

JOM 23765

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

LI *. Arylisocyanid-Insertionen in Si–Si-Bindungen einiger Vierringe

Manfred Weidenbruch und Edwin Kroke

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 25. März 1993)

Abstract

Heating a mixture of a disilacyclobutane derivative with several aryl isocyanides leads to insertion of the isocyanide into the silicon–silicon bond, giving *C,C*-disilacyclopentanimines (**5**). The structure of the *N*-phenyl derivative (**5a**) was confirmed by X-ray crystallography. In the presence of palladium(II) acetate as catalyst, octaphenylcyclotetrasilane reacts with phenyl isocyanide to provide the corresponding tetrasilacyclopentanimine.

Zusammenfassung

Erhitzen eines Disilacyclobutan-Derivats mit verschiedenen Arylisocyaniden ergibt unter Insertion des Isocyanids in die Silicium–Silicium-Bindung die *C,C*-Disilacyclopentanimine **5**. Die Konstitution des *N*-Phenylderivats (**5a**) ist durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert. In Gegenwart von Palladium(II)-acetat als Katalysator reagiert Oktaphenylcyclotetrasilan mit Phenylisocyanid zum entsprechenden Tetrasilacyclopentanimin.

1. Einführung

Di- und Oligosilane reagieren mit Arylisocyaniden in Gegenwart von Palladium(II)-acetat als Katalysator unter schrittweiser Isocyanid-Insertion in die Silicium–Silicium-Bindungen schließlich zu *C,C*-Oligo(silyliminen) vom Typ **1** [2]. Das gespannte Cyclotrisilan **2** [3] reagiert hingegen auch in Abwesenheit eines Katalysators mit einer Vielzahl von Arylisocyaniden zu den ringerweiterten Trisilacyclobutananiminen **3** [4,5]. Die Ringe **3** sind zwar thermisch stabil, bei Lichteinwirkung isomerisieren sie jedoch oder zersetzen sich zu sterisch weniger überladenen Verbindungen [5].

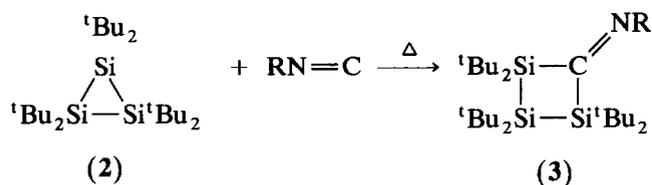
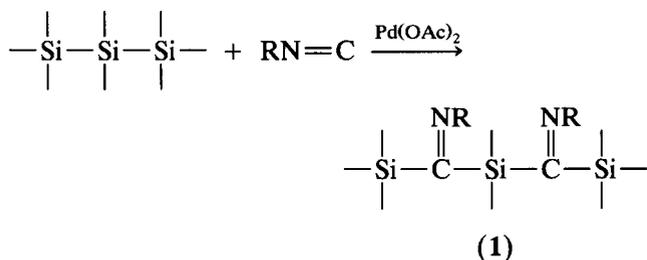
Während die acyclischen *C,C*-Oligo(silylimine) **1** gelbe Farben mit langwelligeren Absorptionen bei *ca.* 410 nm besitzen, weisen die Trisilacyclobutanamine **3** eine erhebliche bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorption auf Werte um 520 nm auf. Um den Einfluß von Ringgröße und von Raumerfüllung der siliciumgebundenen Substituenten auf die Übergangsenergie feststellen zu können, haben wir die Isocyanid-Insertionen in die Silicium–Silicium-Bindungen einiger Vierringe untersucht und berichten hier über thermische sowie Palladium-katalysierte Umsetzungen.

2. Ergebnisse und Diskussionen

Mit *t*-Butylgruppen als Substituenten ist wohl das Cyclotrisilan **2**, jedoch kein Cyclotetrasilan mehr zu

Correspondence to: Prof. M. Weidenbruch.

* L. Mitteilung, siehe Lit. 1.

