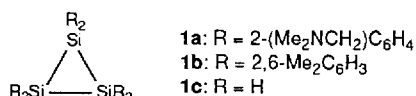


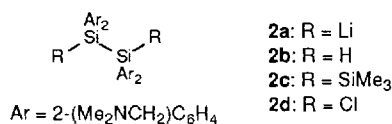
Strukturen 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄-substituierter Oligosilane**

Johannes Belzner*, Nicola Detomi, Heiko Ihmels und Matthias Noltemeyer

Isolierbare Cyclotrisilane^[1] verdanken ihre Existenz der Stabilisierung des gespannten Dreiringes durch raumerfüllende Substituenten. Aber nicht nur ihre Stabilität, auch ihre Bildung durch metallvermittelte Kupplung von Dihalogentrisilanen liegt im sterischen Anspruch der Substituenten an den Siliciumzentren begründet^[1, 2]: Voluminöse Gruppen erzwingen im intermediären 3-Halogeno-1-metalla-trisilan eine Konformation, in der die räumliche Nähe der Termini des acyclischen Trisilans einen intramolekularen Ringschluß begünstigt (Thorpe-Ingold-Effekt). Als geeignete Substituenten für die Synthese stabiler Cyclotrisilane wurden bisher sperrige Alkyl- oder Arylgruppen, deren zum Siliciumzentrum *ortho*-ständigen Positionen durch Alkylreste blockiert sind, verwendet. Vor diesem Hintergrund ist die Stabilität ebenso wie die glatte Bildung des Cyclotrisilans **1a**^[3] durch Umsetzung des entsprechenden Diaryldihalogentrisilans mit Magnesium erstaunlich, sollte doch der sterisch relativ anspruchslose 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl-Substituent, der von Corriu et al.^[4] in die Chemie der hochkoordinierten Siliciumverbindungen eingeführt wurde, eigentlich die Bildung größerer Ringe favorisieren. Ungewöhnlich ist auch die Reaktivität von **1a**, das unter milden thermischen Bedingungen alle drei ringkonstituierenden Diarylsilandiyl-Einheiten auf zahlreiche Substrate überträgt^[3, 5]. Sowohl die unerwartete Sta-



bilität als auch die Reaktivität von **1a** ließen es wünschenswert erscheinen, seine Struktur im Festkörper zu ermitteln, auch um mehr Einsicht in die Strukturprinzipien bei 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl-substituierten Oligosilanen zu erhalten. Wir berichten hier über die Strukturen des Cyclotrisilans **1a** und der daraus präparativ zugänglichen Di- und Tetrasilane **2b** bzw. **2c**.



1a kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit^[6]. Sowohl in **1a** (**A**) (Abb. 1) als auch in **1a** (**B**) besteht keine koordinative Wechselwirkung zwischen den Amino- und den Siliciumzentren; darüber hinaus schließt

die ²⁹Si-NMR-Verschiebung von **1a**, die mit $\delta = -64.7$ in dem für perarylierte Cyclotrisilane erwarteten Bereich liegt, auch in Lösung die Bildung hochkoordinierter Strukturen aus. Treten im Dreiring des Moleküls **1a** (**A**) noch kleine Abweichungen von der Idealgeometrie des gleichseitigen Dreiecks auf, so sind in **1a** (**B**) die Si-Si-Abstände innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die endocyclischen Bindungen sind mit Werten zwischen 235.2 und 237.2 pm deutlich kürzer als die meisten experimentell in anderen Cyclotrisilanen ermittelten^[7]. So beträgt die mittlere Si-Si-Bindungslänge in **1b**^[8], das bisher als einziges peraryliertes Cyclotrisilan im Festkörper strukturell untersucht wurde, 240.7 pm. Die mittlere Si-Si-Bindungslänge in **1a** dagegen nähert sich mit 236.2 pm den für den Grundkörper berechneten Werten (233–234 pm)^[9] an. Diese Beobachtungen machen deutlich, daß der 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl-Substituent in der Tat einen relativ geringen Raumbedarf hat und das Cyclotrisilan **1a** zu einem strukturell wenig gestörten Vertreter dieser Verbindungsklasse macht. Die ungewöhnlich leicht ablaufende Spaltung aller drei Si-Si-Bindungen von **1a** ist aus seiner Festkörperstruktur heraus nicht abzuleiten. Als Ursache hierfür kann die intramolekulare Stabilisierung eines intermediären Silandiyls durch die Aminogruppe des Arylsubstituenten nicht ausgeschlossen werden^[10].

