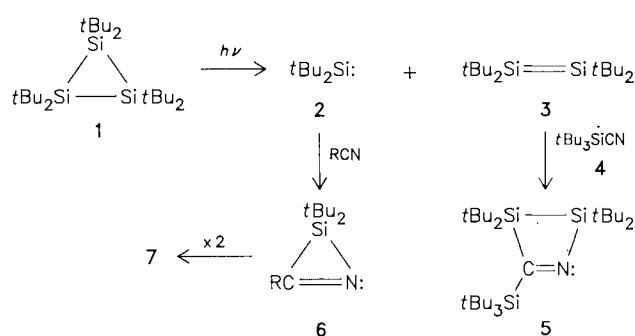


Disilene- versus Silandiy(„Silylen“)-Additionen an CN- und NCO-Bindungen**

Von *Manfred Weidenbruch*, Bolko Flintjer, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak*

Disilene sind trotz der raumerfüllenden Liganden, die zur Stabilisierung der SiSi-Doppelbindung notwendig sind („einbetonierte Doppelbindungen“), reaktiver als sterisch anspruchslos substituierte Alkene und ermöglichen teilweise Umsetzungen, die für CC-Doppelbindungen untypisch sind^[1]. Beispielsweise reagieren Alkene nicht mit Nitrilen unter [2+2]-Cycloadditionen^[2]. Wie wir nun fanden, addiert sich jedoch photolytisch aus Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **1**^[3] gebildetes Tetra-*tert*-butyldisilene **3** glatt an Tri-*tert*-butylsilylcyanid **4**^[4] zum 2,3-Disila-1-azetin **5**.

Bei kleineren Resten R in RCN setzen sich Nitrile mit **2** dagegen bevorzugt zu Azasiliren **6** um, die spontan eine σ -Dimerisierung zu 1,4- oder 1,3-Diaza-2,5-disila-1(6),3-cyclohexadienen **7** eingehen^[5]. Die Bildung der Intermediate **6** konnte indirekt durch die analoge Reaktion mit Phosphaalkinen wahrscheinlich gemacht werden, aus denen stabile Phosphasilirene isolierbar sind^[6]. Offensicht-



lich verhindert die außerordentlich raumerfüllende $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe eine Addition von **2** an **4** zum ringgespannten **6** (und dessen Dimerisation zu **7**) und begünstigt damit die [2+2]-Cycloaddition zu **5**. Nicht ganz auszuschließen ist die Bildung von **5** durch Addition von **2** an **4** (\rightarrow **6**) mit nachfolgender Silandiy-Insertion in die Si—C- oder Si—N-Bindung. Allerdings laufen derartige Einschiebungsreaktionen erst bei höheren Temperaturen ab^[7] und sollten in diesem Falle durch die sperrigen Substituenten zusätzlich erschwert werden.

Die spektroskopischen Daten tragen nur wenig zur Konstitutionsaufklärung von **5**^[8] bei, da beispielsweise die C=N-Valenzschwingung, die sonst in SiC=NSi-Verbindungen zwischen 1560 und 1605 cm^{-1} auftritt^[5], nicht beobachtet wird. Eine Röntgenstrukturanalyse von **5**^[9] (Abb. 1) ergab einige Besonderheiten: Die vier Ringatome und das exocyclische Si-Atom liegen exakt in einer Ebene. Die sterische Überladung des Moleküls bedingt nicht nur eine Dehnung aller Ringbindungsängen, sondern führt auch zu einer extremen Aufweitung des Si2-C1-Si3-Winkels auf 144°C. Innerhalb des Ringes treten erwartungsgemäß die kleinsten Bindungswinkel an den Si-Atmen auf.

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, B. Flintjer, Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

[**] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 33. Mitteilung: M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* 354 (1988) C 12.

