

## Disilen- versus Silandiyl(„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 anspruchlos substituierte Alkene und ermöglichen teilweise Umsetzungen, die für CC-Doppelbindungen untypisch sind<sup>[1]</sup>. Beispielsweise reagieren Alkene nicht mit Nitrilen unter [2+2]-Cycloadditionen<sup>[2]</sup>. Wie wir nun fanden, addiert sich jedoch photolytisch aus Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **1**<sup>[3]</sup> gebildetes Tetra-*tert*-butyldisilen **3** glatt an Tri-*tert*-butylsilylcyanid **4**<sup>[4]</sup> zum 2,3-Disila-1-azetin **5**.

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

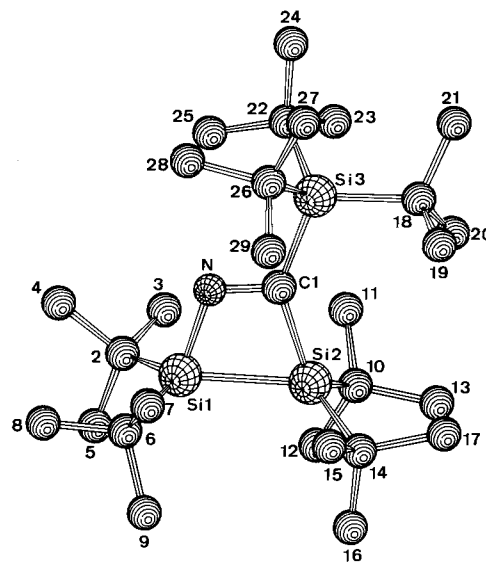
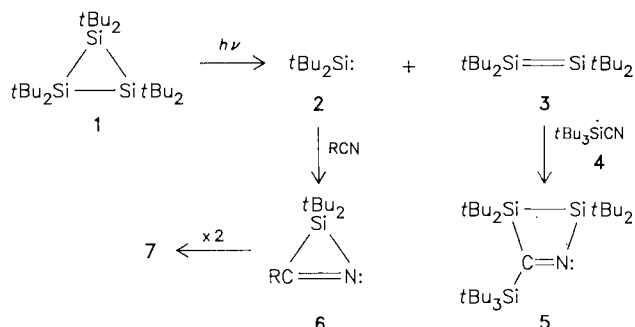


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): Si1-Si2 243.5(1), Si1-N 179.8(2), C1-N 130.4(3), C1-Si2 199.6(3), C1-Si3 195.4(3); Si1-N-C1 109.7(2), N-C1-Si2 104.8(2), C1-Si2-Si1 69.5(1), N-Si1-Si2 75.8(1), Si2-C1-Si3 143.9(1).

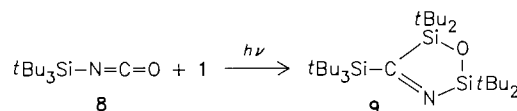


lich verhindert die außerordentlich raumerfüllende *t*Bu<sub>3</sub>Si-Gruppe eine Addition von **2** an **4** zum ringgespannten **6** (und dessen Dimerisation zu **7**) und begünstigt damit die [2+2]-Cycloaddition zu **5**. Nicht ganz auszuschließen ist die Bildung von **5** durch Addition von **2** an **4** ( $\rightarrow$  **6**) mit nachfolgender Silandiyl-Insertion in die Si-C- oder Si-N-Bindung. Allerdings laufen derartige Einschleibungsreaktionen erst bei höheren Temperaturen ab<sup>[7]</sup> und sollten in diesem Falle durch die sperrigen Substituenten zusätzlich erschwert werden.

Die spektroskopischen Daten tragen nur wenig zur Konstitutionsaufklärung von **5**<sup>[8]</sup> bei, da beispielsweise die C=N-Valenzschwingung, die sonst in SiC=NSi-Verbindungen zwischen 1560 und 1605 cm<sup>-1</sup> auftritt<sup>[5]</sup>, nicht beobachtet wird. Eine Röntgenstrukturanalyse von **5**<sup>[9]</sup> (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 Ringbindungslängen, 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.

