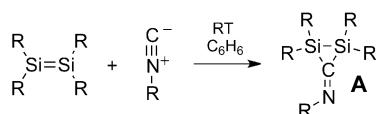


Reversible, vollständige Spaltung von Si=Si-Bindungen durch Isocyanidinsertion**

Moumita Majumdar, Volker Huch, Iulia Bejan, Antje Meltzer und David Scheschkewitz*

Seit der Entdeckung der ersten stabilen Verbindung mit Si=Si-Bindungen, des Tetramesitylensilens ($\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$; $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$), durch West et al.^[1] wurden zahlreiche weitere Disilene beschrieben und auf ihre Reaktivität untersucht.^[2] So addiert beispielsweise die Si=Si-Bindung von Disilenen sogar ohne Katalysator die unterschiedlichsten Reagentien wie Alkohole, Alkene, Alkine, Carbonylverbindungen oder Diene.^[2,3]

Isocyanide ($\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$) fungieren als vielseitige Bausteine in der organischen Synthese und als Liganden in der Metallkomplexchemie.^[4] Sie gehen mühelos [2+1]-Cycloadditionen mit verschiedenen Dipolarophilen ein.^[5] In Anbetracht der inhärenten dipolaren Natur der Si=Si-Bindung^[6] erscheint die Reaktion von Disilenen mit Isocyaniden besonders vielversprechend für die Herstellung von ausgedehnten Systemen mit ungesättigten oder cyclischen siliciumbasierten Wiederholungseinheiten. Zurzeit gibt es jedoch nur zwei Veröffentlichungen zu derartiger Reaktivität: West et al. beschreiben die Reaktion von Tetra(2,6-dimethylphenyl)disilene mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid bei Raumtemperatur unter Bildung des Disilacyclopropanamins **A** (Schema 1).^[7] Über



Schema 1. Disilacyclopropanamin **A** ($\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) von West et al.

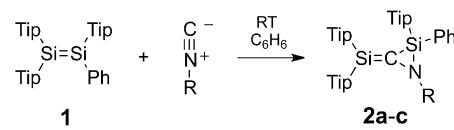
eine ähnliche [2+1]-Cycloaddition eines Isocyanids mit $\text{R}^*\text{PhSi}=\text{SiPhR}^*$ ($\text{R}^* = \text{Si}(\text{tBu})_3$) wurde von Wiberg et al. berichtet.^[3b]

Im Fall von Si=Si-Bindungen berichteten Sekiguchi et al. kürzlich über die Reaktion eines Disilins mit *tert*-Butylisocyanid oder 1,1,3,3-Tetramethylbutylisocyanid zu den Disilin-Isocyanid-Addukten $[(\text{R}'\text{NC})_2\text{RSiSiR}]$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{Pr})[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$, $\text{R}' = \text{tBu}$ oder $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{tBu}$), die bei -30°C stabil sind, aber sich bei Raumtemperatur zu den entsprechenden

1,2-Dicyanodisilenen zersetzen.^[8] Die schwereren Elementhomologen der Gruppe 14, Digermin $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$ und Distannin $\text{Ar}'\text{SnSnAr}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2$), weisen eine ähnliche Reaktivität bezüglich *tert*-Butyl- oder Mesitylisocyanid auf, wobei Mono- oder Bisaddukte gebildet werden^[9] (reversibel im Falle des Distannins^[10]). Isocyanidkomplexe von Silylenen zeigen zwei Bindungsextreme: Sie bilden mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten Silylen-Isocyanid-Lewis-Addukte,^[11] für weniger sperrige Substituenten ist jedoch eine Heterocumulenstruktur bekannt.^[12]

Bemerkenswerterweise befassen sich bislang alle Reaktivitätsstudien von mehrfachgebundenen schwereren Elementen der Gruppe 14 mit Isocyaniden mit symmetrisch substituierten Doppel- oder Dreifachbindungen, vermutlich aufgrund des präparativ schwierigeren Zugangs zu unsymmetrischen Substitutionsmustern.^[13] Bereits vor einiger Zeit haben wir eine einfache Methode zum mehrfachen Transfer von Si=Si-Einheiten auf aromatische Substrate und damit zur Synthese unsymmetrischer Disilene, einschließlich Phenylidisilen **1** sowie phenlenverbrückter Tetrasiladiene, eingeführt.^[14]