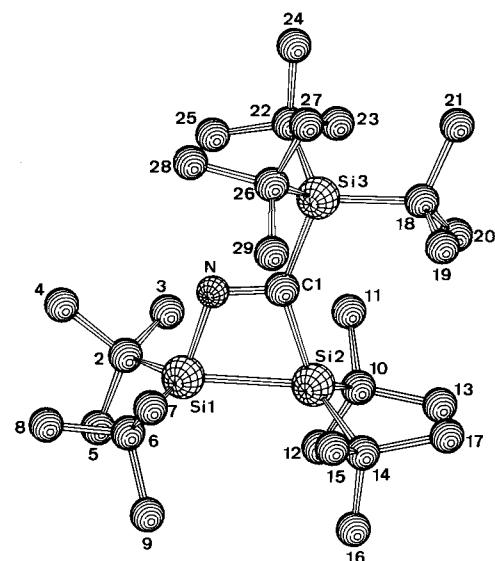
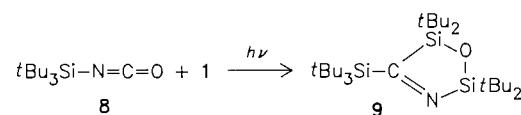


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen): Si1-Si2 243.5(1), Si1-N 179.8(2), C1-N 130.4(3), C1-Si2 199.6(3), C1-Si3 195.4(3); Si1-N-C1 109.7(2), N-C1-Si2 104.8(2), C1-Si2-Si1 69.5(1), N-Si1-Si2 75.8(1), Si2-C1-Si3 143.9(1).

Mechanistisch weniger eindeutig verläuft die Photolyse von **1** in Gegenwart vom Tri-*tert*-butylsilylisocyanat **8**^[4], das wir als erstes Beispiel für das Reaktionsverhalten von **3** (oder auch **2**) gegenüber kumulierten Doppelbindungs-systemen untersucht haben. Wiederum wird hieraus eine Verbindung isoliert, die formal aus **3** und **8** in 1:1-Verhältnis zusammengesetzt ist. Die naheliegende Vermutung, daß das Produkt^[10] durch [2+2]-Cycloaddition von **3** entweder an die CO^[11] oder an die CN-Doppelbindung^[11] entstanden ist, wird durch die Röntgenstrukturanalyse^[9] (Abb. 2) widerlegt.

Diese zeigt vielmehr, daß unter mehrfacher Spaltung und Neuknüpfung von Bindungen das 3-Aza-1-oxa-2,5-disilacyclopent-3-en-Derivat **9** entstanden ist. Die Bildung



von **9** erfordert nicht nur die Lösung der CO-Bindung und die Einschiebung des Sauerstoffs zwischen zwei Si-Atome, sondern auch die Wanderung der sperrigen $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe vom N- zum C-Atom. Um so erstaunlicher ist, daß die Umlagerung bei den hier gewählten milden Reaktionsbedingungen abläuft. Versuche, mit anderen Isocyanaten Zwischenstufen abzufangen, blieben bisher ohne Ergebnis.

Kürzlich fanden *West et al.*^[12] bei der Umsetzung des stabilen Tetramesityldisilens mit Nitrobenzol, daß die Reaktion durch eine [2+3]-Cycloaddition der Si=Si-Bindung an die Sauerstoffatome der Nitrogruppe eingeleitet wird, an die sich wie bei **9** eine Umlagerung unter Bildung der Disiloxan-Gruppierung anschließt. Dies kann als Hinweis auf einen ähnlichen Ablauf der Reaktion von **8** mit **3** gewertet werden.

Arbeitsvorschriften

5: Eine Lösung von 0.65 g (1.53 mmol) **1** und 1.00 g (4.50 mmol) **4** in 70 mL *n*-Hexan wird mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ150) so

