **14**, Fp. 59–60°C.

3.1. Dimesityl(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl)-(N,N')silan (9)

Eine Lösung von 0,83 g (2,0 mmol) **3** und 0,37 g (2,0 mmol) **7** in 200 ml *n*-Hexan wurde 9 h belichtet (TQ 718). Nach dem Abdestillieren von *n*-Hexan und Hexamethyldisilan ergab die fraktionierende Kristallisation des Rückstands aus *n*-Pentan 0,50 g (55%) violette Kristalle von **9**, Fp. 104°C. 1H -NMR: δ 1,67 (d, 6H, 4,4'- CH_3 , 3J (CH_3 , H-3) 1,04 Hz); 2,04 (s, 6H, *p*- CH_3); 2,34 (s, 12H, *o*- CH_3); 5,03 (dd, 2H, H-5, 2J (H-5, H-6) 7,33 Hz; 3J (H-5, H-3) 1,60 Hz); 6,61 (m, 2H, H-3); 6,38 (dd, 2H, H-6, 2J 7,33, 3J (H-6, H-3) 0,63 Hz); 6,62 (s, 4H, *m*-H). ^{13}C -NMR: δ 21,01 (*p*- CH_3); 21,07 (4,4'- CH_3); 24,27 (*o*- CH_3); 108,91 (C-5); 116,41 (C-3,5); 117,48 (C-4); 122,99 (C-2); 129,90 (Mes-C-3,5); 130,32 (C-6); 131,41 (Mes-C-1); 139,96 (Mes-C-4); 142,75 (Mes-C-2,6). MS (EI, 70 eV): m/z 450 (M^+ , 100%). UV-VIS: λ_{max} (nm) (ϵ) 280 (14900); 330 (5600); 480 (2000); 509 (2280); 546 (1660). Gef.: C, 79,91; H, 7,79; N, 6,18. $C_{30}H_{34}N_2Si$ (450,67) ber.: C, 79,95; H, 7,60; N, 6,18%.

3.2. Dimesityl(*N*-*t*-butylpyridin-2-aldimin)-(N,N')silan (11)

Eine Lösung von 0,83 g (2,0 mmol) **3** und 0,32 g (2,0 mmol) **10** in 80 ml *n*-Pentan wurde bei Raumtemperatur so lange belichtet (TQ 150; ca. 5 h), bis kein **3** mehr nachweisbar war (DC-Analyse). Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile ergab die Kristallisation aus *n*-Pentan 0,63 g (73%) rote Kristalle von **11**, Fp. 117°C (Zers.). 1H -NMR: δ 1,13 (s, 9H, 1Bu); 2,07 (s,

6H, *p*-CH₃); 2.44 (s, 12H, *o*-CH₃); 4.89 (ddd, 1H, H-5, ³J (H-5, H-4) 9.4, ³J (H-5, H-6) 7.3, ⁴J (H-5, H-3) 1.2 Hz); 5.48 (dd, 1H, H-4, ³J (H-4, H-3) 9.6, ³J 9.4 Hz); 5.75 (s, 1H, H-7); 6.06 (d, 1H, H-3, ³J 9.6 Hz); 630 (dd, 1H, H-6, ³J 7.3, ⁴J (H-6, H-4) 0.6 Hz); 6.70 (s, 4H, Mes-H). Verschiedene kleinere Signale wiesen auf eine geringfügige Verunreinigung der Probe hin. ¹³C-NMR: δ 20.99 (*p*-CH₃); 24.41 (*o*-CH₃); 30.26 (C_p, ¹Bu); 52.55 (C_q, ¹Bu); 103.58; 104.67; 118.79; 120.51; 130.23; 131.74; 138.11; 139.35; 143.64. MS (EI/70 eV): *m/z* 428 (M⁺; 5%); 371 (M⁺ - ¹Bu; 20).