Hier berichten wir über die überraschende Reaktion von Isocyaniden mit unsymmetrisch substituierten – und somit in gewisser Weise polaren – Disilenen, die zur Bildung von Silaaziridinen **2a–c** mit exocyclischer Si=C-Bindung führt (Schema 2; $\text{Tip} = 2,4,6\text{-Isopropylphenyl}$). Die Reaktion



Schema 2. Reaktion von **1** mit Isocyaniden zu Silenen **2a–c** [$\text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{R} = \text{tBu}$ (**a**), $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{tBu}$ (**b**), $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**c**)].

ähnelt der Bildung von Silaaziridinen mit exocyclischer C=C-Bindung aus Isocyaniden und – inhärent – polaren Silenen,^[15] steht allerdings in starkem Gegensatz zur bisher beschriebenen Reaktivität von symmetrischen Disilenen.^[3b,7] Interessanterweise ist der Prozess der vollständigen Spaltung der Si=Si-Bindung zur Bildung von **2a–c** insofern reversibel, als dass das Disilene **1** durch Zugabe eines großen Überschusses an BEt_3 als Isocyanid-Abfangreagens zurückgewonnen wird. **2a–c** wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie sowie, im Fall von **2a**, auch durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Die Reaktion des unsymmetrischen Phenylidisilens **1** mit *tert*-Butylisocyanid im Verhältnis 1:1 in Benzol bei Raumtemperatur führt nahezu quantitativ zu **2a**,^[16] das aus Pentan in Form von orangefarbenen Kristallen in 85 % Ausbeute

[*] Dr. M. Majumdar, Dr. V. Huch, Dr. I. Bejan, Dr. A. Meltzer, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de
Homepage: <http://www.uni-saarland.de/fak8/scheschkewitz/index.html>

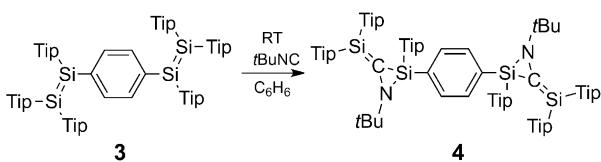
[**] Wir danken dem EPSRC (EP/H048804/1) und der Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung für die Förderung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209281> zu finden.

isoliert wurde (Schmp. 65–67°C). Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = -4.4$ und -80.2 ppm. Das Signal bei $\delta = -4.4$ ppm gehört zum $\text{Si}=\text{C}$ -Siliciumatom, das bei deutlich höherem Feld erscheint als die meisten bisher bekannten Silene, was auf eine invers polarisierte $\text{Si}=\text{C}$ -Bindung schließen lässt.^[17] Das ^{13}C -NMR-Signal der $\text{Si}=\text{C}$ -Einheit wird allerdings ebenfalls bei relativ hohem Feld beobachtet ($\delta = 144.15$ ppm), wahrscheinlich infolge der Inkorporation in den dreigliedrigen Ring. Signifikant hochfeldverschobene Signale für beide Atome der $\text{Si}=\text{C}$ -Einheit wurden ebenfalls im Fall eines stabilen 4-Silatriafulvens beobachtet.^[18] Das UV/Vis-Spektrum von **2a** in Hexan zeigt die langwelligste Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 397$ nm ($\varepsilon = 9620 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Analog dazu ergibt die Reaktion mit 1,1,3,3-Tetramethylbutylisocyanid quantitativ **2b**, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Dagegen liefert nach ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Befunden die Reaktion von **1** mit Xylylisocyanid das Produkt **2c** ($\delta = 2.5$ und -75.7 ppm) lediglich als Teil einer Mischung mit unbekannten Nebenprodukten (siehe Hintergrundinformationen).^[16] Um Einblick in die unterschiedliche Reaktivität der Isocyanide gegenüber symmetrisch substituierten Disilenen^[7] zu gewinnen, haben wir $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{Si}\text{Tip}_2$ ^[19] in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ mit einem Äquivalent *t*BuNC versetzt. Allerdings konnte NMR-spektroskopisch selbst nach Erwärmen auf 75°C auch nach 16 h keine Reaktion beobachtet werden. Offenbar ist die sterische Überladung im homoleptischen Disilien mit vier Tip-Substituenten zu groß, um einen Angriff des Isocyanids zu ermöglichen. Angesichts der bereits erwähnten Befunde zu Tetra(2,6-dimethylphenyl)disilien von West et al.^[7] kann man annehmen, dass die sterische Ungleichverteilung im Phenyldisilien **1** teilweise für die Bildung des beobachteten, umgelagerten Isocyanid-Additionsprodukts **2a** verantwortlich ist.