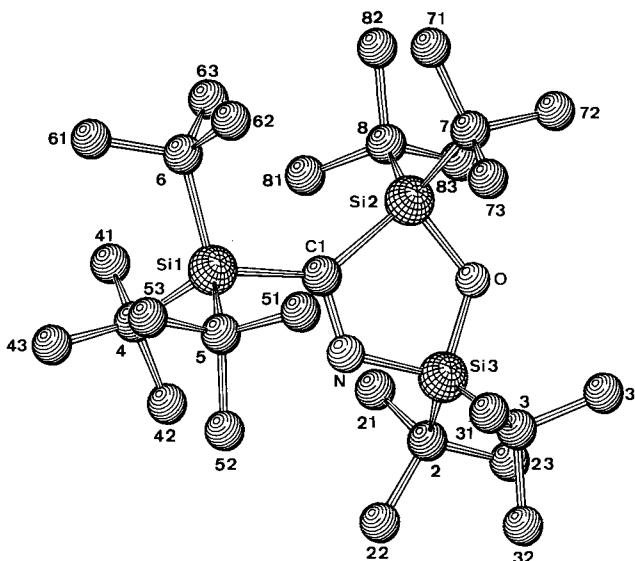


Abb. 2. Struktur von 9 im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungs- längen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): C1-Si2 202.2(3), Si2-O 166.2(2), O-Si3 165.6(2), Si3-N 177.4(2), N-C1 129.0(3), C1-Si1 196.7(3); C1-Si2-O 93.8(1), Si2-O-Si3 118.4(1), O-Si3-N 99.2(1), Si3-N-C1 118.5(2), N-C1-Si2 110.1(2).

lange belichtet, bis die anfänglich gelbe Lösung nahezu farblos ist. Der nach dem Abdestillieren von *n*-Hexan verbleibende Rückstand ergibt nach zweimaligem Kristallisieren aus *n*-Pentan 0.35 g (30% Ausbeute, bezogen auf 3) kristallines 5. Weiteres 5 verbleibt verunreinigt in der Mutterlauge (NMR-Analyse).

9: Analog zur Synthese von 5 liefern 0.85 g (2.0 mmol) 1 und 1.40 g (5.9 mmol) 8 in 60 mL *n*-Hexan 0.32 g (20%) kristallines 9. Auch hier liegt nach der NMR-Analyse weiteres 9 verunreinigt in der Mutterlauge vor.

Eingegangen am 1. August 1988 [Z 2897]

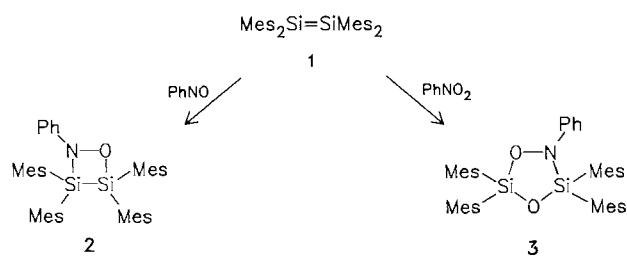
- [1] Übersicht: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201.
- [2] Siehe beispielsweise: G. Tennant in D. Barton, W. D. Ollis, I. O. Sutherland (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 385; D. E. Davies, R. C. Storr in A. R. Katritzky, C. W. Rees, W. Lwoski (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Part 5, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 237.
- [3] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.
- [4] M. Weidenbruch, H. Pesel, *Z. Naturforsch.* B33 (1978) 1465.
- [5] M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnerring, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 25.
- [6] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776.
- [7] T. J. Barton, J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7746; D. Seyforth, D. C. Annarelli, D. P. Duncon, *Organometallics* 1 (1982) 1288.
- [8] 5: Organe-Gelbe Platten, $F_p = 117\text{--}119^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.29$ (s, 18 H), 1.345 (s, 45 H); (C_6D_{12}): $\delta = 1.297$ (s, 27 H), 1.322 (s, 18 H), 1.335 (s, 18 H); MS (CI, Isobutan): m/z 510 (MH^+ , 100%), korrekte C, H, N-Analyse.
- [9] 5: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 1712.9(1)$, $b = 1119.1(1)$, $c = 1793.8(1)$ pm; $\beta = 104.06(1)$ °, $V = 3335.5 \cdot 10^6$ pm 3 ; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.016$ g cm $^{-3}$, 4852 unabhängige Reflexe, beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 4237, Zahl der Variablen 298, empirische Absorptionskorrektur, $R = 0.055$, $R_w = 0.054$. – 9: Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 894.3(1)$, $b = 1176.1(1)$, $c = 1605.2(1)$ pm, $\alpha = 98.06(1)$, $\beta = 90.90(1)$, $\gamma = 92.89(1)$ °, $V = 1669.1 \cdot 10^6$ pm 3 ; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.023$ g cm $^{-3}$, 5167 unabhängige Reflexe, beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 3566, Zahl der Variablen 433, $R = 0.047$; $R_w = 0.043$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53309, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] 9: Blaßgrüne Platten, $F_p = 191\text{--}194^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.24$ (s, 18 H), 1.26 (s, 18 H), 1.345 (s, 27 H); MS (CI, Isobutan): m/z 526 (MH^+ , 100%); korrekte C, H, N-Analyse.
- [11] M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, J. Martens, *J. Organomet. Chem.* 338 (1988) C 1.
- [12] R. West, persönliche Mitteilung (9. August 1988). Anmerkung der Redaktion: Siehe G. R. Gillette, J. Maxka, R. West, *Angew. Chem.* 101 (1989) 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 1.