Mechanistisch weniger eindeutig verläuft die Photolyse von **1** in Gegenwart vom Tri-*tert*-butylsilylisocyanat **8**<sup>[4]</sup>, das wir als erstes Beispiel für das Reaktionsverhalten von **3** (oder auch **2**) gegenüber kumulierten Doppelbindungssystemen 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<sup>[10]</sup> durch [2+2]-Cycloaddition von **3** entweder an die CO-<sup>[1]</sup> oder an die CN-Doppelbindung<sup>[11]</sup> entstanden ist, wird durch die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> (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 Einschleibung des Sauerstoffs zwischen zwei Si-Atome, sondern auch die Wanderung der sperrigen *t*Bu<sub>3</sub>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.<sup>[12]</sup> 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

[\*] 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) C12.

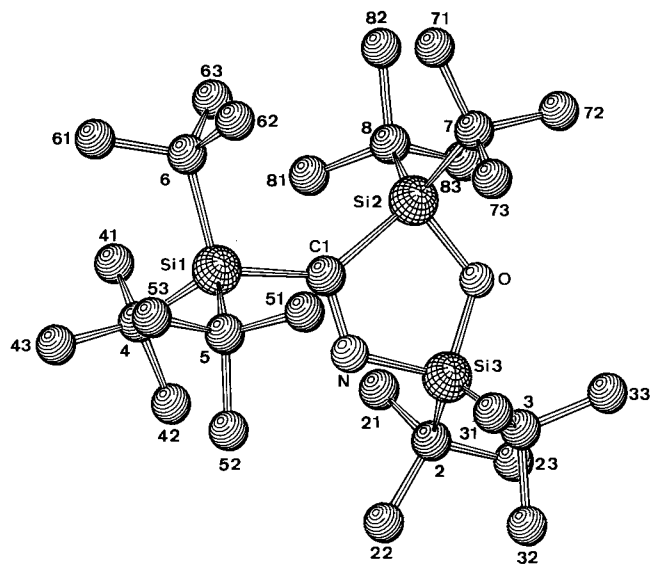


Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): C1-Si2 202.2(3), Si2-O 166.2(2), O-Si3 165.6(2), Si3-N 177.4(2), N-C1 129.0(3), C1-Si1 196.7(3); C1-Si2-O 93.8(1), Si2-O-Si3 118.4(1), O-Si3-N 99.2(1), Si3-N-C1 118.5(2), N-C1-Si2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

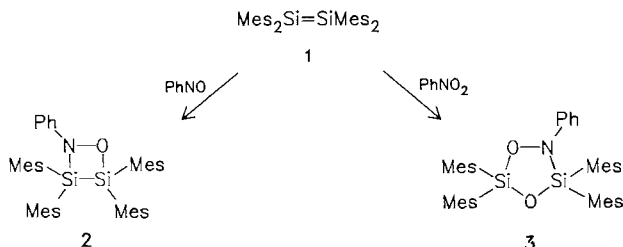
**9**: Analog zur Synthese von **5** liefern 0.85 g (2.0 mmol) **1** und 1.40 g (5.9 mmol) **8** in 60 mL *n*-Hexan 0.32 g (20%) kristallines **9**. Auch hier liegt nach der NMR-Analyse weiteres **9** verunreinigt in der Mutterlauge vor.

Eingegangen am 1. August 1988 [Z 2897]

## Synthese der neuartigen Ringsysteme 1,2,3,4-Oxadisiletidin und 1,3,4,2,5-Dioxadisilolidin\*\*

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

Umsetzungen mit Disilenen<sup>[1]</sup> führten zu vielen neuen cyclischen Organosilanen<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Reaktionen von Tetramesityldisilen **1** (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) mit Nitrosobenzol und Nitrobenzol zu den Titelverbindungen **2** bzw. **3**, bei denen es sich um die ersten derartigen Heterocyklen handelt (Schema 1).