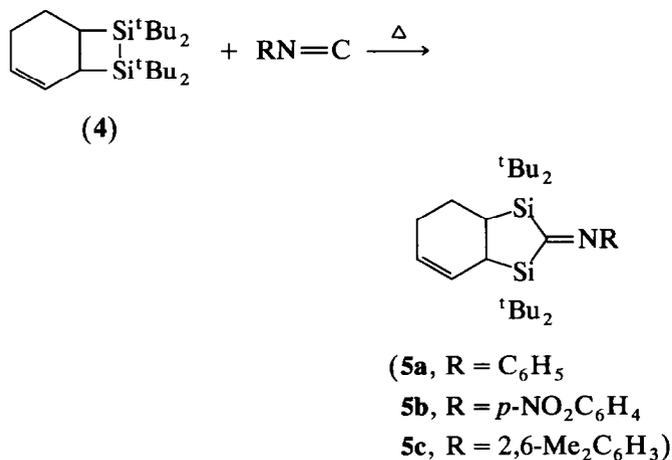


Schema 1.

realisieren. Als Modellverbindung für einen gespannten Vierring mit einer Silicium-Silicium-Bindung haben wir deshalb das Disilacyclobutan-Derivat **4** gewählt, das durch [2 + 2]-cycloaddition aus Tetra-*t*-butyldisilen und Cyclohexadien-(1,3) zugänglich ist [6].

Erhitzen von **4** mit überschüssigem Phenylisocyanid ergibt in guter Ausbeute das Isocyanid-Insertionsprodukt **5a**. Ebenfalls unkatalysiert, allerdings in nur geringer Ausbeute, verlaufen die entsprechenden Umsetzungen mit 4-Nitrophenylisocyanid zu **5b** und mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid zu **5c**.

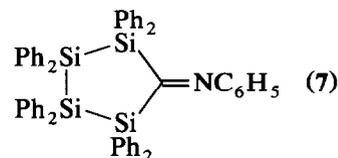
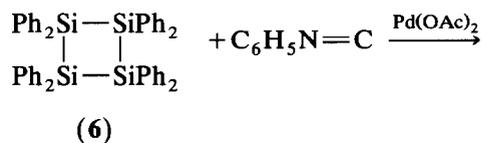
Die Röntgenstrukturanalyse von **5a** sichert nicht nur den Konstitutionsvorschlag für die Bicyclen **5**, sondern macht auch deutlich, daß durch die Isocyanid-Insertion in **4** weitgehend spannungsfreie Ringsysteme resultieren. Während der Cyclopentanring die Briefumschlag-Form mit etwas gedehnten endo- und exocyclischen Si-C-Bindungen einnimmt, besitzt der anellierte



Schema 2.

Cyclohexenring angenähert die erwartete Halbsessel-Konformation. Obgleich innerhalb des Fünfrings die kleineren Bindungswinkel an den beiden Siliciumatomen auftreten, sind diese für das hier vorhandene Substitutionsmuster noch immer vergleichsweise groß [7,8]. Offensichtlich bedingen Ringgröße und die sterisch anspruchslos substituierten Ringkohlenstoffatome die beobachtete Winkelverteilung.

Im Gegensatz zu **4**, das mit Arylisocyaniden in variierenden Ausbeuten die Insertionsprodukte **5** liefert, führen analog vorgenommene Umsetzungen mit verschiedenen Cyclo-tetrasilanen zu keinem eindeutigen Ergebnis. Während beim Erhitzen von Oktacyclohexylcyclo-tetrasilan [9] oder 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyltetra-cyclohexylcyclo-tetrasilan [10] mit verschiedenen Arylisocyaniden kein Eintreten einer Umsetzung zu beobachten ist, ergibt der Zusatz von Palladium(II)-acetat als Katalysator neben nicht umgesetztem Cyclo-tetrasilan kaum trennbare Vielstoffgemische. Lediglich die Einwirkung von Phenylisocyanid auf das weniger sperrig substituierte Oktaphenylcyclo-tetrasilan **6** [11] in Gegenwart von Palladium(II)-acetat liefert in geringer Menge das Insertionsprodukt **7**.



Schema 3.

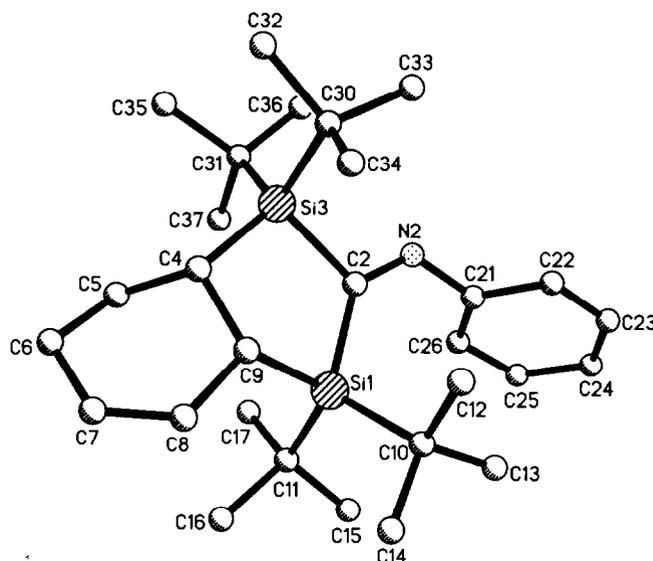
Wie alle *C,C*-Disilylimine sind auch die hier erstmals dargestellten Fünfringe mit diesem Strukturelement farbig, wobei die längstwelligen Absorptionen zwischen 440 und 460 nm liegen. Beim Wechsel von den Vierringen **3** zu den Fünfringen **5** und **7** nimmt die in den Elektronenspektren beobachtete Übergangsenergie deutlich zu und bewegt sich in Richtung auf die acyclischen *C,C*-Oligo(silylimine) **1**.