Um die Eignung dieses neuen Reaktionsmodus für die Synthese von ausgedehnten konjugierten Systemen mit mehr als einer Si=C-Einheit zu prüfen, wurde das *para*-phenylenverbrückte **3** mit zwei Äquivalenten *t*BuNC versetzt. Wie erwartet konnte das Produkt **4** mit zwei Silaaziridineinheiten und exocyclischen Si=C-Bindungen erhalten werden (Schema 3).^[16] Die ^{29}Si -NMR-Signale des Reaktionsgemisches bei $\delta = -1.3, -6.9, -80.3$ und -80.6 ppm lassen auf die Bildung eines Diastereomerenpaares im ungefähren Verhältnis 1.2:1 schließen. Die ^{13}C -NMR-Signale der beiden Si=C-Einheiten erscheinen mit $\delta = 144.27$ und 143.78 ppm bei sehr ähnlichem Feld wie im Fall von **2a**, was die erwartete Bildung von **4** bestätigt. Kristallisation bei Raumtemperatur aus Benzol führt zur Isolierung einer racemischen Mischung mit einer *R,R*- und *S,S*-Konfiguration der Enantiomere in 56% Ausbeute [$\delta^{29}\text{Si}$ -NMR -6.9 und -80.3 ppm; $\delta^{13}\text{C} = 144.27$ ppm (Si=C)]. Das UV/Vis-Spektrum in Hexan zeigt



Schema 3. Reaktion von *para*-phenylenverbrücktem Tetrasiladien **3** mit *tert*-Butylisocyanid.

eine Absorption bei $\lambda_{\max} = 398 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 15\,700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und eine Schulter bei 477 nm ($\varepsilon = 5410 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Die Festkörperstruktur von **2a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen ermittelt, die aus Pentanlösung bei Raumtemperatur erhalten wurden (Abbildung 1).^[16]

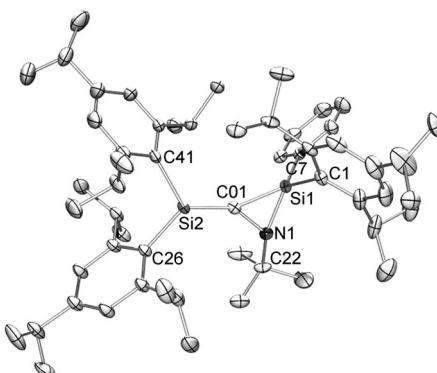


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2a** im Festkörper (thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Fehlordnungen der Isopropylgruppen sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si2-C01 1.735(2), Si1-C01 1.835(2), Si1-N1 1.735(2), C01-N1 1.440(3).

Das exocyclische Siliciumatom Si2 ist mit zwei Tip-Gruppen substituiert, während das Siliciumatom des Silaaziridinrings, Si1, einen Phenylring und eine Tip-Gruppe als Substituenten trägt. Die Innenwinkel des dreigliedrigen Ringes mit Si1, C01 und N1 betragen $47.48(9)^\circ$, $62.61(12)^\circ$ und $69.91(11)^\circ$, was den größeren Kovalenzradius des Siliciumatoms widerspiegelt. Der Si2-C01-Abstand beträgt $1.735(2)$ Å und gehört damit zu den kleineren bei donorsubstituierten Silenen gefundenen Abständen.^[20] Obwohl die Anwesenheit des π -donierenden Stickstoffatoms am Kohlenstoffzentrum zu einer Verlängerung der Si=C-Bindung führen sollte,^[21] kann durch die elektronegativen Arylgruppen am Siliciumatom eine Überkompensation dieses Effektes erwartet werden.^[22] Dennoch weist die Winkelsumme von $\Sigma Si2 = 355.85(18)^\circ$ auf eine leichte Pyramidalisierung hin, die bisher nur bei einem cyclischen Silen des Brook-Typs beobachtet wurde.^[23] Der Fallungswinkel von $\tau = 14.61(12)^\circ$ um die Si2-C01-Bindung verdeutlicht die Abweichung von der klassischen Doppelbindungsgeometrie.