3.3. Di-*t*-butyl(*N-t*-butylpyridin-2-aldimin)-(*N,N'*)silan (**12**) und dessen Disilenadditionsprodukt (**13**)

Eine Lösung von 0.85 g (2.0 mmol) **1** und 0.65 g (4.0 mmol) **10** in 200 ml *n*-Hexan wurde so lange belichtet (TQ 718, ca. 4 h), bis kein **1** mehr nachweisbar war (DC-Kontrolle). *n*-Hexan wurde abdestilliert, überschüssiges **10** durch Sublimation abgetrennt und der Rückstand aus *n*-Pentan kristallisiert. Erhalten wurden zunächst 0.41 g (35%) farblose Kristalle von **13**, Fp. 147–148°C. ¹H-NMR: δ 1.13 (s, 9H, ¹Bu). 1.19 (s, 9H, ¹Bu); 1.20 (s, 9H, ¹Bu); 1.26 (s, 9H, *N*-¹Bu); 1.29 (s, 9H, ¹Bu); 1.34 (s, 9H, ¹Bu); 1.42 (s, 9H, ¹Bu); 2.74 (m, 1H, H-4); 3.15 (d, 1H, H-3, ³J (H-3, H-4) 11.50 Hz); 4.85 (dd, 1H, H-5, ³J (H-5, H-6) 7.90, ³J (H-5, H-4) 3.28 Hz); 5.61 (s, 1H, H-7); 6.34 (dd, 1H, H-6, ³J 7.90, ⁴J (H-6, H-4) 2.80 Hz). ¹³C-NMR: δ 21.91 (C_q, ¹Bu); 22.56 (C_q, ¹Bu); 23.21 (C_q, ¹Bu); 23.43 (C_q, ¹Bu); 23.52 (C_q, ¹Bu); 25.88 (C_q, ¹Bu); 27.26 (C-3); 27.43 (C-4); 28.21 (C_p, ¹Bu); 29.06 (C_p, ¹Bu); 31.48 (C_p, ¹Bu); 32.04 (C_p, ¹Bu, breit); 32.13 (C_p, ¹Bu); 32.22 (C_p, ¹Bu); 50.71 (C_q, *N*-¹Bu); 98.94 (C-5); 112.95 (C-7); 120.75 (C-2); 126.87 (C-6). MS (EI/70 eV): *m/z* 588 (M⁺, 22%). UV/VIS: λ_{max} (nm) (ε) 301 (4500). IR (cm⁻¹): ν (C=C) 1650w; 1610s.

Fraktionierende Destillation des Kristallisationsrückstands bei 120°C/0.01 mbar ergab 0.25 g (41%) **12** als dunkelrotes Öl. ¹H-NMR: δ 1.07 (s, 18H, ¹Bu); 1.16 (s, 9H, ¹Bu); 4.80 (ddd, 1H, H-5, ³J (H-5, H-6) 7.39, ³J (H-5, H-4) 5.70, ⁴J (H-5, H-3) 1.32 Hz); 5.38 (s, 1H, H-7); 5.41 (ddd, 1H, H-4, ³J (H-4, H-3) 9.60, ³J 5.70, ⁴J (H-4, H-6) 0.65 Hz); 5.87 (m, 1H, H-3); 6.29 (m, 1H, H-6). ¹³C-NMR: δ 25.43 (C_q, ¹Bu); 29.08 (C_p, ¹Bu); 31.52 (C_p, *N*-¹Bu); 50.87 (C_q, *N*-¹Bu); 101.60 (C-5); 106.83 (C-7); 117.92 (C-4); 121.02 (C-3); 129.04 (C-2); 134.45 (C-6). MS (EI/70 eV): *m/z* 304 (M⁺, 25%); 247 (M⁺ - ¹Bu, 100). UV-VIS: λ_{max} (nm) (ε) 296 (4680); 460 (535); 489 (530); 526 (380); 569 (160).

3.4. (*N*-2,6-Diisopropylphenyl)-1,1-dimesityl-2-pyridin-2-yl-1-silaethan-2-imin (**15**)

Eine Lösung von 0.42 g (1.0 mmol) **3** und 0.27 g (1.0 mmol) **14** in 80 ml *n*-Pentan wurde bei Raumtempera-