3. 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; Elektronenspektren: Shimadzu UV-260. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, W-5250 Engelskirchen, durch. Die

TABELLE 1. Ortsparameter ($\times 10^4$); Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **5a**

Atom	x	y	z	U
Si(1)	8196(1)	3920(1)	1176(2)	37(1)
Si(3)	8038(1)	2432(1)	803(2)	40(1)
N(2)	6760(2)	3081(2)	1878(5)	48(2)
C(2)	7485(3)	3183(2)	1354(5)	36(2)
C(4)	9047(3)	2781(2)	178(5)	42(2)
C(5)	9111(3)	2842(3)	-1580(5)	61(2)
C(6)	10030(3)	3054(3)	-1769(7)	69(3)
C(7)	10370(3)	3565(3)	-690(8)	65(3)
C(8)	9996(3)	3749(2)	506(7)	59(2)
C(9)	9223(3)	3427(2)	1001(6)	40(2)
C(10)	8464(3)	4398(2)	3101(6)	43(2)
C(11)	7787(3)	4449(2)	-613(5)	43(2)
C(12)	8797(4)	3963(3)	4481(6)	78(3)
C(13)	7689(3)	4756(3)	3544(6)	73(3)
C(14)	9189(3)	4872(3)	3006(6)	79(3)
C(15)	7223(3)	5005(3)	-244(6)	76(3)
C(16)	8566(3)	4737(3)	-1245(6)	68(2)
C(17)	7241(3)	4085(3)	-1952(6)	74(2)
C(21)	6216(3)	3546(2)	2341(6)	48(2)
C(22)	6101(3)	3561(3)	3937(7)	64(2)
C(23)	5518(4)	3980(3)	4373(8)	78(3)
C(24)	5025(4)	4373(3)	3336(9)	87(3)
C(25)	5118(4)	4349(3)	1782(8)	86(3)
C(26)	5709(3)	3934(3)	1316(7)	65(2)
C(30)	8425(3)	1940(2)	2661(6)	48(2)
C(31)	7249(3)	1989(2)	-782(6)	49(2)
C(32)	8787(4)	1313(2)	2255(7)	87(3)
C(33)	7688(4)	1814(3)	3601(7)	98(3)
C(34)	9163(4)	2261(3)	3765(6)	86(3)
C(35)	7701(4)	1452(2)	-1553(7)	73(2)
C(36)	6476(3)	1702(3)	-131(7)	84(3)
C(37)	6849(3)	2446(3)	-2082(6)	70(2)

Abb. 1. Molekül von **5a** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2 (ohne Wasserstoffatome).

Arylisocyanide wurden nach Literaturangaben hergestellt [12].

3.1. 7,7,9,9-Tetra-*t*-butyl-*N*-phenyl-8-imino-7,9-disilabicyclo[4.3.0]nonen-(1) (**5**)

In eine ausgeheizte Glasampulle wurden 50 mg (0.14 mmol) **4**, 150 mg (1.44 mmol) Phenylisocyanid und 2 ml *n*-Hexan gegeben und diese nach dem Abschmelzen 10 d auf 75°C erhitzt. Nach dem Öffnen wurde *n*-Hexan abdestilliert und der Rückstand aus Toluol/Petrol-ether 40–60°C kristallisiert. Erhalten wurden 54 mg

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen von **5a**

Si(1)–C(2)	194.6(5)	Si(1)–C(9)	194.0(5)
Si(1)–C(10)	194.3(5)	Si(1)–C(11)	193.7(5)
Si(3)–C(2)	192.1(5)	Si(3)–C(4)	190.0(5)
Si(3)–C(30)	193.3(5)	Si(3)–C(31)	192.3(5)
C(2)–Si(1)–C(9)	93.0(2)	Si(1)–C(9)–C(4)	116.0(3)
C(9)–C(4)–Si(3)	107.6(3)	C(4)–Si(3)–C(2)	99.9(2)
Si(3)–C(2)–Si(1)	111.8(2)		

