

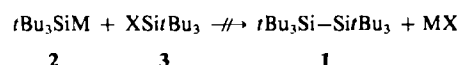
- [4] K. Burger, J. Fehn, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3814; K. Burger, J. Albanbauer, F. Manz, *ibid.* 107 (1974) 1823.
 [5] a) C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1278; b) C. S. Cleaver, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3716.
 [6] 3 reagiert schneller als 4 mit 2. Es kann noch nicht festgestellt werden, ob eine Rückbildung von 1 aus 4 und 2 direkt oder via 4→3→1 verläuft.
 [7] C. Wentrup, S. Fischer, A. Maquestiau, R. Flammang, *Angew. Chem.* 97 (1985) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 56.
 [8] C. Wentrup et al., noch unveröffentlicht.

Hexa-*tert*-butyldisilan – das Molekül mit der bisher längsten Si–Si-Bindung**

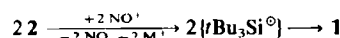
Von Nils Wiberg*, Harald Schuster, Arndt Simon* und Karl Peters

Kürzlich wurde mit Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan eine Siliciumverbindung mit ungewöhnlich langer Si–Si-Bindung (251.1 pm; normale Si–Si-Einfachbindung: 234 pm) bekannt^[1]. Wir berichten nun über Hexa-*tert*-butyldisilan 1, eine Verbindung mit noch erheblich längerer Si–Si-Bindung.

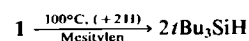
1 ist nicht aus Tri-*tert*-butylsilyl-natrium oder -kalium 2 (M = Na, K) und Tri-*tert*-butylhalogensilan 3 (X = Cl, Br) zugänglich.



1 bildet sich aber durch Einwirkung von Nitrosyl-Kationen (etwa in Form von Nitrosyl-tetrafluoroborat) auf 2^[2]. Offensichtlich fungiert hierbei NO⁺ als Oxidationsmittel, welches $t\text{Bu}_3\text{Si}^-$ in – dimerisierende – Tri-*tert*-butylsilyl-Radikale verwandelt.



Die in organischen Medien gut lösliche, farblose, kristalline, bei 162°C schmelzende Verbindung 1 ist luft- und wasserstabil. In Mesitylen zersetzt sie sich bei 100°C – möglicherweise über freie Radikale $t\text{Bu}_3\text{Si}^\bullet$ – unter Bildung von Tri-*tert*-butylsilan (Halbwertszeit bei 100°C: 6.8 h).



Die NMR-Spektren von 1 sind wegen der Symmetrie des Moleküls sehr einfach^[3]. Im Massenspektrum von 1 erscheint, wie bei vielen anderen Tri-*tert*-butylsilyl-Verbindungen, kein Molekülpeak^[3]. Die Si–Si-Valenzschwingung ergibt im Raman-Spektrum eine Bande bei vergleichsweise kleiner Wellenzahl ($\nu_{\text{Si}-\text{Si}} = 271\text{ cm}^{-1}$)^[3]. Im UV-Spektrum von 3 tritt oberhalb 200 nm keine Absorptionsbande auf^[3].

Die Röntgen-Strukturuntersuchung von 1^[5] zeigt eine ungewöhnlich lange Si–Si-Bindung (269.7 pm). Dieser Abstand resultiert offensichtlich (trotz gestaffelter Konformation) aus der Abstoßung der *tert*-Butylgruppen (Abb. 1).

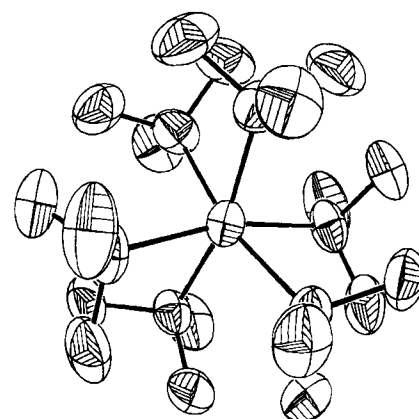
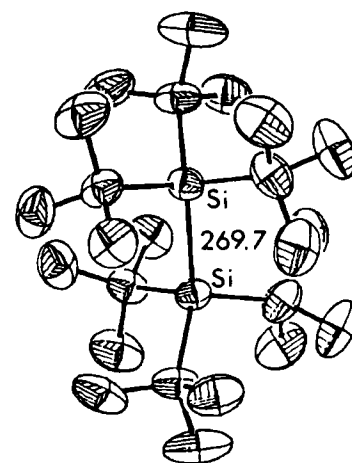


Abb. 1. Oben: Stereographische Projektion der Struktur von 1 im Kristall. Si–Si-Bindungslänge [pm]. Unten: Newman-Projektion der Struktur von 1 im Kristall in Richtung der Si–Si-Bindung.

Für diese Deutung sprechen die mit 199 pm (gegenüber 187 pm für die Einfachbindung) erheblich gedehnten Si–C-Bindungen sowie die Winkel an den tertiären C-Atomen (C–C–C zwischen 104.2 und 106.5°, Si–C–C zwischen 110.9 und 114.8°). Dem Si–Si-Abstand in 1 entspricht eine Pauling-Bindungsordnung von 0.26, und wie bei Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan^[1] bleibt auch in 1 die Bindungsordnungssumme für das Si-Atom mit 2.36 erheblich unter dem Erwartungswert vier.