tur 3 h belichtet (TQ 150), wobei eine Farbänderung von Gelb nach Rot auftrat. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile im Vakuum lieferte zweimalige Kristallisation aus *n*-Pentan 0.15 g (28%) gelbe Kristalle von **15**, Fp. 159–160°C. ¹H-NMR: δ 0.95 (d, 6H, ¹Pr-H, ³J 6.1 Hz); 1.04 (d, 6H, ¹Pr-H, ³J 6.8 Hz); 2.11 (s, 6H, *p*-Mes-CH₃); 2.49 (s, breit, 12H, *o*-Mes-CH₃); 2.95 (breit, 2H, ¹Pr-CH); 6.31 (breit, 1H, Si-H); 6.44 (breit, 1H, pyr-H); 6.60 (breit, 1H, pyr-H); 6.77 (s, 4H, Mes-H); 6.86 (breit, 1H, pyr-H); 7.01–7.13 (m, 3H); 8.19 (breit, 1H, pyr-H). ¹³C-NMR: δ 21.12; 22.85; 23.02; 23.56; 24.14; 28.56; 121.78; 123.72; 124.10; 129.04; 130.00; 131.20; 134.38; 135.44; 138.89; 144.71; 148.87; 149.54; 155.48; 183.16. ²⁹Si-NMR: δ -40.7, ¹J (Si, H) 174 Hz. MS (CI/Isobutan): *m/z* 533 (MH⁺, 26%); 414 (MH⁺ - Mes, 100). IR (cm⁻¹): ν (Si-H) 2180s. UV-VIS: λ_{max} (nm) (ε) 408 (4280). Gef.: C, 81.03; H, 8.22; N, 5.21. C₃₆H₄₄N₂Si (532.84) ber.: C, 81.15; H, 8.32; N, 5.26%.

3.5. 2,2-Di-*t*-butyl-3-isopropyl-4,5-diphenyl-1-oxa-2-sila-3-aza-4-cyclopenten (**19**)

Eine Lösung von 0.43 g (1.0 mmol) **1** und 0.50 g (2.0 mmol) **17** in 80 ml *n*-Pentan wurde bei Raumtemperatur 4 h belichtet (TQ 150). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden durch fraktionierende Destillation bei 150°C/0.1 mbar 0.50 g gelbes Öl erhalten, das nach zweimaliger Kristallisation aus *n*-Pentan 0.16 g (41%) farblose Kristalle von **19** ergab, Fp. 107–108°C. ¹H-NMR: δ 1.00 (d, 6H, ¹Pr-CH₃, ³J 6.71 Hz); 1.22 (s, 18H, ¹Bu); 3.36 (sept, 1H, ¹Pr-CH, ³J 6.71 Hz); 6.83–7.33 (m, 10H). ¹³C-NMR: δ 23.83; 25.52; 28.15; 45.41; 124.57; 124.85; 127.67; 128.30; 128.95; 131.43; 132.53; 135.45; 135.94; 136.36. MS (EI/70 eV): *m/z* 393 (M⁺, 100%). IR (cm⁻¹): ν (C=C) 1620; 1590. UV-VIS: λ_{max} (nm) (ε) 318 (14900). Gef.: C, 76.00; H, 8.81; N, 3.40. C₂₅H₃₅NOSi (393.64) ber.: C, 76.28; H, 8.96; N, 3.56%.

3.6. 2,2-Di-*t*-butyl-3-cyclohexyl-4,5-diphenyl-1-oxa-2-sila-3-aza-4-cyclopenten (**20**)

Analog zur Darstellung von **19** wurden aus 0.43 g (1.0 mmol) **1** und 0.58 g (2.0 mmol) **18** zunächst 0.40 g gelbes Öl isoliert, das bei der Kristallisation aus *n*-Pentan 0.25 g (58%) farblose Kristalle von **20** lieferte, Fp. 173°C. ¹H-NMR: δ 0.81–1.93 (m, 10H); 1.24 (s, 18H, ¹Bu); 2.95 (tt, 1H, ³J 11.68, ³J 3.58 Hz; Kopplung von 1-H der Cyclohexylgruppe mit den benachbarten axialen und äquatorialen H-Atomen); 6.83–7.36 (m, 10H). ¹³C-NMR: δ 23.96; 26.99; 27.77; 28.24; 36.52; 54.50; 124.48; 124.78; 127.66; 128.25; 128.88; 131.54; 132.48; 135.48; 135.62; 136.38. MS (EI/70 eV): *m/z* 433 (M⁺, 100%). IR (cm⁻¹): ν (C=C) 1589; 1616. UV-VIS: λ_{max} (nm) (ε) 322 (16370). Gef.: C, 77.37; H, 8.92; N, 3.17. C₂₈H₃₉NOSi (433.71) ber.: C, 77.54; H, 9.06; N, 3.23%.