(84% Ausbeute) orangefarbene Nadeln von **5a**, Fp. 211–212°C. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.90 (s, 9H); 1.15 (s, 9H); 1.17 (s, 9H); 1.20 (s, 9H); 1.99–2.26 (m, 5H); 2.52 (m, 1H); 5.75 (d, breit, 1H, 3J (H,H) 12 Hz); 6.16 (d, breit, 1H); 6.76 (d, 2H); 6.87 (t, 1H, 3J (H,H) 8 Hz); 7.08 (d, 2H, 3J (H,H) 8 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol- d_6) δ 21.81; 22.11; 22.98; 23.81; 26.30; 30.42; 30.90; 31.94; 117.00; 123.71; 123.92; 130.83; 159.32; 223.31 (C=N). IR (cm^{-1}): ν (C=N) 1586m. UV/VIS: λ_{max} (nm) (ϵ) 455 (690). MS (CI, Isobutan): m/z 468 (M^+ , 100%). Gef.: C, 74.17; H, 10.42; N, 2.90. $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{NSi}_2$ (467.88) ber.: C, 74.44; H, 10.56; N, 2.99%.

3.2. 7,7,9,9-Tetra-*t*-butyl-*N*-(4-nitrophenyl)-8-imino-7,9-disilabicyclo[4.3.0]nonen-(1) (**5b**)

50 mg (0.14 mmol) **4** und 22 mg (0.14 mmol) 4-Nitrophenylisocyanid, gelöst in 10 ml Toluol, wurden 3 d auf 80°C erhitzt. Toluol wurde abdestilliert und der Rückstand an einer Kieselgel-60-Säule mit einem 1/1 Gemisch aus Toluol und Petrol-ether 40–60°C aufgetrennt. Erhalten wurden 40 mg (80%) **4** und ein Feststoff, der nach der Kristallisation aus *n*-Pentan 10 mg (14%) orangefarbene Nadeln von **5b**, Fp. 206–208°C, lieferte. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.80 (s, 9H); 1.01 (s, 9H); 1.03 (s, 9H); 1.06 (s, 9H); 2.08 (m, 5H); 2.44 (m, 1H); 5.73 (d, breit, 1H); 6.03 (d, breit, 1H, 3J (H,H) 13 Hz); 6.36 (d, 2H); 7.95 (d, 2H, 3J (H,H) 10 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 21.28; 21.43; 21.54; 21.61; 22.75; 23.34; 25.96; 30.21; 30.51; 30.73; 31.56; 115.64; 124.27; 124.70; 129.63; 140.60; 161.43; 227.43 (C=N). IR (cm^{-1}): ν (C=N) 1581s. UV/VIS: λ_{max} (nm) (ϵ) 362 (7140); 461 (1010). MS (CI, Isobutan): m/z 513 (M^+ , 100%). Gef.: C, 67.88; H, 9.31; N, 5.48. $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (512.88) ber.: C, 67.91; H, 9.43; N, 5.46%.

3.3. 7,7,9,9-Tetra-*t*-butyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-8-*imino*-7,9-disilabicyclo[4.3.0]nonen-(1) (5c)

In einer Glasampulle wurden 50 mg (0.14 mmol) **4** mit 50 mg (0.38 mmol) 2,6-Dimethylphenylisocyanid und 1 ml Toluol zunächst 14 d auf 75°C und dann weitere 5 d auf 135°C erhitzt, wobei die Lösung eine orangerote Farbe annahm. Toluol wurde abgetrennt und der Rückstand an einer Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C als Laufmittel aufgetrennt. Neben den nicht umgesetzten Edukten resultierten nach Kristallisation aus *n*-Pentan 5 mg (8%) rötliche Kristalle von **5c**, Fp. 190–191°C. ¹H-NMR: δ 1.05 (s, 9H); 1.15 (s, 9H); 1.19 (s, 9H); 1.25 (s, 9H); 2.15 (m, breit, 5H); 2.21 (s, 3H); 2.24 (s, 3H); 2.67 (m, 1H); 5.74 (m, 1H); 6.16 (m, 1H); 6.86 (m, 3H). ¹³C-NMR: δ 20.72; 20.85; 22.52; 22.58; 23.03; 24.79; 26.64; 30.92; 31.21; 31.52; 31.74; 123.19; 123.69; 126.61; 127.19; 128.60; 131.05; 157.58; 226.22 (C=N). IR (cm⁻¹): ν(C=N) 1582w. UV/VIS: λ_{max} (nm) (ε) 467 (140). MS (CI, Isobutan): *m/z* 496 (*M*⁺, 100%). Gef.: C, 73.22; H, 10.44; N, 2.67. C₃₁H₅₃NSi₂ (495.94) ber.: C, 75.08; H, 10.77; N, 2.82%.