Trotz wiederholter Versuche konnten nur Kristalle eines der beiden Diastereomere von **4** in relativ schlechter Qualität durch Kristallisation aus Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Zwar lässt die Strukturanalyse durch Röntgenbeugung keinen Zweifel an der Zusammensetzung als racemische *R,R*- und *S,S*-Mischung (Abbildung 2),^[16] jedoch ist die Genauigkeit bezüglich der Bindungslängen beschränkt. Die nach nichtoptimaler Verfeinerung erhaltenen Si2-C50- und Si4-C103-Abstände der beiden Si=C-Bindungen betragen 1.743(4) bzw. 1.726(4) Å und sind somit mit den Bindungsparametern von **2a** vergleichbar.

Die Silene **2a–c** sind unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluss bei Raumtemperatur stabil. Längeres Erhitzen von **2a** in C_6D_6 im abgeschlossenen NMR-Röhrchen bei $65^\circ C$ über 12 h führt dagegen zur Regenerierung des Phenyldisilens **1** in

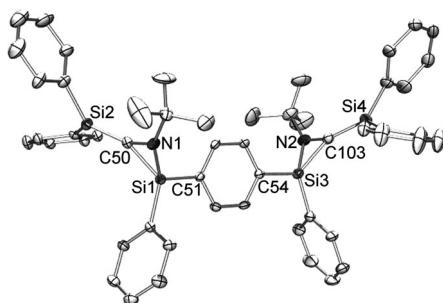


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Festkörper (thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Isopropylgruppen der Tip-Substituenten sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si2-C50 1.743(4), Si1-C50 1.820(4), N1-C50 1.419(5), Si1-N1 1.707(3), Si1-C51 1.839(4), Si4-C103 1.726(4), Si3-C103 1.808(4), N2-C103 1.425(5), Si3-N2 1.705(4), Si3-C54 1.856(4).

geringen Ausbeuten (18%) zusammen mit der Bildung unbekannter Nebenprodukte. Legt man die so gezeigte prinzipielle Reversibilität der Reaktion zugrunde, bilden sich die Nebenprodukte unter diesen Bedingungen vermutlich durch die Reaktion des freigesetzten Isocyanids mit noch vorhandenem **2a**. Hierdurch ermuntert untersuchten wir, ob das Isocyanid mit Lewis-Säuren abgefangen und so das Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen auf die Seite des Disilens verschoben werden kann. Tatsächlich führt die Zugabe eines Überschusses an Triethylboran als Lewis-Säure zu **2a** bei Raumtemperatur zu einer langsamen Umwandlung in Phenyldisilene **1** in 91% NMR-spektroskopischer Ausbeute binnen zehn Tagen. Die Regenerierung kann durch Erwärmen auf 65°C über Nacht beschleunigt werden, und das Phenyldisilene wird so in 96% NMR-spektroskopischer Ausbeute erhalten. Die Signale bei $\delta = 7.51$ und 13.27 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum weisen deutlich auf die Bildung von $\text{Et}_3\text{B}-\text{CN}/\text{Bu}$ und dessen Zersetzungsprodukten hin.^[24] Von den Silenen **2a–c** neigt **2c** am ehesten zur Eliminierung von Isocyanid. Wird **2c** über Nacht auf 65°C erhitzt, bildet sich freies **1** in 30% NMR-spektroskopischer Ausbeute (**2a**: 18%) (siehe Hintergrundinformationen).^[16] Die anilinartige Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem aromatischen Xylylsubstituenten ist vermutlich für diese verstärkte Reversibilität verantwortlich.