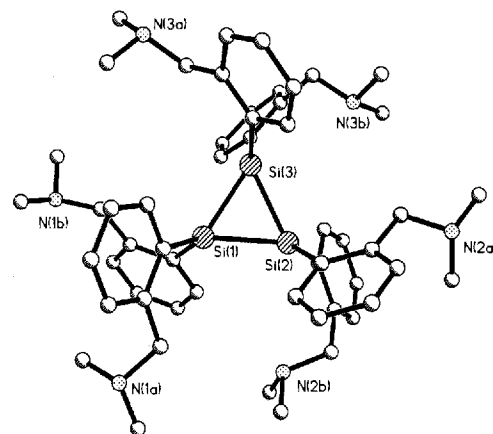


Abb. 1. Struktur des Cyclotrisilans **1a** im Kristall (Molekül **A**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] (die Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf das Molekül **B**): Si(1)-Si(2) 235.2(2) [236.4(2)], Si(2)-Si(3) 236.8(2) [235.7(2)], Si(3)-Si(1) 237.2(2) [235.6(2)], Si-C (gemittelt) 189.2(5) [189.2(5)].

1a läßt sich durch Umsetzung mit Lithium in das vicinale Dilithiodisilan **2a** überführen^[11], dessen Reaktion mit Elektrophilen zahlreiche weitere Disilane zugänglich macht. So führt die Protonierung von **2a** mit Cyclopentadien^[12] zum mäßig hydrolyseempfindlichen Disilan **2b**^[13]. Abbildung 2 stellt eines der beiden unabhängigen Moleküle [**2b** (**A**)] in der asymmetrischen Einheit dar^[6]. Mit 238.4 pm ist der Abstand der Siliciumzentren hier größer als in **1a**^[14]. Bemerkenswert ist die synperiplanare Konformation um die Si-Si-Bindung, wurden doch bei Tetraaryl-^[15] und 2,2-Dialkyl-1,1-diaryl-disilanen^[16] antiperiplanare Anordnungen der Substituenten gefunden. Die ekliptische, sterisch anspruchsvolle Konformation von **2b** wird offensichtlich durch eine, wenn auch schwache, koordinative Wechselwirkung zwischen Amino- und Siliciumzentren energetisch begünstigt: Die Abstände von den Aminostickstoffatomen N(1') und N(2') zum Siliciumzentrum Si(1') sowie von N(3') zu Si(2') sind signifikant kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien der beiden Elemente (365 pm)^[17, 18].

Ganz anders ist die Situation im Tetrasilan **2c**, das durch Reaktion von **2a** mit Me₃SiCl erhalten wird (Abb. 3)^[6]: Eine

[*] Dr. J. Belzner, Dipl.-Chem. H. Ihmels
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
 Telefax: Int. + 551/39-9475

N. Detomi
 Dipartimento di Chimica Organica, Università di Padova (Italien)

Dr. M. Noltemeyer
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. N. D. wurde durch ein ERASMUS-Austauschstipendium der Europäischen Union unterstützt.