3.4. 2,2,3,3,4,4,5,5-Oktaphenyl-*N*-phenyl-2,3,4,5-tetra-silacyclopentan-1-imin (7)

Zu einer Suspension von 0.60 g (0.82 mmol) **6** in 20 ml Toluol und 40 ml *n*-Hexan wurden 0.11 g (1.07 mmol) Phenylisocyanid und 34 mg Palladium(II)-acetat gegeben und das Gemisch so lange auf 80°C erhitzt (ca. 2 h), bis kein Isocyanid mehr nachweisbar war. Durch Filtration wurden 0.36 g (60%) nicht umgesetztes **6** zurückgewonnen. Stehenlassen der dunkelroten Lösung bei -18°C (mehrere Wochen) ergab gelbbraune Kristalle, die nach der Kristallisation aus *n*-Pentan 0.075 g (11%) gelbe Kristalle von **7**, Fp. 202–204°C, lieferten. ¹H-NMR: δ 6.53 (t, 1H); 6.66 (t, 2H); 6.76–7.21 (m, 26H); 7.32 (d, 4H); 7.41 (d, 4H); 7.62 (d, 4H); 7.84 (d, 4H). *J*(H,H) betrug in allen Fällen 10 Hz. ¹³C-NMR: δ 118.18; 124.74; 125.64; 127.20; 127.68; 128.00; 128.32; 128.96; 129.21; 129.29; 129.42; 133.32; 133.82; 134.84; 135.41; 137.01; 137.64; 137.94; 156.34; 210.36 (C=N). IR (cm⁻¹): ν(C=N) 1581m. UV/VIS: λ_{max} (nm) (ε) 443 (760). MS (CI, Isobutan): *m/z* 832 (*M*⁺, 7%). Gef.: C, 79.12; H, 5.61; N, 1.59. C₅₅H₄₅NSi₄ (832.31) ber.: C, 79.37; H, 5.45; N, 1.68%.

3.5. Röntgenstrukturanalyse von 5a

Empirische Formel: C₂₉H₄₉NSi₂, molare Masse: 467.88; *a* 1552(2), *b* 2138(2), *c* 870.7(6) pm; β 100.31(7)°, *V* 2842(4) × 10⁶ pm³, *Z* = 4. *d*_{ber.} 1.039 g cm⁻³. Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe *P*2₁/*n*. Dif-

fraktometer: Siemens R3m/V. Mo Kα-Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße 0.25 × 1.15 × 0.05 mm. Datensammlung: Wyckoff-scan. 2θ_{max} 55°. Unabhängige Reflexe 6524, davon beobachtet (*F* > 3σ(*F*)) 3659. Linearer Absorptionskoeffizient 0.14 mm⁻¹. Absorptionskorrektur ψ-scan. *F*₀/Parameter-Verhältnis 12.6. Lösungsmethode: Direktes Verfahren, SHELXTL-PLUS. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop mit konstanten Parametern bei den Verfeinerungen berücksichtigt. *R* 0.093, *R*_w 0.068.

Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der hinterlegungsnummer CSD-57162, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, H. Piel, A. Lesch, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 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, J. Hamann, S. Pohl und W. Saak, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1043.
- 5 M. Weidenbruch, J. Hamann, K. Peters, H.G. von Schnering und H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1991) 185.
- 6 M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.-L. Thom, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 1695.
- 7 E. Lukevics, O. Pudova und R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Ellis Horwood, Chichester, 1989.
- 8 W.S. Sheldrick, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester, 1989, Part 1, S. 227.
- 9 M. Weidenbruch, K.-L. Thom, S. Pohl und W. Saak, *Monatsh. Chem.*, 119 (1988) 65.
- 10 M. Weidenbruch, K.-L. Thom, S. Pohl und W. Saak, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 151.
- 11 E. Hengge und U. Brychcy, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1309.
- 12 I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermanns, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 492; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 432.