Die Variabilität des Abstandes zwischen Si-Atomen ist bemerkenswert. Der in 1 gefundene Abstand für eine bindende Wechselwirkung ist größer als der im faserförmigen SiO₂ (258 pm^[6]), obwohl dort die Wechselwirkung abstoßend ist. Das Extrem der Annäherung von Si-Atomen unter dem Zwang ihrer Umgebung wurde kürzlich in Cyclosiloxanen (–R₂Si–O–)₂ gefunden^[7]. Hier ist der Si–Si-Abstand kürzer (231 pm) als der einer Si–Si-Einfachbindung.

Eingegangen am 12. September,
ergänzte Fassung am 16. Oktober 1985 [Z 1461]

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, H. Schuster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Prof. Dr. A. Simon, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Verbindungen des Siliciums, 62. Mitteilung. – 61. Mitteilung: N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053.

[1] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.

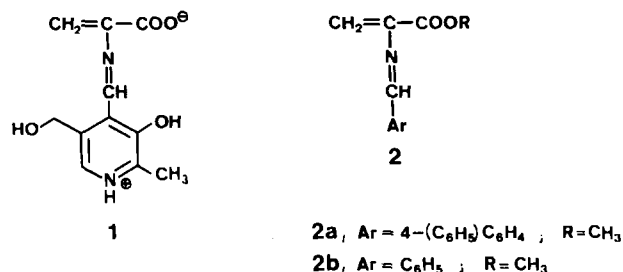
[2] *Arbeitsvorschrift*: 0.782 g (20.0 mmol) Kalium und 3.263 g (10.0 mmol) Tri-*tert*-butyliodisilan [4] werden in siedendem Heptan 6 h umgesetzt. Zur gebildeten, auf –100°C gekühlten $t\text{Bu}_3\text{SiK}$ -haltigen Reaktionslösung gibt man 0.771 g (6.60 mmol) Nitrosyl-tetrafluoroborat in 20 mL Heptan. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und vom farblosen Niederschlag (KBF₄) abfiltriert. Man entfernt vom Filtrat bei Raumtemperatur alle im Hochvakuum flüchtigen Anteile und löst den verbleibenden Rückstand in 30 mL Pentan. Bei –30°C erhält man 0.58 g (1.46 mmol, 44%) farblose Kristalle 1.

- [3] 1: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.379$. (rBu_3SiX ($\text{X} = \text{H}$, Halogen): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.12-1.16$. 1: $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.28$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 28.7$; MS (15 eV) m/z 341 ($M^+ - \text{tBu}$, 11%), 199 (rBu_3Si^+ , 15%), 115 ($\text{rBu}_3\text{Si}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_5$, 100%). $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$: Raman: $\nu(\text{Si-Si}) = 404 \text{ cm}^{-1}$; längstwellige UV-Absorption: $\lambda_{\text{max}} = 198 \text{ nm}$, ϵ ca. 8000 (vgl. E. Hengge, *Top. Curr. Chem.* 51 (1974) 52).
- [4] M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steichen, *J. Organomet. Chem.* 141 (1977) 9.
- [5] *Strukturdaten*: Vierkreisdiffraktometer P2₁, Raumtemperatur, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator; 3061 gemessene Intensitäten, davon 1742 mit $F > 3\sigma(F)$; 1bca, $a = 1135.5(7)$, $b = 2944.8(13)$, $c = 1594.8(7) \text{ pm}$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 0.994 \text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.063$ für anisotrope Verfeinerung der Si- und C-Atome (H-Atome isotrop). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51574, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] A. Weiss, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 276 (1954) 93.
- [7] M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 822.

Aminosäure-Derivate aus *N*-(Arylmethylen)dehydroalaninmethylestern**

Von Günter Wulff* und Helmut Böhnke

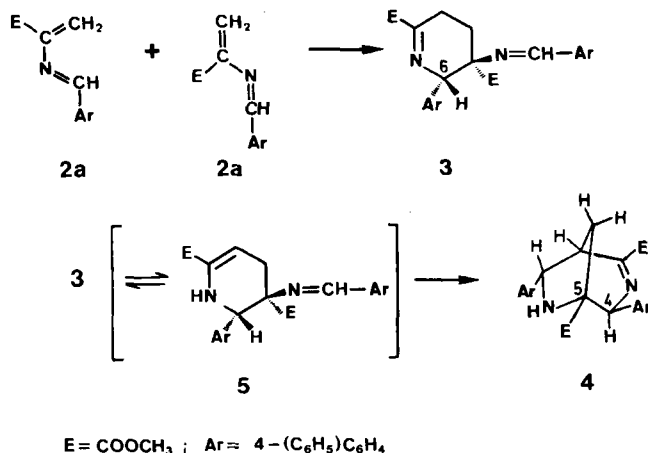
Bei der Pyridoxalphosphat-katalysierten Biosynthese einiger Aminosäuren wird *N*-Pyridoxyliden-dehydroalanin 1 als reaktive Zwischenstufe formuliert^[1]; so wird z. B. Tryptophan in vivo durch Michael-Addition des Enamins Indol an 1 aufgebaut. Wegen seiner extremen Labilität ließ sich reines 1 bisher nicht isolieren oder synthetisieren^[3].