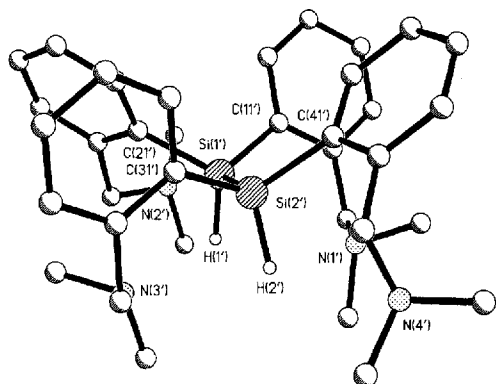


Abb. 2. Struktur des Disilans **2b** im Kristall (Molekül A). Ausgewählte Abstände [pm] und Diederwinkel [°]: Si(1')-Si(2') 238.4(2), Si(1')-N(1') 309.8(3), Si(1')-N(2') 307.6(3), Si(1')-N(3') 338.0(2), Si(2')-N(1') 332.4(3), Si(2')-N(3') 312.9(2), Si-C (gemittelt) 189.3(4); H(1')-Si(1')-Si(2')-H(2') 10.1(20), C(11')-Si(1')-Si(2')-C(41') 8.3(3), C(21')-Si(1')-Si(2')-C(31') 9.8(2). Die ungestrichenen Atombezeichnungen wurden für das Molekül B verwendet.

Koordination der Amino- an die Siliciumzentren tritt hier nicht mehr auf. Die sterische Zusatzbelastung durch zwei Trimethylsilylgruppen bedingt eine annähernd antiperiplanare Anordnung der Substituenten um die zentrale Si(2)-Si(3)-Bindung. Trotz dieser gestaffelten Konformation weicht das System dem sterischen Druck zusätzlich durch eine signifikante Dehnung der Si(2)-Si(3)-Bindung auf 241.3 pm aus. Auch die durchschnittliche $C_{\text{aryl}}\text{-Si}$ -Bindungslänge ist im Vergleich zu denen in **1a** ($\bar{d}_{\text{Si-C}} = 189.2$ pm) und **2b** ($\bar{d}_{\text{Si-C}} = 189.3$ pm) mit 191.7 pm deutlich größer und spiegelt die sterische Belastung in **2c** wider.

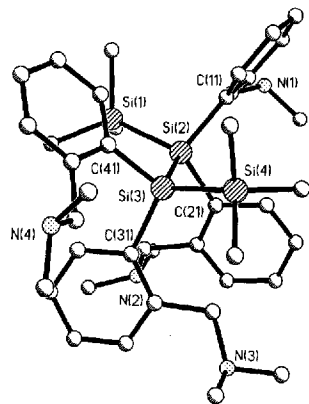


Abb. 3. Struktur des Tetrasilans **2c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Diederwinkel [°]: Si(1)-Si(2) 241.05(13), Si(2)-Si(3) 241.3(2), Si(3)-Si(4) 240.12(13), Si(2)-C(11) 191.2(3), Si(2)-C(21) 191.6(3), Si(3)-C(31) 192.0(3), Si(3)-C(41) 191.7(3); C(41)-Si(3)-Si(2)-Si(1) 35.3(2), Si(1)-Si(2)-Si(3)-C(31) 77.2(3), C(31)-Si(3)-Si(2)-C(21) 52.3(3), C(21)-Si(2)-Si(3)-Si(4) 77.3(2), Si(4)-Si(3)-Si(2)-C(11) 35.7(3), C(11)-Si(2)-Si(3)-C(41) 82.2(2).

Außer durch die Vielfalt ihrer Strukturen, deren Spannweite mit den drei hier vorgestellten Verbindungen sicherlich noch nicht erschöpfend beschrieben ist, zeichnen sich 2-(Dimethylaminomethyl)-phenyl-substituierte Di- bis Tetrasilane auch durch ein großes Synthesepotential aus. So läßt sich **2b** unter milden Bedingungen mit *N*-Chlorsuccinimid quantitativ in die Dichlorverbindung **2d**^[19] überführen. Gegenwärtig untersuchen wir, ob **2d** und **2a** den präparativen Zugang zur bislang unbekannten Verbindungsklasse der basenkoordinierten Disilane^[10a] eröffnen.