Um das Potenzial von Disilenen des Typs **2** zur Beteiligung an ausgedehnter Konjugation zu ermitteln, wurden DFT-Rechnungen am vereinfachten Modellsystem **2aDip** ($\text{Dip} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ anstelle von Tip in **2a**) auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt.^[25] Abbildung 3 zeigt die optimierte Geometrie, die den experimentellen Daten von **2a** relativ gut entspricht. Die Analyse der Mulliken-Ladungsverteilung zeigt Ladungen von +0.28 am Silicium- und -0.10 am Kohlenstoffatom der $\text{Si}=\text{C}$ -Einheit, was auf die leicht umgekehrte Polarisierung hinweist, die schon bei der Festkörperstruktur festgestellt wurde. Die experimentellen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von **2a** stimmen befriedigend mit den berechneten der Modellverbindung **2aDip** überein [exp. $\delta = -4.4$ und -80.2 ppm; ber. $\delta = 18.1$ und -76.8 ppm mit GIAO/6-311 + G(2df) für Si und 6-31G(d,p) für C, N und H]. Die berechnete ^{13}C -NMR-Verschiebung der $\text{Si}=\text{C}$ -Einheit bei $\delta =$

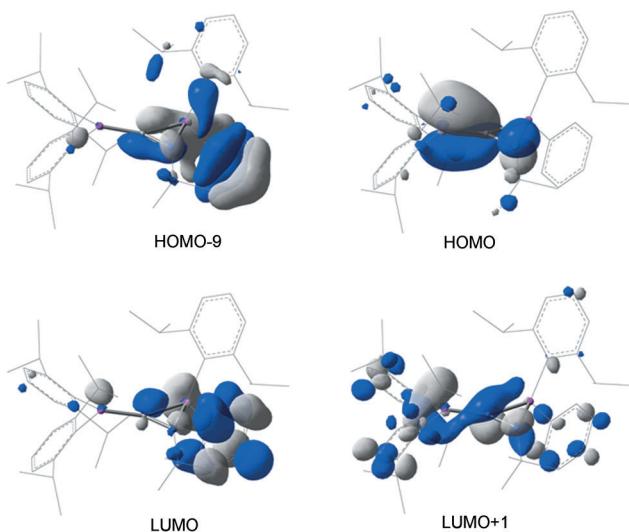


Abbildung 3. Relevante Konturdarstellungen von **2aDip** bei einem Isowert von 0.04 au.

158.8 ppm stimmt dagegen mit dem experimentell bestimmten Wert von $\delta = 144.15$ ppm nur qualitativ überein. Das mit zeitabhängigen (TD)-DFT-Rechnungen simulierte UV/Vis-Spektrum von **2aDip** zeigt die intensivste Absorptionsbande bei $\lambda = 422$ nm ($\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 1, f = 0.1086$), was dem Übergang von $\pi_{\text{Si}=\text{C}}$ zu $\pi^*_{\text{Si}=\text{C}}$ entspricht und dem experimentellen Wert von 397 nm relativ nahe kommt. Im Vergleich zu den bisher bekannten Silenen^[20] wird die ausgeprägte Rotverschiebung der antibindenden Wechselwirkung der $\text{Si}=\text{C}$ - π -Bindung in **2aDip** mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom zugeschrieben, die im HOMO stärker als im LUMO + 1 ausgeprägt ist und somit zur verringerten Energielücke zwischen diesen Orbitalen führt (Abbildung 3). In deutlichem Gegensatz zu den bisher bekannten Silenen^[20] offenbaren hier die TD-DFT-Rechnungen einen zusätzlichen Übergang bei größeren Wellenlängen (486 nm, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}, f = 0.0477$). Das LUMO zeigt ebenso wie das LUMO + 1 einen gewissen $\pi^*_{\text{Si}=\text{C}}$ -Charakter, ist jedoch hauptsächlich an der Phenylgruppe lokalisiert. Zusätzlich zeigt es einen signifikanten stabilisierenden Beitrag der antibindenden Walsh-Orbitale der Silaaziridin-Einheit (Abbildung 4), was auf einen ungewöhnlichen Fall der konjugierten Wechselwirkung schließen lässt, die in der Cyclopropanchemie üblich ist.^[26]

Die Form des HOMO-9 veranschaulicht, dass diese Wechselwirkung nicht auf die Grenzorbitale beschränkt ist. Im experimentellen Absorptionsspektrum überlagert die dem $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ -Übergang entsprechende Bande mit der intensiveren Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 397$ nm, kann jedoch bei geringeren Konzentrationen von **2a** als kaum wahrnehmbare Schulter bei $\lambda \approx 450$ nm erahnt werden.