TABELLE 5. Kristall- und Meßdaten von **15** und **21**

	15	21
Empirische Formel	C ₃₆ H ₄₄ N ₂ Si	C ₃₁ H ₄₉ NOSi ₂
Molare Masse (g mol ⁻¹)	532,84	507,91
a (pm)	1783,0(3)	1987,7(5)
b (pm)	1829,6(4)	1529,0(4)
c (pm)	1038,4(2)	1043,9(3)
β (°)	104,27(1)	103,49(2)
V (× 10 ⁶ pm ³)	3283(1)	3085(1)
Z	4	4
d _{ber.} (g cm ⁻³)	1,078	1,039
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /a (Nr. 14)	P2 ₁ /a (Nr. 14)
Diffraktometer	Siemens R3m/V	Siemens R3m/V
Mo Kα-Strahlung, λ (pm)	71,073	71,073
Monochromator	Graphit	Graphit
Kristallgröße (mm)	0,4 × 0,4 × 0,5	0,25 × 0,25 × 0,5
Datensammlung	Wyckoff-scan	Wyckoff-scan
2θ _{max} (°)	55	55
Unabhängige Reflexe	6771	7088
Beobachtet (F > 3σ(F))	4556	4798
F _o /Parameter-Verhältnis	12,91	15,14
Lösungsmethode		
SHELXTL PLUS ^{a,b}	Direktes Verfahren	Direktes Verfahren
R (R _w)	0,085 (0,076)	0,074 (0,064)

^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-56885, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.7. 2,2,3,3-Tetra-*t*-butyl-4-methyl-5,6-diphenyl-1-oxa-2,3-disila-4-aza-5-cyclohexen (**21**)

Eine Lösung von 0,43 g (1,0 mmol) **1** und 0,45 g (2,0 mmol) **16** in 80 ml *n*-Pentan wurde 3,5 h belichtet (TQ 150). Nach dem Abtrennen der flüchtigen Produkte im Vakuum wurde der Rückstand in wenig *n*-Pentan gelöst und mit Methanol unterschichtet. Kühlung auf -50°C ergab einen hellgelben Feststoff, der mit Methanol gewaschen wurde und dabei 0,17 g (33%) farblose Kristalle von **21**, Fp. 166°C, lieferte. ¹H-NMR: δ 1,30 (s, 18H, ^tBu); 1,32 (s, 18H, ^tBu); 2,47 (s, 3H, *N*-CH₃); 6,77–7,33 (m, 10H). ¹³C-NMR: δ 24,70; 24,83; 30,19; 31,16; 37,29; 125,36; 127,11; 127,35; 128,07; 129,66; 129,99; 132,44; 134,42; 138,92; 141,56. MS (EI/70 eV): *m/z* 507 (M⁺; 54%); 450 (M⁺ - ^tBu; 100). IR (cm⁻¹): ν(C=C) 1564; 1586; 1595. UV-VIS: λ_{max} (nm) (ε) 303 (6760); 334 (6460). Gef.: C, 72,71; H, 9,56; N, 2,67. C₃₁H₄₉NOSi (507,91) ber.: C, 73,31; H, 9,72; N, 2,76%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Professor H. Marsmann, Paderborn, gilt unser Dank für die ²⁹Si-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, A. Pellmann, Y. Pan, S. Pohl, W. Saak und H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 P.P. Gaspar, Silylenes, in M. Jones und R.A. Moss (Hrsg.), *Reactive Intermediates*, Wiley, New York, 1 (1978) 229; 2 (1982) 355; 3 (1985) 333.
- 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 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.
- 5 D.H. Pae, M. Xiao, M.Y. Chiang und P.P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1281.
- 6 M. Weidenbruch, A. Lesch und H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) C47.
- 7 M. Weidenbruch, A. Schäfer und H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) C12.
- 8 P.P. Gaspar, D. Holten, S. Konieczny und J.Y. Corey, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 329.
- 9 (a) M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.L. Thom, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 1695; (b) S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita, *Organometallics*, 2 (1983) 1464.
- 10 R. Morancho, P. Pouvreau, G. Constant, J. Jaud und J. Galy, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 329.
- 11 K.M. Welsh, J. Michl und R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6689.
- 12 R. West, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1231; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1201.

- 13 M. Weidenbruch, A. Lesch und K. Peters, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 31.
- 14 M.J. Fink, M.J. Michalczyk, K.J. Haller, R. West und J. Michl, *Organometallics*, 3 (1984) 793.
- 15 T.A. Crabb und R.F. Newton, *Tetrahedron*, 24 (1968) 6327.
- 16 W.B. Wheatley, W.E. Fitzgibbon und L.C. Cheney, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1564.
- 17 G. Schmauss und P. Barth, *Z. Naturforsch., Teil B*, 25 (1970) 789.