Experimentelles

2b: Eine Lösung von 647 mg (0.73 mmol) **1a** in 11 mL THF wird mit 30 mg (4.36 mmol) Lithiumspänen versetzt. Man rührt 14 h bei 20 °C, filtriert die tiefrote Lösung ab und versetzt sie bei 0 °C mit 290 mg (4.39 mmol) Cyclopentadien. THF wird gegen 15 mL Hexan ausgetauscht und die resultierende Suspension filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat fallen beim Abkühlen auf – 6 °C 401 mg (92 %) **2b** als farblose Kristalle aus (Schmp. 91–92 °C).

2c: Zu einer Lösung von **2a**, die aus 1.366 g (1.54 mmol) **1a** und 64 mg (9.21 mmol) Lithium in 20 mL THF bereitet wurde, werden bei – 10 °C 1.17 mL (9.21 mmol)

Me₃SiCl in 5 mL THF gegeben. Nach 2 h Rühren bei 20 °C wird das Lösungsmittel gegen 30 mL Hexan ausgetauscht, die resultierende Suspension filtriert und das Filtrat auf die Hälfte eingeeengt. Beim Kühlen auf – 6 °C fallen 609 mg (54 %) **2c** als farblose Kristalle aus (Schmp. 183–185 °C). ¹H-NMR (C₆D₆, 72 °C, 300 MHz): δ = 0.35 (s; 18 H, SiMe₃), 2.09 (s; 24 H, Me), 2.88, 3.31 (AB-System, J = 15 Hz; 8 H, CH₂), 7.01, 7.26, 7.84 (3 mc (1:1:2); 16 arom. H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 27 °C, 75.47 MHz): δ = 3.16 (SiMe₃), 45.19 (NMe₂), 63.1 (CH₂), 125.24, 127.24, 129.22, 135.2, 139.18, 145.62 (arom. C); ²⁹Si-NMR (CDCl₃, 27 °C; 59.63 MHz): δ = – 13.6 (SiSiMe₃), – 26.8 (SiSiMe₃); MS (70 eV): *m/z* (%): 738 (3) [*M*⁺], 369 (100) [(*M*/2)⁺], 134 (15) [*Ar*⁺ – H]; korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 28. März,
veränderte Fassung am 21. Mai 1994 [Z 6801]