TD-DFT-Rechnungen an **4Ph** (einer vereinfachten Version der experimentellen Struktur von **4** mit Ph anstelle von Tip) liefern zahlreiche Absorptions mit Wellenlängen zwischen $\lambda = 425$ und 386 nm, die Beiträge der $\pi_{\text{Si}=\text{C}} \rightarrow \pi^*_{\text{Si}=\text{C}}$ -Übergänge umfassen. Überdies werden langwelligere Absorptions bei $\lambda = 557$ und 538 nm ($\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ und

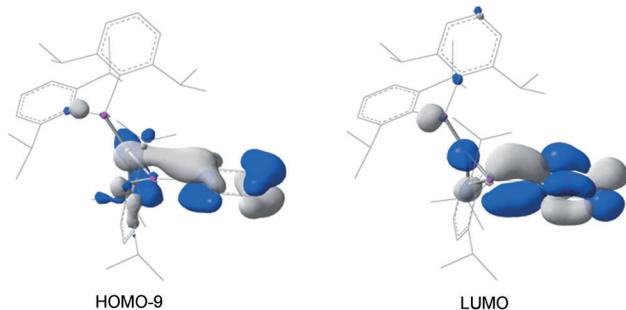
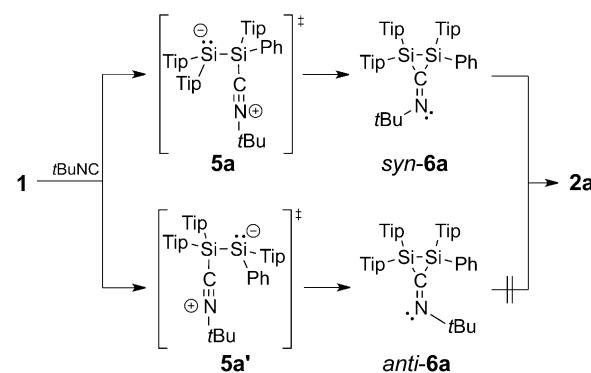


Abbildung 4. Konturdarstellung des HOMO-9 und des LUMO von **2aDip** in einer Orientierung, die die Wechselwirkung der Walsh-Orbitale mit den p-Orbitalen zeigt (Isowert 0.04 au).

HOMO-1→LUMO, $f=0.1065$ und 0.0266) vorhergesagt, die den Übergängen von den $\pi_{\text{Si}=\text{C}}$ -Bindungen zum LUMO entsprechen, das ausschließlich von den chinoiden π -Orbitalen der Phenylenbrücke und den Walsh-Orbitalen am Siliciumatom des Silaaziridin-Rings gebildet wird (siehe Hintergrundinformationen). Im Vergleich zu **2aDip** entspricht dies einer Rotverschiebung von mindestens $\Delta\lambda=52$ nm und liefert somit ein anschauliches Beispiel für die konjugierten Wechselwirkungen der Walsh-Orbitale durch ein verbrückendes π -System. Im experimentellen Fall ist die Rotverschiebung des langwelligsten Überganges etwas weniger stark ausgeprägt: Das phenylenverbrückte **4** weist eine markante Schulter bei $\lambda\approx477$ nm auf, übereinstimmend mit der häufig beobachteten Unterschätzung^[14a,27] des HOMO-LUMO-Abstandes in konjugierten Systemen des Siliciums durch das B3LYP-Funktional.

Angesichts des fundamental verschiedenen Verhaltens von **1** verglichen mit der einfachen [2+1]-Cycloaddition eines Isocyanids an ein Disilicium^[7] haben wir versucht, mögliche primäre Additionsprodukte bei tiefen Temperaturen zu detektieren. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von Phenylsilicium **1** und *t*BuNC in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 213 K zeigt mindestens drei eindeutige Signale um $\delta=200$ ppm, was dem für **A** beschriebenen Signal deutlich näher ist als dem entsprechenden für **2a** (**A**: $\delta=214.0$ ppm; **2a**: $\delta=144.15$ ppm; siehe Hintergrundinformationen). Diese Tieffeldsignale deuten auf die anfängliche Bildung von Disilaaziridin-Isomeren ähnlich **A** hin. Dementsprechend erscheinen im ^{29}Si -NMR-Spektrum drei Signalpaare, die weitere Aufspaltungen zeigen, vermutlich aufgrund der Anwesenheit einer Vielzahl unterschiedbarer Rotamere bei 213 K. Beim Erwärmen auf 243 K vereinfacht sich das ^{29}Si -NMR-Spektrum: Man findet ein Hauptprodukt mit einem scharfen Signal bei $\delta=-53.9$ und -79.9 ppm sowie zwei Nebenprodukte in einem Verhältnis von etwa 2:1 bei $\delta=-54.6$ und -61.9 ppm sowie $\delta=-57.9$ und -62.8 ppm. Das Hauptprodukt ist offenbar das am wenigsten stabile, da seine Signale am Tief- und am Hochfeldende des ^{29}Si -NMR-Spektrums beim Erwärmen auf 273 K komplett verschwinden.