Wir haben kürzlich^[1] die Ester 2a und 2b als erste Verbindungen der allgemeinen Struktur 2, von der sich auch 1 ableitet, synthetisiert und charakterisiert und berichten nun über erste interessante Eigenschaften.

2a kann bei -90°C in hohen Ausbeuten rein und kristallin gewonnen werden^[1]. Läßt man es jedoch bei Raumtemperatur in Lösung einige Zeit stehen, kristallisiert in bis zu 56% Ausbeute ein Dimer aus, das sich als das Tetrahydropyridin-Derivat 3^[4] erwies. 3 fällt als einheitliches, racemisches Diastereomer an. Es bildet sich durch [4+2]-Cycloaddition. Als 4π -Komponente fungiert dabei der 2-Azabutadienanteil von 2a, während die doppelt aktivierte CC-Doppelbindung von 2a als Dienophil reagiert.

Auch 3 ist sehr reaktiv und kann nur bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels durch schnelle Kristallisation vor Folgereaktionen geschützt werden. In Lösung setzt sich reines 3 bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden hochselektiv mit 92% Ausbeute zum diastereomerenreinen 3,6-Diaza-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-Derivat 4 um^[4]. Dessen Bildung aus 3 dürfte über das Enamin 5 verlaufen^[5]. Dabei greift das nucleophile β -C-Atom der endocyclischen

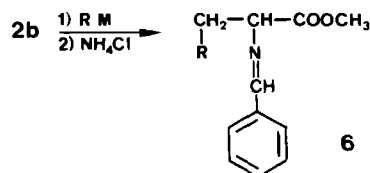


Enamin-Einheit intramolekular den elektrophilen Kohlenstoff der exocyclischen Azomethin-Gruppe an.

Aus der *cis*-Geometrie bei dieser Cyclisierung ergibt sich die Konfiguration an C1 relativ zu C5 von 4. Die *endo*-Stellung des *p*-Biphenylrestes an C7 wird eindeutig durch die $^3J(\text{H}(\text{C}1)-\text{H}(\text{C}7))$ -Kopplungskonstante von 4.2 Hz belegt.

4 ist das Endprodukt einer Reaktionssequenz, die vom instabilen 2 via 3 verläuft. 3 und 4 sind präparativ gut zugängliche, neuartige Typen von cyclischen α -Aminosäure-Derivaten.

Um die Eignung von 2b als Michael-Acceptor in der Aminosäuresynthese^[6] zu untersuchen, wurde es direkt nach Herstellung in Lösung mit Organometall-Verbindungen umgesetzt (siehe Tabelle 1).



a, R = Me; b, R = Bu; c, R = sBu; d, R = tBu; e, R = Ph

Tabelle 1. Addition von Organometall-Verbindungen RM an 2b in Diethylether (n.b. = nicht bestimmt).

RM	<i>t</i> [h]	<i>T</i> [°C]	Produkt	Ausbeute an 6 [%] [a]	[b]
MeMgBr	3.0	-78 \rightarrow 0	6a	< 10	n.b.
BuLi	2.0	-78 \rightarrow 0	6b	< 10	n.b.
Me ₂ CuLi·(LiI)	1.5	-15	6a	95	61
Bu ₂ CuLi·(LiI)	1.0	-15	6b	57	48
sBu ₂ (CN)CuLi ₂	2.0	-15	6c	85	45
tBu ₂ (CN)CuLi ₂	2.0	-15	6d	77	49
Ph ₂ CuLi·(LiI)	5.0	-78	6e	n.b.	31
Me ₂ CuMgBr·(LiI)	1.5	-15	6a	30	n.b.
Me ₂ CuMgBr·(LiI)	1.5	-15	6a	78 [c]	n.b.

[a] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt. [b] Isoliert (siehe [7]). [c] In Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel.

Erwartungsgemäß^[8] reagierten MeMgBr und BuLi kaum mit 2b zu 6a bzw. 6b. Beim Einsatz von Diorganokupfer(I)-Reagentien R_2CuLi ^[9] war die gewünschte Michael-Addition stark bevorzugt (siehe Tabelle 1). Der Anteil an Nebenreaktionen (Addition an die C=O- und/oder C=N-Bindung) war deutlich geringer^[10].

Bei der Addition der Reste R = sBu und tBu bewährten sich die von Lipshutz et al.^[11] untersuchten Cuprate des Typs $\text{R}_2(\text{CN})\text{CuLi}_2$. Die Addition von sBu₂(CN)CuLi₂ er-

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dr. H. Böhnke
 Institut für Organische Chemie II der Universität
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Über aktivierte Dehydroamino-säuren, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. - 1. Mitteilung: [1].