Schema 1

Nach Zugabe einer blauen Lösung von Nitrosobenzol in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zu einer gelben Lösung von **1** im gleichen Solvens entfärbte sich die Lösung langsam. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum beobachteten wir Signale eines einzigen neuen Produktes bei δ = 27.2 und 9.75<sup>[3]</sup>. Die spektroskopischen Daten des nach Aufarbeitung erhaltenen Feststoffs sprechen für das [2+2]-Cycloaddukt **2**<sup>[4]</sup>. Zur weiteren Charakterisierung führten wir ein INEPT-INADEQUATE-<sup>29</sup>Si-NMR-Experiment durch, um die Kopplungskonstante

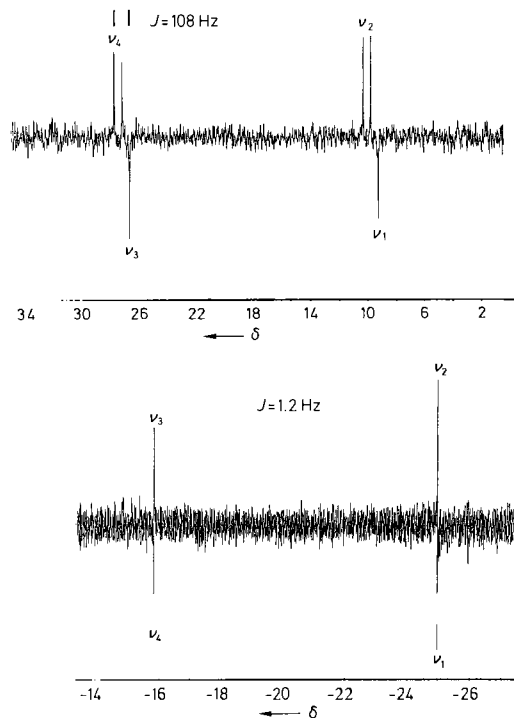


Abb. 1. Oben: INEPT-INADEQUATE-<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **2**, *J* = 108 Hz; unten: INEPT-INADEQUATE-<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **3**, *J* = 1.2 Hz.

[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. Lwowski (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Part 5, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 237.

[3] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *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 Schnering, *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. Seyferth, D. C. Annarelli, D. P. Duncon, *Organometallics* 1 (1982) 1288.

[8] **5**: Organe-gelbe Platten, Fp = 117–119°C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.29 (s, 18H), 1.345 (s, 45H); (C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>): δ = 1.297 (s, 27H), 1.322 (s, 18H), 1.335 (s, 18H); MS (CI, Isobutan): *m/z* 510 (MH<sup>+</sup>, 100%), korrekte C,H,N-Analyse.

[9] **5**: Monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2<sub>1</sub>/c (Nr. 14). *a* = 1712.9(1), *b* = 1119.1(1), *c* = 1793.8(1) pm; β = 104.06(1)°, *V* = 3335.5 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 4, ρ<sub>ber</sub> = 1.016 g cm<sup>-3</sup>, 4852 unabhängige Reflexe, beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 4237, Zahl der Variablen 298, empirische Absorptionskorrektur, *R* = 0.055, *R<sub>w</sub>* = 0.054. – **9**: Triklin, Raumgruppe *P*<sub>1</sub> (Nr. 2). *a* = 894.3(1), *b* = 1176.1(1), *c* = 1605.2(1) pm, α = 98.06(1), β = 90.90(1), γ = 92.89(1)°, *V* = 1669.1 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 2, ρ<sub>ber</sub> = 1.023 g cm<sup>-3</sup>, 5167 unabhängige Reflexe, beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 3566, Zahl der Variablen 433, *R* = 0.047; *R<sub>w</sub>* = 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.</sub>

[10] **9**: Blaßgrüne Platten, Fp = 191–194°C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.24 (s, 18H), 1.26 (s, 18H), 1.345 (s, 27H); MS (CI, Isobutan): *m/z* 526 (MH<sup>+</sup>, 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.

[\*] 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.