- [1] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916–944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902–930, zit. Lit.
- [2] H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi, Y. Nagai, *Organometallics* **1984**, *3*, 141–147.
- [3] J. Belzner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C51–C55.
- [4] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Rey, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448, zit. Lit.
- [5] J. Belzner, H. Ihmels, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6541–6544.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1a** bei 153 K: monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, *a* = 1436.9(2), *b* = 3211.2(4), *c* = 2251.5(4) pm, β = 90.86(2)°, *V* = 10.388(3) nm³, ρ_{ber.} = 1.137 g cm^{–3}, 2θ-Bereich 7.0 bis 45.0° (–15 ≤ *h* ≤ 15, 0 ≤ *k* ≤ 34, –22 ≤ *l* ≤ 24), MoKα, λ = 71.073 pm, Kristallabmessungen: 0.60 × 0.50 × 0.50 mm, 13 567 Reflexe, davon 13 499 unabhängige, von denen 13 435 zur Strukturverfeinerung gegen *F*² herangezogen wurden (SHELXL-93); endgültiger *R_i*-Wert [*I* > 2σ(*I*)] = 0.0779, *wR₂* = 0.2210 (alle Daten), Restelektronendichten: +1208 und –670 enm^{–3}. – Kristallstrukturanalyse von **2b** bei 293 K: triklin, Raumgruppe *PT*, *a* = 1149.8(2), *b* = 1847.7(4), *c* = 1915.1(5) pm, α = 63.55(1), β = 83.01(1), γ = 79.75(1)°, *V* = 3.5804(14) nm³, ρ_{ber.} = 1.104 g cm^{–3}, 2θ-Bereich 7.0 bis 45.0° (–12 ≤ *h* ≤ 12, –17 ≤ *k* ≤ 19, –16 ≤ *l* ≤ 20), MoKα, λ = 71.073 pm, Kristallabmessungen: 0.5 × 0.5 × 0.5 mm, 10 780 Reflexe, davon 9352 unabhängige, von denen 9352 zur Strukturverfeinerung gegen *F*² herangezogen wurden (SHELXL-93); die Si-gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und frei verfeinert; endgültiger *R_i*-Wert [*I* > 2σ(*I*)] = 0.0643, *wR₂* = 0.1867 (alle Daten), Restelektronendichten: +442 und –333 enm^{–3}. – Kristallstrukturanalyse von **2c** bei 153 K: monoklin, Raumgruppe *Cc*, *a* = 2528.9(5), *b* = 917.6(2), *c* = 2177.6(4) pm, β = 116.74(3)°, *V* = 4.513(2) nm³, ρ_{ber.} = 1.088 g cm^{–3}, 2θ-Bereich 7.0 bis 45.0° (–26 ≤ *h* ≤ 27, –9 ≤ *k* ≤ 9, –23 ≤ *l* ≤ 23), MoKα, λ = 71.073 pm, Kristallabmessungen: 1.00 × 1.00 × 0.80 mm, 4822 Reflexe, davon 4818 unabhängige Reflexe, von denen 4817 zur Strukturverfeinerung gegen *F*² herangezogen wurden (SHELXL-93); endgültiger *R_i*-Wert [*I* > 2σ(*I*)] = 0.0408, *wR₂* = 0.1132 (alle Daten), Restelektronendichten: +374 und –245 enm^{–3}. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58355 angefordert werden.
- [7] Lediglich bei einem oxysubstituierten Cyclotrisilan wurde eine kürzere Si-Si-Bindungslänge (234.2 pm) gefunden: G. R. Gillette, G. Noren, R. West, *Organometallics* **1990**, *9*, 2925–2933.
- [8] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1150–1153.
- [9] a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 60–62; b) W. W. Schoeller, T. Dabisch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1081–1086; c) M. S. Gordon, D. Bartol, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5948–5950; d) R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *ibid.* **1987**, *109*, 6569–6577.
- [10] a) G. R. Gillette, G. H. Noren, R. West, *Organometallics* **1989**, *8*, 487–491; b) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, F. Soulaire, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, C. Tan, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 55–68; c) R. T. Conlin, D. Laakso, P. Marshall, *Organometallics* **1994**, *13*, 838–842.
- [11] J. Belzner, D. Stalke, unveröffentlicht.
- [12] Mit H₂O oder Alkoholen als Protonenquelle wird auch die Spaltung der Si-Si-Bindung beobachtet.
- [13] **2b**, das schon als Hydrolyseprodukt von **1a** beschrieben wurde [5], ist auch durch Kalium-induzierte Kupplung des entsprechenden Diarylchlorosilans zugänglich.
- [14] Das nicht abgebildete Molekül **2b** (B) unterscheidet sich von **2b** (A) vor allem durch einen etwas kürzeren Si-Si-Abstand (236.4 pm).
- [15] S. G. Baxter, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 605–616.
- [16] M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 601–606.
- [17] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [18] Die Abstände zwischen N(3') und Si(1') sowie zwischen N(1') und Si(2') sind zwar ebenfalls kleiner als 365 pm; jedoch spricht vor allem die fehlende Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Aminostickstoffatome auf die jeweiligen Siliciumzentren gegen eine zusätzliche koordinative Wechselwirkung.
- [19] **2d** wird auch durch Umsetzung von **1a** mit CHCl₃ erhalten.