

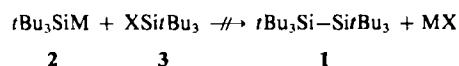
- [4] K. Burger, J. Fehn, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3814; K. Burger, J. Albanbauer, F. Manz, *ibid.* 107 (1974) 1823.
[5] a) C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1278; b) C. S. Cleaver, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3716.
[6] 3 reagiert schneller als 4 mit 2. Es kann noch nicht festgestellt werden, ob eine Rückbildung von 1 aus 4 und 2 direkt oder via $4 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ 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**

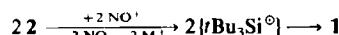
Von Nils Wiberg*, Harald Schuster, Arndt Simon* und Karl Peters

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.

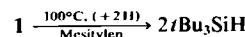
1 ist nicht aus Tri-*tert*-butylsilyl-natrium oder -kalium 2 ($M = Na, K$) und Tri-*tert*-butylhalogensilan 3 ($X = Cl, Br$) zugänglich.



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 tBu_3Si^- 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 tBu_3Si° – 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 ($\nu_{Si-Si} = 271 \text{ cm}^{-1}$)^[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).

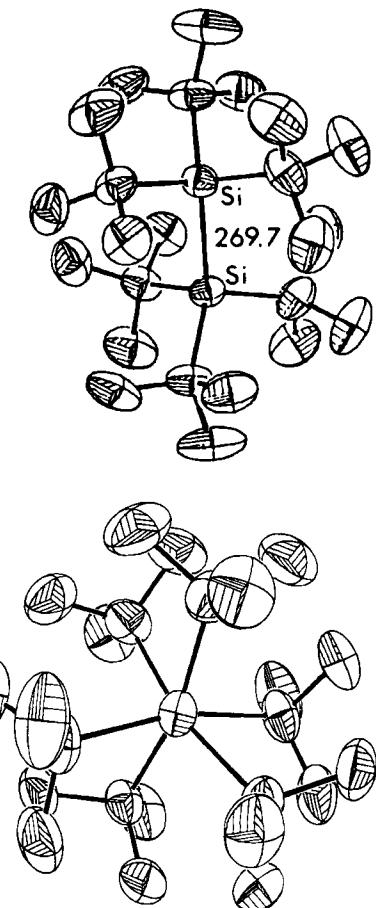


Abb. 1. Oben: Stereographische Projektion der Struktur von 1 im Kristall. Si–Si-Bindungslänge [pm]. Unten: Newman-Projektion der Struktur von 1 im Kristall in Richtung der Si–Si-Bindung.

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 SiO_2 (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 ($-R_2Si-O-$) 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]

- [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*-butyliodsilan [4] werden in siedendem Heptan 6 h umgesetzt. Zur gebildeten, auf $\sim 100^\circ C$ gekühlten tBu_3SiK -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 (KBF_4) abfiltriert. Man entfernt vom Filtrat bei Raumtemperatur alle im Hochvakuum flüchtigen Anteile und löst den verbleibenden Rückstand in 30 mL Pentan. Bei $\sim 30^\circ C$ erhält man 0.58 g (1.46 mmol, 44%) farblose Kristalle 1.

[*] 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.

[3] 1: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.379$. $t\text{Bu}_3\text{SiX}$ ($X = \text{H}$, Halogen): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.12$ -1.16. 1: $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.28$ ($C(\text{CH}_3)_3$), 34.63 ($C(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 28.7$; MS (15 eV) m/z 341 ($M^+ - t\text{Bu}$, 11%), 199 ($t\text{Bu}_3\text{Si}^+$, 15%), 115 ($t\text{Bu}_3\text{Si}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_6$, 100%). $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$: Raman: $\nu(\text{Si}-\text{Si}) = 404 \text{ cm}^{-1}$; 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.