Synthese der neuartigen Ringsysteme

1,2,3,4-Oxazadisiletidin und 1,3,4,2,5-Dioxazadisilolidin**

Von *Gregory R. Gillette, Jim Maxka und Robert West**
Professor *Hans Bock* zum 60. Geburtstag gewidmet

Umsetzungen mit Disilenen^[1] führten zu vielen neuen cyclischen Organosilanen^[2]. Wir berichten hier über die Reaktionen von Tetramesitylsilien 1 (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) mit Nitrosobenzol und Nitrobenzol zu den Titelverbindungen 2 bzw. 3, bei denen es sich um die ersten derartigen Heterocyclen handelt (Schema 1).



Schema 1

Nach Zugabe einer blauen Lösung von Nitrosobenzol in C_6D_6 zu einer gelben Lösung von 1 im gleichen Solvens entfärbte sich die Lösung langsam. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum beobachteten wir Signale eines einzigen neuen Produktes bei $\delta = 27.2$ und 9.75^[3]. Die spektroskopischen Daten des nach Aufarbeitung erhaltenen Feststoffs sprechen für das [2 + 2]-Cycloaddukt 2^[4]. Zur weiteren Charakterisierung führten wir ein INEPT-INADEQUATE- $^{29}\text{Si-NMR}$ -Experiment durch, um die Kopplungskonstante

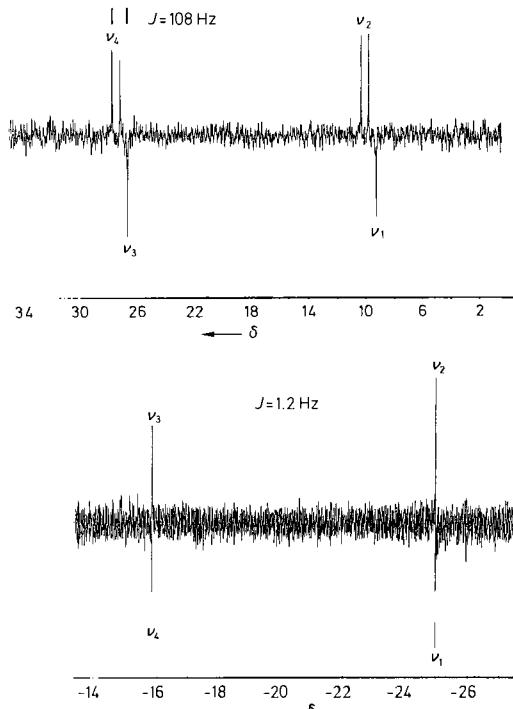


Abb. 1. Oben: INEPT-INADEQUATE- $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von 2, $J = 108$ Hz; unten: INEPT-INADEQUATE- $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von 3, $J = 1.2$ Hz.

[*] Prof. Dr. R. West, Dr. G. R. Gillette, Dr. J. Maxka
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research, Air Force Systems Command, USAF (Contract No. F4920-86-0010) und von der 3M Company gefördert.