In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen^[28,29] wird angenommen, dass ein Donor-Akzeptor-Komplex wie **5a** (oder das verwandte **5a'**) wahrscheinlich nicht eine beobachtete Zwischenstufe bei der Reaktion von **2a** mit *t*BuNC, sondern eher ein Übergangszustand ist (Schema 4).



Schema 4. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Erzeugung von Silenen vom Typ **2a**.

Dies steht im Gegensatz zu dem kürzlich beschriebenen Fall der reversiblen Adduktbildung zwischen einem Cyclotrisilicium und einem N-heterocyclischen Carben.^[6] Ein Donor-Akzeptor-artiger Komplex analog zu **5a** wurde ebenfalls als Übergangszustand bei der Reaktion des Brook-Silens mit Isocyaniden postuliert.^[15,29] Tatsächlich konvergieren die Optimierungen der Modellsysteme **5aDip** und **5aDip'** auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zu den beiden denkbaren Stereoisomeren eines West-artigen Isocyanid-Addukts, *syn*- und *anti*-**6aDip** (siehe Hintergrundinformationen). Für die Zuordnung der experimentell beobachteten Spezies wurden die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der beiden Isomere berechnet [*syn*-**6aDip**: $\delta=-41.4$ und -56.6 ppm; *anti*-**6aDip** $\delta=-46.4$ und -81.76 ppm mit GIAO/6-311+G(2df) für Si und 6-31G(d,p) für C, N und H]. Auf dieser Grundlage konnten die thermisch am wenigsten stabilen Signale bei $\delta=-53.9$ und -79.9 ppm *anti*-**6a** zugeordnet werden, das eine Stereochemie aufweist, die für die Isomerisierung zu **2a** ungeeignet ist. Die beiden Signalpaare bei $\delta=-54.6$ und -61.9 ppm sowie $\delta=-57.9$ und -62.8 ppm sind wegen der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen zu den berechneten Werten von *syn*-**6aDip** eventuell zwei nicht näher spezifizierten Rotationsisomeren von *syn*-**6a** zuzuordnen. Wird die Umwandlung der Rotationsisomere ineinander bei 273 K schließlich auf der NMR-Zeitskala schnell, kollabieren die beiden genannten Signalpaare, und die Isomerisierung zu **2a** als einzigem bei Raumtemperatur detektierbarem Produkt setzt ein.

Die Bildung cyclischer Silene durch die Reaktion von Disiliciumen mit Vinylbromiden oder Carbonsäurechloriden wurde bereits zuvor von uns und der Sekiguchi-Gruppe in Kooperation beschrieben.^[23,30] Unabhängig davon haben Sekiguchi et al. die Bildung von Silenen aus Disiliciumen und Ketonen in einer Brook-artigen Umlagerung gezeigt.^[31] Hier haben wir die Bildung einer Si=C-Einheit aus einem neutralen Disilicium durch Reaktion mit Isocyaniden vorgestellt. Die vollständige, reversible Spaltung der Si=Si-Einheit ist für die Entwicklung neuer Strategien zum Aufbau von Doppelbindungen zwischen schwereren Elementen im Allgemeinen und von Si=Si-Bindungen im Besonderen aufschlussreich. Die analoge saubere Umsetzung von phenylenverbrückten Te-trasiladienen mit *tert*-Butylisocyanid offenbart ein erhebliches Potenzial in der Polymerchemie bezüglich der Verwendung von Silaaziridin-Wiederholungseinheiten mit ausge-

prägten konjugierenden Wechselwirkungen von Walsh-Orbitalen.