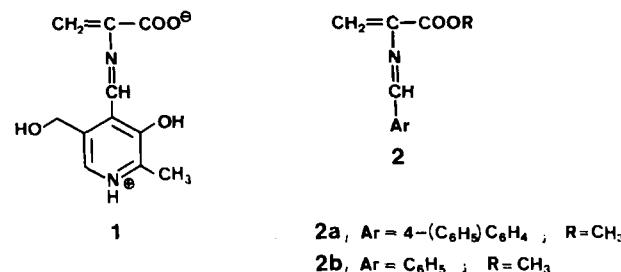
[5] *Strukturdaten*: Vierkreisdiffraktometer P_2_1 , Raumtemperatur, MoK_{α} , Graphitmonochromator: 3061 gemessene Intensitäten, davon 1742 mit $F > 3\sigma(F)$; Ibc, $a = 1135.5(7)$, $b = 2944.8(13)$, $c = 1594.8(7)$ pm, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 0.994 \text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.063$ für anisotrope 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 Zeitschriftenzitals 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

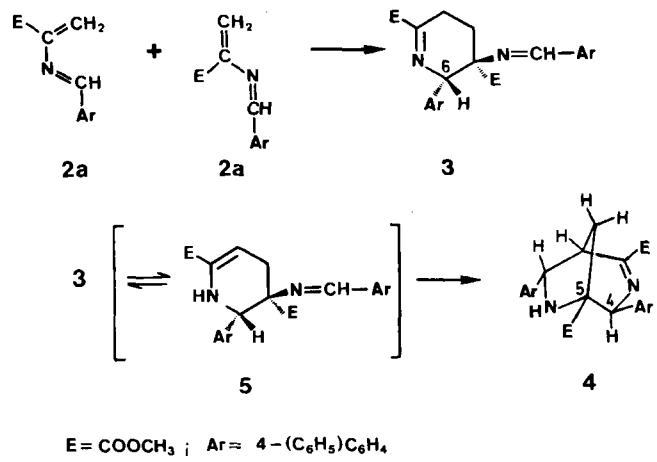
Bei der Pyridoxalphosphat-katalysierten Biosynthese einiger Aminosäuren wird *N*-Pyridoxyliden-dehydroalanin **1** als reaktive Zwischenstufe formuliert^[2]; so wird z. B. Tryptophan in vivo durch Michael-Addition des Enamins Indol an **1** aufgebaut. Wegen seiner extremen Labilität ließ sich reines **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-Azabutadien-Teil 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^[5]. Dessen Bildung aus **3** dürfte über das Enamin **5** verlaufen^[5]. Dabei greift das nucleophile β -C-Atom der endocyclischen

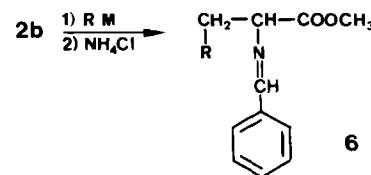


Enamin-Einheit intramolekular den elektrophilen Kohlenstoff der exocyclischen Azomethin-Gruppe an.

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 $^3J(^1\text{H}(C1)-^1\text{H}(C7))$ -Kopplungskonstante von 4.2 Hz belegt.

4 ist das Endprodukt einer Reaktionssequenz, die vom instabilen **2b** 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, $\text{R} = \text{Me}$; **b**, $\text{R} = \text{Bu}$; **c**, $\text{R} = s\text{Bu}$; **d**, $\text{R} = t\text{Bu}$; **e**, $\text{R} = \text{Ph}$

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

RM	t [h]	T [$^\circ\text{C}$]	Produkt	Ausbeute an 6 [%] [a]	Ausbeute an 6 [%] [b]
MeMgBr	3.0	-78 → 0	6a	< 10	n.b.
BuLi	2.0	-78 → 0	6b	< 10	n.b.
$\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot(\text{LiI})$	1.5	-15	6a	95	61
$\text{Bu}_2\text{CuLi}\cdot(\text{LiI})$	1.0	-15	6b	57	48
$s\text{Bu}_2(\text{CN})\text{CuLi}_2$	2.0	-15	6c	85	45
$t\text{Bu}_2(\text{CN})\text{CuLi}_2$	2.0	-15	6d	77	49
$\text{Ph}_2\text{CuLi}\cdot(\text{LiI})$	5.0	-78	6e	n.b.	31
$\text{Me}_2\text{CuMgBr}\cdot(\text{LiI})$	1.5	-15	6a	30	n.b.
$\text{Me}_2\text{CuMgBr}\cdot(\text{LiI})$	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 I). Der Anteil an Nebenreaktionen (Addition an die $\text{C}=\text{O}$ - und/oder $\text{C}=\text{N}$ -Bindung) war deutlich geringer^[10].

Bei der Addition der Reste $\text{R} = s\text{Bu}$ und $t\text{Bu}$ bewährten sich die von Lipschutz et al.^[11] untersuchten Cuprate des Typs $\text{R}_2(\text{CN})\text{CuLi}_2$. Die Addition von $s\text{Bu}_2(\text{CN})\text{CuLi}_2$ er-

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

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