Eingegangen am 20. November 2012
Online veröffentlicht am 18. Februar 2013

Stichwörter: Disilene · Insertionen · Isocyanide · Reversibilität · Silene

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [2] a) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231–273; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504; c) M. Weidenbruch in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kap. 5; d) M. Karni, Y. Apeloig, J. Kapp, P. von R. Schleyer, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kap. 1; e) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73–148; f) D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2476–2485; g) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**, Kap. 5; h) D. Scheschkewitz, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 2–11.
- [3] a) M. Weidenbruch, *Eur. J. Chem.* **1999**, 373–381; b) N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, P. Mayer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2730–2739.
- [4] a) H. M. Walborsky, M. P. Periasamy, *The Chemistry of Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1983**, Suppl. C, Kap. 20, S. 835; b) C. Rüchardt, M. Meier, K. Haaf, J. Pakusch, E. K. A. Wolber, B. Müller, *Angew. Chem. 1991*, *103*, 907–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 893–901; c) J. H. Rigby, M. Qabar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8975–8976.
- [5] a) A. Krebs, H. Kimling, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 409–410; b) A. Krebs, A. Güntner, S. Versteylen, S. Schulz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2333–2336; c) A. M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 421–424; d) D. Lentz, R. Marshall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 53–58.
- [6] K. Leszczynska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H. G. Stamm, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788.
- [7] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1605–1606.
- [8] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2954–2957.
- [9] G. H. Spikes, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2007**, 85–87.
- [10] Y. Peng, X. Wang, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 943–945.
- [11] a) N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1456–1457; b) N. Takeda, T. Kajiwara, H. Suzuki, R. Okazaki, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3530–3543.
- [12] T. Abe, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4228–4229.
- [13] M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2001**, *20*, 4141–4143.
- [14] a) I. Bejan, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5885–5888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783–5786; b) J. Jeck, I. Bejan, A. J. P. White, D. Nied, F. Breher, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17306–17315.
- [15] a) A. G. Brook, Y. K. Kong, A. K. Saxena, J. F. Sawyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 2245–2247; b) A. G. Brook, A. K. Saxena, J. F. Sawyer, *Organometallics* **1989**, *8*, 850–852.
- [16] Experimentelle Daten und NMR-Spektren sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt. CCDC 907680 (**2a**) und 907681 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [17] H. Ottosson, A. M. Eklöf, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1287–1314.
- [18] K. Sakamoto, J. Ogasawara, Y. Kon, T. Sunagawa, C. Kabuto, M. Kira, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1460–1462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1402–1404.
- [19] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341–1344.
- [20] a) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191–192; b) A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994–998; c) K. M. Baines, A. G. Brook, R. R. Ford, P. D. Lickiss, A. K. Saxena, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, B. A. Behnam, *Organometallics* **1989**, *8*, 693–709; d) A. G. Brook, A. Baumegger, A. J. Lough, *Organometallics* **1992**, *11*, 3088–3093; e) T. Guliashvili, I. El-Sayed, A. Fischer, H. Ottosson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1678–1680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1640–1642.
- [21] H. Ottosson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4144–4155.
- [22] V. G. Avakyan, S. L. Guselnikov, L. E. Gusel'nikov, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 257–271.
- [23] I. Bejan, D. Güclü, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3413–3416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3349–3352.
- [24] Zum Vergleich haben wir eine Blindreaktion von *t*BuNC mit BEt_3 durchgeführt, die einen identischen ^{11}B -NMR-Signalsatz ergibt (siehe Hintergrundinformationen). Stabile Boran-Isocyanid-Addukte: H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [25] Gaussian 03 (Revision E.01), M. J. Frisch et al. Gaussian Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
- [26] Zum Beispiel: R. E. Drumright, R. H. Mas, J. S. Merola, J. M. Tanko, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4098–4102.
- [27] M. J. Cowley, K. Abersfelder, A. J. P. White, M. Majumdar, D. Scheschkewitz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6595–6597.
- [28] a) A. K. Chandra, P. Geerling, M. T. Nguyen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6417–6419; b) M. T. Nguyen, A. V. Keer, L. G. Vanquickenborne, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 69–75.
- [29] M. T. Nguyen, H. Vansweevelt, A. D. Neef, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8015–8022.
- [30] I. Bejan, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7119–7122.
- [31] S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3410–3412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3346–3348.